

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

**Predição de propriedades, Modelagem e Simulação de processos de conversão de
óleos vegetais em biocombustíveis por rota convencional e desoxigenação**

AUTORA: GISELE CRISTINA RABELO SILVA

ORIENTADORA: MARIA HELENA CAÑO DE ANDRADE

**BELO HORIZONTE – MG
JANEIRO / 2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

Predição de propriedades, Modelagem e Simulação de processos de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis por rota convencional e desoxigenação

AUTORA: GISELE CRISTINA RABELO SILVA

ORIENTADORA: MARIA HELENA CAÑO DE ANDRADE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito exigido para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Sou grata a todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho:

Os mais sinceros e profundos agradecimentos vão para minha orientadora, Dra. Maria Helena Caño Andrade. Pela amizade, orientação, apoio, confiança e oportunidade importantes no curso e na minha vida profissional e pessoal.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, que patrocinou parte do Doutorado.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pelos ensinamentos e acompanhamento.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Pela credibilidade depositada. Pela formação de qualidade que me proporcionou, tanto no mestrado quanto agora no doutorado

Aos membros da Banca do Exame de Qualificação,
Pelas críticas, sugestões e disponibilidade em contribuir com trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora,
Por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

Aos queridos amigos,
Por estarem sempre presentes nos momentos importantes, pelos momentos de descontração e apoio. É oportuno reconhecer o apoio, amizade e companheirismo dos meus colegas de Pós-graduação, sobretudo Gabriela, Carol, Patrícia, Carioca, Ana Luiza, Lorena e Camila.

A Rosemar Antoniassi, pesquisadora da Embrapa Agroindústria de alimentos, pelas análises cromatográficas dos óleos vegetais.

Ao Professor Dr. Marcos Corazza e sua equipe, que me receberam em seu laboratório (Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada) na UFPR e deram toda a atenção necessária.

À Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ) e colegas de profissão, que me receberam com atenção. E por facilitar e incentivar a qualificação de seus docentes.

À Deus,
Pela vida e pelas pessoas que colocou no meu caminho.

E finalmente, os meus maiores e mais profundos agradecimentos são destinados a meus pais, pelo constante apoio e entusiasmo dispensados ao longo da minha vida acadêmica. Ao meu irmão Emerson, pela admiração, incentivo e pela moradia. A minha irmã, Ana Paula pela confiança. Enfim, toda minha família que acreditaram e me apoiaram.

MUITO OBRIGADA!

Resumo

Pesquisas com foco no desenvolvimento de processos de produção de biocombustíveis têm aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente para as questões ambientais e econômicas. A busca por matérias-primas de baixo custo, incluindo misturas de diversas fontes, seja matéria-prima bruta ou reciclada, bem como o desenvolvimento de modelos de simulação capazes de prever as condições da produção e as propriedades dos componentes, podem ser o caminho para a obtenção de biocombustíveis economicamente mais viáveis. Modelos de simulação são comumente usados para fornecer informações confiáveis em processos químicos devido às suas bibliotecas de componentes, pacotes termodinâmicos e métodos computacionais avançados. Os modelos são uma importante ferramenta de otimização para prever as propriedades dos produtos finais com base nas características da matéria-prima, reduzindo tempo, resíduos e custos. Para realizar a simulação de um processo de produção de biocombustível, assim como determinar as propriedades dos produtos finais, utilizando um simulador de processo, é necessário conhecer as condições dos óleos no início do processo e as etapas de transformação para a obtenção do biocombustível, incluindo o fluxograma do processo, os modelos cinéticos e termodinâmicos. O objetivo inicial deste trabalho foi avaliar métodos de estimativas de propriedades físicas e termodinâmicas, a fim de desenvolver uma base de dados dos compostos envolvidos nos processos de obtenção de biocombustíveis e recomendar os métodos adequados com base na precisão e consistência dos dados obtidos. Um modelo de simulação do processo de produção de biodiesel via reação de transesterificação metanólica e etanólica foi criado, em que os óleos vegetais foram caracterizados com base nas propriedades estimadas. O desempenho da planta foi analisado pela inclusão da cinética das reações e equilíbrio de fases. Por fim, uma nova tecnologia de obtenção de biocombustíveis de terceira geração foi proposta, o diesel renovável, denominada de desoxigenação. Analisou-se o projeto de simulação desenvolvido de uma planta de produção de diesel renovável, abordando as questões mais importantes relacionadas à nova tecnologia. Além disso, os parâmetros de maior influência nas reações foram avaliados e otimizados. Como resultado deste trabalho, obteve-se balanços mássicos e energéticos envolvidos nas plantas propostas, o fluxograma do processo por simulação e comparativo das propriedades dos biocombustíveis obtidos após a execução da simulação. O projeto mostrou conversões similares às encontradas em trabalhos experimentais, indicando que o modelo pode ser utilizado no estudo do processo de desoxigenação para produção de biocombustíveis, cujas propriedades se encontram dentro dos limites estabelecidos por agências reguladoras. A conversão dos óleos vegetais nos biocombustíveis pela desoxigenação é uma alternativa interessante para o processo tradicional, a transesterificação, desde que o diesel renovável tem propriedades melhores que o biodiesel e o petrodiesel, como o número de cetano, viscosidade e densidade. Além disso, neste processo pode ser utilizado matérias-primas de baixo custo, bem como da infraestrutura existente em refinarias de petróleo.

Palavras-chave: Desoxigenação, transesterificação, métodos de contribuição de grupos, simulação, biocombustíveis.

Abstract

Researches focusing on the development of biofuel production processes have increased significantly in recent years, mainly for environmental and economic issues. The identification of low-cost raw materials, including mixtures of different sources, either raw or recycled raw materials, and the development of simulation models able to predict the conditions of production and the properties of the components may be the way to obtaining economically viable biofuels. Simulators models are commonly used to provide reliable information on chemical processes due to their libraries of components, thermodynamic packages and advanced computational methods. They are an important optimization tool of predicting the final products properties based on the raw material characteristics, reducing time, wastes and cost. To carry out the simulation of a biofuel production process and the determination of properties of the final product using a process simulator, it is necessary to know the start condition and parameters of the oil and the processing steps to obtain biofuel, including the flow chart of the process, the kinetic parameters and thermodynamic models. The initial objective of this study was to evaluate methods for predicting physical and thermodynamic properties in order to develop a database of the compounds involved in the biofuels production's process and to recommend appropriate methods based on accuracy and consistency of data obtained. A simulation model of the biodiesel production process through methanol and ethanol transesterification's reaction was created, in which vegetable oils were characterized based on the estimated properties. The plant performance was analyzed by including the kinetics of the reactions and phase equilibrium. Finally, a new technology of third generation biofuels was proposed, green diesel named deoxygenation. It was analyzed the simulation design of one renewable diesel production plant developed, addressing the most important issues related to this new technology. Further, the most influential parameters of the reactions was evaluated and optimized. As a result of this presented work, it was obtained the mass and energy balances involved in plants proposed, the flow chart of the process by simulation and the comparison of biofuels properties obtained after the simulation run. The project showed similar conversions to those found in experimental studies, indicating that the model can be used to study the deoxygenation process for the production of biofuels, whose properties are within the limits established by regulatory agencies. The conversion of the vegetable oils in biofuels by deoxygenation is an interesting alternative to the traditional process, transesterification, since as this renewable diesel has better properties than the petroleum diesel and biodiesel, as the cetane number, viscosity and density. In addition, by this process one may use low cost raw materials, as well as the existing infrastructure in petroleum refineries.

Keywords: Deoxygenation, transesterification, group contribution methods, simulation, biofuels.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS-----	5
LISTA DE FIGURAS -----	7
NOMENCLATURAS -----	10
INTRODUÇÃO-----	12
Capítulo 01. Predição das propriedades termofísicas dos compostos envolvidos na produção de biocombustíveis-----	15
1. Revisão bibliográfica	15
1.1. Composições de acilgliceróis dos óleos vegetais	15
1.2. Estimativa das propriedades físicas e termodinâmicas dos triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres	17
2. Metodologia	21
2.1. Descrição dos modelos preditivos das propriedades termofísicas	21
2.1.1. Temperatura normal de ebulição (T_b)	22
2.1.2. Propriedades críticas (P_c , V_c , T_c e Z_c)	23
2.1.3. Fator acêntrico (ω)	24
2.1.4. Entalpia e energia de Gibbs de formação de gás no estado padrão	25
2.1.5. Pressão de vapor (p_{vap})	27
2.1.6. Entalpia de vaporização (H_{vap})	28
2.1.7. Densidade (ρ)	29
2.1.8. Capacidade calorífica (c_p)	30
2.1.9. Propriedades estimadas dos ésteres metílicos e etílicos	31
2.1.10. Viscosidade	32
2.1.11. Número de cetano	33
2.1.12. Ponto de fulgor	34
2.1.13. Ponto de névoa (CP), Ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento de filtro (CFPP)	35
2.2. Caracterização dos óleos vegetais	37
3. Resultados e discussões	40
3.1. Estimativa das propriedades termodinâmicas	40
3.1.1. Temperatura normal de ebulição (T_b)	40
3.1.2. Propriedades críticas (P_c , V_c , T_c e Z_c)	44
3.1.3. Fator acêntrico (ω)	45
3.1.4. Entalpia de formação e energia de Gibbs no estado padrão (Hf0 e Gf0)	45
3.1.5. Pressão de vapor (P_{VAP})	46
3.1.6. Entalpia de vaporização (H_{VAP})	48
3.1.7. Densidade (ρ)	48
3.1.8. Capacidade calorífica (c_p)	51
3.1.9. Estimativa das propriedades termodinâmicas dos ésteres metílicos e etílicos	51

3.1.10.	<i>Viscosidade</i>	51
3.1.11.	<i>Número de cetano</i>	52
3.1.12.	<i>Ponto de fulgor</i>	53
3.1.13.	<i>Ponto de névoa (CP), Ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento de filtro (CFPP)</i>	53
3.2.	<i>Caracterização dos óleos</i>	54
3.2.1.	<i>Seleção do método de caracterização do óleo</i>	56
3.3.	<i>Propriedades dos óleos vegetais</i>	56
3.4.	<i>Propriedades dos ésteres metílicos e etílicos</i>	59
4.	<i>Conclusão</i>	63
Capítulo 02. Simulação dos processos convencionais de obtenção de biocombustíveis -----		65
1.	<i>Revisão bibliográfica</i>	66
1.1.	<i>Transesterificação</i>	67
1.1.1.	<i>Fatores que influenciam a reação de transesterificação</i>	71
1.1.1.1.	<i>Presença de umidade e ácidos graxos livres</i>	71
1.1.1.2.	<i>Concentração e tipo de catalisador</i>	71
1.1.1.3.	<i>Razão molar entre álcool e óleo</i>	72
1.1.1.4.	<i>Influência do tipo de álcool</i>	72
1.1.1.5.	<i>Tempo de reação</i>	72
1.1.1.6.	<i>Temperatura</i>	72
1.2.	<i>Cinética da reação</i>	73
1.2.1.	<i>Transesterificação alcalina metanólica</i>	73
1.2.2.	<i>Transesterificação alcalina etanólica</i>	75
1.3.	<i>Simulação de processos de produção de biodiesel</i>	77
2.	<i>Metodologia</i>	79
2.1.	<i>Definição dos componentes</i>	79
2.2.	<i>Condições operacionais</i>	79
2.3.	<i>Modelos termodinâmicos e parâmetros cinéticos</i>	80
2.4.	<i>Especificação dos módulos de simulação</i>	81
3.	<i>Resultados</i>	84
3.1.	<i>Simulação no módulo de reação</i>	84
3.1.1.	<i>Efeito do tempo na conversão</i>	84
3.1.2.	<i>Efeito da temperatura na conversão</i>	86
3.1.3.	<i>Efeito da razão de álcool e óleo</i>	88
3.2.	<i>Simulações dos processos de transesterificação dos óleos vegetais</i>	91
4.	<i>Composição do biodiesel</i>	95
5.	<i>Conclusões</i>	101
Capítulo 03. Processo de desoxigenação de triacilgliceróis em combustíveis renováveis -----		104
1.	<i>Revisão bibliográfica</i>	105

1.1.	<i>Fundamentos dos processos de desoxigenação</i>	105
1.1.1.	<i>Fatores que influenciam as reações de desoxigenação</i>	108
1.1.1.1.	<i>Tipo de catalisador</i>	108
1.1.1.2.	<i>Tipo de alimentação</i>	109
1.1.1.3.	<i>Atmosfera da reação</i>	112
1.1.1.4.	<i>Pressão</i>	112
1.1.1.5.	<i>Temperatura da reação</i>	112
1.1.1.6.	<i>Quantidade de catalisador</i>	113
1.1.1.7.	<i>Tempo de residência</i>	113
1.1.1.8.	<i>Uso de solvente</i>	113
1.1.1.9.	<i>Coprocessamento</i>	114
1.2.	<i>Aspectos de desativação das reações de desoxigenação</i>	118
1.3.	<i>Aspectos cinéticos e termodinâmicos</i>	120
1.4.	<i>Qualidade do produto de desoxigenação</i>	123
1.5.	<i>Processos comerciais de hidrodessoxigenação</i>	125
1.5.1.	<i>Tecnologias de desoxigenação sustentáveis</i>	125
1.5.2.	<i>Tecnologias de desoxigenação em plantas de coprocessamento</i>	127
2.	<i>Metodologia</i>	129
2.1.	<i>Especificação das variáveis de processo</i>	130
2.2.	<i>Modelagem das reações</i>	130
2.3.	<i>Operações Unitárias</i>	130
2.3.1.	<i>Especificação das variáveis de processo</i>	131
2.3.1.1.	<i>Temperatura e pressão de reação</i>	132
2.3.1.2.	<i>Vazão de óleo e hidrogênio</i>	132
2.3.1.3.	<i>Composição da matéria prima</i>	132
2.3.1.4.	<i>Condições operacionais das unidades de separação</i>	132
3.	<i>Resultados</i>	133
3.1.	<i>Tempo</i>	134
3.2.	<i>Temperatura e pressão</i>	137
3.3.	<i>Vazão de óleo e hidrogênio</i>	143
3.4.	<i>Composição da matéria prima</i>	145
4.	<i>Conclusões</i>	153
CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS -----		156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----		158
ANEXOS-----		176
	<i>ANEXO 1 - Exemplo de cálculo da temperatura normal de ebulição por contribuição de grupos</i>	177
	<i>ANEXO 2 - Propriedades estimadas nos modelos de predição para os diferentes compostos</i>	179
	<i>ANEXO 3 – Reações de entrada no simulador para o processo de produção de biodiesel</i>	187

<i>ANEXO 4 - Especificações das correntes principais após a execução da simulação do processo de transesterificação dos diferentes óleos vegetais</i>	<i>192</i>
<i>ANEXO 5 – Densidades e viscosidades calculadas em função da temperatura para os biodieseis obtidos dos diferentes óleos vegetais</i>	<i>208</i>
<i>ANEXO 6 - Reações de entrada no simulador para o processo de desoxigenação</i>	<i>209</i>
<i>ANEXO 7 - Especificações das correntes principais após a execução da simulação do processo de desoxigenação</i>	<i>212</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomes e Símbolos para ácidos graxos comuns.....	17
Tabela 2 – Métodos de estimativa de propriedades avaliados, dados requeridos, descrição dos métodos e compostos aplicáveis.....	36
Tabela 3 – Métodos de estimativa de propriedades avaliados para os biocombustíveis e referências bibliográficas.....	37
Tabela 4 - Caracterização dos óleos de soja, girassol e palma em TGs e DGs	38
Tabela 5 - Perfil dos ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba	39
Tabela 6 - Dados estimados do fator acêntrico para alguns dos TGs, DGs e MGs.....	45
Tabela 7 – Desvios absolutos e média dos desvios relativos (MDR) da energia padrão de formação de TG, DG e MG comparados a dados da literatura.	46
Tabela 8 – Desvios absolutos e média dos desvios relativos (MDR) da energia padrão de formação do ácido esteárico, éster metil e etil oleato comparados a dados da literatura.	46
Tabela 9 – Média dos desvios relativos (MDR) das pressões de vapor de triacilgliceróis	47
Tabela 10 - Desvios relativos (DR) e média dos desvios relativos (MDR) da entalpia de vaporização	48
Tabela 11 – Média dos desvios relativos (MDR) das densidades estimadas para TGs simples	49
Tabela 12 – Média dos desvios relativos (MDR) das capacidades caloríficas estimadas para TGs simples	51
Tabela 13 - Média dos desvios relativos (MDR) das viscosidades para os ésteres metílicos ..	51
Tabela 14 - Desvios relativos e média dos desvios relativos dos números de cetano para os ésteres metílicos em comparação com a média de dados experimentais	53
Tabela 15 – Desvios relativos dos pontos de fulgor (K) estimados para os ésteres metílicos .	53
Tabela 16 – Desvios relativos e média dos desvios relativos para o ponto de névoa de ésteres metílicos	54
Tabela 17 - Composição do óleo da polpa da Macaúba em TGs obtido por CGAR.....	54
Tabela 18 - Caracterização estimada do óleo da polpa da macaúba em TGs.....	55
Tabela 19 - Composição do óleo da polpa da macaúba em triacilgliceróis por CGAR e pelo uso de um programa elaborado no computador (PC)	55
Tabela 20 - Médias dos desvios relativos (MDR) das densidades e capacidades caloríficas pelas duas abordagens de caracterização do óleo da polpa da macaúba	56
Tabela 21 - Métodos adotados para predizer as propriedades termofísicas dos óleos TGs, DGs e MGs	57
Tabela 22 - Propriedades estimadas para o óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma pelos métodos adotados neste trabalho.....	58
Tabela 23 - Métodos adotados para predizer as propriedades termofísicas dos ésteres metílicos e etílicos.....	59
Tabela 24 - Propriedades estimadas para os ésteres metílicos correspondentes ao óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma, pelos métodos adotados neste trabalho	60
Tabela 25 – Propriedades estimadas para os ésteres etílicos correspondentes ao óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma, pelos métodos adotados neste trabalho	60
Tabela 26 - Parâmetros cinéticos da reação de segunda ordem da metanólise alcalina dos diferentes óleos vegetais, k (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹) e E _a (kcal/mol).....	75
Tabela 27- Parâmetros cinéticos da reação da etanólise alcalina e saponificação do óleo de palma e girassol	77
Tabela 28-Resumo dos principais trabalhos de simulação de produção de biodiesel pesquisados na literatura.....	78

Tabela 29 - Especificações de entrada para as unidades de separação e purificação do modelo de simulação construído no Aspen Plus	84
Tabela 30 - Vazão mássica total das correntes principais do modelo de simulação do processo de transesterificação metanólica para o óleo de palma, soja, girassol e macaúba.....	92
Tabela 31 - Vazão mássica total das correntes principais do modelo de simulação do processo de transesterificação etanólica para o óleo de palma, soja, girassol e macaúba.....	92
Tabela 32 - Propriedades determinadas para o biodiesel obtido por transesterificação metanólica dos óleos vegetais estudados comparados as especificações da ANP, EN e ASTM	96
Tabela 33 - Propriedades determinadas para o biodiesel obtido por transesterificação etanólica dos óleos vegetais estudados comparados as especificações da ANP, EN e ASTM	97
Tabela 34 - Número de cetano (NC) de diferentes biodieseis obtidos pela transesterificação metanólica e etanólica	98
Tabela 35 - Pontos de fulgor (°C) para biodiesel obtido da transesterificação metanólica e etanólica para diferentes fontes oleaginosas.....	99
Tabela 36 - Densidades (kg/m ³) de biodiesel obtido da transesterificação metanólica e etanólica para diferentes fontes oleaginosas.....	99
Tabela 37 - Propriedades de escoamento a frio, ponto de névoa (CP), ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento a frio (CFPP) em °C, para biodiesel obtido de diferentes fontes oleaginosas	101
Tabela 38- Diferenças nos processos de obtenção de biodiesel e diesel renovável	106
Tabela 39 – Resumo de trabalhos pesquisados na literatura para diferentes fontes de oleaginosas e condições do processo de desoxigenação	115
Tabela 40- Parâmetros cinéticos para a reação de pseudo-primeira-ordem para o óleo de colza do processo de desoxigenação	122
Tabela 41- Condições do processo para o projeto de simulação da planta de hidrotratamento	131
Tabela 42- Vazão mássica das principais correntes de saída após reação de desoxigenação de óleos vegetais em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.....	150
Tabela 43- Propriedades dos biocombustíveis obtidos da desoxigenação comparadas com as do biodiesel, diesel renovável, HVO, NexBTL, BHD petrodiesel.....	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de condensação para a formação de triacilgliceróis.....	16
Figura 2- Triacilgliceróis (a) simples e (b) mistos.	16
Figura 3- Quatro fragmentos de uma molécula de um triacilglicerídeo misto.....	20
Figura 4- Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas comparadas a dados experimentais para triacilgliceróis simples (PPP- tripalmitina, SSS-triestearina e OOO-trioleína) pelos métodos estudados.....	40
Figura 5 - Desvios relativos (%) para a temperatura normal de ebulição para ácidos graxos nos métodos de JOBACK e GANI.	41
Figura 6- Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas em função da massa molar para ácidos graxos pelo método de Joback e Gani em comparação com dados experimentais.	42
Figura 7- Desvios relativos entre os métodos de Joback e Gani para a temperatura normal de ebulição para os ésteres (a) metílicos e (b) etílicos.	42
Figura 8 - Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas em função da massa molar dos ésteres metílicos.....	43
Figura 9 - Desvios relativos entre os métodos de JOBACK, GANI, LYDERSEN e AMBROSE para a temperatura crítica para os ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos.	44
Figura 10 - Dados experimentais e estimados de pressão de vapor (Pa) para os métodos estudados para tripalmitina (PPP) e triestearina (SSS).....	47
Figura 11 - Densidades (kg/m ³) estimadas em função da temperatura de (a) ácidos graxos (b) ésteres metílicos e (c) ésteres etílicos, comparados a dados experimentais. As linhas contínuas representam os dados estimados e os pontos valores experimentais obtidos da literatura.	50
Figura 12 – Desvios relativos (%) das viscosidades estimadas para os ésteres metílicos (♦ C16:0, ● C18:0, ▲ C18:1, ■ C18:2). Pontos na cor laranja foram obtidos pelo método de Allen <i>et al.</i> (1999), em verde por Su <i>et al.</i> (2011) e vermelho por Ceriani <i>et al.</i> (2007).	52
Figura 13 - Propriedades termofísicas dependentes da temperatura (a) Entalpia de vaporização (b) Capacidade calorífica (c) Densidade e (d) Pressão de vapor estimadas para o óleo de girassol (▲), palma (■), soja (♦) e polpa de macaúba (●).	57
Figura 14- Propriedades estimadas para os ésteres metílicos (A) e etílicos (B) para os diferentes óleos estudados. 1-Viscosidade dinâmica (cSt), 2- Número de cetano, 3- Ponto de fulgor, 4-Ponto de Névoa (K), 5- Ponto de fluidez (K) e 6- Ponto de entupimento a frio (K).	62
Figura 15 - Reação geral para a transesterificação.	67
Figura 16 - Reação de transesterificação de uma molécula de triacilglicerídeo.	68
Figura 17 - Formação dos intermediários nas etapas da reação de transesterificação.	69
Figura 18 - Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais catalisada por uma base.	70
Figura 19 - Esquema da reação de transesterificação metanólica.	73
Figura 20 - Reação de saponificação de triacilgliceróis com NaOH.....	73
Figura 21 - Reação de saponificação de ácidos graxos com NaOH.....	73
Figura 22- Esquema da reação de transesterificação etanólica.	76
Figura 23 - Modelo de simulação do processo de transesterificação alcalina construído no Aspen Plus.	82
Figura 24- Efeito do tempo da reação de transesterificação metanólica na conversão de ésteres metílicos (FAME), a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.	85
Figura 25- Efeito do tempo da reação de transesterificação etanólica na conversão de ésteres etílicos (FAEE), a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador. ..	85

Figura 26- Efeito da temperatura da reação de transesterificação metanólica na composição de ésteres metílicos (FAME), tempo de 1,5h, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.	86
Figura 27- Efeito da temperatura da reação de transesterificação etanólica na concentração de ésteres etílicos (FAEE), tempo 1,5h, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.	86
Figura 28- Efeito da razão de metanol:óleo vegetal na reação de transesterificação metanólica sob a concentração de triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI), monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e ésteres metílicos (FAME), a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h e 1% de NaOH. (a) Óleo de palma, (b) girassol, (c) soja e (d) macaúba.	88
Figura 29 - Efeito da razão de etanol:óleo vegetal na reação de transesterificação etanólica na concentração de triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI), monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e ésteres etílicos (FAEE), a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h, 1% de NaOH. (a) Óleo de palma, (b) girassol, (c) soja e (d) macaúba.....	89
Figura 30 - Efeito da razão molar metanol:óleo vegetal no teor de ésteres metílicos na transesterificação metanólica, a temperatura de 60°C, tempo de 1,5 h e 1% de NaOH, como catalisador.	90
Figura 31 - Efeito da razão molar etanol:óleo vegetal no teor de ésteres etílicos na transesterificação etanólica, a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h e 1% de NaOH, como catalisador.	90
Figura 32 - Vazão mássica de ésteres metílicos (FAME) (a) e ésteres etílicos (FAEE) (b), na transesterificação, a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador. Triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI) e monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e sabões (SABÃO) do óleo de palma.....	93
Figura 33 - Propriedades de escoamento a frio para os biocombustíveis obtidos dos óleos vegetais em estudo. Ponto de névoa (CP), ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento a frio (CFPP)	100
Figura 34- Esquema das principais vias de reações de transformação de triacilgliceróis em biocombustíveis em processos catalíticos. (1) Transesterificação, (2) Hidrodesoxigenação, (3) Hidrodescarboxilação e (4) Descarboxilação.	107
Figura 35- Visão esquemática sobre a transformação de triacilgliceróis em hidrocarbonetos.	107
Figura 36 – Vias de reação da desoxigenação do éster etílico de ácido esteárico em catalisador comercial Pd/C.	110
Figura 37 – Vias de reação da conversão de ésteres de metila a n-alcanos.....	110
Figura 38- Esquema das vias de reações da conversão de ácidos graxos com cadeia carbônica C18 em n-alcanos.	111
Figura 39- Esquema das vias de reações de conversão do ácido palmítico em n-alcanos	111
Figura 40- Vias de reação envolvidas na conversão de triacilgliceróis a hidrocarbonetos.	120
Figura 41- Concentração dos componentes obtidos da desoxigenação do óleo de colza de acordo com a massa do catalisador (W) e vazão de alimentação do óleo (Q _m). As linhas representam o modelo isotérmico de pseudo-primeira-ordem em um reator de fluxo em pistão e os pontos foram medidos experimentalmente. Catalisador CoMo, 300°C e 3,5 MPa. (TG=triacilgliceróis; C17 e C18=alcanos, AG= ácidos graxos, ALG= álcoois graxos, EST= ésteres).	121
Figura 42- Número de cetano e ponto de congelamento em função do número de carbono na cadeia linear de n-alcanos e iso-alcanos.	124
Figura 43- Esquema do processo NexBTL.....	126
Figura 44- Esquema do processo Ecofining.....	127
Figura 45 - Esquema do processo H-Bio.....	128

Figura 46- Diagrama de fluxo de processo (PFD) para o processo de desoxigenação, de um reator semi-batelada.....	131
Figura 47- Efeito do tempo no acúmulo de massa no reator de desoxigenação. TGs-triacilgliceróis, DGs-diacilglicerídeos, HDO-alcanos obtidos pela hidrodeseoxigenação e HDC-alcanos obtidos pela hidrod Descarboxilação do óleo de girassol.	134
Figura 48- Efeito do tempo no acúmulo de massa dos intermediários no reator de desoxigenação para o óleo de girassol.....	135
Figura 49- Efeito do tempo no acúmulo de massa dos AGs esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:3) do óleo de girassol no reator de desoxigenação.	135
Figura 50- Efeito do tempo na seletividade de n-alcanos na conversão do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.	136
Figura 51- Efeito do tempo no acúmulo de massa de n-alcanos na desoxigenação do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.	136
Figura 52- Efeito do tempo no rendimento de n-alcanos na desoxigenação do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.	137
Figura 53- Efeito da temperatura no rendimento de n-alcanos na desoxigenação do óleo de girassol a 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.	138
Figura 54 - Efeito da temperatura no rendimento obtido para o propano e CO ₂ na desoxigenação do óleo de girassol a 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.	139
Figura 55- Efeito da pressão no reator semi-batelada a 300°C na conversão de n-alcanos produtos das vias HDC e HDO do óleo de girassol em 1,5h de reação.	141
Figura 56- Efeito da razão molar de H ₂ /óleo na conversão do óleo de girassol sobre a concentração de alcanos em 1,5h de reação em um reator semi-batelada a 300°C.....	143
Figura 57 – Acúmulo de massa dos principais reagentes, intermediários e produtos da desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura	146
Figura 58 – Acúmulo de massa dos intermediários oxigenados no processo de desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura.	148
Figura 59 – Acúmulo de massa dos n-alcanos obtidos do processo de desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura.	149
Figura 60- Rendimento dos n-alcanos dos diferentes óleos vegetais em 1,5h de reação em um reator semi-batelada a 300°C.....	152

NOMENCLATURAS

A	Ácido araquídico
AG	Ácido graxo
CFPP	Ponto de entupimento a frio
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
CN	Número de cetano
CP	Ponto de névoa
DA	Desvios absolutos
DG	Diacilglicerol
DR	Desvios relativos
ETIL-A	Etil araquidato
ETIL-S	Etil estearato
ETIL-L	Etil linoleato
ETIL-Ln	Etil linolenato
ETIL-M	Etil miristato
ETIL-O	Etil oleato
ETIL-P	Etil palmitato
ETIL-Po	Etil palmitoleico
FAEE	Éter etílico de ácido graxo
FAME	Éter metílico de ácido graxo
G	Energia de Gibbs molar
G _f	Energia livre de Gibbs de formação padrão
GL	Glicerol
H	Entalpia molar
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodesulfurização
HDC	Hidrocraqueamento
L	Ácido linoleico
LHSV	Velocidade espacial horária do líquido h ⁻¹
LLL	Trilinoleína
Ln	Ácido linolênico
LnLnLn	Trilinolenina
MEOH	Metanol
METIL-A	Metil araquidato
METIL-S	Metil estearato
METIL-M	Metil miristato
METIL-L	Metil linoleato
METIL-Ln	Metil linolenato
METIL-O	Metil oleato
METIL-P	Metil palmitato
METIL-Po	Metil palmitoleico
MDR	Média dos desvios relativos
MG	Monoacilglicerol
M	Ácido mirístico
M _M	Massa molar
MMM	Trimiristina
N _k	Número de grupos ou subgrupos de um método de contribuições
O	Ácido oleico
OO	Dioleína

OOO	Trioleína
P	Ácido palmítico
PP	Ponto de fluidez
Po	Ácido palmitoleico
PPP	Tripalmitina
P _c	Pressão crítica
P _{VAP}	Pressão de vapor
S	Ácido esteárico
SS	Diestearina
SSS	Triestearina
T _b	Temperatura normal de ebulição
T _{bk}	Contribuição para a temperatura de ebulição dos grupos
T _c	Temperatura crítica
T _f	Ponto de fulgor
TG	Triacilglicerol
V _c	Volume crítico
Z _c	Fator de compressibilidade crítico
ω	Fator acêntrico

Subscrito

<i>atm.</i>	Atmosférica
<i>b</i>	(À temperatura) normal de ebulição
<i>c</i>	Crítico
<i>calc</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
<i>f</i>	De formação
<i>i, j</i>	Índices dos componentes
<i>k</i>	Índice do grupo/subgrupo funcional
<i>l, liq</i>	Líquido
<i>r</i>	Reduzido
<i>V</i>	Fase vapor
<i>0</i>	Na condição de referência

Sobrescritos

<i>fus</i>	Fusão
<i>l</i>	Líquido
<i>R</i>	Residual
<i>V</i>	Vapor
<i>vp</i>	Saturação
<i>0</i>	Estado padrão

INTRODUÇÃO

Segundo a OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*), as reservas mundiais de petróleo são de, aproximadamente, 1.492,9 bilhões de barris (OPEC, 2015). Em 2014, o consumo diário mundial atingiu 90,4 milhões de barris por dia (mb/d), com a previsão de um aumento de 1,2 mb/d ao fim de 2015. Caso o consumo mundial de petróleo seja mantido no mesmo nível, pode-se estimar que em cerca de 45 anos as reservas mundiais de petróleo se esgotam. O consumo de petróleo está previsto para aumentar de 19 mb/d a 109 mb/d em 2035 (BP, 2015). Esta tendência será causada, principalmente, pelo crescimento econômico e populacional de países como China e Índia. O esgotamento inevitável das reservas de combustíveis fósseis cria uma necessidade urgente para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de fontes renováveis.

Adicionalmente há que se ressaltar que a utilização de fontes renováveis para a produção de combustíveis líquidos atende a uma demanda da sociedade no que se refere a redução de poluentes e gases do efeito estufa.

O setor de transporte demanda a maior quantidade de combustíveis líquidos. Embora, no futuro próximo, estima-se que o óleo tenha a principal quota de mercado (87%, em 2035), a produção de biocombustíveis crescerá gradualmente em 1,9 mb/d até 2035 (BP, 2015). Em muitos países, foram recentemente tomadas medidas para aumentar a quantidade de biocombustíveis nos combustíveis convencionais utilizados no setor de transporte. A Resolução CNPE 2/2008, regulamenta no Brasil a adição de no mínimo 3%, em volume, de biodiesel no diesel (ANP, 2015). Esta meta cria uma força motriz no desenvolvimento de novos processos de alto rendimento de combustíveis renováveis. Segundo BP (2015), o mix energético do Brasil continua evoluindo, com os biocombustíveis tomando parte do mercado de petróleo nos transportes e com os renováveis substituindo o carvão e a hidrelétrica na geração de energia. No entanto, o petróleo (36%) ainda continuará sendo o combustível dominante, seguido pela hidrelétrica (30%) em 2035.

Atualmente, o principal obstáculo para a comercialização em larga escala de biodiesel é o elevado custo de produção, 1,5 a 3 vezes superiores ao diesel de origem fóssil (DEMIRBAS, 2008; GARCÍA *et al.*, 2010). Este fato é atribuído em grande parte ao custo dos óleos vegetais, principais matérias primas (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001). Por outro lado, a produção de biodiesel em conformidade com a norma EN-14214: 2003 ou ASTM D6751-07 (ASTM, 2015)

é um grande desafio, principalmente, pela disponibilidade quantitativa e qualitativa de matérias primas.

Neste ponto de vista, a busca por matérias primas de baixo custo, incluindo misturas de diversas fontes, seja bruta ou reciclada, bem como o desenvolvimento de modelos de simulação capazes de prever as condições da produção e as propriedades dos componentes, podem ser o caminho para a obtenção de biodiesel com custo reduzido.

Simuladores de processos são comumente usados para fornecer informações confiáveis em processos químicos devido às suas bibliotecas de componentes, pacotes termodinâmicos e métodos computacionais avançados. No entanto, a previsão das propriedades finais dos produtos de um processo, assim como da matéria prima, é um importante alvo perseguido atualmente pelo setor industrial como uma ferramenta de otimização da produção.

Nos últimos anos, o uso de ferramentas computacionais, tais como a simulação de processos, tem ganhado atenção de pesquisadores que as utilizam para projetar e otimizar plantas de produção de biocombustíveis. Zhang *et al.* (2003) modelaram sistemas homogêneos por catalisadores básicos e ácidos. West *et al.* (2008) simularam processos via catálise heterogênea. Métodos de produção de biodiesel em condições supercríticas foram trabalhadas por Glisic e Skala (2009), Lee *et al.* (2011), Yusuf e Kamarudin (2013).

Para a realização da simulação de um processo de produção de biodiesel, assim como a determinação das propriedades dos produtos finais, utilizando um simulador de processo, é necessário conhecer as condições dos óleos em todo o processo, bem como as etapas de transformação do óleo no biocombustível, isto é, conhecer o fluxograma do processo, os modelos cinéticos e os pacotes termodinâmicos.

Portanto, este trabalho tem como principal interesse avaliar a produção de biocombustíveis pelo processo de desoxigenação e pela rota convencional de diferentes óleos vegetais.

Sendo, os objetivos específicos:

- Criar um banco de dados próprio de todas as substâncias que compõem os óleos de soja, girassol, palma e polpa de macaúba e biocombustíveis correspondentes;
- Criar um modelo de simulação do processo de obtenção de biodiesel por transesterificação metanólica e etanólica;
- Avaliar as propriedades dos biodieseies obtidos da simulação do processo de transesterificação e compará-las às normas exigidas pelos órgãos regulamentais;

- Propor e analisar um modelo de simulação do processo de obtenção de biocombustível por desoxigenação;
- Avaliar as propriedades dos biocombustíveis obtidos da desoxigenação e compará-las às normas exigidas pelos órgãos regulamentais.

Para efeito didático, este trabalho foi dividido em três capítulos principais. Iniciando com esta introdução geral e contextualização. Seguida pelo Capítulo 1, em que são avaliados métodos de estimativas de propriedades físicas e termodinâmicas para a modelagem dos compostos envolvidos no desenvolvimento de processos de obtenção de biocombustíveis. Os métodos adequados são recomendados com base na precisão, consistência e generalidade.

No Capítulo 2, é apresentada a simulação do processo de produção de biodiesel via reação de transesterificação, em que o óleo vegetal da alimentação é composto por uma mistura de triacilgliceróis e diacilgliceróis. Posteriormente, uma análise do rendimento da planta e uma avaliação das propriedades do biodiesel obtido são realizados.

Diferente dos processos convencionais de produção dos biocombustíveis, ou seja, a transesterificação e esterificação, no Capítulo 3 é apresentada a tecnologia de desoxigenação para a geração de biocombustíveis. Um projeto de simulação de uma planta de produção de diesel renovável, abordando as questões mais importantes relativas a essa tecnologia foi desenvolvida e avaliada. Os parâmetros de maior influência nas reações são relatados e analisados para a otimização do processo.

Por fim, são apresentadas as considerações finais, em que as principais conclusões deste estudo e as implicações para futuras pesquisas são apontadas.

Capítulo 01. Predição das propriedades termofísicas dos compostos envolvidos na produção de biocombustíveis

Apesar da grande evolução nos últimos 20 anos na Engenharia Química, muito deve ser ainda feito em relação a processos relacionados às fontes renováveis e bioprocessos. Ainda existe a escassez de dados, impossibilitando uma análise detalhada e precisa de novos processos.

Sabe-se, no entanto, que os óleos vegetais não são compostos apenas por um triacilglicerol. Óleos e gorduras podem conter dezenas de diferentes triacilgliceróis, entre eles, a tripalmitina, triestearina, a trilinoleína, entre outros. Os di- e monoacilgliceróis também são componentes dos óleos vegetais e, possuem poucas propriedades relatadas em banco de dados, assim como os ésteres metílicos e etílicos provenientes da reação de transesterificação e/ou esterificação, tendo como um dos reagentes o metanol e etanol, respectivamente.

Devido a essa restrição associada ao banco de dados, e visando expandir o conhecimento sobre os processos de obtenção de biocombustíveis, foi construído um banco de dados próprio para a simulação dos processos de obtenção de biocombustíveis, que será apresentada nos próximos capítulos deste trabalho. Para isso, foram aplicados métodos de contribuição de grupos e fragmentos para a predição de propriedades, em que foi necessário desenhar as estruturas moleculares de cada um dos mono-, di- e triacilgliceróis, ácidos graxos e os respectivos ésteres, sendo os grupos identificados e quantificados.

Portanto, neste capítulo serão apresentadas as composições dos óleos vegetais, a metodologia de predição das propriedades termofísicas e os resultados obtidos através de tabelas e gráficos dos óleos utilizados como matéria prima nas simulações e dos biocombustíveis correspondentes. De posse destes cálculos, pode-se inferir sobre o processo de forma teórica e sugerir condições para a investigação prática.

1. Revisão bibliográfica

1.1. Composições de acilgliceróis dos óleos vegetais

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triacilgliceróis, que são compostos de três moléculas de ácido graxo (AG) com uma molécula de glicerol (Figura 1). As unidades acilas são os principais constituintes dos óleos vegetais, representando cerca de 95% da massa molecular dos triacilgliceróis. Em pequena quantidade aparecem mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídeos, proteínas, fosfolipídios, esteróis entre outras substâncias (GUNSTONE, 2007; GUNSTONE, 2005).

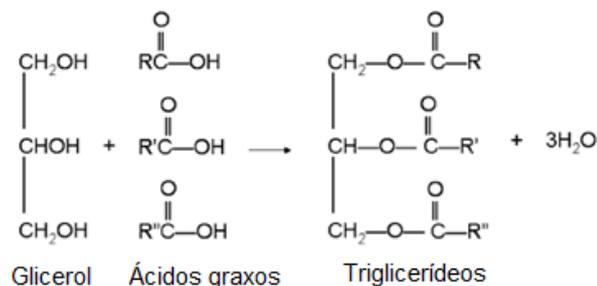


Figura 1- Reação de condensação para a formação de triacilgliceróis.

A fórmula química de triacilgliceróis é $\text{RCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OOCR}')\text{CH}_2-\text{OOCR}''$, onde R, R', e R'' são cadeias longas alquílicas. Os três ácidos graxos RCOOH , $\text{R}'\text{COOH}$ e $\text{R}''\text{COOH}$ podem ser todos diferentes, todos iguais, ou apenas dois podem ser iguais. Assim, define-se um triacilglicerídeo (TG) com três cadeias de ácidos graxos idênticos como um triacilglicerídeo simples; caso contrário, referem-se ao composto como um triacilglicerídeo misto (Figura 2).

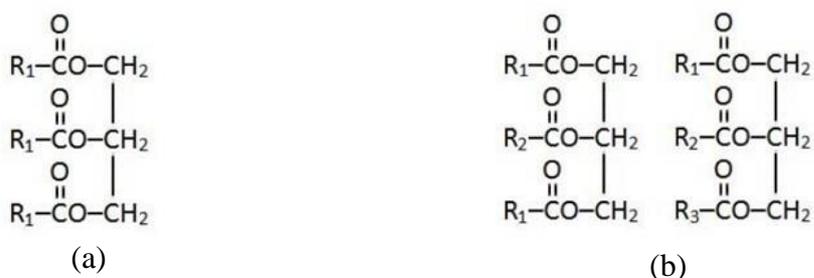


Figura 2- Triacilgliceróis (a) simples e (b) mistos.

Os monoacilgliceróis (monoglicerídeos ou MG) são mono-ésteres de ácidos graxos de glicerol e existem em duas formas isoméricas, 1-monoacilgliceróis e 2-monoacilgliceróis, dependendo da posição da ligação de éster no grupo glicerol. Os diacilgliceróis (diglicerídeo ou DG) consistem em duas cadeias de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol através de ligações éster. São encontrados na forma 1,2-diacilgliceróis e 1,3-diacilgliceróis.

Os AGs são ácidos monocarboxílicos de cadeia longa e com número par de átomos de carbono (4 a 30 átomos) dispostos em uma cadeia linear. Podem ser saturados ou insaturados, sendo os últimos predominantes nos óleos vegetais, cujas ligações duplas raramente se apresentam conjugadas ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$), e sim, separadas por um grupo metileno ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Os AGs são geralmente representados pelo símbolo $\text{C}_{x:y(z)}$, em que C_x indica o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear; y e z indicam a quantidade de ligação dupla existente na molécula e a posição, respectivamente.

A estrutura dos triacilgliceróis é classificada pelos ácidos graxos presentes e pelo ponto de fixação de cada ácido graxo na glicerina. Os triacilgliceróis são designados por um acrônimo

representando os três ácidos graxos individuais e sua ordem na molécula de glicerol. Por exemplo, trimiristina é composto por três ácidos mirísticos e tripalmitina por três ácidos palmíticos. Assim, trimiristina pode ser denotado por MMM e tripalmitina por PPP. Um triacilglicerídeo misto é composto a partir de dois ácidos palmítico nas posições exteriores e um ácido mirístico na posição central na molécula de glicerol pode ser denominado de PMP. A Tabela 1 lista os símbolos de vários ácidos graxos utilizados ao longo deste trabalho, usando essa convenção.

Tabela 1 - Nomes e Símbolos para ácidos graxos comuns

<i>Nome do ácido graxo</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Fórmula química</i>
Ácido láurico	La	C12:0
Ácido mirístico	M	C14:0
Ácido palmítico	P	C16:0
Ácido palmitoleico	Po	C16:1
Ácido esteárico	S	C18:0
Ácido oleico	O	C18:1
Ácido linoleico	L	C18:2
Ácido linolênico	Ln	C18:3
Ácido araquidônico	A	C20:0

A composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais é facilmente encontrada na literatura, por outro lado a caracterização em TGs, DGs e MGs é escassa. Métodos experimentais para a determinação do perfil de triacilgliceróis de óleos vegetais foram investigados por Ruiz-Gutiérrez e Barron (1995), Filho *et al.* (1995), Cunha e Oliveira (2006) e Akbar *et al.* (2009). Cunha e Oliveira (2006) determinaram a composição de sete óleos vegetais diferentes (soja, oliva, girassol, milho, amendoim, avelã, nozes e gergelim); Borch-Jensen *et al.* (1997) e Akbar *et al.* (2009), estudaram as composições do óleo de mamona e pinhão manso, respectivamente.

1.2. Estimativa das propriedades físicas e termodinâmicas dos triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres

A simulação e modelagem de processos é uma prática estabelecida para o desenvolvimento de processos de forma rápida na indústria química e petroquímica. Essa técnica tem sido bastante utilizada pelo crescente interesse em produzir combustíveis renováveis, pois contribui para o desenvolvimento e otimização de tecnologias do processamento. No entanto, o limitante do uso dessas ferramentas nos processos de produção de biocombustíveis é a falta de modelos comprovados e bancos de dados para estimar as

propriedades termofísicas de óleos vegetais, misturas, e, mais importante, dos componentes individuais de triacilgliceróis que compõem os óleos.

Tradicionalmente as propriedades termofísicas devem ser experimentalmente obtidas, contudo, nem sempre isto é possível. Entre outros problemas, existem enormes dificuldades técnicas e os custos são elevados. Portanto, métodos preditivos se constituem em uma importante ferramenta para a estimativa de parâmetros que são utilizados para os cálculos das propriedades.

A avaliação correta das propriedades termofísicas de compostos é um pré-requisito essencial para o uso efetivo do projeto e dimensionamento de equipamentos, modelagem e tecnologia de simulação, otimização e controle de processos (GARCÍA *et al.*, 2013). Sendo que, para a escolha do método preditivo são levados em consideração a eficiência e a precisão das propriedades dos componentes puros e misturas.

Uma técnica comumente utilizada para estimativa de propriedades é a contribuição de grupos, em que as tentativas para determinar o comportamento de uma molécula ou de uma mistura são condições específicas da estrutura molecular (JOBACK e REID, 1987).

Segundo Reid *et al.* (1987), a forma mais simples de um método de contribuições de grupos é a determinação de uma propriedade de um composto químico, somando-se a contribuição de cada grupo que faz parte da estrutura desse composto. Essa forma simples pressupõe que a propriedade seja linear, dependendo do número de grupos e assumindo que não exista interação entre tais grupos.

Outra forma de método de contribuições de grupos é utilizar o método aditivo para correlacionar uma propriedade físico-química com uma propriedade de fácil acesso. Este procedimento é feito frequentemente para a temperatura crítica.

Um dos primeiros métodos de contribuição de grupos bem-sucedidos na estimativa de propriedades críticas foi desenvolvido por Lyndersen (1955). Reavaliando a obtenção de grupos do método de Lyndersen e adicionando outros grupos funcionais, Joback e Reid (1987) desenvolveram seu método (POLING *et al.*, 2001).

Benson *et al.* (1969) classificaram os métodos de contribuições de grupos utilizados para estimativa de propriedades físico-químicas de acordo com a complexidade da divisão utilizada para representar a molécula: métodos de ordem zero consideram somente contribuições atômicas e não são apropriados para previsões precisas; métodos de primeira ordem descrevem a molécula como um grupo de átomos e métodos de segunda ordem levam em consideração a natureza do grupo.

Os métodos de contribuição de grupo mais antigos e mais utilizados para a estimativa de propriedades de compostos puros foram dados por Joback e Reid (1987), Lyndersen (1955), Benson *et al.* (1969), Ambrose (1980) e Kesler e Lee (1976). Nestes métodos, a propriedade de um composto é uma função dos parâmetros estruturalmente dependentes, que são determinados pela soma da frequência de ocorrência de cada grupo na molécula, vezes a sua contribuição. Estes métodos têm a vantagem de estimativas rápidas, sem exigir recursos computacionais substanciais.

Com o intuito de sanar algumas limitações dos métodos antigos, Constantinou *et al.* (1994) e Constantinou *et al.* (1993) propuseram uma técnica de estimativa complexa, que se baseia em formas conjugadas. Esta técnica proporciona estimativas precisas de várias propriedades de compostos puros e permite avaliar as diferenças entre os isômeros. No entanto, a geração de formas conjugadas não é uma questão trivial e requer recursos computacionais para os cálculos.

Um método menos complexo foi proposto por Constantinou e Gani (1994), o qual realiza a estimativa em dois níveis: o nível básico utiliza as contribuições de grupos simples de primeira ordem, enquanto o segundo nível é considerado mais sofisticado por permitir diferenciar moléculas de isômeros, moléculas que têm os mesmos grupos, localizados em conjunto ou não, estruturas de ressonância etc.

O método de Marrero-Marejon e Padillo-Fontdevilla (1999) propôs outra técnica que considera as contribuições das interações entre os grupos de ligação ao invés das contribuições de grupos simples, o que permite a distinção de um grande número de isômeros.

Marrero e Gani (2001) propuseram um novo método para a estimativa de propriedades de componentes orgânicos puros. A previsão é executada em três níveis. No nível primário utiliza-se a contribuição dos grupos mais simples que permitiram descrever uma grande variedade de componentes. Nos níveis maiores existe o envolvimento de grupos polifuncionais e grupos estruturais que permite maiores informações sobre fragmentos moleculares, o que não pode ser descrito pelos grupos de primeira ordem.

Na literatura existem métodos de estimativa consistentes para predição de propriedades gerais de compostos envolvidos especificamente na produção de biocombustíveis. Geralmente, os trabalhos que têm como objetivo a caracterização de óleos ou biodiesel selecionam um pseudocomponente para representar as características gerais destas misturas multicomponentes ou avaliam as propriedades de diversas substâncias presentes nos óleos e biodiesel, calculando, através de regras de mistura simples, as propriedades das misturas finais. Portanto, abordagens

especializadas têm sido desenvolvidas para a estimativa das propriedades de substâncias puras relacionadas com o biodiesel.

Halvorsen *et al.* (1993) relataram parâmetros experimentais da regressão da equação modificada de Rackett para a estimativa da densidade de ácidos graxos e óleos vegetais. Goodrum e Eiteman (1996) publicaram parâmetros para a descrição empírica de densidades, viscosidades, capacidades caloríficas, tensões superficiais e pressões de vapor de certos triacilgliceróis. Um modelo de contribuição de grupo para a previsão de pontos de fusão e entalpia de fusão de triacilgliceróis saturados foi desenvolvido por Zéberg-Mikkelsen e Stenby (1999). Ceriani *et al.* (2009) e Ceriani *et al.* (2013) apresentaram um modelo de grupo de contribuição para a estimativa das pressões de vapor e calores de vaporização de compostos graxos. Krisnangkura *et al.* (2006) utilizaram uma abordagem empírica para a previsão de viscosidades dinâmicas de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados. Zong *et al.* (2010a) desenvolveram um modelo de estimativa baseado em fragmentos dos constituintes para cálculo da pressão de vapor, entalpia de vaporização, capacidade calorífica do líquido, densidades e viscosidades triacilgliceróis. Os TGs, DGs e MGs são divididos em fragmentos, conforme pode ser observado na Figura 3, em um exemplo de um TG misto.

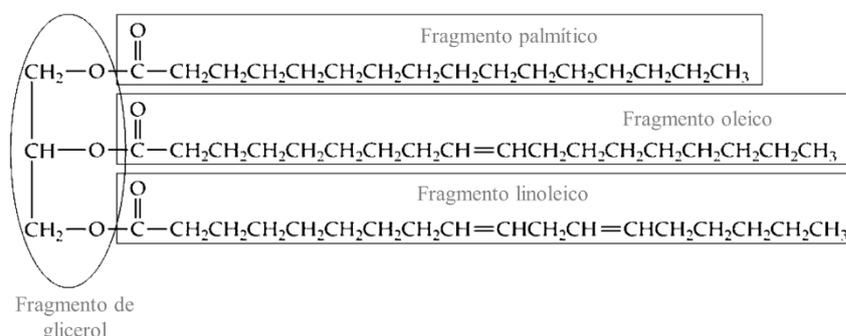


Figura 3- Quatro fragmentos de uma molécula de um triacilglicerídeo misto.

Fonte: Adaptado de Zong *et al.*, 2010a.

As propriedades termofísicas dos mono- ou diacilgliceróis foram então calculadas a partir da composição dos fragmentos constituintes e um conjunto de parâmetros específicos do fragmento. Para a metodologia de Zong *et al.* (2010b), um monoacilglicerídeo é considerado como um composto formado por um fragmento de monoacilglicerol com um fragmento de um ácido graxo e, o diacilglicerídeo é considerado como um composto constituído por um fragmento de diacilglicerol com dois fragmentos de ácido graxos. Essa abordagem de fragmento ignora o efeito da isomeria, ou seja, assume que a contribuição de cada fragmento de ácido graxo para as propriedades do mono e diacilglicerídeo é independente da posição do

fragmento de ácido graxo sobre o fragmento de glicerol. Esta suposição é feita porque não há dados experimentais disponíveis para explorar o efeito da posição isomérica.

Rabelo *et al.* (2000) propuseram uma equação para a estimativa da viscosidade para as misturas que incorpora o número de átomos de carbono, bem como o número de ligações duplas. Cunico *et al.* (2013) analisaram a aplicação do modelo de Marrero e Gani (2001) em lipídios, utilizando os parâmetros do modelo de Hukkerikar *et al.* (2012). Díaz-Tovar *et al.* (2011) estimaram uma variedade de propriedades para óleos e compostos relacionados com o biodiesel, com base nas abordagens de Ceriani *et al.* (2007) e Marrero e Gani (2001) e suas respectivas extensões. Su *et al.* (2011) apresentaram uma revisão ampla dos métodos de previsão de propriedades termofísicas de substâncias relacionadas biodiesel.

Arvelos *et al.* (2013) avaliaram diferentes métodos de contribuição sobre o desempenho da equação de Peng-Robinson para prever o equilíbrio líquido vapor (VLE) de triacilgliceróis, ésteres de ácidos graxos e glicerol, CO₂ e álcool. Wallek *et al.* (2013) analisaram a aplicação de modelos de contribuição de grupo aos ésteres metílicos de ácidos graxos, ácidos graxos e triacilgliceróis, para a estimativa de pontos normais de ebulição, pressão de vapor, densidade de líquidos e viscosidades dinâmicas.

Anand *et al.* (2011) realizaram uma pesquisa dos melhores métodos de estimativa de propriedades físicas para modelagem da combustão de biocombustível baseados na estrutura química dos ésteres metílicos de cadeia longa.

Muitas outras pesquisas e trabalhos estão disponíveis na literatura para a avaliação de métodos de predição de propriedades de triacilgliceróis ou ésteres. As conclusões de cada um deles dependem dos compostos analisados e se a comparação dos dados foi realizada por valores experimentais ou preditos de algum banco de dados como *Dortmund Data Bank* (DDB), *National Institute of Standards and Technology* (NIST) ou *DIPPR (Design Institute for Physical Properties)*.

2. Metodologia

2.1. Descrição dos modelos preditivos das propriedades termofísicas

Para o desenvolvimento das estimativas das propriedades, foram criadas planilhas eletrônicas no MS-Excel® com as sequências de equações para os cálculos dos métodos, além de serem utilizados para organizar os dados, visualizar os resultados, as tabelas e os gráficos. Também foi utilizado o recurso de análise de propriedades do simulador comercial Aspen Plus versão 8.0 (ASPEN TECH, 2014).

Para a aplicação dos métodos de estimativa de propriedades, as moléculas dos compostos de interesse (TGs, DGs, MGs, ácido graxos, ésteres) foram desenhadas, os grupos funcionais identificados e quantificados. Um exemplo de cálculo desta metodologia pode ser visualizado no ANEXO 1.

A descrição dos métodos de contribuição de grupos e métodos baseados em fragmentos analisados neste trabalho é apresentada a seguir, assim como as equações necessárias aos cálculos.

2.1.1. *Temperatura normal de ebulição (T_b)*

A temperatura normal de ebulição de um fluido é a temperatura na qual a pressão de vapor se iguala à pressão externa ou atmosférica. Neste trabalho, foram analisados os métodos de contribuição de grupo de Joback e Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994).

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram um método avançado de contribuição de grupos baseado nos grupos do modelo termodinâmico *Universal Functional Activity Coefficient* (UNIFAC) (FREDENSLUND *et al.*, 1975). Além disso, os autores adicionaram as contribuições ditas de “segunda ordem” que permitem diferenciar moléculas de isômeros, moléculas que têm os mesmos grupos, localizados em conjunto ou não, estruturas de ressonância, entre outros (POLING *et al.*, 2001).

As equações dos modelos JOBACK e GANI para estimativa de T_b são representadas pelas equações 1 e 2.

JOBACK:

$$T_b = 198 + \sum_k N_k(T_{bk}) \quad \text{Equação 1}$$

GANI:

$$T_b = 204,359 \times \ln(\sum_k N_k T_{bk}) \quad \text{Equação 2}$$

Em que N_k representa o número de grupos do tipo k e T_{bk} a contribuição para a temperatura normal de ebulição dos grupos k .

Além dos métodos descritos acima, este trabalho emprega a abordagem semi-empírica proposta por Zong *et al.* (2010a e 2010b), em que o cálculo da temperatura de ebulição dos TGs, DGs e MGs é realizado com base em fragmentos dos constituintes. Para este propósito, uma relação entre os valores de temperatura de ebulição de cada um dos fragmentos dos TGs (ácidos graxos e glicerol) e da pressão foi feita. Portanto, os dados experimentais (FALLEIRO *et al.*, 2012 e DDB, 2015) sobre a temperatura de cada um dos fragmentos foram ajustados à Equação 3.

ZONG:

$$T_b^a = a \times \ln(P) + b \quad \text{Equação 3}$$

Onde a e b são os parâmetros de ajuste de cada fragmento, T_b^a é a temperatura de ebulição do fragmento a (K) e P é a pressão de vapor (mmHg). Sabendo o valor de T_b^a para cada um dos fragmentos, foi possível calcular o valor da T_b^{TG} usando a Equação 4:

$$T_b^{TG} = \frac{\sum N_{Frag,a} \times T_b^a}{3} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo, T_b^{TG} temperatura normal de ebulição do triacilglicerídeo (K) e N_{Frag} o número de fragmentos de a .

2.1.2. *Propriedades críticas (P_c , V_c , T_c e Z_c)*

As propriedades críticas, isto é, pressão (P_c), volume (V_c), temperatura (T_c) e fator de compressibilidade (Z_c), são parâmetros utilizados em muitas correlações volumétricas, termodinâmicas e de transporte baseadas na teoria dos estados correspondentes para estimar propriedades de gases e líquidos. Portanto, são dados importantes nos estudos de otimização de processos.

Segundo Poling *et al.* (2001), a determinação experimental dessas propriedades é difícil, pois pode ocorrer degradação química em altas temperaturas, especialmente para componentes de cadeias longas.

Nikitin *et al.* (1993) definiram o ponto crítico do glicerol através de uma metodologia não convencional chamada “*pulse-heating*”, sendo a única medida experimental disponível na literatura. A temperatura crítica obtida foi de 850 K e a pressão crítica foi de 75 bar. Como o glicerol começa a sofrer degradação térmica a partir de 510 K (DIPPR, 2015), os parâmetros críticos desta molécula podem ser incluídos em cálculos preditivos

Os métodos de estimativa avaliados neste trabalho foram: Ambrose (1980), Joback e Reid (1987), Constantinou e Gani (1994) e Lydersen (1955). O primeiro método necessita apenas da informação da estrutura do composto, enquanto que os demais, além de serem baseados na estrutura molecular do composto, necessitam dos valores da massa molar e temperatura de ebulição. Os métodos são representados pela Equação 5 a Equação 22.

JOBACK:

$$T_c = T_b [0,584 + 0,965 \sum_k N_k(T_{ck}) - (\sum_k N_k(T_{ck}))^2]^{-1} \quad \text{Equação 5}$$

$$P_c = [0,113 + 0,0032 N_{at} - \sum_k N_k(P_{ck})]^{-2} \quad \text{Equação 6}$$

$$V_c = 17,5 + \sum_k N_k(V_{ck}) \quad \text{Equação 7}$$

GANI:

$$T_c = 181,28 \times \ln(\sum_k N_k T_{ck}) \quad \text{Equação 8}$$

$$P_c = [\sum_k N_k P_{ck} + 0,10022]^{-2} + 1,3705 \quad \text{Equação 9}$$

$$V_c = (\sum_k N_k (V_{ck}) - 0,00435) \times 1000,0 \quad \text{Equação 10}$$

AMBROSE:

$$T_c = T_b \left[1 + (1,242 + \sum_k N_k (T_{ck}))^{-1} \right] \quad \text{Equação 11}$$

$$P_c = M_M [0,339 + \sum_k N_k (T_{ck})]^{-2} \quad \text{Equação 12}$$

$$V_c = 40 + \sum_k N_k (V_{ck}) \quad \text{Equação 13}$$

LYDERSEN:

$$T_c = \frac{T_b}{0,567 + \sum N_k (T_{ck}) - (\sum N_k (T_{ck}))^2} \quad \text{Equação 14}$$

$$P_c = \frac{M_M}{(0,34 + \sum N_k (P_{ck}))^2} \quad \text{Equação 15}$$

$$V_c = 40 + \sum N_k (V_{ck}) \quad \text{Equação 16}$$

nas quais T_{ck} , P_{ck} e V_{ck} , são as contribuições de cada grupo funcional e que variam numericamente dependendo do método de contribuição de grupos. N_{at} é o número de átomos na molécula, na equação de pressão crítica para o método de JOBACK. M_M a massa molar, N_k é o número de vezes que o grupo “k” aparece na molécula. T_c é dado em Kelvin, P_c em bar e V_c em cm^3/mol .

2.1.3. Fator acêntrico (ω)

O fator acêntrico foi introduzido por Kenneth Sunborn Pitzer em 1955. É um número conceitual, cujo uso se tornou generalizado nas equações de estado cúbicas. Está associado com a esfericidade do campo de força da molécula (POLING *et al.*, 2001). Este fator está, portanto, também ligado à polaridade da molécula, quanto maior o valor maior a polaridade. Originalmente foi definido pela Equação 17:

$$\omega = -\log \left[\lim_{\left(\frac{T}{T_c}\right)=0,7} \left(\frac{P_{vp}}{P_c} \right) \right] - 1,0 \quad \text{Equação 17}$$

Sendo P_{vp} a pressão de vapor, T_c a temperatura crítica e P_c a pressão crítica.

A definição particular da equação (Equação 17) surgiu porque os gases monoatômicos (Ar, Kr, Xe) tem $\omega \sim 0$, com exceção dos gases nobres (He, Ne) e alguns outros (por exemplo, Rn), todas as outras espécies têm valores positivos até 1,5. Para obter valores de ω , pela

definição, é preciso conhecer as constantes T_c , P_c e a propriedade P_{VP} na temperatura reduzida, $T/T_c = 0,7$.

Dois métodos foram selecionados neste trabalho para avaliação, a regra de Pitzer (PITZER) e Kesler- Lee (LEE).

Pitzer (1995) apresenta a Equação 18 para cálculo do fator acêntrico:

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad \text{Equação 18}$$

Segundo Poling *et al.* (2001), a Equação 18 pode ser usada para prever o fator acêntrico de substâncias fortemente polares e substâncias associativas. Contudo, tal literatura ressalta que se os parâmetros críticos não foram adequadamente estimados para a substância em questão não há garantia da precisão da propriedade desejada.

Um conjunto de equações foi desenvolvido por Kesler e Lee (1976) para avaliar propriedades de compostos químicos como a massa molecular, temperatura normal de ebulição, pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico. Para este último, as seguintes correlações foram desenvolvidas (Equação 19 e Equação 20). Tais modelos dependem da temperatura de ebulição reduzida ($T_{br} = T_b/T_c$) e do fator de caracterização de Watson (K_w).

Para $T_{br} > 0,8$:

$$\omega = \frac{-7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + (1,408 - 0,01063K_w)}{T_{br}} \quad \text{Equação 19}$$

Para $T_{br} < 0,8$:

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln T_{br} - 0,169347 T_{br}^6}{15,2518 - \frac{15,687}{T_{br}} - 13,4721 \ln T_{br} + 0,43577 T_{br}^6} \quad \text{Equação 20}$$

O fator de Watson pode ser definido pela Equação 21:

$$K_w = \frac{MT_b^{1/3}}{d_{15^\circ C}} \quad \text{Equação 21}$$

Onde MT_b é a média da temperatura normal de ebulição dada em °R e d é a densidade relativa medida a 15°C.

2.1.4. Entalpia e energia de Gibbs de formação de gás no estado padrão

A determinação da entalpia padrão de formação (ΔH_f^0) é importante por fornecer a entalpia padrão de reação para a formação de um mol de uma substância a partir dos elementos químicos que a constituem, em seus estados de referência. Portanto, como neste trabalho deseja-se simular e otimizar os processos de produção de biocombustíveis, o conhecimento dessas propriedades deve ser considerado.

Similarmente à entalpia padrão de formação, define-se a energia de Gibbs padrão de formação, G_f^0 , como sendo a energia de Gibbs padrão de reação para a formação de um mol de uma substância a partir dos elementos químicos que a constituem em seus estados de referência. Calcula-se a energia de Gibbs de reação a partir das energias de Gibbs padrão de formação das espécies envolvidas. Segundo Atkins (2012), as energias de Gibbs podem ser obtidas a partir de dados calorimétricos (entalpia e entropia, a partir de capacidades caloríficas), constantes de equilíbrio em reações químicas, medidas eletroquímicas e por dados de espectroscopia, quando na fase gasosa.

Raramente valores para o cálculo da energia de Gibbs da reação são encontrados. Métodos de contribuições de grupos como os de Joback e Reid (1987), Benson *et al.* (1969), Constantinou e Gani (1994) e outros, têm sido de grande ajuda para a predição de estimativas confiáveis de valores de entalpias de formação, entropias absolutas e energias de Gibbs.

Escolhendo os grupos atômicos e moleculares de primeira e segunda de ordem de um composto, Constantinou e Gani (1994) obtiveram contribuições do grupo para G_f (298,15 K) e H_f (298,15 K) através das equações (Equação 22 e Equação 23).

GANI:

$$H_f^0 = 10,835 + \sum_k N_k (H_{fk}) \quad \text{Equação 22}$$

$$G_f^0 = -14,828 + \sum_k N_k (G_{fk}) \quad \text{Equação 23}$$

Em que N_k representa o número de grupos e H_{fk} e G_{fk} a contribuição do grupo para entalpia e energia de Gibbs, respectivamente.

O método de Benson *et al.* (1969) pode ser utilizado também para estimativa de entalpias de formação e entropias absolutas de compostos químicos em fase gasosa, considerando o estado padrão. Neste método, as contribuições são dadas apenas para átomos com valência maior que um. Os grupos são ligados a átomos chave com nomenclatura específica (Equação 24, Equação 25 e Equação 26). Por exemplo, o grupo C-(C)(H)₃ é uma referência ao átomo de carbono (átomo chave) ligado a outro carbono e três hidrogênios.

BENSON:

$$\Delta H_f^0(298,15K) = \sum_k N_k (\Delta H_{fk}^0) \quad \text{Equação 24}$$

$$\Delta G_f^0(298,15K) = \Delta H_f^0(298,15K) - 298,15\Delta S_f^0 \quad \text{Equação 25}$$

$$\Delta S_f^0(298,15K) = \sum_k N_k (\Delta S_{fk}^0) - R \ln \sigma + \ln \eta \quad \text{Equação 26}$$

Onde σ é a simetria da molécula e η o número de isômeros. R é a constante universal dos gases.

O método de Joback e Reid (1987) é uma extensão do método de Lydersen (1955). É um método que utiliza contribuições aditivas e nenhuma contribuição para interações entre os grupos. Segundo os autores, não é um método de alta precisão, mas funciona bem para um grande número de espécies químicas. Dentre essas propriedades, as de interesse para este trabalho são as estimativas de energia de Gibbs de formação padrão e entalpia de formação padrão. A Equação 27 e Equação 28 são utilizadas por esse método para estimativa destas duas propriedades.

JOBACK:

$$H_f^0 = 68,29 + \sum_k N_k(H_{fk}) \quad \text{Equação 27}$$

$$G_f^0 = 53,88 + \sum_k N_k(G_{fk}) \quad \text{Equação 28}$$

Em que N_k representa o número de grupos, H_{fk} contribuição para a entalpia de formação e G_{fk} contribuição para a energia de Gibbs de formação dos grupos k .

Ressalta-se a similaridade da Equação 22 e Equação 27, para o cálculo da entalpia de formação nos métodos de GANI e JOBACK, respectivamente. A principal diferença nessas equações encontra-se na identificação do grupo k . Sabe-se que o método de GANI considera interações de segunda ordem, conseqüentemente, os grupos identificados por este método pode ser diferente do obtido por JOBACK. De forma semelhante, acontece na Equação 23 e Equação 28 para o cálculo da energia de Gibbs.

2.1.5. Pressão de vapor (p_{vap})

Zong *et al.* (2010a) aplicaram o método baseado em fragmento e a equação de Clausius-Clapeyron para estimar pressões de vapor dos TGs, através da Equação 29. Devido à falta de dados experimentais para pressões de vapor de TGs insaturados, a abordagem à base de fragmentos assume que as cadeias de ácidos graxos saturados e insaturados possuem pressões de vapor idênticas, quando se tem o mesmo número de átomos de carbono.

ZONG:

$$\log P(T) = \frac{-\Delta G_{\theta}^{vap}}{R\theta \ln 10} + \frac{\Delta H_{\theta}^{vap}}{R\theta \ln 10} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equação 29}$$

onde P é a pressão de vapor (Pa), T é a temperatura absoluta (K), R é a constante dos gases, θ é a temperatura de referência ($\theta=298,15$ K), ΔH_{θ}^{vap} é a entalpia de vaporização na temperatura de referência θ , e ΔG_{θ}^{vap} é a energia de Gibbs de vaporização na temperatura de referência θ .

Ceriani *et al.* (2013) propuseram um método de contribuição de grupo para estimar as pressões de vapor e os calores de vaporização em função da temperatura de líquidos orgânicos

encontrados nas indústrias de óleos e biocombustíveis. A regressão dos parâmetros foi baseada em um extenso banco de dados, composto por ácidos graxos, ésteres de metila, etila, propila e butila, tri-, di- e monoacilgliceróis e hidrocarbonetos. Esta metodologia melhorou as previsões obtidas pelo método de Ceriani e Meirelles (2004), devido à inclusão de novos dados experimentais de ésteres e acilgliceróis (além de hidrocarbonetos) e pontos críticos. A Equação 30 mostra o cálculo da pressão de vapor (P^{vap}) em Pa e temperatura em K.

CERIANI:

$$\ln(P^{vap}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) \quad \text{Equação 30}$$

$$A = \sum_k N_k (A_{1k} + M_M \cdot A_{2k}) + (s_0 + N_{Cs} \cdot s_1) + \alpha(f_0 + N_C \cdot f_1)$$

$$B = \sum_k N_k (B_{1k} + M_M \cdot B_{2k}) + \beta(f_0 + N_C \cdot f_1)$$

$$C = \sum_k N_k (C_{1k} + M_M \cdot C_{2k})$$

onde N_k é o número de grupos k na molécula, M_M é a massa molecular do componente, N_{Cs} é o número de carbonos da parte alcoólica dos ésteres metílicos e etílicos (N_{Cs} é igual a 1 e 2, respectivamente), N_C é o número total de átomos de carbono na molécula. A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , A_{2k} , B_{2k} , C_{2k} , α , β , s_0 , s_1 , f_0 e f_1 são os parâmetros obtidos pela regressão.

Ceriani *et al.* (2013) melhoraram o modelo de previsão da pressão de vapor e calor de vaporização de compostos orgânicos até o ponto crítico utilizando os mesmos conjuntos de grupos funcionais como proposto em Ceriani e Meirelles (2004), mas com uma outra dependência da temperatura. A proposta dos autores foi consequência dos trabalhos de Ceriani *et al.* (2009) e Su *et al.* (2011), os quais indicaram a limitação da equação de determinação das entalpias de vaporização a um intervalo de temperatura.

2.1.6. Entalpia de vaporização (H_{vap})

Ceriani *et al.* (2009) desenvolveram um modelo para prever o calor de vaporização a partir da equação Clausius-Clapeyron (Equação 31) e o método de contribuição de grupo de Ceriani e Meirelles (2004) (Equação 32). Ao substituir a expressão da pressão de vapor na equação Clausius-Clapeyron e algumas manipulações, obteve-se uma equação para ΔH_{vap} em função da temperatura (Equação 33).

$$\frac{dP_i^{vap}}{dT} = \frac{P_i^{vap} \Delta H_i^{vap}}{RT^2} \quad \text{Equação 31}$$

$$P_i^{vap} = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T^{1,5}} - C_i \ln T - D_i T\right) \quad \text{Equação 32}$$

$$\Delta H_i^{vap} = -R \left(\frac{1,5B_i}{\sqrt{T}} + C_i T + D_i T^2 \right) \quad \text{Equação 33}$$

onde R é a constante universal dos gases e B_i, C_i e D_i são os parâmetros do mesmo grupo de contribuição usados para estimar a pressão de vapor no método de Ceriani e Meirelles (2004). Em condições de alta temperatura e alta pressão de vapor, a condição de gás ideal feita na equação (Equação 33) não é válida. Portanto, Ceriani *et al.* (2009) incluíram um termo de correção, que originou a Equação 34.

$$\Delta H_i^{vap} = -R \left(\frac{1,5B_i}{\sqrt{T}} + C_i T + D_i T^2 \right) \left(1 - \frac{T_c^3 P_i^{vap}}{T^3 P_c} \right)^{0,5} \quad \text{Equação 34}$$

onde P_i^{vap} é a pressão de vapor do componente i e T_c e P_c são a temperatura crítica e pressão crítica, respectivamente.

Ceriani *et al.* (2013) fizeram alterações do modelo anterior de predição do calor de vaporização para que atingisse uma maior gama de compostos. Assim, os autores estudaram diversos compostos disponíveis nos bancos de dados para que os parâmetros da equação para o cálculo do calor de vaporização fossem atualizados.

Pitzer (1955) utilizaram uma equação linear para estimar o calor de vaporização, ΔH_{vap}, como função da temperatura reduzida (T_r) e fator acêntrico ω. Su *et al.* (2011) derivaram essa expressão em uma equação analítica, através de uma aproximação da correlação de 0,6 < T_r < 1,0 (Equação 35).

$$\frac{\Delta H_{vap}}{RT_c} = 7,08(1 - T_r)^{0,354} + 10,95\omega(1 - T_r)^{0,456} \quad \text{Equação 35}$$

Basarova e Svoboda (1995) aplicaram outro método de contribuição de grupo para estimar o calor de vaporização para diversas substâncias em função da temperatura reduzida (Equação 36).

$$\Delta H_{vap} = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r) \quad \text{Equação 36}$$

onde ΔH_{vap} representa o calor de vaporização, T_r a temperatura reduzida, e A e α são parâmetros de contribuição do grupo.

Para prever a entalpia de vaporização, Zong *et al.* (2010a) utilizaram a Equação 29, em que o calor de vaporização aparece da correlação de pressão de vapor pela equação de Antoine. Não foi avaliada a dependência da temperatura com o calor de vaporização.

2.1.7. Densidade (ρ)

Halvorsen *et al.* (1993) utilizaram a equação modificada de Rackett para estimar a densidade de óleos vegetais líquidos. Primeiramente foi estimada a densidade da mistura líquida de ácidos graxos livres e, em seguida, um fator de correção foi adicionado para descrever a forma dos TGs (Equação 37). Não foram apresentados fatores de correção para os DGs e MGs.

$$\rho = \frac{\sum x_i MM_i}{R \left(\frac{\sum x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) (\sum x_i Z_{RAi}) \left[1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]} + F_c \quad \text{Equação 37}$$

onde x_i , MM_i , T_{ci} , P_{ci} , e Z_{RAi} são frações molares, massa molecular, temperatura crítica, pressão crítica e o parâmetro de Rackett, respectivamente, de cada ácido graxo i . T_r é a temperatura reduzida. A densidade é dada em kg/m^3 .

Zong *et al.* (2010a) propuseram a abordagem baseada em fragmentos para estimar o volume molar de cada fragmento com dependência com a temperatura e, em seguida, estimaram o volume molar do líquido com base na composição e na contribuição de cada fragmento (Equação 38).

$$v^L = \sum_A N_{frag,A} v_A^L(T) \quad \text{Equação 38}$$

onde v_A^L é o volume molar do líquido de cada fragmento e $N_{frag,A}$ é o número de fragmentos A em um componente.

Ihmels e Gmehling (2003) estenderam o método de contribuição de grupos desenvolvido por Elbro *et al.* (1991) para prever as densidades de compostos líquidos puros (Equação 39).

$$\rho = \frac{MM}{v} = \frac{MM}{\sum n_i \Delta v_i} \quad \text{Equação 39}$$

sendo MM a massa molecular e v o volume molar.

2.1.8. Capacidade calorífica (c_p)

Zong *et al.* (2010a) também aplicaram seu método baseado em fragmentos para estimar a capacidade calorífica dos TGs, DGs e MGs. Os fragmentos de TGs, DGs e MGs foram expressos como equações lineares dependentes da temperatura (Equação 40). Os fragmentos de ácido graxos insaturados foram assumidos idênticos.

$$C_p^L = \sum_A N_{frag,A} C_{p,A}^L(T) \quad \text{Equação 40}$$

Onde $N_{frag,A}$ é o número de fragmentos A no componente e $C_{p,A}^L$ é a contribuição da capacidade calorífica do fragmento no componente A (J/kmol.K).

Ceriani *et al.* (2009) estenderam seu método de contribuição de grupos anteriormente utilizado para a previsão de pressão de vapor de líquidos orgânicos para desenvolver um modelo de capacidade de calor com o mesmo conjunto de grupos funcionais além de uma nova relação linear em função da contribuição do grupo (Equação 41).

$$C_{pi}^L = \sum_k N_k (A_k + B_k T) \quad \text{Equação 41}$$

onde N_k é o número de grupos K na molécula, A_k e B_k são obtidos a partir dos parâmetros de regressão.

Morad *et al.* (2000) estimaram as capacidades caloríficas para TGs e óleos vegetais, primeiramente pela aplicação da equação Rowlinson-Bondi (REID *et al.*, 1987). Pela Equação 42 estimaram as capacidades de calor dos ácidos graxos puros. Em seguida, adicionaram um fator de correção, com base no trabalho de Halvorsen *et al.* (1993), para prever a densidade dos triacilgliceróis. Resultando em uma expressão com dependência da massa molecular do óleo (Equação 43).

$$\frac{C_{p(AG)} - C_{p(AG)}^0}{R} = 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + 0,25\omega [17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3} T_r^{-1} + 1,742(1 - T_r)^{-1}] \quad \text{Equação 42}$$

onde $C_{p(AG)}$ é o calor específico líquido dos ácidos graxos, $C_{p(AG)}^0$ o calor específico do gás ideal, R a constante universal dos gases, T_r a temperatura reduzida e ω o fator acêntrico.

$$C_{p(estimado)} = C_{p(AG)} + F_c \quad \text{Equação 43}$$

Sendo F_c o fator de correção dependente da massa molecular do óleo.

2.1.9. *Propriedades estimadas dos ésteres metílicos e etílicos*

As principais propriedades que caracterizam os biocombustíveis foram comparadas empregando diferentes métodos para predição. Assim, foram analisadas a viscosidade, índice de cetano, ponto de fulgor, ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro.

Sabe-se que o biodiesel é uma mistura de vários ésteres metílicos ou etílicos sintetizados a partir de uma reação de transesterificação entre um álcool (metanol ou etanol) e TGs. Normalmente, utilizam-se as composições e as propriedades dos compostos presentes em uma mistura para estimar as propriedades, utilizando a regra de mistura ideal. A regra de mistura ideal é mostrada na Equação 44.

$$P_{mistura} = \sum_{i=1}^n x_i P_{puro,i} \quad \text{Equação 44}$$

Esse método é comum para estimar uma propriedade de uma mistura com composição conhecida a partir das propriedades correspondentes dos compostos puros, em que $P_{mistura}$ é propriedade da mistura, x_i é a fração molar ou fração mássica do componente i, e $P_{puro,i}$ é o valor da propriedade correspondente do composto puro.

No entanto, a ausência de algumas das propriedades dos ésteres puros torna difícil a aplicação da regra da mistura para estimativa das propriedades. Portanto, pode-se classificar as

abordagens consideradas nesta seção em duas categorias: (a) métodos que usam composições correspondentes dos ésteres e propriedades puras com a regra de mistura ideal e (b) os métodos que utilizam indicadores de composição em massa a partir de composições dos ésteres. Por exemplo, a média do comprimento da cadeia e número médio de duplas ligações usadas por Chang e Liu (2010).

A descrição dos métodos adotados para a estimativa das propriedades para os biocombustíveis, assim como as equações necessárias são apresentadas a seguir.

2.1.10. Viscosidade

Segundo as normas de regulamentação do Biodiesel (Estados Unidos, ASTM 6751; Europa, EN14214; Índia, IS15607), a viscosidade a 40°C é uma propriedade fundamental para a padronização do biodiesel. Sabe-se que as altas viscosidades de óleos vegetais ou gorduras podem levar a problemas operacionais dos motores mecânicos.

Allen *et al.* (1999) aplicaram a equação simplificada de Grunberg-Nissan (Equação 45) para prever a viscosidade de misturas de biodiesel. A equação Grunberg-Nissan é:

$$\ln \mu_m = \sum_{i=1}^n y_i \ln \mu_i \quad \text{Equação 45}$$

onde μ_m é a viscosidade média da mistura (Pa.s); μ_i é a viscosidade do componente i puro (Pa.s); y_i são as frações mássicas do componente i. O método não deve ser utilizado para os ésteres de C20:0, C20:1, C22:1 e C24:0, pois os autores não encontraram dados experimentais disponíveis para estes compostos para a validação do método.

Ceriani e Meirelles (2004) e Ceriani *et al.* (2007) desenvolveram um modelo de contribuição de grupos para prever a viscosidade em função da temperatura e da fórmula química do composto (Equação 46).

$$\ln(\mu_i) = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \right) \quad \text{Equação 46}$$

onde N_k é o número de grupos K na molécula i; M é a massa molecular do componente que multiplica; A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , D_{1k} , A_{2k} , B_{2k} , C_{2k} e D_{2k} são parâmetros obtidos a partir da regressão dos dados experimentais; k representa os grupos de componente i; Q é um termo de correção.

A partir de novos dados experimentais de viscosidades de ésteres puros e a incapacidade do modelo por Ceriani *et al.* (2007) em prever viscosidades de acilgliceróis parciais (mono e diacilgliceróis), como apontado por Freitas *et al.* (2011) e Díaz-Tovar *et al.* (2011); Ceriani *et al.* (2011) desenvolveram uma metodologia refinada para a previsão desta

propriedade de transporte. Neste método foram utilizados dados experimentais de Pratas *et al.* (2011) para fazer a regressão para ésteres metílicos e ésteres etílicos e também os valores para o radical diacilglicerol e glicerol. A Equação 47 descreve esta metodologia.

$$\ln(\mu_i) = \sum_k N_k \left(A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T+C_{1k}} \right) + \left[M_i \sum_k N_k \left(A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T+C_{2k}} \right) \right] + Q \quad \text{Equação 47}$$

Na Equação 47, N_k representa o número de grupos k na molécula i ; M é a massa molecular do componente que multiplica; A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , D_{1k} , A_{2k} , B_{2k} , C_{2k} e D_{2k} são parâmetros obtidos a partir da regressão dos dados experimentais; k representa os grupos de componente i ; Q é um termo de correção; T temperatura em K.

Su e colaboradores (2011) descreveram a correlação (Equação 48) para o cálculo da viscosidade.

$$\mu = 0,235N_C - 0,468N_{duplas} \quad \text{Equação 48}$$

onde N_C é o número de átomo de carbono e N_{duplas} o número de duplas ligações.

2.1.11. Número de cetano

O número de cetano é uma propriedade que indica a qualidade e eficiência do diesel, têm seus valores mínimos estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O número de cetano depende diretamente do atraso de ignição dos motores. Quanto maior é o número de cetano, menor é o atraso da ignição e maior é a qualidade do diesel. Porém, valores muito altos de número de cetano são indicativos de que a combustão poderá ocorrer antes que combustível e o ar estejam apropriadamente misturados, resultando em uma combustão incompleta e na emissão de fumaça.

O composto n-hexadecano, também conhecido como cetano, representa o combustível padrão para o máximo valor do número de cetano elevado, sendo atribuído seu valor igual a 100. Os fabricantes de motores diesel recomendam que o número de cetano esteja situado entre 40 e 50 (KNOTHE *et al.*, 2005).

Clements (1996) demonstrou que a regra de mistura simples, Equação 44, é capaz de prever o número de cetano do combustível pela Equação 49.

$$CN_{mistura} = \sum_i x_i CN_{puro} \quad \text{Equação 49}$$

onde x_i é a fração mássica e CN_{puro} é o número de cetano do éster puro. Não existem dados experimentais de CN de C20:0, C20:1, C22:0, C24:0, e C24:1. Assim, não é possível utilizar a equação citada para prever o CN de biodiesel, que é composto por esses mencionados acima.

Gopinath *et al.* (2009) criaram uma correlação para estimar o número de cetano de biodiesel a partir de suas composições (Equação 50). Para estender a previsão de uma mistura de ésteres metílicos, propuseram um modelo de regressão linear múltipla com base nas seguintes composições em massa do biodiesel: La [C12:0], M [C14:0], P[C16:0], S [C18:0], O [C18:1], L [C18:2], e Ln [C18:3].

$$CN_{\text{mistura}} = 62,2 + (0,017La) + (0,074M) + (0,115P) + (0,177S) - (0,103O) - (0,279L) - (0,366Ln) \quad \text{Equação 50}$$

Onde La, M, P, S, O, L e Ln são porcentagens mássicas dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico nos ésteres metílicos, respectivamente.

Chang e Liu (2010) apresentaram uma correlação linear para a predição do número de cetano do biodiesel com base na média ponderada do número de átomos de carbono e duplas ligações (Equação 51).

$$CN_{\text{biocombustível}} = 4,201N_C - 20,077N_{\text{duplas}} + 2,005 \quad \text{Equação 51}$$

2.1.12. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor (T_f) de um líquido é a temperatura à qual a substância emite vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar sob condições experimentais. É um dos principais parâmetros usados para determinar os riscos de incêndio e explosão de líquidos (Chang e Liu, 2010).

Existem muitas abordagens na literatura para a previsão do ponto de fulgor. Stefanis *et al.* (2004) desenvolveram um método de contribuição de grupos para determinar o ponto de fulgor de compostos orgânicos (Equação 52). Segundo Su *et al.* (2011) os métodos existentes não são aplicáveis às misturas de ésteres ou não são simples de serem usados.

$$T_f = \sum_i n_i P_i + \sum_j n_j S_j + 216 \quad \text{Equação 52}$$

Onde P_i é a contribuição de grupos de primeira ordem do tipo i e S_j é a contribuição de grupos de segunda ordem do tipo j , n o número de vezes que o grupo aparece na molécula. T_f é dado em Kelvin.

O método de Su *et al.* (2011) baseia-se na relação do ponto de fulgor com a média ponderada do número de átomos de carbono (comprimento da cadeia) e a média do número de duplas ligações nas amostras de biodiesel (Equação 53).

$$T_f = 23,362N_C + 4,854N_{dupla} \quad \text{Equação 53}$$

onde N_C é o número de átomos de carbono e N_{dupla} é o número de duplas ligações.

2.1.13. Ponto de névoa (CP), Ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento de filtro (CFPP)

A baixas temperaturas, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor.

O ponto de névoa (*cloud point* - CP), é a temperatura do combustível, em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais. Ponto de entupimento de filtro a frio (*cold-filter plugging point* - CFPP), é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado. Ponto de fluidez (*pour point* - PP), é a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Estas propriedades são importantes por estabelecer as condições de manuseio e estocagem do produto.

Sarin *et al.* (2009) indicaram as correlações (Equação 54, Equação 55 e Equação 56) quando os efeitos das insaturações foram avaliadas para a determinação de CP, PP e CFPP:

$$CP(^{\circ}C) = -0,576(X) + 48,255 \quad \text{Equação 54}$$

$$PP(^{\circ}C) = -0,626(X) + 45,594 \quad \text{Equação 55}$$

$$CFPP(^{\circ}C) = -0,561(X) + 43,967 \quad \text{Equação 56}$$

Onde X é a fração mássica de ésteres insaturados.

Su e colaboradores (2011) determinaram as equações para a predição das propriedades dos ésteres a baixas temperaturas, as quais são Equação 57, Equação 58 e Equação 59.

$$CP(K) = 18,134N_C - 0,790(N_{duplas}) \quad \text{Equação 57}$$

$$PP(K) = 18,880N_C - 1,000(N_{duplas}) \quad \text{Equação 58}$$

$$CFPP(K) = 18,019N_C - 0,804(N_{duplas}) \quad \text{Equação 59}$$

O resumo dos métodos de estimativa de propriedades avaliados neste trabalho é apresentado na Tabela 2. Nesta, são apresentados os dados requeridos para cada método e compostos que são aplicáveis.

Tabela 2 – Métodos de estimativa de propriedades avaliados, dados requeridos, descrição dos métodos e compostos aplicáveis

<i>Propriedades</i>	<i>Métodos</i>	<i>Dados requeridos</i>	<i>Descrição do método</i>	<i>Compostos aplicáveis</i>
T_b	Joback e Reid (1987)	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Constantinou e Gani (1994)	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010b)	Composição em TG ou AG	Abordagem em fragmentos	TG, DG, MG
T_c, P_c e V_c	Ambrose (1980)	Estrutura molecular e T_b	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Lydersen (1955)	Estrutura molecular e T_b	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Joback e Reid (1987)	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Constantinou e Gani (1994)	Estrutura molecular e T_b	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
Fator acêntrico (ω)	Kesler e Lee (1976)	Estrutura molecular, T_r e K_w	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Pitzer (1995)	Estrutura molecular, T_c e P_c	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
Entalpia de formação (H_f^0)	Joback e Reid (1987)	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Benson (1969)	Estrutura molecular e T_b	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Constantinou e Gani (1994),	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
Energia de Gibbs (G_f^0)	Joback e Reid (1987)	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Benson (1969)	Estrutura molecular e T_b	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Constantinou e Gani (1994),	Estrutura molecular	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
P_{VAP}	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010b)	Composição em TG ou AG	Abordagem em fragmentos	TG, DG, MG
	Ceriani <i>et al.</i> (2013)	Composição em AG	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AGs
H_{vap}	Basarova e Svoboda (1995)	Composição em AG e T_c	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Pitzer <i>et al.</i> (1955)	T_c, ω	Correlação fator acêntrico	TG, DG, MG, AG e ésteres
	Ceriani <i>et al.</i> (2009)	Composição em AG	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG
ρ	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010b)	Composição em TG ou AG	Abordagem em fragmentos	TG, DG, MG
	Halvorsen <i>et al.</i> (1993)	Composição em AG, T_c, P_c e Z_c	Equação modificada de Rackett	TG
	Ihmels e Gmehling (2003)	Composição em AG	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG
c_p^L	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010b)	Composição em TG ou AG	Abordagem em fragmentos	TG, DG, MG
	Morad <i>et al.</i> (2000)	Composição em TG ou AG	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG
	Ceriani <i>et al.</i> (2009)	Composição em AG	Contribuição de grupo	TG, DG, MG, AG

Para a caracterização dos biocombustíveis foram analisadas as propriedades e métodos correspondentes resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Métodos de estimativa de propriedades avaliados para os biocombustíveis e referências bibliográficas

<i>Propriedades</i>	<i>Métodos</i>
Viscosidade (v)	Ceriani <i>et al.</i> (2011) Allen <i>et al.</i> (1999) Su <i>et al.</i> (2011)
Número de cetano (CN)	Clements (1996) Chang e Liu (2010) Gopinath e Nagarajan (2009)
Ponto de fulgor	Su <i>et al.</i> (2011) Stefanis <i>et al.</i> (2004)
Ponto de Névoa, fluidez e entupimento de filtro	Sarin <i>et al.</i> , (2009) Su <i>et al.</i> (2011)

Para a avaliação completa e precisa de modelos termodinâmicos, é necessário fazer a comparação com dados experimentais. Para isso, uma vasta pesquisa bibliográfica, acerca desses valores das propriedades estudadas foi realizada em artigos científicos, livros, relatórios de corporações, entre outras. Também foram utilizados banco de dados disponíveis na literatura, tais como: DDB (2015), DIPPR (2015) e NIST (2015).

Todas as comparações entre valores preditos e experimentais foram feitas em termos dos desvios absolutos (DA) conforme a Equação 60, desvios relativos (Equação 61) e média dos desvios relativos (MDR) (Equação 62).

$$\text{Desvios absolutos (DA)} = |x_{\text{exp},i} - x_{\text{calc},i}| \quad \text{Equação 60}$$

$$\text{Desvios relativos (DR)} = \frac{|x_{\text{exp},i} - x_{\text{calc},i}|}{X_{\text{exp},i}} \quad \text{Equação 61}$$

$$\text{MDR} = \frac{\sum_i^N \frac{|X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i}|}{X_{\text{exp},i}}}{n} \times 100 \quad \text{Equação 62}$$

Onde X é a propriedade a ser avaliada, n é o número de dados experimentais e os subscritos “*exp*” e “*calc*” indicam a propriedade experimental e calculada, respectivamente.

2.2. Caracterização dos óleos vegetais

Para avaliar os métodos de previsão de propriedades corretamente, deve-se fazer a escolha de dados consistentes, ou seja, a composição da amostra de óleo estudada deve ser a mais real possível, de forma a garantir que as conclusões sejam eficazes.

Para o óleo de soja, girassol e palma, que foram utilizados como matéria prima neste trabalho, a composição usada em triacilglicerídeos foi à obtida por Cunha e Oliveira (2006), Man *et al.* (1999), Dunkle *et al.* (2012), respectivamente. Esses autores determinaram o perfil do óleo em TGs por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização dos óleos de soja, girassol e palma em TGs e DGs

<i>Componentes</i>	<i>Óleos vegetais</i>		
	Girassol	Soja	Palma
LLL	28,31	11,2	-
LLLn	-	1,09	-
MMM	-	-	0,42
MMP	-	-	-
MPL	-	-	2,2
OLL	33,90	19,51	-
OLnL	-	1,27	-
OOL	8,68	15,61	0,58
OOO	4,19	11,85	4,4
OOS	-	1,69	2,24
PLL	10,21	2,87	-
PLO	6,67	14,4	9,68
POO	4,93	16,87	23,26
POP	-	1,46	-
POS	-	1,57	4,9
PP	-	-	5,2
PPL	-	-	9,23
PPO	-	-	29,62
PPP	-	-	5,51
PPS	-	0,66	1,06
SOL	3,11	-	-

Fonte: Cunha e Oliveira, (2006); Man *et al.*, 1999; Dunkle *et al.*, 2012.

Para o óleo da polpa de macaúba, como não foi encontrada na literatura a composição em TGs, DGs e MGs, foram propostas duas metodologias de caracterização. A primeira é uma abordagem em que o óleo é representado por uma mistura de TG-Mistos, seja por (A) cromatografia gasosa de alta resolução ou (B) metodologia computacional proposta por Filho *et al.* (1995). A segunda abordagem é a caracterização do óleo vegetal sendo uma mistura de ácidos graxos.

Abordagem 1

(A) Análise por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)

A amostra do óleo da polpa da macaúba foi diluída em tolueno na concentração final de 0,7%. A análise por CGAR foi realizada sem derivatização em coluna capilar de sílica fundida termo estabilizada de TG-5 HT da marca Thermo de 15 metros x 0,25 mm x 0,10 micrômetros. A análise foi realizada com fluxo de hidrogênio de 1,5 mL a 50°C sob pressão constante. A temperatura inicial da coluna foi de 50°C, com programação de elevação de temperatura de 15°C/minuto até 180°C, com rampa de 7°C/minuto até 230°C e até 350°C com programação de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por mais 25 minutos. O injetor foi mantido a 320°C, no modo de divisão de fluxo de 1:50 e foi injetado 1 microlitro de solução. O detector foi mantido a 380°C.

Para quantificação dos triacilgliceróis foi realizada normalização interna. Para identificação foram utilizados padrões de ácido palmítico, linoleico, monoleína, monopalmitina, dioleína, dipalmitina, tripalmitina e trioleína das marcas SIGMA e NU CHEK, que foram dissolvidos em tolueno PA.

(B) Análise Computacional

O programa de computador foi montado no Microsoft Excel baseado em equações para calcular a porcentagem molar de triacilglicerídeos de acordo com a distribuição e composição molar de ácidos graxos presentes no óleo vegetal.

Para que a caracterização do óleo da polpa da macaúba fosse realizada era necessário o perfil de ácidos graxos. Assim, foi utilizada a composição mássica obtida por Pimenta *et al.* (2010) (Tabela 5).

Tabela 5 - Perfil dos ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba

Composição em ácidos graxos	Óleo de macaúba (%m/m)
C14:0 (mirístico)	0,03
C16:0 (palmítico)	16,51
C16:1 (palmitoléico)	2,92
C18:0 (esteárico)	2,89
C18:1 (oleico)	67,86
C18:2 (linoleico)	8,82
C18:3 (linolênico)	0,81
C20:0 (araquídico)	0,16

Fonte: Pimenta *et al.* (2010)

Para a construção do perfil do óleo estudado em TGs foram considerados 33 moléculas de triacilgliceróis com 99 radicais de ácidos graxos, o número de cada radical nestas 33

moléculas foi proporcional à percentagem apresentada na Tabela 5. Estes radicais de AGs foram distribuídos aleatoriamente entre as 33 moléculas de TGs.

Assim, as propriedades termofísicas foram estimadas para cada TG misto pela aplicação do método de predição específico e, em seguida, utilizou-se a regra de mistura para estimar a propriedade do óleo de acordo com a composição de triacilgliceróis mistos.

Abordagem 2

A segunda abordagem se baseia na caracterização do óleo vegetal como sendo uma mistura de ácidos graxos. Ou seja, utiliza-se a composição em ácidos graxos do óleo para a determinação das propriedades de interesse. Esta metodologia tem sido a mais utilizada por pesquisadores, por existir maior quantidade de dados experimentais das propriedades dos ácidos graxos puros.

3. Resultados e discussões

3.1. Estimativa das propriedades termodinâmicas

As propriedades estimadas para os TGs, DGs, MGs, AGs, ésteres metílicos e etílicos, que serão discutidas a seguir, encontram-se disponíveis no ANEXO 2.

3.1.1. Temperatura normal de ebulição (T_b)

Primeiramente foram estimadas as temperaturas normais de ebulição para triacilgliceróis, cujos dados experimentais foram encontrados na literatura. Os métodos de contribuição de grupos JOBACK e GANI, e o método baseado em fragmentos de ZONG foram avaliados e os dados estimados estão representados na Figura 4.

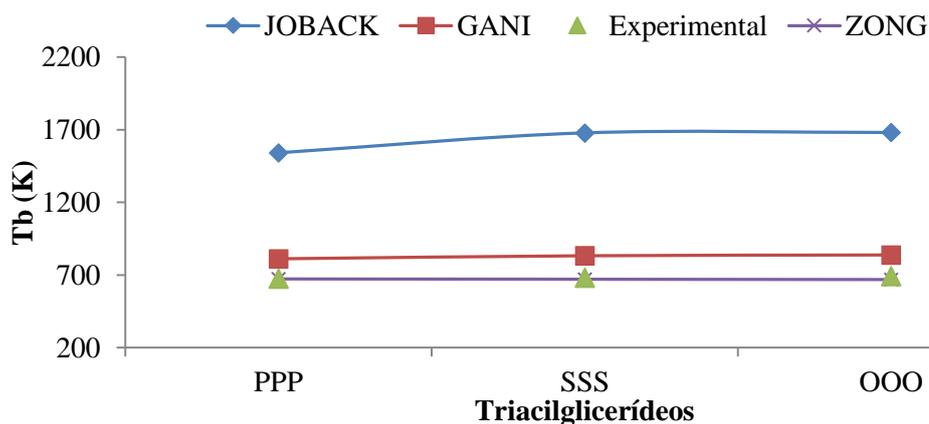


Figura 4- Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas comparadas a dados experimentais para triacilgliceróis simples (PPP- tripalmitina, SSS-triestearina e OOO-trioleína) pelos métodos estudados.

Na Figura 4, pode ser observado as T_b estimadas para três triacilgliceróis simples, PPP, SSS e OOO, comparados a dados experimentais obtidos em Goodrum e Geller (2002) e Santander *et al.* (2012). Os resultados mostram que os valores de T_b calculados pelo método de

JOBACK possuem desvios altos (MDR>100%). A média dos desvios relativos mais baixa foi atingida quando o método ZONG foi utilizado (MDR=1,9%), seguida de 21% para GANI. Assim, o método de ZONG foi empregado neste trabalho para o cálculo das T_b para os óleos vegetais, na abordagem em TGs.

Como não foram encontrados na literatura dados experimentais dos MGs e DGs, o método adotado para a determinação das T_b foi o método de ZONG, o qual observou menores desvios para os TGs analisados, conforme mostrado anteriormente.

Os desvios relativos da estimativa de T_b para os ácidos graxos de acordo com JOBACK e GANI, são apresentados na Figura 5. Os dados experimentais utilizados encontram-se em NIST (2015) e DDB (2014). Vale ressaltar que não é possível aplicar a metodologia baseada em fragmentos proposta por Zong *et al.* (2010a) para esses compostos.

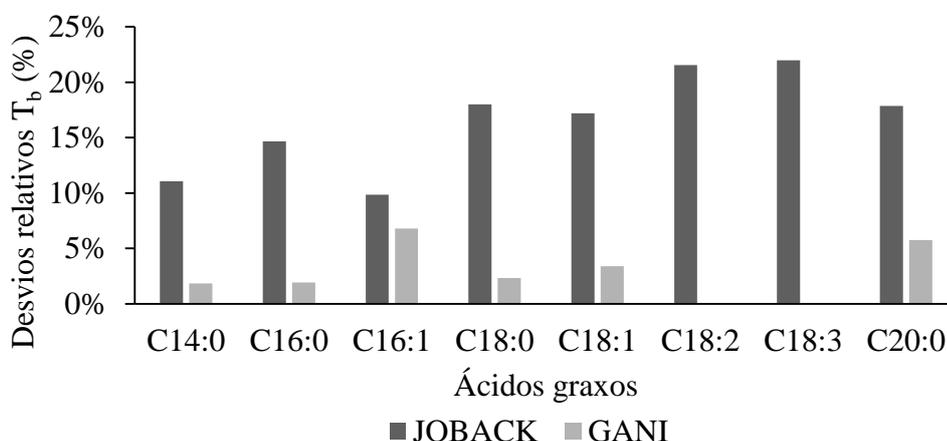


Figura 5 - Desvios relativos (%) para a temperatura normal de ebulição para ácidos graxos nos métodos de JOBACK e GANI.

Pela análise da Figura 5, observa-se que o maior desvio do método de GANI ocorreu no ácido graxo insaturado C16:1. A média dos desvios relativos (MDR) encontrada para os ácidos graxos saturados foi 15,4% para o método de JOBACK e 2,9% para GANI. Por outro lado, os AGs insaturados deram MDR iguais 17,6% e 2,5% para os mesmos métodos, respectivamente. Esta análise mostra a concordância da estimativa da T_b pelo método de GANI tanto para os AGs saturados e insaturados.

Para reforçar a análise anterior, uma curva da T_b em função da massa molar dos AGs saturados e insaturados foi construída (Figura 6). Nesta figura, os pontos de ebulição dos ácidos graxos saturados (linha contínua) mostram uma característica quase linear. Além disso, pode-se notar a proximidade dos dados experimentais com os valores estimados pelo método de GANI.

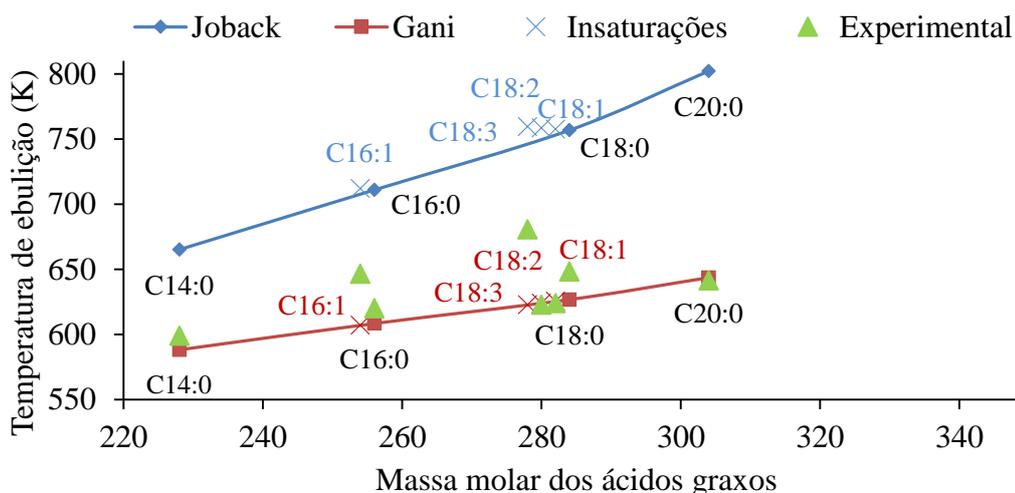
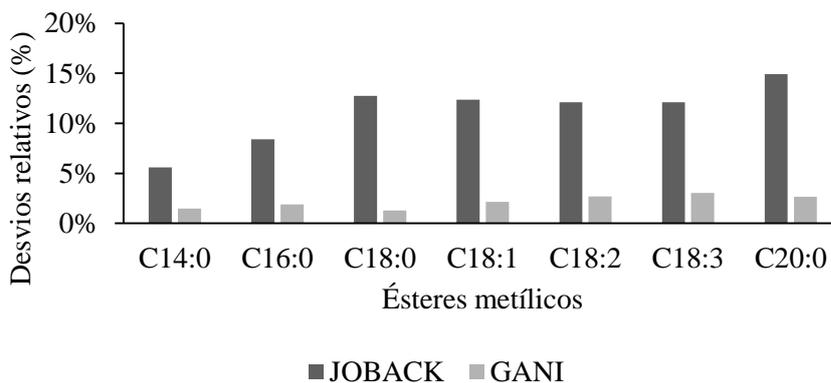
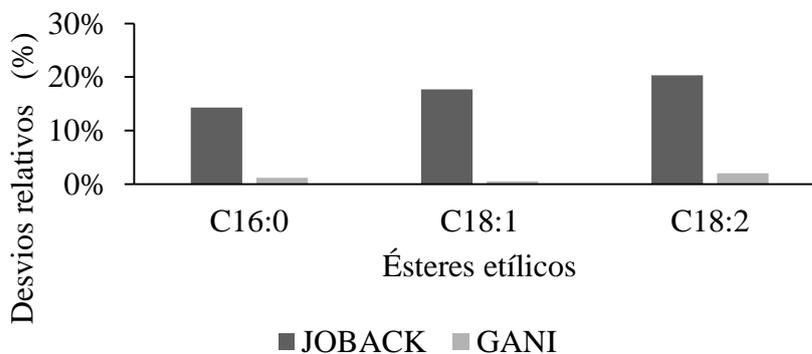


Figura 6- Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas em função da massa molar para ácidos graxos pelo método de Joback e Gani em comparação com dados experimentais.

Para os ésteres metílicos e etílicos, os desvios relativos para os dados estimados comparados com os experimentais (NIST, 2015; Santander *et al.*, 2012) podem ser observados na Figura 7a e Figura 7b.



(a)



(b)

Figura 7- Desvios relativos entre os métodos de Joback e Gani para a temperatura normal de ebulição para os ésteres (a) metílicos e (b) etílicos.

Pelos desvios relativos mostrados na Figura 7, calculou-se a média dos desvios relativos (MDR) para os ésteres metílicos. Para o método de JOBACK obteve-se MDR=11,3% e 2,2% para GANI. Por outro lado, os ésteres etílicos deram MDRs iguais a 17,4% e 1,2%, respectivamente. Esta análise mostra a concordância da estimativa da T_b pelo método de GANI tanto para os ésteres metílicos quanto etílicos.

Além disso, a Figura 8 mostra que os métodos de GANI e JOBACK apresentam boa concordância de comportamento em relação à variação na massa molar dos ésteres metílicos, porém o método de GANI mostra maior precisão. Para os ésteres metílicos de cadeia saturada observou-se a média dos desvios relativos de MDR=10,4% para JOBACK e 1,8% para GANI, para os ésteres insaturados MDR=12,2% para JOBACK e 2,6% para GANI. Adicionalmente, pode ser observado que a temperatura de ebulição diminui com o aumento do grau de insaturação (número de ligações duplas C - C).

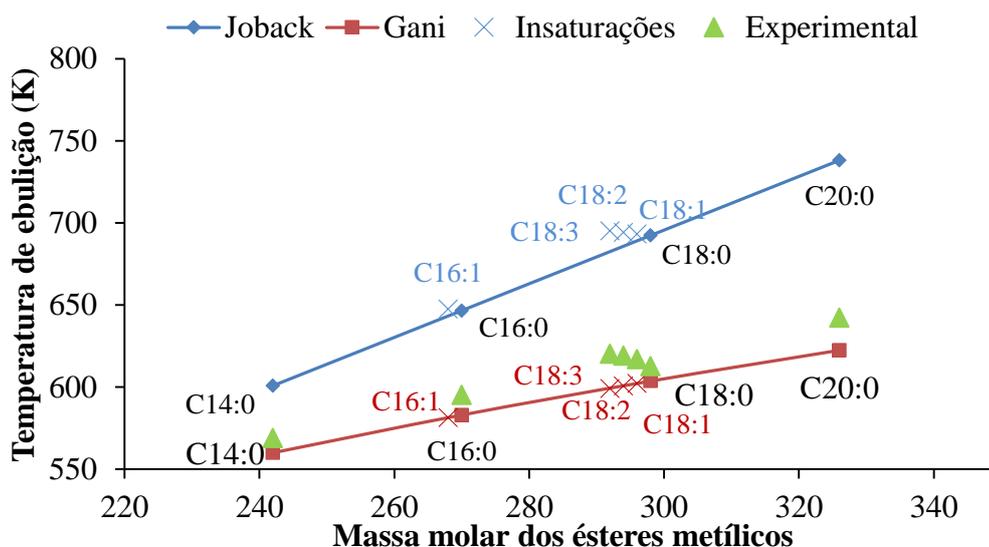


Figura 8 - Temperaturas normais de ebulição (K) estimadas em função da massa molar dos ésteres metílicos.

Contudo, entre os dois métodos estudados para a estimativa da temperatura de ebulição dos ésteres metílicos e etílicos, GANI foi o que apresentou maior precisão diante de dados experimentais. Assim, o método foi escolhido para ser utilizado nos cálculos deste trabalho.

Graboski e McCormick (1998) relataram temperaturas normais de ebulição para os ésteres C18:0 e C18:1, sendo o menor valor encontrado para o C18:1. Anand *et al.* (2011) analisaram os métodos de Meisner (PERRY e GREEN, 1999), Joback e Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994) para estimar a temperatura normal de ebulição de biodiesel. Após estudo, os autores selecionaram o método de GANI, obtendo desvios entre -0,5 e 1,5%.

É importante ressaltar que, em um estudo de simulação de produção de biodiesel, um

erro no valor de T_b implicará na previsão errônea para outras propriedades, como por exemplo, as propriedades críticas. Este fato leva a resultados errados quando as propriedades, tais como, viscosidade e densidade, forem calculadas usando equações e correlações incorporadas em simuladores comerciais.

3.1.2. *Propriedades críticas (P_c , V_c , T_c e Z_c)*

As propriedades críticas foram estimadas para os TGs, DGs e MGs para os métodos de AMBROSE, JOBACK, GANI e LYDERSEN.

É importante mencionar que foram encontrados apenas dados a temperatura crítica de alguns AGs (NIST, 2015). Não estavam disponíveis valores para os TGs, DGs, MGs e poucos dados para os ésteres metílicos e etílicos (apenas para o C10:0 e C12:0). No entanto, foram considerados suficientes para apontar o método mais preciso.

As médias dos desvios relativos (MDR) obtidas para as temperaturas críticas previstas para os AGs, ésteres metílicos e etílicos comparadas aos dados experimentais podem ser observadas na Figura 9.

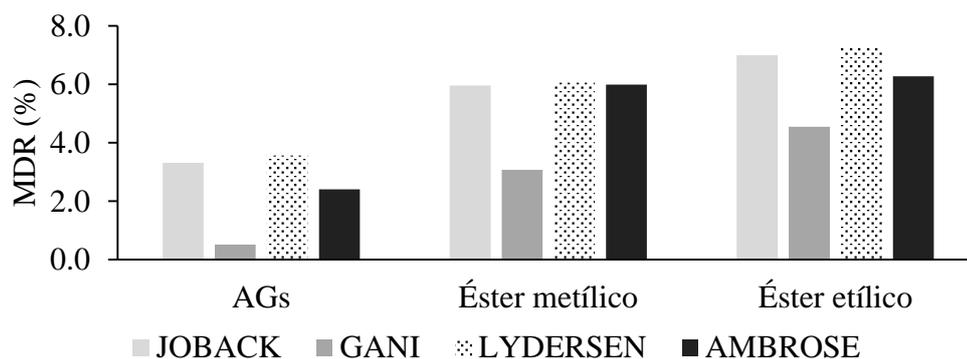


Figura 9 - Desvios relativos entre os métodos de JOBACK, GANI, LYDERSEN e AMBROSE para a temperatura crítica para os ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos.

Nota-se, a partir da análise da Figura 9, que o método de GANI apresentou média dos desvios relativos menores, tanto para os ácidos graxos como para os ésteres metílicos e etílicos (MDR=0,52%; 3,07% e 4,55%). Acrescido a isso, esse método é o único dentre os avaliados que necessita, como entrada, apenas a estrutura molecular (ASPEN TECH, 2014). Assim, esta metodologia foi escolhida para a predição das propriedades críticas dos componentes dos óleos vegetais e dos respectivos ésteres metílicos e etílicos.

Sales-Cruz *et al.* (2010) estimaram propriedades críticas para vários compostos, envolvidos na produção de biodiesel. Foram analisados ácidos graxos, triacilgliceróis e ésteres metílicos. Os autores compararam os dados obtidos com dados experimentais e, apontaram GANI como o método mais preciso, diante dos outros dois estudados, Joback-Reid (1987) e

Marrero-Gani (2001).

As propriedades críticas foram estimadas através dos métodos de Ambrose *et al.* (1980) e Joback e Reid (1987) por An *et al.* (2013). Segundo os autores, nestes dois métodos a estimativa da temperatura crítica é dependente da temperatura normal de ebulição. Portanto, a temperatura crítica também foi avaliada pelos autores pelo método de Fedors (1974), em que a temperatura crítica independe da temperatura normal de ebulição. Segundo os autores, o método Joback apresentou os menores desvios para o volume crítico e o método de Ambrose apresentou os menores desvios em relação aos dados disponíveis no banco de dados DIPPR (2015) para temperatura e pressão críticas.

Anand *et al.* (2011) avaliaram a temperatura crítica pelos os métodos de Fedors (1979 e 1982), Joback e Reid (1994) e, Klincewicz e Lydersen (REID *et al.*, 1987). Comparando os resultados com valores preditos no banco de dados NIST, os autores selecionaram os grupos de Lydersen e Joback e ressaltam o sucesso destes métodos por considerarem o valor experimental da temperatura normal de ebulição na predição da temperatura crítica.

3.1.3. Fator acêntrico (ω)

Os dados estimados pela regra de Pitzer (1955) e Kesler-Lee (1976) apresentaram resultados semelhantes, conforme pode ser visualizado na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados estimados do fator acêntrico para trilinoleína (LLL), dilinoleína (LL) e monolinoleína (L)

<i>Componentes</i>	<i>Pitzer</i>	<i>Kesler-Lee</i>
LLL	-0,6524	-0,6343
LL	-0,3183	-0,3183
L	1,0146	1,0692

Neste trabalho, adotou-se a regra de Pitzer para a determinação dos fatores acêntricos de todos os compostos, por ser o método mais utilizado segundo Reid *et al.* (1987).

3.1.4. Entalpia de formação e energia de Gibbs no estado padrão (H_f^0 e G_f^0)

Inicialmente, os dados da entalpia de formação foram avaliados para o TG (trioleína-OOO), DG (dioleína-OO) e MG (monoleína-O) em comparação com dados disponíveis na literatura (DIPPR, 2015; Vatani *et al.*, 2007).

A Tabela 7 mostra os desvios absolutos obtidos para cada método utilizado na estimativa desta propriedade. Nota-se que, os métodos avaliados apresentaram desvios médios relativos abaixo de 3%. A menor MDR foi observada quando GANI (0,75%) foi utilizado, seguido de JOBACK (0,95%). Entretanto, o método de GANI exige como entrada a temperatura normal

de ebulição. Assim para evitar o erro associado a uma medida previamente estimada, o método escolhido neste trabalho foi JOBACK. Este exige como entrada apenas a estrutura molecular dos compostos. Da mesma forma que a entalpia de formação, as energias de Gibbs foram calculadas por JOBACK para os TGs, DGs e MGs.

Tabela 7 – Desvios absolutos e média dos desvios relativos (MDR) da energia padrão de formação de TG, DG e MG comparados a dados da literatura.

<i>Componentes</i>	DIPPR 801(kJ/mol)	<i>Desvios absolutos (kJ/mol)</i>		
		JOBACK	GANI	BENSON
<i>OOO</i>	-2161	14,415	1,078	35,053
<i>OO</i>	-1670	14,844	16,090	44,916
<i>O</i>	-1175	15,345	14,681	45,660
	MDR(%)	0,954	0,754	2,733

Para os AGs e ésteres, foram obtidos na literatura apenas dados da entalpia de formação do ácido esteárico, éster metil oleato e éster etil oleato. A Tabela 8 mostra os desvios absolutos (DA) e média dos desvios relativos (MDR) para esses compostos nos métodos avaliados.

Tabela 8 – Desvios absolutos e média dos desvios relativos (MDR) da energia padrão de formação do ácido esteárico, éster metil e etil oleato comparados a dados da literatura.

<i>Componentes</i>	Experimental (kJ/mol)¹	<i>Desvios absolutos (kJ/mol)</i>		
		JOBACK	GANI	BENSON
Ácido esteárico	-884,7	119,58	121,14	389,22
Metil oleato	-734,5	90,87	120,62	252,13
Etil oleato	-775,8	111,53	141,16	273,5
	MDR(%)	13,42	16,10	37,86

¹NIST, 2015

Para esses compostos o método que apresentou menor MDR foi JOBACK (13,42%), seguido de GANI (16,10%) e BENSON (37,86%). Portanto, o primeiro método foi escolhido para prever a energia de formação para os ácidos graxos e ésteres.

Para a energia de Gibbs o método escolhido para os ácidos graxos e ésteres foi BENSON (Reid *et al.*,1987). Segundo Aspen Plus (2012), este é mais preciso na estimativa dessa propriedade em comparação com os métodos de GANI e JOBACK, por considerar os efeitos dos átomos vizinhos nos cálculos.

3.1.5. Pressão de vapor (P_{VAP})

A pressão de vapor foi, inicialmente, avaliada para TGs simples pelo método de contribuição de grupos (CERIANI *et al.*; 2013) e método baseado em fragmentos (ZONG *et*

al., 2010a; Zong *et al.*, 2010b). A Figura 10 compara os dados estimados da P_{vap} comparados a dados experimentais para a triestearina (SSS) e tripalmitica (PPP), obtidos em Perry *et al.* (1949).

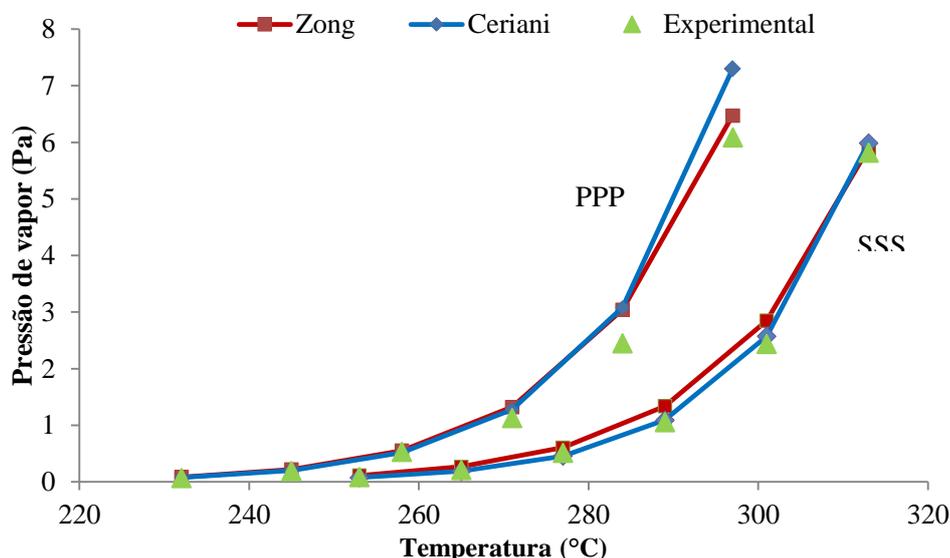


Figura 10 - Dados experimentais e estimados de pressão de vapor (Pa) para os métodos estudados para tripalmitina (PPP) e triestearina (SSS).

Os métodos de Ceriani *et al.* (2013) e Zong *et al.* (2010^a e 2010^b) mostraram previsões similares para os TGs conforme mostrado na Figura 10. Na Tabela 9 são apresentadas as médias dos desvios das pressões de vapor estimadas no intervalo de temperatura de 230 a 313°C para os triacilgliceróis simples tripalmitina (PPP) e triestearina (SSS).

Tabela 9 – Média dos desvios relativos (MDR) das pressões de vapor de triacilgliceróis

<i>Componentes</i>	MDR (%)	
	ZONG	CERIANI
<i>PPP</i>	15,01	6,63
<i>SSS</i>	20,04	19,58
MDR_{total}	17,52	13,11

Pela análise das MDRs, o método de Ceriani *et al.* (2013) apresentou maior precisão, ou seja, menores MDRs, então, é apontado para a estimativa da pressão de vapor para os TGs.

Além disso, segundo Ceriani *et al.* (2013), o método proposto é capaz de representar qualquer número de compostos graxos e hidrocarbonetos com o menor número de parâmetros e pode-se extrapolar a temperatura (ponto crítico), ao descrever corretamente as pressões de vapor e calores de vaporização.

O método de Ceriani *et al.* (2013) também foi verificado para os ésteres metílicos através de dados experimentais de Rose e Supina (1961). Benziane *et al.* (2011) e Silva *et al.*

(2011) avaliaram o método para os ésteres etílicos. Os desvios médios obtidos por estes autores foram de 10,98% para os ésteres metílicos. No entanto, para os ésteres etílicos o desvio médio encontrado por esses autores foi 13,41%. Neste trabalho, as médias dos desvios relativos (MDR) encontradas foram iguais a 10,90% para os ésteres metílicos e 25% para os ésteres etílicos. Portanto, neste trabalho, o método de Ceriani *et al.* (2013) foi escolhido para calcular a p_{vap} dos ésteres.

3.1.6. Entalpia de vaporização (H_{VAP})

A Tabela 10 mostra os valores estimados para o calor de vaporização comparados a dados obtidos no banco de dados NIST (2015).

Tabela 10 - Desvios relativos (DR) e média dos desvios relativos (MDR) da entalpia de vaporização

Componentes	Intervalo de temperatura (°C)	Experimental (kJ/mol) ¹	DR (%)		
			Ceriani (2013)	Pitzer (1995)	Basarova (1995)
SSS	247-314	164,63	13,84	27,74	2,89
PPP	232-300	158,53	6,27	23,36	2,47
		MDR(%)	10,05	25,55	2,68

Pela análise da Tabela 10, a menor MDR foi observada para o método de Basarova (MDR=2,68%), seguido por Ceriani (MDR=10,05%) e Pitzer (MDR=25,55%). Vale ressaltar que, para os métodos de Pitzer (1995) e Basarova e Svoboda (1995), é necessário informar as temperaturas e pressões críticas, e os fatores acêntricos dos TGs. Assim, estes métodos tornam-se menos convenientes de serem utilizados, uma vez que são necessários usar dados estimados previamente, ou seja, pode provocar erros cumulativos.

Su *et al.* (2011) indicaram o método de Basarova e Svoboda (1995) para prever valores da entalpia de vaporização quando se utilizou o método de Ceriani e Meirelles (2004). Por sua vez, Ceriani *et al.* (2013) corrigiram as limitações de temperatura do método anteriormente proposto (CERIANI e MEIRELLES, 2004). Então, o método adotado neste trabalho para prever a ΔH_{vap} dos TGs, DGs, MGs, ésteres metílicos e etílicos foi Ceriani *et al.* (2013).

3.1.7. Densidade (ρ)

A Tabela 11 compara as previsões de densidades por Halvrosen *et al.* (1993), Zong *et al.* (2010a e 2010b) e Ihmels Gmehling (2003) a dados experimentais de TGs simples (EITEMAN e GOODRUM, 1994; PHILLIPS e MATTAMAL, 1978 e SUM *et al.*, 2003).

Tabela 11 – Média dos desvios relativos (MDR) das densidades estimadas para TGs simples

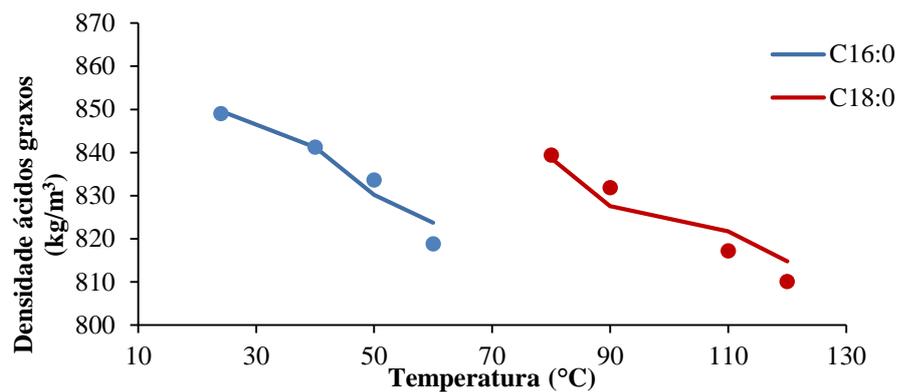
<i>Componentes</i>	<i>MDR (%)</i>		
	HALVROSEN	ZONG	IHMELS
PPP	0,3	0,2	1,1
SSS	3,6	4,0	2,7
OOO	2,8	2,1	1,5
LLL	1,2	0,1	1,4

Todos os três métodos avaliados garantem uma precisão ao prever a densidade para os TGs no intervalo de temperatura de 80°C a 100°C. As médias dos desvios encontrados foram baixas, não ultrapassando 4,0%.

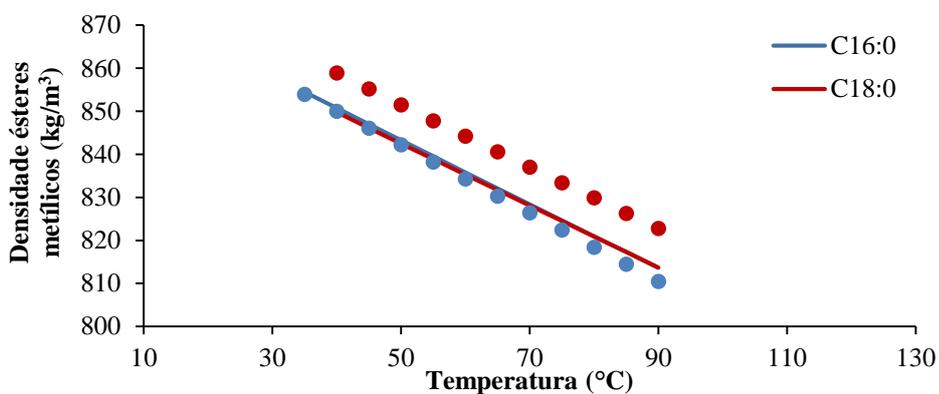
O método de Halvorsen *et al.* (1993) não possui fatores de correção adequados para os DGs e MGs da equação Rackett para estimar a densidade de óleos vegetais. Além disso, o método de contribuição de grupos de Ihmels e Gmehling (2003) não é particularmente concebido para previsões de densidade de compostos lipídicos. Ou seja, não há um grupo específico para descrever a porção de glicerol em TGs, DGs, MGs e óleos. Por isso, grupos CH_2 , CH , CH_2OH , e CHOH devem ser utilizados como substitutos ao descrever a porção do glicerol. Para melhorar a precisão do método, deve-se desenvolver os dados para o grupo glicerol.

Considerando que o método de Zong *et al.* (2010a e 2010b) é baseado em fragmentos, geralmente, mais preciso que os métodos de contribuição de grupos, e ainda, calculando a $\text{MDR}_{\text{total}}$ para os métodos avaliados, a ordem crescente observada das MDRs totais das densidades é ZONG (1,6%) < IHMELS (1,7%) < HALVROSEN (2,0%). Contudo, o método de ZONG foi escolhido para prever as densidades de TGs, DGs e MGs

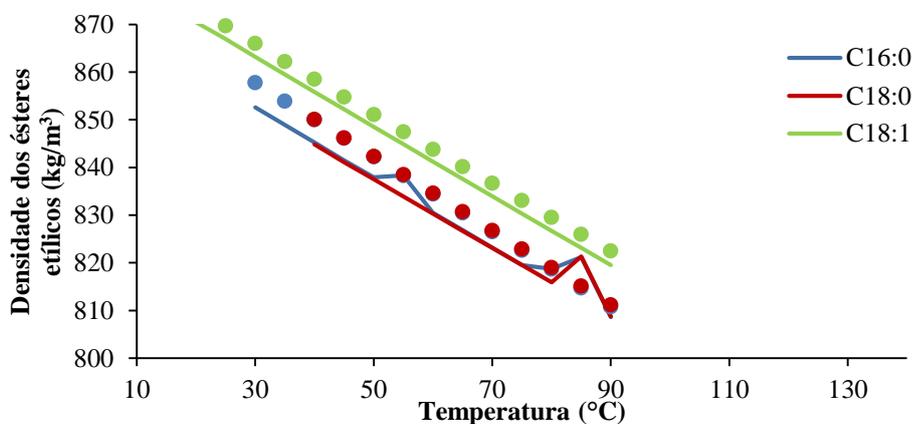
A Figura 11 ilustra a boa concordância do método de Ihmels e Gmehling (2003) para o cálculo da densidade dos ácidos graxos, éteres metílicos e etílicos. Para essa comparação foram utilizados dados experimentais de Nouredini *et al.* (1992) e Pratas *et al.* (2010). Nesta, as linhas contínuas são dados estimados e os pontos são valores experimentais, cores iguais significam o mesmo ácido graxo.



(a)



(b)



(c)

Figura 11 - Densidades (kg/m^3) estimadas em função da temperatura de (a) ácidos graxos (b) ésteres metílicos e (c) ésteres etílicos, comparados a dados experimentais. As linhas contínuas representam os dados estimados e os pontos valores experimentais obtidos da literatura.

As MDRs (%) obtidas para os ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos (0,30; 0,53; 0,42, respectivamente) para o método de Ihmels e Gmehling (2003) foram baixas, não excedendo 1%. Mostrando que o método é preciso ao estimar a densidade para estes compostos.

3.1.8. Capacidade calorífica (c_p)

Os desvios das capacidades caloríficas estimadas comparados a dados experimentais de Philips e Mattamal (1976) e Morad *et al.* (2000) podem ser vistos na Tabela 12. Os dados foram estimados no intervalo de temperatura de 60-180°C.

Tabela 12 – Média dos desvios relativos (MDR) das capacidades caloríficas estimadas para TGs simples

Componentes	MDR (%)		
	MORAD	ZONG	CERIANI
PPP	2,74	1,24	2,21
SSS	1,10	1,24	1,33
OOO	0,68	0,15	6,25
MDR_{total} (%)	1,51	0,88	3,26

Os resultados obtidos, conforme apresentado na Tabela 12, mostraram que o método Zong *et al.* (2010a) têm maior precisão que de Ceriani *et al.* (2009) e Morad *et al.* (2000). Neste caso específico, a média dos desvios relativos totais para o método de ZONG foi menor 0,88%, enquanto que para o método Ceriani *et al.* (2009) e Morad *et al.* (2000) essas foram de 3,26% e 1,51%, respectivamente. Ressalta-se que o método de Morad *et al.* (2000) é aplicável somente aos TGs.

Neste trabalho adotou-se a metodologia proposta por Zong *et al.* (2010a) para os cálculos desta propriedade para os TGs, DGs e MGs.

3.1.9. Estimativa das propriedades termodinâmicas dos ésteres metílicos e etílicos

3.1.10. Viscosidade

As estimativas das viscosidades foram calculadas no intervalo de temperatura de 5 a 90°C. A Tabela 13 mostra as médias dos desvios relativos (MDRs) e a Figura 12 aponta os desvios relativos (DR) obtidos entre os valores experimentais e estimados.

Tabela 13 - Média dos desvios relativos (MDR) das viscosidades para os ésteres metílicos

Ésteres metílicos	MDR (%)		
	ALLEN	SU	CERIANI
C16:0	86,80	98,48	4,93
C18:0	79,82	72,07	2,38
C18:1	60,04	63,59	11,75
C18:2	51,71	46,92	16,74
MDR_{total}(%)	69,59	70,27	8,95

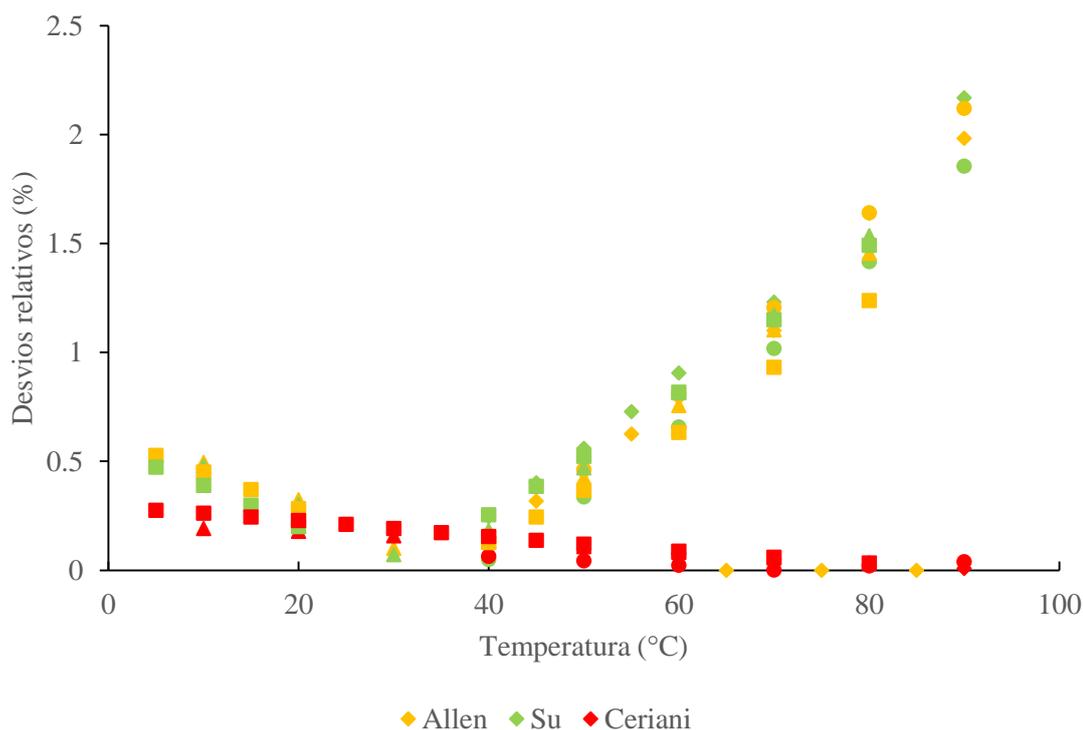


Figura 12 – Desvios relativos (%) das viscosidades estimadas para os ésteres metílicos (◆ C16:0, ● C18:0, ▲ C18:1, ■ C18:2). Pontos na cor laranja foram obtidos pelo método de Allen *et al.* (1999), em verde por Su *et al.* (2011) e vermelho por Ceriani *et al.* (2007).

Pode ser observado tanto pela Figura 12 quanto para a Tabela 13, que os métodos Allen *et al.* (1999) e Su *et al.* (2011) apresentaram elevados desvios, principalmente em temperaturas maiores que 50°C. Também se verifica que foi conseguida uma boa representação de viscosidade de compostos graxos pelo método proposto por Ceriani *et al.* (2011), $MDR_{total}=8,95\%$.

Desta forma, o método adotado neste trabalho para a estimativa das viscosidades tanto para os ésteres metílicos e etílicos foi Ceriani *et al.* (2011).

3.1.11. Número de cetano

A Tabela 14 mostra as previsões do número de cetano para os três métodos discutidos neste trabalho. Para determinar a média dos dados experimentais foram utilizados os trabalhos de Freedman e Bagby (1990), Knothe (2005), McCormick *et al.* (2001) e Knothe *et al.* (1997).

Conforme pode ser observado na Tabela 14, os métodos avaliados estimaram o número de cetano com boa aproximação, apontado pelos baixos desvios relativos e MDRs obtidos (< 11%). Vale ressaltar que a metodologia proposta por Clements (1996) possui a restrição de considerar apenas alguns ésteres metílicos, ignorando o restante. Um exemplo negligenciado é o éster proveniente do ácido palmitoleico (C16:1).

Tabela 14 - Desvios relativos e média dos desvios relativos dos números de cetano para os ésteres metílicos em comparação com a média de dados experimentais

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Média de dados experimentais</i>	<i>Desvios Relativos (%)</i>		
		Clements (1996)	Gopinath et al. (2009)	Chang e Liu (2010)
C16:0	74,40	0,54	0,94	10,20
C18:0	81,25	7,69	1,66	8,10
C18:1	56,77	3,11	8,57	3,47
C18:3	35,15	6,12	2,42	21,76
	MDR (%)	4,36	3,40	10,88

Além disso, de maneira similar ao observado por Graboski e McCormick (1998), neste trabalho foi possível identificar que o número de cetano para os ésteres aumenta com o tamanho da cadeia e reduz com a quantidade de insaturações.

Como o método de Gopinath *et al.* (2009) apresentou a menor média dos desvios relativos (MDR=3,40%) perante os outros avaliados, este foi adotado para o cálculo dos números de cetano para os ésteres metílicos e etílicos.

3.1.12. Ponto de fulgor

Os desvios relativos dos pontos de fulgor estimados são apresentados na Tabela 15. Para esta análise foram utilizados dados experimentais de Rey *et al.* (1993) e Kimura *et al.* (2010).

Tabela 15 – Desvios relativos dos pontos de fulgor (K) estimados para os ésteres metílicos

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Dados experimentais</i>	<i>DR (%)</i>	
		SU	STEFANIS
C14:0	423,7	17,3	2,9
C16:0	433,8	8,4	0,1
C18:0	427,1	5,1	5,9
	MDR (%)	10,3	3,0

Por apresentar a média dos desvios relativos mais baixas (MDR=3,0%), este trabalho, adotou a metodologia de Steanis *et al.* (2011) para a determinação do ponto de fulgor dos ésteres metílicos e etílicos.

3.1.13. Ponto de névoa (CP), Ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento de filtro (CFPP)

Estas propriedades dos biocombustíveis são de grande importância para avaliar sua aplicabilidade em regiões de clima frio. Como não foram encontrados dados experimentais para todos os ésteres metílicos e etílicos para as propriedades de escoamento a frio, CP, PP e CFPP. A determinação do método preditivo mais preciso foi feita pela análise dos ésteres metílicos saturados para a propriedade CP, a qual obteve-se dados experimentais de Knothe *et al.* (2005).

A Tabela 16 mostra os desvios relativos e as médias dos desvios relativos obtidos para os ésteres metílicos para o ponto de névoa.

Tabela 16 – Desvios relativos e média dos desvios relativos para o ponto de névoa de ésteres metílicos

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Dados experimentais (K)</i>	<i>DR (%)</i>	
		SARIN	SU
C14:0	295,15	10,02	6,89
C16:0	302,65	6,20	1,86
C18:0	311,85	3,07	10,49
	MDR (%)	6,43	6,41

O método de Su *et al.* (2011) foi escolhido para os cálculos dessas propriedades dos ésteres metílicos e etílicos, por apresentar a menor MDR e por basear no tamanho da cadeia carbônica e número de duplas ligações, gerando resultados mais precisos. Segundo Su *et al.* (2011), quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas, mais altos são os valores destas propriedades.

3.2. Caracterização dos óleos

O óleo da polpa da macaúba foi caracterizado pela sua composição de duas maneiras, conforme citado no item 2.2 deste capítulo.

Abordagem 1

(A) Análise por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)

Os resultados da análise cromatográfica podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição do óleo da polpa da Macaúba em TGs obtido por CGAR

<i>Amostra</i>	<i>Óleo de polpa de macaúba</i>		
Triacilglicerol	Rep. 1	Rep. 2	Exemplos de TGs possíveis
C48	0,77924	0,80121	PPP
C50	9,96296	9,79972	PPS, PPO, PPL, PPLn
C52	42,1804	41,928	SSP
C54	47,077	47,471	SSS, OOO, LLL
Não há diferenciação entre C18:0, C18:1 e C18:2			

Como nesta técnica foi utilizada uma coluna capilar não polarizada, a análise é qualitativa e simplificada, pois os TGs são separados em grupos tendo o mesmo número de átomos de carbono, não sendo possível a determinação das insaturações.

Uma separação mais refinada dos TGs ocorre quando se é utilizada uma coluna polarizada na análise cromatográfica. Assim, em uma coluna polarizada, a separação de TGs, tais como POO e PLS, que são TGs com o mesmo número de carbonos e grau de insaturação,

mas com polaridade diferente, pode ser alcançada. Segundo Filho *et al.* (1995) em ambas as colunas, não polares e polarizadas, não há discriminação entre triacilglicerídeos isoméricos como POO e OPO.

(B) Análise Computacional

Na Tabela 18 são mostradas as proporções dos triacilgliceróis através da composição dos ácidos graxos obtidos do programa computacional criado neste trabalho conforme metodologia citada por Filho *et al.* (1995).

Tabela 18 - Caracterização estimada do óleo da polpa da macaúba em TGs

<i>Grupos</i>	<i>TGs</i>	<i>%m/m</i>	<i>Grupos</i>	<i>TGs</i>	<i>%m/m</i>
C50:1	POP	8,0	C52:4	PLnO	4,0
C50:1	PPoS	2,0	C54:2	SOO	4,0
C52:2	POO	28,0	C54:3	OOO	26,0
C52:3	OPoS	4,0	C54:4	OOL	14,0
C52:3	PLO	2,0	C54:5	OLL	2,0
C52:4	LOP _o	6,0			

A identificação dos triacilgliceróis por grupos com diferentes números de átomos de carbono e por diferentes combinações de ácidos graxos saturados e insaturados foram feitas comparando os dados percentuais obtidos da CGAR com os fornecidos pelo programa criado no computador. Os dados na Tabela 19 mostram que as proporções de cada componente calculada pelo computador (PC), são próximas da obtida média por análise cromatográfica (CGAR).

Tabela 19 - Composição do óleo da polpa da macaúba em triacilgliceróis por CGAR e pelo uso de um programa elaborado no computador (PC)

<i>Número de Carbonos</i>	<i>Porcentagem da composição</i>	
	PC	CGAR
C48	0,00	0,79
C50	10,00	9,88
C52	44,00	42,05
C54	46,00	47,27

Portanto, a lista dos triacilgliceróis apresentada na Tabela 18, obtida pelo programa de computador, é usada como composição do óleo da polpa da macaúba para o presente trabalho. Isso porque a abordagem em triacilgliceróis mistos aproxima-se mais da realidade, além dos resultados da análise cromatográfica mostrarem que o programa utilizado para a distribuição dos TGs mistos atende aos dados obtidos experimentalmente.

3.2.1. Seleção do método de caracterização do óleo

Por não ter sido encontrada a composição em TGs do óleo da polpa da macaúba, duas metodologias foram avaliadas. A escolha do método de caracterização adequado é importante na previsão das propriedades termofísicas. Alguns critérios a serem considerados na adoção do método são: a facilidade de uso, caracterização rigorosa, e previsões satisfatórias. A Tabela 18 e Tabela 5 mostraram a composição do óleo da macaúba em termos de TGs e ácidos graxos, respectivamente.

Foram realizadas previsões de algumas propriedades para comparar as duas abordagens para caracterização do óleo. A Tabela 20 mostra previsões da densidade e capacidade calorífica do óleo da polpa da macaúba para a abordagem em TGs mistos e em ácidos graxos.

Tabela 20 - Médias dos desvios relativos (MDR) das densidades e capacidades caloríficas pelas duas abordagens de caracterização do óleo da polpa da macaúba

<i>Propriedades</i>	<i>MDR (%)</i>		
	<i>Método</i>	<i>TG-Mistos</i>	<i>Ácidos graxos</i>
Densidade	Halvorsen <i>et al.</i> (1993)	0,17	0,16
	Zong <i>et al.</i> (2010a)	0,97	ND
	Ihmels <i>et al.</i> (2003)	1,79	1,83
Capacidade calorífica	Morad <i>et al.</i> (2000)	2,17	2,50
	Zong <i>et al.</i> (2010a)	2,20	ND
	Ceriani <i>et al.</i> (2009)	0,56	0,47

Pela análise da Tabela 20, pode-se observar que as duas abordagens tiveram estimativas semelhantes, com média dos desvios relativos pequenas. No entanto, recomenda-se a utilização da caracterização dos óleos em TGs mistos, por ser mais próxima ao real, principalmente para os próximos capítulos em que reações químicas serão avaliadas.

3.3. Propriedades dos óleos vegetais

Sabe-se que o óleo vegetal é uma mistura de vários TGs, DGs, MGs e AGs livres. Adotou-se, neste trabalho, que os óleos vegetais eram compostos apenas de TGs e DGs. Para a determinação das propriedades dos óleos vegetais foram utilizadas suas composições apresentadas na Tabela 4 e Tabela 18, e as propriedades preditas dos compostos presentes na mistura, utilizando a regra de mistura ideal (Equação 44).

Os métodos adotados para prever as propriedades termofísicas dos TGs, DGs e DGs encontram-se resumidos na Tabela 21.

Tabela 21 - Métodos adotados para prever as propriedades termofísicas dos óleos TGs, DGs e MGs

<i>Propriedades</i>	<i>Métodos</i>
T_b	Zong <i>et al.</i> (2010a e 2010b)
T_c , P_c e V_c	Constantinou e Gani (1994)
Fator acêntrico (ω)	Pitzer (1995)
Entalpia de formação (H_{f0})	Joback e Reid (1987)
Energia de Gibbs (G_{f0})	Joback e Reid (1987)
P_{VAP}	Ceriani <i>et al.</i> (2013)
H_{vap}	Ceriani <i>et al.</i> (2013)
ρ	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010 ^b)
c_p^L	Zong <i>et al.</i> (2010 ^a e 2010 ^b)

Então, as propriedades estimadas para os óleos vegetais foram comparadas com dados experimentais disponíveis na literatura. A representação das propriedades termofísicas dependentes da temperatura, tais como entalpia de vaporização (H_{vap}), capacidade calorífica (c_p^L), densidade (ρ) e pressão de vapor (p_{vap}) é mostrada na Figura 13(a), Figura 13(b), Figura 13(c) e Figura 13(d), respectivamente.

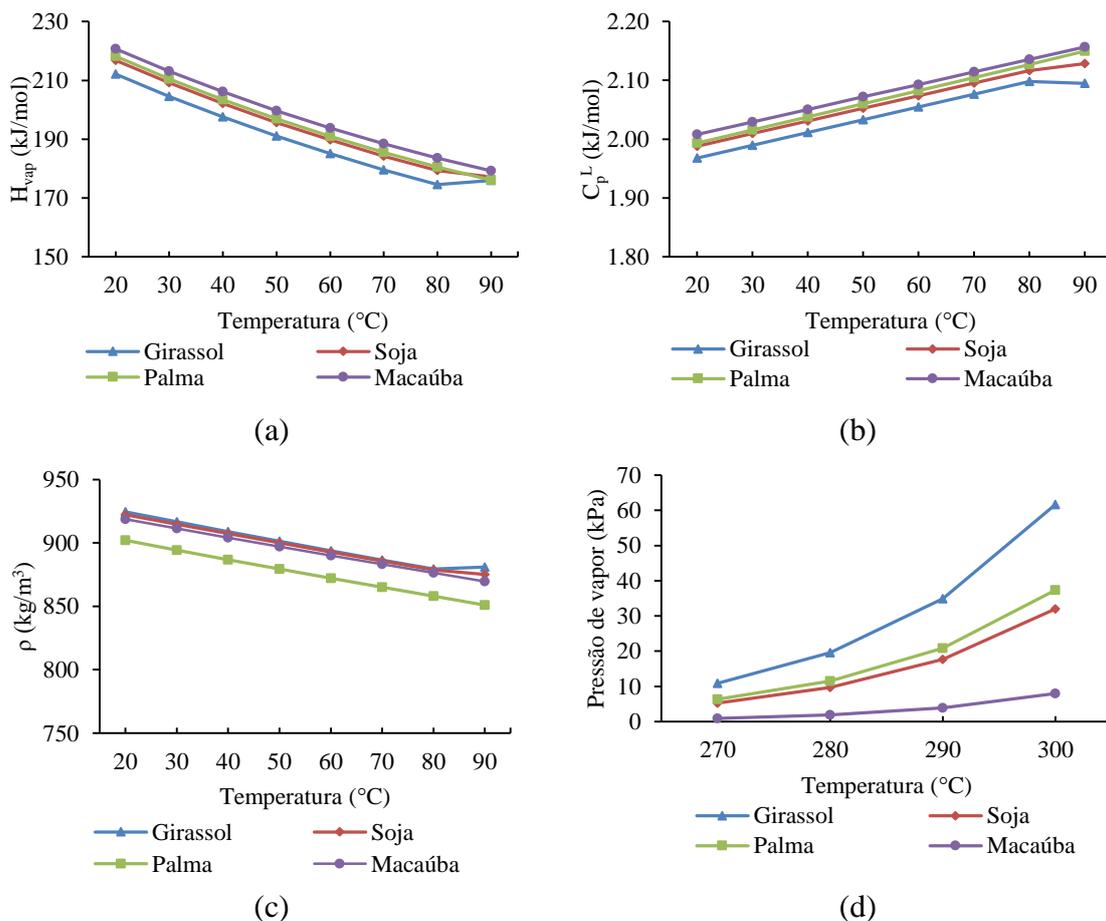


Figura 13 - Propriedades termofísicas dependentes da temperatura (a) Entalpia de vaporização (b) Capacidade calorífica (c) Densidade e (d) Pressão de vapor estimadas para o óleo de girassol (\blacktriangle), palma (\blacksquare), soja (\blacklozenge) e polpa de macaúba (\bullet).

Pela análise da Figura 13 (a), observa-se que a entalpia de vaporização dos óleos vegetais diminui com o aumento da temperatura. Hammond *et al.* (2005) determinaram o calor de vaporização para o óleo de soja, $H_{\text{vap}}=184,9$ kJ/mol. O valor predito para o óleo de soja, neste trabalho, foi no intervalo de 216 a 174 kJ/mol, mostrando que há concordância do dado predito com o experimental.

Pela análise da Figura 13 (b), pode-se observar que as capacidades caloríficas dos óleos vegetais analisados aumentaram linearmente com o aumento da temperatura desde 20 a 80°C. Comportamento semelhante foi observado por Fasina e Colley (2008).

Ceriani *et al.* (2008) determinaram a densidade e a viscosidade para diferentes óleos vegetais (babaçu, buriti, castanha do Pará, macadâmia e semente de uva). As densidades encontradas foram de 912 a 876 kg/m³, no intervalo de temperatura de 20-70°C. Strecker *et al.* (1996) determinaram a densidade do óleo de palma, $\rho=888$ kg/m³ a 50°C, próximo ao valor encontrado neste trabalho (880 kg/m³). Para o óleo de girassol, esses autores encontraram densidade no intervalo de 880 a 945 kg/m³ na faixa de temperatura de -20 a 80°C. Valores similares foram encontrados neste trabalho, conforme é apresentado na Figura 13 (c).

Rodrigues (2007) determinou para o óleo da polpa da macaúba densidades no intervalo de 918,5 a 925,3 kg/m³, mostrando novamente que as estimativas calculadas, neste trabalho, atingiram boa precisão.

Murata *et al.* (1993) mediram a pressão de vapor de vários óleos vegetais. Os autores encontraram pressões de vapor para o óleo de soja no intervalo de 2,6kPa a 73,5kPa variando a temperatura de 250-330°C. Neste trabalho foram observados valores similares, conforme pode ser visualizado na Figura 13 (d).

A Tabela 22 mostra o restante das propriedades termofísicas que foram estimadas para os diferentes óleos vegetais em estudo, as quais foram utilizadas como dados de entrada para as simulações dos capítulos posteriores.

Tabela 22 - Propriedades estimadas para o óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma pelos métodos adotados neste trabalho

<i>Propriedades</i>	<i>Girassol</i>	<i>Soja</i>	<i>Palma</i>	<i>Macaúba</i>
T_b (K)	583,34	662,40	615,54	739,08
T_C (K)	836,34	950,30	879,71	1051,57
P_C (N/m ²)	2,95E+05	3,36E+05	3,17E+05	3,86E+05
V_C (m ³ /kmol)	2,80	3,18	2,91	3,48
Z_C	0,04	0,05	0,03	0,03
H_f (J/kmol)	-1,40E+09	-1,76E+09	-1,84E+09	-2,09E+09
G_f (J/kmol)	-6,95E+07	-2,16E+08	-3,99E+08	-3,73E+08
ω	-0,59	-0,66	-0,62	-0,75

Enfim, os valores preditos neste trabalho encontram-se em faixas aceitáveis quando comparados com dados experimentais de óleos vegetais similares. A diferença na composição dos óleos, principalmente no número de insaturações, provocam alterações nas propriedades termodinâmicas, conforme foi visto nas análises anteriores.

3.4. Propriedades dos ésteres metílicos e etílicos

Foram propostos diversos métodos para o cálculo de propriedades características dos biocombustíveis. Observou-se que os métodos de maior precisão foram os que correlacionavam apenas dois parâmetros, ou seja, o número de átomos de carbono e o número de duplas ligações. O resumo dos métodos adotados para prever as propriedades do biodiesel está apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 - Métodos adotados para prever as propriedades termofísicas dos ésteres metílicos e etílicos

<i>Propriedades</i>	<i>Métodos</i>
T_b	Constantinou e Gani (1994)
T_c, P_c e V_c	Constantinou e Gani (1994)
Fator acêntrico (ω)	Pitzer (1995)
Entalpia de formação (H_f^0)	Joback e Reid (1987)
Energia de Gibbs (G_f^0)	Benson (1987)
P_{VAP}	Ceriani <i>et al.</i> (2013)
H_{vap}	Ceriani <i>et al.</i> (2013)
ρ	Ihmels e Gmehling (2003)
Viscosidade (ν)	Ceriani <i>et al.</i> (2011)
Número de cetano (CN)	Gopinath e Nagarajan (2009)
Ponto de fulgor	Stefanis <i>et al.</i> (2004)
Ponto de Névoa, fluidez e entupimento de filtro	Su <i>et al.</i> (2011)

Para a verificação do método de predição de propriedades, os dados gerados para os diferentes biodieseis foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Vale ressaltar que, para isso foi considerado a conversão completa dos TGs, DGs, MGs e ácidos graxos em ésteres de mesma cadeia carbônica original. As propriedades estimadas para encontram-se na Tabela 24 e Tabela 25.

Tabela 24 - Propriedades estimadas para os ésteres metílicos correspondentes ao óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma, pelos métodos adotados neste trabalho

<i>Propriedade</i>	<i>Girassol</i>	<i>Soja</i>	<i>Palma</i>	<i>Macaúba</i>
T_b (K)	547,59	593,64	541,50	685,00
T_c (K)	703,99	763,10	697,87	880,85
P_c (N/m²)	1,02E+06	1,12E+06	1,08E+06	1,31E+06
V_c (m³/kmol)	1,00	1,08	0,97	1,24
Z_c	0,19	0,20	0,19	0,23
H_f (J/kmol)	-5,27E+08	-6,06E+08	-6,13E+08	-7,39E+08
G_f (J/kmol)	-5,54E+07	-9,09E+07	-1,46E+08	-1,42E+08

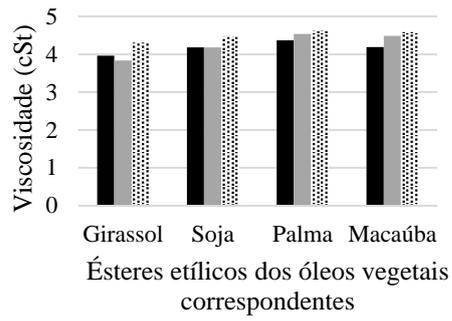
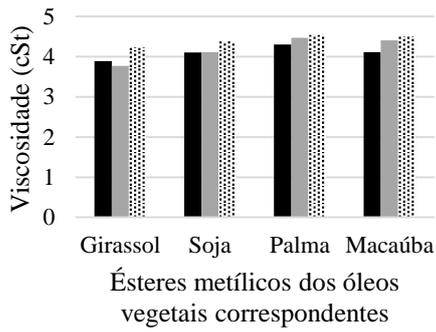
Tabela 25 – Propriedades estimadas para os ésteres etílicos correspondentes ao óleo da polpa da macaúba, soja, girassol e palma, pelos métodos adotados neste trabalho

<i>Propriedade</i>	<i>Girassol</i>	<i>Soja</i>	<i>Palma</i>	<i>Macaúba</i>
T_b (K)	556,52	603,38	550,79	696,35
T_c (K)	711,99	771,82	706,24	891,04
P_c (N/m²)	9,67E+05	1,06E+06	1,02E+06	1,24E+06
V_c (m³/kmol)	1,05	1,14	1,02	1,31
Z_c	0,18	0,20	0,18	0,23
H_f (J/kmol)	-5,46E+08	-6,27E+08	-6,32E+08	-7,63E+08
G_f (J/kmol)	-4,77E+07	-8,26E+07	-1,39E+08	-1,33E+08

Pela análise da Tabela 24 e Tabela 25, observa-se que os pontos normais de ebulição dos ésteres etílicos são maiores que os metílicos. Goodrum (2002) determinou experimentalmente a temperatura de ebulição dos ésteres metílicos e etílicos obtidos dos óleos de soja, canola, colza e gordura animal. Para os ésteres metílicos, esse autor, observou 620,80 K (óleo de soja) e 642,14 K (óleo de colza), no entanto para os ésteres etílicos encontrou-se 628,39 K (óleo de soja) e 635,39K (óleo de colza).

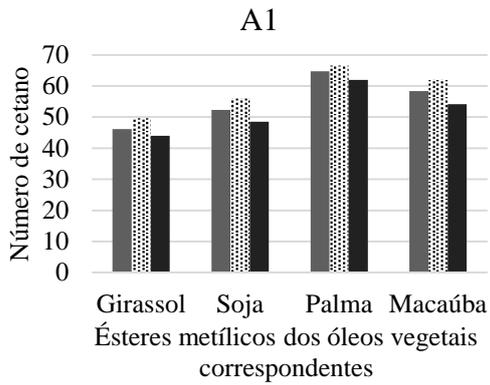
Yuan *et al.* (2003) determinaram as propriedades críticas para os ésteres metílicos do óleo de soja. A temperatura, pressão e volume críticos obtidos foram 785,7 K, 12,08 bar e 1,082 m³/kmol, respectivamente. Os desvios absolutos desses dados em comparação com os dados estimados neste trabalho são baixos (13,9 K; 0,88 bar e 0,02m³/kmol), mostrando a precisão dos métodos preditivos.

As principais propriedades de caracterização dos biodieseis segundo as normas regulamentais são mostradas na Figura 14. Os ésteres metílicos são apresentados na Figura 14 pela letra A e os ésteres etílicos pela B, seguida da numeração dependente da propriedade (1-viscosidade, 2-número de cetano, 3-ponto de fulgor, 4-ponto de névoa, 5-ponto de fluidez e 6-ponto de entupimento a frio).

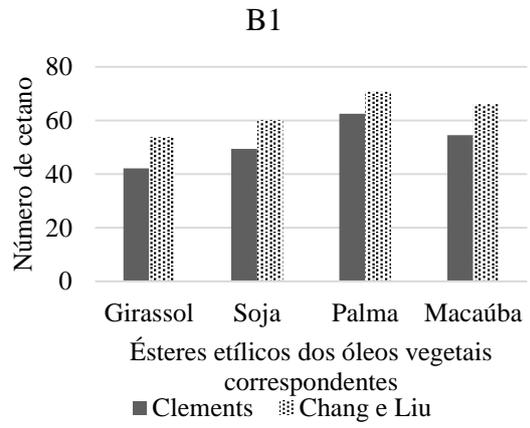


■ Allen et al. ■ Ceriani et al. ▨ Su et al.

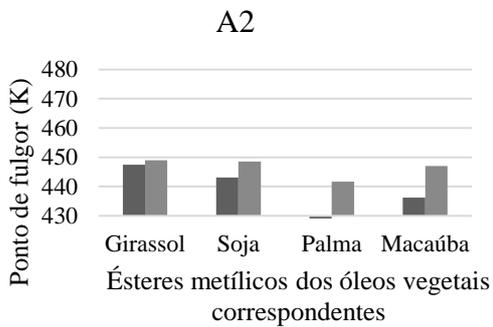
■ Allen et al. ■ Ceriani et al. ▨ Su et al.



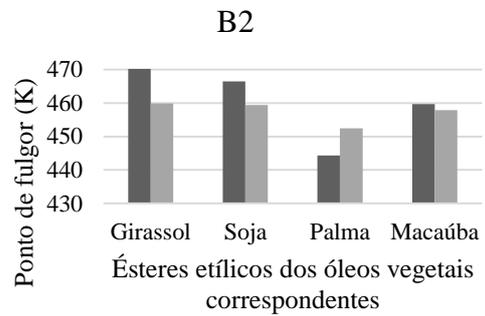
■ Clements ▨ Chang e Liu ■ Gopinath et al.



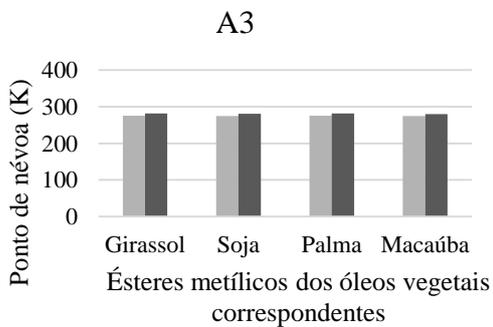
■ Clements ▨ Chang e Liu



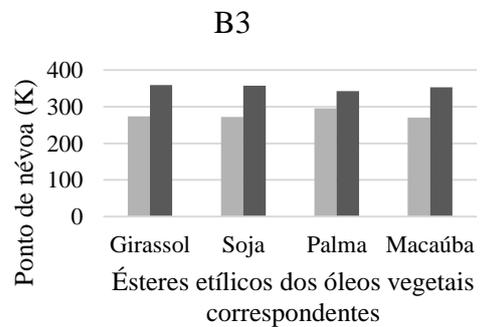
■ Su et al. ■ Stefanis



■ Su et al. ■ Stefanis



■ Sarin et al. ■ Su et al.



■ Sarin et al. ■ Su et al.

A4

B4

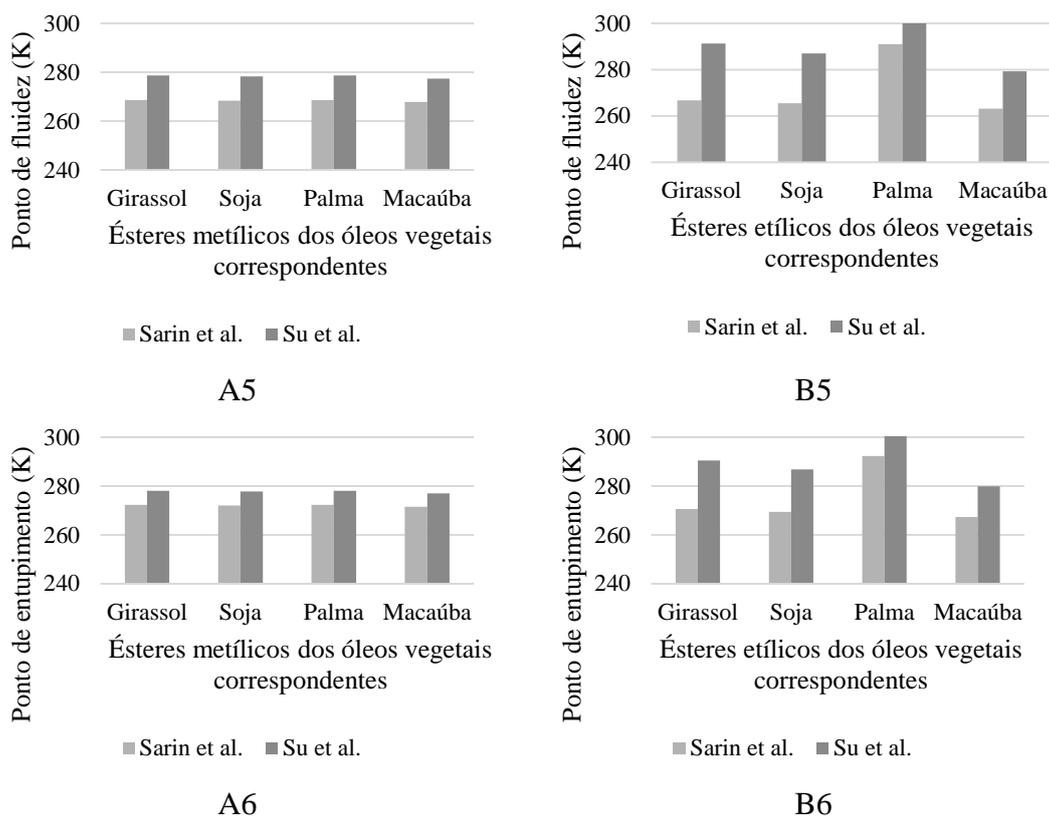


Figura 14- Propriedades estimadas para os ésteres metílicos (A) e etílicos (B) para os diferentes óleos estudados. 1-Viscosidade dinâmica (cSt), 2- Número de cetano, 3- Ponto de fulgor, 4-Ponto de Névoa (K), 5- Ponto de fluidez (K) e 6- Ponto de entupimento a frio (K).

Conforme Yuen *et al.*, (2005), os pontos de fluidez dos ésteres variam de 6 a 18°C (279 a 291K). O ponto de fluidez é definido como a temperatura mais baixa que o produto ainda pode ser vertida pela gravidade. Ésteres metílicos tem melhores propriedades de fluxo a frio, quando comparado com os ésteres etílicos, conforme pode ser observado pela Figura 14(A5) e Figura 14(B5).

O ponto de névoa geralmente foi maior que o ponto de fluidez do mesmo produto, variando de 268K a 359K (Figura 14(A4) e Figura 14(B4)). Os pontos de inflamação dos ésteres metílicos (Figura 14(A3)) foram maiores que 420 K, valor mais elevado que de combustíveis derivados do diesel mineral. Segundo Yuen *et al.* (2005), ésteres metílicos obtidos de óleo de palma exibem um ponto de inflamação entre 438 e 451K, enquanto o diesel mineral tem um ponto de inflamação menor que 80°C (353K). Rodrigues (2007) determinou o ponto de fulgor para os ésteres metílicos (139°C) e para os etílicos (146°C) do óleo da polpa da macaúba. Kouame (2011) determinou pontos de fulgor para o biodiesel obtido do óleo de pinhão manso de 393K *versus* 448,15K para o biodiesel de soja. Neste trabalho, o valor estimado para o ponto de fulgor do óleo de soja foi de 448,60K, que apresenta um desvio absoluto baixo (DA=0,45K), mostrando que o método preditivo adotado é preciso.

Knothe *et al.* (2005) determinaram que o número de cetano do biodiesel metílico de soja encontra-se no intervalo de 48,7 a 55,9. Neste trabalho obteve-se CN similar a esse dado experimental (48,5), conforme pode ser observado na Figura 14(A2). Os mesmos autores determinaram para o biodiesel etílico de palma CN=56. Comparados aos dados obtidos neste trabalho (Figura 14(B2)), obtém-se um desvio relativo de 11% para o biodiesel etílico da palma. Este desvio é relativamente pequeno, indicando que o método pode ser utilizado.

Cavalcante *et al.* (2010) determinaram o ponto de entupimento a frio (CFPP) do biodiesel proveniente do óleo de soja e palma, -2°C e 16°C , respectivamente. Neste trabalho, encontrou-se para esta propriedade para os ésteres metílicos do óleo de soja, girassol, palma e macaúba, valores entre 276 a 278K (Figura 14(A6)). Para os ésteres etílicos, os valores obtidos de CFPP foram maiores e encontram-se no intervalo de 280 a 305K (Figura 14(B6)).

Rodrigues (2007) determinou as viscosidades cinemáticas para o biodiesel metílico e etílico do óleo da polpa da macaúba, 4,525 cSt e 4,782 cSt, respectivamente. Neste trabalho, obteve-se 4,40 e 4,48 cSt, respectivamente, para os mesmos ésteres do óleo da polpa da macaúba (Figura 14(A1) e Figura 14(B1)).

Enfim, a predição das propriedades dos ésteres metílicos e etílicos pelos métodos de contribuição adotados apresentaram boa aproximação dos dados experimentais, sendo, então, comprovado que é uma técnica que pode ser utilizada para a obtenção de dados termofísicos.

4. Conclusão

Este capítulo mostrou que a modelagem de propriedades de TGs, DGs, MGs, ácidos graxos e ésteres está intimamente ligada à estimativa de parâmetros base, tais como temperatura normal de ebulição; temperatura, pressão e volume críticos e fator acêntrico. Além disso, mostrou-se que o uso de dados experimentais para validação do método deve ser realizado com cautela tendo em vista que a natureza de muitos dados disponíveis é predita.

Modelos de predição de propriedades como a contribuição de grupos e abordagem por fragmentos foram avaliados para determinar o ponto normal de ebulição, propriedades críticas, a pressão de vapor, densidade do líquido, capacidade calorífica, entalpia de vaporização e estimativa de viscosidade dinâmica aos ésteres metílicos e etílicos, ácidos graxos, triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis. Pôde-se chegar a valores similares aos experimentais das propriedades com a aplicação destes métodos.

Além disso, observou-se que as propriedades estão relacionadas com a composição dos óleos vegetais, ou seja, pela composição dos triacilgliceróis em relação a cadeia carbônica e número de duplas ligações dos ácidos graxos de formação.

A estimativa das propriedades termofísicas dos óleos vegetais é de suma importância quando se deseja avaliar processos de produção de biocombustíveis pela técnica de simulação. Isso porque, os dados experimentais dessas matérias primas são escassos na literatura. Portanto, é necessário um banco de dados com valores próximos ao real para que o uso de simuladores tenha previsões corretas. Assim, neste capítulo foi criado um banco de dados que será utilizado como parâmetros de entrada nos projetos de simulação dos próximos capítulos.

Capítulo 02. Simulação dos processos convencionais de obtenção de biocombustíveis

A produção de biodiesel, um biocombustível de primeira geração, tem sido fortemente desenvolvida como um substituto do diesel convencional. O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais por transesterificação e esterificação. Segundo dados da ANP, as matérias primas mais utilizadas são: o óleo de soja (com 85,37%), a gordura bovina (com 10,94%) e o óleo de algodão (com 1,59%) (ANP, 2015).

O biodiesel pode ser utilizado diretamente em motores diesel sem mudanças significativas, mas é normalmente misturado com frações do petróleo mineral. As principais vantagens do biodiesel são a capacidade de reduzir o impacto nas alterações climáticas (limitação das emissões de gases com efeito de estufa devido ao consumo de dióxido de carbono pelas plantas durante o crescimento), a capacidade de renovação, não-toxicidade, e a redução de monóxido de carbono, compostos de enxofre e emissão de partículas em suspensão, quando comparado com o diesel convencional.

Além disso, a adição de biodiesel em combustível para motores a diesel convencional, a níveis de 1-2% tem o efeito benéfico de restaurar a lubricidade perdida devido à restrição do teor de enxofre. O biodiesel tem desvantagem de emitir mais óxido de nitrogênio (NO_x) que o combustível convencional e está competindo com a produção de alimentos pelo uso da terra. Este último ponto suporta o recente desenvolvimento de biocombustíveis de segunda e terceira geração.

O biodiesel consiste em ésteres de alquil de ácidos graxos produzidos por transesterificação e esterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, sendo os mais comuns o metanol ou etanol.

Processos comerciais, bem como a maioria das pesquisas utilizam óleos vegetais comestíveis e metanol para produção de biodiesel e a reação acontece na presença de um catalisador, normalmente uma base. Recentes pesquisas estudam a utilização de outras matérias primas oleosas e receptores acila, bem como o desenvolvimento e melhoria de sistemas catalíticos e reatores. O uso de etanol no processo de síntese de biodiesel é preferível ao metanol devido à possibilidade de a produção ser completamente renovável (STAMENKOVIC *et al.*, 2010).

Modelos das plantas de produção de biocombustíveis podem ser desenvolvidos através de equações diferenciais ordinárias (EDOs) derivadas de balanços de massa e energia ou através de programas específicos de simulação, como por exemplo, o Aspen Plus e HYSYS. Esta técnica é importante por permitir dimensionar, controlar e otimizar processos químicos.

Portanto, neste capítulo será apresentado um modelo de simulação do processo de produção de biodiesel a partir dos triacilgliceróis de óleos vegetais pela transesterificação metanólica e etanólica. As propriedades físico-químicas e termodinâmicas identificadas no capítulo anterior de caracterização dos óleos serão utilizadas como parâmetros de entrada. Posteriormente, uma análise do rendimento da planta e uma avaliação das propriedades do biodiesel obtido foram realizadas.

1. Revisão bibliográfica

Atualmente, a técnica de simulação de processos assistida por computador vem se mostrando uma importante ferramenta tanto em pesquisas científicas quanto em aplicações industriais, como controle e otimização de processos, e definição de políticas operacionais. Os simuladores utilizados possuem métodos de cálculo precisos e extensos bancos de dados, que facilitam a análise de processos químicos, tornam-se cada vez mais confiáveis e vêm substituindo aos poucos o uso de plantas-piloto.

De uma forma geral, a simulação de plantas industriais visa à integração de todo processo, permitindo avaliar o desempenho nas condições atuais, além de tentar analisar e planejar modificações nas condições operacionais com o mínimo impacto na produção (PORTHA *et al.*, 2012).

Biocombustíveis podem ser preparados a partir da transesterificação de triacilgliceróis de origem vegetal ou animal, da esterificação de ácidos graxos e do craqueamento térmico de óleos e gorduras. Dentre os processos conhecidos de produção de biodiesel, o mais utilizado é a alcoólise de triacilgliceróis via catálise básica homogênea, utilizando álcoois de cadeias curtas (comumente metanol ou etanol), cujos produtos são ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e glicerol, que é denominado transesterificação (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Entretanto, essa rota de produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens como: (i) a presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais pode inviabilizar a transesterificação por meio de catálise básica, devido à saponificação desses ácidos; (ii) a dificuldade de separação do glicerol do meio reacional; e (iii) o alto custo de produção, que está principalmente relacionado ao preço da matéria prima utilizada (MA e HANNA, 1999).

A esterificação de ácidos graxos livres apresenta-se como uma solução viável para alguns desses problemas. Nessa reação, não há formação de glicerol e a matéria prima utilizada tem custo menor (borra ácida e óleo bruto com alto teor de ácidos graxos livres). São reportados na literatura diversos estudos de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos para reações de esterificação de ácidos graxos (MARCHETTI *et al.*, 2007; MARCHETTI e ERRAZU, 2008;

SUWANNAKARN et al., 2009; LEE e LEE, 2014; NI e MEUNIER, 2007; RAMOS *et al.*, 2011).

O biodiesel é definido como sendo: “biocombustível 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” (BRASIL, 2005). Pelas semelhanças de propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel de petróleo possuem propriedades similares, especialmente quando consideradas sob os aspectos de combustibilidade em motores do ciclo diesel. Portanto, os desempenhos e os consumos são praticamente equivalentes, com pouca ou nenhuma necessidade de modificação ou adaptação dos motores para funcionar regularmente com um ou com o outro combustível (DEMIRBAS, 2008).

As matérias primas graxas típicas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais e a gordura animal. Os principais óleos vegetais são compostos em média por cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico. Esses ácidos compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos dos óleos. Devido à sua diversidade e alta produtividade de grãos utilizados na fabricação de óleos vegetais, o Brasil possui grande potencial para a produção de biodiesel. No entanto, a escolha de uma oleaginosa deve levar em consideração o teor de óleo na planta, o rendimento agrícola e a disponibilidade de colheita em cada região (GUNSTONE, 2007). São também matérias primas para a produção de biodiesel as gorduras animais, e os óleos e gorduras residuais resultantes do processamento doméstico e industrial (MA e HANNA, 1999). Quanto aos álcoois, os mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol.

A produção de biodiesel pode ocorrer por diferentes processos, se destacam a esterificação e, em especial, a transesterificação. Neste trabalho, foi estudado o processo de transesterificação metanólica e etanólica, sendo adotado como método convencional.

1.1. Transesterificação

Transesterificação é o termo geral utilizado para descrever a importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro por meio de um alcoxi. Quando o éster inicial reage com um álcool, o processo de transesterificação é chamado alcoólise (Figura 15). Neste trabalho, o termo transesterificação será utilizado como sinônimo de alcoólise de ésteres carboxílicos (ácidos graxos).



Figura 15 - Reação geral para a transesterificação.

Fonte: Schuchardt *et al.*, 1998.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre, essencialmente, através da mistura dos reagentes. No entanto, na presença de um catalisador (ácido forte ou base) o equilíbrio é deslocado. A fim de alcançar um elevado rendimento em éster, o álcool deve ser utilizado em excesso (MA e HANNA, 1999).

O processo de transesterificação de óleos vegetais consiste na transformação de um óleo ou gordura em produtos químicos conhecidos por mono-ésteres de cadeia longa, os quais são popularmente chamados de biodiesel. Esta transformação química envolve a reação do óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador, conforme a Figura 16.

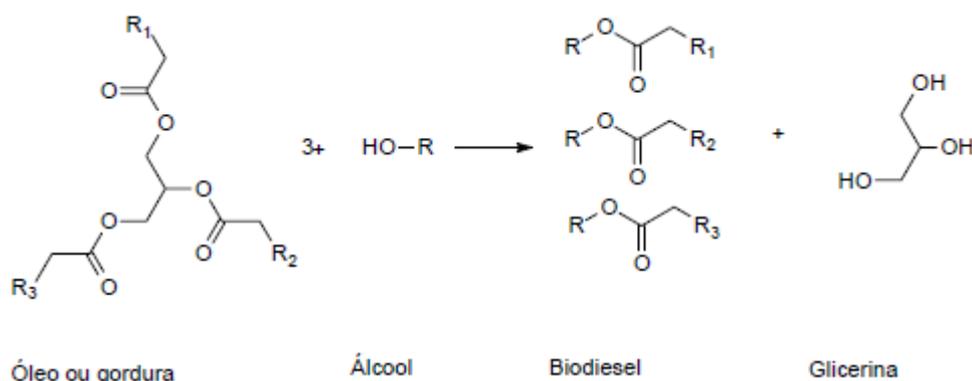


Figura 16 - Reação de transesterificação de uma molécula de triacilglicerídeo.

Estequiometricamente, uma molécula de triacilglicerídeo reage com três moléculas de álcool, formando três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e uma de glicerol. Utiliza-se um excesso de álcool no intuito de deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, aumentando assim a eficiência na conversão dos triacilgliceróis em biodiesel. Segundo Parente (2003), geralmente com 1000 kg de óleo vegetal produzem-se 1000 L de biodiesel.

Conforme Ma e Hanna (1999), os álcoois são compostos alifáticos monohídricos primários e secundários com 1 a 8 átomos de carbono. Entre os álcoois que podem ser utilizados no processo de transesterificação catiônica estão o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol e o etanol são usados com mais frequência, especialmente o metanol por ter baixo custo e vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia curta e polar). Ou seja, pode reagir rapidamente com os triacilgliceróis e o catalisador NaOH pode ser facilmente dissolvido.

No entanto, o biodiesel produzido usando metanol não é totalmente renovável, porque este é predominantemente derivado de fontes fósseis, como o gás natural, petróleo e carvão (ISYAMA e SAKA, 2008). No entanto, o etanol é um recurso renovável quando é obtido a partir de biomassa. O etanol é menos tóxico que o metanol e tem alto poder de dissolução em óleos vegetais, porém apresenta, aproximadamente, o dobro do preço. Atualmente, a maior

parte do etanol renovável é obtido a partir da fermentação e a destilação da cana-de-açúcar e xarope de milho. Quando o etanol é usado, FAEEs (ésteres etílicos de ácidos graxos) são obtidos como produtos da reação de transesterificação.

A reação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas. As bases incluem NaOH, KOH, carbonatos de potássio e alcóxidos de sódio, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são geralmente usados como catalisadores ácidos. Segundo Ma e Hanna (1999), apesar de este processo apresentar rendimentos de aproximadamente 99%, após uma hora de reação, o sucesso do uso de catalisadores básicos exige que a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) seja menor que 0,5% para prevenir a formação de sabão. Para tanto, é necessário utilizar matéria prima com alta qualidade, como óleos refinados, de custo elevado.

O esquema da Figura 16, apresentada anteriormente, é uma representação global da reação. Na realidade, ocorrem três etapas distintas e sucessivas, nas quais a molécula de triacilglicerol se transforma em diacilglicerol, monoacilglicerol e, finalmente, glicerol. Essa sequência pode ser visualizada na Figura 17.

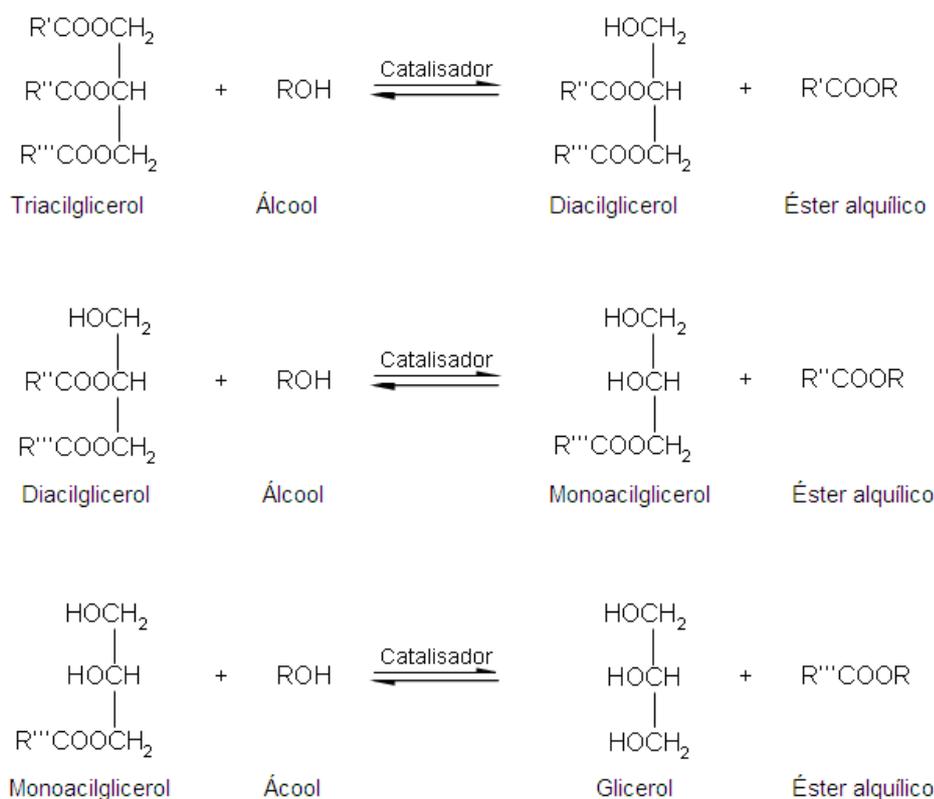


Figura 17 - Formação dos intermediários nas etapas da reação de transesterificação.
Fonte: Knothe, 2005.

Vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador, razão molar de álcool e óleo vegetal, a temperatura, a pureza dos reagentes (principalmente o teor de água) e o conteúdo de ácido graxo livre, têm influência sobre a o rendimento da reação de transesterificação.

Há outros meios de produção, como reações catalisadas por enzimas e reações sem catalisador, com utilização de metanol e etanol nas condições supercríticas (ENWEREMADU *et al.*, 2009; STAMENKOVIC *et al.*, 2011; CHRISTOPHER *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2013). Porém, são processos caros devido ao preço do catalisador ou requerem temperaturas e pressões elevadas.

Por ser mais utilizada nas indústrias, este trabalho dará ênfase a catálise alcalina. O mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por base é mostrado na Figura 18.

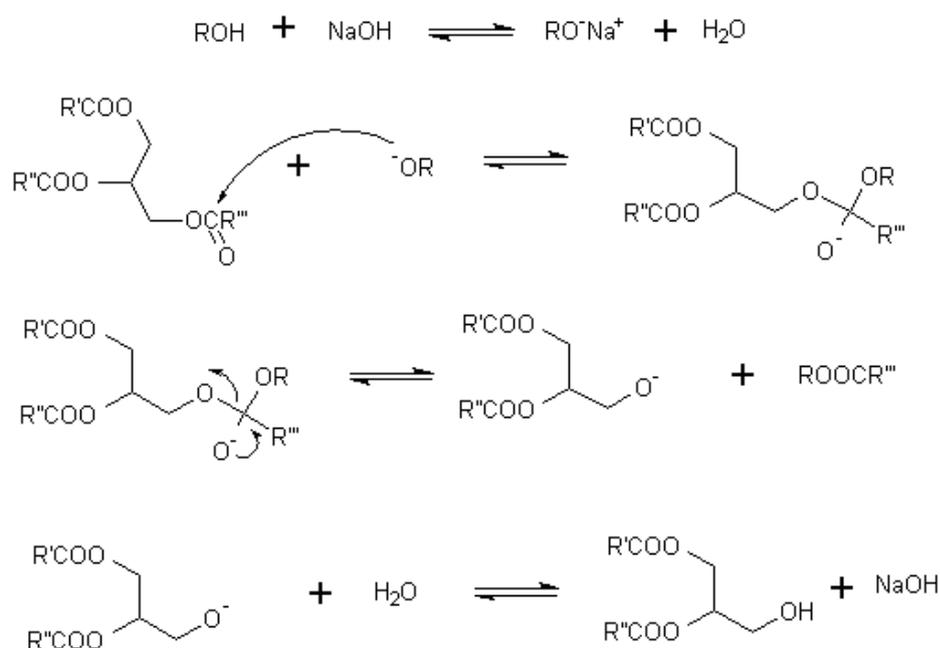


Figura 18 - Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais catalisada por uma base.

Fonte: Schuchardt *et al.*, 1998.

A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo o alcóxido protonando a base. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o éster alquílico e o ânion de diacilglicerol são formados. Esse último desprotona o catalisador, regenerando-o para iniciar uma nova reação. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis reagem seguindo o mesmo mecanismo (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Os catalisadores mais utilizados são hidróxidos como NaOH e KOH. O teor de ácidos graxos livres do óleo vegetal ou outra fonte de triacilglicerol deve ser inferior a 0,5 % m/m quando forem utilizados como catalisadores, para evitar a formação de sabão.

1.1.1. Fatores que influenciam a reação de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser afetada por diversos fatores, destacam-se a presença de ácidos graxos livres, umidade, concentração e tipo de catalisador, razão molar entre álcool e óleo, tipo de álcool, tempo e temperatura de reação e intensidade da agitação do sistema.

1.1.1.1. Presença de umidade e ácidos graxos livres

O teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3% na reação catalisada por base. Segundo Atadashi *et al.* (2011), quanto maior a acidez da matéria prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões.

A adição de catalisador básico em excesso pode compensar um índice de acidez alto, porém, a viscosidade pode ser aumentada pelos sabões formados, os quais interferem na reação, bem como na separação da glicerina (DEMIRBAS, 2008). Segundo Meher *et al.* (2006) o emprego de matérias primas com grande quantidade de ácidos graxos livres, deve previamente passar pelo processo de esterificação, o qual elimina a quantidade de ácido graxo existente na matéria prima.

Quando a água está presente pode ocorrer a hidrólise dos triacilgliceróis à diacilgliceróis, especialmente em elevadas temperaturas, formando ácidos graxos livres. A presença de água em temperaturas medianas leva à formação excessiva de sabão. A produção destes, causa a rápida ativação do catalisador, que perde eficiência na produção de ésteres, em que é dificultada a etapa de separação do glicerol e éster durante o processo de lavagem do biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011).

1.1.1.2. Concentração e tipo de catalisador

A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos incluem os alcalinos e os ácidos. A transesterificação por catálise ácida é mais lenta que a via alcalina e necessita de condições de temperatura e pressão mais extremas. Os ácidos mais utilizados são: ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico (JACOBSON *et al.*, 2008).

Catalisadores heterogêneos estão sendo desenvolvidos e estudados para a produção de biodiesel, uma vez que sua utilização em reações de transesterificação simplifica consideravelmente o pós-tratamento. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões. Entretanto, alguns destes requerem extremas condições de reação, e os

rendimentos e tempos reacionais ainda são desfavoráveis quando comparados aos catalisadores básicos (VICENTE *et al.*, 1998).

1.1.1.3. **Razão molar entre álcool e óleo**

A transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação de biodiesel. A relação molar para obter a máxima conversão de ésteres, deve ser maior ou igual a 6:1 (álcool: óleo) (MEHER *et al.*, 2006).

1.1.1.4. **Influência do tipo de álcool**

Os álcoois comumente utilizados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol.

A produção de ésteres etílicos é mais difícil se comparada com a produção de ésteres metílicos, devido à formação de emulsão estável durante a etanólise. À temperatura ambiente, o metanol e etanol são imiscíveis em triacilgliceróis, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém, na metanólise, estas emulsões separam-se facilmente em duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres; na etanólise são mais estáveis, dificultando a separação e purificação dos ésteres (MEHER *et al.*, 2006).

1.1.1.5. **Tempo de reação**

Inicialmente, a reação é lenta devido ao efeito de mistura e dispersão do álcool no óleo. Em seguida a reação se desenvolve rapidamente até alcançar rendimento máximo (KOH e MOHD GHAZI, 2011).

Um tempo prolongado de reação leva à redução do rendimento dos produtos, devido às reações de hidrólise, causando uma elevação na concentração de ácidos graxos livres e formação de sabão (LEUNG *et al.*, 2010).

1.1.1.6. **Temperatura**

Temperaturas elevadas diminuem a viscosidade, melhorando assim a transferência de massa entre os componentes. No entanto, altas temperaturas devem ser evitadas, pois podem acelerar a saponificação. Além disso, a temperatura da reação não deve exceder o ponto de ebulição dos reagentes (LEUNG *et al.*, 2010; LEUNG e GUO, 2006).

A temperatura padrão para que ocorra a reação, através da catálise alcalina é 60°C, mas dependendo do tipo de catalisador, diferentes temperaturas darão diferentes graus de conversão, e por essa razão a faixa de temperatura deve estar entre 25 e 120°C. Para a catálise ácida a faixa de temperatura varia de 55 a 80°C (KOH e MOHD GHAZI, 2011).

1.2. Cinética da reação

1.2.1. Transesterificação alcalina metanólica

O estudo da cinética da reação de transesterificação é importante por fornecer parâmetros que podem ser empregados para descrever sistemas reacionais ou dimensionar reatores para diferentes tempos de residência e condições operacionais específicas. A Figura 19 representa o esquema da reação incluindo os intermediários da reação, monoacilgliceróis (MG) e diacilgliceróis (DG), ácidos graxos e ésteres metílicos ($R_n\text{-COO-CH}_3$).

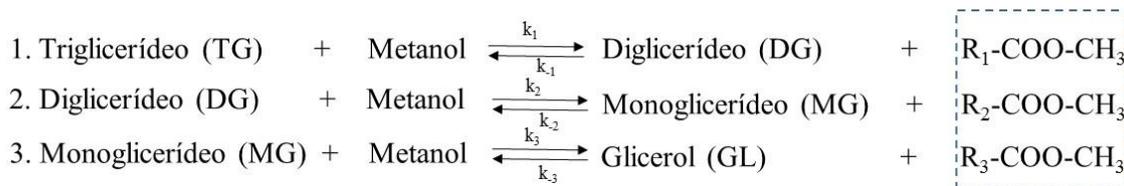


Figura 19 - Esquema da reação de transesterificação metanólica.

Além disso, a saponificação de ácidos graxos livres, TG, DG e MG com íons hidróxido (-OH) também pode ocorrer no sistema de reação (Figura 20 e Figura 21). A ocorrência da reação de saponificação resulta em uma menor produção de biodiesel e aumenta o custo do processo.

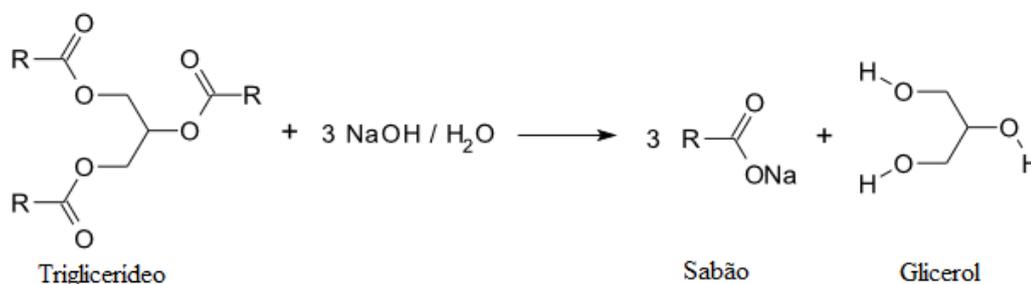


Figura 20 - Reação de saponificação de triacilgliceróis com NaOH.

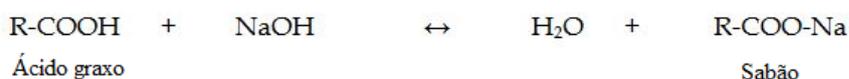


Figura 21 - Reação de saponificação de ácidos graxos com NaOH.

Diferentes estudos da cinética de transesterificação de diferentes matérias primas estão disponíveis na literatura (DARNOKO e CHERYAN, 2000; KOMERS *et al.*, 2002; FREEDMAN *et al.*, 1984; FREEDMAN *et al.*, 1986; MITTELBAACH e TRATHNIGG, 1990; BIKOU *et al.*, 1999; NOUREDDINI e ZHU, 1997; NARVÁEZ *et al.*, 2007; BAMBASE *et al.*, 2007).

Freedman e colaboradores (1984) investigaram a cinética de transesterificação de óleo de soja refinado a diferentes temperaturas usando metóxido de sódio 0,50% como catalisador e

razão molar fixa de metanol: óleo a 6: 1. Narváez *et al.* (2007) investigaram sobre a cinética de transesterificação do óleo de palma usando hidróxido de sódio, para os efeitos da temperatura e concentração do catalisador. Komers *et al.* (2002) relataram sobre a cinética e o mecanismo da metanólise do óleo de colza catalisado por hidróxido de potássio, com a inclusão das reações de saponificação do glicerídeo.

A cinética da transesterificação metanólica básica do óleo de soja foi estudada por Nouredini e Zhu (1997). Os autores estudaram a intensidade de agitação da mistura e a temperatura de reação, fixando a razão molar metanol: óleo (6:1) e a quantidade de catalisador NaOH (0,2%). Segundo os autores, a transesterificação é controlada pela cinética de reação e a temperatura influi de forma significativa na velocidade de reação, e o modelo de segunda-ordem para as reações foi descrito de forma adequada para a transesterificação do óleo de soja.

Narváez *et al.* (2007) e Bambase *et al.* (2007) fizeram análises das conversões do óleo de palma e girassol, respectivamente, e produtividades em ésteres metílicos como função da temperatura e concentração de catalisador. Os autores descrevem adequadamente o comportamento experimental das reações em equações polinomiais de segunda ordem.

Conforme foi apresentado por Nouredini e Zhu (1997), Narváez *et al.* (2007) e Bambase *et al.* (2007), baseado no esquema apresentado na Figura 19, a cinética de segunda ordem da reação de transesterificação metanólica obedece ao seguinte mecanismo (Equação 63 a Equação 68):

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{MEOH}] + k_2[\text{DG}][\text{FAME}] \quad \text{Equação 63}$$

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{MEOH}] - k_2[\text{DG}][\text{FAME}] - k_3[\text{DG}][\text{MEOH}] + k_4[\text{MG}][\text{FAME}] \quad \text{Equação 64}$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_3[\text{DG}][\text{MEOH}] - k_4[\text{MG}][\text{FAME}] - k_5[\text{MG}][\text{MEOH}] + k_6[\text{GL}][\text{FAME}] \quad \text{Equação 65}$$

$$\frac{d[\text{GL}]}{dt} = k_5[\text{MG}][\text{MEOH}] - k_6[\text{GL}][\text{FAME}] \quad \text{Equação 66}$$

$$\frac{d[\text{FAME}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{MEOH}] - k_2[\text{DG}][\text{FAME}] + k_3[\text{DG}][\text{MEOH}] - k_4[\text{MG}][\text{FAME}] + k_5[\text{MG}][\text{MEOH}] - k_6[\text{GL}][\text{FAME}] \quad \text{Equação 67}$$

$$\frac{d[\text{MEOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{FAME}]}{dt} \quad \text{Equação 68}$$

As constantes de velocidade (k) das reações e a energia de ativação (E_a) determinadas por estes autores, segundo equação de Arrhenius, estão apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros cinéticos da reação de segunda ordem da metanólise alcalina dos diferentes óleos vegetais, k (L.mol⁻¹.min⁻¹) e E_a (kcal/mol)

Reação	Soja ¹		Palma ²		Girassol ³	
	k	E_a	k	E_a	k	E_a
TG à DG	0,050	13,145	0,0231	13,500	0,089	14,040
DG à TG	0,110	9,932	0,0019	10,300	0,009	10,739
DG à MG	0,215	19,860	0,1066	17,400	0,348	16,049
MG à DG	1,228	14,639	0,0022	16,200	0,129	13,907
MG à ESTER	0,242	6,421	0,0575	6,200	0,488	7,173
ESTER à MG	0,007	9,588	0,0003	11,900	0,038	10,997

Fonte: ¹NOUREDDINI e ZHU, 1997; ²NARVÁEZ *et al.* (2007) e ³BAMBASE *et al.* (2007).

1.2.2. Transesterificação alcalina etanólica

Modelos cinéticos da reação de transesterificação com etanol, ou seja, a etanólise, seguem duas metodologias principais. A primeira corresponde aos primeiros estudos publicados (LIMA DA SILVA *et al.*, 2009; STAMENKOVIC *et al.*, 2010), os modelos são relativamente simples; consideram a mistura como um meio homogêneo e limita as equações cinéticas a uma ou duas expressões de velocidade da reação.

Lima da Silva *et al.* (2009) investigaram a etanólise do óleo de mamona catalisado por etóxido de sódio (NaOEt). O modelo cinético foi formulado para concentrações iniciais dos reagentes e do catalisador, e apenas a variação da temperatura da reação foi considerada. Os triacilgliceróis (TG), diacilgliceróis (DG) e monoacilgliceróis (MG) foram aglomerados em uma única espécie cuja evolução foi satisfatoriamente descrita por uma equação cinética que corresponde a uma reação irreversível de primeira ordem com relação a concentração das espécies de glicerídeos e ordem zero para o etanol.

Stamenkovic e colaboradores (2010) investigaram a cinética da etanólise do óleo de girassol catalisada por NaOH. Estes autores foram os primeiros a realizar considerações sobre o comportamento das fases da reação com base em seus trabalhos anteriores sobre a reação de metanólise. Em contraste com a metanólise, a etanólise não é afetada pelas limitações de transferência de massa. Os dados foram ajustados a uma reação irreversível de segunda ordem.

Bikou *et al.* (1999) estudaram a transesterificação de óleo de semente de algodão para várias razões molares de etanol: óleo a 80°C e 1% em massa do catalisador KOH. Os autores propuseram que as três reações consecutivas são reversíveis e obedecem um modelo cinético de terceira ordem para o etanol e um modelo cinético de primeira ordem para o glicerídeos, biodiesel e glicerina.

No segundo tipo de modelos cinéticos da etanolise, as três fases do processo de transesterificação são consideradas e modeladas como reações reversíveis elementares; além disso, as equações da velocidade incluem, explicitamente, uma dependência de primeira ordem pela concentração de catalisador (LIKOZAR e LEVEC, 2014; REYERO *et al.*, 2015; NARVÁEZ *et al.*, 2015).

Reyero *et al.* (2015) formularam um modelo cinético da reação etanolise de óleo de girassol. Esse estudo incluiu o equilíbrio entre os íons hidróxido e etóxido, e as reações de saponificação, que consome íons hidróxido e que pode, eventualmente, levar a menores concentrações do catalisador NaOH.

Eze *et al.* (2014) demonstraram a importância de incorporar o equilíbrio entre os íons hidróxido (OH-) e metóxido no modelo matemático da reação de metanolise. A razão é que o metóxido é cataliticamente ativo, ao passo que o íon hidróxido pode participar de reações secundárias não desejadas, como a saponificação de glicérides e ésteres alquílicos de ácidos graxos. No que se refere as reações de saponificação, é bem conhecido que são mais lentas do que a transesterificação (REYERO *et al.*, 2015).

A maioria dos pesquisadores apontam que a reação de etanolise catalisada homogeneamente é mais lenta em comparação com metanolise (STAMENKOVIC *et al.*, 2010). Isto pode ser explicado pelo fato de que a reatividade dos radicais metóxido é maior que os etóxido. À medida que o comprimento da cadeia de carbono aumenta, diminui a nucleofilicidade dos ânions do alcóxido que conduzem a uma diminuição na sua reatividade (SRIDHARAN e MATHAI, 1974). Por outro lado, Kim e colaboradores (2010) relataram que não havia nenhuma diferença essencial nas taxas de conversão entre metanolise e etanolise em reações catalisadas homogeneamente (CH₃ONa).

De acordo com as suposições dos modelos de Reyero e colaboradores (2015) e Narváez *et al.* (2015), o esquema da etanolise do óleo vegetal catalisada por NaOH inclui três fases da reação de transesterificação que conduzem à formação de DG (1), MG (2) e GL (3), no esquema da Figura 22. Em cada passo, uma molécula de biodiesel (BD) ou éster etílico do ácido graxo (R_n-COO-CH₂-CH₃) é formado.

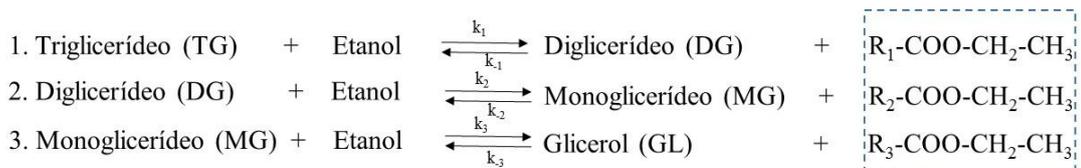
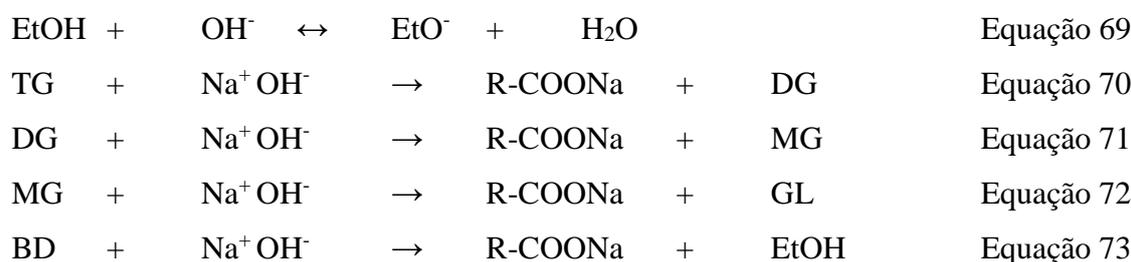


Figura 22- Esquema da reação de transesterificação etanólica.

O equilíbrio entre hidróxido e etóxido está incluído na (Equação 69). E, as reações de saponificação (Equação 70 a Equação 73).



Os parâmetros do modelo cinético desenvolvido para a reação de etanolise estão apresentados na Tabela 27, conforme apresentado por Reyero *et al.* (2015) e Narváez *et al.* (2015), para o óleo de girassol e palma, respectivamente.

Tabela 27- Parâmetros cinéticos da reação da etanolise alcalina e saponificação do óleo de palma e girassol

Reação	Palma		Girassol	
	k (L.gmol ⁻¹ .min ⁻¹)	E_a (kcal/gmol)	k^a (L ² .mol ⁻² .s ⁻¹)	E_a (kcal/mol)
TG à DG	7,73	12,65	0,11	11,64
DG à TG	0,02	8,34	-	-
DG à MG	8,32	7,59	0,17	11,78
MG à DG	0,67	8,39	-	-
MG à ESTER	5,83	6,73	0,08	12,88
ESTER à MG	0,02	15,10	-	-
OH ⁻ ↔ EtO ⁻	-	-	3,1 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	-
TG → sabão	-	-	0,48(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) b	13,83 ^b
DG → sabão	-	-	-	-
MG → sabão	-	-	-	-
BD → sabão	-	-	0,06(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	13,83

^aAs constantes cinéticas correspondem às reações reversíveis. ^bOs parâmetros cinéticos foram assumido iguais na Equação 70 a Equação 73.

1.3. Simulação de processos de produção de biodiesel

Muitos dos processos de transesterificação alcalina foram desenvolvidos em simuladores comerciais como o Aspen Plus e Aspen HYSYS. Na Tabela 28, foram resumidos modelos de simulação da produção de biodiesel existentes na literatura. Alguns modelos, assumem o desempenho do equipamento (por exemplo, nos reatores definiu a conversão de certo componente ou rendimento de um produto); outros, utilizaram as equações de reação e parâmetros cinéticos para prever como o equipamento iria executar sob diversas condições de processo.

Tabela 28-Resumo dos principais trabalhos de simulação de produção de biodiesel pesquisados na literatura.

<i>Definição Alimentação / Produto</i>	<i>Descrição das propriedades termofísicas</i>	<i>Reator</i>		<i>Cálculos das propriedades do biodiesel</i>	<i>Modelos termodinâmicos</i>	<i>Referência</i>
		<i>Cinética (Modelo)</i>	<i>Saponificação</i>			
Mistura simples de triacilgliceróis / mistura de ésteres	Não	Conversão	Incluído	Nenhum	Eficiência fixada	Tapasvi <i>et al.</i> , (2005)
Trioleína pura + ácido oleico / oleato de metila	Não	Conversão	Não incluído	Nenhum	NRTL; UNIFAC para estimar parâmetros desconhecidos	West <i>et al.</i> , (2008)
Trioleína pura / oleato de metila+dioléina +monoléina	Não	Rigoroso	Não incluído	Nenhum	Eficiência fixada	Stiefel e Dassori (2009)
Trioleína pura / oleato de metila	Não	Conversão	Não incluído	Nenhum	Eficiência fixada	Haas <i>et al.</i> , (2006)
Trioleína pura + ácido oleico / oleato de metila	Não	Conversão	Incluído	Nenhum	NRTL com o modelo de coeficiente de atividade com a equação de estado RKS (Redlich-Kwong-Soave); UNIFAC para estimar parâmetros ausentes	Myint e El-Halwagi (2009)
Trioleína pura / oleato de metila	Não	Conversão	Não incluído	Nenhum	NRTL; UNIFAC para estimar parâmetros desconhecidos	Zhang <i>et al.</i> (2003)
Trioleína pura / oleato de metila	Sim	Conversão	Não incluído	Nenhum	NRTL; UNIFAC para estimar parâmetros desconhecidos	Apostolakou <i>et al.</i> , (2009)
Trioleína pura e ácido oleico / oleato de metila	TGA para o ponto normal de ebulição	Conversão	Não incluído	Nenhum	Não descrito	Lee <i>et al.</i> (2011)
Óleo vegetal	Sim	Rigoroso	Incluído	Contribuição de grupos	UNIFAC e Dortmund UNIFAC	Chang e Liu (2010)
Trioleína, tripalmitina, trilinoleína e triestearina puras	Sim	Conversão	Não incluído	Sim	NRTL e UNIQUAC	García <i>et al.</i> , 2010

Grande parte dos modelos de simulação relatados fixam a conversão da reação de transesterificação. A maioria assume que o óleo é trioleína pura e o biodiesel é oleato de metila puro, ignorando a reação de saponificação. Além disso, a grande maioria dos estudos não utiliza dados das propriedades termofísicas para caracterizar os óleos utilizados na alimentação e do biodiesel.

Portanto, este capítulo tem por objetivo criar um modelo de simulação de uma planta de produção de biodiesel pela via convencional, a transesterificação. Para isso, foram utilizados dados termofísicos para a caracterização dos óleos e biodiesel produzido. Além da inclusão dos dados cinéticos para todas reações envolvidas no projeto do reator.

2. Metodologia

O software de simulação Aspen Plus versão 8, desenvolvido pela Aspentech Ltd., foi utilizado para a construção do modelo de simulação de uma planta industrial de produção de biodiesel pela reação de transesterificação.

Os procedimentos para a simulação de processos envolvem principalmente a definição de componentes químicos, seleção do modelo termodinâmico, determinação da capacidade operacional, a escolha de unidades operacionais adequadas, condições da cinética das reações e a criação das condições de entrada (vazão, temperatura e pressão).

2.1. Definição dos componentes

Considerou-se que as matérias primas, o óleo de soja, palma, girassol e polpa de macaúba encontravam-se na forma pura. Ou seja, ausência de ácidos graxos livres e baixo teor de água. Estes eram compostos por uma mistura de triacilgliceróis e diacilgliceróis.

Os diacilgliceróis, tais como MM, OO, LL, LLn, PL, MP e monoacilgliceróis (M, P, Po, S, O, L, Ln) são os intermediários da reação de transesterificação. Metil-miristato, metil-palmitato, metil-palmitoleato, metil-estearato, metil-oleato, metil-linoleato e metil-linolenato, assim como os ésteres etílicos dos diferentes ácidos graxos, são os produtos. Todos os TGs, DGs, MGs, ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos foram definidos pela metodologia apresentada no capítulo 1 deste trabalho. As informações utilizadas sobre o metanol, etanol, glicerol, hidróxido de sódio e água foram as disponíveis no banco de dados do simulador.

2.2. Condições operacionais

A determinação da capacidade da planta foi baseada na disponibilidade relatada dos óleos vegetais. Assim, projetou-se uma planta industrial, capaz de produzir, aproximadamente, 8000 toneladas/ano de biodiesel. Para isso a alimentação da fonte oleosa foi adotada como 1050 kg/h.

2.3. Modelos termodinâmicos e parâmetros cinéticos

O cálculo do coeficiente de atividade no modelo de simulação do processo de produção de biodiesel foi feito com os métodos termodinâmicos: UNIFAC modificado (Dortmund), NRTL (*Non Random Two Liquids*) e UNIQUAC (*UNIversal QUAsiChemical*).

As descrições detalhadas destes modelos podem ser obtidas em Reid *et al.* (1987). Alguns parâmetros de interação não disponíveis, tais como os de metanol/metil-oleato de glicerol/metil-oleato, foram estimadas utilizando o módulo de equilíbrio líquido-líquido no simulador.

As informações detalhadas sobre a cinética das reações de transesterificação metanólica e saponificação de Nouredini e Zhu (1997) e Eze *et al.* (2014), Narváez *et al.* (2007) e Bambase *et al.* (2007) foram utilizadas para o óleo de soja, palma e girassol, respectivamente. Enquanto que na transesterificação etanólica, os dados cinéticos para o óleo de girassol foram obtidos de Reyero *et al.* (2015) e para o óleo de palma por Narváez *et al.* (2015). Os dados utilizados foram apresentados na Tabela 26 e Tabela 27. Para o óleo da polpa da macaúba foram adotados os dados cinéticos do óleo de soja, apesar de não ter a mesma composição em triacilgliceróis, contém teor de ácidos graxos monoinsaturados mais próximo comparados ao óleo da palma e girassol.

Narváez *et al.* (2007) propuseram apenas a cinética de transesterificação de óleo de palma em vez dos triacilgliceróis individuais que compõem o óleo. Assim, neste trabalho, assumiu-se que a cinética de todos os triacilgliceróis é a mesma descrita que a mistura, ou seja, o óleo de palma. Por exemplo, a reação que converte triacilglicerídeo em diglicerídeo, como TRI-OOO em DI-OO e TRI-PLO em DI-LO, as constantes de velocidade dessas duas reações foram consideradas como iguais.

O conjunto de reações de transesterificação alcalina metanólica e etanólica utilizado neste trabalho está apresentado no ANEXO 3.

Além disso, assumiu-se todas as reações possíveis de conversão dos TGs e DGs, como por exemplo, o triacilglicerídeo PPS:



A constante de velocidade de reação 21 foi considerada o dobro da Reação 19, porque há dois fragmentos P com PPS.

2.4. Especificação dos módulos de simulação

O fluxograma do processo de transesterificação elaborado neste trabalho foi construído no simulador Aspen Plus baseado no estudo de Zhang *et al.* (2003). A Figura 23 apresenta o fluxograma obtido do simulador.

As principais unidades de processamento do projeto de simulação incluem o reator CSTR (*Continuous flow Stirred-Tank Reactor*), duas torres tipo flash para recuperar o álcool em excesso e a outra para retirar água presente na corrente de biodiesel; um decantador para separar a fase biodiesel da fase glicerol; uma torre de lavagem para retirar o catalisador, mas que também funciona na redução da concentração de metanol e glicerol, caso esteja presente na fase biodiesel; trocadores de calor e bombas.

Inicialmente, a corrente de álcool fresco (ALCOOL), e do catalisador (corrente NaOH) eram misturados através do misturador (MISTURA-1), formando a corrente M-1 (álcool e catalisador). Em seguida essa corrente era aquecida e depois misturada com a corrente de álcool reciclado (ALC-REC) antes de ser bombeados para o reator. Esta corrente é misturada à corrente (OLEO-3) no reator CSTR (REATOR), onde há a conversão dos triacilgliceróis em ésteres. A corrente OLEO-3 é obtida da junção do óleo de alimentação (OLEO) com a fração de óleo recuperado (OLEO-R) na coluna de destilação (EST-COL). A corrente que sai do reator (REATOR-S) segue para coluna de recuperação do álcool (ALC-COL), onde o álcool é recuperado (ALC-REC). Posteriormente, há a separação do glicerol na coluna denominada GLIC-COL e a obtenção do biodiesel (corrente ESTER) em (ESTER-COL).

Assumiu-se que o reator de transesterificação operava a uma pressão de 400 kPa e utilizava-se 1% (porcentagem em relação a massa de óleo) de NaOH como catalisador.

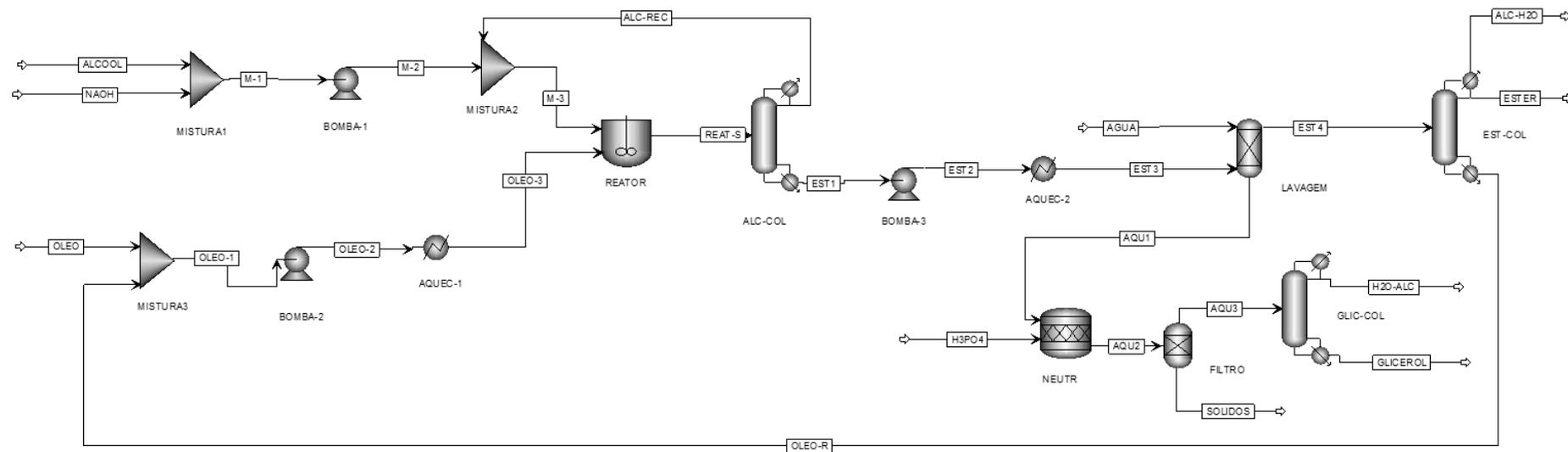


Figura 23 - Modelo de simulação do processo de transesterificação alcalina construído no Aspen Plus.

Para determinar as melhores condições operacionais do reator, avaliou-se algumas variáveis sobre o rendimento das reações. A primeira, a razão molar do álcool e óleo vegetal, uma vez que a estequiometria da reação requer 3 moléculas do álcool por triacilglicerídeo para obter 3 moléculas de ésteres e uma de glicerol, esta proporção tem grande influência na quantidade de biodiesel produzido. Foram analisadas as razões 2:1, 4:1, 6:1, 10:1, 15:1 e 18:1 de álcool: óleo. Outra variável investigada foi o tempo de residência no reator, avaliou-se os rendimentos da reação no intervalo de 0h a 1,5h. Além disso, a temperatura de funcionamento do reator foi analisada quanto a influência na produção dos ésteres. O intervalo investigado para a temperatura foi de 35-60°C.

Após a identificação das melhores condições de funcionamento do reator, estas foram adotadas para executar a simulação e, então, a obtenção do rendimento e composição do biodiesel após as etapas de separação.

A destilação em múltiplas etapas foi usada para a recuperação do álcool, bem como a purificação do biodiesel e a glicerina. Embora o ponto de ebulição do metanol e etanol (65°C, 78,4°C, respectivamente, a 1 atm) seja menor que a do FAME e FAEE (320°C a 1 atm) ou glicerol (300°C a 1 atm), as simulações sugerem que para atingir os graus de pureza do biodiesel e glicerol (superior a 90 p.%) não poderia ser utilizado uma unidade simples de flash. No entanto, a grande diferença nos pontos de ebulição dos componentes facilita a destilação; apenas seis ou sete pratos teóricos nas colunas são suficientes para obter o biodiesel de alta qualidade e glicerina. Nas simulações, assumiu-se uma eficiência de 60-70%, pois o biodiesel e glicerol são suscetíveis à decomposição térmica acima de 250 e 150°C, respectivamente (Aspen Plus, 2012; Goodrum, 2002). Para a operação de purificação à vácuo da glicerina e do biodiesel foi necessário manter a temperatura baixa. A extração líquido-líquido foi usada para separar o biodiesel do glicerol, álcool e catalisador.

Portanto, as informações de entrada e os modelos das unidades operacionais de separação foram adicionados ao simulador conforme os dados apresentados na Tabela 29. Os balanços de massa e energia para cada uma das unidades, bem como as condições de funcionamento, foram obtidos após a execução da simulação.

As quedas de pressão nos trocadores de calor e na tubulação não foram consideradas neste trabalho.

Tabela 29 - Especificações de entrada para as unidades de separação e purificação do modelo de simulação construído no Aspen Plus

Unidade/ Especificação	Número de pratos	Estágio da alimentação	Razão de refluxo	Vazão de fundo	Pressão do topo (bar)	Queda de pressão (bar)
<i>Recuperação de metanol</i>	7	4	2	-	0,2	0
<i>Purificação do biodiesel</i>	6	4	-	40	0,1	0,2
<i>Lavagem</i>	6	-	-	-	1	0
		Conversão (%)	Temperatura (°C)		Pressão (bar)	
<i>Neutralização</i>		100	50		1,1	
<i>Purificação de Glicerol</i>		-	130		0,5	

3. Resultados

Observou-se que a qualidade do biodiesel depende da composição do óleo de alimentação, as condições operacionais têm efeitos sobre o desempenho do processo e qualidade do produto. Assim, utilizou-se quatro tipos de óleos vegetais como fonte oleosa nas simulações (óleo de soja, óleo de polpa de macaúba, óleo de girassol e óleo de palma e, cujas composições foram apresentadas na Tabela 4 e Tabela 18 do primeiro capítulo deste trabalho).

O modelo termodinâmico é um parâmetro de alta influência para atingir a qualidade desejada do biocombustível. Sendo representados, principalmente, nas etapas de separação, purificação e destilação. Por outro lado, uma alta pureza do biodiesel pode ser identificada por algumas propriedades tais como densidade, viscosidade, índice de cetano e ponto de névoa, que dependem apenas da composição do biodiesel. Estas serão apresentadas para cada processo de transesterificação (metanólico e etanólico) nas diferentes matérias primas estudadas.

O primeiro passo para a construção do modelo de simulação foi identificar os parâmetros operacionais ótimos no reator. A influência do tempo de residência, temperatura e razão molar do álcool e óleo foram avaliadas na conversão dos ésteres e serão apresentadas a seguir.

3.1. Simulação no módulo de reação

3.1.1. Efeito do tempo na conversão

As Figura 24 e Figura 25 mostram o efeito do tempo da reação de transesterificação metanólica e etanólica, respectivamente, na concentração de ésteres na corrente de saída do reator para os diferentes óleos vegetais estudados. Para esta análise adotou-se que o reator operava a 60°C, pressão 400 kPa e a razão do álcool e óleo foi fixada em 6:1.

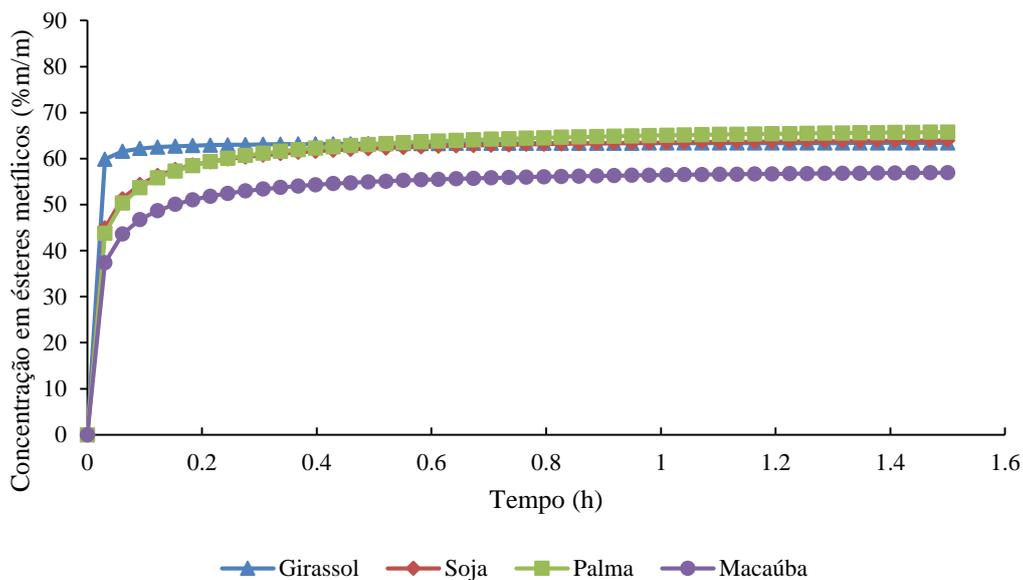


Figura 24- Efeito do tempo da reação de transesterificação metanólica na conversão de ésteres metílicos (FAME), a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.

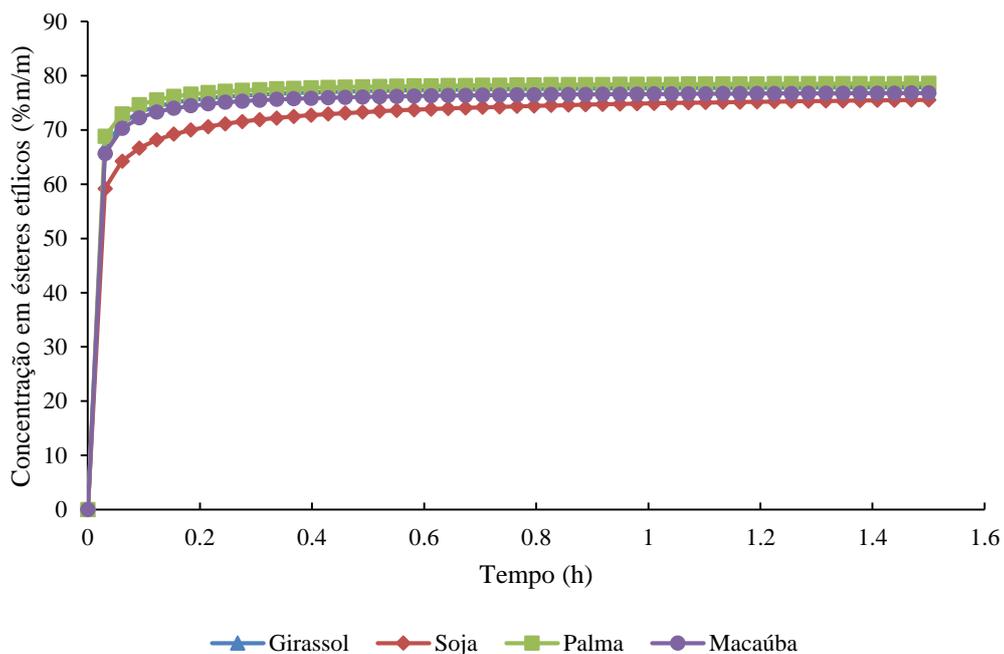


Figura 25- Efeito do tempo da reação de transesterificação etanólica na conversão de ésteres etílicos (FAEE), a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.

Com relação ao tempo, muitos autores indicam não precisar mais de 1h de reação, quando utilizados catalisadores básicos. No entanto, para catalisadores ácidos, o tempo médio de reação indicado é de 3 h (DEMIRBAS, 2009).

Conforme foi mostrado na Figura 24 e Figura 25, os intermediários da reação, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, existem em maiores quantidades apenas nas fases iniciais da reação. Como a reação acontece com o álcool em excesso, esses intermediários são consumidos rapidamente. Esse comportamento também foi observado por Zhang *et al.* (2003).

Apesar da conversão dos FAMEs e FAEEs quase atingir o máximo em 1,0h, adotou-se como o tempo total de residência no reator 1,5h. Este tempo de reação também foi adotado por Bambase *et al.* (2007) e Nouredini e Zhu (1997).

3.1.2. Efeito da temperatura na conversão

O efeito da temperatura na conversão de ésteres após 1,5h de reação na razão molar fixa de álcool: óleo (6:1), na transesterificação dos óleos vegetais utilizando metanol e etanol pode ser observado na Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

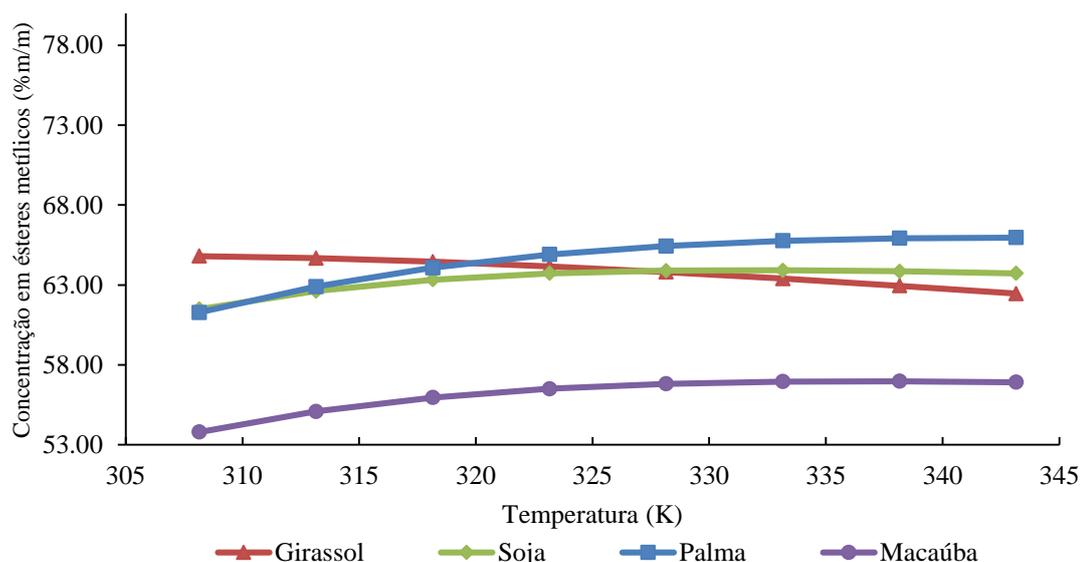


Figura 26- Efeito da temperatura da reação de transesterificação metanólica na composição de ésteres metílicos (FAME), tempo de 1,5h, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.

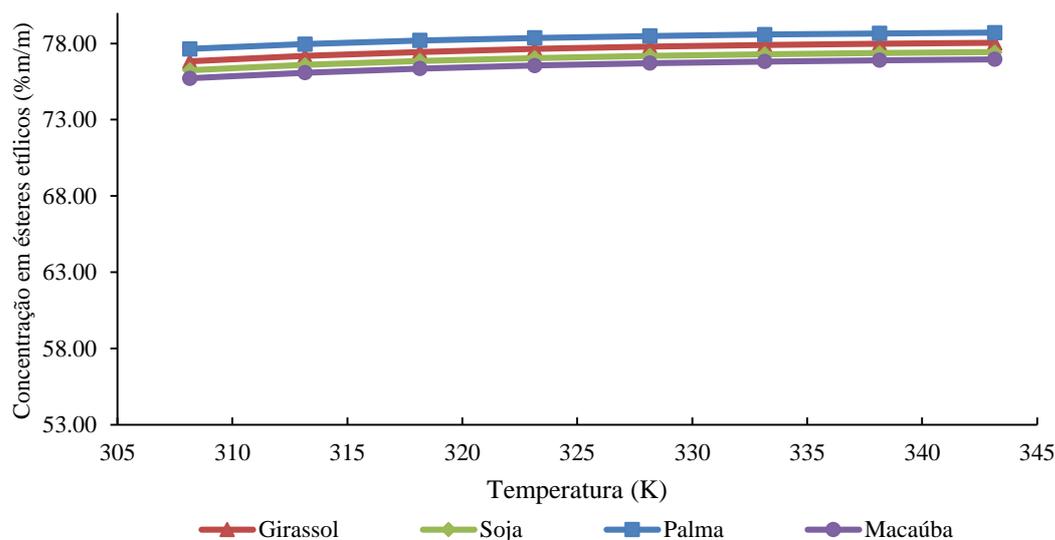


Figura 27- Efeito da temperatura da reação de transesterificação etanólica na concentração de ésteres etílicos (FAEE), tempo 1,5h, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador.

A Figura 26 mostra o efeito da temperatura sobre a concentração de ésteres metílicos a 1% em massa de NaOH e uma razão molar de 6:1. Após 1,5h de reação, a concentração de ésteres metílicos a 35°C foi, em média, 63,40% em massa, em comparação com 62,32% a 50°C e 62,51% a 60°C. Para a transesterificação etanólica, a concentração de ésteres etílicos a 35°C foi, em média, 76,60%, 77,4% a 50°C e 77,64% a 60°.

Como pode ser visto na Figura 27, todas as reações foram rápidas, atingindo concentrações elevadas de ésteres etílicos. A taxa de reação foi ligeiramente inferior a 35°C, mas o conteúdo de FAEE foi essencialmente o mesmo após aproximadamente 30-40 minutos para todas as temperaturas. Assim, um aumento da temperatura é indispensável se o tempo da reação é longo (CAVALCANTE *et al.*, 2010; CVENGROS *et al.*, 2006). Além disso, Joshi *et al.* (2010) verificaram que em temperaturas elevadas de reação o rendimento de éster diminui devido à aceleração da reação de saponificação do TG pelo catalisador alcalino antes da conclusão de alcoólise.

Normalmente, na transesterificação utilizando metanol utiliza-se uma temperatura no intervalo de 40 a 70°C e para o etanol é mais usual o intervalo de 35 a 80°C. Embora grande parte dos estudos aponte estas temperaturas de reação, alguns autores, afim de reduzir o gasto energético, adotam temperaturas inferiores, inclusive temperatura ambiente. No entanto, vale a pena destacar que quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação; temperaturas em torno de 45°C garantem bons resultados (BERRIOS *et al.*, 2010; BALAT e BALAT, 2010; BALAT e BALAT, 2009).

NARVAEZ *et al.* (2007) verificaram que a taxa de formação dos ésteres metílicos é mais favorável a temperaturas de reação mais elevadas. Nenhuma temperatura ótima foi detectada pelos autores para a reação, sendo a temperatura mais alta, 70°C, a mais favorável no intervalo de temperatura sob investigação.

Bambase *et al.* (2007) observaram que em 1,5h de reação, as conversões de ésteres a 25, 40 e 60°C, são significativamente diferentes entre si. Foi também notado que a reação exibe uma fase de latência com duração de cerca de 5 e 8 min a 45 e 25°C, respectivamente. Este período pode ser atribuído ao atraso na formação da suspensão de óleo-metanol, devido à maior viscosidade do óleo a temperaturas mais baixas, que afetam as características reológicas da mistura da reação. A viscosidade dinâmica do óleo de girassol a 25°C é três vezes maior do que a 60°C (LIKOZAR e LEVEC, 2014). Assim, seria necessário um tempo mais longo para produzir metanol e gotículas de óleo de tamanhos suficiente para conseguir a máxima área interfacial entre eles, que é necessário para a metanólise para ocorrer.

Portanto, este trabalho adotou como 60°C a temperatura padrão de operação do reator, apesar de não ser a temperatura em que o rendimento maior foi observado. Porém, nesta condição pode-se chegar a rendimentos altos do biocombustível pelo tempo de residência adotado.

3.1.3. Efeito da razão de álcool e óleo

O efeito da razão molar do álcool: óleo no teor de glicerídeos da amostra da mistura da reação (após 1,5 horas a 60°C) encontra-se resumido na Figura 28 e Figura 29, respectivamente, para o metanol e etanol para os diferentes óleos vegetais estudados.

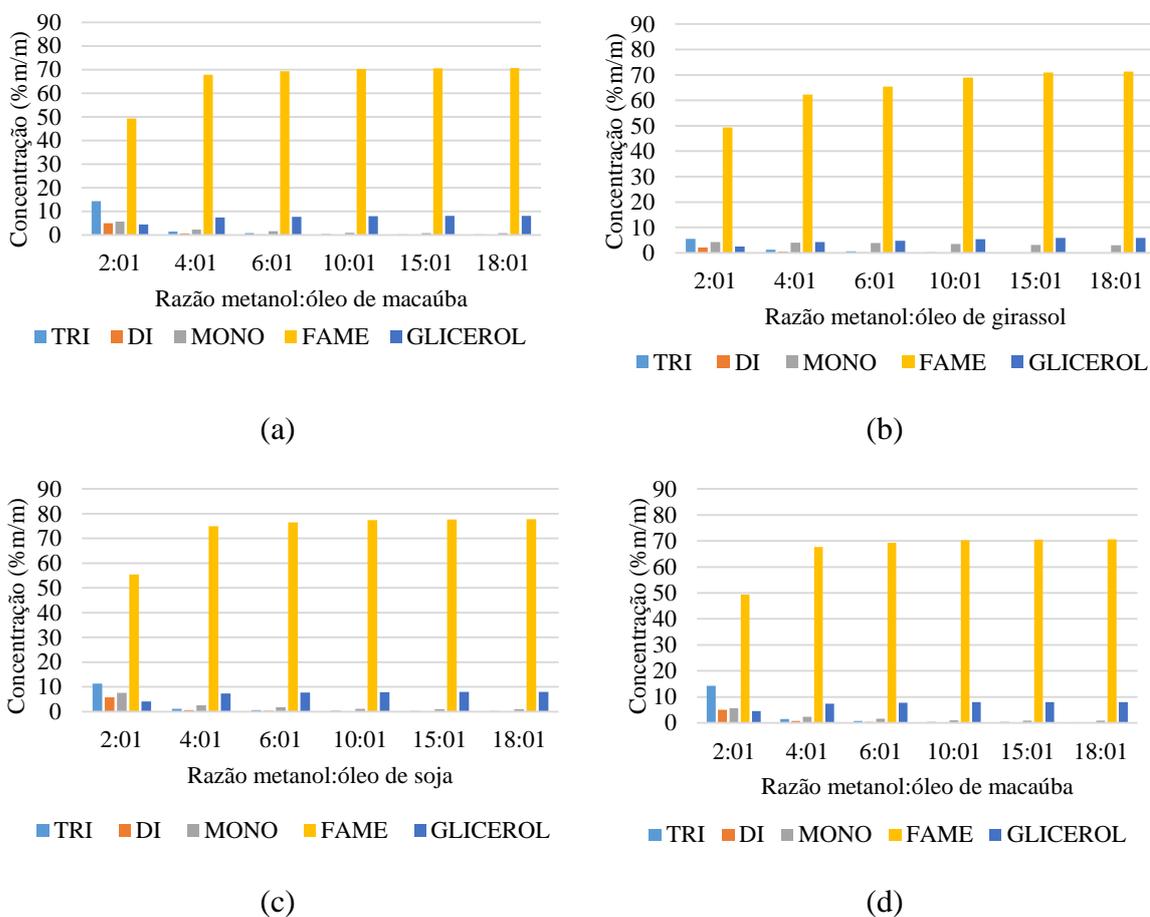


Figura 28- Efeito da razão de metanol:óleo vegetal na reação de transesterificação metanólica sob a concentração de triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI), monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e ésteres metílicos (FAME), a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h e 1% de NaOH. (a) Óleo de palma, (b) girassol, (c) soja e (d) macaúba.

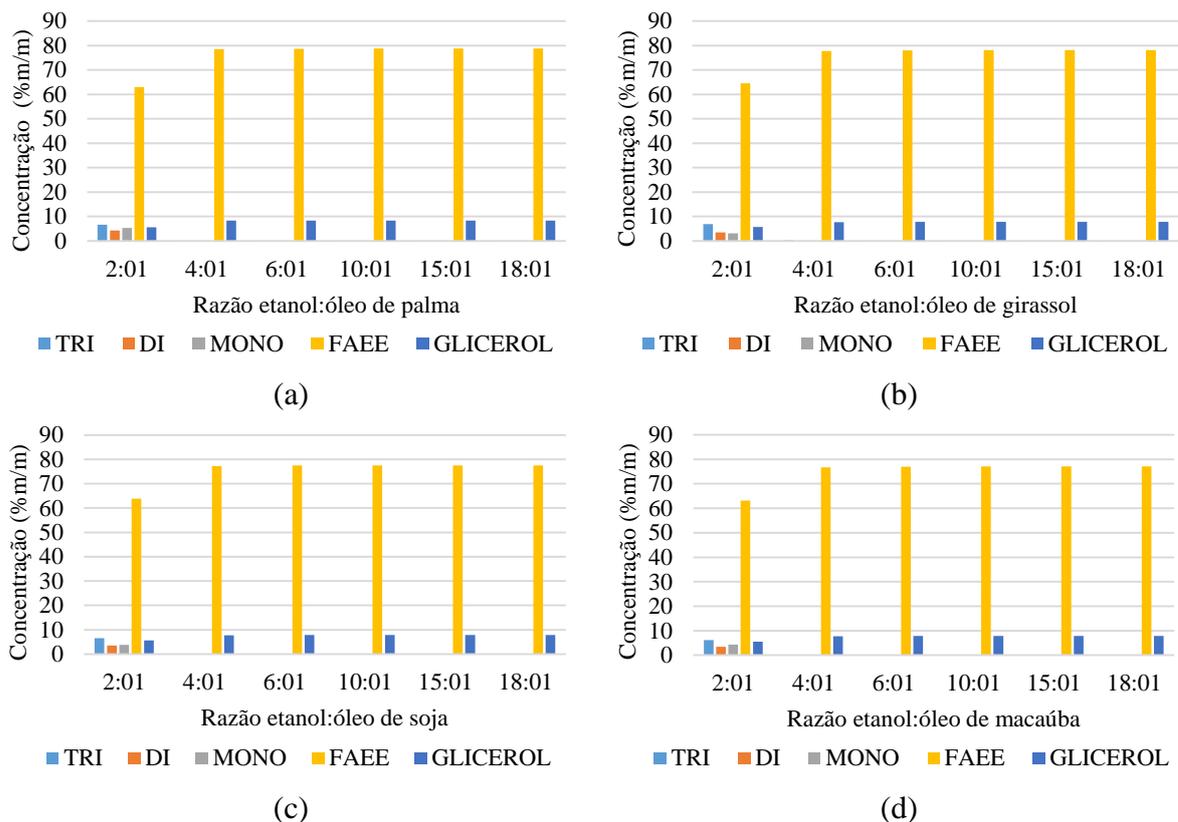


Figura 29 - Efeito da razão de etanol:óleo vegetal na reação de transesterificação etanólica na concentração de triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI), monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e ésteres etílicos (FAEE), a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h, 1% de NaOH. (a) Óleo de palma, (b) girassol, (c) soja e (d) macaúba.

Observando a Figura 28 e Figura 29 nota-se que em razões de 02:01 do álcool e óleo, ainda há presença de intermediários na corrente de saída do reator. Para a transesterificação metanólica (Figura 28), a partir da proporção 6:01, obteve-se baixa concentração de intermediários. Por outro lado, no processo etanólico (Figura 29), razões acima de 4:01 resultaram em baixas concentrações de intermediários para todos os óleos analisados.

Bradshaw e Meuly (1944) indicaram que a proporção molar de 4,8:1 de metanol para óleo vegetal levou a uma conversão de 98%. Os autores observaram que razões superiores a 5,25: 1 interferiram na etapa de separação do glicerol por sedimentação. Em contraste, outros investigadores (NOUREDDINI e ZHU, 1997; NARVÁEZ *et al.* (2007), NORIEGA *et al.* (2014) e BAMBASE *et al.* (2007) obtiveram altas conversões de éster com uma razão molar de 6:1.

Assim, para uma melhor avaliação do efeito da razão álcool e óleo sobre a concentração de ésteres obtidos para os diferentes óleos vegetais, construiu-se a curva dessa razão em função da concentração de ésteres metílicos (Figura 30) e etílicos (Figura 31).

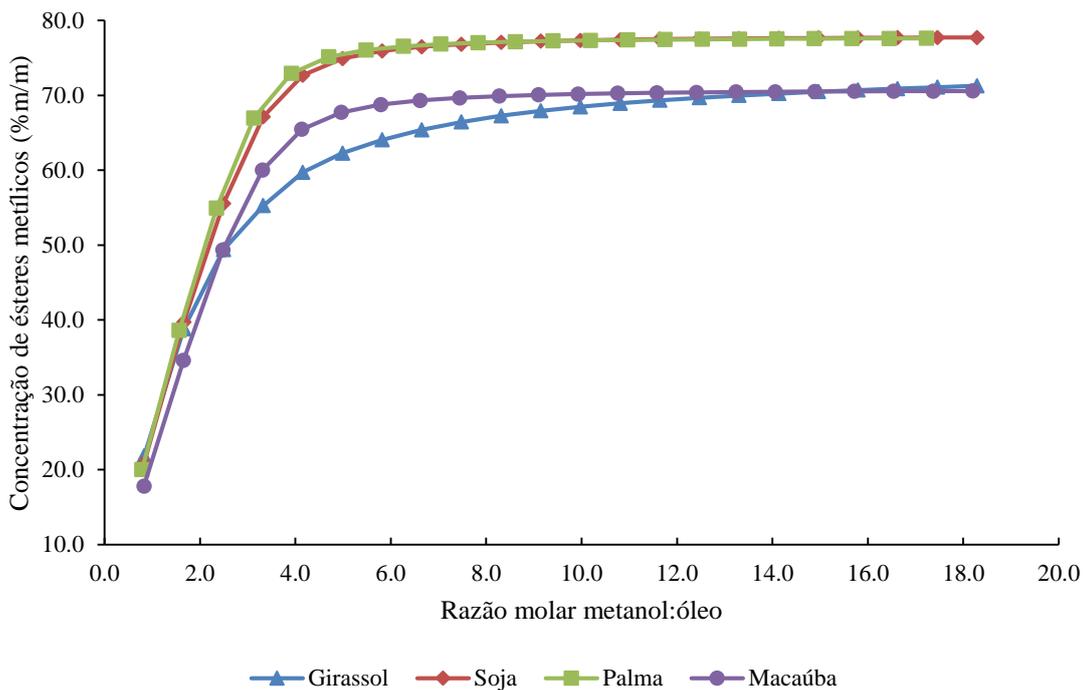


Figura 30 - Efeito da razão molar metanol:óleo vegetal no teor de ésteres metílicos na transesterificação metanólica, a temperatura de 60°C, tempo de 1,5 h e 1% de NaOH, como catalisador.

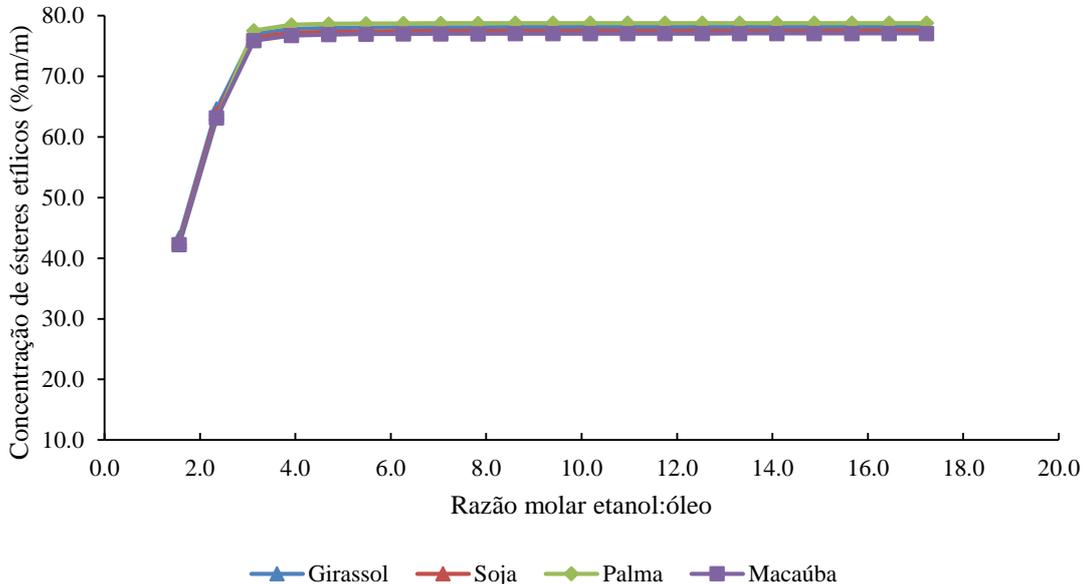


Figura 31 - Efeito da razão molar etanol:óleo vegetal no teor de ésteres etílicos na transesterificação etanólica, a temperatura de 60°C, tempo de 1,5h e 1% de NaOH, como catalisador.

Na Figura 30 pode ser observado que a concentração máxima de ésteres metílicos é atingida, aproximadamente, quando se utiliza a razão molar de 6:01, exceto para o óleo de girassol (10:01). Isto pode estar relacionado com o alto teor de insaturações do óleo, que é o

maior dentre os óleos avaliados (86,1%). Na Figura 31, nota-se que o máximo rendimento de FAEEs foi atingido quando se utilizou razões acima de 04:01.

Freedman e colaboradores (1984) indicaram que a proporção molar 6: 1 é o valor ótimo para a metanólise do óleo de soja. Bambase *et al.* (2007) testaram as proporções molares de 10:1, 15:1, e 20:1. Em geral, os resultados indicaram que a utilização de proporções molares mais elevadas conduz a formação de ésteres metílicos mais rápida em comparação com o uso de uma razão de 6:1.

A resolução ANP 45/2014 regulamenta o biodiesel, limita a quantidade de tri-, di, e monoacilgliceróis a 0,20, 0,20, e 0,70% em massa, respectivamente. Na razão molar de 17:1, a presença de diacilgliceróis não foi detectada, exceto na metanólise do óleo de girassol, e a concentração de monoacilglicerídeo foi reduzida, em média 0,50% em massa em comparação com a proporção de 6:1. Nas razões molares de 10:1 e 15:1, o teor de diglicerídeo observado é aceitável, isto é, os maiores valores obtidos foram 0,09% para a metanólise do óleo de soja e macaúba. Valores muito baixos para os triacilgliceróis foram encontrados, uma vez que esse é totalmente consumido durante a reação de metanólise e etanolise nas razões molares usadas.

Quando a razão molar de etanol e óleo foi aumentada de 6:1 a 12:1, tanto a velocidade da reação e o rendimento em moles de FAEE foi geralmente aumentada, este comportamento também foi observado por Stamenkovic *et al.* (2011).

Porém, o aumento da razão molar do álcool: óleo para valores superiores a 6:1, exigiria equipamentos maiores, tanto para o reator como para a etapa de recuperação do álcool, portanto, outras medidas têm sido estudadas para reduzir o nível de di- e monoacilgliceróis no biodiesel. Uma delas, que foi adotada neste trabalho, é uma etapa de destilação para a separação dos componentes que não reagiram e o seu reciclo para o início do processo. Assim, as simulações deste trabalho foram montadas utilizando a razão molar de 6:1.

3.2. Simulações dos processos de transesterificação dos óleos vegetais

Conforme determinado nos itens anteriores, as especificações de entrada utilizadas no projeto de simulação para o reator foram: temperatura 60°C, razão molar 6:1 de álcool/óleo e tempo de residência de 1,5h. Além disso, utilizou-se como catalisador o hidróxido de sódio a 1% em massa, em relação a massa de alimentação do óleo. A pressão de operação do reator foi de 400kPa.

Além dessas especificações do reator, os parâmetros operacionais das outras operações unitárias e as condições de entrada das correntes foram incluídas no simulador de processos e o modelo de simulação foi construído e executado.

A execução do modelo de simulação foi realizada para cada óleo vegetal em estudo tanto para a transesterificação metanólica quanto para a etanólica. As condições das principais correntes após a execução da simulação encontram-se no ANEXO 4.

A produção de biodiesel (corrente ESTER), quantidade de óleo e metanol reciclado (OLEO-R e ALC-REC, respectivamente) e glicerol (GLICEROL) pode ser observada na Tabela 30 para a transesterificação metanólica e Tabela 31 para a etanólica. Ressalta-se que a vazão de alimentação do óleo vegetal foi de 1050 kg/h.

Tabela 30 - Vazão mássica total das correntes principais do modelo de simulação do processo de transesterificação metanólica para o óleo de palma, soja, girassol e macaúba

<i>Vazão mássica (kg/h)</i>	<i>Palma</i>	<i>Soja</i>	<i>Girassol</i>	<i>Macaúba</i>
Biodiesel (ESTER)	1052,2	1055,0	1055,1	1055,6
Óleo recuperado (OLEO-R)	500,0	500,0	124,4	82,1
Álcool recuperado (ALC-REC)	166,5	166,1	130,2	126,2
Glicerol (GLICEROL)	114,9	108,0	107,6	100,0

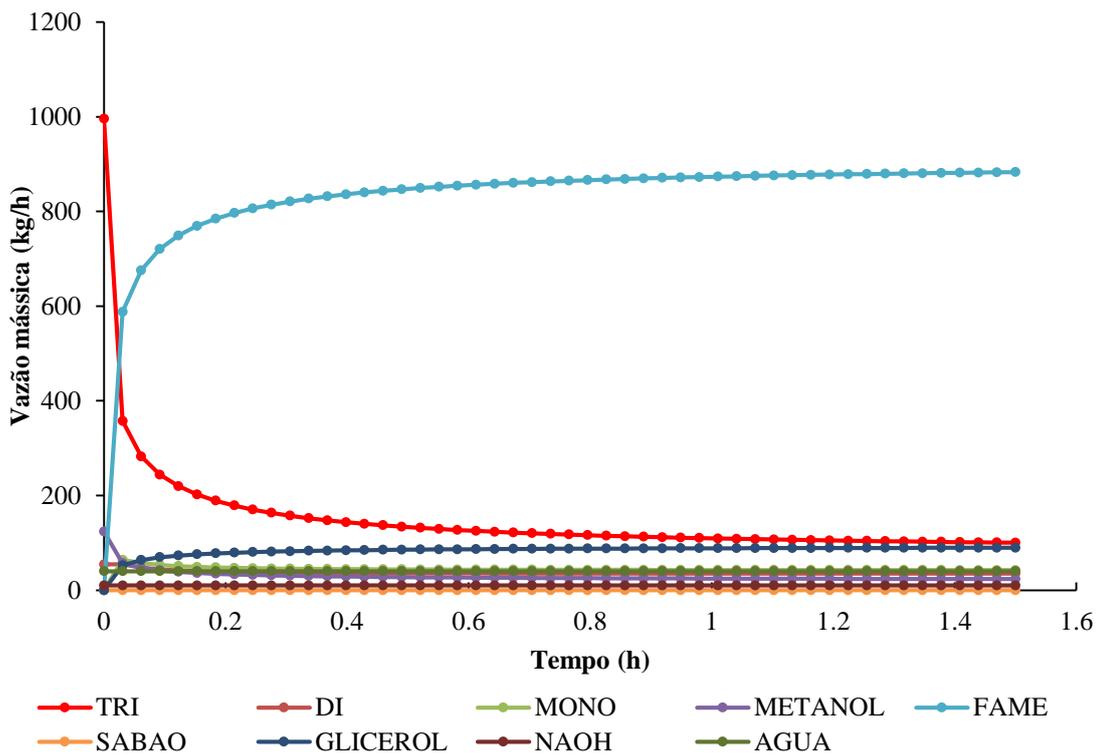
A etapa de recuperação do metanol foi bem representada pela coluna de destilação, como pode ser observado pela vazão da corrente (ALC-REC) mostrada na Tabela 30. Sendo esta, composta por 98,5% de metanol nos processos com os óleos de palma e soja e, 98,2% para os óleos de girassol e polpa de macaúba.

Tabela 31 - Vazão mássica total das correntes principais do modelo de simulação do processo de transesterificação etanólica para o óleo de palma, soja, girassol e macaúba

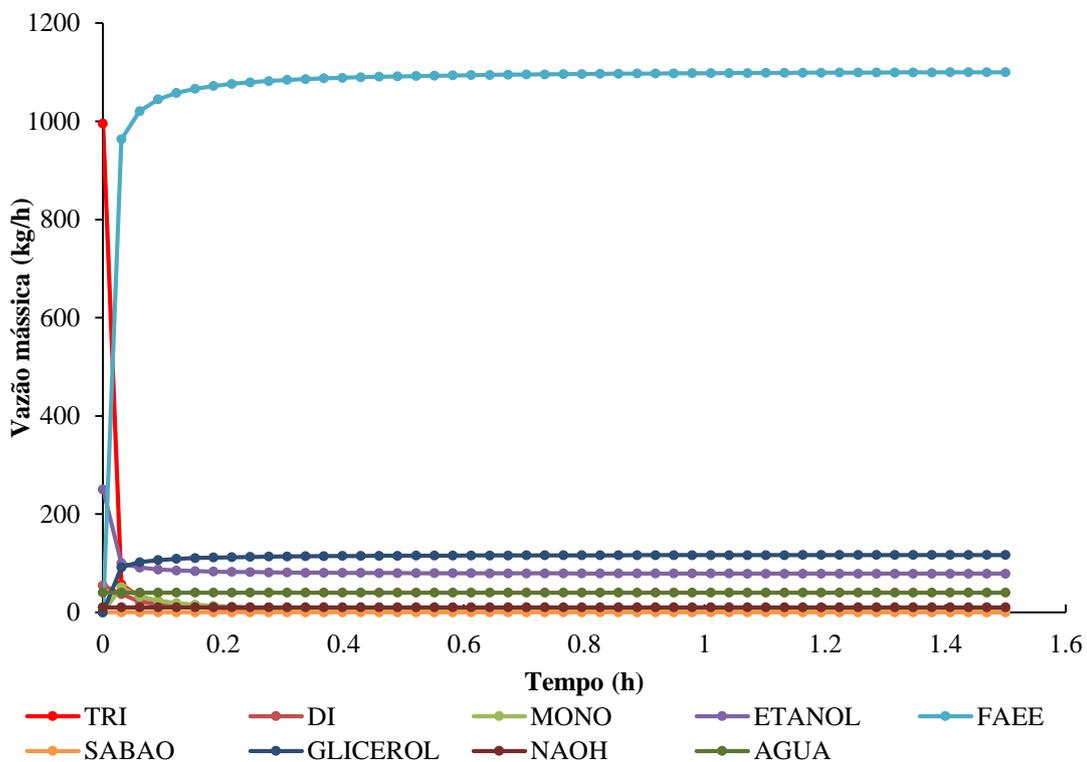
<i>Vazão mássica (kg/h)</i>	<i>Palma</i>	<i>Soja</i>	<i>Girassol</i>	<i>Macaúba</i>
Biodiesel (ESTER)	1119,8	1106,3	1106,1	1016,4
Óleo recuperado (OLEO-R)	247,6	263,8	235,0	262,0
Álcool recuperado (ALC-REC)	163,6	167,9	164,7	158,2
Glicerol (GLICEROL)	115,4	108,2	107,8	108,7

Para a transesterificação etanólica observou que a recuperação do álcool não alcançou eficiências semelhantes ao processo metanólico, como pode ser observado nas vazões de OLEO-R da Tabela 31. As composições obtidas dessas foram: 88,4%; 89,0%, 87,9% e 87,9% de etanol, para os óleos de palma, soja, girassol e polpa de macaúba, respectivamente.

Uma curva de concentração típica obtida da simulação para a transesterificação metanólica e etanólica para o óleo de palma a 60°C é apresentada na Figura 32 (a) e (b), respectivamente. Comportamento semelhante foi obtido para o óleo de soja, girassol e polpa de macaúba.



(a)



(b)

Figura 32 - Vazão mássica de ésteres metílicos (FAME) (a) e ésteres etílicos (FAEE) (b), na transesterificação, a temperatura de 60°C, razão molar 6:1, 1% de NaOH, como catalisador. Triacilgliceróis (TRI), diacilgliceróis (DI) e monoacilgliceróis (MONO), glicerol (GLICEROL) e sabões (SABÃO) do óleo de palma.

Estas figuras mostram a taxa de consumo de triacilgliceróis e formação de ésteres e glicerol, bem como os compostos intermédios. O mecanismo para a reação de transesterificação é composto por uma região controlada pela transferência de massa inicial (lenta), seguido por uma região cineticamente controlada e, finalmente, uma taxa mais baixa quando a reação se aproxima do término (NOUREDDINI e ZHU, 1997).

A produção de ésteres e o consumo de óleo foram altos durante os primeiros 8 min, mas diminuíram a 20 min, onde a reação fica próximo ao equilíbrio. As concentrações mais elevadas de monoacilgliceróis e diacilgliceróis, cerca de 10% em massa, foram observadas durante os 2 primeiros minutos da reação. Depois disso, os valores diminuíram e foram aproximadamente constantes à medida que o equilíbrio foi alcançado.

Também observando a Figura 32 (a) e (b), nota-se que a concentração de sabão formada é muito baixa, tanto na transesterificação metanólica como na etanólica. Assim, considerou-se que a reação de saponificação era insignificante, pois foi responsável por uma perda de apenas 3% em mol. Narváez *et al.* (2007) verificaram na metanólise do óleo de girassol a 65°C, usando 1% de hidróxido de potássio e razão molar de 6:1 de metanol: óleo, a perda de rendimento devido à reação de saponificação era de aproximadamente 3% de 0,4 mol. Este rendimento foi observado ser mais reduzido para as reações efetuadas a temperaturas mais baixas.

Segundo Bikou *et al.* (1999), o rendimento de ésteres etílicos depende significativamente da presença de água na mistura de reação. Segundo Avciaata e Teker (1992), a etanólise tem maior consumo energético que a metanólise. Emulsões estáveis são formadas durante a etanólise do óleo vegetal, principalmente pela presença de mono e diacilgliceróis, bem como os sabões formados por saponificação de ácidos graxos, o que torna a separação dos ésteres etílicos da fase etanol-glicerol mais difícil (ANASTOPOULOS *et al.*, 2009). Após o final da reação, o excesso de etanol é normalmente recuperado por evaporação sob pressão reduzida ou destilação e o glicerol é separado por decantação (STAMENKOVIC *et al.*, 2011).

Eze *et al.* (2014) mostraram que a reação de produção de biodiesel, dado as condições operacionais, pode chegar a mais de 95% de conversão, antes que as perdas por saponificação se tornem significativas. Isto significa que a reação deve ser executada em um reator que tenha boa mistura e que se controle o tempo de residência, ou seja, a mistura deve ser finalizada rapidamente à medida que deixa o reator.

Kutkoski *et al.* (2008) obtiveram rendimentos de 98,52% para as amostras de óleo de soja bruto utilizando etanol, e 99,90% utilizando metanol. Ambas foram conduzidas em catálise homogênea com hidróxido de sódio (NaOH). Como é possível perceber, as duas reações obtiveram rendimentos próximos aos obtidos neste trabalho.

4. Composição do biodiesel

O óleo vegetal utilizado como matéria prima foi considerado como uma mistura de triacilgliceróis e diacilgliceróis, com as propriedades obtidas no capítulo 1. Enquanto que a os FAMES é a soma dos ésteres de metila e os FAEEs dos ésteres etílicos.

As propriedades dos biodieseis obtidos nas simulações são comparadas com as determinadas nas normas de especificação de qualidade internacionais, tais como ASTM e prEN e, nacionais ANP (Tabela 32 e Tabela 33).

Tabela 32 - Propriedades determinadas para o biodiesel obtido por transesterificação metanólica dos óleos vegetais estudados comparados as especificações da ANP, EN e ASTM

<i>Característica</i>	<i>Unidades</i>	<i>Brasil</i>	<i>UE</i>	<i>EUA</i>	<i>Biodiesel</i>			
		ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751	Palma	Girassol	Soja	Macaúba
Massa específica	kg/m ³	850 a 900 a 20°C	860 a 900 a 15°C	-	876 a 20°C	857 a 20°C	876 a 20°C	871 a 20°C
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	3,5-5,0	1,9-6,0	4,5	5,4	4,9	4,6
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 ^a	500	500	470	434	470	528
Ponto de fulgor (mín.) ^b	°C	100,0	120	130	130	136	135	134
Teor de éster (mín.)	% massa	96,5	96,5	-	99,9	99,9	99,9	99,7
Número Cetano ^c	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)	55	50	55	66
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	19 ^d	Por região	-	4,3	4,8	4,3	3,8
Glicerol total (máx.) ^e	% massa	0,25	0,25	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00
Monoacilglicerol (máx.)	% massa	0,70	0,80	-	0,04	0,08	0,04	0,24
Diacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Triacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Metanol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,00	0,01	0,00	0,00

^aPara efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor. ^bQuando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. ^cEstas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. ^dLimites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C. ^ePoderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

Tabela 33 - Propriedades determinadas para o biodiesel obtido por transesterificação etanólica dos óleos vegetais estudados comparados as especificações da ANP, EN e ASTM

<i>Característica</i>	<i>Unidades</i>	<i>Brasil</i>	<i>UE</i>	<i>EUA</i>	<i>Biodiesel</i>			
		ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751	Palma	Girassol	Soja	Macaúba
Massa específica	kg/m ³	850 a 900 a 20°C	860 a 900 a 15°C	-	861 a 20°C	874 a 20°C	872 a 20°C	870 a 20°C
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	3,5-5,0	1,9-6,0	5,4	6,4	6,3	6,2
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 ^a	500	500	473	369	399	439
Ponto de fulgor (mín.) ^b	°C	100,0	120	130	132	136	136	130
Teor de éster (mín.)	% massa	96,5	96,5	-	99,89	99,91	99,90	99,90
Número Cetano ^c	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)	70,6	54,2	60,0	62,2
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	19 ^d	Por região	-	17,0	10,7	13,4	17,0
Glicerol total (máx.) ^e	% massa	0,25	0,25	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00
Monoacilglicerol (máx.)	% massa	0,70	0,80	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Diacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Triacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Etanol (máx.)	% massa	0,20	0,20	-	0,06	0,06	0,06	0,05

^aPara efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor. ^bQuando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. ^cEstas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. ^dLimites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C. ^ePoderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

Os valores obtidos para os números de cetano na simulação destacados na Tabela 32 e Tabela 33, encontram-se dentro do limite considerado como ótimo, exceto para o óleo de palma (NC=70,6) na transesterificação etanólica e o óleo da polpa de macaúba (NC=66) no processo metanólico. Este comportamento pode ser explicado pela composição maior de ácidos saturados desses óleos vegetais. Segundo Barabás e Todorut (2011), o número de cetano diminui com o número de ligações duplas nas moléculas de éster do ácido graxo (grau de insaturação) e aumenta com o número de átomos de carbono. Geralmente, o índice de cetano de ésteres etílicos é maior do que a dos ésteres metílicos.

Segundo Barabás e Todorut (2011) o valor ótimo do número de cetano está entre 41 e 56, mas não deve ser superior a 65. Para os biocombustíveis o número de cetano mínimo aceitável é de 51 na União Europeia e de 47 nos Estados Unidos. Para o diesel mineral, o mínimo aceitável nos EUA é 40 (ASTM D 975) e 51 na Europa (EN 590). Um resumo do número de cetano de biodieseis de diferentes óleos vegetais disponíveis na literatura encontra-se destacados na Tabela 34.

Tabela 34 - Número de cetano (NC) de diferentes biodieseis obtidos pela transesterificação metanólica e etanólica

<i>Fonte oleosa da produção do biodiesel</i>	<i>NC Transesterificação Metanólica</i>	<i>NC Transesterificação Etanólica</i>
Coco	57,4	67,4
Milho	65,0	-
Oliva	61,0	-
Palma	-	56,2
Soja	50,9	48,2
Girassol	45,5-58,0	-
Canola	56-61,8	59,7-67,4

Fonte: Adaptado de Barabás e Todorut (2011).

Para o biodiesel, o ponto de fulgor mínimo exigido por cada órgão regulamentador é diferente. Seu valor diminui com a presença de resíduos, ou seja, materiais não reagidos, principalmente os álcoois (ponto de inflamação do metanol é 11-12°C, e do etanol 13-14°C). Assim, a medição do ponto de inflamação ajuda a indicar a presença de metanol ou etanol no biodiesel. Por exemplo, a presença de 0,5% de metanol no biodiesel reduz o ponto de inflamação de 170°C a 50°C. Os pontos de inflamação de diversos biodieseis obtidos a partir de várias matérias primas encontrados na literatura são apresentados na Tabela 35 (ANASTOPOULOS *et al.*, 2009; BARABÁS *et al.*, 2010; CHUEPENG e KOMINTARACHAT, 2010).

Tabela 35 - Pontos de fulgor (°C) para biodiesel obtido da transesterificação metanólica e etanólica para diferentes fontes oleaginosas

<i>Fonte oleosa da produção do biodiesel</i>	<i>Ponto de fulgor (°C) transesterificação metanólica</i>	<i>Ponto de fulgor (°C) transesterificação etanólica</i>
Coco	115	190
Milho	111-170	-
Oliva	178	182
Palma	176	-
Soja	171	55
Girassol	85-177	178
Canola	166-179	170-181

Observando a Tabela 35 e os valores do ponto de inflamação obtidos para os biocombustíveis deste trabalho (Tabela 32 e Tabela 33), pode-se afirmar que há atendimento as exigências quanto a esta propriedade nos processos avaliados.

A densidade afeta diretamente o desempenho do combustível, como algumas das propriedades do motor, como o número de cetano, valor de aquecimento e viscosidade. Além disso, o conhecimento desta é necessário no processo de fabricação, armazenamento, transporte e distribuição de biodiesel. A densidade de ésteres depende da massa molar, o teor de ácido graxo livre, teor de água e a temperatura.

Pela análise da Tabela 32 e Tabela 33, as densidades do biodiesel proveniente de ésteres metílicos tiveram valores maiores que os ésteres etílicos, exceto para o óleo de girassol.

Os resultados calculados para os biodieseis (de girassol, polpa da macaúba, soja e palma) mostram que a densidade do líquido está dentro dos limites das especificações (Tabela 32 e Tabela 33). O maior valor observado a 20°C foi de 876 kg/m³ para o biodiesel obtido do óleo de soja e o menor (857kg/m³) para o óleo de girassol ambos na metanólise. Esses valores estão em concordância com dados experimentais conforme é apresentado na Tabela 36.

Tabela 36 - Densidades (kg/m³) de biodiesel obtido da transesterificação metanólica e etanólica para diferentes fontes oleaginosas

<i>Fonte oleosa da produção do biodiesel</i>	<i>Densidade (kg/m³) transesterificação metanólica</i>	<i>Densidade (kg/m³) transesterificação etanólica</i>
Milho	884	-
Oliva	-	881
Palma	864-870	-
Soja	-	833
Girassol	878-884	872-885
Canola	880	876-881

Fonte: Adaptado de Barabás e Todorut (2011).

Ainda, vale ressaltar que a densidade do biodiesel é mais elevada que o combustível originado do diesel mineral e, está diretamente ligada à sua pureza. Como o biodiesel é composto por um pequeno número de ésteres metílicos ou etílicos que têm densidades muito semelhantes, a variação da densidade é pequena (Pratas *et al.*, 2010). Sendo assim, a densidade pode ser um indicador de contaminação. Valores obtidos para a densidade em diferentes temperaturas dos óleos vegetais na transesterificação metanólica e etanólica podem ser observados no ANEXO 5.

A viscosidade é uma das propriedades mais importante a ser determinada no biodiesel. Esta exerce influência no arranque do motor, através da qualidade da pulverização, tamanho das partículas e na qualidade da combustão da mistura de combustível-ar (BARABÁS e TODORUT, 2011). Para os biodieseis simulados a partir de óleos de palma, girassol, soja e macaúba na transesterificação metanólica e o óleo de palma na etanólise, a viscosidade calculada encontra-se dentro das especificações (até 6,0 mm²/se a 40°C). No entanto, os valores desta propriedade na transesterificação etanólica usando o óleo de girassol, soja e macaúba excede o limite permitido (6,4; 6,3 e 6,2, respectivamente). Esta diferença pode ser atribuída a erros do modelo de contribuição de grupos utilizado para a predição desta propriedade. O modelo adotado para a estimativa da viscosidade foi Ceriani *et al.* (2011) (Capítulo 1), o qual foi postulado baseado em ésteres metílicos. Viscosidades cinemática em diferentes temperaturas dos óleos vegetais na transesterificação com metanol e etanol podem ser observadas no ANEXO 5.

As propriedades de fluxo a frio dos biodieseis obtidos para os óleos em estudo, pode ser observada na Figura 33.

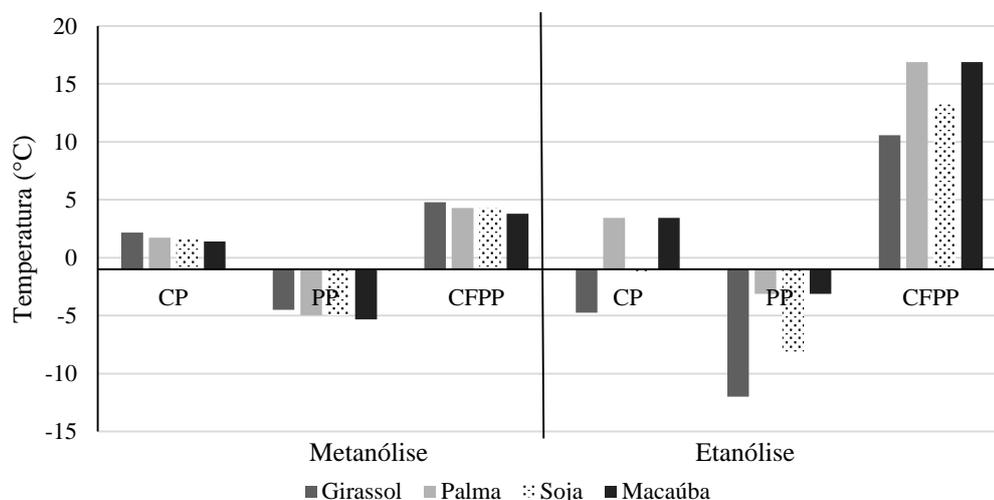


Figura 33 - Propriedades de escoamento a frio para os biocombustíveis obtidos dos óleos vegetais em estudo. Ponto de névoa (CP), ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento a frio (CFPP)

Foi realizada uma comparação desses dados com valores experimentais fornecidos por Barabás e Todorut (2011), que se encontram disponíveis na Tabela 37. A comparação destes valores com os obtidos pela simulação e pela metodologia de contribuição de grupos, mostra que os biocombustíveis cumprem as exigências de qualidade quanto as propriedades de escoamento a frio.

Tabela 37 - Propriedades de escoamento a frio, ponto de névoa (CP), ponto de fluidez (PP) e ponto de entupimento a frio (CFPP) em °C, para biodiesel obtido de diferentes fontes oleaginosas

<i>Fonte oleosa</i>	<i>CP (°C)</i>	<i>CP (°C)</i>	<i>PP (°C)</i>	<i>PP (°C)</i>	<i>CFPP (°C)</i>	<i>CFPP (°C)</i>
	<i>MET</i>	<i>ET</i>	<i>MET</i>	<i>ET</i>	<i>MET</i>	<i>ET</i>
Milho	-3	-	-4	-	-3 a -7	-
Oliva	-2	7	-3	-5	-6	-3
Palma	13 a 16	8 a 16	14 a 16	6 a 12	10 a 14	-
Soja	-2 a 3	-2 a 15	-7 a -1	-6 a 5	-2 a 0	-
Girassol	0 a 4	-1 a 2	-4 a -3	-6 a -5	-4 a -2	-3
Canola	-3 a 1	-2 a 1	-9 a -11	-15 a -12	-10 a -6	1

ET- Transesterificação etanólica e MET- Transesterificação etanólica

Fonte: Adaptado de Barabás e Todorut (2011).

Segundo Cvengroš e colaboradores (2006), as propriedades físico-químicas do FAEE dependem principalmente da fonte oleosa. Os FAEEs têm menor ponto de névoa e ponto de fluidez, o que melhora a partida dos motores em baixas temperaturas (JOSHI, 2010) e tem o poder calorífico e o número de cetano ligeiramente maiores (ENCINAR *et al.*, 2002). A viscosidade dos FAEEs é mais elevada em comparação com os ésteres metílicos correspondentes (CVENGOS 2006; JOSHI *et al.*, 2010).

Além disso, pode-se observar na Tabela 32 e Tabela 33, que os teores de ésteres e glicerídeos para todos os óleos vegetais e processos encontram-se dentro das especificações dos órgãos regulamentadores do biocombustível.

5. Conclusões

O objetivo deste capítulo foi demonstrar uma metodologia para a modelagem de processos de produção de biodiesel por transesterificação catalisada por alcaloide (NaOH) de diferentes óleos vegetais utilizando os álcoois, metanol e etanol. Para atingir este objetivo, primeiramente foram necessários dados da caracterização de óleos vegetais e biocombustíveis, apresentados no capítulo anterior; em seguida realizou-se a modelagem das propriedades termofísicas, cinética de reação e equilíbrio para as unidades de separação e purificação. Os parâmetros de interação binária foram obtidos por predição realizada no simulador Aspen. A

fase vapor presente no equilíbrio líquido-vapor foi representada pela equação de Soave-Redlich-Kwong.

Existem deficiências significativas da modelagem das propriedades termofísicas do triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo, impedindo a caracterização do óleo e desenvolvimento do reator. Assim, o óleo de alimentação e produto foram caracterizados como triacilgliceróis mistos, conforme capítulo anterior. O modelo do reator foi construído baseado na cinética das reações dos triacilgliceróis com o álcool para produzir diacilgliceróis (DG), monoacilgliceróis (MG), sabão e ésteres (FAME E FAEE), obtidas de trabalhos experimentais pesquisados na literatura.

A grande maioria dos trabalhos de simulação de plantas de produção de biodiesel presentes na literatura utilizam apenas rendimentos da conversão de óleo em biodiesel, o que não leva em consideração efeito da concentração dos reagentes e/ou produtos e temperatura na reação, apesar de realizarem estudos de plantas contínuas (ZHANG *et al.*, 2003; CHANG e LIU, 2010; GARCIA *et al.*, 2010 e WEST *et al.*, 2008). Neste trabalho, foram utilizados dados cinéticos das reações de transesterificação dos óleos vegetais em ésteres, da reação de saponificação, caracterização do óleo vegetal em triacilgliceróis mistos, além de se estudar a transesterificação etanólica.

Para uma taxa de produção de biodiesel de 8000 toneladas/ano, avaliou-se o fluxograma de processo baseado em Zhang *et al.* (2003), para diversos óleos vegetais (soja, polpa de macaúba, palma e girassol) e diferentes rotas de transesterificação (metanólica e etanólica). Os resultados das simulações dos processos de produção de biodiesel indicam a viabilidade técnica de se produzir biodiesel dos óleos de soja, girassol, palma e óleo da polpa da macaúba que atenda aos padrões em relação à concentração de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilglicerídeos e álcool, massa específica, ponto de fulgor, teor de ésteres, número de cetano, de acordo com a Resolução ANP nº45/2004, norma europeia e americana.

Observou-se que o teor de água não obedeceu às especificações quando se utilizou o óleo da polpa da macaúba na transesterificação metanólica. Além disso, quando o processo de obtenção foi o etanólico, o biodiesel obtido teve viscosidade cinemática mais alta que a especificações de qualidade. Algumas importantes considerações foram realizadas tais como a ausência de água e ácidos graxos livres na matéria prima, o que altera a reação de transesterificação e a etapa de separação, mas essas considerações podem ser alcançadas em um processo real.

A partir da avaliação técnica, o processo mostrou ser viável para a produção de biodiesel de alta qualidade e um alto grau de glicerina como subproduto nas condições de funcionamento.

Foi demonstrado que a metodologia de modelagem é uma ferramenta eficiente não só para avaliar e otimizar o desempenho da fabricação de biodiesel, mas também para desenvolvimento de novos processos.

Capítulo 03. Processo de desoxigenação de triacilgliceróis em combustíveis renováveis

O diesel renovável tornou-se, nos últimos anos, um produto viável ao biodiesel convencional. Em contraste com a produção de biodiesel, que se baseia na redução da massa molecular de triacilgliceróis pela transesterificação com metanol, levando à modificação das propriedades físicas e mantendo intactas as propriedades químicas, a produção de diesel renovável é baseada na modificação química, bem como nas propriedades físicas. Conseqüentemente, o diesel renovável é mais próximo, em termos da composição química, assim como das propriedades de combustível, do diesel convencional que o biodiesel.

Nos últimos anos a transformação catalítica de triacilgliceróis em uma mistura de hidrocarbonetos adequada como combustível tem sido abordada por vários autores (KUBICKOVÁ E KUBICKA, 2010; KUBICKOVÁ E KUBICKA, 2011; LESTARI *et al.*, 2009; MURZIN *et al.*, 2012, HILBERS *et al.*, 2015; MURATA *et al.*, 2010; VERIANSYAH *et al.*, 2011; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2007, 2008; ROZMYSZOWICZ *et al.*, 2012; SNARE *et al.*, 2006, 2007; HERMIDA *et al.*, 2015; DETONI *et al.*, 2014; KORDULIS *et al.*, 2016).

Existem várias técnicas alternativas desenvolvidas para a produção do diesel renovável através de ácidos graxos e triacilgliceróis, tais como o craqueamento catalítico, hidrotratamento e desoxigenação catalítica. O craqueamento catalítico é utilizado para quebrar componentes de alto peso molecular em fragmentos de menor massa (HERMIDA *et al.*, 2015). No processo de hidrotratamento ocorre a remoção do oxigênio, pela adição de hidrogênio no ácido graxo ou triacilglicerídeo, usando catalisadores de metal ou de óxidos para produzir n-alcenos (KALNES *et al.*, 2007; BERZERGIANNI *et al.*, 2010a). Enquanto isso, a desoxigenação envolve a remoção do grupo carboxila do ácido graxo na forma de carbono e/ou monóxido de carbono utilizando um catalisador metálico suportado, produzindo assim alceno e alceno como hidrocarbonetos (LESTARI *et al.*, 2009).

Assim, o objetivo deste capítulo é propor um modelo de simulação de uma planta de produção de diesel renovável, abordando as questões mais importantes relativas a essa tecnologia. Inicialmente, foram pesquisados os principais aspectos das reações químicas envolvidas (desoxigenação, descarbonilação e descarboxilação). Os parâmetros de maior influência nas reações foram relatados, tais como, o tipo de catalisador, tipo de alimentação, temperatura, atmosfera da reação, taxa de alimentação (tempo de permanência), quantidade de catalisador e presença de solvente. As tecnologias comerciais existentes e suas características mais marcantes foram descritas. Foram avaliadas, as vantagens e desvantagens do processamento dos triacilgliceróis em uma planta sustentável e o coprocessamento de

triacilgliceróis em unidades de hidrotreamento existentes de processamento de petróleo. Por fim, o projeto de simulação foi criado incluindo as informações pesquisadas, como por exemplo, a cinética das reações envolvidas e, analisou-se os parâmetros operacionais de maior interferência, para a otimização do processo.

1. Revisão bibliográfica

1.1. Fundamentos dos processos de desoxigenação

A transformação de triacilgliceróis em hidrocarbonetos é uma alternativa promissora ao processo de transesterificação para a produção de biocombustíveis. Mesmo que o produto desta transformação, possa ser, em princípio, chamado de biodiesel, o mesmo foi chamado de “óleo vegetal tratado com hidrogênio (HVO)” (KURONEN *et al.*, 2007; AATOLA *et al.*, 2008), “óleo vegetal hidrogenado” (HUBER e CORMA, 2007), “diesel renovável” (CHOUDHARY e PHILLIPS, 2011; KNOTHE, 2010; CHEN, 2012), “segunda geração de biodiesel” (NAIK, 2010; MIKULEC *et al.*, 2010), “parafínico diesel renovável” (MAKINEN *et al.* 2011; MURTONEN *et al.*, 2012), “óleo vegetal hidroprocessado” (STUMBORG *et al.*, 1996), “diesel verde” (KALNES *et al.*, 2009), “Bio-diesel hidrogenado (BHD)” (ZACHER *et al.*, 2014; CAPROTTI *et al.*, 2011) e “biocetano” (GUZMAN *et al.*, 2010), para destacar a natureza química diferente e evitar confusões com o termo biodiesel, amplamente aceito como sinônimo de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Knothe (2010) ressaltou que o diesel renovável é o termo mais apropriado para os combustíveis derivados de fontes sustentáveis. É evidente, a partir da literatura, que os diferentes termos são utilizados para definir o mesmo tipo de combustível produzido a partir de triacilgliceróis, independente da faixa da temperatura de ebulição, podendo ser combustíveis renováveis tais como diesel, nafta, gasolina, querosene, entre outros. Portanto, para evitar contradições, este trabalho usa o termo n-alcanos e diesel renovável para os compostos obtidos da conversão de óleos vegetais em combustíveis. Além disso, o termo petrodiesel foi utilizado para o diesel convencional, que é derivado do petróleo.

Em comparação com o processo de produção de biodiesel, a conversão de óleos vegetais para a produção de diesel renovável tem as seguintes vantagens (MIKKONEN, 2008):

- O produto obtido é compatível com motores existentes.
- Flexibilidade da matéria prima, por exemplo, o teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal não é importante.
- Elevado número de cetano, quanto maior este valor, maior a energia.
- Maior estabilidade à oxidação (concentração de O₂ baixa).

- Não aumenta as emissões de NOx.
- Não requer água.
- Subprodutos não requerem um tratamento adicional (por exemplo, glicerol).
- A distribuição do diesel renovável pode ocorrer através dos dutos que são usados atualmente para o petrodiesel.
- Melhor desempenho em temperaturas baixas.

Na Tabela 38 são destacadas as principais diferenças dos combustíveis renováveis, o biodiesel e o diesel renovável.

Tabela 38- Diferenças nos processos de obtenção de biodiesel e diesel renovável

	<i>Transesterificação</i>	<i>Desoxigenação</i>
<i>Matéria prima</i>	Óleo vegetal refinado ou gordura	Óleo vegetal, usado ou reaproveitado
<i>Insumo</i>	Metanol ou etanol	Mistura de hidrogênio e gás inerte; ou hidrogênio puro
<i>Principal produto</i>	Ésteres metílicos de ácidos graxos "Biodiesel"	n-alcanos "combustível renovável"
<i>Catalisador</i>	Hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio	Metal suportado, sulfitados convencionais de hidrotratamento ou zeólita suportada em metais
<i>Temperatura</i>	25-50°C	250-450°C
<i>Tratamento do produto</i>	Requer grande quantidade de água para separar o catalisador	Não requer
<i>Estocagem</i>	Ponto de inflamação superior, portanto, mais seguro	Similar ao petrodiesel
<i>Validade</i>	Menor em relação ao petrodiesel devido à reação de rancificação e corrosão	Similar ao petrodiesel
<i>Coproducto</i>	Glicerol	Propano

A produção de diesel renovável baseia-se na conversão de triacilgliceróis em hidrocarbonetos pela desoxigenação completa. A ruptura das ligações carbono-oxigênio nos triacilgliceróis, a desoxigenação, pode acontecer através de várias rotas de reação que ocorrem tanto na presença ou na ausência de hidrogênio. Tecnologias que utilizam o hidrogênio são mais comuns, por terem maior estabilidade da atividade catalítica (HUBER *et al.*, 2007; KUBICKA E KALUZA, 2010; KUBICKOVÁ E KUBICKA, 2010; LAURENT e DELMON, 1994a; DONNIS *et al.*, 2009; CAPUNITAN e CAPAREDA, 2014). Esses autores classificaram as

rotas de produção do diesel renovável (Figura 34) em: hidrodeseoxigenação (HDO), (hidro)descarboxilação (HDC) e descarbonilação.

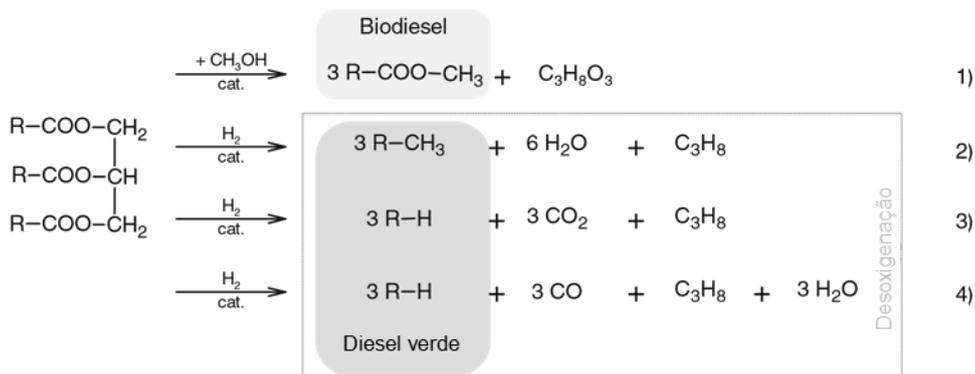


Figura 34- Esquema das principais vias de reações de transformação de triacilgliceróis em biocombustíveis em processos catalíticos. (1) Transesterificação, (2) Hidrodeseoxigenação, (3) Hidrodescarboxilação e (4) Descarbonilação.

Fonte: Kubicková e Kubicka, 2010.

A hidrodeseoxigenação pode ser descrita como a hidrogenação total que produz, como os únicos produtos da reação, hidrocarbonetos e água. HDO consiste em várias reações consecutivas, em que o oxigênio é removido sob a forma de água e o n-alcano resultante tem o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo correspondente ligado a molécula inicial de triacilglicerídeo.

A hidrodescarboxilação (HDC) refere-se a um processo em que o oxigênio é removido como CO₂ por descarboxilação do intermediário da reação de ácidos graxos formados por hidrotreamento do triacilglicerídeo correspondente. Por conseguinte, o n-alcano resultante tem um átomo de carbono a menos do que o ácido graxo correspondente ligado ao triacilglicerídeo original. O prefixo “hidro” é usado para enfatizar que o hidrogênio está envolvido na reação, foi mostrado por Kubicka e Kaluza (2010) que a presença de H₂ é necessária para separar o ácido graxo do triacilglicerídeo. Ambas as vias de conversão de triacilgliceróis estão representadas esquematicamente na Figura 35.

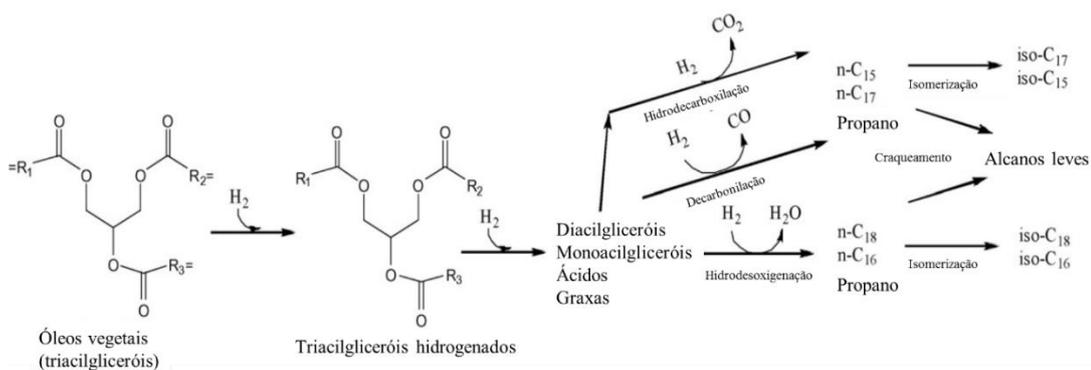
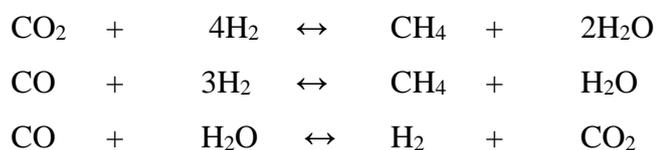


Figura 35- Visão esquemática sobre a transformação de triacilgliceróis em hidrocarbonetos. Fonte: Adaptado de Huber *et al.* (2007).

Com base no esquema acima, existem várias vias para a produção de hidrocarbonetos de cadeia linear. Os ácidos graxos de óleos vegetais podem ser diretamente descarboxilados ou decarbonilados. A descarboxilação remove o grupo carboxila, liberando dióxido de carbono e hidrocarbonetos parafínicos, enquanto a decarbonilação direta produz um hidrocarboneto olefínico através da remoção do grupo carboxila através da formação de monóxido de carbono e água. Além disso, os ácidos graxos podem ser desoxigenados através da adição de hidrogênio; neste caso, a produção de hidrocarboneto linear pode ocorrer por meio de hidrogenação direta ou indireta da descarboxilação.

Além das reações na fase líquida, existem as reações na fase gasosa que envolvem a produção de CO, CO₂, hidrogênio e água durante a descarboxilação/decarbonilação, especificamente metanação e a reação de mudança de vapor de água, conforme abaixo:



Segundo Kubičková e Kubička (2010) e Huber *et al.* (2007) a decarbonilação é uma possível reação de conversão de triacilgliceróis em hidrocarbonetos. O conjunto de reações é complexo, envolvendo hidrogênio, CO, CO₂, água e metano. Em geral, estas reações podem ser denotadas como uma desoxigenação seletiva, uma vez que o oxigênio é eliminado na forma de água ou CO₂ e a massa molecular do produto corresponde à das cadeias alquil dos ácidos graxos ligados aos triacilgliceróis. Além disso, na desoxigenação seletiva, o oxigênio pode ser eliminado por desoxigenação dos triacilgliceróis não seletivos, isto é, por craqueamento que resulta na formação de compostos oxigenados, hidrocarbonetos de cadeia mais curta e CO₂. Os hidrocarbonetos obtidos da desoxigenação não seletiva consistem, além de alcanos, de naftenos e aromáticos, formados por reações secundárias.

1.1.1. Fatores que influenciam as reações de desoxigenação

A obtenção de altos rendimentos de hidrocarbonetos semelhante ao diesel (C13-C19) pelo processo de desoxigenação de triacilgliceróis podem ser alcançados pela compreensão detalhada sobre o papel das condições operacionais da reação, tais como o tipo de catalisador, tipo de alimentação, temperatura, atmosfera reacional, quantidade de catalisador, tempo de residência e o uso de solvente.

1.1.1.1. Tipo de catalisador

A ocorrência de ambas as vias de reação é determinada pelo tipo de catalisador utilizado, bem como pelas condições da reação. A primeira, ocorre quando a desoxigenação dos

triacilgliceróis e matérias primas relacionadas, principalmente ácidos graxos e os respectivos mono-ésteres, são colocados em contato com catalisadores de metais nobres suportados, particularmente Pd e Pt. Catalisadores suportados de metais nobres demonstram enorme potencial, em especial graças à sua alta seletividade e consumo moderado de hidrogênio. Pelo fato da descarboxilação/descarbonilação ser favorecida sobre catalisadores de metais nobres suportados, a maioria do oxigênio é eliminado sob a forma de óxidos de carbono e o hidrogênio é necessário apenas para saturar compostos olefínicos presentes na matéria prima e para estabilizar a atividade do catalisador.

A segunda acontece com o uso de catalisadores de hidrotratamento convencionais, ou seja, NiMo, CoMo e sulfetos de NiW. Catalisadores de sulfeto de metal têm sido utilizados como catalisadores de hidrotratamento por várias décadas. Por exemplo, catalisadores de paládio foram utilizados para catalisar praticamente e exclusivamente a via de hidro(descarboxilação) (IMMER *et al.*, 2010; KUBICKOVA *et al.*, 2005; SNARE *et al.*, 2006), enquanto que os catalisadores típicos de hidrotratamento (NiMo, CoMo sulfetado) fornecem ambos os produtos da HDO e HDC, isto é, n-octadecano e n-heptadecano, respectivamente (BEZERGIANNI *et al.*, 2010a,b; DONNIS *et al.*, 2009; KUBICKA, 2008; KUBICKA e KALUZA, 2010; KUBICKA *et al.*, 2009, 2010; MIKULEC *et al.*, 2010; PRIECEL *et al.*, 2011).

Catalisadores híbridos em suportes micro e mesoporosos também tem sido utilizados na quebra de triacilgliceróis em frações de hidrocarbonetos na ausência de hidrogênio, sendo então, considerados catalisadores da reação de desoxigenação. As zeólitas pertencem a estes catalisadores mais importantes em usos industriais (RIGUTTO *et al.*, 2007; CORMA e MARTINEZ, 2005; DEGNAN, 2000), por terem propriedades ácido-base, fácil modificação na troca iônica e propriedades moleculares de separação.

1.1.1.2. **Tipo de alimentação**

O processo de desoxigenação pode ter como matéria prima diversos compostos, tais como triacilgliceróis, ácidos graxos saturados e insaturados, ésteres de ácidos graxos e uma mistura de triacilgliceróis com frações do petrodiesel. Este último será descrito em um item separadamente denominado de coprocessamento.

As reações dos triacilgliceróis foram mostradas na Figura 35, no entanto quando o éster do ácido graxo é utilizado como matéria prima, as vias de reação estão representadas na Figura 36 para estearato de etila e na Figura 37, é mostrado o esquema para os ésteres metílicos.

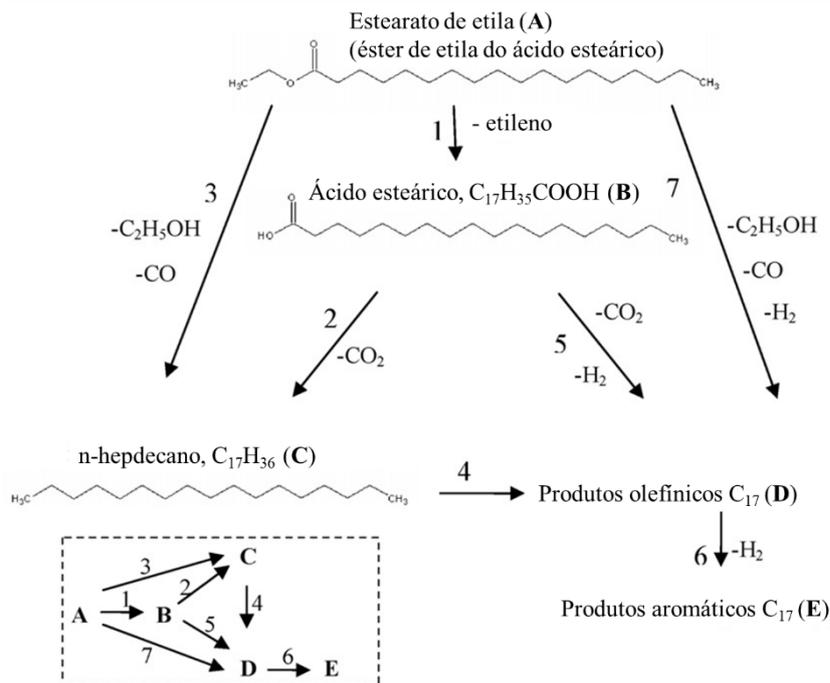


Figura 36 – Vias de reação da desoxigenação do éster etílico de ácido esteárico em catalisador comercial Pd/C.

Fonte: Snare *et al.*, 2007.

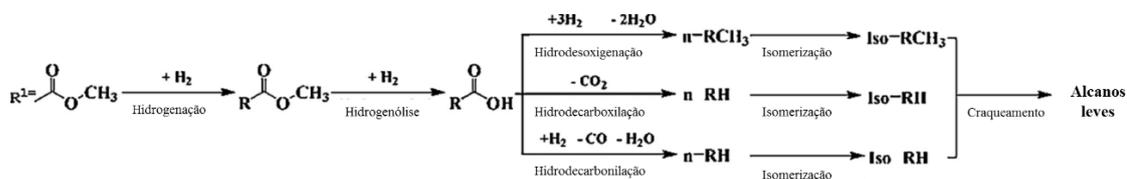


Figura 37 – Vias de reação da conversão de ésteres de metila a n-alcanos.

Fonte: Chen *et al.*, 2016.

Na Figura 36 é visto que, o éster etílico do ácido esteárico, inicialmente libera ácido esteárico (reação 1). Subsequentemente, o ácido esteárico é descarboxilado para formar n-heptadecano (reação 2). No entanto, a desidrogenação de n-heptadecano ocorre simultaneamente para formar heptadeceno (reação 4) e compostos aromáticos (reação 6). Além disso, o ácido esteárico pode ser diretamente convertido em heptadeceno (reação 5) através da desidrogenação do ácido esteárico para gerar ácido graxo insaturado intermediário, seguido por uma rápida reação de descarboxilação. Éster etílico do ácido esteárico também pode ser convertido diretamente em n-heptadecano através de reação 3 e em heptadeceno através de reação 7 (SNARE *et al.*, 2007).

Segundo Hermida *et al.* (2015) a desoxigenação do éster etílico do ácido esteárico teve uma conversão de 40% em n-alcanos que foi mais baixa que o ácido esteárico (86%). Isto indicou que a reação de descarboxilação é mais dominante no ácido graxo que no éster. Isto

pode ser explicado pela facilidade em quebrar a ligação COO-H do ácido graxo em relação à ligação COO-R do éster, porque o grupo alquila em éster é um grupo nucleofílico.

Além disso, a desoxigenação de ácidos graxos saturados com cadeia curta é mais seletiva a hidrocarbonetos semelhante ao diesel (SNARE *et al.*, 2007). Na Figura 38 podem ser observadas as vias de reação para os ácidos graxos insaturados (linolênico, linoleico e oleico) a ácido esteárico em n-alcenos. E a Figura 39 mostra o esquema de reação quando o ácido palmítico é utilizado.

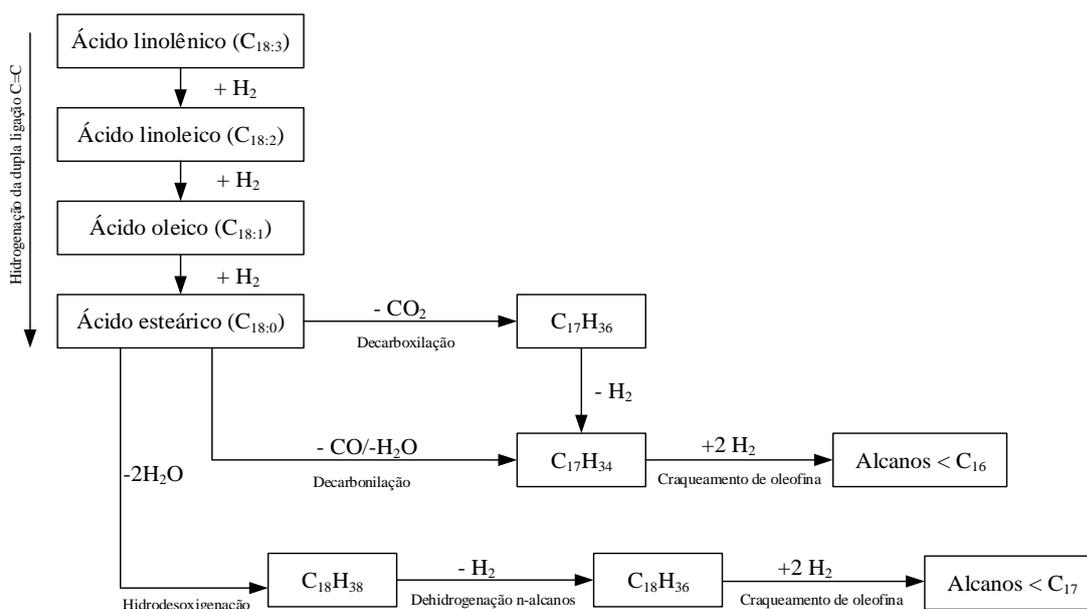


Figura 38- Esquema das vias de reações da conversão de ácidos graxos com cadeia carbônica C18 em n-alcenos.

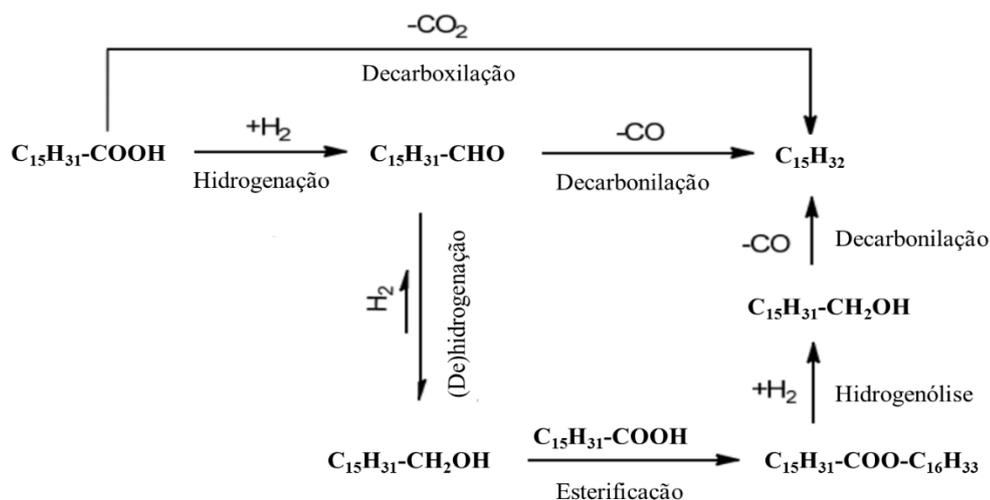


Figura 39- Esquema das vias de reações de conversão do ácido palmítico em n-alcenos

1.1.1.3. *Atmosfera da reação*

A compreensão do caminho das reações de desoxigenação é determinada pela presença ou não do hidrogênio. O esquema reacional (Figura 35) indica que a hidrod Descarboxilação é o caminho preferencial da desoxigenação, caso o único critério seja o consumo de hidrogênio. No entanto, isto seria verdade somente se as reações secundárias, em especial, a hidrogenação do dióxido de carbono a monóxido de carbono e metano, fossem evitadas. Pode ser facilmente visto que, se todo o dióxido de carbono formado for hidrogenado para se obter o metano, a rota HDC teria consumo total de hidrogênio maior que a rota de HDO. Além disso, ambas as vias de reação diferem na eficiência do átomo de carbono. Enquanto, que em HDO, apenas três átomos de carbono por cada molécula de triacilglicerídeo não são recuperados como hidrocarbonetos líquidos, em HDC são seis átomos de carbono.

1.1.1.4. *Pressão*

A distribuição do produto, também é influenciada pela pressão da reação, sendo que a uma pressão elevada de hidrogênio, a via preferencial será a hidrod desoxigenação. Por outro lado, a uma pressão de hidrogênio mais baixa, a reação de descarboxilação acontecerá. Assim, a relação de CO₂/CO no produto também pode ser utilizada para determinar a seletividade das reações de descarboxilação e decarbonilação.

Segundo Smejkal *et al.* (2009) é provável que haja limitações de difusão nas condições de reação, isto é, a transferência de massa de hidrogênio através da película de líquido formada pelos reagentes e/ou produtos sobre a superfície do catalisador.

1.1.1.5. *Temperatura da reação*

A temperatura recomendada para a desoxigenação de ácido graxos é de cerca de 300°C em reatores descontínuos ou reatores semi-batelada. As temperaturas de reação mais elevadas, podem conduzir a reação de desidrogenação (HERMIDA *et al.*, 2015).

Bernas *et al.* (2010) relataram que a temperatura da reação de conversão afeta o rendimento/seletividade do hidrocarboneto obtido da desoxigenação do ácido dodecanóico diluído em 1% de catalisador Pd/C num reator contínuo, sob atmosfera inerte. O aumento da temperatura de 300-360°C resultou no aumento da conversão de 10% a 60% em undecano e undeceno como os produtos principais. Entretanto, para a desoxigenação de ácido esteárico diluído em um reator semi-batelada sob uma atmosfera inerte, o aumento na temperatura de 270-330°C resultou na redução do tempo de conversão total de 270 min para 20 min (LESTARI *et al.*, 2009). Além disso, o aumento de temperatura 300-360°C para desoxigenação de estearato de acetato diluído resultou num aumento na conversão de 40 a 100%.

1.1.1.6. *Quantidade de catalisador*

A quantidade de catalisador utilizada na desoxigenação pode influenciar significativamente nas velocidades de reação e seletividade dos produtos desejados (MAKI-ARVELA *et al.*, 2007). O efeito da quantidade de catalisador na desoxigenação do ácido esteárico tem sido estudado a 300°C sob pressão de 6 bar de hélio em dodecano, utilizando diferentes quantidades do catalisador Pd/C. Foi relatado que as taxas de reação e a conversão aumentaram linearmente com a quantidade de catalisador. Além disso, o aumento da quantidade resultou numa desativação mais lenta do catalisador e uma maior seletividade para n-heptadecano. Assim, este parâmetro é crítico, para otimizar os rendimentos dos produtos desejados.

1.1.1.7. *Tempo de residência*

Maki-Arvela *et al.* (2008) estudaram o efeito da taxa de alimentação sobre as atividades de desoxigenação em ácido láurico utilizando diferentes vazões na alimentação. A reação aconteceu usando catalisador Pd/C na presença de dodecano como solvente em um reator contínuo. Verificou-se que, quando a taxa de alimentação foi reduzida de 1 mL/min a 0,25 mL/min, a conversão aumentou de 4% para 45% por aumentar o tempo de residência no reator.

A taxa de alimentação é inversamente proporcional ao tempo de residência. O aumento da taxa de alimentação resulta na diminuição da conversão devido o tempo de permanência no reator ser mais curto, que resulta uma grande desativação do catalisador. Segundo Hermida *et al.* (2015), a desativação do catalisador durante a desoxigenação do ácido láurico foi significativa quando o catalisador entrou em contato com uma grande quantidade de ácido láurico.

1.1.1.8. *Uso de solvente*

O uso de solventes pode afetar no rendimento da reação de desoxigenação pela alta difusividade que pode reduzir a resistência da transferência de massa dos reagentes nas reações, o que facilita o contato do hidrogênio e os reagentes com o catalisador. Além disso, o solvente tem alta solubilidade com alcanos. A alta solubilidade aumenta a dessorção de alcanos gerados nas superfícies do catalisador. Como tal, as reações de acoplamento entre os intermediários alquil adsorvidos sobre os locais ativos do catalisador, para formar macromoléculas não identificados, foram eficazmente inibidas. No entanto, o excesso de solvente torna a desoxigenação lenta devido a uma expansão do volume da reação.

Han e colaboradores (2010) estudaram o efeito do solvente sobre a atividade catalítica para a desoxigenação de estearato de metilo sobre 5% do catalisador Pd/BaSO₄, em atmosfera

de hidrogênio num reator fechado a 270°C durante 6 h. Relatou-se que a reação de desoxigenação realizada sem solvente não produziu alcanos, embora a conversão de estearato de metilo foi quase 100%. Isto pode ser devido a formação de macromoléculas através de reações entre os intermediários na superfície do catalisador. Entretanto, quando solventes orgânicos, tais como o hexano foram utilizados para a desoxigenação do estearato de metilo, foi obtido uma elevada conversão de ácido esteárico (99,5%) com alto rendimento de n-alcano (95,7%).

1.1.1.9. *Coprocessamento*

Os óleos vegetais também podem ser misturados com frações de petróleo, tais como gasóleos para serem hidroprocessados em hidrotratadores convencionais das refinarias. Neste caso, duas reações principais ocorrem, por exemplo, a hidrodessoxigenação de triacilgliceróis e a hidrodessulfurização (HDS) do gasóleo. Ambas as reações são realizadas pelo mesmo catalisador de hidrotratamento (KUBICKA, 2008).

Tiwari *et al.* (2011) verificaram em uma mistura de óleo de soja e gasóleo, que a hidrodessoxigenação do óleo de soja e a hidrodessulfurização do gás não foram reações concorrentes. Apesar das semelhanças nos sítios ativos para ambas as reações o número é suficientemente elevado para evitar a inibição entre elas. Em outros estudos, foi relatado que a hidrodessoxigenação simultânea de gás de petróleo com elevado teor de enxofre com óleo vegetal teve um efeito sinérgico, quando há 15% de óleo na mistura. Com concentrações maiores de óleo vegetal na mistura, a dessulfuração foi reduzida (TÓTH *et al.*, 2011).

A Tabela 39 apresenta um resumo de diversos estudos, em que foram utilizadas diferentes fontes de óleo, tipo de reator, condições de reação, catalisadores e os principais produtos obtidos durante a conversão de óleos vegetais a combustíveis renováveis.

Tabela 39 – Resumo de trabalhos pesquisados na literatura para diferentes fontes de oleaginosas e condições do processo de desoxigenação

<i>Óleos vegetais como matéria prima</i>						
Fonte	Tipo de reator	Condições da reação	Catalisador	Principais produtos	Resultados (Rendimento % m/m)	Referências
Girassol	Leito fixo	T=360-420°C P=18 MPa Vazão de óleo=49 g/h Vazão H ₂ =0.049 Nm ³ /h	Catalisador sulfetado	n-alcanos e i-alcanos C15-C20	Rendimento: 64,7% (360°C)	Simacek <i>et al.</i> , 2011
	Leito fixo	T=360-380°C P=6-8 MPa LHSV=1.0-1,2 h ⁻¹ H ₂ /óleo =450 Nm ³ /m ³	CoMo/ Al ₂ O ₃	Gases n-alcanos C5-C10 n-alcanos e i-alcanos C11-C19	Conversão: 94-99,8% Rendimento: 63,1-71,5 %	Hancsók <i>et al.</i> , 2012
			NiMo/ Al ₂ O ₃		Conversão: 81,8-97,4% Rendimento: 42-51,9%	
			NiW/ Al ₂ O ₃		Conversão: 86,7-95,6 % Rendimento: 9,4%-49,3%	

continua

Continuação Tabela 39

<i>Fonte</i>	<i>Tipo de reator</i>	<i>Condições da reação</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Principais produtos</i>	<i>Resultados (Rendimento %m/m)</i>	<i>Referências</i>
Girassol	Leito fixo	T=350-370°C P=2-4 MPa LHSV=1,0 h ⁻¹ H ₂ /óleo=500 Nm ³ /m ³	NiMo/ Al ₂ O ₃ -F	n-alcanos C15-C18	Rendimento: 73,2-75,6%	Kovacs <i>et al.</i> , 2011
	Leito fixo	T=380°C P=4-6 MPa LHSV=1,0 h ⁻¹ H ₂ /óleo =500-600Nm ³ /m ³	CoMo/ Al ₂ O ₃	n-alcanos C14-C19	Conversão: 100% Rendimento: 73,7-73,9%	Krár <i>et al.</i> , 2010
	Leito fixo	T=310-360°C P=2 MPa LHSV=0,9-1,2 h ⁻¹ H ₂ /óleo =1000 Nm ³ /m ³	Pd/SAPO-31	n-alcanos e i-alcanos C16-C18	Rendimento: 89,3-73,4 %	Kikhtyanin <i>et al.</i> , 2010
	Leito fixo	T=450°C WHSV=2,5 h ⁻¹	HZSM-5 MCM-41	Nafta, querosene e diesel		Sang <i>et al.</i> , 2003
Oliva	Batelada	T= 300 -430°C P= 1,1 MPa	CoMo/Al ₂ O ₃ HZSM-5	n-alcanos	Conversão: 99%	Pinto <i>et al.</i> , 2014
Tall oils	Leito fixo	T= 325–450°C P=5 MPa t=1–3 h-1),	NiMo/ Al ₂ O ₃	n-alcanos	Rendimento:>80%	Anthonykuty <i>et al.</i> , 2015

continua

Continuação Tabela 39

<i>Fonte</i>	<i>Tipo de reator</i>	<i>Condições da reação</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Principais produtos</i>	<i>Resultados (Rendimento %m/m)</i>	<i>Referências</i>
Colza	Leito fixo	T=340°C P=4,0 MPa LHSV=1 h ⁻¹ H ₂ /óleo=500-1000 Nm ³ /m ³	NiMo/γ- Al ₂ O ₃	n-alcanos C15-C18	Conversão:93% Rendimento: 54,5 %	Mikulec <i>et al.</i> , 2010
	Batelada	T=300-400°C P=5-11 MPa t=3 h	NiMo/Al ₂ O ₃ Pt/H-Y Pt/H-ZSM-5	n-alcanos C7-C18 n-alcanos e i-alcanos C5-C22	Rendimento: 70-80% Rendimento: 20-40%	Sotelo-Boy <i>et al.</i> , 2011
Óleo de cozinha usado	Leito fixo	T=350°C P=2 MPa LHSV=15,2 h ⁻¹ H ₂ /óleo =400 Nm ³ /m ³	Ru/Al ₁₃	n-alcanos C15-C18	Conversão: 100% Rendimento: 82,1-84%	Liu <i>et al.</i> , 2012
	Batelada	T=380-430°C P=1-2 MPa Catalisador/óleo=0,0028 t=0,75-1,5 h	HZSM-5 Zirconia sulfatada	Nafta, querosene e diesel	Rendimento: 79,17%	Charusiri <i>et al.</i> , 2006
Gordura de frango	Leito fixo	T=500°C P=5 MPa t=3 h LHSV=0,5-2,0 h ⁻¹	Ni/ γ- Al ₂ O ₃	n-alcanos C15-C18	Conversão: 100% Rendimento: 70%	Kaewmeesri <i>et al.</i> , 2015

LHSV- *Liquid hourly space velocity* - Relaciona o fluxo do reagente líquido com o volume do reator a uma temperatura padrão.

WHSV- (*Weight hourly space velocity*) - Esta medição é tipicamente utilizada para descrever reatores catalíticos, e indica a razão entre a vazão mássica dos reagentes pela massa do catalisador no reator

Os dados da Tabela 39 mostram que os óleos vegetais podem ser convertidos em combustíveis líquidos utilizando diferentes tipos de catalisadores e condições operacionais.

1.2. Aspectos de desativação das reações de desoxigenação

O ciclo de vida do catalisador depende principalmente de três fatores, as propriedades da matéria prima, condições de funcionamento e condições do catalisador, incluindo a composição.

A composição da matéria prima é a principal questão a ser abordada e está ligada a concentração de contaminantes provenientes da extração dos óleos vegetais. Os componentes que tem efeito negativo sobre a atividade do catalisador são: fósforo, sódio, potássio, cálcio e magnésio. Outras impurezas, também podem ser encontradas dependente da origem do óleo; por exemplo, óleos produzidos por algas, são ricos em compostos nitrogenados. A concentração elevada de impurezas ocorre em óleos brutos, a presença dessas impurezas está ligada aos fosfolipídios, isto é, triacilgliceróis em que ácidos graxos são substituídos pelo ácido fosfórico. A carga adicional do ácido fosfórico nos fosfolipídios é compensada por cátions de metais alcalinos e/ou cátions de metais alcalinos-terrosos. Por exemplo, no óleo de colza bruto, as concentrações são de dezenas a centenas de ppm, que são quantidades significativas em qualquer processo catalítico.

A presença de fósforo é prejudicial na desoxigenação, independentemente do tipo de fosfolipídios e fósforo, devendo ser eliminado da matéria prima. Sendo, a degomagem, o primeiro passo a ser feito quando os óleos vegetais são obtidos por prensagem e/ou extração.

Metais alcalinos terrosos e/ou alcalinos presentes, em excesso, na matéria prima também diminuem o desempenho do catalisador em comparação com óleos vegetais de alta qualidade. Sugeriu-se que a deposição destes metais na superfície do catalisador induz efeitos eletrolíticos limitando a hidrogenação (KUBICKA e HORÁČEK, 2011).

O grau de insaturação dos triacilgliceróis é importante não só porque está diretamente ligado ao consumo de hidrogênio, mas também a propensão de reações de ciclização nas cadeias de ácidos graxos. Isto tem sido demonstrado por Rocha Filho *et al.* (1993), que utilizaram uma série de óleos vegetais insaturados em experimentos com hidrocraqueamento (catalisador NiMo/Al₂O₃, 360°C, 14 MPa, hidrogênio, 2 h). Os óleos contendo grande concentração de ácido graxo linoleico e linolênico (acima de 60 % m/m) produziram quantidades significativas de cicloalcanos (~15 % m/m) e também alguns alquilaromáticos (cerca de 4 % m/m), enquanto que os óleos compostos de ácidos graxos saturados produziram quase exclusivamente alcanos. A concentração de compostos cíclicos (ambos cicloalcanos e aromáticos) foi menor que 3%

m/m. Rocha Filho *et al.* (1993) utilizaram matéria prima em que prevaleciam ácidos graxos monoinsaturados (principalmente ácido oleico), observando um rendimento moderado de cicloalcanos (cerca de 8% em massa). Estas condições podem parecer radicais e, portanto, irrelevantes para aplicações de hidrotreatamento. No entanto, os autores Rocha Filho *et al.* (1993) investigaram também os efeitos da temperatura e pressão da reação na formação de produtos cíclicos em hidrocrackeamento de óleo de buriti (que consiste em 80% de ácido oleico em massa e 17% de ácido palmítico). Quando a pressão diminuiu de 14 para 7 MPa a uma temperatura de reação de 360°C, que é uma temperatura comum no processo de hidrotreatamento em derivados do petróleo, a formação de cicloalcanos aumentou em cerca de 40%. A formação de alquilaromáticos permaneceu baixa (0,2 a 0,3 %). O aumento da temperatura da reação teve um maior efeito, ou seja, a 14 MPa e 1h de tempo de reação, a concentração de cicloalcanos aumentou de 5% m/m para mais de 20% em função do aumento da temperatura de 360 para 395°C, que pode ser, em algumas unidades de hidrotreatamento, a máxima temperatura de operação. Ao mesmo tempo, o aumento da concentração de aromáticos 0,1-0,8 %m/m.

Portanto, o aumento de insaturações dos triacilgliceróis em uma matéria prima de HDO, aumenta a formação de depósitos de compostos carbônicos dependendo das condições de operação. A formação significativa de cicloalcanos e alquilaromáticos de ácido linolênico indica que a concentração de radicais de ácidos graxos com mais de duas duplas ligações e precisa ser monitorada em qualquer matéria prima, como uma medida para evitar o aumento da formação de depósitos carbonáceos. Além disso, o elevado grau de insaturação de triacilgliceróis pode causar problemas na secção de pré-aquecimento da matéria prima devido à menor estabilidade térmica em comparação com triacilgliceróis saturados.

Óxidos carbônicos e água, são produtos finais da desoxigenação, que podem afetar negativamente a atividade catalítica de ambos os catalisadores de metais nobres e sulfureto de metal. Por exemplo, a desativação de catalisadores de hidrogenação por monóxido de carbono é bem conhecida. No entanto, o efeito é altamente dependente do tipo de catalisador e das condições de reação. O monóxido de carbono é um intermediário de reação que é formado pela hidrogenação do dióxido de carbono, isto é, o produto primário da reação de descarboxilação, ou como produto de descarbonilação que também foi proposto como uma via reacional em desoxigenação de triacilgliceróis e ácidos graxos (DONNIS *et al.*, 2009; KUBICKOVÁ e KUBICKA, 2010).

O dióxido de carbono não constitui um grande problema, uma vez que é removido junto ao sulfeto de hidrogênio na corrente de hidrogênio. É também hidrogenado no reator de desoxigenação, provocando o aumento de consumo de hidrogênio e obtenção de monóxido de

carbono. Vários estudos têm analisado o efeito da água formada na reação de desoxigenação sobre a atividade de catalisadores de sulfureto (Laurent e Delmon, 1994b,c). Laurent e Delmon (1994c) relataram que a água tem efeito inibidor fraco nas reações de desoxigenação de fenóis e cetonas. Uma exceção foi na hidrólise de ésteres carboxílicos que foi favorecida pela adição de água. Em outro estudo, os mesmos autores descobriram que a água causa queda da atividade do catalisador durante a desoxigenação, mas a seletividade da hidrogenação-hidrogenólise permanece inalterada (Laurent e Delmon, 1994b).

1.3. Aspectos cinéticos e termodinâmicos

O mecanismo de reação e a cinética são necessários para qualquer projeto de reator, desenvolvimento e otimização de processos. Seu entendimento permite a compreensão da reação a nível molecular.

Vários mecanismos de reação química de desoxigenação de óleos vegetais e compostos foram propostos na literatura (KUBIČKA, D.; TUKAČ, 2013; SNARE *et al.* 2007; LESTARI *et al.*, 2009; MAKI-AVELA *et al.*, 2007). O mecanismo de reação de desoxigenação de triacilgliceróis em alcanos é complexo e consiste de uma série de passos consecutivos, tal como mostrado na Figura 40. Várias vias de reação podem ocorrer durante o processo, incluindo: hidrogenação, descarbonilação, descarboxilação, hidrodessoxigenação e hidrocrackeamento, conforme foi citado anteriormente.

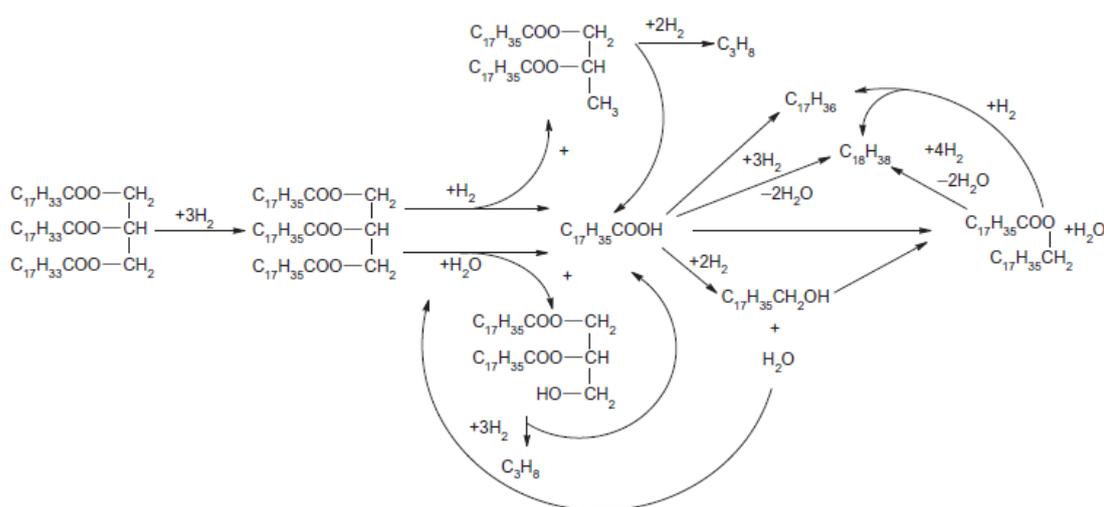


Figura 40- Vias de reação envolvidas na conversão de triacilgliceróis a hidrocarbonetos.

Fonte: Kubička e Tukač, 2013.

O primeiro passo da desoxigenação é a hidrogenação (Figura 40), em que o hidrogênio reage com os componentes de ácidos graxos insaturados em óleo vegetal e de hidrocrackeamento de triacilgliceróis em vários intermediários, tais como os monoacilgliceróis, diacilgliceróis e ácidos carboxílicos. Estes intermediários são então

convertidos em alcanos normais por três vias diferentes: descarbonilação, descarboxilação, hidrodesoxigenação.

Segundo Kubička e Tukač (2013), os triacilgliceróis são convertidos em hidrocarbonetos, principalmente n-alcanos a temperaturas entre 300 e 450°C e pressões de hidrogênio superiores a 3 MPa obtendo como subprodutos CO, CO₂ e água.

A atividade dos catalisadores de desoxigenação pode ser descrita considerando o consumo dos triacilgliceróis. Segundo Kubicka e Kaluza (2010), as dependências foram obtidas usando a cinética de pseudo-primeira-ordem para ajustar os dados experimentais relevantes para os catalisadores em três temperaturas de reação. Os resultados foram representados em um gráfico semelhante à Figura 41, em que pode ser visualizado que os dados experimentais seguem a cinética de pseudo-primeira-ordem. Além disso, os autores observaram que a conversão aumenta com o aumento da temperatura de reação e que a conversão completa de triacilgliceróis pode ser obtida a 280°C.

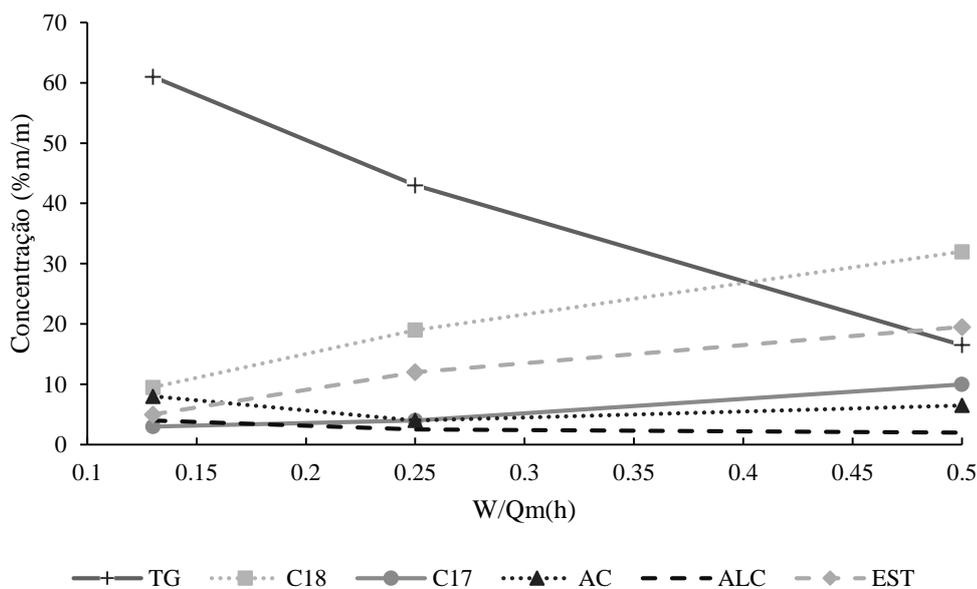


Figura 41- Concentração dos componentes obtidos da desoxigenação do óleo de colza de acordo com a massa do catalisador (W) e vazão de alimentação do óleo (Q_m). As linhas representam o modelo isotérmico de pseudo-primeira-ordem em um reator de fluxo em pistão e os pontos foram medidos experimentalmente. Catalisador CoMo, 300°C e 3,5 MPa. (TG=triacilgliceróis; C17 e C18=alcanos, AG= ácidos graxos, ALG= álcoois graxos, EST=ésteres).

Fonte: Adaptado de Kubicka e Kaluza (2010).

Os resultados da avaliação dos dados cinéticos obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 40. As reações químicas são brevemente identificadas pelo principal reagente e produto. As outras colunas fornecem as constantes de velocidade (k) a 280°C, a energia de ativação (E_a) e o fator de Arrhenius (A).

Tabela 40- Parâmetros cinéticos para a reação de pseudo-primeira-ordem para o óleo de colza do processo de desoxigenação

	Reação (Componente inicial → produto)	k (280°C) (gL/gcat h MPa)	Ea (kJ/mol)	A (gL/gcat h-MPa)
1	TGC ₁₈ → (C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ C ₃ H ₆	0,987	89,4	2,55x10 ⁸
2	C ₁₇ H ₃₅ COOH → C ₁₇ H ₃₅ CH ₂ OH	1,52	95,7	2,04x10 ⁹
3	C ₁₇ H ₃₅ COOH → C ₁₇ H ₃₆	0,433	47,4	1,3x10 ⁴
4	C ₁₇ H ₃₅ COOH → C ₁₈ H ₃₈	2,70	219,2	1,25x10 ²¹
5	C ₁₇ H ₃₅ COOH + C ₁₇ H ₃₅ CH ₂ OH → C ₁₇ H ₃₅ COOC ₁₈ H ₃₇	3,33	323,1	2,00x10 ³¹
8	C ₁₇ H ₃₅ COOC ₁₈ H ₃₇ → C ₁₈ H ₃₈	1,36	72,7	1,06x10 ⁷
9	C ₁₇ H ₃₅ COOC ₁₈ H ₃₇ → C ₁₇ H ₃₆	0,0574	268,2	5,12x10 ²⁴
10	TGC ₁₈ → (C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ C ₃ H ₅ OH	1,43	154,3	7,81x10 ¹⁴
11	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ C ₃ H ₆ → C ₁₇ H ₃₅ COOH	2,23	36,8	6695
12	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ C ₃ H ₅ OH → C ₁₇ H ₃₅ COOH	3,32	41,9	2,91x10 ⁴

Fonte: Kubička e Tukač (2013).

Na Tabela 40, TGC₁₈ é o triacilglicerídeo formado por ácidos graxos com 18 átomos de carbono na cadeia; (C₁₇H₃₅COO)₂C₃H₆ propanediol distearato; C₁₇H₃₅COOH ácido esteárico; C₁₇H₃₅CH₂OH álcool oleílico; C₁₇H₃₆ heptadecano; C₁₈H₃₈ octadecano; (C₁₇H₃₅COO)₂C₃H₆ triestearato de gliceril e (C₁₇H₃₅COO)₂C₃H₅OH distearato de gliceril.

O equilíbrio diferencial de cada substrato é introduzido na Equação 74, e equação de velocidade em função da concentração e pressão é apresentada na Equação 75.

$$\frac{dC_i}{d(W/Q_m)} = -r_i \quad \text{Equação 74}$$

$$r_i = k_i C_i P \quad \text{Equação 75}$$

em que C_i é concentração mássica do composto i, W é a massa do catalisador, Q_m a vazão de alimentação do óleo vegetal e r_i velocidade da reação.

As reações químicas envolvidas na desoxigenação de triacilgliceróis podem ser classificadas em vários grupos de acordo com as suas constantes de velocidade de reação. As reações mais rápidas, incluem a formação de alcanos C₁₈ a partir de álcoois saturados e insaturados, seguido por saturação (hidrogenação) das ligações duplas nos ácidos insaturados, álcoois e ésteres. Estas são seguidas por reações de esterificação e hidrogenólise de di- e triacilgliceróis. A descarboxilação de ácidos parece ser a reação mais lenta no sistema (KUBICKA e KALUZA, 2010).

A descrição do esquema de reação a partir da termodinâmica inclui, além da descrição simples do equilíbrio de fases, a definição do equilíbrio químico. O equilíbrio químico em um

sistema de reação é geralmente definido pela minimização da energia livre de Gibbs da reação pela Equação 76.

$$\Delta G_r^T = -RT \ln K_E(T) \quad \text{Equação 76}$$

onde K_E representa uma constante de equilíbrio adimensional do sistema de reação (massa/massa) e T é a temperatura de reação (K).

Além disso, a energia livre de Gibbs para qualquer sistema de reação é definida pela sobreposição da entalpia de reação e a multiplicação da temperatura e entropia do sistema (Equação 77):

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad \text{Equação 77}$$

Esta equação permite um simples cálculo entre a energia livre de Gibbs e outros dados termodinâmicos básicos. Se a Equação 76 e Equação 77 forem combinadas, é possível prever o equilíbrio do sistema através das entalpias e entropias tabeladas em uma determinada temperatura, em geral na temperatura padrão de 298,15K. Este algoritmo é bem conhecido e aplicado em simuladores, tais como o Aspen Plus. O problema que permanece é o recálculo de ΔH e ΔS para a temperatura desejada, sendo necessário a aquisição dos dados termodinâmicos, caso não se encontre no banco de dados. Por isso, a importância do primeiro capítulo deste trabalho, em que as propriedades termodinâmicas dos triacilgliceróis e principais compostos envolvidos na reação foram estimados.

1.4. Qualidade do produto de desoxigenação

Para atingir as especificações de um combustível específico, deve-se atentar para a seleção das tecnologias de obtenção e modificação. Sabe-se que os produtos de desoxigenação possuem propriedades ruins em baixas temperaturas, tais como ponto de turvação, ponto de fluidez e o ponto de entupimento do filtro a frio. As principais formas de melhoria dessas propriedades relatadas na literatura são: isomerização, inclusão de aditivos melhoradores de fluxo, controle de temperatura da reação e coprocessamento com derivados do petróleo.

O diesel renovável obtido diretamente por hidrodeseoxigenação é composto principalmente por C17 e C18 de n-alcenos que têm um número de cetano elevado, mas estes hidrocarbonetos têm ponto de fusão elevado, portanto, as propriedades a frio são ruins. Por isso, o produto da hidrodeseoxigenação deve passar por um segundo processo no qual ocorre a hidroisomerização (KNOTHE *et al.*, 2005; BOURNAY *et al.*, 2005).

A hidroisomerização é um parâmetro chave, principalmente, para a obtenção de alcanos ramificados. Um catalisador seletivo, tal como zeólitas ou outros suportes ácidos, é utilizado. N-alcenos, no intervalo de temperaturas de ebulição do diesel têm geralmente índice de cetano

mais elevado do que os seus isômeros ramificados. Por outro lado, iso-alcanos tem pontos de congelamento mais baixos que n-alcanos.

Por exemplo, a hidroisomerização de n-C17 e n-C18 com número de cetano próximo a 100 e um ponto de congelamento de 20°C pode produzir diesel renovável com número de cetano de 70, contendo um ponto de congelamento de aproximadamente -5°C, tal comportamento dos iso-alcanos não foi representado na Figura 42. Segundo Hancsók *et al.* (2012), o comportamento destas duas propriedades em função do número de carbonos pode ser observado na Figura 42.

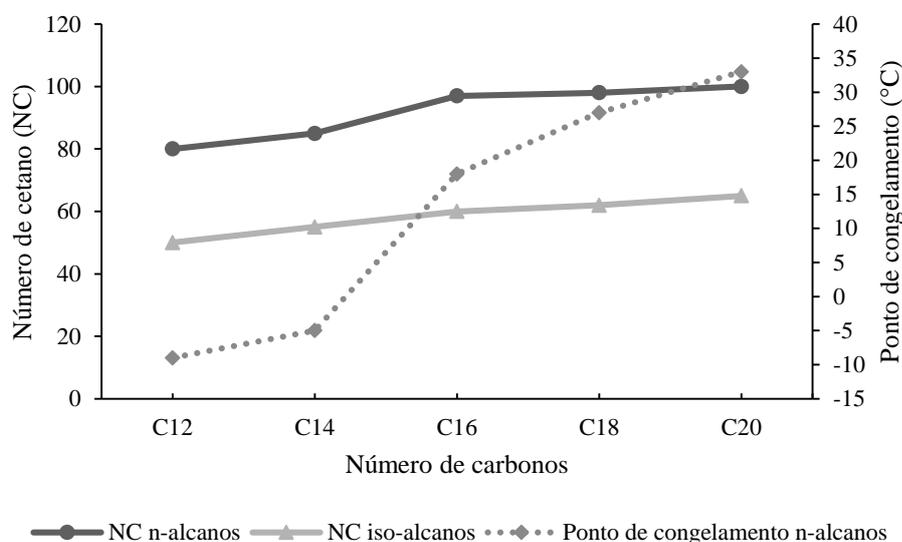


Figura 42- Número de cetano e ponto de congelamento em função do número de carbono na cadeia linear de n-alcanos e iso-alcanos.

Simacek *et al.* (2011) investigaram a adição de melhoradores de fluxo e verificaram que foi ineficaz na melhoria das propriedades a frio. De acordo com esses autores, os produtos obtidos da desoxigenação de maior concentração são n-alcanos do tipo n-heptadecano e n-octadecano (70-90%). Embora estes hidrocarbonetos tenham um elevado índice de cetano, as propriedades a frio são pobres e assim impedem a utilização como um componente de mistura de combustível diesel, em concentrações superiores a 5-10%. Além disso, o efeito de melhoradores de fluidez em misturas que contenham mais de 10% em massa de HVO é insignificante.

Simacek e Kubicka (2010) estudaram a influência da temperatura de reação sobre o número de cetano. À medida que a temperatura da reação foi aumentada observou-se que o número de cetano do produto reduzia. Isto pode estar relacionado com o aumento do craqueamento térmico e, por conseguinte, uma concentração reduzida de alcanos de cadeia longa no gasóleo.

1.5. Processos comerciais de hidrodessulfurização

O interesse intenso em combustíveis renováveis totalmente compatíveis com os atuais combustíveis automotivos, bem como o motor de combustão moderno resultou em rápido desenvolvimento e comercialização de várias tecnologias de desoxigenação por diversas empresas. Em princípio, podem ser divididas em duas categorias principais, unidades sustentáveis e unidades de coprocessamento.

As primeiras processam óleos vegetais puros (triacilgliceróis) sendo o produto o diesel renovável, que pode então ser utilizado na mistura com o diesel mineral. Devido a isomerização, o diesel renovável é isento de sulfurados e aromáticos, superando as propriedades do diesel convencional. Por outro lado, a tecnologia de coprocessamento refere-se ao hidrotreamento de misturas contendo frações médias da destilação do petróleo e óleos vegetais. O produto é uma mistura de diesel renovável e diesel convencional. Do ponto de vista econômico, as unidades sustentáveis demandam um investimento maior, enquanto que as unidades de coprocessamento, requerem custos menores para adaptar as unidades de refinaria existentes para operar de forma eficiente com a nova matéria prima. Enquanto as unidades autônomas são flexíveis ao tipo e qualidade da matéria prima, o produto obtido pode ter suas propriedades facilmente ajustadas, no entanto nas unidades de coprocessamento a flexibilidade é menor, pois deve ocorrer o processo de hidrodessulfurização (HDS). Este processo tem objetivo de diminuir a concentração de enxofre no diesel a valores menores que 10 ppm, porém acarreta na diminuição das propriedades da qualidade do produto final em baixas temperaturas.

1.5.1. Tecnologias de desoxigenação sustentáveis

As mais avançadas tecnologias autossuficientes de desoxigenação incluem os processos NExBTL realizado pela Neste Oil e Ecofining pela UOP e ENI.

O processo NExBTL consiste em três fases essenciais: pré-tratamento da matéria prima, hidrotreamento e isomerização, que não foi representada na Figura 43. O pré-tratamento é responsável por remover os contaminantes das matérias primas que possam afetar o desempenho do catalisador, sendo uma etapa indispensável. Os contaminantes típicos que são removidos no NExBTL incluem fósforo e metais (Ca, Mg). Durante o pré-tratamento, ocorre a degomagem, que consiste na adição de H_3PO_4 , a neutralização por NaOH e a lavagem por água desmineralizada. O óleo refinado (pré-tratado) alimenta a unidade de hidrotreamento em que ocorre a desoxigenação. O catalisador utilizado é NiMo sulfuretado ou CoMo.

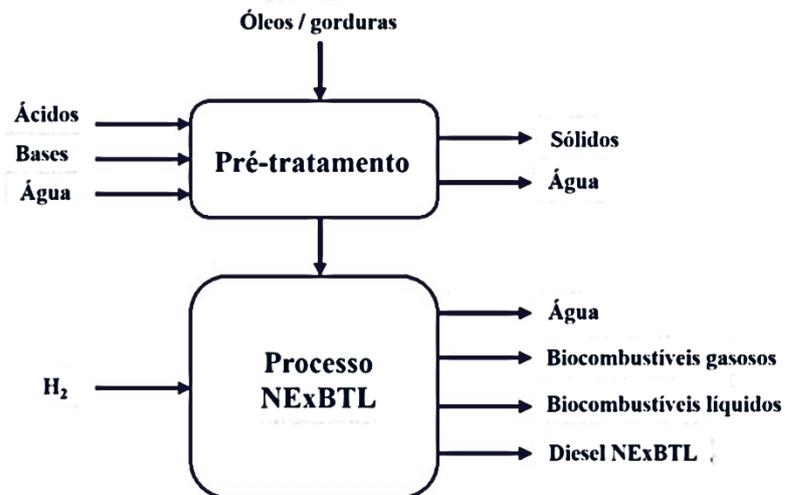


Figura 43- Esquema do processo NexBTL.
 Fonte: Adaptado de NESTE OIL, 2015.

Os produtos finais da desoxigenação, os n-alcenos, são isomerizados para obter uma mistura de iso-alcenos que têm propriedades melhores a frio que os n-alcenos originais. Sem esta modificação, o diesel renovável não seria apropriado para uso em motores a temperaturas baixas.

A empresa Neste Oil foi pioneira na tecnologia de produção de diesel renovável, e atualmente, possui quatro unidades com capacidade total de mais de 2 milhões de toneladas por ano. Sendo que a meta para o fim de 2015 de 2,3 milhões toneladas 2015 e 2,6 milhões de toneladas até 2017 (NESTE OIL, 2015).

O processo NExBTL opera com diversos tipos de matéria prima, as mais utilizadas são: o óleo de palma bruto (<50%); resíduos de gordura animal, ácidos graxos de óleo de palma refinado e estearina (40%); e outros óleos vegetais, como a colza, a soja e óleo de camelina (10%).

UOP Honeywell Co. desenvolveu em conjunto com a Eni um processo chamado Ecofining (UOP, 2015). As matérias primas utilizadas são óleos naturais de segunda geração não alimentares, como camelina, pinhão manso, óleos de algas, óleos e gorduras de baixo custo, incluindo sebo e gordura amarela. A desvantagem é a alta concentração de contaminantes e, conseqüentemente exige um pré-processamento mais rigoroso. O processo UOP/Eni Ecofining baseia-se no hidrotreamento de triacilgliceróis juntamente com os ácidos graxos livres, o que resulta na desoxigenação através da hidredesoxigenação e descarboxilação (KALNES *et al.*, 2007). Após o passo de hidrotreamento, um processo de isomerização é realizado para produzir uma isoparafina para se obter um combustível com boas propriedades de fluxo a frio. O processo Ecofining pode ter duas configurações, conforme a Figura 44, um sistema constituído

por dois reatores (um reator de HDO e um reator de hidroisomerização) ou um único reator com um HDO e hidroisomerização. Um separador é colocado após o reator para remoção da água.

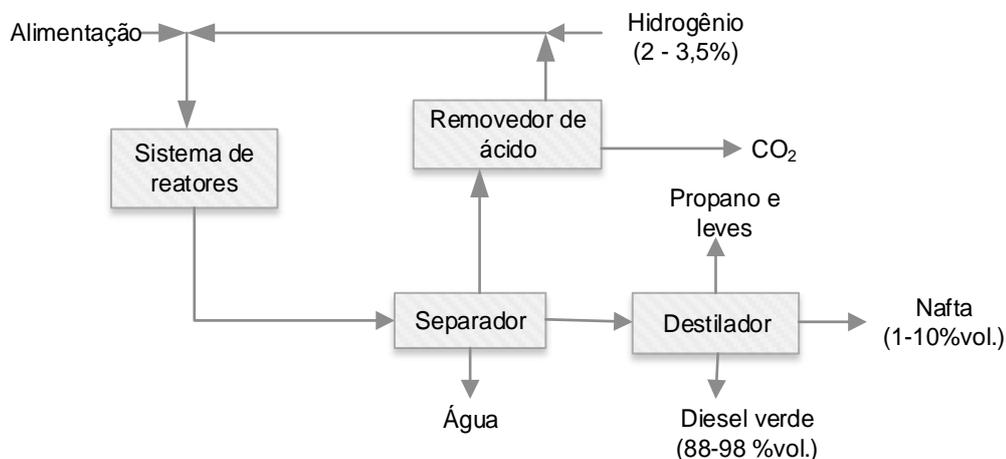


Figura 44- Esquema do processo Ecofining.
Fonte: UOP, 2015.

Kalnes *et al.* (2008) sugerem que o sistema inclua dois reatores. Sendo que no primeiro, a matéria prima é completamente desoxigenada aos produtos leves (água, hidrocarbonetos leves e dióxido de carbono) e são imediatamente separados no reator de pressão. A mistura de n-alcanos, o principal produto, é então misturado com hidrogênio e introduzido em um reator de hidroisomerização resultando no diesel rico em cadeia ramificada. Desta forma, o diesel tem propriedades de escoamento a frio adequadas e ambos os passos da reação (desoxigenação e isomerização) são mantidos em seletividade máxima. Segundo Kalnes *et al.* (2008), o hidrogênio necessário pode ser obtido, por exemplo, por meio de vapor de reformação de uma quantidade de hidrocarbonetos leves.

Além das tecnologias da NExBTL e Ecofining, existe uma outra técnica para o processo de desoxigenação, denominado de Vegan, que foi introduzido pela Axens. O princípio da tecnologia é semelhante às discutidas. Após o hidrotreatamento, em que os óleos vegetais são completamente desoxigenados ocorre o segundo passo, que neste caso, não é chamado de isomerização, mas hidrocrackeamento. No entanto, o objetivo é o mesmo, converter n-alcanos em iso-alcanos, a fim de melhorar as propriedades a frio do produto final, o diesel renovável. No entanto, não foram encontradas informações se esse processo é usado comercialmente.

1.5.2. **Tecnologias de desoxigenação em plantas de coprocessamento**

Devido à aparente simplicidade e baixos investimentos necessários, a tecnologia de desoxigenação tem sido aplicada não apenas por empresas de refino, como Petrobras e

ConocoPhillips, mas também por fabricantes de catalisadores, principalmente Haldor Topsoe e Albemarle.

A Petrobras e o Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) desenvolveram o processo H-BIO, cujo o esquema está representado na Figura 45. Segundo Costa (2007), o processo é um tratamento catalítico dos componentes da mistura do diesel, tais como diesel, óleo leve de craqueamento catalítico de fluidos (FCC), gasóleo de coque, e óleos vegetais, em um reator de hidrotreamento sob temperatura e pressão de hidrogênio controlada. Triacilgliceróis são convertidos em hidrocarbonetos lineares com rendimentos elevados (pelo menos 95% (v/v) em diesel. Este possui boa qualidade, principalmente pelo aumento do número de cetano e redução da densidade e concentração de enxofre.

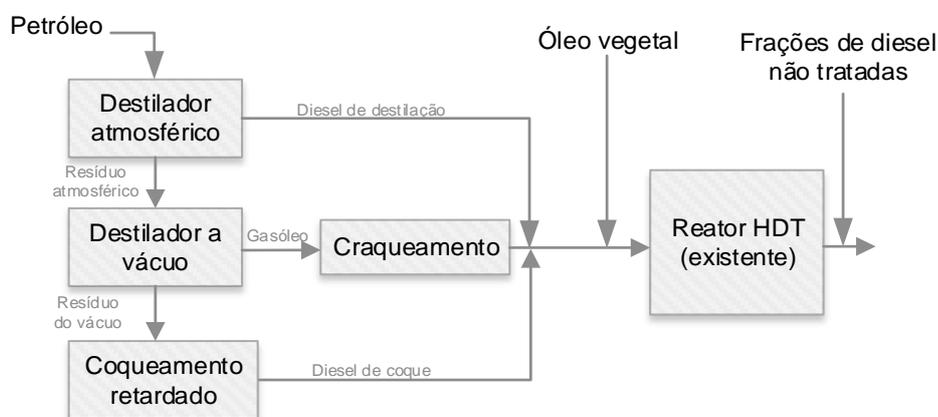


Figura 45 - Esquema do processo H-Bio.

A execução deste projeto foi suspensa em 2008 devido à elevação dos preços do óleo de soja, que seria a matéria prima principal (KUBICKA e TUKAC, 2013). Nenhuma informação sobre o posicionamento da tecnologia e uso comercial foi divulgado desde a elevação dos preços do óleo de soja.

Haldor Topsoe, uma empresa fabricante de catalisadores dinamarquesa, desenvolveu uma nova tecnologia de hidrotreamento para produção de diesel renovável e bioquerosene através de óleos vegetais.

Tyson Foods e Syntroleum Corporation desenvolveram uma tecnologia para a produção de combustíveis sintéticos visando o diesel renovável através de hidrotreamento a partir de gorduras animais não alimentares (KUBICKA e TUKAC, 2013).

No processo de produção desenvolvido pela ConocoPhillips, o diesel renovável é produzido através de óleo vegetal usando equipamentos existentes na refinaria, e está sendo misturado e transportado junto ao petrodiesel.

Toyota Motor Corporation (TMC), Hino Motors e Nippon Oil Corporation (NOC) começaram um projeto com o objetivo de comercializar o chamando de biodiesel hidrogenado (BHD), a segunda geração de combustível diesel renovável produzida por hidrogenação de óleo vegetal. Nos seus estudos, Nippon Oil utilizaram temperaturas de reação variando entre 240°C a 360°C, com pressões de reação de 6 MPa e 10 MPa, e usam um catalisador comum de hidrodesulfurização. O combustível resultante é livre de enxofre, com um número de cetano de 101.

As possíveis dificuldades de implantação industrial do hidrotreatamento ou hidrocrackeamento de matérias primas renováveis em quantidades significativas em unidades de coprocessamento (até 30%, como no caso de refinaria Preem, Suécia) foram discutidas por Egeberg *et al.* (2011). Os principais desafios identificados incluíram: o aumento da temperatura durante a reação (consequência do elevado teor de oxigênio das matérias primas e também pelas insaturações), corrosão (presença de ácidos graxos livres), o consumo de hidrogênio e seleção do catalisador.

2. Metodologia

Na primeira fase de construção do modelo de simulação foram definidos o escopo em termos de matérias primas e especificações do produto. Em seguida, foram listados os compostos químicos envolvidos no processo, e foram obtidas as propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases e utilização/construção de modelos preditivos na ausência de dados experimentais. Além disso, foi feito um levantamento dos dados cinéticos de todas as reações envolvidas nos processos estudados.

Posteriormente, foi proposto o modelo de simulação do processo de obtenção do diesel renovável através de óleos vegetais por desoxigenação. Este foi construído baseado em informações de plantas industriais existentes e dados de trabalhos obtidos na literatura. A avaliação do modelo foi realizada considerando as operações unitárias envolvidas e as especificações das variáveis do processo, principalmente as condições operacionais do reator. O simulador de processo utilizado para a construção do diagrama de fluxo de processo e obtenção dos balanços de massa e energia foi o Aspen Plus versão 8.

A definição, obtenção e a estimativa das propriedades termodinâmicas para os compostos presentes no processo foram descritos no primeiro capítulo deste trabalho. Os modelos de coeficiente de atividade foram obtidos da equação de estado de Redlich-Kwong-Soave (PSRK).

As vias das reações da desoxigenação dos óleos vegetais (triacilgliceróis) foram utilizadas conforme ilustrado na Figura 35. Ou seja, os triacilgliceróis são saturados sob uma pressão de hidrogênio e convertidos em ácidos graxos livres e propano. Hidrocarbonetos de cadeia longa, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono são formados por três reações simultâneas: descarboxilação, descarbonilação e hidredesoxigenação.

Quatro óleos vegetais, óleo de soja, óleo de palma, óleo de girassol e óleo de polpa de macaúba, foram utilizados como potenciais matérias primas. Cada óleo tem composição diferente em triacilgliceróis, que determinam o comprimento da cadeia do hidrocarboneto obtido após o processo. Simultaneamente à formação de hidrocarbonetos por hidrocrackeamento pode produzir hidrocarbonetos menores e uma pequena quantidade de isômeros.

Portanto, neste trabalho, o processo de desoxigenação desses óleos vegetais consistiu em duas etapas principais, a reação e a separação. Ressalta-se que uma etapa anterior de pré-tratamento seria necessária para remoção dos contaminantes e outras impurezas da matéria prima, em particular, os metais que podem desativar o catalisador. Porém, neste trabalho, considerou-se que os óleos utilizados como matéria prima eram isentos de contaminantes. No reator, alcanos são formados por reação catalítica com o óleo vegetal. As reações podem acontecer em um único reator semi-batelada. A composição e qualidade do produto final podem ser controladas através do ajuste das condições de processo. A mistura de combustíveis obtida é separada no refino. O hidrogênio alimentado é recuperado na etapa de separação.

2.1. Especificação das variáveis de processo

2.2. Modelagem das reações

A modelagem de reações no simulador Aspen Plus requer dados de equilíbrio ou cinéticos. Os dados cinéticos das reações de desoxigenação foram usados para a simulação do reator a partir de dados da literatura (LESTARI *et al.*, 2009; SOTELO-BOY *et al.*, 2011 e KUBIČKA e TUKAČ, 2013), conforme foi apresentado na Tabela 40. Os dados de equilíbrio e termofísicos dos componentes de entrada foram obtidos por análise de propriedades no próprio simulador.

O conjunto de reações que foram especificadas no simulador encontra-se disponível no ANEXO 6.

2.3. Operações Unitárias

O equipamento de maior importância a ser avaliado, no modelo de simulação proposto, é o reator. Foi adotado um reator do tipo semi-batelada isotérmico (SNARE *et al.*, 2007),

conforme é representado no diagrama de fluxo de processo (PFD) apresentado na Figura 46. Para simular o reator utilizou-se o modelo cinético mostrado por KUBIČKA e TUKAČ (2013), cujo parâmetros foram mostrados na Tabela 40.

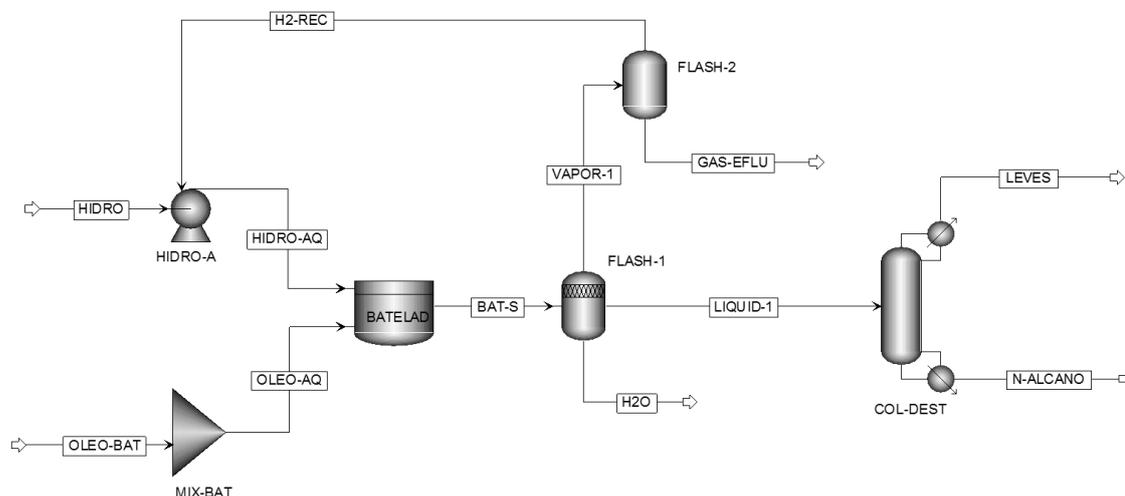


Figura 46- Diagrama de fluxo de processo (PFD) para o processo de desoxigenação, de um reator semi-batelada.

Além da etapa de reação, foram definidos equipamentos de separação. O primeiro separador (FLASH-1) opera em três fases, ou seja, separa vapor, hidrocarbonetos na fase líquida e uma solução aquosa. O segundo separador (FLASH-2) é do tipo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) foi projetado para trabalhar sob oscilações de pressão e tem o objetivo de recuperar hidrogênio, que pode ser usado no reator para aquecê-lo e facilitar no alcance da completa conversão dos triacilgliceróis. A corrente líquida do separador de três fases é tratada em uma coluna de destilação (DESTILA). A corrente rica em alcanos líquidos (N-ALCANOS) pode conter ácidos graxos e componentes intermediários a reação que não reagiram, que devem ser removidos. Porém, este trabalho não avaliou esta etapa.

As condições operacionais para cada unidade do processo de desoxigenação para óleos vegetais estão resumidas na Tabela 41.

Tabela 41- Condições do processo para o projeto de simulação da planta de hidrotreatamento

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Reator	300-420	15-90
Separador Flash 1	150	35
Separador Flash 2	50-450	30
Coluna de destilação	30-100	1-5

2.3.1. Especificação das variáveis de processo

A qualidade dos produtos obtidos do processo de desoxigenação é dependente de algumas variáveis operacionais, tais como:

- Composição do óleo;
- Tempo residência no reator;
- Temperatura de reação do processo e, em consequência, a pressão;
- Razão molar de hidrogênio e óleo;
- Condições operacionais das unidades de separação.

Estas foram avaliadas com intuito de se obter a otimização do processo de obtenção do diesel renovável.

2.3.1.1. *Temperatura e pressão de reação*

As simulações foram realizadas para avaliar qual a temperatura e pressão em que se observa maior seletividade dos alcanos com propriedades próximas ao diesel. Portanto, avaliou-se o rendimento das reações no intervalo de temperatura de 300 a 400°C e pressão de 15 a 90 bar no reator semi-batelada.

2.3.1.2. *Vazão de óleo e hidrogênio*

Outro parâmetro operacional importante para os processos de desoxigenação é proporção da vazão do gás hidrogênio e óleo vegetal. A vazão mássica de alimentação do óleo vegetal foi considerada constante no valor de 1050 kg/h, avaliando a alteração da razão molar de H₂/óleo vegetal no intervalo de 0,6 a 12,4. Nesse caso, a vazão volumétrica de H₂ no reator para os diferentes óleos vegetais foi de 3 m³/h a 18 m³/h.

2.3.1.3. *Composição da matéria prima*

A composição da matéria prima interfere na qualidade do produto. A quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal da alimentação provoca uma rápida conversão de n-alcanos e, o alto teor de água reduz o rendimento desta reação. Para este trabalho, foram considerados ausentes os ácidos graxos livres e água no óleo, conforme os trabalhos mencionados no item 1.3, deste capítulo, que trabalharam com a obtenção dos parâmetros cinéticos sob essas considerações. Além disso, neste trabalho, também foi desprezada a formação de água durante a reação de metanização.

Para o óleo de soja, óleo de polpa de macaúba, óleo de palma e óleo de girassol foram considerados presentes os triacilgliceróis e diacilglicerídeos nas composições definidas no primeiro capítulo deste trabalho.

2.3.1.4. *Condições operacionais das unidades de separação*

A destilação foi utilizada para separar os compostos não reagidos sendo que a temperatura não podia ser superior à temperatura de degradação. Foi adotado o valor de 250°C para temperatura de degradação do biocombustível, conforme discutido nos capítulos

anteriores. Com isso, nas torres de destilação, a pressão foi mantida abaixo de 1 atm para garantir que a temperatura de degradação não fosse alcançada.

Para as colunas de destilação *flash* que tem o objetivo de retirar água, a pressão e temperatura foram combinadas de maneira que maximizassem a retirada para alcançar a concentração de água no biocombustível de acordo com a especificação.

No presente trabalho, a coluna de destilação foi empregada para separar o biocombustível (diesel renovável) dos tri-, di- e monoacilgliceróis não reagidos.

A carga térmica do refeedor, ou vazão do fluido de aquecimento do mesmo, contribui indiretamente para a recuperação do biocombustível. Por agir diretamente no L/V (relação entre vazão de líquido e vazão de vapor) da região de esgotamento, é variável importante para manter o produto de fundo com reduzida concentração biocombustível. Essa será definida de acordo com o seguinte critério: seu valor foi o mínimo possível para que o biocombustível apresentasse a concentração de triacilgliceróis de acordo com a resolução da ANP (2015).

O número de pratos na coluna de destilação foi definido a partir da limitação da quantidade de triacilgliceróis no biocombustível, que no presente trabalho foi considerado 0,25% em massa. Para essa limitação, foram realizadas variações na quantidade de pratos, assim na razão de refluxo e posição de alimentação, verificando a qualidade do biocombustível na corrente final. Com isso, a quantidade de pratos assim como a razão de refluxo e posição de alimentação definida para cada simulação estudada neste capítulo foram resultados dessa investigação, sendo que os critérios para definição dessas variáveis foi a obtenção do menor valor para que a concentração de triacilgliceróis, considerando as cargas térmicas do condensador e refeedor que deverão ser as mínimas possíveis para as condições avaliadas.

3. Resultados

Óleos vegetais sob alta pressão de hidrogênio e altas temperaturas podem ser convertidos em n-alcenos (n-C₁₅ a n-C₁₈), gerando como subprodutos água, propano e gases do tipo CO_x. Intermediários como monoacilgliceróis, diacilgliceróis, cetonas, aldeídos e ácidos graxos são formados na etapa inicial e subsequentemente hidrogenados ou decompostos por meio de descarboxilação, descarbonilação ou hidrodessoxigenação.

Os parâmetros de maior influência nas reações de conversão dos óleos vegetais no diesel renovável foram avaliados através do rendimento dos produtos (Y) e a seletividade (S_i, mol%). Foram calculados pelas seguintes fórmulas (Equação 78 e Equação 79):

$$Y = \frac{m_1}{\Delta m} \times 100\% \quad \text{Equação 78}$$

$$S_i = n_i \times a_i / \left(\sum_1^i n_i x a_i \right) \times 100\% \quad \text{Equação 79}$$

Onde Δm representa a massa de óleo vegetal na alimentação, m_1 a massa de hidrocarbonetos líquidos obtidos na simulação, n_i indica o número de moles do produto i e a_i representa o número de átomos do produto i .

A seletividade dos produtos obtidos pela hidrodescarboxilação (HDC) em relação a hidrodesoxigenação (HDO), S_{HDC} foi calculada pela Equação 80:

$$S_{HDC} = \frac{C_{HDC}}{(C_{HDC} + C_{HDO})} \times 100\% \quad \text{Equação 80}$$

onde C_{HDC} são n-alcenos obtidos pela via HDC e C_{HDO} obtidos pelas reações de HDO.

3.1. Tempo

Conforme pode ser observado na Figura 47, nos primeiros instantes da reação ocorre a hidrogenação dos triacilgliceróis, nas quais as cadeias dos ácidos graxos insaturados são saturadas. Ou seja, os TGs são consumidos e são formados os intermediários (DGs, AGs, álcool graxo, ésteres e distearatos). Também pode ser observado que os TGs são consumidos completamente quando o tempo de 1h é alcançado. Esse mesmo comportamento pode ser visto para os intermediários da reação representados na Figura 48.

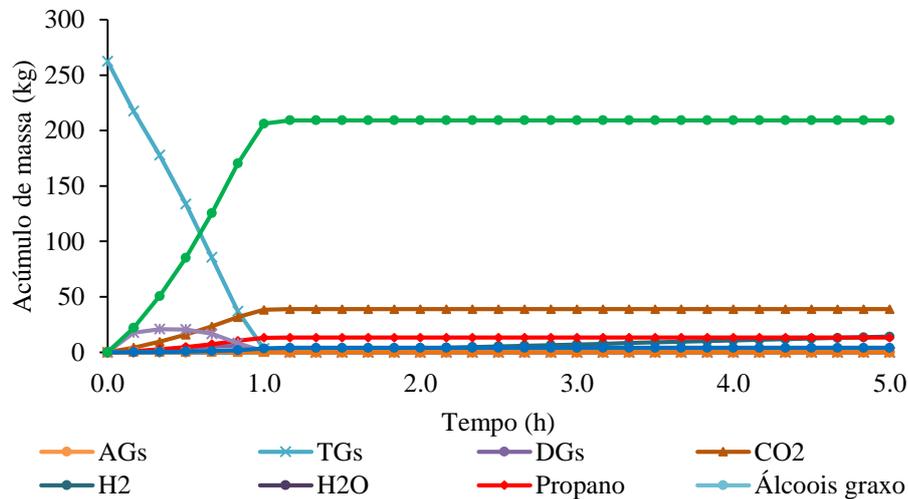


Figura 47- Efeito do tempo no acúmulo de massa no reator de desoxigenação. TGs- triacilgliceróis, DGs- diacilglicerídeos, HDO-alcenos obtidos pela hidrodesoxigenação e HDC- alcenos obtidos pela hidrodescarboxilação do óleo de girassol.

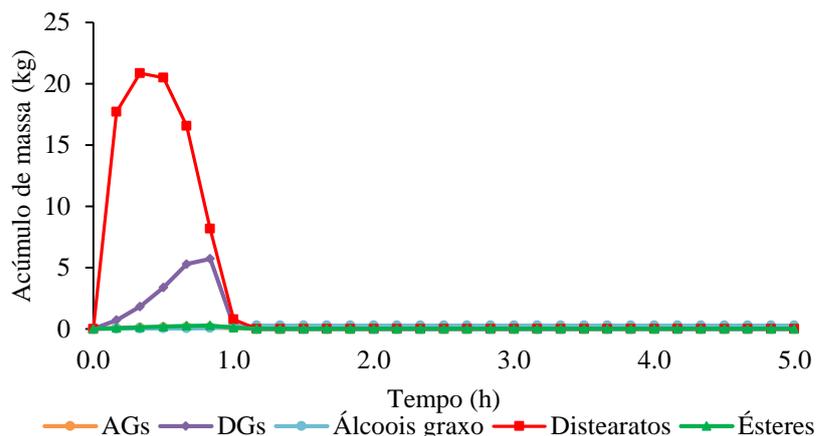


Figura 48- Efeito do tempo no acúmulo de massa dos intermediários no reator de desoxigenação para o óleo de girassol.

O ácido oleico presente nos óleos vegetais analisados, principalmente no óleo de polpa de macaúba e girassol, mostra que a formação de intermediários é inevitável durante a reação, uma vez que todo o ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18: 2) e ácido linolênico (C18:3) são saturados a ácido esteárico (C18:0) (Figura 49). Deve notar-se que o aumento na concentração dos intermediários (C18:0), como um resultado de hidrogenação seletiva, leva a um aumento na seletividade de n-C13 a n-C18, nas primeiras 1,5 horas de reação.

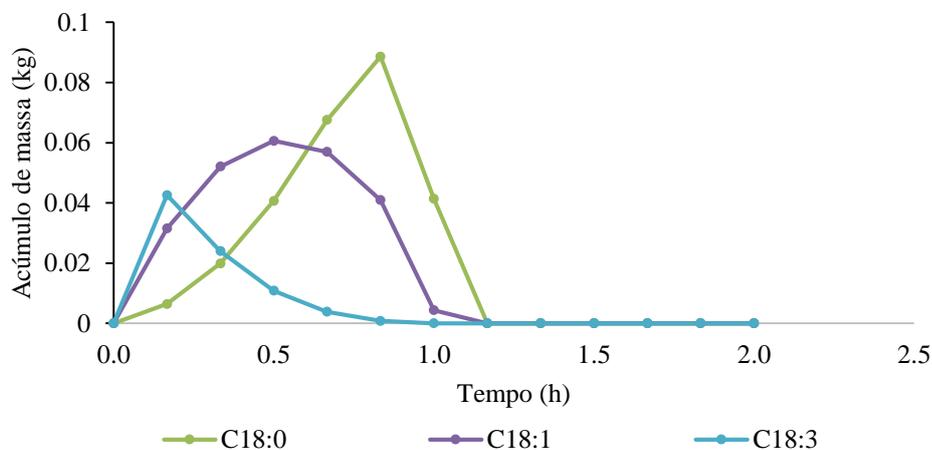


Figura 49- Efeito do tempo no acúmulo de massa dos AGs esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:3) do óleo de girassol no reator de desoxigenação.

Após 5 horas de reação, o produto contém n-pentano (n-C15), n-hexadecano (n-C16) e n-octadecano (n-C18) com seletividades de 7,05%, 1,84% e 0,19% respectivamente, como é representado na Figura 50. Uma possível via de reação para a formação de hidrocarbonetos n-C18 e n-C16 a partir dos ácidos graxos C16:0 e C18:0 é hidrodscarboxilação. Mostrado pela composição de n-alcanos obtidos e pela pequena quantidade de água detectada na corrente de produto. Observou que no início da reação, a baixa pressão parcial de H₂ resulta em maior seletividade para via de reação de descarboxilação sobre a HDO. Por outro lado, depois de 5

horas de reação, há excesso de hidrogênio após ter sido convertido a maioria dos ácidos graxos, que favorece a reação de HDO.

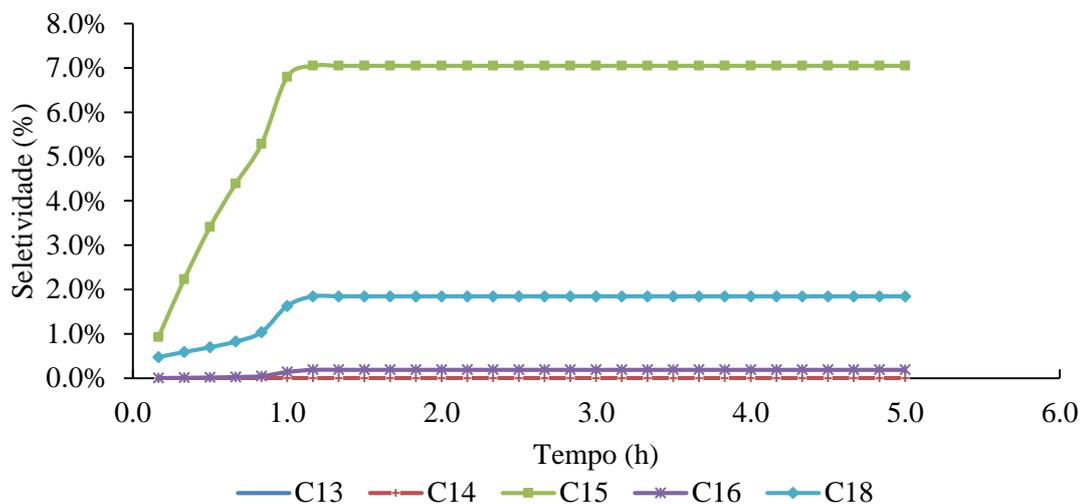


Figura 50- Efeito do tempo na seletividade de n-alcenos na conversão do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.

O acúmulo de massa dos alcenos obtidos pelas reações de conversão pode ser observado na Figura 51 e o rendimento de n-alcenos no reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio pode ser visto na Figura 52.

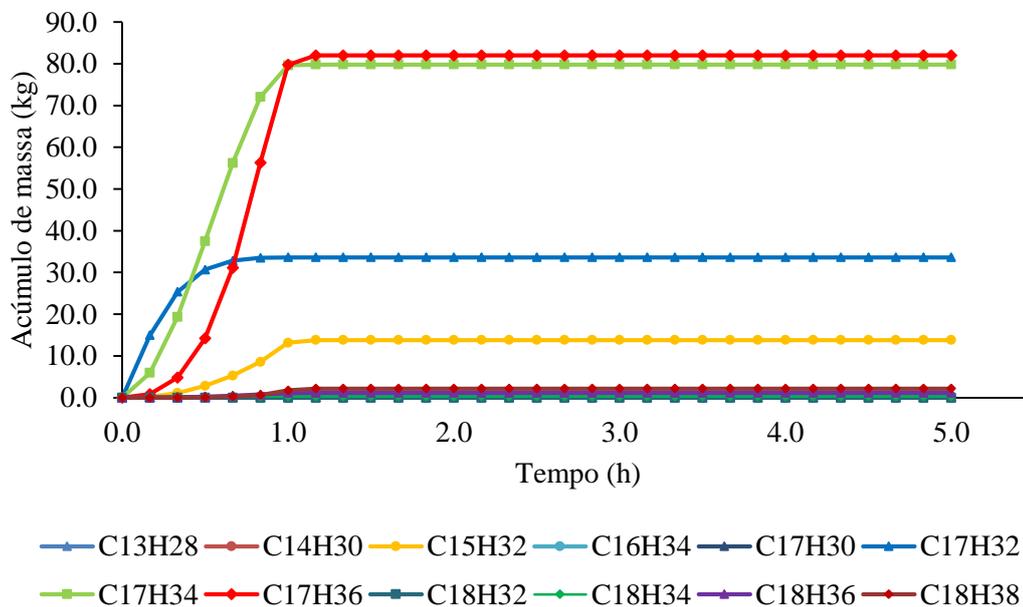


Figura 51- Efeito do tempo no acúmulo de massa de n-alcenos na desoxigenação do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.

Analisando a Figura 51, observa-se que uma variedade de hidrocarbonetos pode ser obtida pelo processo de desoxigenação. Está relacionado a composição do óleo vegetal utilizado

na alimentação, assim como as condições operacionais no reator, as quais influencia na via preferencial da reação (HDC ou HDO).

Embora os compostos oxigenados tais como ácidos graxos e cetonas possam ter sido formados como resultado da hidrogenólise de ligações éster em tempos de contato curtos, os rendimentos de hidrocarbonetos gerados a partir dos ácidos graxos originais aumentaram com o tempo de contato. Observou-se que hidrocarbonetos com números ímpares de carbono foram os produtos principais, embora os óleos vegetais sejam compostos de triacilglicerídeos que contenham ácidos de cadeia carbônica de número par, os hidrocarbonetos resultantes variam com o tempo de contato. Em tempos de reação abaixo de 0,2 h há proporção elevada de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de número par como consequência da redução dos ácidos graxos e, por conseguinte, o aumento das taxas de hidroxidação. Por outro lado, um tempo de contato longo (1,0 h) provoca a quebra entre a carbonila do éster no α carbono ou entre os β e γ carbonos da estrutura do ácido graxo para se obterem hidrocarbonetos com número de carbono ímpar (KIMURA *et al.*, 2013).

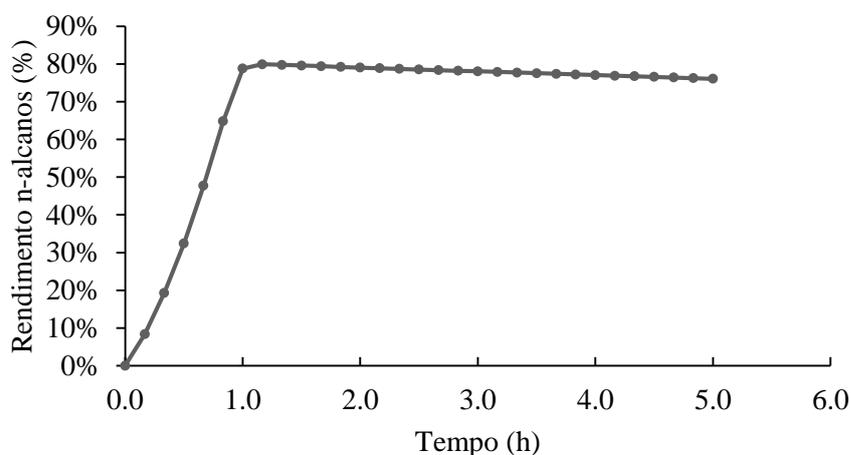


Figura 52- Efeito do tempo no rendimento de n-alcenos na desoxigenação do óleo de girassol a 300°C e 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.

Avaliando a Figura 52 pode ser observado que o rendimento máximo de n-alcenos é atingido após 1h do processo de desoxigenação e se mantém praticamente constante até 5,0h. Comportamento similar a este foi obtido por SNARE *et al.* (2007) e Kubicka e Kaluza (2010). Portanto, para uma melhor avaliação dos resultados das simulações que serão executadas posteriormente foi adotado como tempo de residência no reator semi-batelada 1,5h.

3.2. Temperatura e pressão

A Figura 53 mostra o efeito da temperatura na conversão do óleo de girassol em n-alcenos em função do tempo de reação no reator semi-batelada sobre alta pressão de hidrogênio.

Foi observado que o rendimento de n-alcenos após 1h de reação é praticamente similar para o intervalo de temperatura estudado, 300 a 400°C.

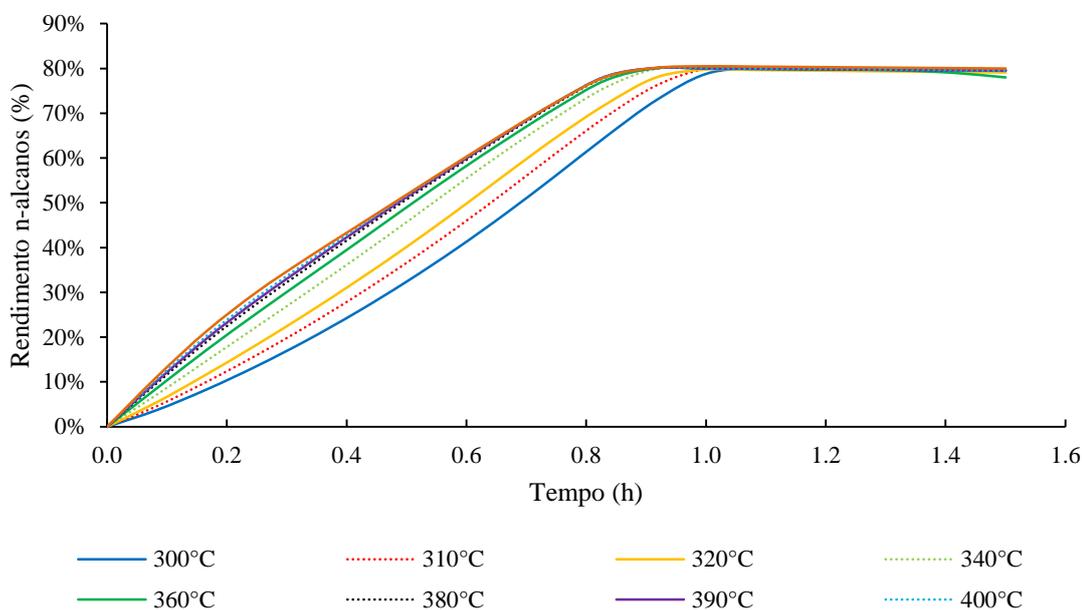


Figura 53- Efeito da temperatura no rendimento de n-alcenos na desoxigenação do óleo de girassol a 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.

O mesmo comportamento foi observado para os principais produtos gasosos, propano e CO₂, conforme pode ser observado na Figura 54. Uma diminuição no rendimento do propano causou um ligeiro aumento na obtenção de n-alcenos líquidos nas temperaturas 360 e 400°. Além disso, os n-alcenos obtidos pela reação de hidrod Descarboxilação (HDC) tem maior conversão que os obtidos pela hidrod desoxigenação (HDO) em todo o intervalo de temperatura analisado. Também se observou que a elevação da temperatura de reação de 300°C para 400°C causou um aumento no rendimento de produtos do tipo HDO de 1,5% para 5,1%. Comportamento semelhante quanto ao rendimento de n-alcenos com a elevação da temperatura obtido neste trabalho foi observado por Hancsók *et al.* (2012).

Estes resultados indicam que, nas temperaturas estudadas, a quebra de ligações C-C é favorecida em comparação com a hidrogenólise da ligação C-O, consistente com os resultados obtidos por Wang *et al.* (2013).

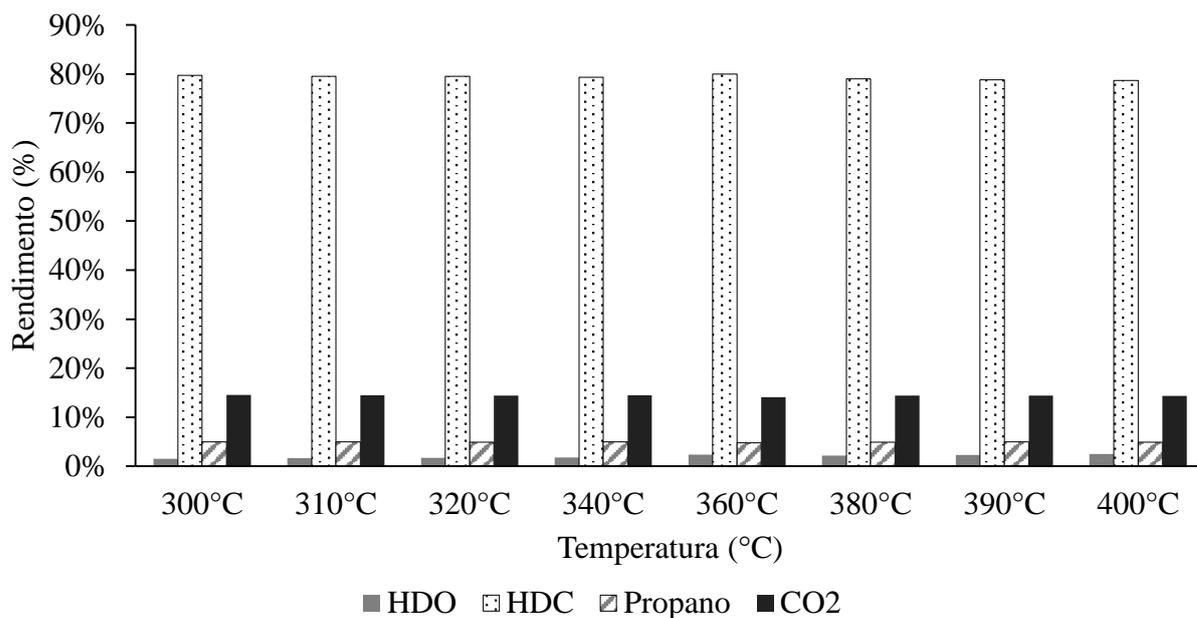


Figura 54 - Efeito da temperatura no rendimento obtido para o propano e CO₂ na desoxigenação do óleo de girassol a 4kPa em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio.

Leng *et al.* (1999) propõe que inicialmente o óleo sofre craqueamento catalítico e térmico sobre a superfície externa dos catalisadores para a produção de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados pesados, os quais são, então, quebrados em alcenos leves e alcanos, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono dentro da estrutura interna dos catalisadores por difusão interna no intervalo de temperatura de 360 a 420°C. Em temperaturas diferentes, as reações dominantes podem ser alteradas, o que poderia explicar o efeito irregular da temperatura sobre a conversão.

Hengst *et al.* (2015) apontaram o aumento da conversão de n-alcenos a temperaturas mais elevadas de reação, mas a diminuição da seletividade de produtos do tipo C17 quando se estudava a conversão de ácidos graxos livres. Segundo estes autores, a queda de seletividade é devido ao aumento da quebra e decomposição térmica e catalítica gerando mais produtos gasosos. Resultados semelhante foram obtidos por Charusiri e Vitidsant (2005).

Wang *et al.* (2014) obtiveram uma conversão e seletividade do óleo de soja em alcanos de cerca de 80% e 90%, respectivamente, quando a reação foi realizada a 310°C. À medida que a temperatura foi elevada para 330°C, ambos a conversão de óleo de soja e a seletividade atingiram 100%. A elevação da temperatura para 370°C, segundo os autores, trouxe aumento da concentração de isômeros com seletividade desses produtos de 85%. Estes resultados sugerem que em temperaturas mais elevadas ocorrem tanto a isomerização e a desoxigenação de lipídios.

Pinto *et al.* (2013) mostraram que o aumento de temperatura, superiores a 300°C, favoreceu a obtenção de compostos gasosos e, conseqüentemente, diminui a produção de produtos líquidos. Os resultados apresentados mostraram que as reações de hidrogenação foram favorecidas por tempos de reação mais longos. Estes resultados concordam com os relatados por Sotelo-Boy *et al.* (2011), que observou que a elevação da temperatura de 350 a 400°C diminui a formação de compostos líquidos obtidos por hidrogenação do óleo de colza, em presença de NiMo/Al₂O₃ durante 3 h a 350°C e com uma pressão inicial de hidrogênio de 8 MPa.

No entanto, Galadima e Muraza (2015) apontaram que baixando a temperatura da reação de 320 para 280°C foi observado um efeito positivo sobre a produção alcanos a partir de óleo de palma utilizando 7% do catalisador Ni/SAPO-11. A seletividade foi aumentada de 44 para 79% quando a temperatura foi reduzida de 320 para 280°C.

Portanto, a desoxigenação de óleos vegetais pode prosseguir através de ambas as vias de HDC e HDO, sendo que com o aumento da temperatura há aumento da conversão dos triacilglicerídeos pela última rota. Resultados semelhantes foram apontados por Rozmysłowicz *et al.* (2010), Simakova *et al.* (2010) e Boda *et al.* (2010). No entanto, as reações secundárias tais como a desidrogenação, aromatização, isomerização, craqueamento e carbonização, também podem existir sob altas temperaturas (FU *et al.*, 2010; YAKOVLEV *et al.*, 2010; KUBICKOVÁ *et al.*, 2005). Dado que diferentes catalisadores podem favorecer vias distintas da reação e a pressão parcial de hidrogênio tem a capacidade de reduzir a ocorrência de reações secundárias (KUBICKOVÁ *et al.*, 2005; SANTILLAN-JIMENEZ *et al.*, 2013), o efeito da temperatura sobre o resultado da reação também é dependente do catalisador e de outras condições operacionais.

Segundo Yang e colaboradores (2013), as conversões dos óleos vegetais são cerca de 100% com temperaturas acima de 300°C. Segundo os autores, o rendimento de hidrocarbonetos C18 diminui drasticamente de 33,2% a 0, com a alteração da temperatura de 300°C a 375°C, enquanto que os rendimentos em C15-17 começam a diminuir com temperaturas acima de 325°C. A redução no rendimento de C15-18 pode ser devido à reação de fracionamento sucessivo dos alcanos de cadeia longa. Outra razão possível é que a alta temperatura iria causar quebra direta de moléculas de ácido graxos, em vez de reações de desoxigenação. Que pode ser confirmado pelo aparecimento de ácidos de cadeia mais curta, cetonas, álcoois na corrente de produtos líquida. Indicando a sensibilidade das reações em diferentes temperaturas como: HDO > HDC. Portanto, pode concluir-se que altas temperaturas são propensas à realização das reações de craqueamento catalítico que envolvem a clivagem da ligação C-C a reação de C-O.

Ainda segundo os autores, HDO é uma reação exotérmica, enquanto HDC é endotérmica. No entanto, por causa do forte processo hidrogenação exotérmica, o efeito aparente do calor total das reações de cisão C-C dos ácidos graxos insaturados é exotérmico. Assim, o aumento da temperatura causará a inibição de reações do tipo HDO, e promovendo HDC.

A pressão de operação do reator tem um forte efeito sobre a velocidade da desoxigenação, bem como na seletividade. Kubička *et al.* (2010) sugeriram que os ácidos graxos que são intermediários da reação de transformação de triacilglicerídeos podem submeter-se a descarboxilação ou hidrodessoxigenação para produzir hidrocarbonetos. À medida que os produtos destas duas reações paralelas têm um número diferente de átomos de carbono na molécula (isto é, número ímpar de carbono no caso de descarboxilação e par, na hidrodessoxigenação), a composição das misturas de hidrocarbonetos pode ser utilizada como uma ferramenta para descrever as alterações na via de reação.

Foi apontado que a variação da pressão não causou alteração significativa no rendimento de n-alcenos (Figura 55). Encontrou-se 79,60% quando se operou a 15kPa e 79,53% a 90 kPa, sendo que em alta pressão a conversão, e conseqüentemente a concentração de produtos gasosos é aumentada em relação aos n-alcenos.

A preferência das vias de reação HDC ou HDO na conversão de triacilglicerídeos em n-alcenos também foi avaliada conforme a Figura 55. Observa-se que o aumento de pressão de 25kPa para 55kPa trouxe um aumento na obtenção de produtos HDO, alcançado o máximo de conversão neste ponto, de 1,53%. No entanto, a via de HDC é preferencial em todo o intervalo de pressão estudado, sendo o maior rendimento obtido em 15kPa com 78,18%.

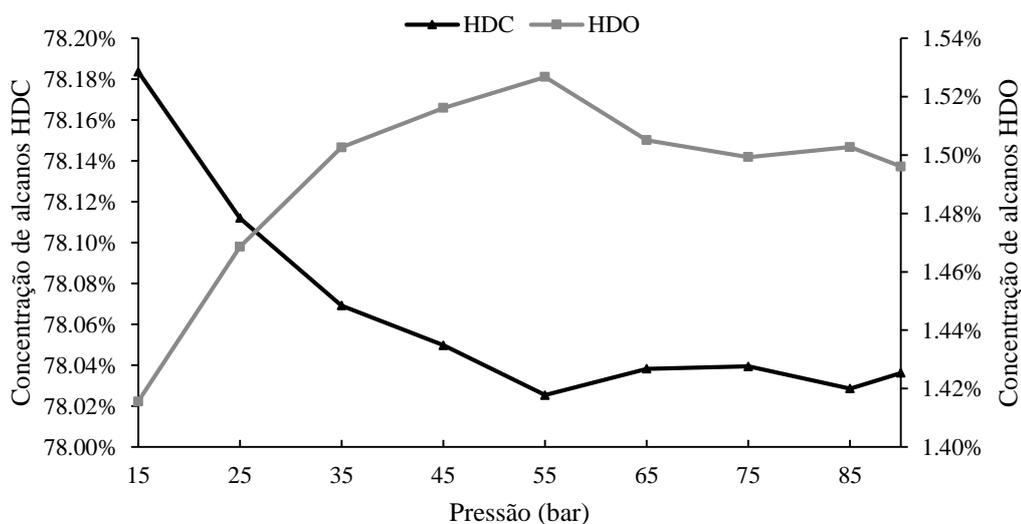


Figura 55- Efeito da pressão no reator semi-batelada a 300°C na conversão de n-alcenos produtos das vias HDC e HDO do óleo de girassol em 1,5h de reação.

Hengst *et al* (2015) avaliaram três pressões de reação (5, 10 e 15 bar) na conversão de ácidos graxos livres em n-alcenos, observaram-se que quanto maior a pressão maior são as reações de craqueamento. Relacionado com isso, mais produtos gasosos foram obtidos. Segundo os autores, a reação ocorrendo em pressões abaixo de 5 bar resulta em melhores seletividades do que sob pressão atmosférica. Ao elevar a pressão a 10 e 15 bar, houve a tendência na obtenção de n-alcenos em frações do diesel.

Kubička *et al.* (2010) observaram que sob pressão de hidrogênio constante, a razão C18/C17 diminui com a redução do tempo de contato. A explicação plausível é a formação de ésteres de ácidos graxos. Os ésteres são formados por reação de um álcool graxo com um ácido graxo e do ácido graxo, enquanto pode submeter-se a descarboxilação e/ou hidredesoxigenação, e o álcool graxo pode ser consumido pela reação de hidredesoxigenação. Assim, a seletividade para hidrocarbonetos com um número par de carbono é mais elevada no caso de ésteres de ácidos graxos do que no caso dos ácidos graxos. Uma vez que os ésteres de ácidos graxos são produtos secundários, a subsequente transformação de hidrocarbonetos é favorecida por tempos de contato mais longos, uma vez que pode ser visto a partir das alterações na razão de C18/C17.

Yang *et al.* (2013) conduziram a conversão de ácidos graxos C18 a pressões de 2-8 MPa. Os autores mostraram que o rendimento de n-alcenos C3-11 no produto líquido diminui com o aumento da pressão, enquanto que os rendimentos em C15-18 aumentam com pressões abaixo de 4 MPa. Essa diferença pode ser causada, principalmente, pelas diferentes vias de desoxigenação para formar alcenos C17 (HDC) e C18 (HDO). Isto indica que as interações de HDO e HDC, incluindo as reações de cisão α/β -C, não são simplesmente competitivas. Como o consumo de hidrogênio está ligado a pressão parcial de H₂, uma maior pressão parcial de H₂ significa que a adsorção do gás sobre os sítios ativos da superfície do catalisador promove as reações HDO e contém as reações HDC. Além disso, na reação de HDO o número de moles diminui, enquanto que nas reações HDC aumentam (Figura 37). Por conseguinte, a alta pressão de hidrotreatamento é favorável à reação de HDO.

Assim, adotou-se neste trabalho para as simulações posteriores da conversão dos óleos vegetais em n-alcenos a temperatura de 300°C e pressão de 40 bar no reator semi-batelada por ser os valores mais estudados na literatura (KUBIČKA *et al.*, 2010; YAKOVLEV *et al.*, 2010; KUBICKOVÁ *et al.*, 2005)

3.3. Vazão de óleo e hidrogênio

Outro parâmetro operacional importante para os processos de hidrotreatamento é a razão de hidrogênio (gás de alimentação) e óleo, que é considerada como o principal fator de impacto na eficiência de hidrogenação e reações de craqueamento.

A quantidade estequiométrica de H_2 é calculada com base no fato de que 1 mol de H_2 é necessário para um mol da dupla ligação do ácido graxo. Portanto, são necessários um, dois e três mols de H_2 por mol de ácidos oleico, linoleico e linolênico, respectivamente. Sabendo que o triacilglicerol é composto de 3 ácidos graxos, a conversão deste no biocombustível está relacionado na saturação das duplas ligações dos ácidos graxos que o compõem. Na Figura 56 pode ser observado o efeito da razão molar de H_2 /óleo na conversão de n-alcenos durante 1,5h de reação a $300^\circ C$.

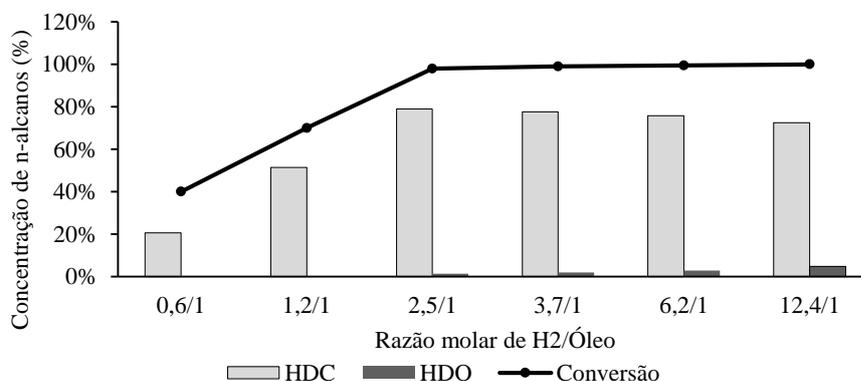


Figura 56- Efeito da razão molar de H_2 /óleo na conversão do óleo de girassol sobre a concentração de alcanos em 1,5h de reação em um reator semi-batelada a $300^\circ C$.

Uma proporção de hidrogênio e óleo de 1/1 melhora a conversão em 30% quando comparada com a razão de 0,6/1. Aumentando a razão para 2,5/1 aumentou ainda mais a conversão em cerca de 1,4 vezes. Foi observado que a conversão máxima (100%) foi atingida quando as razões de 3,7/1, 6,2/1 e 12,4 foram utilizadas.

No entanto, com base nas seletividades do produto, a diferença mais significativa é nas reações predominantes. Enquanto a descarboxilação e descarbonilação são as principais vias para a conversão de óleos vegetais pré-tratados com hidrogênio, a descarboxilação e dimerização tornam-se principais quando se utiliza óleo vegetal não tratado, sob a mesma quantidade estequiométrica H_2 (KORDULIS *et al.*, 2016).

Para o intervalo de H_2 /óleo estudados, as pressões parciais de H_2 mais baixas não favorecem necessariamente a descarboxilação. A seletividade da reação de hidredesoxigenação é aumentada quando há excesso de H_2 , a seletividade aumentou de 0,15% para 6,77% ao aumentar a proporção de H_2 /óleo de 0,62/1 a 12,4/1. Sebos e colaboradores (2009)

demonstraram que o aumento da pressão parcial de H₂ provoca uma mudança na via de reação de descarboxilação por causa do efeito de inibição de H₂ e CO na atividade de descarboxilação.

Os ácidos graxos insaturados podem ter uma a três duplas ligações e cada mol de ligação dupla é necessário um mol de H₂ a ser saturado antes de prosseguir desoxigenação. Inicialmente o hidrogênio é consumido para quebrar as duplas ligações das cadeias insaturadas dos ácidos graxos dos triacilgliceróis. A concentração de CO₂ aumenta quando a concentração de H₂ atinge valores menores que 0,5%, o que indica que a maioria das duplas ligações foram saturadas e, então inicia-se o processo de descarboxilação ou hidrodessoxigenação. Como descrito acima, a falta de H₂ indica que não foi capaz saturar completamente as ligações duplas no ácido graxo insaturado.

Teoricamente, a pressão parcial de H₂ não deve prejudicar as atividades da descarboxilação por causa da estequiometria da reação. No entanto, o efeito de H₂, na conversão de ácidos graxos não pode ser excluído em ambientes com baixa concentração de H₂ devido à desidrogenação de parafinas (Sebos *et al.*, 2009). Por outro lado, em um ambiente rico em H₂, é provável que olefinas produzidas através da descarboxilação de ácidos graxos são ainda hidrogenadas a n-alcenos. Estes n-alcenos também podem ser obtidos como produtos de descarboxilação.

Em todos os casos, as reações prosseguem através do mecanismo de HDO/HDC. Os principais produtos reacionais foram n-alcenos com cadeias de carbono na gama de C13 a C18. Sabe-se que os alcanos de cadeia mais longa (isto é, C16 a C18) podem ser quebrados com êxito a alcanos líquido mais leves com a cadeia carbônica contendo 15 ou menos carbono sobre catalisadores de hidrocraqueamento como os zeólitos (KUBIČKA e TUKAČ, 2013). De acordo com Srifa e colaboradores (2014), o incremento da razão de hidrogênio/óleo levou à formação de alcanos principalmente líquidos. Na proporção menor estudada por esses autores, foram produzidos apenas alcanos sólidos. Esses compostos podem, contudo, ser convertido em alcanos C5 a C15 por hidrocraqueamento com catalisadores de zeólito.

Bezergianni *et al.* (2011) avaliaram três razões de H₂/óleo variando entre 543 e 890 Nm³/m³. A conversão máxima observada foi de 72,90% obtidos com a menor proporção de H₂/óleo. Os resultados revelaram que a eficiência da conversão diminui com o aumento da razão de H₂/óleo, que é esperado como o aumento da proporção favorece o craqueamento indesejado e as reações concorrentes de craqueamento desejáveis e hidrogenação são prejudicadas. De modo semelhante à conversão, a seletividade do bicomcombustível não é favorecida pelo aumento da proporção, pois as reações de craqueamento aumentam.

A conversão de ácidos graxos foi ligeiramente reduzida com o aumento da razão molar de H₂/ácido graxo, estudo realizado por Wang *et al.* (2010a). No entanto, as razões mais elevadas proporcionaram aumento na produção de n-alcenos de frações mais leves. A função de H₂ poderia ser descrita como facilitador da descarboxilação. Para maximizar o rendimento de certa fração de n-alcenos, uma razão molar H₂/ácido graxo adequado deve ser selecionada. Além disso, sabe-se que quanto maior a temperatura da reação, maior a possibilidade de craqueamento, logo, é necessária uma maior proporção de H₂/material oleoso.

Razões de H₂/óleo entre 500 NmL/mL e 1000 NmL/mL foram estudados por Yang *et al.* (2013). Os rendimentos de parafinas C15-18, bem como os rendimentos C3-11 não foram afetados pelas proporções H₂/óleo, segundo os autores. Embora o hidrogênio fosse necessário na desoxigenação, o seu excesso não alterou os produtos obtidos dessas reações.

Portanto, este estudo indica uma razão molar de 2,5 de H₂/óleo vegetal, na promoção da melhor seletividade para produtos semelhantes ao diesel (a seletividade combinada de hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia carbônica entre C13-C18).

3.4. Composição da matéria prima

O efeito da composição da matéria prima foi estudado através de quatro diferentes óleos vegetais, isto é, o óleo de soja, girassol, palma e polpa da macaúba. Ressalta-se que as composições e características destes óleos foram utilizadas conforme foram apresentadas no Capítulo 1 deste trabalho.

Sabe-se que o efeito do grau de insaturação na conversão dos triacilglicerídeos e consequentemente dos ácidos graxos na reação de desoxigenação, tais como, ácido esteárico (C18: 0), oleico (C18: 1) e linoleico (C18: 2) tem efeitos nos produtos obtidos, e, portanto, na qualidade do biocombustível final.

Assim, a execução da simulação nas condições operacionais definidas nos itens anteriores (300°C, 40 bar, 2,5 de razão molar de H₂/óleo e 1,5h) foi realizada para cada óleo vegetal, conforme o projeto construído no simulador Aspen apresentado na Figura 46.

Inicialmente analisou-se o acúmulo de massa em função do tempo dos principais reagentes, intermediários e produtos no interior do reator semi-batelada. Esta avaliação encontra-se apresentado na Figura 57 (a), (b) (c) e (d), respectivamente, para o óleo de girassol, palma, soja e polpa da macaúba.

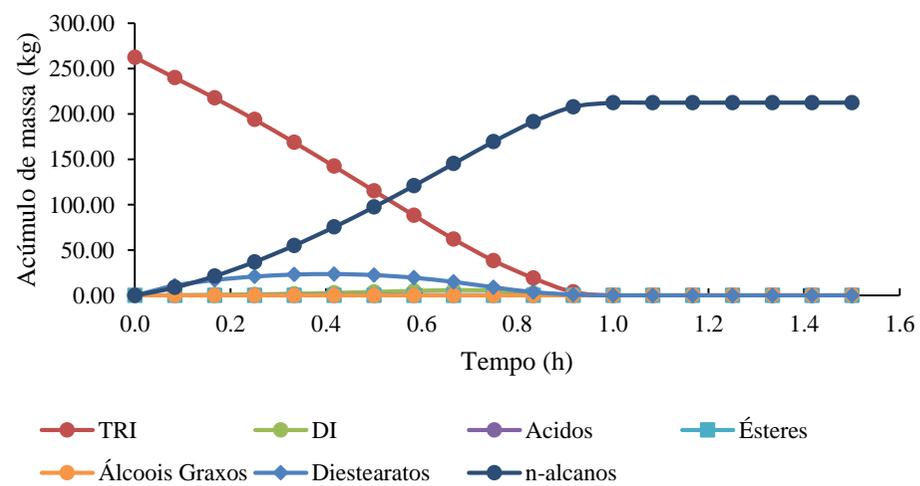
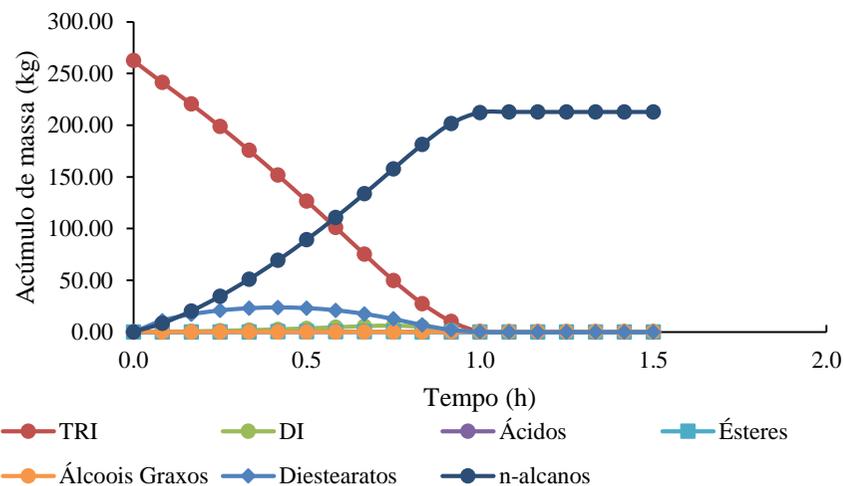
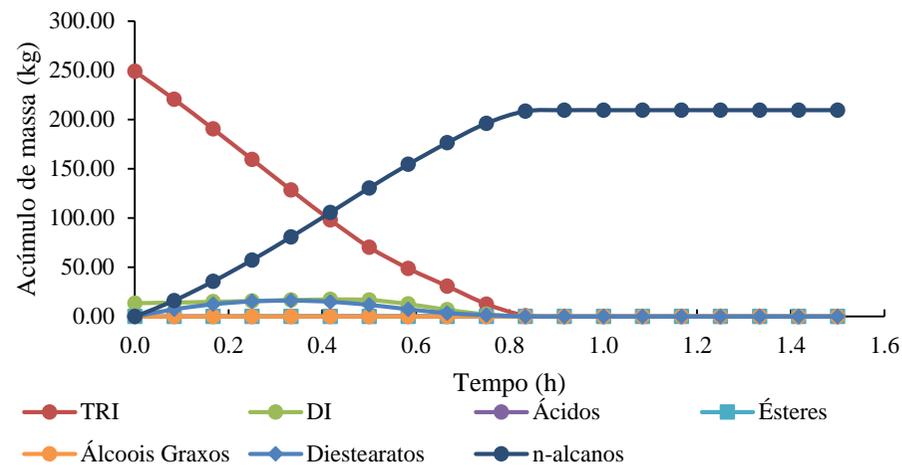
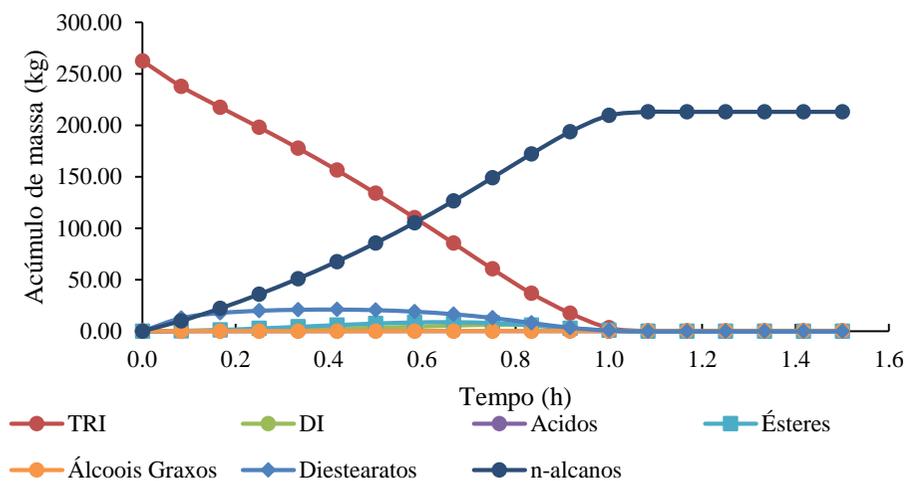


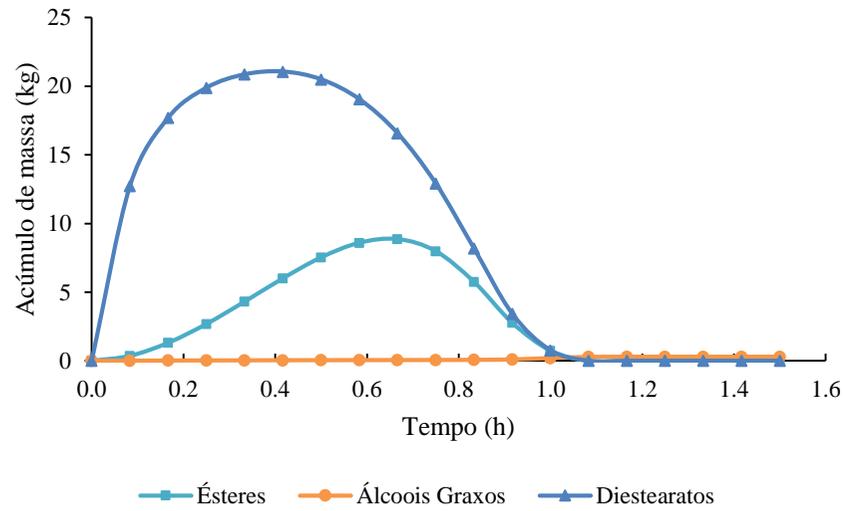
Figura 57 – Acúmulo de massa dos principais reagentes, intermediários e produtos da desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura

Na Figura 57, observa-se que óleo de palma teve um tempo de conversão menor comparado ao restante dos óleos vegetais analisados. Isto era esperado devido este óleo ser composto, em sua maioria, por triacilglicerídeos formados por ácidos graxos de cadeia carbônica curta e saturada, C14 e C16, os quais são hidrodecarboxilados ou hidrodesoxigenados mais rapidamente.

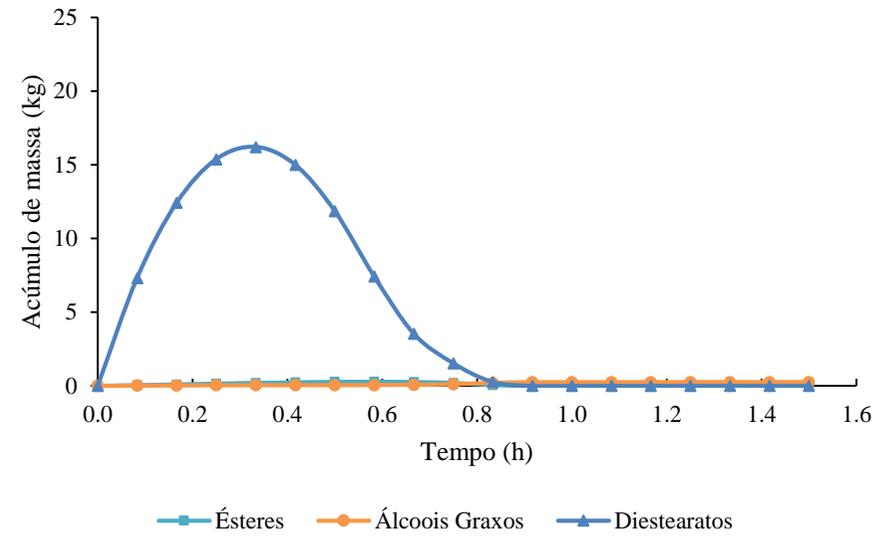
O consumo dos intermediários oxigenados (éster, álcoois e diestearato de glicerina) também foi avaliado para os diferentes óleos, isto porque estes compostos devem ter baixas concentrações no biocombustível final, por serem limitadas pelas normas regulamentais.

Pela Figura 58 nota-se que a reação de formação de diestearato de glicerina é predominante entre os intermediários oxigenados nas condições operacionais avaliadas. Esta reação caracteriza-se pela conversão dos triacilglicerídeos com gás hidrogênio formando uma molécula de ácido graxo e diestearato de glicerina correspondente. A via HDC é preferível a hidrogenólise do TRI, essa que formaria uma molécula de diacilglicerol e ácido graxo, na presença de água. Para o óleo de girassol Figura 58(a), observa-se uma obtenção de ésteres, os quais são obtidos pela junção de uma molécula de ácido graxo com o álcool graxo, o que pode se concluir pela ausência de massa acumulada de álcoois graxos.

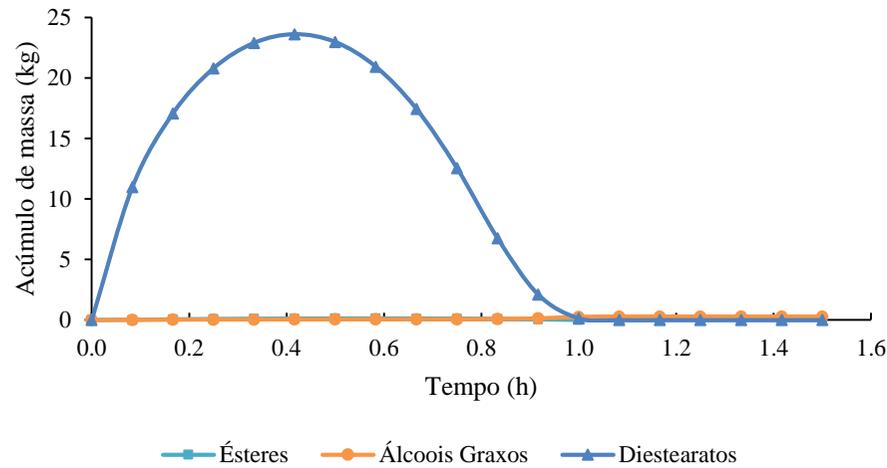
Os produtos obtidos em função do tempo de reação para os diferentes óleos estudados são apresentados na Figura 59.



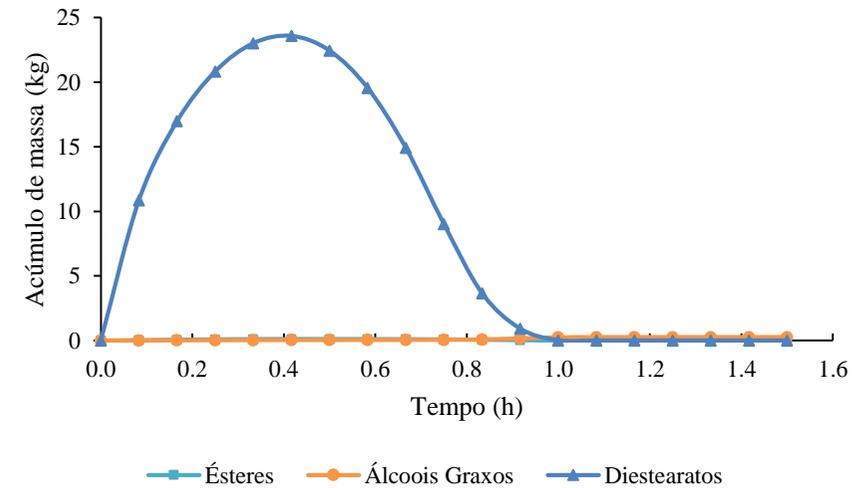
(a)



(b)

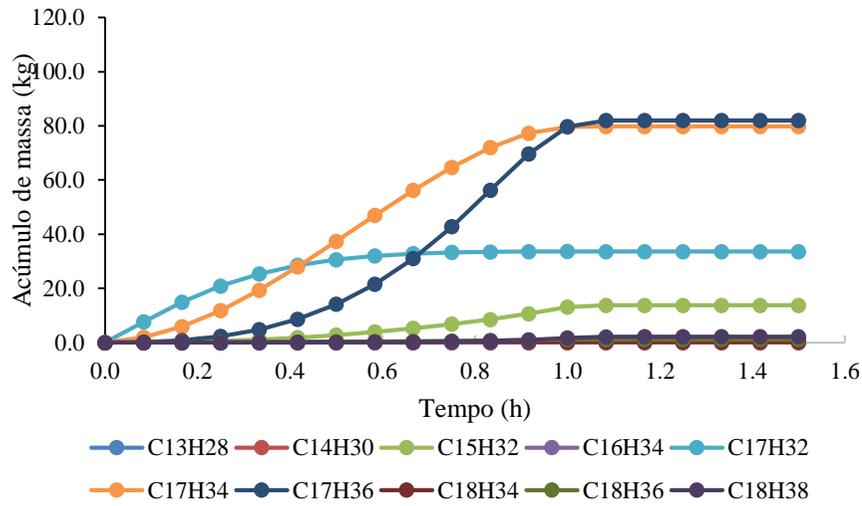


(c)

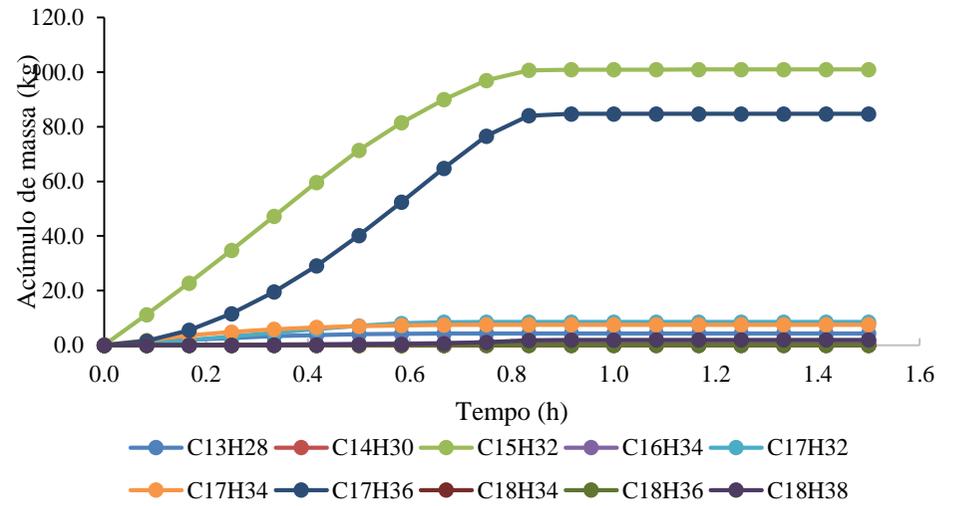


(d)

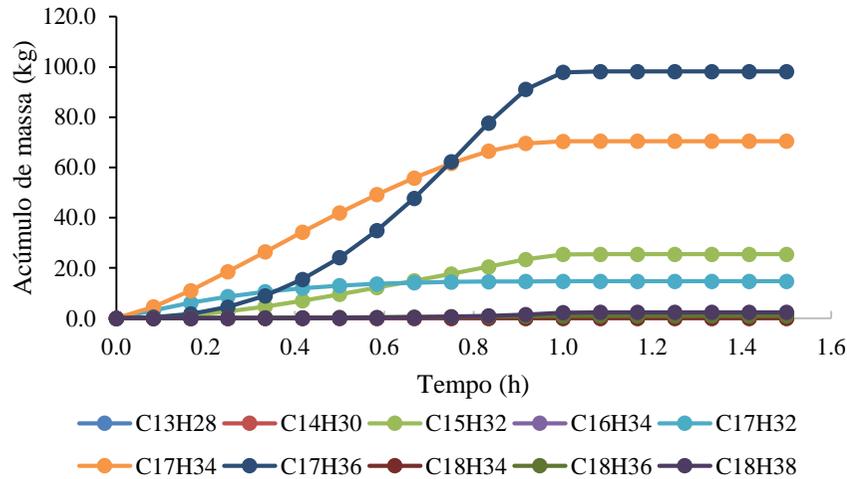
Figura 58 – Acúmulo de massa dos intermediários oxigenados no processo de desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura.



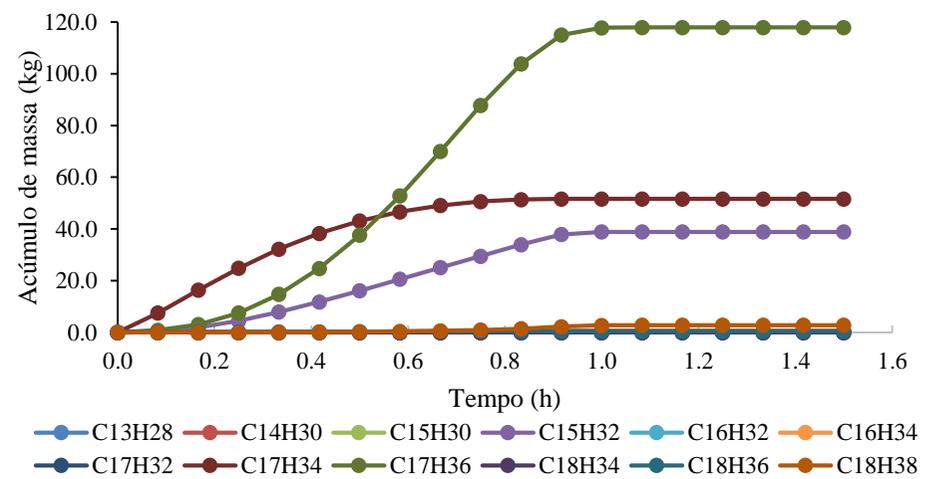
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 59 – Acúmulo de massa dos n-alcenos obtidos do processo de desoxigenação do (a) óleo de girassol, (b) óleo de palma, (c) óleo de soja e (d) óleo da polpa de macaúba em um reator semi-batelada sob alta pressão e temperatura.

Observa-se na Figura 59, que os n-alcenos obtidos após o processo de desoxigenação estão relacionados com a composição do óleo vegetal utilizado na alimentação (LIU *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2013; BEZERGIANNI *et al.*, 2011). O óleo de palma resultou na maior concentração de C₁₅H₃₂ dentre os óleos estudados, este foi obtido pela hidrod Descarboxilação do ácido palmítico (C16:0), seguido pelo C₁₇H₃₆ também obtido pela via HDC, porém dos ácidos graxos C18 (esteárico, oleico, linoleico).

Após as etapas de separação (colunas do tipo flash e coluna de destilação) foi avaliado o rendimento do biocombustível obtido (N-ALCANOS C13-C18) para cada óleo vegetal estudado, além das correntes de hidrogênio reciclado (H₂-REC), produtos leves (CO₂, CO, propano), água (H₂O) e efluente gasoso (GAS-EFLU), conforme foi mostrado na Figura 46. Os dados completos das correntes do projeto de simulação encontram-se disponíveis no ANEXO 7.

A vazão mássica obtida para as principais correntes de saída após a execução da simulação encontra-se resumida na Tabela 42.

Tabela 42- Vazão mássica das principais correntes de saída após reação de desoxigenação de óleos vegetais em reator semi-batelada sob alta pressão de hidrogênio

Óleo vegetal \ correntes de saída	Vazão mássica (kg/h)			
	n-alcenos	Leves	Gás efluente	H ₂ recuperado
Girassol	853,87	52,88	155,39	7,20
Palma	839,53	56,35	161,70	9,94
Soja	851,99	53,06	155,96	7,74
Macaúba	851,63	53,34	156,69	8,31

Observou-se que a corrente de n-alcenos é composta por hidrocarbonetos de cadeia carbônica C13 a C18, dependendo do óleo vegetal utilizado na alimentação. A corrente de produtos gasosos, denominada Leves, é representada por, basicamente, propano. No entanto, o gás efluente contém CO₂. O hidrogênio que não foi consumido na reação, é reciclado ao reator pela corrente de H₂ recuperado.

Nas condições operacionais utilizadas no reator semi-batelada foi alcançado 100% de conversão em todos os óleos analisados, sendo que o rendimento mássico global obtido destes em n-alcenos foi de aproximadamente 80%.

O principal problema na aplicação do diesel renovável (n-alcenos) em motores de ignição são as propriedades em baixas temperaturas, além de propriedades comuns nos combustíveis tais como número de cetano, viscosidade e densidade. Portanto, este trabalho analisou as propriedades do diesel renovável obtido após a reação de desoxigenação

comparadas com as do biodiesel, biocombustíveis comerciais e o petrodiesel, conforme pode ser observado Tabela 43, tal como consta na Kalnes *et al.* (2007) e Arvidsson *et al.* (2011). Em particular, as características do combustível de NExBTL são resumidas a partir de Aatola *et al.* (2008), Arvidsson *et al.* (2011) e Kiatkittipong *et al.*, (2013). Os dados das propriedades dos biocombustíveis obtidos neste trabalho foram calculados utilizando a ferramenta de análise de propriedades do simulador Aspen Plus.

Tabela 43- Propriedades dos biocombustíveis obtidos da desoxigenação comparadas com as do biodiesel, diesel renovável, HVO, NexBTL, BHD e petrodiesel

	Densidade (kg/m ³) a 15°C	Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 40°C	Ponto de névoa (°C)	Número de cetano
Petrodiesel	835	3,5	-5,0	53
Biodiesel	885	4,5	-5,0 a 15,0	50-65
HVO	775-785	2,9-3,5	-5 a -30,0	84-99
Diesel renovável	780	-	-10 a 20,0	70-90
NExBTL	780-785	3,0-3,5	-15,0	98-99
Hidrocarbonetos como diesel	833	3,4	-	51
Biocombustíveis obtidos pela desoxigenação				
Girassol	783	2,9	17,0	62
Palma	774	2,8	15,3	95
Soja	780	3,0	16,8	74
Macaúba	777	3,1	17,0	87

Petrodiesel- diesel de baixo teor de enxofre, HVO- óleo vegetal hidrotratado (AATOLA *et al.*, 2008; ARVIDSSON *et al.*, 2011); NExBTL- próxima geração de biomassa para líquido (TILLI *et al.*, 2009); Diesel renovável (KALNES *et al.*, 2007); Hidrocarbonetos como diesel (KIATKITTIPONG *et al.*, 2013)

Observa-se na Tabela 43, que o HVO tem densidade e viscosidade cinemática menores que o petrodiesel e o biodiesel e, além disso, o HVO tem alto número de cetano. Nota-se que as propriedades dos biocombustíveis obtidos do modelo de simulação proposto neste trabalho tiveram valores similares aos dados experimentais disponíveis na literatura, exceto para o ponto de névoa (intervalo de 17 a 15,3°C). Koyama *et al.* (2010), ao estudarem o HVO da palma, determinaram que o número de cetano é maior que o biodiesel de palma, mas com propriedades de escoamento a frio piores que o petrodiesel, da mesma forma que foi observada neste trabalho.

De acordo com Simacek *et al.* (2011), os hidrocarbonetos n-heptadecano (C₁₇H₃₆) e n-octadecano (C₁₈H₃₈), embora tenham excelente número de cetano, têm as propriedades em baixa temperatura ruins, impossibilitando a utilização em concentrações superiores a 5-10% no biocombustível. A composição final do diesel renovável obtida da simulação foi representada para cada óleo vegetal na Figura 60.

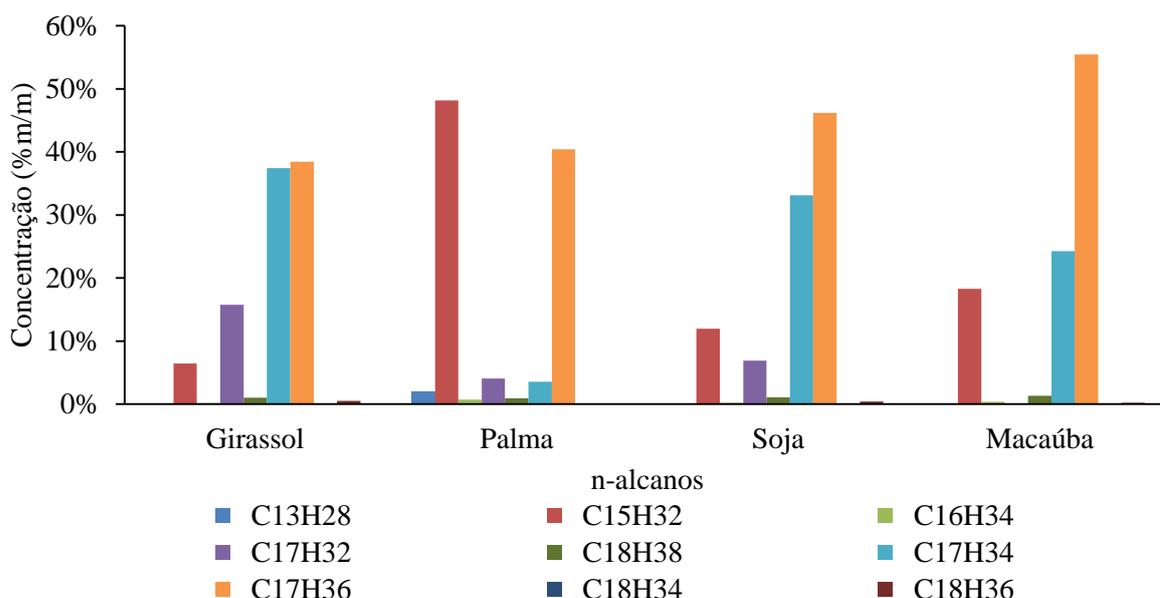


Figura 60- Rendimento dos n-alcenos dos diferentes óleos vegetais em 1,5h de reação em um reator semi-batelada a 300°C.

Observa-se que os biocombustíveis resultantes do processo de desoxigenação para os diferentes óleos vegetais têm maior composição do hidrocarboneto C17H36 (38 a 55%). Concentração que excede o limite para que as propriedades de escoamento a frio deste combustível não excedam os valores regulamentais.

As propriedades de escoamento a frio podem ser melhoradas, alterando o comprimento da cadeia de carbono e o conteúdo de iso-alcenos dos produtos líquidos (YANG *et al.*, 2013). As tecnologias de melhoramento das propriedades de fluidez a frio relatadas na literatura são isomerização, inclusão de aditivos, controle da temperatura de reação e co-transformação com matérias primas derivadas do petróleo (KALNES *et al.*, 2007).

Romero *et al.* (2015) avaliaram óleo de fritura na conversão de hidrocarbonetos pelo processo de desoxigenação. O rendimento dos produtos líquidos obtido pelos autores foi alto, superior a 80% m/m. Observaram-se características importantes destes que levam a semelhança com o diesel mineral, tais como composição elevada de hidrocarbonetos, ponto de ebulição próximo ao Diesel B7 (abaixo de 420°C) e baixo teor de enxofre (menos de 10 ppm).

O hidroprocessamento de óleo de pinhão manso em catalisadores suportados foi investigado sob condições de 375-450°C e 60-80 bar em um reator de leito fixo (VERMA *et al.*, 2015). Os autores observaram que os rendimentos foram cerca de 84% (em massa) de hidrocarbonetos líquidos para todos os catalisadores investigados, sendo os produtos obtidos 40% semelhantes ao diesel e 40% ao querosene, os 20% restantes hidrocarbonetos mais leves que as frações da gasolina. Os hidrocarbonetos líquidos obtidos tinham densidade e viscosidade

adequadas, e baixo teor de enxofre. Kiatkittipong *et al.* (2013) investigaram as conversões de óleo de palma bruto, óleo degomado e ácido graxo de palma em combustível renovável por hidroprocessamento. Os autores descobriram que o hidroprocessamento do óleo bruto com catalisador Pd/C a 400°C, 40 bar, e tempo de reação de 3 horas proporcionou o maior rendimento de diesel (51%). Quando o óleo degomado é utilizado, o rendimento chega a 70%, podendo ser obtido em um tempo mais curto (1 h). No caso dos ácidos graxos livres, um rendimento de 81% foi observado em condições mais brandas (375°C e tempo de 0,5 horas). Os principais produtos líquidos obtidos foram n-pentadecano e n-heptadecano, tendo um átomo de carbono a menos que os ácidos graxos correspondentes de acordo com vias descarboxilação/descarbonilação.

O uso de 8% (em massa) do catalisador Ni/SAPO-11 foi avaliado por Wang *et al.* (2014), uma conversão de 100% do óleo de soja foi obtida a 370°C, 4 MPa e 1 h⁻¹.

Diesel biohidrogenado (BHD) e gás de petróleo liquefeito (GPL) foram produzidos por hidrotratamento de óleos vegetais em um sistema de leito fixo de alta pressão a 350°C, sob 4 MPa de hidrogênio por Liu *et al.* (2011). Como os triacilgliceróis e ácidos graxos livres foram submetidos a hidrogenação e a desoxidação, ao mesmo tempo durante a reação, vários óleos vegetais (óleo de pinhão manso, óleo de palma e óleo de canola) foram convertidos em uma mistura de alcanos. Com o catalisador Ni-Mo/SiO₂ foram formados n-C₁₈H₃₈, C₁₇H₃₆, n-C₁₆H₃₄, e n-C₁₅H₃₂ como produtos predominantes no hidrotratamento do óleo de pinhão manso. Estes hidrocarbonetos tiveram pontos de fusão elevados e, portanto, um alto ponto de fluidez. Enquanto isso, a porção glicerol foi convertida em propano pela hidrogenação e desoxidação.

Kiatkittipong, (2013) avaliaram algumas propriedades dos produtos obtidos, como a densidade, viscosidade cinemática e do índice de cetano comparados aos diesel convencional. A massa específica a 15°C (833 kg/cm³) e a viscosidade cinemática à temperatura de 40°C (3,36 mm² s⁻¹) do biocombustível obtido foram consistentes com a especificação do convencional diesel. O índice de cetano de hidrocarbonetos similares ao gasóleo rodoviário é de 51 maior do que o diesel convencional. No entanto, o índice de cetano foi menor do que em outras literaturas sobre hidroprocessamento (LIU *et al.*, 2013; VERIANSYAH *et al.*, 2011).

4. Conclusões

Produzidos através de fontes renováveis, os biocombustíveis contribuem para reduzir as crescentes emissões de gases que provocam efeito estufa e, conseqüentemente, mudanças climáticas. A desoxigenação de matérias primas compostas por triacilglicerídeos e afins tem

potencial para se tornar o processo chave para a produção de biocombustíveis, uma vez que fornece combustíveis à base de hidrocarbonetos de alta qualidade.

O diesel renovável é considerado um biocombustível que possui vantagens sobre o biodiesel. Incluindo o menor custo de processamento relacionado a compatibilidade com a infraestrutura das refinarias de petróleo, podem ser utilizados nos motores existentes sem modificações e flexibilidade quanto a matéria prima.

Neste presente capítulo criou-se um modelo de simulação do processo de desoxigenação baseado em informações de plantas industriais e dados obtidos na literatura. Através desse modelo, obteve-se uma visão geral de todos os aspectos na produção do diesel renovável.

O projeto mostrou conversões similares às encontradas em trabalhos experimentais, indicando que este modelo pode ser utilizado no estudo da obtenção de biocombustíveis pelo processo de desoxigenação, a partir de diferentes óleos vegetais, mesmo aqueles que não foram avaliados neste trabalho, tais como, óleo de oliva, canola, algodão, entre outros. Ressalta-se que, diferentemente da transesterificação, o uso de óleos vegetais de alta acidez, ou seja, com alto teor de AGs livres, provavelmente traria uma conversão mais rápida e um menor consumo de H_2 para a obtenção do biocombustível pela desoxigenação. Consequentemente, tornando este processo mais atraente que a metodologia convencional.

Os rendimentos dos produtos líquidos, n-alcenos com cadeia carbônica de C13 a C18, obtidos da simulação da desoxigenação de óleos vegetais foram maiores que 80%. Ainda, obteve-se como co-produto o gás propano (5% m/m), que facilmente pode ser vendido ou utilizado como combustível em sua forma direta, diferente do glicerol obtido no processo de transesterificação. O reciclo do gás hidrogênio que não foi consumido na reação e a obtenção do gás efluente composta por propano e gás carbônico mostra que esta rota de processamento é importante para a obtenção de combustíveis renováveis.

A análise dos parâmetros operacionais no reator semi-batelada, tais como a pressão, temperatura, tempo e razão molar H_2 /óleo, mostrou que o mecanismo de hidrod Descarboxilação é mais seletivo que a hidrod desoxigenação nas condições estudadas. Esta reação é característica por reduzir a cadeia carbônica inicial do ácido graxo em um carbono pela reação com H_2 resultando em uma molécula do n-alceno correspondente e CO_2 .

O uso de combustível está relacionado com propriedades termodinâmicas e de transporte, as quais podem afetar o funcionamento dos motores, onde são utilizados para o fornecimento de energia. Para a regulamentação dessas propriedades, órgãos responsáveis, estabelecem os limites aceitáveis para cada uma dessas propriedades. Neste trabalho, observou-se que o diesel renovável possui valores de densidade, viscosidade e número de cetano melhores

que o biodiesel e o petrodiesel. Apenas foi visto que há limitação quanto às propriedades de escoamento a frio, pelo ponto de névoa, que pode ser solucionado pela reação de isomerização dos n-alcenos no mesmo reator em que a desoxigenação acontece. Além disso, não foram avaliadas as reações de hidrogenação e craqueamento de ácidos graxos. Da mesma forma, a descarbonilação poderia provocar alterações na composição de hidrocarbonetos obtida no final do processo de desoxigenação.

Portanto, devido ao aumento da consciência ambiental, escassez das reservas de petróleo e alto custo dos combustíveis de origem mineral, os biocombustíveis vão desempenhar cada vez mais um papel importante no setor energético. Isto irá criar uma forte demanda para o desenvolvimento de novos processos sustentáveis de produção.

A utilização de matérias primas derivadas da biomassa, baixo custo e altas propriedades dos combustíveis, aponta a reação de desoxigenação para se tornar um processo chave na produção de biocombustíveis. Aliados a pesquisas intensas que levem a compreensão de conceitos ainda desconhecidos sobre a desoxigenação de óleos vegetais.

CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho desenvolvido atingiu seus objetivos, visto que foi possível construir um banco de dados com propriedades termofísicas dos principais compostos que compõem os óleos vegetais e os bicomustíveis. Assim, pôde-se caracterizar esses componentes de forma precisa para serem utilizados em ferramentas de controle, simulação e otimização de processos químicos.

Foi construído um modelo de simulação para a produção de biodiesel através da transesterificação metanólica e etanólica, pela inclusão de parâmetros cinéticos no reator e condições de equilíbrio líquido-líquido nas etapas de separação. Os dados obtidos foram comparados com dados obtidos na literatura. O presente modelo de simulação apresentou resultados com boa aproximação a dados experimentais, podendo, então, ser utilizada para óleos diferentes aos estudados (óleos de soja, girassol, palma e polpa de macaúba).

Além disso, as características dos biodieseis obtidas das simulações dos processos de transesterificação indicaram a viabilidade de se produzir biocombustível que atenda aos padrões em relação à concentração de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilglicerídeos e álcool, massa específica, ponto de fulgor, teor de ésteres, número de cetano, de acordo com a Resolução ANP nº45/2014, norma europeia e americana.

A desoxigenação de materiais oleaginosos tem potencial para se tornar o processo chave para a produção de biocombustíveis, uma vez que fornece combustíveis de qualidade melhor que o petrodiesel e o biodiesel. Além disso, podem ser utilizados óleos vegetais de reuso ou de alta acidez (matéria prima de baixo custo), compatíveis com a infraestrutura das refinarias de petróleo e o diesel renovável pode ser utilizado nos motores existentes sem modificações.

Um modelo de simulação do processo de desoxigenação foi proposto e criado baseado em informações de plantas industriais e dados obtidos na literatura. Através deste modelo pôde-se avaliar o rendimento do diesel renovável e co-produtos (propano e CO₂) para diferentes óleos vegetais. As propriedades do biocombustível também foram analisadas comparativamente com as de outros combustíveis.

O projeto mostrou conversões similares às encontradas em trabalhos experimentais, indicando que este modelo pode ser utilizado no estudo do processo de desoxigenação para produção de biocombustíveis que se enquadrem nos limites estabelecidos pelos órgãos de regulamentação.

Como sugestões para pesquisas futuras em projetos de simulação de obtenção de biocombustíveis sugere-se:

- Avaliação experimental de algumas propriedades termofísicas de óleos vegetais e biocombustíveis correspondentes, tais como temperatura normal de ebulição, viscosidade, densidade, calor específico, pressão de vapor para validar o modelo de predição;
- Determinação de parâmetros cinéticos para a reação de transesterificação metanólica e etanólica para o óleo da polpa de macaúba;
- Determinação de parâmetros cinéticos para as reações de Hidrodescarboxilação, descarbonilação e hidrodessoxigenação para diferentes matérias primas;
- Inclusão das reações de isomerização de n-alcano processo de produção de biocombustíveis pela desoxigenação;
- Estudo de viabilidade econômica para os processos de produção de biocombustíveis pela reação de transesterificação metanólica e etanólica, e desoxigenação e fazer um comparativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AATOLA, H.; LARMI, M.; SARJOVAARA, T.; MIKKONEN, S. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO_x, Particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine. **SAE paper**, 2008-01-2500; 2008.
- AKBAR, E.; YAKOUB, Z.; KAMURADIN, S.K.; ISMAIL, M.; SOLIMON, J. Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. **European Journal of Scientific Research**, n. 29, 396-403, 2009.
- ALLEN, C. A. W.; WATTS, K. C.; ACKMAN, R. G.; PEGG, M. J. Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition. **Fuel**, n. 78, 1319–1326, 1999.
- AMBROSE, D. Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I Critical Temperatures of Organic Compounds. National Physical Laboratory, Teddington, **NPL Rep. Chem.** n. 92, 1980.
- AN, H.; YANG, W. M.; MAGHBOULI, A.; CHOU, S. K.; CHUA, K. J. Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling. **Applied Energy**, 102, 647–656, 2013.
- ANAND, K.; SHARMA, R. P.; MEHTA, P. S. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels. **Applied Thermal Engineering**, n. 31, p.235-242, 2011.
- ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOU, Y.; STOURNAS, S.; KALLIGEROS, S. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. **Energies**, 2:362–76, 2009.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº45 de 25/08/2014. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 16 maio 2015.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução CNPE nº2 de 13/08/2008. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 10 de outubro 2015.
- ANTHONYKUTTY, J. M.; LINNEKOSKI, J.; HARLIN, A.; LEHTONEN, J. Hydrotreating reactions of tall oils over commercial NiMo catalyst. **Energy Science & Engineering**, p. n/a–n/a, 2015.
- APOSTOLAKOU, A. A.; KOOKOS, I. K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K. C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. **Fuel Process. Technol.**, 90, 1023–1031, 2009.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHUMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, 61, 276–297, 2014.
- ARVELOS, S.A; RADE, L. L. RA; OHTA, E. W.A; HORI, C. E.A; ROMANIELO, L. L. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng-Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol + CO₂ and alcohol. **Fluid Phase Equilibria**, 2013.
- ARVIDSSON, R.; PERSSON, S.; FROLING, M.; SVANSTROM, M. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and jatropha. **J Cleaner Prod**, 19(2–3):129–37, 2011.
- ASPEN PLUS. Aspen Plus: User Guide. Aspen plus v8.0. 936 p. Aspen Technology, Inc., Cambridge (MA), 2012.

- ASPEN TECH. Disponível em: <<http://www.aspentech.com/products/aspem-plus.aspx>>. Acesso em: 30 abr 2014.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Norma D7467. Disponível em <<http://www.astm.org/>>. Acessado em: 16 julho 2015.
- ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p.437-443, 2011.
- ATKINS, P.W; PAULA, J. **Físico-química**. Vol. 1. LTC, 9ª ed., 2012.
- AVCIATA, U.; TEKER, M. Transesterification kinetics of sunflower oil. **Chim. Acta. Turc.**, 20:181–6, 1992.
- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, 87, 2. (6), 1815-1835, 2010.
- BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol mel. **Applied Energy**, 86, (11), 2273-2282, 2009.
- BAMBASE, M. E.; NAKAMURA, N.; TANAKA, J.; MATSUMURA, M. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 280, 273–280, 2007.
- BARABÁS, I.; TODORUT, A; BALDEAN, D. Performance and emission characteristics of an CI engine fueled with diesel-biodiesel-bioethanol blends. **Fuel**, Vol.89, No.12, 3827-3832, 2010.
- BASAROVA, P.; SVOBODA, V. Prediction of the Enthalpy of Vaporization by the Group Contribution Method. **Fluid Phase Equilib.** 105, 27–47, 1995.
- BENSON, S. W.; CRUICKSHANK, F. R.; GOLDEN, D. M.; HAUGEN, G. R.; O'NEAL, H. E.; RODGERS, A. S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. **Chemical Reviews**, n. 3, v. 69, 279-324, 1969.
- BENZIANE, M.; KAMEL KHIMECHE, ILHAM MOKBEL; TERUFAT SAWAYA, ABDALLAH DAHMANI; JACQUES JOSE. Experimental Vapor Pressures of Five Saturated Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE) Components of Biodiesel. **J. Chem. Eng. Data**, n.56, 4736–4740, 2011.
- BERNAS, H.; ERÄNEN, K.; SIMAKOVA, I.; *et al.* Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2033–2039, 2010.
- BERRIOS, M.; MARTÍN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTÍN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**, 160, (2), 473-479, 2010.
- BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KALOGIANNI A, PILAVACHI P. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal, **Bioresour Technol**, n.101, p. 6651, 2010a.
- BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KALOGIANNI, A.; KNUDSEN, K. G. Toward hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. effect of pressure, H₂/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50(7), 3874–3879, 2011.
- BEZERGIANNI, S; DIMITRIADIS A.; SFETSAS T.; KALOGIANNI A. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: effect of temperature on hydrocarbon composition, **Bioresour Technol**, n. 101, p.7658, 2010b.

- BIKOU, E.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. The Effect of water on transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol. **Chemical Engineering and Technology**, 22(1): 70-75, 1999.
- BODA, L.; ONYESTYAK, G.; SOLT, H.; LONYI, F.; VALYON, J.; THERNESZ, A. Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides. **Appl. Catal. A**, 374:158–169, 2010.
- BORCH-JENSEN, C. ; JENSEN, B. ; MATHIASSEN, K.; MOLLERUP, J. Analysis of Seed Oil from *Ricinus communis* and *Dimorphoteca pluvialis* by Gas and Supercritical Fluid Chromatography. **Journal of American Oil Chemists Society**, n. 74, p.277-284, 1997.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catal. Today**, n. 106, p.190–192, 2005.
- BP. BP Energy Outlook 2035. February 2015. Disponível em :< <http://www.bp.com>>. Acessado em 24 de novembro de 2015.
- BRADSHAW, G. B.; MEULY, W. C. Preparation of detergents. US Patent 2: 360-844, 1944.
- BRASIL. Lei nº11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2005.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, n. 44, p.1429–1436, 2001.
- CAPROTTI, R.; TANG, T.; ISHIBE, N.; IN-OCHANON, R.; TIPDECHO, C.; SILAPAKAMPEERAPAP, S. Performance of diesel containing bio-hydrogenated component. **SAE 2011-01-1953**; 2011.
- CAPUNITAN, J. A.; CAPAREDA, S. C. Hydrotreatment of corn stover bio-oil using noble metal catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 190–199, 2014.
- CAVALCANTE, K.S.B.; PENHA, M.N.C.; MENDONÇA, K.K.M.; LOUZEIRO, H.C.; VASCONCELOS, A.C.S.; MACIEL, A.P.; SOUZA, A.G.; SILVA, F.C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, 89, 1172–1176, 2010.
- CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, n. 337, p.53-59, 2013.
- CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria**, n.283, p.49-55, 2009.
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. **Energy Fuels** 25 (8), p.3712–3717, 2011.
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; RABELO, J.; CARUSO, M.; CUNHA, A. C. C.; CAVALERI, F. W.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. **J. Chem. Eng. Data**, n. 52, p.965–972, 2007.
- CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. **Fluid Phase Equilib**, n. 215, p. 227–236, 2004.

- CERIANI, R.; PAIVA, F. R.; GONCALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. **J. Chem. Eng. Data**, n.53, p. 1846–1853, 2008.
- CHANG, A. F.; LIU, Y. A. Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Ind. Eng. Chem. Res**, n. 49, p.1197–1213, 2010.
- CHARUSIRI, W.; VITIDSANT, T. Kinetic study of used vegetable oil to liquid fuels over sulfated zirconia. **Energy and Fuels**, 19(5), 1783–1789, 2005.
- CHARUSIRI, W.; YONGCHAREON, W.; VITIDSANT, T. Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 23(3), 349–355, 2006.
- CHEN, L.; LI, H.; FU, J.; MIAO, C.; LV, P.; YUAN, Z. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst. **Catalysis Today**, 259, 266–276, 2016.
- CHEN, S. Green Oil Production by Hydroprocessing. **International Journal of Clean Coal and Energy**, v. 01, n. 04, p. 43–55, 2012.
- CHOUDHARY, T.V; PHILLIPS, C.B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General**, n. 397 (1-2):1-12, 2011.
- CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, n.119, p. 497–520, 2014.
- CHUEPENG, S.; KOMINTARACHAT, C. Thermodynamic Properties of Gas Generated by Rapeseed Methyl Ester-Air Combustion Under Fuel-Lean Conditions. **Kasetsart Journal: Natural Science**, Vol.44, No.2, pp. 308-317, 2010.
- CLEMENTS, L.D. Blending Rules for Formulating Biodiesel Fuel. Proceeding of the Third Liquid Fuel Conference, American Society of Agricultural Engineers, NashVile, Sept 15-17, 1996.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **Thermodynamics**, n. 40, p.1697-1710, 1994.
- CONSTANTINOU, L.; PRICKETT, S.E.; MAVROVOUNIOTIS, M.L. Estimation of Thermodynamic and Physical Properties of Acyclic Hydrocarbons Using the ABC Approach and Conjugation Operators. **Ind. Eng. Chem. Res**, n.32, p. 1734–1746, 1993.
- CONSTANTINOU, L.; PRICKETT, S.E.; MAVROVOUNIOTIS, M.L. Estimation of Properties of Acyclic Organic Compounds Using Conjugation Operators. **Ind. Eng. Chem. Res**, n. 39, p. 395–402, 1994.
- CORMA, A., MARTINEZ, A. Zeolites in refining and petrochemistry. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, n.157, 337–366, 2005.
- COSTA, P.R. Increasing biodiesel production, **PTQ-Biofuels** 2007:32, 2007.
- CUNHA, S.C.; OLIVEIRA, M.B.P.P. Discrimination of vegetable oils by triacylglycerols evaluation of profile using HPLC/ELSD. **Food Chemistry**, n. 95, p.518-524, 2006.
- CUNICO, L. P.; HUKKERIKAR, A. S.; CERIANI, R.; SARUP, B.; GANI, R. Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. **Fluid Phase Equilib**, n. 357, p.2–18, 2013.
- CVENGROŠ, J.; PALIGOVÁ, J.; CVENGROŠOVA, Z. Properties of alkyl esters base on castor oil. **Eur J Lipid Sci Technol**, 108:629–35, 2006.

- DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 77(12): 1263-1267, 2000.
- DDB (DORTMUND DATA BANK). Disponível em <www.ddbst.com>. Acesso em fev. 2015.
- DEGNAN, T.F. Applications of zeolites in petroleum refining. **Top. Catal.** 13, p.349–356, 2000.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 1, p. 125–130, 2008.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, n.50, p.14–34, 2009.
- DETONI, C.; BERTELLA, F.; SOUZA, M. M. V. M.; PERGHER, S. B. C.; ARANDA, D. A. G. Palladium supported on clays to catalytic deoxygenation of soybean fatty acids. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 388–395, 2014.
- DÍAZ-TOVAR, C.-A.; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. **Fluid Phase Equilib.**, n.302, p.284–293, 2011.
- DIPPR (DESIGN INSTITUTE FOR PHYSICAL PROPERTIES). DIPPR 801 Database. Disponível em <www.dippr.byu.edu>. Acesso em fev. 2015.
- DONNIS, B.; GOTTSCHALCK, R.; BLOM, E.P., KNUDSEN, K.G. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. **Topics in Catalysis**, n.52, p.229-40, 2009.
- DUNKLE, M. N.; DAVID, F.; SANDRA, P. Analysis of triglycerides in vegetable oils using the Agilent 1260 Infinity Analytical SFC System with evaporative light scattering detection. **Agilent Technologies Publication**, Number 5991-0987EN, 2012.
- EGERBERG, R.; KNUDSEN, K.; NYSTROM, S.; GRENNFELT, E.L.; EFRAIMSSON, K. Industrial-scale production of renewable diesel, **Petroleum Technol Q** Q3:59, 2011.
- EITEMAN, M. A.; GOODRUM, J. W. Density and Viscosity of Low-Molecular-Weight Triglycerides and Their Mixtures. **J. Am. Oil Chem.Soc.**, n.71 (11), p.1261–1265, 1994.
- ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group Contribution Method for the Prediction of Liquid Densities as a Function of Temperature for Solvents, Oligomers, and Polymers. **Ind. Eng. Chem. Res**, n. 30, p.2576–2582, 1991.
- ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fiels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy Fuels**, 16:443–50, 2002.
- EZE, V. C., PHAN, A. N., e HARVEY, A. P. A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance. **Bioresource technology**, 156, 222–231, 2014.
- FALLEIRO, R. M. M; SILVA, L. Y. A.; MEIRELLES, A. J.A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. **Thermochimica Acta**, n.547, p. 6–12, 2012.
- FASINA, O. O.; COLLEY, Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C. **International Journal of Food Properties**, 11 738–746, 2008.
- FEDORS, R.F. A Method to Estimate Critical Volume. **AIChE J.**, n.25, p.202, 1979.

- FEDORS, R.F. A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature. **Chem. Eng. Comm.**, 1982.
- FILHO, N. R. A.; MENDES, O. L.; LANCAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. **J. Chromatogr.**, n. 40, p. 557–562, 1995.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L., PRAUSNITZ J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, vol. 21, p. 1086, 1975.
- FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O. Predicting cetane numbers of n-alcohols and methyl esters from their physical properties. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, n. 67(9), p.565-571, 1990.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 63(10): 1375-1380, 1986.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, n.61, p. 1638, 1984.
- FREITAS, S. V. D.; PRATAS, M. J.; CERIANI, R.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. **Energy Fuels**, n. 25, p.352–358, 2011.
- FU, J.; LU, X.; SAVAGE, PE. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid. **Energy Environ Sci** 3:311–317, 2010.
- GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015.
- GARCÍA, M.; ALBA, J.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L.; ARAUZO, J. Density of alkyl esters and its mixtures: A comparison and improvement of predictive models. **Fuel**, v. 103, p. 232–238, 2013.
- GARCÍA, M.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L.; ARAUZO, J.; PEÑA, J. Á. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 12, p. 4431–4439, 2010.
- GLISIC, S.; SKALA, D. The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters. **Technology**, p. 1–6, 2009.
- GOODRUM, J. W.; EITEMAN, M. A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models. **Bioresour. Technol**, n. 56, p.55–60, 1996.
- GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. **Bioresour Technol**, n. 84, p.75–80, 2002.
- GOODRUM, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass and Bioenergy**, n.22, p .205-211, 2002.
- GOPINATH, A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G. Relating the Cetane Number of Biodiesel Fuels to Their Fatty Acid Composition: a critical study. Proc. IMechE Part D: **J. Automobile Engineering**, 223, 565-583, 2009.
- GRABOSKI, MS; MCCORMICK, RL. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Prog Energy Combust Sci.**, n. 24(2), p.125–64, 1998.
- GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils**. In: SHAHIDI, F. (Ed). *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 6a ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons, cap 6. p. 213-267, 2005.

- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook with CD-ROM**. 808 p. 3rd ed. CRC Press, 2007.
- GUZMAN, A.; TORRES, J.E.; PRADA, L.P.; NUNEZ, M.L. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. **Catalysis Today**; n.156 (1-2), p. 38-43, 2010.
- HALVORSEN, J. D.; MAMMEL, W. C., JR.; CLEMENTS, L. D. Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, n. 70, p. 875–880, 1993.
- HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean Oil. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition*, Edited by Fereidoon Shahidi, John Wiley & Sons, 2005.
- HAN, J.; SUN, H.; DING, Y.; LOU, H.; ZHENG, X. Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: towards a new protocol to the second generation biodiesel production. **Green Chem.**, 12:463–7, 2010.
- HANCSÓK, J.; KASZA, T.; KOVACS, S.; SOLYMOSI, P.; HOLLÓ, A. Production of Bioparaffins by the Catalytic Hydrogenation of Natural Triglycerides. **J. Cleaner Prod.** 2012.
- HASS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresour. Technol.**, 97, 671–678, 2006.
- HENGST, K., AREND, M., PFÜTZENREUTER, R.; HOELDERICH, W. F. Deoxygenation and cracking of free fatty acids over acidic catalysts by single step conversion for the production of diesel fuel and fuel blends. *Applied Catalysis B: Environmental*, 175, 383–394, 2015.
- HENGST, K.; AREND, M.; PFÜTZENREUTER, R.; HOELDERICH, W. F. Deoxygenation and cracking of free fatty acids over acidic catalysts by single step conversion for the production of diesel fuel and fuel blends. **Applied Catalysis B: Environmental**, 174–175, 383–394, 2015.
- HERMIDA, L.; ZUHAIRI, A.; RAHMAN, A. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1223–1233, 2015.
- HILBERS, T. J.; SPRAKEL, L. M. J.; ENK, L. B. J. VAN DEN; *et al.* Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 4, p. 651–657, 2015.
- HUBER, G.; O'CONNOR, P.; CORMA, A. Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, **Appl. Catal. A. Gen.** n.329, p.120, 2007.
- HUBER, G.W.; CORMA, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. **Angew Chem. Int. Ed.**; n.46: p.7184–220. 2007.
- HUKKERIKAR, A. S.; SARUP, B.; TEN KATE, A.; ABILDSKOV, J.; SIN, G.; GANI, R. Group-contribution+ (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. **Fluid Phase Equilib.**, n.321, p.25–43, 2012.
- IHMELS, E. C.; GMEHLING, J. Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 42, p.408–412. 2003.

- IMMER, J.; KELLY, M., LAMB, H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids, **Appl Catal A Gen**, n.375,p.134, 2010.
- ISYAMA, Y.; SAKA, S. Biodiesel production by supercritical process with crude bio-methanol prepared by wood gasification. **Bioresour Technol**, 99: 4775e9, 2008.
- JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.85, n.86, 2008.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. **Chem. Eng. Comm**, n. 57, p.233-243, 1987.
- JOSHI, H.; MOSER, B.R.; TOLER, J.; WALKER, T. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. **Biomass Bioenerg**, 34 :14–20, 2010.
- KAEWMEESRI, R.; SRIFA, A.; ITTHIBENCHAPONG, V.; FAUNGNAWAKIJ, K. Deoxygenation of Waste Chicken Fats to Green Diesel over Ni/Al₂O₃: Effect of Water and Free Fatty Acid Content. **Energy Fuels**, 29 (2), pp 833–840, 2015.
- KALNES, T.N.; KOERS, K.P.; MARKER, T.; SHONNARD, D.R. A techno-economic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel. **Environ Progr Sustainable Energy**, n. 28(1):111–20, 2009.
- KALNES, T.N.; MARKER, T.; SHONNARD, D. Green diesel: A second generation biofuel. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 5, 2007.
- KALNES, T.N.; MARKER, T.; SHONNARD, D.; KOERS, K.P. Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks, **PTQ-Biofuels**, 2008.
- KESLER, M.G., LEE, B.I., Improve Predictions of Enthalpy of Fractions. **Hydrocarbon Processing**, n.55, p.153-158, 1976.
- KIATKITTIPONG, W.; PHIMSEN, S.; KIATKITTIPONG, K.; WONGSAKULPHASATCH, S.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. **Fuel Processing Technology**, 116, 16–26, 2013.
- KIKHTYANIN, O.V.; RUBANOV, A.E.; AYUPOV, A.B.; ECHEVSKY, G.V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst. **Fuel**, 89 (10), p.3085-92 2010.
- KIM, M.; YAN, S.; SALLEY, S.O.; NG, K.Y.S. Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. **Bioresour Technol**, 101:4409–14, 2010.
- KIM, S. K.; HAN, J. Y.; LEE, H. S.; YUM, T.; KIM, Y.; KIM, J. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. **Applied Energy**, 116, 199–205, 2014.
- KIMURA C.Y.C.S., CARARETO N.D.D., COSTA M.C., MEIRELLES A.J.A. Determinação e predição de ésteres etílicos e de misturas binárias destes com etanol. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 4649-4856, 2010.
- KIMURA, T.; IMAI, H.; LI, X.; SAKASHITA, K.; ASAOKA, S.; AL-KHATTAF, S. S. Hydroconversion of triglycerides to hydrocarbons over Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under low hydrogen pressure. **Catalysis Letters**, 143(11), 1175–1181, 2013.
- KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. **Prog Energy Combust Sci**, n. 36, p.364–73, 2010.

- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Proc. Technol.**, n.86, p.1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G.; BAGBY, M.O.; RYAN, T.W. Cetane numbers of fatty compounds: influence of compound structure and of various potential cetane improvers. **Soc. Aut. Eng. Techn. Paper**, n. 971681, 1997.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRALL, J. The Biodiesel Handbook. Champaign, Illinois: **AOCS Press**, p. 303, 2005.
- KOH, M.Y.; MOHD GHAZI, T.I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.2240-2251, 2011.
- KOMERS, K.; SKOPAL, F.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J. Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 104(11): 728-737, 2002.
- KORDULIS, C.; BOURIKAS, K.; GOUSI, M.; KORDOULI, E.; LYCOURGHOTIS, A. Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 181, 156–196, 2016.
- KOUAME, S. B. Comparative characterization of *Jatropha*, soybean and commercial biodiesel. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 39(4), 258–264, 2011.
- KOVACS, S.; KASZA, T. A. T; HORBATH, I.W.; HANCSÓK, J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. **Chem. Eng. J.**, 2011.
- KOYAMA, A.; IKI, H.; IGUCHI, Y.; TSURUTANI, K.; HAYASHI, H.; MISAWA, S. Vegetable oil hydrogenating process for automotive fuel. **SAE paper** 2007-01-2030; 2007.
- KRÁR, M.; KOVACS, S.; KALLÓ, D.; HANCSÓK, J. Fuel Purpose Hydrotreating of Sunflower Oil on CoMo/ Al₂O₃. **Catalyst. Bioresour. Technol.**, n.101, p. 9287-93, 2010.
- KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**, n.85, p.107–113, 2006.
- KUBICKA, D. Future refining catalysis—introduction of biomass feedstocks, **Collect Czech Chem Commun**, n.73, p.1015, 2008.
- KUBICKA, D.; BEJBLOVÁ, M.; VLK, J. Conversion of vegetable oils into hydrocarbons over CoMo/MCM-41 catalysts. **Top Catal** 53:168, 2010.
- KUBICKA, D.; HORACEK, J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. **Appl. Catal. A** 394, 9–17, 2011.
- KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. **Appl. Catal. A**, n.372, p. 199–208, 2010.
- KUBIČKA, D.; TUKAČ, V. Hydrotreating of Triglyceride-Based Feedstocks in Refineries. Advances in Chemical Engineering. In: MURZIN, D. Y. Advances in Chemical Engineering: **Chemical Engineering for Renewables Conversion**, v. 42 p. 141–194, 2013.
- KUBICKA; D.; SIMÁČEK, P.; ZILKOVÁ, N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. **Top Catal** 52:161, 2009.
- KUBIČKOVÁ, I.; KUBIČKA, D. Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 3, p. 293–308, 2010.

- KUBICKOVÁ, I.; SNÁRE, M.; ERÄNEN, K.; MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 197–200, 2005.
- KUBICKOVÁ, I; KUBICKA, D. Heterogeneous catalysts for production of renewable fuels from triglycerides. In: Kubickova, I; Kubicka, D.: **Heterogeneous catalysis in biomass to chemicals and fuels**, Kerala, India, Research Signpost, 978-81-308-0462-0., 2011.
- KURONEN, M.; MIKKONEN, S.; AAKKO, P.; MURTONEN. Hydrotreated vegetable oil as fuel for heavy duty diesel engines. **SAE paper**, 2007-01-4031; 2007.
- KUTKOSKI, R.F; RODRIGUES, F.J; TOMINAGA, T.T; LAVERDE, A; SANTOS, I.A; CÓTICA, L.F. Produção de catalisadores heterogêneos para a transterificação de óleos vegetais e gorduras animais; Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.
- LAPPAS, A. A; BEZERGIANNI, S.; VASALOS, I. A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. **Catalysis Today**, n.145 (1-2), p.55-62, 2009.
- LAURENT E.; DELMON, B: Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/gamma-Al₂O₃ and NiMo/gamma-Al₂O₃ catalyst. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. **Appl Catal A Gen** 109:97, 1994c.
- LAURENT, E.; DELMON, B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo gamma-Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation. **J Catal** 146:281, 1994b.
- LAURENT, E.; DELMON, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/c-Al₂O₃ and NiMo/c-Al₂O₃ catalysts. I. Catalytic reaction schemes. **Appl. Catal. A**, n. 109, p. 77–96, 1994a.
- LEE, D. L. K.; LEE, K. Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids. **Catal. Surv. Asia**, 55–74, 2014.
- LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p. 2626–2642, 2011.
- LENG, T.Y.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to fuels and chemicals. **Candian Journal of Chemical Engineering**, 77, pp. 156–162, 1999.
- LESTARI, S.; MÄKI-ARVELA, P.; BELTRAMINI, J.; LU, G. Q. M.; MURZIN, D. Y. Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels. **ChemSusChem**, v. 2, n. 12, p. 1109–1119, 2009.
- LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.87, p.883-890, 2006.
- LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p.1083-1095, 2010.
- LIKOZAR, B.; LEVEC, J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**, 122, 30–41, 2014.
- LIMA DA SILVA, N.; BENEDITO, C. B.; MACIEL, R. F.; MACIEL, M. R. W. Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis. **Energy & Fuels**, 23(11), 5636–5642, 2009.

- LIU, Q.; ZUO, H.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. **Appl. Catal. A** 468, 68-74, 2013.
- LIU, Q.; ZUO, H.; ZHANG, Q.; WANG, T.; LONGLONG, M.A. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, 35- 5, 748–756, 2014.
- LIU, Y.; SOTELO-BOYÁS, R.; MURATA, K.; MINOWA, T.; SAKANISHI, K. Hydrotreatment of vegetable oils to produce bio-hydrogenated diesel and liquefied petroleum gas fuel over catalysts containing sulfided Ni-Mo and solid acids. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4675–4685, 2011.
- LIU, Y.; SOTELO-BOYÁS, R.; MURATA, K.; MINOWA, T.; SAKANISHI, K. Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-Polyoxocation-Pillared Montmorillonite. **Catalysts**, 2, 171-190, 2012.
- LYDERSEN, A.L. Estimation of critical properties of organic compounds, College Engineering University Wisconsin, **Engineering Experimental Station Report 3**, Madison, WI, 1955.
- MA, F., HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70(1), 1–15, 1999.
- MÄKI-ARVELA, P.; KUBIČKOVÁ, I.; SNÅRE, M.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D.YU. Catalytic decarboxylation of fatty acids and their derivatives. **Energy Fuels** 21, 30–41, 2007.
- MÄKI-ARVELA, P.; SNÅRE, M.; ERÄNEN, K.; MYLLYOJA, J.; MURZIN, D.YU. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst. **Fuel** 87, 3543–3549, 2008.
- MAKINEN R; NYLUND N; ERKKILÄ K; AMBERLA A; SAIKKONEN P, AMBERLA A. Bus fleet operation on renewable paraffinic diesel fuel. **SAE Technical Paper** 2011-01-1965; 2011.
- MAN, Y. B. C.; HARYATI, T.; GHAZALI, H. M.; ASBI, B. A. Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. **JAOCs**, 76(2), 237–242, 1999.
- MARCHETTI, J. M. Ã.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy** 32, 892–895, 2008.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, 86, 906–910, 2007.
- MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilib.**, p.183–208, 2001.
- MARRERO-MOREJON, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. **AIChE J.**, n. 45, p. 615-621, 1999.
- MCCORMICK, R.; GRABOSKI, M.; ALLEMAN, T.; HERRING, A.; SHAINETYSON, K. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. **Environ. Sci. Technol.**, n.35, p.1742-1747, 2001.
- MEHER, L.C; VIDYA SAGAR, D; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

- MIAO, X.; LI, R.; YAO, H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. **Energy Conver Manage**, 2009.
- MIKKONEN, S. Second-generation renewable diesel offers advantages. **Hydrocarbon Processing**, p 87 (2), p. 63-6, 2008.
- MIKULEC J; CVENGROS J; JORIKOVA L; BANIC M, KLEINOVA A. Second generation diesel fuel from renewable sources. **J Cleaner Prod**; v.18, p. 917–26, 2010.
- MITTELBAACH, M.; TRATHNIGG, B. Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Fat Science and Technology**, 92(4): 145-148, 1990.
- MORAD, N. A.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; YEW, T. W. Liquid Specific Heat Capacity Estimation for Fatty Acids, Triacylglycerols, and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 77, 1001–1005, 2000.
- MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst. **Energy Fuels**, 24 (4):p.2404-9, 2010.
- MURATA, S.; TANKA, F.; TOKUNAGA, J. Measurement of Vapor Pressure of a Series of Edible Oils. **J. Fat. Agr.**, 38 (1-2), p.9-18, 1993.
- MURTONEN T, AAKKO-SAKSA P, KOPONEN P, LEHTO K, SARJOVAARA T, HAPPONEN M, HEIKKILA J. Emission reduction potential with paraffinic renewable diesel by optimizing engine settings or using oxygenate. **SAE Technical Paper**, 2012-01-1590; 2012.
- MURZIN, D.Y.; MAKI-ARVELA, P.; SIMAKOVA, I.L. Triglycerides and oils for biofuels, **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. Publicado Online: 13 Jan, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.trigmurz.a01>>.
- MYINT, L. L.; EL-HALWAGI, M. M. Process Analysis and Optimization of Biodiesel Production from Soybean Oil. **Clean Technol. EnViron. Policy**, 11 (3), 263–276, 2009.
- NAIK S.N; GOUD V.V; ROUT P.K; DALAI A.K. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. **Renew Sustain Energy Rev**, n.14, p.578–97, 2010.
- NARVÁEZ, P. C.; NORIEGA, M. A.; CADAVID, J. G. Kinetics of palm oil ethanolysis. **Energy**, 83, 337–342, 2015.
- NARVÁEZ, P. C.; RINCO, S. M.; SÁNCHEZ, F. J. Kinetics of palm oil methanolysis. **J.Am. Oil Chem. Soc.**, 971–977, 2007.
- NASIKIN, M; SUSANTO, B.H; HIRSAMAN, A; WIJANARKO, A. Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over NiMo/zeolite. **Catalyst. World Appl. Sci. J.**, n.5, p.74-9, 2009.
- NESTE OIL, 2015. Disponível em: <<http://www.nesteoil.com>>. Acessado em: Maio, 2015.
- NI, J.; MEUNIER, F. C.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 122-130, 2007.
- NIKITIN, E. D.; PAVLOV, P. A.; SKRIPOV, P. V. Measurement of the critica properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method. **J. Chem. Thermodynamics**, 25, 869-880, 1993.
- NIST. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://www.nist.gov/>>. Acesso em fev. 2015.

- NORIEGA, M. A.; NARVÁEZ, P. C.; HEINZ, C. Kinetics of Jatropha oil methanolysis. **Fuel**, 134, 244–249, 2014.
- NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **Papers in Biomaterials**. Paper 14, 1992.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 74, 1457–1463, 1997.
- OPEC. Organization of the Petroleum Exporting Countries. World oil outlook, 2014. Disponível em: <<http://www.opec.org>>. Acessado em: 10 de outubro de 2015.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 16 maio 2015.
- PERRY, E. S.; WEBER, W. H.; DAUBERT, B. F. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. **J. Am. Chem. Soc.**, n.71 (11), p. 3720–3726, 1949.
- PERRY, H. R.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th edition, 1999.
- PHILLIPS, J. C.; MATTAMAL, G. J. Effect of Number of Carboxyl Groups on Liquid Density of Esters of Alkylcarboxylic Acids. **J. Chem. Eng.**, n. 23, p.1–6, 1978.
- PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; CAÑO ANDRADE, M.H. The Palm Tree Macauba Fruits: Improved Methodologies For Collecting The Fruit, Extraction and Characterization of its Oils. In: VI Congreso Argentino de Ingeniería Química, 2010, Mar del Plata. CD-ROM do VI Congreso Argentino de Ingeniería Química. Buenos Aires: Asociación Argentino de Ingeniería Química, 2010.
- PINTO, F., MARTINS, S., GONÇALVES, M., COSTA, P., GULYURTLU, I., ALVES, A.; MENDES, B. Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals. **Applied Energy**, 102, 272–282, 2013.
- PITZER, K. S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. **Journal of the American Chemical Society**, n.77, p.3427-3433, 1955.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. 5 ed. McGraw-Hill, New York, 803 p., 2001.
- PORTHA, J. F.; ALLAIN, F.; COUPARD, V.; DANDEU, A.; GIROT, E.; SCHAER, E.; FALK, L. Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors. **Chemical Engineering Journal**, 207-208, 285–298, 2012.
- PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and viscosities of minority fatty acidmethyl and ethyl esters present in biodiesel. **J. Chem. Eng.**, n. 56, p. 2175–2180, 2011.
- PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. **J. Chem. Eng.**, n.55, p.3983-3990, 2010.
- PRIECEL, P.; KUBICKA, D.; CAPEK, L.; BASTL, Z.; RYSÁNEK, P. The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. **Appl Catal A Gen** 397:127, 2011.
- RABELO, J.; BATISTA, E.; CAVALERI, F. W.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosity prediction for fatty systems. **J. Am. Oil Chem.**, n. 77 (12), p.1255–1262, 2000.

- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.**, 3 (5), 385-405, 2011.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 1987.
- REY, F. J.; CHAMORRO, O.; MARTÍN GIL, F. J.; MARTÍN GIL, J. Characterization of fatty acid methyl esters by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, 40, 463–473, 1993.
- REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology** 129, 147–155, 2015.
- RIGUTTO, M.S.; VAN VEEN, R.; HUVE, L. Zeolites in hydrocarbon processing. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, n. 168, p.855–913, 2007.
- ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJEGA-MARIADASSOU, G. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes, and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. **Fuel**, 72, 543–9, 1993.
- RODRIGUES, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*. Tese de doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Riberão Preto da Universidade de São Paulo, Riberão Preto, São Paulo, 2007.
- ROMERO, M. J. A.; PIZZI, A.; TOSCANO, G.; BUSCA, G.; BOSIO, B.; ARATO, E. Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon biofuels. **Waste Management**, 2015.
- ROSE, A.; SUPINA, W. R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. **J. Chem. Eng.**, 6 (2), p.173–179, 1961.
- ROZMYSŁOWICZ, B.; MAKI-ARVELA, P.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.; ERANEN, K.; SIMAKOVA, I. Catalytic deoxygenation of tall oil fatty acids over a palladium-mesoporous carbon catalyst: a new source of biofuels. **Top Catal** 53:1274–1277, 2010.
- ROZMYSZOWICZ, B.; MÄKI-ARVELA, P.; TOKAREV, A.; LEINO, A.R.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D.YU. Influence of hydrogen in catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives over Pd/C. **Ind. Eng. Chem. Res.** 51, 8922–8927, 2012.
- eqRUIZ-GUTIÉRREZ, V.; BARRON, L. J. Methods for the analysis of triacylglycerols. **J Chromatogr B Biomed Appl.** 15:671(1-2):133-68, 1995.
- SALES-CRUZ, M.; ACA-ACA, G.; SÁNCHEZ-DAZA, O.; LÓPEZ-ARENAS, T. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods. **20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20**, 2010.
- SANFORD, S. D.; WHITE, J. M.; SHAH, P. S.; WEE, C.; VALVERDE, M. A.; MEIER, G. R. Feedstock and Biodiesel Characteristics Report. Renewable Energy Group 2009. Disponível em: < http://www.biodiesel.org/reports/20091117_gen-398.pdf>. Acessado em: 10 nov.2015.
- SANG, O.Y.; TWAIQ, F.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm Oil. **Energy Sources**, n. 25, p. 859-69, 2003.
- SANKARANARAYANAN, T.M.; BANU, M.; PANDURANGAN, A.; SIVASANKER, S.; Hydroprocessing of Sunflower Oil-Gas oil Blends Over Sulfided Ni-Mo-Al-Zeolite Beta Composites,. **Bioresource Technology**; n.102, p.10717-23, 2011.

- SANTANA, G.C.S.; MARTINS, P.F.; DE LIMA DA SILVA, N.; BATISTELLA, C.B.; FILHO, R.M.; MACIAL, M.R.W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. **Chemical Engineering Research and Design** 88, 626–632, 2010.
- SANTANDER, C. M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L., CAMARGO, C. L.; KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. **Fuel**, n.92, p. 158–161, 2012.
- SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; LACNY, J.; MOHAPATRA, S.; CROCKER, M. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. **Fuel**, 103, 1010–1017, 2013.
- SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R., MALHOTRA, R. K.; KUNDU, K. Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. **Energy**, 34(11), 2016–2021, 2009.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, Brazil, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- SEBOS, I.; MATSOUKAS, A.; APOSTOLOPOULOS, V.; PAPAYANNAKOS, N. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. **Fuel**, 88(1), 145–149, 2009.
- SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J.A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 43, p. 943–947, 2011.
- SIMACEK, P.; KUBICKA, D. Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel. **Fuel**, 2010.
- SIMACEK, P.; KUBICKA, D.; KUBICKOVÁ, I.; HOMOLA, F.; POSPISIL, M.; CHUDOBA, J. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. **Fuel**, n. 90 (7), p. 2473-9, 2011.
- SIMAKOVA, I.; SIMAKOVA, O.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D.Y. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon. **Catal Today** 150:28–31, 2010.
- SMEJKAL, Q.; SMEJKALOVÁ, L.; KUBIČKA, D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 1, p. 155–160, 2009.
- SNARE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D.YU. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. **Ind. Eng. Chem Res.** 45, 5708–5715, 2006.
- SNARE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; WÄRNÅ, J.; MURZIN, D. YU. Production of diesel fuel from renewable feeds: kinetics of ethyl stearate decarboxylation. **Chem. Eng. J.** 134, 29–34, 2007.
- SOTELO-BOY, R.; LIU, Y.; MINOWA, T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo / Al₂O₃ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2791–2799, 2011.
- SRIDHARAN, R.; MATHAI, I.M. Transesterification reactions. **J Sci Ind Res**, 22:178–87, 1974.
- SRIFA, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; ITTHIBENCHAPONG, V.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; CHARINPANITKUL, T.; ASSABUMRUNGRAT, S. Production of bio-hydrogenated diesel

- by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst. **Bioresource Technology**, 158, 81–90, 2014.
- STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; MARJANOVIC, A. V. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel** 89, 665–671, 2010.
- STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1131-1140, 2008.
- STAMENKOVIC, O. S.; VELIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, 90, 3141–3155, 2011.
- STEFANIS, E.; CONSTANTINO, L.; PANAYIOTOU, C. A Group-Contribution Method for Predicting Pure Component Properties of Biochemical and Safety Interest. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.43, p. 6253–6261, 2004.
- STIEFEL, S.; DASSORI, G. Simulation of biodiesel production through transesterification of vegetable oils. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 1068–1071, 2009.
- STRECKER, L. R.; BIEBER, M. A.; MAZA, A.; GROSSBERGER, T.; DOSKOCZYNSKI, W. J. In : HUI, Y. H. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fifth Edition, Volume 2, Edible Oil and Fat Products: Oils and Oilseeds, Wiley, New York, 1996, pp. 125–158.
- STUMBORG, M.; WONG, A.; HOGAN, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. **Bioresour Technol**, n.56, p.13–8, 1996.
- SU, Y.-C.; LIU, Y. A.; DÍAZ-TOVAR, C.-A.; GANI, R. Selection of prediction methods for thermophysical properties for process modeling and product design of biodiesel manufacturing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 50, p. 6809–6836, 2011.
- SUM, A. K.; BIDDY, M. J.; PABLO, J. J. Predictive Molecular Model for the Thermodynamic and Transport Properties of Triacylglycerols. **J. Phys. Chem.**, n. 107, p.14443–14451, 2003.
- SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2810–2818, 2009.
- TAPASVI, D.; WIESENBERN, D.; GUSTAFSON, C. Process model for biodiesel production from various feedstocks. **Trans. Am. Soc. Agric. Eng.**, 48, 2215–2221, 2005.
- TEMPLIS, C.; VONORTAS, A.; SEBOS, I.; PAPAYANNAKOS, N. Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing. **Applied Catalysis B: Environmental**, n.104 (34), p. 324-9, 2011.
- TILLI, A.; KAARIO, O.; IMPERATO, M.; LARMI, M. Fuel injection system simulation with renewable diesel fuels. **SAE paper** 2009-24-0105, 2009.
- TIWARI, R.; RANA, B.S.; KUMAR, R.; VERMA, D.; KUMAR, R.; JOSHI, R.K.; GARG, M.O.; SINHA, A.K. Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Processing of Waste Soya-Oil and Refinery-Oil Mixtures. **Catal. Commun**, n.12, p.559-62. 2011.
- TÓTH, C.; BALADINCZ, P.; KOVÁCS, S.; HANCSÓK, J. Producing Clean Diesel Fuel by Cohydrogenation of Vegetable Oil with Gas Oil. **Clean technol. environ. Policy**; n.13, p. 581-5, 2011.
- UOP. Green Diesel. Disponível em: <<http://www.uop.com/processing-solutions/biofuels/green-diesel/>>. Acessado em: Maio, 2015.

- VATANI, A., MEHRPOOYA, M. E GHARAGHEIZI, F. Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a QSPR Model. **Int. J. Mol. Sci.**, n. 8, p.407-432, 2007.
- VERIANSYAH, B.; HAN, J.Y.; KIM, S.K.; HONG, S.A.; KIM, Y.J.; LIM, J.S.; SHU, Y.W.; OH, S.G.; KIM, J. Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalysts. **Fuel**, n.94, p. 578–85, 2011.
- VERMA, D.; RANA, B. S.; KUMAR, R.; SIBI, M. G.; SINHA, A. K. Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. **Applied Catalysis A: General**, 490, 108–116, 2015.
- VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v.8, p.29-35, 1998.
- WALLEK, T.; RAREY, J.; METZGER, J. O.; GMEHLING, J. Estimation of Pure-Component Properties of Biodiesel-Related Components: Fatty Acid Methyl Esters, Fatty Acids, and Triglycerides. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.52, p.16966–16978, 2013.
- WANG, H.L.; YAN, S.L.; SALLEY, S.O.; NG, K.Y.S. Hydrocarbon Fuels Production from Hydrocracking of Soybean Oil Using Transition Metal Carbides and Nitrides Supported on ZSM-5. **Ind. Eng. Chem. Res** 51, 10066–10073, 2012b.
- WANG, C.; LIU, Q.; SONG, J.; LI, W.; LI, P.; XU, R.; TIAN, Z. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. **Catalysis Today**, 234, 153–160, 2014.
- WANG, H.; FAROOQI, H.; CHEN, J. Co-hydrotreating light cycle oil-canola oil blends. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 1, p. 64–76, 2015.
- WANG, W. C.; ROBERTS, W. L.; STIKELEATHER, L. F. Hydrocarbon Fuels From Gas Phase Decarboxylation of Hydrolyzed Free Fatty Acid. *Journal of Energy Resources Technology*, 134(3), 2012a.
- WEI, C.; HUANG, T.; CHEN, H. Biodiesel Production Using Supercritical Methanol with Carbon Dioxide and Acetic Acid. **Journal of Chemistry**, 2013.
- WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6587–6601, 2008.
- YAKOVLEV, V.A.; KHROMOVA, S.A.; SHERSTYUK, O.V.; DUNDICH, V.O.; ERMAKOV, D.Y.; NOVOPASHINA, V.M. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. **Catal Today** 144:362–366, 2009.
- YANG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L.; LI, G. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. **Fuel Processing Technology**, 116, 165–174, 2013.
- YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. **Transactions of the ASAE**, 46, 6, p.1487-1493, 2003.
- YUEN, C.; CHEE, Y.; SIT, C. Key fuel properties of palm oil alkyl esters. **Fuel**, 84, 1717–1720, 2005.
- YUSUF, N. N. A N.; KAMARUDIN, S. K. Techno-economic analysis of biodiesel production from *Jatropha curcas* via a supercritical methanol process. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 710–717, 2013.

- ZACHER, A.; OLARTE, M.; SANTOSA, D. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. **Green**, v. 16, n. 2, p. 491, 2014.
- ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. Predicting the melting points and the enthalpies of fusion of saturated triglycerides by a group contribution method. **Fluid Phase Equilib.**, n.162, 7–17, 1999.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003.
- ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. C. Predicting Thermophysical Properties of Mono- and Diglycerides with the Chemical Constituent Fragment Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.49, p. 5479–5484, 2010b.
- ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C.-C. Fragment-based approach for estimating thermophysical properties of fats and vegetable oils for modeling biodiesel production processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n.49, p. 876–886, 2010a.

ANEXOS

ANEXO 1 - Exemplo de cálculo da temperatura normal de ebulição por contribuição de grupos

Nesta seção será utilizada como exemplo uma molécula do triacilglicerol PLO. Formado pela junção dos ácidos graxos palmítico (P), linoleico (L) e oleico (O) na molécula de glicerol. Sua fórmula química é representada por C₅₅H₁₀₀O₆. Escolheu-se este, por ser um triacilglicerídeo misto composto com os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. A Figura A1.1 representa a molécula do triacilglicerol PLO.

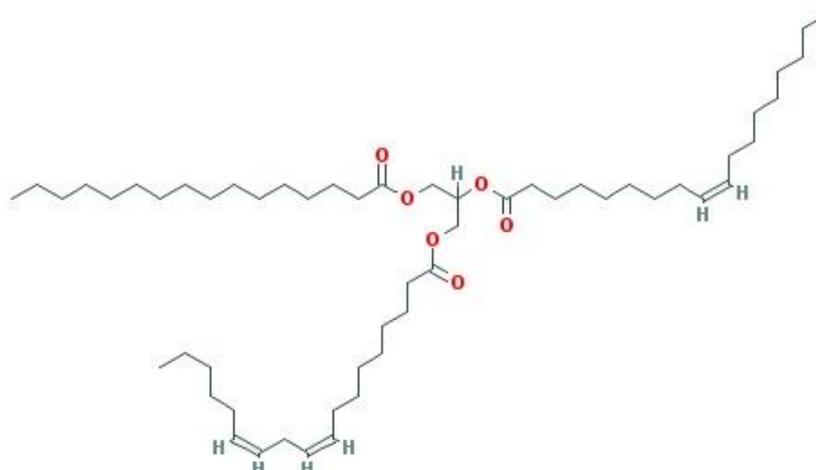


Figura A1.1 - Estrutura química do triacilglicerol PLO.

A partir dessa estrutura molecular foi feita a contagem dos grupos presentes na molécula (Tabela A1.1) para os métodos de JOBACK e Reid (1987) e Constantinou e GANI (1994).

Tabela A1.1- Ocorrência dos grupos para o método de JOBACK e GANI para o triacilglicerídeo PLO.

Grupos JOBACK	Contagem	Grupos GANI	Contagem
CH ₃	3	CH ₃	3
>CH ₂	42	>CH ₂	40
>CH-	4	>CH-	1
-COO-	3	-CH ₂ -COO-(C)	2
=CH-	3	-COO-	1
		-CH=CH-	3

Cada um destes grupos, dependendo da propriedade a ser calculada e método adotado, tem um valor de contribuição. Assim, com a contagem feita, é possível utilizar as equações dos métodos com segurança (Equação A e Equação B) para prever a propriedade de interesse.

$$\text{JOBACK: } T_b = 198 + \sum_k N_k (T_{bk})$$

Equação A

GANI: $T_b = 204,359 \times \ln(\sum_k N_k T_{bk})$ Equação B

Em que N_k representa o número de grupos do tipo k e T_{bk} a contribuição para a temperatura normal de ebulição dos grupos k .

Esse procedimento de cálculo foi feito para todas as moléculas necessárias para a simulação.

ANEXO 2 - Propriedades estimadas nos modelos de predição para os diferentes compostos

Tabela A2.1-Dados obtidos para os diferentes triacilgliceróis e diversos modelos de predição

	T _B (K)			T _c (K)				P _c (N/m ²)				V _c (m ³ /kmol)				Z _c
	Joback	Gani	Zong	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Definiti
LLL	1683,4	826,1	661,4	1505,0	958,5	1692,3	735,5	2,6E+05	3,4E+05	4,7E+05	5,7E+05	3,15	3,19	3,16	2,77	0,07
LLLn	1706,9	820,4	660,0	1713,9	942,7	2359,0	908,7	2,5E+05	3,2E+05	4,8E+05	4,8E+05	3,16	3,20	3,11	3,11	0,03
LOPo	1635,8	819,4	659,1	1419,3	951,3	1583,0	740,3	2,6E+05	3,5E+05	4,9E+05	6,5E+05	3,09	3,11	3,08	2,62	0,03
MMM	1403,2	781,3	675,8	1082,4	898,6	1139,1	760,4	3,3E+05	4,2E+05	5,8E+05	5,7E+05	2,63	2,61	2,59	2,59	0,05
MPL	1548,8	802,9	648,8	1206,1	922,5	1366,5	723,3	2,8E+05	3,6E+05	5,2E+05	5,2E+05	2,92	2,92	2,88	2,88	0,03
OLL	1682,5	838,0	663,6	1546,6	961,6	1756,6	745,3	2,5E+05	3,3E+05	4,7E+05	6,8E+05	3,17	3,34	3,18	2,60	0,06
OLnL	1702,7	820,9	662,2	1425,4	942,8	1934,7	733,1	2,5E+05	3,2E+05	4,8E+05	4,8E+05	3,18	3,21	3,13	3,13	0,03
OOL	1681,5	826,2	665,9	1590,9	957,8	1826,6	745,7	2,5E+05	3,4E+05	4,7E+05	6,5E+05	3,20	3,22	3,19	2,68	0,06
OOO	1680,6	838,0	668,1	1640,4	960,9	1905,8	744,7	2,4E+05	3,2E+05	4,7E+05	5,8E+05	3,22	3,38	3,20	2,86	0,06
OPoO	1634,8	819,4	661,3	2056,9	950,9	2314,8	745,0	2,6E+05	3,5E+05	4,8E+05	6,0E+05	3,11	3,13	3,09	2,75	0,03
PLL	1648,7	815,6	658,2	1369,1	936,6	1708,1	730,0	2,5E+05	3,4E+05	4,9E+05	4,9E+05	3,11	3,12	3,06	3,06	0,03
PLnO	1635,8	819,4	659,1	1371,0	936,6	1710,4	731,0	2,6E+05	3,5E+05	4,9E+05	6,5E+05	3,09	3,11	3,08	2,62	0,03
PLO	1634,8	819,4	660,5	1453,2	950,9	1635,5	735,8	2,6E+05	3,5E+05	4,8E+05	5,6E+05	3,11	3,13	3,09	2,86	0,07
POO	1633,9	819,4	662,7	1491,5	950,6	1694,9	737,6	2,5E+05	3,4E+05	4,8E+05	5,5E+05	3,14	3,14	3,11	2,88	0,06
POP	1587,2	812,5	657,3	1372,2	943,4	1531,9	731,6	2,6E+05	3,5E+05	5,0E+05	5,3E+05	3,05	3,05	3,01	2,90	0,03
PPoS	1587,2	822,8	656,5	1940,7	953,5	1665,0	734,7	2,6E+05	3,4E+05	5,0E+05	5,3E+05	3,05	3,01	3,22	2,90	0,03
POS	1636,2	817,8	663,3	1515,4	937,5	1795,4	734,5	2,4E+05	3,4E+05	4,8E+05	4,8E+05	3,17	3,16	3,12	3,11	0,02
PPL	1594,6	810,2	658,2	1325,5	930,1	1543,7	731,4	2,6E+05	3,5E+05	5,0E+05	5,0E+05	3,04	3,04	2,99	2,99	0,03
PPP	1540,5	812,5	673,8	1848,0	943,0	2033,2	753,0	2,7E+05	3,5E+05	5,1E+05	5,1E+05	2,96	3,06	2,92	2,92	0,03
PPS	1586,3	811,8	657,9	1403,3	930,9	1580,3	730,3	2,5E+05	3,5E+05	4,9E+05	4,9E+05	3,08	3,06	3,03	3,03	0,03
SOO	1679,7	853,8	668,7	1685,8	984,9	1987,8	742,0	2,4E+05	3,2E+05	4,6E+05	5,3E+05	3,25	3,51	3,22	3,00	0,02
SOL	1690,3	823,0	666,4	1584,6	943,7	2046,7	736,6	2,4E+05	3,2E+05	4,6E+05	5,3E+05	3,24	3,25	3,19	3,19	0,13
SSS	1677,8	825,6	669,9	1791,6	945,2	2170,6	739,4	2,2E+05	3,2E+05	4,6E+05	4,6E+05	3,30	3,40	3,25	3,25	0,05

Tabela A2.2- Continuação dos dados obtidos para os diferentes triacilgliceróis e diversos modelos de predição

	H_f (J/kmol)			G_f (J/kmol)			ω	ρ (kg/m³)	P_{vap} (Pa)	cpL (J/g.K)	H_{vap} (kJ/mol)
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson	Pitzer	Ihmels	Ceriani	Zong	Ceriani
LLL	-1,52E+09	-1,49E+09	-1,78E+09	3,58E+07	-2,92E+07	-2,50E+09	-0,65	767	0,3	2,4	136
LLLn	-1,36E+09	-1,39E+09	-1,38E+09	5,71E+07	3,63E+07	2,80E+06	-0,67	812	0,9	2,4	147
LOPo	-1,70E+09	-1,67E+09	-1,49E+09	-1,61E+08	-1,99E+08	-2,19E+09	-0,66	789	0,3	2,5	156
MMM	-1,93E+09	-1,94E+09	-1,93E+09	-6,06E+08	-6,05E+08	-6,45E+08	-0,59	762	0,8	2,5	150
MMP	-1,97E+09	-1,98E+09	-1,97E+09	-5,89E+08	-5,88E+08	-6,28E+08	-0,63	761	0,4	2,5	154
MPL	-1,82E+09	-1,83E+09	-1,83E+09	-3,95E+08	-4,00E+08	-4,38E+08	-0,66	762	0,8	2,5	150
OLL	-1,63E+09	-1,96E+09	-1,66E+09	-5,42E+07	-3,97E+08	-2,38E+09	-0,66	778	0,8	2,4	149
OLnL	-1,47E+09	-1,50E+09	-1,50E+09	-2,32E+07	-4,09E+07	-7,61E+07	-0,67	854	0,0	2,5	169
OOL	-1,74E+09	-1,71E+09	-1,53E+09	-1,44E+08	-1,82E+08	-2,26E+09	-0,65	787	0,2	2,4	161
OOO	-1,85E+09	-2,18E+09	-1,40E+09	-2,34E+08	-5,50E+08	-2,13E+09	-0,65	794	0,0	2,4	172
OPoO	-1,81E+09	-1,78E+09	-1,36E+09	-2,51E+08	-2,75E+08	-2,07E+09	-0,70	796	0,1	2,5	168
PLL	-1,67E+09	-1,69E+09	-1,68E+09	-2,00E+08	-2,12E+08	-2,49E+08	-0,67	764	0,4	2,5	146
PLnO	-1,70E+09	-1,67E+09	-1,49E+09	-1,61E+08	-1,99E+08	-2,19E+09	-0,67	811	0,1	2,5	167
PLO	-1,81E+09	-1,78E+09	-1,36E+09	-2,51E+08	-2,75E+08	-2,07E+09	-0,66	774	0,3	2,5	157
POO	-1,92E+09	-1,90E+09	-1,24E+09	-3,41E+08	-3,51E+08	-1,95E+09	-0,66	782	0,1	2,5	169
POP	-1,99E+09	-1,96E+09	-1,07E+09	-4,48E+08	-4,44E+08	-1,76E+09	-0,66	771	0,1	2,5	166
PPoS	-1,99E+09	-2,03E+09	-1,07E+09	-4,48E+08	-4,20E+08	-1,76E+09	-0,70	771	0,1	2,6	166
POS	-2,01E+09	-2,03E+09	-2,02E+09	-4,41E+08	-4,44E+08	-4,83E+09	-0,66	774	0,3	2,5	157
PPL	-1,86E+09	-1,87E+09	-1,86E+09	-3,78E+08	-3,84E+08	-4,21E+09	-0,67	771	0,1	2,5	166
PPP	-2,05E+09	-2,08E+09	-1,49E+09	-5,55E+08	-5,21E+08	-2,23E+09	-0,66	758	0,1	2,6	162
PPS	-2,09E+09	-2,10E+09	-2,09E+09	-5,38E+08	-5,39E+08	-5,77E+08	-0,66	757	0,1	2,6	166
SOO	-1,96E+09	-2,97E+09	-1,28E+09	-3,24E+08	-1,27E+09	-2,01E+09	-0,65	781	0,0	2,5	172
SOL	-1,82E+09	-1,84E+09	-1,83E+09	-2,64E+08	-2,73E+08	-3,10E+08	-0,64	781	0,0	2,5	172
SSS	-2,18E+09	-2,20E+09	-1,61E+09	-5,04E+08	-4,71E+08	-2,43E+09	-0,49	755	0,0	2,6	174

Tabela A2.3 - Dados obtidos para os diferentes diacilgliceróis e diversos modelos de predição.

	T_B (K)			T_C (K)				P_C (N/m²)				V_C (m³/kmol)				Z_C Definito
	Joback	Gani	Zong	Joback	Gani	Lyd	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lyd	Ambrose	
LL	1303,7	764,2	611,1	1861,0	907,3	1794,7	1516,7	4,9E+05	5,1E+05	8,0E+05	9,5E+05	2,18	2,21	2,06	1,98	0,07
LLn	1304,6	764,2	609,4	1847,2	907,8	1893,9	1529,8	5,0E+05	5,2E+05	6,9E+05	1,1E+06	2,16	2,20	2,18	2,20	0,07
LnO	1303,7	756,5	612,3	1861,0	911,1	1912,7	1516,7	4,9E+05	5,2E+05	6,9E+05	9,5E+05	2,18	2,19	2,19	1,92	0,07
LO	1302,7	764,2	613,9	1875,3	906,9	1808,6	1504,8	4,7E+05	5,1E+05	7,9E+05	8,4E+05	2,21	2,23	2,07	2,00	0,07
LPo	1257,0	755,0	604,4	1746,6	898,2	1788,6	1460,7	5,1E+05	5,4E+05	7,2E+05	9,0E+05	2,10	2,12	2,10	2,06	0,07
ML	1220,9	745,4	601,8	1633,4	888,6	1702,4	1415,8	5,4E+05	5,7E+05	7,7E+05	7,8E+05	2,00	2,02	1,97	2,00	0,08
MM	1116,9	724,8	591,6	1456,7	867,7	1478,3	1307,4	6,0E+05	6,5E+05	8,3E+05	8,4E+05	1,84	1,83	1,81	1,90	0,09
MP	1162,6	735,4	598,0	1553,5	877,9	1583,8	1352,1	5,5E+05	6,0E+05	7,8E+05	7,9E+05	1,95	1,94	1,92	2,10	0,08
OO	1301,8	764,2	616,7	1890,4	906,4	1823,3	1494,0	4,5E+05	5,0E+05	7,9E+05	7,5E+05	2,23	2,25	2,09	2,09	0,06
OPo	1256,0	755,0	608,2	1758,4	897,7	1804,9	1449,4	4,9E+05	5,4E+05	7,1E+05	8,0E+05	2,12	2,11	2,13	1,78	0,07
PL	1301,8	764,2	607,2	1890,4	906,4	1823,3	1494,0	4,5E+05	5,0E+05	7,9E+05	7,5E+05	2,23	2,25	2,09	1,86	0,06
PLn	1257,0	763,6	605,4	1746,6	907,9	1788,6	1465,3	5,1E+05	5,3E+05	7,2E+05	9,5E+05	2,10	2,10	2,18	1,86	0,10
PO	1255,1	755,0	610,0	1770,8	897,2	1713,8	1439,1	4,8E+05	5,3E+05	8,3E+05	7,1E+05	2,15	2,15	1,99	1,89	0,07
PoS	1255,1	755,0	608,9	1770,8	897,2	1822,0	1439,1	4,8E+05	5,3E+05	7,1E+05	7,1E+05	2,15	2,13	2,15	1,73	0,07
PP	1208,4	745,5	603,3	1661,8	887,5	1613,6	1384,2	5,0E+05	5,6E+05	8,7E+05	6,7E+05	2,06	2,06	1,89	1,88	0,07
PPo	1209,3	745,4	601,5	1651,7	888,1	1689,3	1394,1	5,2E+05	5,7E+05	7,5E+05	7,5E+05	2,04	2,04	2,02	1,72	0,08
PS	1254,1	755,1	610,4	1783,7	896,7	1840,1	1429,6	4,6E+05	5,3E+05	7,0E+05	6,4E+05	2,17	2,17	2,14	1,91	0,07
SO	1300,8	759,7	617,4	1906,0	901,6	1975,2	1484,1	4,4E+05	5,2E+05	6,7E+05	6,8E+05	2,26	2,21	2,24	2,19	0,06

Tabela A2.4 – Continuação dos dados obtidos para os diferentes diacilgliceróis e diversos modelos de predição.

	H_f (J/kmol)			G_f (J/kmol)			ω
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson	Pitzer
LL	-1,20E+09	-1,18E+09	-7,84E+08	-1,22E+08	-1,65E+08	-1,19E+09	-0,32
LLn	-1,09E+09	-1,07E+09	-5,89E+08	-3,23E+07	-8,85E+07	-9,54E+08	-0,29
LnO	-1,20E+09	-8,61E+08	-6,57E+08	-1,22E+08	1,43E+08	-1,05E+09	-0,30
LO	-1,31E+09	-1,29E+09	-8,52E+08	-2,12E+08	-2,41E+08	-1,19E+09	-0,35
LPo	-1,27E+09	-1,25E+09	-6,85E+08	-2,29E+08	-2,58E+08	-1,09E+09	-0,23
ML	-1,21E+09	-1,32E+09	-1,22E+09	-2,76E+08	-3,51E+08	-3,08E+08	-0,09
MM	-4,18E+09	-1,46E+09	-1,48E+09	-5,50E+08	-5,37E+08	-5,77E+08	0,08
MP	-1,52E+09	-1,50E+09	-1,52E+09	-5,33E+08	-5,20E+08	-5,60E+08	-0,07
OO	-1,42E+09	-1,40E+09	-9,20E+08	-3,02E+08	-3,18E+08	-1,38E+09	-0,38
OPo	-1,38E+09	-1,36E+09	-1,05E+09	-3,19E+08	-3,34E+08	-1,51E+09	-0,30
PL	-1,38E+09	-1,36E+09	-8,80E+08	-3,19E+08	-3,34E+08	-1,32E+09	-0,27
PLn	-1,27E+09	-1,76E+09	-1,16E+09	-2,29E+08	-7,00E+08	-1,61E+09	-0,20
PO	-1,49E+09	-1,47E+09	-9,48E+08	-4,09E+08	-4,11E+08	-1,41E+09	-0,30
PoS	-1,49E+09	-1,47E+09	-9,32E+08	-4,09E+08	-4,11E+08	-1,42E+09	-0,30
PP	-1,56E+09	-1,54E+09	-9,40E+08	-5,16E+08	-5,04E+08	-1,42E+09	-0,21
PPo	-1,45E+09	-1,43E+09	-7,81E+08	-4,26E+08	-4,27E+08	-1,22E+09	-0,18
PS	-1,60E+09	-1,58E+09	-8,89E+08	-4,99E+08	-4,87E+08	-1,38E+09	-0,33
SO	-1,53E+09	-1,49E+09	-8,61E+08	-3,92E+08	-4,02E+08	-1,34E+09	-0,41

Tabela A2.5 - Dados obtidos para os diferentes monoacilgliceróis e diversos modelos de predição.

	T_B (K)			T_c (K)				P_c (N/m ²)				V_c (m ³ /kmol)				Z_c
	Joback	Gani	Zong	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Definiti
MONO-L	923,9	673,5	399,4	1137,5	813,3	1131,2	1139,8	1,2E+06	1,1E+06	1,7E+06	1,5E+06	1,22	1,23	1,09	1,03	0,16
MONO-Ln	924,8	673,5	397,6	1137,1	814,0	1143,6	1176,4	1,3E+06	1,1E+06	1,3E+06	2,4E+06	1,19	1,22	1,17	1,10	0,16
MONO-M	830,5	651,0	395,0	1016,9	786,9	1017,2	1052,7	1,4E+06	1,3E+06	1,5E+06	1,5E+06	1,05	1,04	1,03	1,10	0,18
MONO-O	923,0	673,5	402,2	1138,0	812,5	1130,6	1127,6	1,1E+06	1,1E+06	1,6E+06	1,4E+06	1,24	1,25	1,10	0,97	0,15
MONO-P	876,3	659,1	395,5	1075,7	796,8	1072,6	1068,4	1,2E+06	1,2E+06	1,8E+06	1,2E+06	1,16	1,15	1,01	1,10	0,16
MONO-Po	877,2	659,1	393,7	1075,9	797,6	1080,4	1093,6	1,3E+06	1,2E+06	1,3E+06	1,7E+06	1,13	1,14	1,17	1,01	0,17
MONO-S	922,0	673,5	402,9	1138,8	811,7	1143,4	1120,1	1,1E+06	1,0E+06	1,2E+06	1,2E+06	1,27	1,26	1,25	1,16	0,15

Tabela A2.6 - Continuação dos dados obtidos para os diferentes monoacilgliceróis e diversos modelos de predição.

	H_r (J/kmol)			G_r (J/kmol)			ω Pitzer
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson	
MONO-L	-8,86E+08	-8,91E+08	-5,71E+08	-2,80E+08	-3,19E+08	-8,15E+08	1,01
MONO-Ln	-7,76E+08	-7,80E+08	-5,23E+08	-1,90E+08	-2,42E+08	-7,50E+08	1,07
MONO-M	-1,02E+09	-1,03E+09	-1,03E+09	-4,94E+08	-5,07E+08	-5,09E+08	1,21
MONO-O	-9,95E+08	-1,00E+09	-6,38E+08	-3,70E+08	-3,95E+08	-9,12E+08	0,95
MONO-P	-1,06E+09	-1,07E+09	-6,66E+08	-4,77E+08	-4,88E+08	-9,45E+08	1,07
MONO-Po	-9,53E+08	-9,61E+08	-6,19E+08	-3,87E+08	-4,11E+08	-8,80E+08	1,12
MONO-S	-1,10E+09	-1,11E+09	-6,90E+08	-4,61E+08	-4,71E+08	-1,02E+09	0,90

Tabela A2.7 - Dados obtidos para os diferentes ácidos graxos e diversos modelos de predição.

	T _B (K)		T _c (K)				P _c (N/m ²)				V _c (m ³ /kmol)				Z _c
	Joback	Gani	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Definiti
ACID-L	758,63	624,1	777,9	796,0	776,0	792,4	1,4E+06	1,2E+06	1,4E+06	1,7E+06	1,02	1,04	1,03	0,91	0,22
ACID-Ln	759,57	622,7	777,2	795,7	775,5	798,5	1,5E+06	1,2E+06	1,4E+06	2,0E+06	0,99	1,02	1,01	0,83	0,22
ACID-M	665,23	588,3	743,9	762,5	741,5	750,7	1,6E+06	1,6E+06	1,7E+06	1,6E+06	0,84	0,84	0,84	0,84	0,22
ACID-O	757,69	625,5	751,5	796,3	749,6	759,6	1,3E+06	1,2E+06	1,4E+06	1,5E+06	1,04	1,05	1,04	0,98	0,22
ACID-P	710,99	608,5	758,8	780,4	756,4	764,3	1,4E+06	1,4E+06	1,5E+06	1,5E+06	0,96	0,95	0,95	0,95	0,21
ACID-Po	711,93	607,0	780,9	780,0	778,7	810,6	1,5E+06	1,4E+06	1,5E+06	1,9E+06	0,93	0,94	0,93	0,85	0,21
ACID-S	756,75	626,8	769,8	796,6	767,8	772,5	1,2E+06	1,2E+06	1,4E+06	1,3E+06	1,07	1,06	1,06	1,06	0,20

Tabela A2.8 - Continuação dos dados obtidos para os diferentes ácidos graxos e diversos modelos de predição.

	H _r (J/kmol)			G _r (J/kmol)			ω Pitzer
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson	
ACID-L	-5,47E+08	-5,38E+08	-3,60E+08	-6,31E+07	-8,63E+07	1,38E+08	1,04
ACID-Ln	-4,38E+08	-4,25E+08	-2,92E+08	2,69E+07	-9,19E+06	1,96E+08	1,02
ACID-M	-6,83E+08	-6,81E+08	-4,16E+08	-2,77E+08	-2,74E+08	-1,35E+07	0,98
ACID-O	-6,56E+08	-6,51E+08	-4,41E+08	-1,53E+08	-1,63E+08	3,81E+07	1,01
ACID-P	-7,24E+08	-7,22E+08	-4,56E+08	-2,60E+08	-2,57E+08	3,50E+06	1,00
ACID-Po	-6,15E+08	-6,09E+08	-3,88E+08	-1,70E+08	-1,80E+08	6,20E+07	1,01
ACID-S	-7,65E+08	-7,64E+08	-4,95E+08	-2,43E+08	-2,41E+08	2,05E+07	0,99

Tabela A2.9 - Dados obtidos para os diferentes ésteres metílicos e diversos modelos de predição.

	T_B(K)		T_C(K)				P_C(N/m²)				V_C(m³/kmol)				Z_C Definiti
	Joback	Gani	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lyd	Ambrose	
METIL-L	694,22	600,6	751,7	772,2	749,8	766,9	1,2E+06	1,1E+06	1,3E+06	1,6E+06	1,08	1,10	1,08	0,96	0,21
METIL-LN	695,16	599,1	748,7	771,9	747,0	770,5	1,3E+06	1,1E+06	1,3E+06	1,8E+06	1,05	1,08	1,07	0,89	0,21
METIL-M	600,82	560,0	713,7	733,5	711,5	719,8	1,4E+06	1,4E+06	1,5E+06	1,5E+06	0,90	0,90	0,89	0,89	0,22
METIL-O	693,28	602,2	748,6	772,6	746,5	757,6	1,1E+06	1,1E+06	1,3E+06	1,4E+06	1,10	1,11	1,10	1,04	0,20
METIL-P	646,58	583,0	731,7	754,3	729,4	737,2	1,2E+06	1,3E+06	1,4E+06	1,4E+06	1,01	1,01	1,00	1,00	0,21
METIL-Po	647,52	581,3	731,5	753,9	729,4	742,7	1,3E+06	1,3E+06	1,4E+06	1,6E+06	0,99	1,00	0,99	0,93	0,21
METIL-S	692,34	603,7	748,1	772,9	746,0	751,7	1,1E+06	1,1E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,13	1,12	1,11	1,11	0,20

Tabela A2.10 – Continuação dos dados obtidos para os diferentes ésteres metílicos e diversos modelos de predição.

	H_f(J/kmol)			G_f(J/kmol)			ω	v (cSt)			CN	
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson		Pitzer	Allen	Ceriani	Su	Su
METIL-L	-5,34E+8	-5,01E+8	-4,15E+8	-2,12E+7	-2,64E+7	1,11E+8	0,89	3,64	3,64	3,40	42,80	41,67
METIL-LN	-4,25E+8	-3,88E+8	-3,47E+8	6,89E+7	5,07E+7	1,69E+8	0,90	3,26	3,26	2,49	26,86	21,59
METIL-M	-6,70E+8	-6,44E+8	-4,71E+8	-2,35E+8	-2,14E+8	-4,04E+7	0,81	3,30	3,30	3,33	58,95	65,02
METIL-O	-6,44E+8	-6,14E+8	-4,82E+8	-1,11E+8	-1,04E+8	5,21E+7	0,87	4,50	4,50	4,69	58,73	51,75
METIL-P	-7,11E+8	-6,85E+8	-5,10E+8	-2,18E+8	-1,97E+8	-2,34E+7	0,84	4,42	4,42	4,65	66,81	73,42
METIL-Po	-6,02E+8	-5,72E+8	-4,43E+8	-1,28E+8	-1,20E+8	3,51E+7	0,86	1,18	1,18	3,39	50,87	53,35
METIL-S	-7,53E+8	-7,27E+8	-5,50E+8	-2,01E+8	-1,81E+8	-6,40E+6	0,85	5,47	5,47	6,46	74,67	81,82

Tabela A2.11 – Continuação dos dados obtidos para os diferentes ésteres metílicos e diversos modelos de predição.

	Ponto de fulgor (K)			Ponto de névoa (K)			Ponto de fluidez (K)			Ponto de entupimento a frio (K)		
	Albahri	Su	Stefanis	Sarin	Sarin (insat%)	Su	Sarin	Sarin (insat%)	Su	Sarin	Sarin (insat%)	Su
METIL-L	459,85	453,59	449,80	268,16	263,81	265,55	260,91	318,74	261,96	265,33	261,02	261,96
METIL-LN	460,71	458,44	447,30	268,16	263,81	265,55	260,91	256,14	261,96	265,33	261,02	261,96
METIL-M	420,05	350,43	411,60	268,16	321,41	272,01	260,91	318,74	283,20	265,33	317,12	270,29
METIL-O	458,99	448,73	452,30	268,16	263,81	265,55	260,91	256,14	261,96	265,33	261,02	261,96
METIL-P	440,47	397,15	433,20	320,76	321,41	308,28	318,01	318,74	320,96	316,43	317,12	306,32
METIL-Po	441,52	402,01	430,70	268,16	263,81	229,28	260,91	256,14	225,92	265,33	261,02	225,92
METIL-S	458,11	443,88	454,80	268,16	321,41	344,55	260,91	318,74	342,36	265,33	317,12	342,36

Tabela A2.12 - Dados obtidos para os diferentes ésteres etílicos e diversos modelos de predição.

	T _B (K)		T _c (K)				P _c (N/m ²)				V _c (m ³ /kmol)				Z _c
	Joback	Gani	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Joback	Gani	Lydersen	Ambrose	Definiti
ETIL-L	717,1	610,4	756,4	780,9	754,6	759,0	1,1E+06	1,0E+06	1,2E+06	1,2E+06	1,13	1,15	1,14	1,13	0,20
ETIL-LN	718,0	608,9	755,6	780,6	754,0	763,7	1,2E+06	1,0E+06	1,2E+06	1,4E+06	1,11	1,14	1,12	1,05	0,21
ETIL-M	623,7	571,8	721,8	744,2	719,5	727,8	1,3E+06	1,3E+06	1,5E+06	1,5E+06	0,96	0,96	0,95	0,95	0,21
ETIL-O	716,2	611,8	756,1	781,3	754,2	763,5	1,1E+06	1,0E+06	1,2E+06	1,3E+06	1,16	1,17	1,15	1,09	0,20
ETIL-P	669,5	593,6	739,6	763,9	737,4	744,4	1,2E+06	1,2E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,07	1,07	1,06	1,06	0,20
ETIL-Po	670,4	592,0	740,4	763,5	738,3	750,7	1,2E+06	1,2E+06	1,3E+06	1,5E+06	1,04	1,05	1,04	0,98	0,21
ETIL-S	715,2	613,3	757,2	781,6	755,2	759,2	1,0E+06	1,1E+06	1,2E+06	1,2E+06	1,18	1,18	1,17	1,17	0,19

Tabela A2.13 – Continuação dos dados obtidos para os diferentes ésteres etílicos e diversos modelos de predição.

	H _f (J/kmol)			G _f (J/kmol)			ω Pitzer	ν (cSt)			CN	
	Joback	Gani	Benson	Joback	Gani	Benson		Allen	Ceriani	Su	Su	Chang
ETIL-L	-5,55E+08	-5,22E+08	-4,34E+08	-1,28E+07	-1,82E+07	1,19E+08	0,89	3,70	3,46	4,12	46,73	45,87
ETIL-LN	-4,46E+08	-4,09E+08	-3,67E+08	7,73E+07	5,90E+07	1,78E+08	0,95	3,32	2,54	3,58	30,79	25,79
ETIL-M	-6,91E+08	-6,65E+08	-4,90E+08	-2,27E+08	-2,05E+08	-3,19E+07	0,86	3,32	3,35	4,17	62,88	69,21
ETIL-O	-6,64E+08	-6,35E+08	-5,02E+08	-1,03E+08	-9,53E+07	6,06E+07	0,91	4,52	4,77	4,67	62,66	65,95
ETIL-P	-7,32E+08	-7,06E+08	-5,30E+08	-2,10E+08	-1,89E+08	-1,49E+07	0,89	4,45	4,68	4,73	70,74	77,62
ETIL-Po	-6,23E+08	-5,93E+08	-4,62E+08	-1,20E+08	-1,12E+08	4,36E+07	0,87	1,18	3,41	4,17	54,80	57,55
ETIL-S	-7,73E+08	-7,48E+08	-5,70E+08	-1,93E+08	-1,72E+08	2,11E+06	0,89	5,78	6,50	5,29	78,60	86,03

Tabela A2.14 – Continuação dos dados obtidos para os diferentes ésteres etílicos e diversos modelos de predição.

	Ponto de fulgor (K)			Ponto de névoa (K)			Ponto de fluidez			Ponto de entupimento a frio (K)		
	Albahri	Su	Stefanis	Sarin	Sarin (insat%)	Su	Sarin	Sarin (insat%)	Su	Sarin	Sarin (insat%)	Su
ETIL-L	467,14	476,95	460,60	268,16	263,81	362,68	260,91	256,14	279,98	265,33	261,02	279,98
ETIL-LN	467,88	781,80	458,10	268,16	263,81	362,68	260,91	256,14	279,98	265,33	261,02	279,98
ETIL-M	430,56	373,79	422,40	268,16	321,41	290,14	260,91	318,74	288,30	265,33	317,12	288,30
ETIL-O	466,39	472,09	463,10	268,16	263,81	362,68	260,91	256,14	279,98	265,33	261,02	279,98
ETIL-P	449,68	420,52	444,00	320,76	321,41	326,41	318,01	318,74	324,34	316,43	317,12	324,34
ETIL-Po	450,65	425,37	441,50	268,16	263,81	326,41	260,91	256,14	243,94	265,33	261,02	243,94
ETIL-S	465,62	467,24	465,60	268,16	321,41	362,68	260,91	318,74	360,38	265,33	317,12	360,38

ANEXO 3 – Reações de entrada no simulador para o processo de produção de biodiesel

Reações de entrada para a transesterificação metanólica.

1. $OOO + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-O} + OO$
2. $OO + \text{Metil-O} \rightarrow OOO + \text{Metanol}$
3. $OO + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-O} + \text{Mono-O}$
4. $\text{Metil-O} + \text{Mono-O} \rightarrow OO + \text{Metanol}$
5. $\text{Mono-O} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Glicerol} + \text{Metil-O}$
6. $\text{Glicerol} + \text{Metil-O} \rightarrow \text{Metanol} + \text{Mono-O}$

7. $MMM + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-M} + MM$
8. $\text{Metil-M} + MM \rightarrow MMM + \text{Metanol}$
9. $MM + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-M} + \text{Mono-M}$
10. $\text{Metil-M} + \text{Mono-M} \rightarrow MM + \text{Metanol}$
11. $\text{Mono-M} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Glicerol} + \text{Metil-M}$
12. $\text{Glicerol} + \text{Metil-M} \rightarrow \text{Metanol} + \text{Mono-M}$

13. $PPP + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-P} + PP$
14. $\text{Metil-P} + PP \rightarrow PPP + \text{Metanol}$
15. $PP + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-P} + \text{Mono-P}$
16. $\text{Metil-P} + \text{Mono-P} \rightarrow \text{Metanol} + PP$
17. $\text{Mono-P} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Glicerol} + \text{Metil-P}$
18. $\text{Glicerol} + \text{Metil-P} \rightarrow \text{Metanol} + \text{Mono-P}$

19. $PPS + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-S} + PP$
20. $\text{Metil-S} + PP \rightarrow PPS + \text{Metanol}$
21. $PPS + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-P} + PS$
22. $\text{Metil-P} + PS \rightarrow PPS + \text{Metanol}$
23. $PS + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-P} + \text{Mono-S}$
24. $\text{Metil-P} + \text{Mono-S} \rightarrow \text{Metanol} + PS$
25. $\text{Mono-S} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Glicerol} + \text{Metil-S}$
26. $\text{Glicerol} + \text{Metil-S} \rightarrow \text{Metanol} + \text{Mono-S}$
27. $PS + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-S} + \text{Mono-P}$
28. $\text{Metil-S} + \text{Mono-P} \rightarrow \text{Metanol} + OS$

29. PPO + Metanol \rightarrow Metil-O + PP
30. Metil-O + PP \rightarrow PPO + Metanol
31. PPO + Metanol \rightarrow Metil-P + PO
32. Metil-P + PO \rightarrow PPO + Metanol
33. PO + Metanol \rightarrow Metil-P + Mono-O
34. Metil-P + Mono-O \rightarrow Metanol + PO
35. PO + Metanol \rightarrow Metil-O + Mono-P
36. Metil-O + Mono-P \rightarrow PO + Metanol

37. MMP + Metanol \rightarrow Metil-P + MM
38. MM + Metil-P \rightarrow Metanol + MMP
39. MMP + Metanol \rightarrow Metil-M + MP
40. MP + Metil-M \rightarrow Metanol + MMP
41. MP + Metanol \rightarrow Metil-P + Mono-M
42. Metil-P + Mono-M \rightarrow MP + Metanol
43. MP + Metanol \rightarrow Metil-M + Mono-P
44. Metil-M + Mono-P \rightarrow MP + Metanol

45. PPL + Metanol \rightarrow Metil-L + PP
46. Metil-L + PP \rightarrow PPL + Metanol
47. PPL + Metanol \rightarrow Metil-P + PL
48. Metil-P + PL \rightarrow PPL + Metanol
49. PL + Metanol \rightarrow Metil-L + Mono-P
50. Metil-L + Mono-P \rightarrow PL + Metanol
51. PL + Metanol \rightarrow Metil-P + Mono-L
52. Metil-P + Mono-L \rightarrow PL + Metanol
53. Mono-L + Metanol \rightarrow Glicerol + Metil-L
54. Glicerol + Metil-L \rightarrow Metanol + Mono-L

55. POO + Metanol \rightarrow Metil-O + PO
56. Metil-O + PO \rightarrow POO + Metanol
57. POO + Metanol \rightarrow Metil-P + OO
58. Metil-P + OO \rightarrow POO + Metanol

59. POS + Metanol \rightarrow Metil-S + PO

60. Metil-S + PO \rightarrow Metanol + POS
61. POS + Metanol \rightarrow Metil-P + OS
62. Metil-P + OS \rightarrow Metanol + POS
63. POS + Metanol \rightarrow Metil-O + PS
64. Metil-O + PS \rightarrow Metanol + POS

65. PLO + Metanol \rightarrow Metil-O + PL
66. Metil-O + PL \rightarrow Metanol + PLO
67. PLO + Metanol \rightarrow Metil-P + LO
68. Metil-P + LO \rightarrow Metanol + PLO
69. PLO + Metanol \rightarrow Metil-L + PO
70. Metil-L + PO \rightarrow Metanol + PLO
71. LO+ Metanol \rightarrow Metil-O + Mono-L
72. Metil-O + Mono-L \rightarrow LO + Metanol
73. LO+ Metanol \rightarrow Metil-L + Mono-O
74. Metil-L + Mono-O \rightarrow LO + Metanol

75. OOS + Metanol \rightarrow Metil-S + OO
76. Metil-S + OO \rightarrow OOS + Metanol
77. OOS + Metanol \rightarrow Metil-O + OS
78. Metil-O + OS \rightarrow OOS + Metanol
79. OS + Metanol \rightarrow Metil-O + Mono-S
80. Metil-O + Mono-S \rightarrow Metanol + OS
81. OS + Metanol \rightarrow Metil-S + Mono-O
82. Metil-S + Mono-O \rightarrow Metanol + OS

83. OOL + Metanol \rightarrow Metil-L + OO
84. Metil-L + OO \rightarrow OOL + Metanol
85. OOL + Metanol \rightarrow Metil-O + LO
86. Metil-O + LO \rightarrow OOL + Metanol

87. MPL + Metanol \rightarrow Metil-L + MP
88. Metil-L + MP \rightarrow MPL + Metanol
89. MPL + Metanol \rightarrow Metil-M + PL
90. Metil-M + PL \rightarrow MPL + Metanol

91. $\text{MPL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-P} + \text{ML}$
92. $\text{Metil-P} + \text{ML} \rightarrow \text{MPL} + \text{Metanol}$
93. $\text{ML} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-M} + \text{Mono-L}$
94. $\text{Metil-M} + \text{Mono-L} \rightarrow \text{ML} + \text{Metanol}$
95. $\text{ML} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L} + \text{Mono-M}$
96. $\text{Metil-L} + \text{Mono-M} \rightarrow \text{ML} + \text{Metanol}$

97. $\text{LLL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L} + \text{LL}$
98. $\text{Metil-L} + \text{LL} \rightarrow \text{LLL} + \text{Metanol}$
99. $\text{LL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L} + \text{Mono-L}$
100. $\text{Mono-L} + \text{Metil-L} \rightarrow \text{Mono-L} + \text{Metil-L}$
101. $\text{Mono-L} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Glicerol} + \text{Metil-L}$
102. $\text{Glicerol} + \text{Metil-L} \rightarrow \text{Metanol} + \text{Mono-L}$

103. $\text{LLL}_n + \text{Metanol} \rightarrow \text{LL} + \text{Metil-L}_n$
104. $\text{LL} + \text{Metil-L}_n \rightarrow \text{LLL}_n + \text{Metanol}$
105. $\text{LLL}_n + \text{Metanol} \rightarrow \text{LL}_n + \text{Metil-L}$
106. $\text{LL}_n + \text{Metil-L} \rightarrow \text{LLL}_n + \text{Metanol}$
107. $\text{LL}_n + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L}_n + \text{Mono-L}$
108. $\text{Metil-L}_n + \text{Mono-L} \rightarrow \text{LL}_n + \text{Metanol}$
109. $\text{LL}_n + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L} + \text{Mono-L}_n$
110. $\text{Metil-L} + \text{Mono-L}_n \rightarrow \text{LL}_n + \text{Metanol}$
111. $\text{Mono-L}_n + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L}_n + \text{Glicerol}$
112. $\text{Metil-L}_n + \text{Glicerol} \rightarrow \text{Mono-L}_n + \text{Metanol}$

113. $\text{PLL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{LL} + \text{Metil-P}$
114. $\text{LL} + \text{Metil-P} \rightarrow \text{PLL} + \text{Metanol}$
115. $\text{PLL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{PL} + \text{Metil-L}$
116. $\text{PL} + \text{Metil-L} \rightarrow \text{PLL} + \text{Metanol}$

117. $\text{OLL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{LO} + \text{Metil-L}$
118. $\text{LO} + \text{Metil-L} \rightarrow \text{OLL} + \text{Metanol}$
119. $\text{OLL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{LL} + \text{Metil-O}$
120. $\text{LL} + \text{Metil-O} \rightarrow \text{OLL} + \text{Metanol}$
119. $\text{OL}_n\text{L} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Metil-L}_n + \text{LO}$

120. Metil-Ln + LO → OLnL + Metanol
121. OLnL + Metanol → LLn + Metil-O
122. LLn + Metil-O → OLnL + Metanol

As reações de saponificações foram construídas de forma similar as equações de transesterificação, sendo o bloco chamado de SAPONIFICA. Como exemplo ilustrativo, utilizou-se o triacilglicerídeo PLO.

1. PLO + NaOH → Sabão-O + PL
2. Sabão-O + PL → NaOH + PLO
3. PLO + NaOH → Sabão-P + LO
4. Sabão-P + LO → NaOH + PLO
5. PLO + NaOH → Sabão-L + PO
6. Sabão-L + PO → NaOH + PLO
7. LO+ NaOH → Sabão-O + Mono-L
8. Sabão-O + Mono-L → LO + NaOH
9. LO+ NaOH → Sabão-L + Mono-O
10. Sabão-L + Mono-O → LO + NaOH
11. Mono-O + NaOH → Sabão-O + Glicerol
12. Metil-O + NaOH → Sabão-O + Metanol

ANEXO 4 - Especificações das correntes principais após a execução da simulação do processo de transesterificação dos diferentes óleos vegetais

Tabela A4.1- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação metanólica do óleo de palma

	AQU3	EST1	EST4	ESTER	GLICEROL	H2O-ALC	ALCOOL	ALC-H2O	ALC-REC	OLEO	OLEO-R	REAT-S	SOLIDOS
Temperatura (K)	323,1	331,4	331,8	421,4	535,3	342,8	298,1	421,4	301,8	298,1	579,6	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,3	9,4	5,7	3,8	1,2	7,1	4,1	0,3	5,3	1,3	1,6	14,7	0,1
Vazão mássica (kg/h)	249,1	1730,2	1558,2	1052,0	114,9	134,2	130,2	6,3	166,5	1050,0	500,0	1896,7	13,7
	Vazão mássica dos componentes (kg/h)												
AGUA	121,5	40,0	5,6	0,6	0,0	121,5	0,0	5,1	2,5	0,0	0,0	42,5	0,0
DI-LL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
DI-ML	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-MP	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
DI-OO	0,0	1,8	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	1,8	0,0
DI-OS	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
DI-PL	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
DI-PO	0,0	3,6	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	3,6	0,0
DI-PP	0,0	1,7	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	54,6	1,7	1,7	0,0
DI-PS	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
GLICEROL	117,6	117,6	0,0	0,0	114,9	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,6	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METANOL	10,0	10,5	0,5	0,1	0,0	10,0	130,2	0,5	164,0	0,0	0,0	174,5	0,0
METIL-L	0,0	129,2	129,2	79,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	49,4	129,2	0,0
METIL-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-M	0,0	23,0	23,0	22,9	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	23,0	0,0
METIL-O	0,0	717,0	717,0	398,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	318,8	717,0	0,0
METIL-P	0,0	556,7	556,7	520,9	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	35,3	556,7	0,0
METIL-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.1

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
METIL-S	0,0	70,0	70,0	29,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,3	70,0	0,0
MONO-L	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	0,0
MONO-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
MONO-O	0,0	12,0	12,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0	12,0	0,0
MONO-P	0,0	10,7	10,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,7	10,7	0,0
MONO-S	0,0	1,1	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	1,1	0,0
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI MMM	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,1	0,1	0,0
TRI-MMP	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,9	0,3	0,3	0,0
TRI-MPL	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,1	0,4	0,4	0,0
TRI-OOL	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,4	0,4	0,0
TRI-OOO	0,0	1,4	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,2	1,4	1,4	0,0
TRI-PLO	0,0	1,3	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	101,6	1,3	1,3	0,0
TRI-POO	0,0	5,5	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	244,2	5,5	5,5	0,0
TRI-POS	0,0	1,1	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	51,5	1,1	1,1	0,0
TRI-PPL	0,0	1,7	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	96,9	1,7	1,7	0,0
TRI-PPO	0,0	6,3	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	311,0	6,3	6,3	0,0
TRI-PPP	0,0	1,4	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,9	1,4	1,4	0,0
TRI-PPS	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,1	0,3	0,3	0,0

Tabela A4.2- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação metanólica do óleo de soja

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
Temperatura (K)	323,1	331,3	331,8	421,4	535,3	342,9	298,1	421,4	301,8	298,1	581,4	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,3	9,2	5,6	3,6	1,2	7,1	3,9	0,3	5,2	1,2	1,6	14,5	0,1
Vazão mássica (kg/h)	242,2	1726,1	1561,1	1055,0	108,0	134,1	126,1	6,1	166,1	1050,0	500,0	1892,2	13,7
	Vazão mássica dos componentes (kg/h)												
AGUA	121,6	40,0	5,5	0,5	0,0	121,6	0,0	5,1	2,5	0,0	0,0	42,5	0,0
DI-LL	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
DI-LLN	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0
DI-LO	0,0	2,8	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	2,8	0,0
DI-MP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-OO	0,0	2,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	2,2	0,0
DI-OS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
DI-PL	0,0	2,4	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	2,4	0,0
DI-PO	0,0	3,7	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	3,7	0,0
DI-PP	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
DI-PS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
GLICEROL	110,7	110,7	0,0	0,0	108,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,7	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METANOL	9,8	10,4	0,6	0,1	0,0	9,8	126,1	0,6	163,6	0,0	0,0	174,1	0,0
METIL-L	0,0	547,9	547,9	394,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	153,6	547,9	0,0
METIL-LN	0,0	12,9	12,9	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	12,9	0,0
METIL-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-O	0,0	746,6	746,6	505,5	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	240,9	746,6	0,0
METIL-P	0,0	147,7	147,7	132,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	15,5	147,7	0,0
METIL-P0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-S	0,0	24,4	24,4	14,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2	24,4	0,0

continua

Continuação tabela A4.2

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
MONO-L	0,0	8,6	8,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,6	8,6	0,0
MONO-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-O	0,0	13,5	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,4	13,5	0,0
MONO-P	0,0	22,5	22,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,1	22,5	0,0
MONO-S	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	1,6	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,6	1,6	1,6	0,0
TRI-LLLn	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,4	0,1	0,1	0,0
TRI-OLL	0,0	1,3	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	204,9	1,3	1,3	0,0
TRI-OLnL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,8	0,1	0,1	0,0
TRI-OOL	0,0	3,7	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	163,9	3,7	3,7	0,0
TRI-OOO	0,0	2,4	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	124,4	2,4	2,4	0,0
TRI-OOS	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,7	0,3	0,3	0,0
TRI-PLL	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,1	0,2	0,2	0,0
TRI-PLO	0,0	2,4	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	151,2	2,4	2,4	0,0
TRI-POO	0,0	3,8	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	177,1	3,8	3,8	0,0
TRI-POS	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5	0,3	0,3	0,0
TRI-PPL	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
TRI-PPO	0,0	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	0,7	0,7	0,0
TRI-PPS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,9	0,1	0,1	0,0

Tabela A4.3- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação metanólica do óleo de girassol

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
Temperatura (K)	323,1	332,0	331,3	421,4	535,3	343,9	298,1	421,4	301,9	298,1	583,9	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,3	7,9	4,2	3,6	1,2	7,1	3,9	0,2	4,1	1,2	0,4	12,0	0,1
Vazão mássica (kg/h)	241,5	1347,7	1183,3	1055,1	107,6	133,9	123,4	3,9	130,2	1050,0	124,4	1477,9	13,7
	Vazão mássica dos componentes (kg/h)												
AGUA	123,2	40,0	3,9	0,5	0,0	123,2	0,0	3,5	2,4	0,0	0,0	42,4	0,0
DI-LL	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	1,4	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	1,4	0,0
DI-OO	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
DI-OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PL	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0
DI-PO	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
DI-PP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GLICEROL	110,3	110,3	0,0	0,0	107,6	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,3	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METANOL	8,0	8,2	0,2	0,0	0,0	8,0	123,4	0,1	127,8	0,0	0,0	136,0	0,0
METIL-L	0,0	735,0	735,0	675,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	59,5	735,0	0,0
METIL-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-O	0,0	329,0	329,0	296,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	33,0	329,0	0,0
METIL-P	0,0	74,0	74,0	72,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	74,0	0,0
METIL-P0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-S	0,0	12,9	12,9	11,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	12,9	0,0
MONO-L	0,0	9,8	9,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,8	9,8	0,0
MONO-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.3

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
MONO-O	0,0	4,6	4,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	4,6	0,0
MONO-P	0,0	2,7	2,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	2,7	0,0
MONO-S	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	2,8	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	297,2	2,8	2,8	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LOS	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,6	0,3	0,3	0,0
TRI-OLL	0,0	1,6	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	356,0	1,6	1,6	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	1,1	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	91,4	1,1	1,1	0,0
TRI-OOO	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,1	0,4	0,4	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLL	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	107,1	0,5	0,5	0,0
TRI-PLO	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	70,4	0,5	0,5	0,0
TRI-POO	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	51,5	0,5	0,5	0,0
TRI-POS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela A4.4- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação metanólica do óleo de macaúba

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
Temperatura (K)	323,1	332,1	331,1	421,4	535,3	344,6	298,1	421,4	301,9	325,9	598,3	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	0,4	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,3	7,8	4,1	3,7	1,1	7,2	3,9	0,2	4,0	1,4	0,2	11,8	0,1
Vazão mássica (kg/h)	241,5	1306,0	1141,7	1055,6	100,0	141,5	123,8	3,9	126,2	1132,1	82,1	1432,2	13,7
	Vazão mássica dos componentes (kg/h)												
AGUA	123,1	40,0	4,0	0,6	0,0	123,1	0,0	3,5	2,4	0,0	0,0	42,4	0,0
DI-LL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,6	0,0
DI-OO	0,0	2,4	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	2,4	2,4	0,0
DI-OS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
DI-PL	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,0
DI-PO	0,0	2,7	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	2,7	2,7	0,0
DI-PP	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5	0,0
DI-PS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
GLICEROL	110,6	110,6	0,0	0,0	100,0	10,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,6	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METANOL	7,8	7,9	0,1	0,0	0,0	7,8	123,8	0,1	123,9	0,0	0,0	131,8	0,0
METIL-L	0,0	100,3	100,3	97,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,0	100,3	0,0
METIL-LN	0,0	14,6	14,6	14,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	14,6	0,0
METIL-O	0,0	748,9	748,9	719,6	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	29,2	29,2	748,9	0,0
METIL-P	0,0	202,8	202,8	200,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	2,3	2,3	202,8	0,0
METIL-P0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
METIL-S	0,0	22,7	22,7	21,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,5	22,7	0,0
MONO-L	0,0	1,6	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,6	1,6	0,0
MONO-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.4

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
MONO-O	0,0	13,1	13,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,7	12,7	13,1	0,0
MONO-P	0,0	12,2	12,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	10,0	12,2	0,0
MONO-S	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,0
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,1	0,1	0,1	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	145,8	1,9	1,9	0,0
TRI-OOO	0,0	3,8	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	271,6	3,8	3,8	0,0
TRI-OOS	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,5	0,5	0,5	0,0
TRI-PLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLnO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,2	0,2	0,2	0,0
TRI-PLO	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	103,8	0,9	0,9	0,0
TRI-POO	0,0	5,3	5,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	376,0	5,3	5,3	0,0
TRI-POS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
TRI-PPL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
TRI-PPO	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,9	0,9	0,9	0,0
TRI-PPP	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
TRI-PPS	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,2	0,2	0,2	0,0

Tabela A4.5- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação etanólica do óleo de palma

	AQU3	EST1	EST4	ESTER	GLICEROL	H2O-ALC	ALCOOL	ALC-H2O	ALC-REC	OLEO	OLEO-R	REAT-S	SOLIDOS
Temperatura (K)	323,1	315,9	333,1	331,7	535,3	344,2	300,5	421,4	315,9	298,1	579,6	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,1	1,0	0,5	0,4	4,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	7,2	4,2	7,4	4,9	1,3	5,9	9,5	0,3	4,2	1,3	0,8	11,6	0,1
Vazão mássica (kg/h)	227,5	163,6	1510,1	1359,8	115,4	112,1	376,1	7,0	163,6	1050,0	247,6	1673,7	13,7
<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>													
AGUA	103,6	18,9	21,1	4,7	0,0	103,6	0,0	4,1	18,9	0,0	0,0	40,0	0,0
DI-LL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-ML	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-OO	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PL	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
DI-PO	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-PP	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	54,6	0,4	0,4	0,0
DI-PS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETANOL	6,2	144,7	9,2	3,0	0,0	6,2	326,1	2,4	144,7	0,0	0,0	154,0	0,0
ETIL-L	0,0	0,0	104,8	104,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,2	104,8	0,0
ETIL-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETIL-M	0,0	0,0	24,7	24,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	24,7	0,0
ETIL-O	0,0	0,0	567,4	567,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	150,4	567,4	0,0
ETIL-P	0,0	0,0	603,8	603,8	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	55,3	603,8	0,0
ETIL-S	0,0	0,0	47,6	47,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5	47,6	0,0
GLICEROL	117,6	0,0	117,6	0,0	115,4	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,6	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-L	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
MONO-Ln	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-O	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
MONO-P	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0
MONO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.5

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MMM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0
TRI-MMP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,9	0,0	0,0	0,0
TRI-MPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,1	0,0	0,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0
TRI-OOO	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,2	0,1	0,1	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,5	0,0	0,0	0,0
TRI-PLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLO	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	101,6	0,1	0,1	0,0
TRI-POO	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	244,2	0,3	0,3	0,0
TRI-POS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	51,5	0,0	0,0	0,0
TRI-PPL	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	96,9	0,1	0,1	0,0
TRI-PPO	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	311,0	0,4	0,4	0,0
TRI-PPP	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,9	0,1	0,1	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,1	0,0	0,0	0,0

Tabela A4.6- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação etanólica do óleo de soja

	AQU3	EST1	EST4	ESTER	GLICEROL	H2O-ALC	ALCOOL	ALC-H2O	ALC-REC	OLEO	OLEO-R	REAT-S	SOLIDOS
Temperatura (K)	323,1	333,5	331,7	421,4	535,3	344,7	298,1	421,4	315,9	298,1	581,8	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,2	8,3	4,8	3,6	1,2	7,0	3,8	0,3	4,3	1,2	0,8	12,7	0,1
Vazão mássica (kg/h)	240,1	1539,5	1376,6	1106,3	108,2	131,9	175,7	6,5	167,9	1050,0	263,8	1707,4	13,7
<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>													
AGUA	122,7	40,0	4,4	0,4	0,0	122,7	0,0	4,0	20,2	0,0	0,0	60,2	0,0
DI-LL	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-ML	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-OO	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
DI-OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PO	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
DI-PP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETANOL	6,5	9,4	2,9	0,6	0,0	6,5	175,7	2,3	147,7	0,0	0,0	157,1	0,0
ETIL-L	0,0	494,6	494,6	413,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	81,5	494,6	0,0
ETIL-LN	0,0	12,2	12,2	8,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	12,2	0,0
ETIL-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETIL-O	0,0	684,5	684,5	529,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	154,9	684,5	0,0
ETIL-P	0,0	151,9	151,9	139,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	12,5	151,9	0,0
ETIL-S	0,0	21,4	21,4	14,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	21,4	0,0
GLICEROL	110,8	110,8	0,0	0,0	108,2	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,8	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-L	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
MONO-Ln	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-O	0,0	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	0,0
MONO-P	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
MONO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.6

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,6	0,4	0,4	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,4	0,0	0,0	0,0
TRI-MMM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MMP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	204,9	0,3	0,3	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,8	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	163,9	0,3	0,3	0,0
TRI-OOO	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	124,4	0,4	0,4	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,7	0,0	0,0	0,0
TRI-PLL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,1	0,1	0,1	0,0
TRI-PLO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	151,2	0,2	0,2	0,0
TRI-POO	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	177,1	0,3	0,3	0,0
TRI-POS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0	0,0
TRI-PPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	0,0	0,0	0,0
TRI-PPP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,9	0,0	0,0	0,0

Tabela A4.7- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação etanólica do óleo de girassol

	AQU3	EST1	EST4	ESTER	GLICEROL	H2O-ALC	ALCOOL	ALC-H2O	ALC-REC	OLEO	OLEO-R	REAT-S	SOLIDOS
Temperatura (K)	323,1	333,5	331,6	421,4	535,3	344,7	298,1	421,4	315,9	298,1	580,7	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,2	8,2	4,6	3,6	1,2	7,0	3,8	0,3	4,2	1,2	0,8	12,5	0,1
Vazão mássica (kg/h)	239,8	1509,9	1347,3	1106,1	107,8	132,0	174,9	6,2	164,7	1050,0	235,0	1674,7	13,7
	<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>												
AGUA	122,9	40,0	4,2	0,4	0,0	122,9	0,0	3,8	19,9	0,0	0,0	59,9	0,0
DI-LL	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-OO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETANOL	6,4	9,2	2,8	0,6	0,0	6,4	174,9	2,2	144,8	0,0	0,0	154,1	0,0
ETIL-L	0,0	839,7	839,7	707,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	131,9	839,7	0,0
ETIL-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETIL-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETIL-O	0,0	396,9	396,9	310,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	86,8	396,9	0,0
ETIL-P	0,0	82,6	82,6	75,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	82,6	0,0
ETIL-S	0,0	16,5	16,5	11,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	16,5	0,0
GLICEROL	110,4	110,4	0,0	0,0	107,8	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,4	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-L	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,0
MONO-Ln	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-O	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0
MONO-P	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
MONO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.7

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	297,2	1,0	1,0	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,6	0,0	0,0	0,0
TRI-MMM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MMP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	356,0	0,6	0,6	0,0
TRI-OLnL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	91,4	0,1	0,1	0,0
TRI-OOO	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,1	0,1	0,1	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	0,0	0,0	0,0
TRI-POO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela A4.8- Especificações das correntes principais do processo de transesterificação etanólica do óleo de macaúba

	AQU3	EST1	EST4	ESTER	GLICEROL	H2O-ALC	ALCOOL	ALC-H2O	ALC-REC	OLEO	OLEO-R	REAT-S	SOLIDOS
Temperatura (K)	323,1	333,5	331,6	421,4	535,3	344,8	298,1	421,4	315,9	298,1	582,7	333,1	323,1
Pressão (atm.)	1,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,4	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	4,0	1,1
Vazão molar (kmol/h)	8,2	8,1	4,5	3,4	1,2	7,0	4,0	0,3	4,1	1,2	0,8	12,2	0,1
Vazão mássica (kg/h)	241,6	1448,9	1284,4	1016,4	108,7	132,9	184,9	6,0	158,2	1050,0	262,0	1607,1	13,7
<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>													
AGUA	123,9	40,9	4,2	0,4	0,0	123,9	0,0	3,8	19,2	0,0	0,0	60,2	0,0
DI-LL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-LO	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
DI-ML	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-OO	0,0	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,0
DI-OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PO	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
DI-PP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DI-PS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETANOL	6,4	8,9	2,5	0,5	0,0	6,4	184,9	2,0	139,0	0,0	0,0	147,9	0,0
ETIL-L	0,0	114,1	114,1	94,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	19,4	114,1	0,0
ETIL-LN	0,0	18,9	18,9	12,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	18,9	0,0
ETIL-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ETIL-O	0,0	888,4	888,4	683,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	204,8	888,4	0,0
ETIL-P	0,0	223,5	223,5	204,9	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	18,5	223,5	0,0
ETIL-S	0,0	28,4	28,4	19,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,8	28,4	0,0
GLICEROL	111,4	111,4	0,0	0,0	108,7	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	111,4	0,0
H3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-L	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
MONO-Ln	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MONO-O	0,0	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	1,2	0,0
MONO-P	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0
MONO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A4.8

	<i>AQU3</i>	<i>EST1</i>	<i>EST4</i>	<i>ESTER</i>	<i>GLICEROL</i>	<i>H2O-ALC</i>	<i>ALCOOL</i>	<i>ALC-H2O</i>	<i>ALC-REC</i>	<i>OLEO</i>	<i>OLEO-R</i>	<i>REAT-S</i>	<i>SOLIDOS</i>
NA3PO4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
NAOH	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
SABAO-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-M	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SABAO-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-LLLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MMM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MMP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-MPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	143,9	0,2	0,2	0,0
TRI-OOO	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	267,8	0,8	0,8	0,0
TRI-OOS	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	0,1	0,1	0,0
TRI-PLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PLnL	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	0,1	0,1	0,0
TRI-PLO	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	102,9	0,1	0,1	0,0
TRI-POO	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	370,7	0,5	0,5	0,0
TRI-POS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPO	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	0,1	0,1	0,0
TRI-PPP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	0,0	0,0	0,0

ANEXO 5 – Densidades e viscosidades calculadas em função da temperatura para os biodieseis obtidos dos diferentes óleos vegetais

Tabela A5.1- Densidade (kg/m³) e viscosidade (mm²/s) obtidos para os óleos vegetais em diferentes temperaturas na transesterificação metanólica e etanólica

Temp. (K)	Transesterificação metanólica								Transesterificação etanólica							
	Densidade (kg/m ³)				Viscosidade (mm ² /s)				Densidade (kg/m ³)				Viscosidade (mm ² /s)			
	Palma	Soja	Macaúba	Girassol	Palma	Soja	Macaúba	Girassol	Palma	Soja	Macaúba	Girassol	Palma	Soja	Macaúba	Girassol
273,15	891,3	891,3	885,6	871,2	9,9	12,5	10,4	15,8	875,3	887,1	885,1	888,7	16,1	18,6	18,7	18,4
278,15	887,6	887,6	881,9	867,7	8,7	10,9	9,1	13,6	871,7	883,4	881,4	885,0	13,8	16,0	16,0	15,9
283,15	884,0	884,0	878,3	864,1	7,7	9,5	8,0	11,9	868,1	879,7	877,8	881,4	11,9	13,8	13,7	13,7
288,15	880,4	880,4	874,7	860,6	6,8	8,4	7,1	10,4	864,5	876,1	874,2	877,7	10,3	12,0	11,9	11,9
293,15	876,7	876,7	871,0	857,0	6,0	7,4	6,3	9,1	860,8	872,4	870,6	874,0	9,0	10,4	10,4	10,4
298,15	873,1	873,1	867,4	853,5	5,4	6,5	5,6	8,0	857,2	868,8	866,9	870,3	7,9	9,1	9,0	9,2
303,15	869,5	869,5	863,8	849,9	4,8	5,8	5,0	7,1	853,6	865,1	863,3	866,6	6,9	8,0	7,9	8,1
308,15	865,8	865,8	860,2	846,4	4,4	5,2	4,5	6,3	850,0	861,5	859,7	863,0	6,1	7,1	7,0	7,2
313,15	862,2	862,2	856,5	842,9	3,9	4,7	4,1	5,6	846,4	857,8	856,1	859,3	5,4	6,3	6,2	6,4
318,15	858,5	858,5	852,9	839,3	3,6	4,2	3,7	5,0	842,8	854,2	852,5	855,6	4,8	5,6	5,5	5,7
323,15	854,9	854,9	849,3	835,8	3,2	3,8	3,3	4,5	839,2	850,5	848,8	851,9	4,3	5,0	4,9	5,1
328,15	851,3	851,3	845,6	832,2	3,0	3,4	3,0	4,1	835,5	846,9	845,2	848,2	3,9	4,5	4,4	4,6
333,15	847,6	847,6	842,0	828,7	2,7	3,1	2,8	3,7	831,9	843,2	841,6	844,5	3,5	4,1	4,0	4,1
338,15	844,0	844,0	838,4	825,1	2,5	2,9	2,5	3,3	828,3	839,6	838,0	840,9	3,2	3,7	3,6	3,7
343,15	840,3	840,3	834,8	821,6	2,3	2,6	2,3	3,0	824,7	835,9	834,3	837,2	2,9	3,3	3,2	3,4
348,15	836,7	836,7	831,1	818,1	2,1	2,4	2,1	2,8	821,1	832,3	830,7	833,5	2,6	3,0	2,9	3,1
353,15	833,1	833,1	827,5	814,5	1,9	2,2	2,0	2,5	817,5	828,6	827,1	829,8	2,4	2,8	2,7	2,8
358,15	829,4	829,4	823,9	811,0	1,8	2,0	1,8	2,3	813,9	824,9	823,5	826,1	2,2	2,5	2,5	2,6
363,15	825,8	825,8	820,2	807,4	1,7	1,9	1,7	2,1	810,2	821,3	819,8	822,4	2,0	2,3	2,2	2,4
368,15	822,2	822,2	816,6	803,9	1,5	1,7	1,6	2,0	806,6	817,6	816,2	818,8	1,8	2,1	2,1	2,2
373,15	818,5	818,5	813,0	800,3	1,4	1,6	1,5	1,8	803,0	814,0	812,6	815,1	1,7	2,0	1,9	2,0

ANEXO 6 - Reações de entrada no simulador para o processo de desoxigenação

Reações de transformação de triacilgliceróis em hidrocarbonetos.

A- Reações de hidrogenação dos triacilgliceróis

- 1 $\text{TRI-OOO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-OOS}$
- 2 $\text{TRI-LLL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-OLL}$
- 3 $\text{TRI-LLL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-LLL}$
- 4 $\text{TRI-OLL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-OOL}$
- 5 $\text{TRI-OOL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-OOO}$
- 6 $\text{TRI-OOS} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-SSS}$
- 7 $\text{TRI-PLL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-PLO}$
- 8 $\text{TRI-PLO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-POO}$
- 9 $\text{TRI-POO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-POS}$
- 10 $\text{TRI-POS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-PSS}$
- 11 $\text{TRI-OOL} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TRI-OOO}$

B- Reações de formação de álcool graxo através da reação de hidrogênio com ácido graxo

- 1 $\text{ACID-S} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{ACID-P} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{ACID-M} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{ACID-O} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{ACID-L} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{ACID-PO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{ACID-LN} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

C- Reações de descarboxilação dos ácidos graxos

- 1 $\text{ACID-S} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{36} + \text{CO}_2$
- 2 $\text{ACID-P} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{32} + \text{CO}_2$
- 3 $\text{ACID-M} \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{28} + \text{CO}_2$
- 4 $\text{ACID-O} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{34} + \text{CO}_2$
- 5 $\text{ACID-L} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{32} + \text{CO}_2$
- 6 $\text{ACID-PO} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{30} + \text{CO}_2$
- 7 $\text{ACID-LN} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{30} + \text{CO}_2$

D- Reações de hidredesoxigenação dos ácidos graxos

- 1 $\text{ACID-S} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{38} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{ACID-P} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{34} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{ACID-M} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{30} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{ACID-O} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{36} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{ACID-L} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{34} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{ACID-PO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{32} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{ACID-LN} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{32} + 2 \text{H}_2\text{O}$

E- Reações de formação de ésteres pela reação de ácido graxo e álcool graxo

- 1 $\text{ACID-S} + \text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O} \rightarrow \text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2 $\text{ACID-P} + \text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O} \rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3 $\text{ACID-M} + \text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O} \rightarrow \text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4 $\text{ACID-O} + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O} \rightarrow \text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6 $\text{ACID-PO} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O} \rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{ACID-L} + \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O} \rightarrow \text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7 $\text{ACID-LN} + \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O} \rightarrow \text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

F- Reação dos ésteres com hidrogênio

- 1 $C_{36}H_{72}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{18}H_{38} + 2 H_2O$
- 2 $C_{32}H_{64}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{16}H_{34} + 2 H_2O$
- 3 $C_{28}H_{56}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{14}H_{30} + 2 H_2O$
- 4 $C_{36}H_{68}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{18}H_{36} + 2 H_2O$
- 6 $C_{32}H_{60}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{16}H_{32} + 2 H_2O$
- 5 $C_{36}H_{64}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{18}H_{34} + 2 H_2O$
- 7 $C_{36}H_{60}O_2 + 4 H_2 \rightarrow 2 C_{18}H_{32} + 2 H_2O$

G- Reação de descarboxilação dos ésteres

- 1 $C_{36}H_{72}O_2 + H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2 + C_{18}H_{38}$
- 2 $C_{32}H_{64}O_2 + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2 + C_{16}H_{34}$
- 3 $C_{28}H_{56}O_2 + H_2 \rightarrow C_{13}H_{28} + CO_2 + C_{14}H_{30}$
- 4 $C_{36}H_{68}O_2 + H_2 \rightarrow C_{17}H_{34} + CO_2 + C_{18}H_{36}$
- 5 $C_{32}H_{60}O_2 + H_2 \rightarrow C_{15}H_{30} + CO_2 + C_{16}H_{32}$
- 6 $C_{36}H_{64}O_2 + H_2 \rightarrow C_{17}H_{32} + CO_2 + C_{18}H_{34}$
- 7 $C_{36}H_{60}O_2 + H_2 \rightarrow C_{17}H_{30} + CO_2 + C_{18}H_{32}$

H- Reação de conversão dos triacilgliceróis em diacilgliceróis

- 1 $TRI-SSS + H_2O \rightarrow DI-SS + ACID-S$
- 2 $TRI-LLL + H_2O \rightarrow DI-LL + ACID-L$
- 3 $TRI-OOO + H_2O \rightarrow DI-OO + ACID-O$
- 4 $TRI-PPP + H_2O \rightarrow DI-PP + ACID-P$
- 5 $TRI-OLL + H_2O \rightarrow DI-LO + ACID-L$
- 6 $TRI-MMM + H_2O \rightarrow DI-MM + ACID-M$
- 7 $TRI-OOL + H_2O \rightarrow DI-OO + ACID-L$
- 8 $TRI-PLO + H_2O \rightarrow DI-LO + ACID-P$
- 9 $TRI-POP + H_2O \rightarrow DI-PP + ACID-O$
- 10 $TRI-LOPO + H_2O \rightarrow DI-LO + ACID-PO$
- 11 $TRI-OOS + H_2O \rightarrow DI-SO + ACID-O$
- 12 $TRI-LLLN + H_2O \rightarrow DI-LL + ACID-LN$
- 13 $TRI-MMP + H_2O \rightarrow DI-MM + ACID-P$
- 14 $TRI-MPL + H_2O \rightarrow DI-PL + ACID-M$
- 15 $TRI-OLNL + H_2O \rightarrow DI-LO + ACID-LN$
- 16 $TRI-PLL + H_2O \rightarrow DI-PL + ACID-L$
- 17 $TRI-PLNO + H_2O \rightarrow DI-PO + ACID-LN$
- 18 $TRI-POS + H_2O \rightarrow DI-PO + ACID-S$
- 19 $TRI-PPL + H_2O \rightarrow DI-PL + ACID-P$
- 20 $TRI-PPS + H_2O \rightarrow DI-PS + ACID-P$
- 21 $TRI-PSS + H_2O \rightarrow DI-PS + ACID-S$

I- Reação de craqueamento do diestearato de glicerina na presença de hidrogênio

- 1 $C_{39}H_{76}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-S + PROPANO$
- 2 $C_{35}H_{68}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-P + PROPANO$
- 3 $C_{31}H_{60}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-M + PROPANO$
- 4 $C_{39}H_{72}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-O + PROPANO$
- 5 $C_{35}H_{66}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-PO + PROPANO$
- 6 $C_{39}H_{68}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-L + PROPANO$
- 7 $C_{39}H_{64}O_4 + 2 H_2 \rightarrow 2 ACID-LN + PROPANO$
- 8 $C_{39}H_{70}O_4 + 2 H_2 \rightarrow ACID-L + ACID-O + PROPANO$
- 9 $C_{37}H_{68}O_4 + 2 H_2 \rightarrow ACID-P + ACID-L + PROPANO$
- 10 $C_{37}H_{70}O_4 + 2 H_2 \rightarrow ACID-P + ACID-O + PROPANO$

J- Reação de craqueamento dos diacilgliceróis

- 1 DI-SS + 3 H₂ → 2 ACID-S + PROPANO + H₂O
- 2 DI-OO + 3 H₂ → 2 ACID-O + PROPANO + H₂O
- 3 DI-PP + 3 H₂ → 2 ACID-P + PROPANO + H₂O
- 4 DI-LL + 3 H₂ → 2 ACID-L + PROPANO + H₂O
- 5 DI-LO + 3 H₂ → ACID-L + ACID-O + PROPANO + H₂O
- 6 DI-PL + 3 H₂ → ACID-P + PROPANO + H₂O + ACID-L
- 7 DI-PO + 3 H₂ → ACID-O + PROPANO + H₂O + ACID-P
- 8 DI-PP0 + 3 H₂ → ACID-PO + PROPANO + H₂O + ACID-P
- 9 DI-PS + 3 H₂ → ACID-S + PROPANO + H₂O + ACID-P
- 10 DI-LP0 + 3 H₂ → ACID-L + ACID-PO + PROPANO + H₂O
- 11 DI-SO + 3 H₂ → ACID-O + ACID-S + PROPANO + H₂O
- 12 DI-LLN + 3 H₂ → ACID-L + ACID-LN + PROPANO + H₂O
- 14 DI-MM + 3 H₂ → 2 ACID-M + PROPANO + H₂O
- 15 DI-MP + 3 H₂ → ACID-P + ACID-M + PROPANO + H₂O

K- Reação de conversão dos triacilgliceróis em ácidos graxos e diestearato de glicerina.

- 1 TRI-SSS + H₂ → ACID-S + C₃₉H₇₆O₄
- 2 TRI-PPP + H₂ → ACID-P + C₃₅H₆₈O₄
- 3 TRI-MMM + H₂ → ACID-M + C₃₁H₆₀O₄
- 4 TRI-OOO + H₂ → ACID-O + C₃₉H₇₂O₄
- 5 TRI-LLL + H₂ → ACID-L + C₃₉H₆₈O₄
- 6 TRI-PSS + H₂ → ACID-P + C₃₉H₇₆O₄
- 7 TRI-OLL + H₂ → ACID-O + C₃₉H₆₈O₄
- 8 TRI-OOL + H₂ → ACID-L + C₃₉H₇₂O₄
- 9 TRI-POO + H₂ → ACID-P + C₃₉H₇₂O₄
- 10 TRI-POP + H₂ → ACID-O + C₃₅H₆₈O₄
- 11 TRI-OOS + H₂ → ACID-S + C₃₉H₇₂O₄
- 12 TRI-MMP + H₂ → ACID-P + C₃₁H₆₀O₄
- 13 TRI-PLL + H₂ → ACID-P + C₃₉H₆₈O₄
- 14 TRI-PPL + H₂ → ACID-L + C₃₅H₆₈O₄
- 15 TRI-PPS + H₂ → ACID-S + C₃₅H₆₈O₄
- 16 TRI-PSS + H₂ → ACID-P + C₃₉H₇₆O₄
- 17 TRI-PLO + H₂ → ACID-P + C₃₉H₇₀O₄
- 18 TRI-LOPO + H₂ → ACID-PO + C₃₉H₇₀O₄
- 19 TRI-OLNL + H₂ → ACID-LN + C₃₉H₇₀O₄
- 20 TRI-MPL + H₂ → ACID-M + C₃₇H₆₈O₄
- 21 TRI-PLNO + H₂ → ACID-LN + C₃₇H₇₀O₄
- 22 TRI-POS + H₂ → ACID-S + C₃₇H₇₀O₄

ANEXO 7 - Especificações das correntes principais após a execução da simulação do processo de desoxigenação

Tabela A7.1- Especificações das correntes principais do processo de desoxigenação do óleo de girassol

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
Temperatura (K)	300,0	249,6	249,6	249,6	249,6	30,0	300,0	249,6	249,6	300,0	300,0	249,6
Pressão (atm.)	40,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	40,0	1,0	1,0	35,0	35,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1071,7	853,9	155,4	7,2	2,4	3,5	3,5	52,9	906,8	1050,0	1050,0	162,6
	<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>											
ACID-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13H28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H32	55,1	55,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	55,1	0,0	0,0	0,0
C16H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H34	1,5	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0
C16H34O	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
C17H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17H32	134,5	134,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	134,5	0,0	0,0	0,0
C17H34	319,2	319,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	319,2	0,0	0,0	0,0
C17H36	328,0	328,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	328,0	0,0	0,0	0,0
C18H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H34	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0
C18H34O	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C18H36	4,5	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	0,0

Continua

Continuação tabela A7.1

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
C18H36	4,5	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	0,0
C18H36O	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
C18H38	8,7	8,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7	0,0	0,0	0,0
C18H38O	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
C28H56O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31H60O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H64O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H66O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H64O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H68O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H72O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO2	155,4	0,0	155,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	155,4
GLICEROL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	7,2	0,0	0,0	7,2	0,0	3,5	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2
H2O	2,4	0,0	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPANO	52,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	52,9	52,9	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	297,2	297,2	0,0
TRI-OLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	356,0	356,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	91,4	91,4	0,0
TRI-OOO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,1	44,1	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,6	32,6	0,0
TRI-PLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	107,1	107,1	0,0
TRI-PLO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	70,4	70,4	0,0
TRI-POO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	51,5	51,5	0,0

Tabela A7.2- Especificações das correntes principais do processo de desoxigenação do óleo de palma

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
Temperatura (K)	300,0	238,5	238,5	238,5	238,5	30,0	300,0	238,5	238,5	300,0	300,0	238,5
Pressão (atm.)	40,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	40,0	1,0	1,0	35,0	35,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1071,5	839,5	161,7	9,9	3,9	3,5	3,5	56,3	895,9	1050,0	1050,0	171,6
	<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>											
ACID-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13H28	17,3	17,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	0,0	0,0	0,0
C14H30	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C14H30O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H32	403,8	403,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	403,8	0,0	0,0	0,0
C16H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H34	6,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0
C16H34O	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0
C17H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17H32	34,1	34,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,1	0,0	0,0	0,0
C17H34	30,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,0	0,0	0,0	0,0
C17H36	339,0	339,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	339,0	0,0	0,0	0,0
C18H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H34	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
C18H34O	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C18H36	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
C18H36O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A7.2

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
C18H38	7,8	7,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,8	0,0	0,0	0,0
C18H38O	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
C28H56O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31H60O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H76O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO2	161,7	0,0	161,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	161,7
GLICEROL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	9,9	0,0	0,0	9,9	0,0	3,5	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9
H2O	3,9	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OLEIC-AL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OLEIC-OL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OLEIC-ST	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPANO	56,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,3	56,3	0,0	0,0	0,0
TRI-MMM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	4,4	0,0
TRI-MMP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,9	17,9	0,0
TRI-MPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,1	23,1	0,0
TRI-OOL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	6,1	0,0
TRI-OOO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,2	46,2	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,5	23,5	0,0
TRI-PLO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	101,6	101,6	0,0
TRI-POO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	244,2	244,2	0,0
TRI-POP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	311,0	311,0	0,0
TRI-POS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	51,5	51,5	0,0
TRI-PPL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	96,9	96,9	0,0
TRI-PPP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,9	57,9	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,1	11,1	0,0

Tabela A7.3- Especificações das correntes principais do processo de desoxigenação do óleo de soja

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
Temperatura (K)	300,0	246,0	246,0	246,0	246,0	30,0	300,0	246,0	246,0	300,0	300,0	246,0
Pressão (atm.)	40,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	40,0	1,0	1,0	35,0	35,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1071,1	852,0	156,0	7,7	2,3	3,5	3,5	53,1	905,1	1050,0	1050,0	163,7
	<i>Vazão mássica dos componentes (kg/h)</i>											
ACID-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13H28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H32	101,9	101,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	101,9	0,0	0,0	0,0
C16H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H34	2,1	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0
C16H34O	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
C17H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17H32	58,8	58,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	58,8	0,0	0,0	0,0
C17H34	281,8	281,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	281,8	0,0	0,0	0,0
C17H36	392,9	392,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	392,9	0,0	0,0	0,0
C18H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H34	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
C18H34O	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C18H36	3,7	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	0,0	0,0	0,0
C18H36O	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
C18H38	9,3	9,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,3	0,0	0,0	0,0

continua

Continuação tabela A7.3

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
C18H38O	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
C28H56O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31H60O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H64O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H66O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H64O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H68O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H72O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C37H70O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H64O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H70O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H72O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H76O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO2	156,0	0,0	156,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	156,0
GLICEROL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	7,7	0,0	0,0	7,7	0,0	3,5	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7
H2O	2,3	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPANO	53,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	53,1	53,1	0,0	0,0	0,0
TRI-LLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,6	117,6	0,0
TRI-LLN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,4	11,4	0,0
TRI-OLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	204,9	204,9	0,0
TRI-OLNL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,3	13,3	0,0
TRI-OOL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	163,9	163,9	0,0
TRI-OOO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	124,4	124,4	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,2	17,2	0,0

Tabela A7.4- Especificações das correntes principais do processo de desoxigenação do óleo de macaúba

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
Temperatura (K)	300,0	242,2	242,2	242,2	242,2	30,0	300,0	242,2	242,2	300,0	300,0	242,2
Pressão (atm.)	40,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	40,0	1,0	1,0	35,0	35,0	1,0
Vazão mássica (kg/h)	1072,5	851,6	156,7	8,3	2,5	3,5	3,5	53,3	905,0	1050,0	1050,0	165,0
ACID-L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-LN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-PO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ACID-S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13H28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14H30O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15H32	155,6	155,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	155,6	0,0	0,0	0,0
C16H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16H34	3,4	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	0,0	0,0	0,0
C16H34O	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0
C17H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17H34	206,6	206,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	206,6	0,0	0,0	0,0
C17H36	471,7	471,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	471,7	0,0	0,0	0,0
C18H32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H32O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18H36	2,1	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0
C18H36O	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C18H38	11,3	11,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,3	0,0	0,0	0,0

Continua

Continuação tabela A7.4

	BAT-END	DIESEL	GAS-EFLU	H2-REC	H2O	HIDRO	HIDRO-AQ	LEVES	LIQUID-1	OLEO-AQ	OLEO-BAT	VAPOR-1
C18H38O	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
C28H56O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C31H60O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C32H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H60O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H64O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C36H68O2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C37H68O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C37H70O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H70O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H72O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C39H76O4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO2	156,7	0,0	156,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	156,7
GLICEROL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H2	8,3	0,0	0,0	8,3	0,0	3,5	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	8,3
H2O	2,5	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPANO	53,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	53,3	53,3	0,0	0,0	0,0
TRI-LOPO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	83,0	83,0	0,0
TRI-OLL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	21,0	0,0
TRI-OOL	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	143,9	143,9	0,0
TRI-OOO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	267,8	267,8	0,0
TRI-OOS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	41,0	0,0
TRI-PLNO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	41,0	0,0
TRI-PLO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	21,0	0,0
TRI-POO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	369,6	369,6	0,0
TRI-POP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,0	41,0	0,0
TRI-PPS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	21,0	0,0