EVELYN EDITH GUTIÉRREZ OPPE

**DESIDRATAÇÃO POR DESTILAÇÃO AZEOTROPICA DA GLICERINA
OBTIDA COMO SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

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

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientadora:
Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda**

**Co-orientador:
Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini**

São Paulo

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Gutiérrez Oppe, Evelyn Edith

Desidratação por destilação azeotrópica da glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel / E.E. Gutiérrez Oppe. -- São Paulo, 2008.

127 p.

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

1. Destilação azeotrópica 2. Fontes alternativas de energia 3. Glicerina 4. Biodiesel I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

*A Deus e a Virgem Maria por se manifestar sempre como luz na minha vida.
Aos meus pais Angel e Ruth e a meu irmão Edisson pelo amor incondicional.
À memória dos meus avozinhos Florêncio e Fortunata, por estarem sempre
presentes no meu coração, cujo exemplo de uma vida de amor, fé, fortaleza,
dignidade e humildade me deu força para triunfar nas adversidades e afinal realizar
este sonho.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Maria Elena Santos Taqueda pela excelente orientação, dedicação, paciência, apoio e confiança brindada durante a realização do trabalho. Muito obrigada pela grande experiência profissional e pessoal obtida, sem dúvida os anjos existem.

Ao Prof^o. Dr. Wilson Miguel Salvagnini pela orientação e apoio durante a realização do trabalho. Muito obrigada pela compreensão e a alegria compartilhada durante os dias de realização dos ensaios.

Ao meu amigo Eng. Roberto Nasser pela ajuda incondicional, confiança e carinho dado, o melhor presente de Deus.

Aos professores, colegas de pós-graduação e funcionários do Bloco 22, cuja ajuda direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

Aos amigos que trabalham na biblioteca de Engenharia Química, em especial a Sra. Maria Lucia Attar pela constante colaboração.

Ao Prof^o. Dr. Mauri Alves Palma pelo empréstimo no fornecimento do condutivímetro e de alguns reagentes, este apoio foi fundamental à realização do trabalho.

A Prof^a. Dra. Patrícia Matai pelas sugestões dadas no exame de qualificação e em cada consulta particular.

Ao laboratório Petrofluid, em especial a Denise Tavares, pelo apoio irrestrito na orientação e empréstimo de equipamentos e insumos durante a realização do trabalho.

Ao laboratório de Fenômenos de Transporte, em especial ao Prof. Dr. Jose Luis de Paiva pelo empréstimo e orientação no uso do reometro.

A empresa Biocapital, especialmente ao Eng. Ricardo Magalhães pela ajuda no fornecimento de glicerina bruta e algumas análises de laboratório.

A empresa Purolite, especialmente ao Engenheiro Nemias Junior pela ajuda prestada no fornecimento de resinas e a orientação dada no manuseio das mesmas.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade e pelo suporte oferecido para realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.

RESUMO

O trabalho visa substituir processos comercialmente usados na indústria para purificação da glicerina obtida a partir de biodiesel. A purificação da glicerina até grau técnico ou P.A. (99,5 % em massa) implica em um grande consumo de energia nos processos de evaporação e destilação, pela necessidade de altos vácuos. Como alternativa, a desidratação da glicerina pode ser realizada por destilação azeotrópica heterogênea usando baixas temperaturas e a pressão atmosférica. O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade técnica do processo de desidratação da glicerina por meio da destilação azeotrópica com tolueno e comparar o consumo de energia com os processos tradicionais. Para atingir o objetivo, avaliou-se a influência das variáveis de processo: vazão de alimentação de glicerina (g/s) (X_1 codificado), vazão de alimentação do vapor de tolueno (g/s) (X_2 codificado), concentração inicial de glicerina (% em massa) (X_3 codificado), temperatura de alimentação da glicerina ($^{\circ}\text{C}$) (X_4 codificado), na concentração final de glicerina. A construção do modelo foi feita a partir de um planejamento fatorial composto de segunda ordem, usando glicerina P.A. A concentração final foi estimada mediante o índice de refração e massa específica. Obteve-se o seguinte modelo:

$$\% \text{GLI} = 79,42 - 8,88X_1 + 4,72X_1^2 + 1,96X_2 + 13,18X_3 + 6,42X_1X_3 - 2,24X_2X_3$$

que mostrou que a temperatura de alimentação (X_4 codificada) não exerceu influência na concentração final de glicerina. Observou-se pelo modelo que é preferível utilizar valores máximos de X_2 e mínimos de X_1 . Com estes ensaios foi possível obter uma glicerina 99% pura, porém apresentava um ligeiro cheiro de tolueno, que foi eliminado mediante arraste com ar (stripping). Para verificar o modelo empregou-se glicerina bruta oriunda do biodiesel previamente tratada. O processo prévio consistiu de: acidificação, neutralização, salting out com isopropanol, evaporação do álcool e troca iônica. A glicerina obtida após o processo de troca iônica, aparentemente só água e glicerina com 38,6 % em massa, foi usada para a verificação do modelo. Obteve-se por destilação azeotrópica uma glicerina com 92 % em massa, quando o valor predito pelo modelo foi 99 %. Esta glicerina tratada apresentou um desvio do modelo devido a presença de resíduos de sabões, porém ficou demonstrado a possibilidade de desidratação de glicerina por este processo necessitando apenas de melhorias nas etapas de purificação até a troca iônica. Também, avaliou-se a eficiência da coluna comparando a separação dada pela coluna com a dada por um único estágio de equilíbrio nas mesmas condições de vazão e concentração, concluindo-se que era da ordem de 10 %. Finalmente, este processo consome cerca de 57,72 % de energia em relação aos processos de evaporação e destilação a vácuo tradicionalmente usados.

Palavras-chave: Destilação azeotrópica. Glicerina. Purificação de glicerina. Biodiesel.

ABSTRACT

This study aims to replace commercially processes used in industry for glycerine purification obtained from biodiesel. The purification of glycerine up to technical degree or PA (99.5% by weight) involves a large consumption of energy in the evaporation and distillation processes due to need operate at high vacuum. Alternatively, dehydration of glycerine can be achieved by heterogeneous azeotropic distillation using low temperature and atmospheric pressure. The objective of this work was to study the technical feasibility of the dehydration process of glycerine through azeotropic distillation with toluene and compare the energy consumption with traditional processes. To reach this objective, the influence of process variables: feed flow rate of glycerine (g/s) (X_1 coded), feed flow rate of steam toluene (g/s) (X_2 coded), initial concentration of glycerine (% by weight) (X_3 coded), the temperature of food glycerine ($^{\circ}\text{C}$) (X_4 coded) has been studied in the final concentration of glycerine. The empirical model was built through fitting of data obtained from a factorial second order design, using glycerine PA. The final concentration was estimated by refractive index and density. The fitted model was:

$$\% \text{GLI} = 79,42 - 8,88X_1 + 4,72X_1^2 + 1,96X_2 + 13,18X_3 + 6,42X_1X_3 - 2,24X_2X_3$$

The model appoints that the feed (inlet glycerine solution) temperature (X_4 coded) had no influence in the outlet concentration of glycerine. Moreover, it has been observed that is better to use maximum X_2 and minimum X_1 . From these tests were possible to obtain a glycerine 99% purely, but it had a light smell of toluene, which was removed by stripping with air. In order to verify the empirical model, it has been used raw glycerine from biodiesel production. This glycerine was previously treated following the steps: acidification, neutralization, salting out with isopropanol, evaporation of isopropanol and ion exchange. The obtained glycerine after the process of ion exchange, presented 38.6% in weight, apparently only glycerine in water, has been used to check the model. Content of glycerine by this distillation was 92% in weight, when the predict value by the model was 99%. The deviation from the model was due to the presence of soap residues, but it has been demonstrated the possibility of dehydration of glycerine by this process requiring only some improvements in purification steps up to the ion exchange. In addition, it has been estimated the column efficiency by comparison of the separation in both column and single stage at the same flow rate and concentration conditions, concluding that it was 10 %. Finally, this process consumes approximately 57.72% of energy in relation to the processes of evaporation and vacuum distillation traditionally used.

Keywords: Azeotropic distillation. Glycerine. Glycerine purification. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação da reação de transesterificação. Fonte: GERPEN, 2005.....	24
Figura 2.2	Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: KNOTHE, 2006.....	25
Figura 2.3	Reações no processo de produção de biodiesel. Fonte: KNOTHE et al., 2006.....	26
Figura 2.4	Cadeia produtiva do biodiesel. Fonte: MME, 2006.....	27
Figura 2.5	Estrutura química do glicerol e um típico triglicéride. Fonte: MANEELY, 2006.....	28
Figura 2.6	Esquema das operações de acidificação e neutralização. Fonte: SPITZ,1990.....	33
Figura 2.7	Esquema da concentração de licores de glicerol por evaporação. Fonte: BAILEY, 1996.....	34
Figura 2.8	Esquema dos processos de destilação e branqueamento segundo a tecnologia Lurgi.....	37
Figura 2.9	Esquema do processo de purificação da glicerina por troca iônica. Fonte: BAILEY, 1996.....	40
Figura 2.10	Esquema do processo de destilação (a) e estagio de equilíbrio (b). Fonte: HENLEY; SEADER, 1998.....	52
Figura 2.11	Eficiência de prato de Murphree em função da velocidade de vapor. Fonte: HUMPHEREY; KELLER, 1997.....	55
Figura 2.12	Equilíbrio L-V da mistura glicerina-água. Fonte: HENLEY; SEADER, 1998.....	57
Figura 2.13	Curvas de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias que formam azeótropos. Fonte: FAIR; STICHLMAIR, 1998.....	59
Figura 2.14	Esquema do comportamento das fases líquidas e fase vapor.....	60
Figura 2.15	Esquema do processo de desidratação do etanol por destilação azeótropica usando benzeno como solvente “arrastador”	61

Figura 2.16	Solubilidade do tolueno na água. Curva de comparação entre dados de: ($\triangle$) Valtz, ($P(\text{CH}_4)=0,5$ MPa), ($\circ$): Anderson e Prausnitz ($\square$), Gross e Saylor (x), Stephenson (+), Pierotti e Liabastre ($\diamond$), Chen e Wagner ($\blacksquare$), Jou e Mather. Fonte: Valtz; Coquelet; Richon;2006.....	62
Figura 2.17	Diagrama de fluxo de informações mostrando alguns dos possíveis caminhos que podem ser utilizados em estudos de superfície de resposta. Fonte: BOX et.al. 2005.....	64
Figura 3.1	Fotos de (a) glicerina bruta e (b) glicerina bruta sendo titulada com H_2SO_4 6N.....	66
Figura 3.2	Fotos de (a) separação da glicerina dos ácidos graxos e (b) ácidos graxos.....	66
Figura 3.3	Foto da glicerina sendo neutralizada.....	67
Figura 3.4	Seqüência de salt-outing (a) fases misturadas, (b) duas fases: fase leve – a glicerina e fase pesada - o sal, (c) o sal separada da glicerina.....	67
Figura 3.5	Foto do equipamento usado na destilação da glicerina para separação do álcool usado no salt-outing.....	68
Figura 3.6	Foto das colunas de troca aniônica e catiônica da esquerda para a direita.....	69
Figura 3.7	Esquema da aparelhagem utilizada na destilação azeotrópica da mistura glicerina-água montado no LSTM...	70
Figura 3.8	Foto dos acessórios (refervedor e reostato) da aparelhagem utilizada na destilação azeotrópica da mistura glicerina-água montado no LSTM.....	71
Figura 3.9	Fotos da coluna (a) coluna sem isolamento térmica, (b) coluna com isolamento térmica.....	71
Figura 3.10	Foto da estrutura do prato.....	72
Figura 3.11	Foto do condensador e separador de fases.....	72
Figura 3.12	Fotos de (a) bomba peristáltica usada para alimentação da glicerina e (b) mangueira de alimentação de glicerina no topo da coluna.....	73

Figura 3.13	Seqüência do processo de desidratação: (a) no prato misturam-se as três fases, (b) no fundo obtém-se a glicerina como produto e tolueno que volta para o refeedor, (c) no separador obtém-se água que é retirada e tolueno que constitui o refluxo.....	74
Figura 3.14	Gráfico da vazão de glicerina em função do tempo de volta do rotor da bomba.....	75
Figura 3.15	Gráfico da vazão de vapor de tolueno em função da voltagem do reostato.....	76
Figura 3.16	Esquema de um estágio de equilíbrio.....	79
Figura 3.17	Curvas das massas específicas de soluções aquosas de glicerina P.A. que ficou em contato com tolueno (ρ lida) e das massas específicas de soluções aquosas de glicerina P.A. encontradas na literatura (ρ lit).....	88
Figura 3.18	Curvas dos índices de refração de soluções aquosas de glicerina P.A. que ficou em contato com tolueno (n lido) e dos índices de refração de soluções aquosas de glicerina P.A. encontrados na literatura (n lit).....	90
Figura 3.19	Curvas dos índices de refração obtidos experimentalmente (n lido) e dos índices de refração da literatura (n literatura) para soluções aquosas entre 80 e 100 % de glicerol em massa.....	91
Figura 4.1	Porcentagem final obtida e os respectivos valores da porcentagem inicial para os testes preliminares feitos na aparelhagem descrita na Figura 3.7.....	93
Figura 4.2	Linhas de nível obtidas com o modelo da equação (4.1) fixando-se a vazão de alimentação de vapor de tolueno (X_2) e a temperatura (X_4) nas condições indicadas em cada uma delas.....	98
Figura 4.3	Foto das amostras de glicerina obtidas no processo de purificação. De esquerda à direita: glicerina bruta, glicerina neutralizada, glicerina salting out, glicerina separada de isopropanol, glicerina após troca iônica.....	103

Figura 4.4	Teor de glicerina para as amostras retiradas durante as diversas fases da destilação (% inicial: 38,6%, % final: 92,8 %).	104
Figura 4.5	Viscosidades de glicerina GD-4, glicerina P.A. e glicerina da literatura às mesmas concentrações.	106
Figura 4.6	Efeito da viscosidade sobre a eficiência da coluna com altura de vertedouro de 5 mm. Fonte: MAHIOUT; VOGELPOHL,1983.	107
Figura 4.7	Comparação de incremento na destilação em relação ao grau de pureza da glicerina: EP-1 (% i = 57,5; % f = 63,3), EP-2 (% i = 53,2, % f = 64,6), GD-2(% i = 57,4, % f = 75,7)	109
Figura 4.8	Efeito da viscosidade sobre a eficiência da coluna com altura de vertedouro de 40 mm. Fonte: MAHIOUT; VOGELPOHL,1983.	109
Figura 4.9	Foto de glicerina tratada e destilada por destilação azeotrópica.	110

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1	Propriedades físicas e químicas da glicerina. Fonte: KIRK; OTHMER, 1978.....
	29
Tabela 2.2	Reativos comumente usados na etapa de hidrólise e neutralização.....
	32
Tabela 2.3	Dados de concentrações obtidas em uma operação de evaporação de glicerol cotidiana.....
	34
Tabela 2.4	Consumo de energia na purificação de glicerina segundo a tecnologia Lurgi.....
	37
Tabela 2.5	Análise da glicerina diluída durante a passagem pelos estágios de tratamento por troca iônica. Fonte: MINER, 1953.....
	39
Tabela 2.6	Produção e consumo de glicerina refinada nos Estados Unidos e na Europa. Fonte: BONNARDEAUX, 2006.....
	42
Tabela 2.7	Previsão de preços da glicerina em USA e Europa para 2008. Fonte: BONNARDEAUX, 2006.....
	43
Tabela 2.8	Produtos obtidos a partir de Biodiesel. Fonte: NARESH; BRIAN, 2006.....
	46
Tabela 2.9	Capacidade instalada de produção de glicerina (t/ano). Fonte: ABIQUIM, 2007.....
	48
Tabela 2.10	Produção e vendas declaradas (t/ano). Fonte: ABIQUIM, 2007.....
	48
Tabela 2.11	Importação e exportação (t/ano e US\$-fob). Fonte: ABIQUIM, 2007.....
	48
Tabela 2.12	Variáveis que influem na eficiência de prato na destilação. Fonte: DANTAS, 1970.....
	54
Tabela 2.13	Dados de equilíbrio L-V da mistura glicerina-água. Fonte: HENLEY; SEADER;1998.....
	57
Tabela 3.1	Dados da vazão de glicerina.....
	75

Tabela 3.2	Dados da vazão de vapor de tolueno.....	76
Tabela 3.3	Codificação das variáveis originais.....	77
Tabela 3.4	Índice de refração da glicerina, que ficou em contato com tolueno, usada para preparação de soluções aquosas de glicerol entre 80 e 100 % em massa.....	91
Tabela 4.1	Dados de índice de refração (n) e concentração da glicerina (% massa).....	92
Tabela 4.2	Matriz do planejamento fatorial com 6 pontos centrais indicando os resultados obtidos para concentração final de glicerina.....	94
Tabela 4.3	Análise de variância do planejamento fatorial com ponto central.....	
Tabela 4.4	Matriz do planejamento fatorial completo com 6 pontos centrais e 8 pontos axiais indicando os resultados obtidos para concentração final de glicerina.....	95
Tabela 4.5	Parâmetros de regressão.....	96
Tabela 4.6	ANOVA da Regressão.....	96
Tabela 4.7	Comparação entre concentrações finais obtidas experimentalmente e as concentrações obtidas segundo o modelo.....	101
Tabela 4.8	Análise efetuada a glicerina purificada.....	101
Tabela 4.9	Características da glicerina em cada etapa durante o processo de purificação.....	103
Tabela 4.10	Estatística descritiva para os dados das quatro destilações cujos valores estão apresentados na Figura 4.3.....	105
Tabela 4.11	Comparação entre concentrações finais obtidas experimentalmente e as concentrações obtidas segundo o modelo.....	105
Tabela 4.12	Viscosidades (η) medidas a 10°C de soluções com glicerina P.A. e de glicerina destilada comparadas com η de glicerina da literatura a mesma temperatura.....	106
Tabela 4.14	Comparação entre glicerina obtida por destilação azeotrópica e glicerina P.A.....	110

Tabela 4.15	Consumo de serviços aprox. na purificação de glicerina, processo Lurgi.....	111
Tabela 4.16	Consumo de vapor e energia elétrica convertido a kg de vapor / kg de glicerina em cada etapa do processo de purificação da glicerina.....	111
Tabela 4.17	Peso molecular dos compostos.....	112
Tabela 4.18	Fração mássica e molar da glicerina em água.....	113
Tabela 4.19	Valores de pressões, frações e coeficientes estimados, obedecendo a restrição $y_{a1} - y_{A1} = 0$	114

LISTA DE SÍMBOLOS

η	viscosidade dinâmica (cP)
γ_a	coeficiente de fugacidade da água, na mistura água-glicerina.
γ_g	coeficiente de fugacidade da glicerina, na mistura água-glicerina.
% f	percentagem final
% i	percentagem inicial
ρ	massa específica (g/cm ³)
ξ	fração em mols de glicerina e água na corrente bifásica glicerina-tolueno.
A, B e C	constantes na equação de Antoine
A_{ag} e A_{ga}	constantes na equação de Margules
Coef.	coeficientes dos termos das variáveis
cp_a	calor específico da água (cal/mol °C)
cp_g	calor específico da glicerina (cal/mol. °C)
cp_t	calor específico do tolueno (cal/mol °K)
F	vazão de alimentação de glicerina que entra no prato 1 (gmol/s)
F	razão entre variâncias (variância do efeito/ variância do erro)
GL	graus de liberdade
Gli	concentração de glicerina (% em massa)
$Gli_{m\acute{a}x}$	concentração máxima de glicerina (% em massa)
$Gli_{m\acute{e}dio}$	concentração média de glicerina (% em massa)
$Gli_{m\acute{i}n}$	concentração mínima de glicerina (% em massa)
H_1	entalpia da vazão de água e tolueno que sai do prato 1 (cal/mol)
h_1	entalpia da corrente de saída da corrente bifásica líquida (cal/mol)
H_2	entalpia da alimentação de tolueno (cal/mol)
h_F	entalpia da alimentação de glicerina (cal/mol)
h_R	entalpia do refluxo de tolueno (cal/mol)
L	linear
L_1	corrente líquida de saída bifásica, de água-glicerina e tolueno, que sai do prato 1 (gmol/s)
MS	variância estimada (mean square)

n	índice de refração (adimensional)
p	a probabilidade que é tomada como risco de rejeitarmos a hipótese nula se ela fosse verdadeira
p_T	pressão total atmosférica (mm Hg)
p_{va}	pressão de vapor d'água (mm Hg)
p_{vg}	pressão de vapor da glicerina (mm Hg)
p_{vt}	pressão de vapor do tolueno (mm Hg)
Q	quadrático
R	refluxo de tolueno líquido (gmol/s)
R	coeficiente de determinação
$R_{adj.}$	coeficiente de determinação ajustado para os graus de liberdade do erro
SQ	soma de desvios quadráticos
t	"t" de student
T_1	temperatura de bolha no prato 1 (°C)
T_i	temperatura inicial de alimentação da glicerina (°C)
$T_{m\acute{a}x}$	temperatura máxima de alimentação da glicerina (°C)
$T_{m\acute{e}dia}$	temperatura média de alimentação da glicerina (°C)
$T_{m\acute{i}n}$	temperatura mínima de alimentação da glicerina (°C)
T_R	temperatura de referência (°C)
v/v	relação volume/volume
V_1	vazão de vapor de água e tolueno que sai do prato 1 (gmol/s)
V_2	vazão de alimentação de vapor de tolueno que entra no prato 1 (gmol/s)
$V_{2experimental}$	vazão de vapor de tolueno encontrado experimentalmente como a melhor condição (gmol/s)
V_g	vazão de glicerina alimentada (g/s)
$V_{g\ m\acute{a}ximo}$	vazão de glicerina máxima (g/s)
$V_{g\ m\acute{e}dio}$	vazão de glicerina média (g/s)
$V_{g\ m\acute{i}nimo}$	vazão de glicerina mínima (g/s)
V_t	vazão de tolueno alimentado (g/s)
$V_{t\ m\acute{a}ximo}$	vazão de tolueno máximo (g/s)
$V_{t\ m\acute{e}dio}$	vazão de tolueno médio (g/s)

$V_{t \text{ mínimo}}$	vazão de tolueno mínimo (g/s)
w/V	relação massa/volume
w/w	relação massa/massa
X_1	vazão de Alimentação da glicerina (codificada)
X_2	vazão de Alimentação de vapor de tolueno (codificada)
X_3	concentração inicial de glicerina (codificada)
X_4	temperatura de entrada da glicerina (codificada)
x_{a1}	fração molar líquida de água que sai do prato 1
x_{af}	fração molar líquida de água na alimentação
x_{g1}	fração molar líquida de glicerina que sai do prato 1
x_{gf}	fração molar líquida de glicerina na alimentação
x_{Rt}	fração molar líquida de tolueno que volta para a coluna
x_{t1}	fração molar líquida de tolueno que sai do prato 1
y_{a1}	fração molar de água no vapor que sai do prato 1
y_{t1}	fração molar de tolueno no vapor que sai do prato 1
y_{t2}	fração molar de vapor de tolueno entra no prato 1
λ_a	calor latente de vaporização de água (cal/mol)
λ_g	calor latente de vaporização de glicerina (cal/mol)
λ_t	calor latente de vaporização de tolueno (cal/mol)

SUMARIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

	Pág.
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.1 O biodiesel.....	23
2.1.1 Tecnologia do biodiesel.....	23
2.1.2 Biodiesel no Brasil.....	27
2.2 A glicerina.....	28
2.2.1 Propriedades físico-químicas.....	29
2.2.2 Glicerina obtida a partir da produção do biodiesel.....	29
2.2.3 Processo de purificação da glicerina bruta.....	31
2.2.3.1 Rendimento e perdas.....	40
2.2.4 Métodos alternativos para desidratação da glicerina.....	41
2.2.5 Mercado e aplicações da glicerina.....	42
2.3 Fundamentos do processo.....	48
2.3.1 Equilíbrio líquido – vapor.....	49
2.3.2 Destilação.....	51
2.3.3 Azeotropia.....	58
2.3.4 Destilação azeotrópica heterogênea.....	59
2.3.5 Escolha do solvente “arrastador”.....	61
2.4 Superfície de resposta e metodologia experimental.....	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 Fluidos de processo.....	65
3.1.1 Glicerina.....	65
3.1.2 Tolueno.....	65

3.2	Método de purificação da glicerina bruta.....	65
3.3	Descrição do equipamento.....	69
3.4	Procedimento e operação do equipamento.....	73
3.4.1	Procedimento.....	73
3.4.2.	Operação do equipamento.....	74
3.5.	Variáveis de processo e seus limites de operação.....	74
3.5.1	Estabelecimento da vazão de alimentação da glicerina.....	75
3.5.2	Estabelecimento da vazão de alimentação de vapor de tolueno..	75
3.5.3	Estabelecimento dos limites da porcentagem de alimentação da glicerina.....	76
3.5.4	Estabelecimento dos limites da temperatura de alimentação da glicerina.....	77
3.6	Metodologia de análise dos resultados.....	77
3.6.1	Avaliação da eficiência da coluna usada.....	78
3.7	Métodos de análise de pureza da glicerina.....	84
3.7.1	Método de análise de glicerina bruta.....	84
3.7.2	Método de análise da glicerina purificada.....	86
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.1	Ensaio exploratório com glicerina P.A.....	92
4.2	Construção do modelo empírico de destilação azeotrópica usando glicerina P.A.....	93
4.2.1	Planejamento fatorial com 6 pontos centrais.....	93
4.2.2	Planejamento fatorial composto.....	95
4.2.3	Análise e interpretação do planejamento fatorial composto.....	96
4.3	Ensaio com a solução de glicerina oriunda do biodiesel.....	99
4.3.1	Ensaio preliminares.....	99
4.3.2	Purificação da glicerina usada para validação do modelo.....	102
4.3.3	Verificação do modelo.....	104
4.4	Cálculo do consumo de energia no processo de desidratação da glicerina.....	110
4.5	Avaliação da eficiência da coluna utilizada.....	112
4.5.1	Cálculo da composição molar do sistema água-glicerina.....	112
4.5.2	Determinação da temperatura de bolha no prato da coluna (T_1)..	113

4.5.3	Cálculo da vazão de vapor de tolueno.....	115
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	117
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	118
	APENDICE A: Medidas da concentração final de glicerina como resposta do planejamento fatorial de segunda ordem.....	123
	APENDICE B: Cálculo das constantes de glicerina e água para a equação de Margules.....	126

1 INTRODUÇÃO

Ultimamente, os pesquisadores, as organizações e autoridades em geral têm se preocupado com o desenvolvimento sustentável no planeta, visto que, há praticamente um consenso de que o efeito estufa ocasionado pelo homem, poderá colocar em risco a vida no planeta. Um dos contribuintes deste efeito, é a exploração desmedida do homem nas reservas mundiais de petróleo.

Existem tratados que disciplinam as iniciativas para conter os efeitos do fenômeno de mudanças climáticas como a Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (1992) e o Protocolo de Quioto (1997). Como mecanismo de desenvolvimento limpo está o investimento em novas energias e tecnologias alternativas menos poluentes e menos carbono-intensivas, que garantam o desenvolvimento sustentável. As experiências com alternativas de combustíveis não são recentes, comprovando a preocupação dos agentes, mencionados anteriormente, com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas.

Atualmente, um dos biocombustíveis de importância é o biodiesel. Para o Brasil, dono da maior biodiversidade e com pesquisa avançada, o aumento do consumo desses combustíveis é uma grande oportunidade para impulsionar o crescimento econômico. No Brasil, segundo a lei 11.097/2005 (Lei do Biodiesel) a adição de 2% é obrigatória entre os anos 2008 a 2012, e 5 % a partir do ano 2013. Assim, a produção total de biodiesel até o ano 2010 será aproximadamente de 1,73 bilhões de litros/ano (Ministério de Minas e Energia -MME, 2007).

A cadeia produtiva do biodiesel gera alguns subprodutos tais como: glicerina, lecitina, farelo e a torta oleaginosa que são fatores determinantes para a viabilidade econômica da produção desse combustível. A glicerina bruta (glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais), gerada na obtenção de biodiesel se constitui em 10% da produção e destes 10%, 80% aproximadamente é glicerol (KNOTHE et al., 2006). Estima-se uma oferta de 138 milhões de litros/ano de glicerol no ano 2010 (MME, 2007). No entanto, até o ano 2006 a demanda da glicerina no Brasil foi de 11,12 milhões de litros/ano segundo a Associação da Indústria Química Brasileira-ABIQUIM (2007). Neste contexto, torna-se necessário que as indústrias empreguem mais a glicerina com o objetivo de superar a oferta da mesma.

A glicerina é um subproduto cuja venda como glicerina P.A. (99,5 % glicerol), até mesmo glicerina grau técnico (95% de glicerol), gera importantes ganhos para a indústria do biodiesel. Entre as etapas do processo de purificação da glicerina, a evaporação e a destilação, implicam em um grande consumo energético na geração de vácuo, já que, a temperaturas acima dos 204 °C ocorrem reações paralelas (BAILEY, 1996; YONG, 2001) que diminuem o teor da glicerina.

Em resumo, tomando como parâmetros principais o menor consumo de energia para um desenvolvimento sustentável, o aproveitamento dos subprodutos obtidos na produção de biodiesel e a redução dos custos na purificação da glicerina bruta, justifica-se a aplicação de novas tecnologias de processamento da glicerina.

A destilação azeotrópica foi apresentada como alternativa às etapas de desidratação da glicerina. Esta destilação explorou o comportamento azeotrópico para efetuar a separação. A destilação azeotrópica com imiscibilidade de fases líquida foi conduzida em colunas de pratos, pelo bom contato entre as fases líquidas e a fase vapor (PERRY, 1997).

O objetivo do trabalho foi estudar a viabilidade técnica do processo de desidratação da glicerina por meio da destilação azeotrópica com tolueno e fazer a comparação de consumo de energia com os processos tradicionais. Para atingir o objetivo geral, avalia-se a influência das variáveis de processo: alimentação de glicerina (g/s), alimentação do vapor de tolueno (g/s), temperatura de alimentação da glicerina (°C), concentração inicial de glicerina (% em massa), na concentração de saída de glicerina.

Para conseguir o objetivo proposto, foi feita uma revisão de literatura (Capítulo 2). Nesta revisão, aborda-se o biodiesel, a definição e propriedades físico-químicas da glicerina, descrição do processo de purificação da glicerina bruta, métodos alternativos para desidratação de glicerina, aplicações da glicerina, os fundamentos da destilação e a destilação azeotrópica, e descrição do método de superfície de resposta.

Os materiais e métodos são descritos no capítulo 3. Primeiramente, indicam-se os fluidos do processo principais, em seguida descreve-se o método usado para purificar glicerina bruta antes da destilação. Depois, uma breve descrição e procedimento de operação do equipamento utilizado para obtenção dos dados. Posteriormente, descreve-se a escolha das variáveis e seus limites, o planejamento dos ensaios realizados e a metodologia de análise de resultados.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos com glicerina P.A. para a obtenção do modelo empírico da destilação azeotrópica. Os resultados são analisados usando a metodologia da superfície de resposta. O modelo é verificado mediante a comparação entre a porcentagem final da glicerina bruta tratada e destilada no Laboratório de Separações Térmicas e Mecânica (LSTM) e a porcentagem calculada pelo modelo empírico. Avaliou-se a eficiência da coluna usada e calculou-se o consumo de vapor deste processo em comparação com o consumo de vapor dos processos tradicionais.

As conclusões e recomendações deste trabalho estão apresentadas no capítulo 5.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O biodiesel

Segundo a Lei Federal nº 11.097 (13 de janeiro de 2005) do Ministério de Minas e Energia - MME, o Biodiesel é um 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 combustível de origem fóssil.

2.1.1 Tecnologia do biodiesel

Em 1937, efetua-se a concessão da primeira patente a combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), a G. Chavanne, em Bruxelas (Bélgica). Em 1983, o Dr. Expedito Parente obtém a 1ª patente de biodiesel no Brasil (óleo de algodão), iniciando-se assim a euforia mundial pelo aperfeiçoamento da tecnologia de produção do biodiesel como alternativa ao diesel do petróleo (RATHMANN et al. , 2005).

O biodiesel é um biocombustível constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicéride com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente na porcentagem de 10% e 20%. A relação estequiométrica de óleo e metanol é de 3:1. Na prática, a relação deve ser de 6:1; faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. Os triglicérides são derivados de fontes renováveis, como o óleo vegetal, a gordura animal, o óleo residual de frituras, o esgoto doméstico, algas marinas e qualquer matéria que possa ter triglicérides (GERPEN, 2005).

Os catalisadores podem ser ácidos homogêneos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , RSO_3), ácidos heterogêneos (zeolitas, resinas sulfônicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2), básicos heterogêneos (MgO , CaO , $Na/NaOH/Al_2O_3$), básicos homogêneos (KOH , $NaOH$) ou enzimáticos (lipases: *Candida*, *penicillium*, *pseudomonas*); de todos eles, os catalisadores usados em escala comercial são os catalisadores homogêneos

básicos, já que a velocidade de reação é maior e permitem operar em condições moderadas (GARCÍA L.; GARCÍA C., 2006).

Geralmente, as indústrias realizam a transesterificação usando metanol e hidróxido de sódio como catalisador. A equação geral da reação química pode-se observar na Figura 2.1.

Figura 2.1 Representação da reação de transesterificação. Fonte: GERPEN, 2005.

Uma tecnologia alternativa à transesterificação do óleo é o craqueamento térmico, onde um reator trabalhando a altas temperaturas promove a quebra das moléculas e um catalisador remove os compostos oxigenados corrosivos (KNOTHE et al. ,2006). A matéria oleaginosa mais usada no Brasil é a soja, mas estão sendo pesquisadas outras matérias primas como dendê, girassol, mamona, pinhão manso, gergelim, macaúba entre outros cujo maior conteúdo de óleo entre outras propriedades ofereceria melhores rendimentos de Biodiesel (ESBERARD, 2007).

Grande parte da qualidade e da economia de produção do biodiesel depende da qualidade da matéria prima. Por exemplo, tratamentos posteriores serão requeridos se o óleo tiver uma acidez maior do que 1% ou outras impurezas. A temperatura e tempo de transesterificação do óleo dependerão da matéria oleaginosa, do álcool e do catalisador empregados, assim como da localização da usina de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção do biodiesel, considerando a utilização do processo de transesterificação:

Figura 2.2 Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel. Fonte: KNOTHE, 2006.

Além das duas fases, gera-se uma quantidade de sabões, água, traços de poliglicérides e ácidos graxos que ficam em ambas as fases, sendo predominantes na fase glicerina. Na Figura 2.3 apresentam-se as reações de transesterificação e as paralelas. Atualmente, existem pesquisas que tentam melhorar a qualidade dos catalisadores para reduzir a quantidade de impurezas tanto no Biodiesel quanto na glicerina bruta (BOURNAY et al, 2005; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005; ZADRA, 2005).

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS OU GORDURAS

REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS OU GORDURAS

REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Figura 2.3 Reações no processo de produção de biodiesel. Fonte: KNOTHE et al., 2006.

2.1.2 Biodiesel no Brasil

No Brasil, exploraram-se os óleos e gorduras para motores de combustão interna pela primeira vez na década de 1940. Depois, por causa do esgotamento do petróleo o governo brasileiro iniciou o programa PROALCOOL, o qual regulava o uso de etanol hidratado como combustível. Durante esta crise a produção de óleos vegetais com propósitos carburantes também foi promovida pela Comissão Nacional de Energia e ao mesmo tempo a transesterificação de alguns vegetais foi proposta como tecnologia alternativa. No entanto, depois da queda dos preços do petróleo no mercado internacional este programa foi abandonado em 1986.

No final do século vinte o governo federal recomeçou a discussão sobre o uso do biodiesel e muitos estudos foram feitos pela comissão interministerial em parceria com as universidades e centros de pesquisa. Em 2002, o programa PROBIODIESEL foi apresentado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia por Decreto Nº 702 do 30 de Outubro de 2002. Em 2005, pela lei 11.097/2005 (Lei do Biodiesel) estabeleceu-se a adição de 2% obrigatória entre os anos 2008 a 2012, e 5 % a partir do ano 2013. O uso do biodiesel traz principalmente benefícios financeiros e ambientais para o país, pela diminuição da importação de petróleo (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Segundo as normas da ANP, a mistura do biodiesel ao óleo diesel somente pode ocorrer junto a refinarias da Petrobrás, por conseguinte é vedada a comercialização do produtor do biodiesel diretamente ao revendedor. A Figura 2.4 apresenta o esquema da cadeia, à montante e jusante da produção do biodiesel.

Figura 2.4 Cadeia produtiva do biodiesel. Fonte: MME, 2006.

2.2 A glicerina

A glicerina é um líquido incolor e inodoro, viscoso, higroscópico, de sabor doce, não tóxico, biocompatível, sintetizado por plantas e animais, geralmente metabolizado a piruvato. Sua fórmula química é: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (KNOTHE et al. 2006).

A glicerina foi descoberta em 1779, por um químico Sueco, chamado Karl Wilhelm Scheele, cujo nome vem da adaptação da palavra grega "GLUKÚS" que significa doce. O termo "glicerol" aplica-se somente ao composto químico puro 1,2,3 propanotriol. O termo "glicerina" aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo >95% de glicerol, cujo máximo grau de pureza 99,5 % é chamado de glicerina P.A.

A glicerina é obtida naturalmente como subproduto das reações químicas de triglicérides (óleos ou gorduras) para obtenção de sabões, ácidos graxos ou ésteres. O teor de glicerina é alto, mas as subseqüentes operações de lavado diluem o glicerol aos valores típicos de: 10 a 15% de glicerol na saponificação, 12 a 18 % na recuperação da glicerina formada na hidrólise e 25 a 30% de glicerol: na transesterificação para produção de biodiesel, respectivamente. A glicerina sintética é obtida por cloração e hidrólise do propeno entre outras reações que envolvem hidrocarbonetos petroquímicos. A produção por saponificação predominou até que a síntese química, de subproduto do propileno avançasse em 1950. Atualmente a maior fonte de glicerina é o biodiesel (BAILEY; HUI, 1996). Na Figura 2.5 pode-se observar a estrutura do glicerol unida aos ácidos graxos.

Figura 2.5 Estrutura química do glicerol e um típico triglicéride. Fonte: MANEELY, 2006.

2.2.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físicas do glicerol estão listadas na Tabela 2.1. O glicerol é completamente solúvel em água e álcool, levemente solúvel em dietil éter, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos. O glicerol é raramente visto no estado cristalizado por sua tendência de superesfriamento e sua pronunciada depressão do ponto de congelamento, quando misturado com a água. O glicerol reage com ácidos orgânicos e inorgânicos formando ésteres, éteres, haletos, aminas, aldeídos e componentes insaturados como a acroleína. Como um álcool, o glicerol também tem a habilidade de formar sais como o gliceróxido de sódio. A presença dos radicais álcoois facilita a formação de polímeros e revestimentos como poliésteres, polieteres e resinas alquídicas (KIRK; OTHMER, 1978; MANEELY, 2006).

Tabela 2.1 Propriedades físicas e químicas da glicerina.

Ponto de fusão ° C	18	Pressão de vapor (Pa)	
Ponto de ebulição ° C		• a 50 °C	0,33
• a 0,53 KPa	14,9	• a 100 °C	526
• a 1,33 KPa	166,1	• a 150 °C	573
• a 13,33 KPa	222,4	• a 200 °C	6100
• a 101,3 KPa	290	Viscosidade a 20 °C, mPa.s	1499
Massa específica a 25/25 ° C (g/cm³)	1,2620	Calor de vaporização J/mol	
Tensão superficial a 25 °C (mN/m)	63,4	• a 55 °C	88,12
Ponto de fulgor		• a 195 °C	76,02
• Recipiente fechado	160 °C		
• Recipiente aberto (Cleveland)	177 °C		
• Recipiente fechado (Pensky-Martens)	199 °C		
• Ponto de ignição	204 °C		
Condutividade térmica (W/m.° K)	0,28	Calor de solução para uma diluição infinita kJ/mol	5,778
Índice de refração	1,474	Calor de formação kJ/mol	667,8

Fonte: KIRK; OTHMER, 1978.

2.2.2 Glicerina obtida a partir da produção do biodiesel

As impurezas presentes no glicerol bruto têm origem na qualidade da fonte dos triglicérides (óleos ou gorduras), estas impurezas podem ser: ácidos graxos, compostos resinosos e nitrogenados, corpos de cor, hidrocarbonetos e produtos

fermentados de graxa e glicerol assim como trimetilenoglicol, ácido láctico, ácido succínico, ácidos graxos oxidados de baixo peso molecular, aldeídos e cetonas (MINER, 1953).

Um estudo da acidez da gordura feito por Rayner apud Miner (1953), demonstra que, nas condições ambientais a acidez aumenta em seis meses de 15,2 % a 56,3 %, além da formação de 37,2 % de trimetileno glicol, composto difícil de eliminar e causa da cor amarela da glicerina, o que indica que as condições de armazenamento das fontes de triglicérides também contribui na qualidade da glicerina.

Adicionalmente, na reação de transesterificação dos triglicérides, como visto na Figura 2.3, ocorrem reações paralelas que geram sabões, água, di e mono glicerídeos entre outros que ficam principalmente na fase glicerina.

Entretanto, as recentes tendências do emprego de fontes diversas de triglicéridos como óleos, óleos de fritura reciclados ou gordura animal de baixa qualidade e/ou de alto teor de ácidos graxos livres na produção de biodiesel, resultam em uma glicerina bruta de qualidade inferior (KNOTHE et al., 2006).

Thompson e He (2006) na caracterização que fizeram para a glicerina bruta encontraram que, a quantidade de glicerol produzido a partir de óleos vegetais está na faixa de 8,8 e 12,3 g por 100 g de óleo utilizado, no entanto, o óleo residual produz 22 g de glicerina por 100 g de óleo. Os mesmos autores verificaram que a viscosidade do glicerol a 40 °C está entre 8,46 e 8,8 cSt para óleos vegetais. Esta viscosidade é maior na glicerina crua obtida a partir de óleo residual, 26,5 cSt, neste, cerca de 4,4 % dos ácidos graxos não reagem, produzindo sabões que tendem a formar emulsões, indicando que quanto mais viscosa menos pura é a glicerina. Já Maneely (2006) fez uma estimativa da composição da glicerina bruta que consiste basicamente de: glicerol (entre 40 e 90%), água (entre 8 e 50%), metanol (< 0,5 %), sais (entre 0 e 10%).

O processo de purificação desta glicerina bruta é muito importante, já que as especificações para glicerina P.A. normalmente limitam o conteúdo de cinza, ao valor mínimo, isto é, valores mínimos de resíduos de sais e minerais; substâncias orgânicas, outras que não o glicerol, as quais incluem ácidos graxos e ésteres; trimetileno glicol; água e açúcares (FARMACOPÉIA HOMEOPÁTICA BRASILEIRA, 2002). As mais importantes aplicações da glicerina grau P.A., tanto pura quanto seus derivados estão mencionadas no item 2.2.5.

2.2.3 Processo de purificação da glicerina bruta

As características da glicerina obtida a partir da transesterificação não são muito diferentes da que se obtém da saponificação (MINER, 1953). A purificação da glicerina obtida a partir da saponificação foi estudada desde 1823 pelo químico francês Michel Eugène Chevreul. Estas etapas de purificação incluem a remoção de impurezas orgânicas por acidificação e neutralização, concentração de licores de glicerol por evaporação e refino da glicerina ao grau desejado.

Etapa 1 - Remoção de impurezas orgânicas por acidificação e neutralização.

No processo de fabricação de sabão a remoção de impurezas é feita mediante um tratamento duplo com ácido e base, e muitos autores acrescentam ainda o coagulante. Três tanques de aço inoxidável são usados e equipados de agitadores e filtros a pressão:

Acidificação: No primeiro tanque a glicerina bruta é acidificada com HCl (mín. 0,30 % w/w) para remoção de ácidos graxos. O ácido deve ser adicionado devagar e com agitação até desaparecer a turbidez da glicerina. Uma camada translúcida de glicerina se forma abaixo da camada escura dos ácidos graxos, e logo o catalisador precipita-se no fundo em forma de sal de sódio. Uma temperatura recomendável para hidrólise é de 50 a 60 °C. A quantidade de ácido é determinada por titulação no laboratório, usando como indicador o alaranjado de metila, até pH de 4,5, o excesso de ácido pode causar a quebra de sabões. Logo adiciona-se um coagulante cuja função é formar sabões insolúveis, este pode ser uma solução de sulfato de alumínio ou cloreto férrico (entre 0,35 % e 0,5% w/w). Excesso de ácido poderia não precipitar, assim como a insuficiência de coagulante produz turbidez de difícil remoção nos processos posteriores. Segue-se a filtração dos ácidos graxos formados, a fração inicial geralmente volta para o processo e o restante é conduzido ao segundo tanque. Uma filtração efetiva garante a maior pureza da glicerina.

Neutralização: No segundo tanque, é adicionado uma solução de NaOH para regular o pH de 6,5 a 7,5 seguindo-se a remoção do coagulante. Excesso de alcalinidade provoca a polimerização durante a evaporação e a destilação. É importante fazer a amostragem para verificar a limpidez e pH da glicerina. O filtrado inicial volta ao primeiro tanque e o restante passa ao terceiro tanque de glicerina tratada.

Nesta etapa, a escolha dos reagentes depende de sua aplicação e custo, os mais usados estão apresentados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 Reagentes comumente usados na etapa de acidificação e neutralização.

FUNÇÃO	FORMULA	NOME
Acidificador	H ₂ SO ₄	Acido Sulfúrico
	HCl	Acido Clorídrico
	H ₃ PO ₄	Acido Fosfórico
Coagulante	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Sulfato de alumínio
	FeCl ₃ . 6H ₂ O	Cloreto Férrico
Neutralizador (Regulador da acidez e alcalinidade)	CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
	CaO	Oxido de Cálcio ou cal
	BaO	Oxido de Bário
	Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio ou cinza de soda
	NaOH	Hidróxido de Sódio

Fonte: Elaboração própria fundamentada na informação de Miner (1953) e Bailey; Hui (1996).

Esta etapa deve ser efetuada para obter uma máxima separação de ácidos graxos, caso contrário:

- Os ácidos graxos serão difíceis de separar durante a destilação, além dos monoglicerídeos, os quais têm ponto de ebulição próximo ao glicerol. A presença de ácido butírico, valérico, caproico dão um cheiro desagradável à glicerina e muito mais se são hidrolisados formando ácidos graxos livres;
- além disso, a presença de trimetileno glicol é difícil de separar da glicerina por destilação devido às características de pressão de vapor similar.

A Figura 2.6 apresenta um esquema das operações efetuadas na Etapa 1.

Figura 2.6 Esquema das operações de acidificação e neutralização. Fonte: SPITZ, 1990.

Etapa 2 - Concentração de licores de glicerol por evaporação:

Depois da primeira etapa, o filtrado é evaporado até 80 a 88 % (em massa) de glicerina, que é chamada de glicerina loira. A evaporação é efetuada em evaporadores de simples ou múltiplos efeitos, utilizando baixas pressões (46,7 mm Hg no 1° efeito e 18,67 mm Hg no 2° efeito) (MINER, 1953). Este processo consome uma grande quantidade de energia que depende da capacidade da planta e dos custos de energia.

Dois aspectos devem ser considerados: a quantidade de água a ser removida e o método de manuseio do sal durante o processo de concentração. O sal precisa ser continuamente removido mediante uma saída em forma cônica no fundo do evaporador para evitar incrustações no equipamento. A glicerina concentrada pode ser conduzida a uma centrifuga ou ser decantada, quando aparece uma camada fina de ácidos graxos e ésteres na superfície, que é retirada e conduzida para a hidrólise. O sal restante dissolvido na glicerina concentrada é sedimentado em tanques cônicos durante seis horas para separação. A eficiência da remoção do sal depende do tamanho do cristal. O sal recuperado deve ter 0,25% de glicerol no máximo, o controle é efetuado através da medida da espessura da torta. Nesta etapa, a glicerina pode ser vendida como glicerina loira (BAILEY; HUI, 1996).

A Tabela 2.3 e a Figura 2.7 apresentam uma descrição das concentrações obtidas na evaporação da glicerina e um esquema das operações efetuadas na Etapa 2, respectivamente:

Tabela 2.3 Dados de concentrações obtidos em uma operação de evaporação de glicerol cotidiana

Substancia	Composição da glicerina de entrada		Composição da glicerina de saída		Mudança
	Percentagem (%)	Massa (kg)	Percentagem (%)	Massa (kg)	
Glicerol	10	100	80	100	Nenhuma
Sal	11	110	9	14	96 kg de sal
Água	79	790	11	16	774 kg de água

Fonte: BAILEY; HUI, 1996.

Figura 2.7 Esquema da concentração de licores de glicerol por evaporação. Fonte: BAILEY; HUI, 1996.

Etapa 3 - Refino da glicerina por destilação e branqueamento

Existem dois processos industrialmente conhecidos: a destilação, que segue depois da Etapa 2; e a troca iônica, que segue depois da Etapa 1:

- Processo de Destilação

O estudo do desenho adequado dos fluxos e dos equipamentos para o processo de destilação da glicerina iniciou-se em 1855 por Wilson e Payne, seguido por F. J. O Farrel (1881), Van Ruymbeke (1894) e Garrigue (1904), desde então, muitas melhorias tem sido aplicadas. Atualmente, as tecnologias mais usadas são as de Lurgi e Feld & Hahn da Alemanha, Wurster & Sanger e Bayer dos Estados Unidos e Costruzioni Meccaniche Bernardini de Itália (BAILEY; HUI, 1996; MINER, 1953).

Este processo é usado para separar substâncias de alto ponto de ebulição e alto calor sensível, solúveis tanto na água quanto na glicerina. A glicerina precisa ser aquecida previamente até uma temperatura e uma pressão de vapor superiores à pressão parcial dos vapores de glicerol no destilador.

O processo de destilação opera sob os princípios de vaporização e condensação fracionadas. As pressões reinantes na coluna estão entre 5 e 10 mmHg e temperaturas próximas à 165 °C, obtidas pela combinação de vapor e alto vácuo. A injeção de vapor é usualmente desejável para agitar o conteúdo do destilador devido à alta viscosidade e ao elevado ponto de ebulição. A redução de pressão menor a 10 mmHg é ainda mais caro, já que requer uma grande quantidade de vapor e equipamentos de vácuo como ejetores para reduzir a pressão e produzir mais água evaporada.

Há três reações possíveis que podem reduzir a porcentagem de glicerol durante a destilação:

- formação de compostos nitrogenados voláteis por degradação térmica da matéria protéica que não foi removida na acidificação (Etapa 1) (BAILEY; HUI, 1996);
- polimerização do glicerol a altos pH (em excesso de NaOH e a temperaturas maiores a 200 °C) com formação de poliglicerol que se deposita no fundo das colunas (BAILEY; HUI, 1996; YONG, 2001);
- desidratação do glicerol a baixos pH com a formação de acroleína (204 °C) e formação de ésteres de glicerol (BAILEY; HUI, 1996; YONG, 2001);
- oxidação moderada do glicerol para formar uma mistura de gliceraldeído e dihidroxiacetona (BAILEY; HUI, 1996; YONG, 2001).

Um equipamento com um sistema de remoção constante dos sais dissolvidos, operando em ótimas condições para não polimerizar, garante a purificação da

glicerina. As unidades modernas acoplam o destilador a um separador e sistema de branqueamento com carbono ativado (BAILEY; HUI, 1996).

Depois da destilação os vapores passam por uma seqüência de condensadores, cada um dos quais opera a uma temperatura controlada. Segundo a tecnologia de Wurster e Sanger as temperaturas de saída do vapor são: 135 °C no 1º condensador, 93,3 °C no 2º condensador e 26,7 °C no 3º condensador. A glicerina P.A. é obtida no primeiro condensador e soluções de glicerina são obtidas nos condensadores subseqüentes. Cerca de 70% em massa do destilado total é recuperado no 1º condensador, 28% no 2º condensador e 2% no 3º condensador (MINER, 1953). Pode existir uma re-destilação, caso não atinja as especificações desejadas na primeira destilação.

Os resíduos carbonáceos, minerais, e cinzas sulfatadas (<0,01%) que se constituem nas impurezas não voláteis podem ser arrastados por vapores dos destiladores através do sistema de condensação.

Rendimentos maiores obtêm-se com um evaporador de superfície Scrapped, que opera a pressões de 3-4 mm de Hg (pressão absoluta), a vaporização é instantânea sem permitir a polimerização ou formação de ésteres e outros compostos indesejáveis (BAILEY; HUI, 1996).

Após a destilação é feita a desodorização e descoloração com carbono ativo, seguida de filtração e armazenagem. Suportes de carbono ativado (1-2%) e de filtro diatomito são adicionados ao glicerol em um tanque de branqueamento entre 74 e 79 °C, agitados por 1-2 h e então filtrados na temperatura, uma pequena quantidade de terra diatomita é usada como meio filtrante. É importante o controle da temperatura, já que temperaturas elevadas desenvolvem cor na glicerina e temperaturas inferiores impossibilitam a filtração. Para evitar perdas a torta é descarregada e adiciona-se uma quantidade de água, depois é filtrada e o líquido retorna a concentração por evaporação e destilação. (BAILEY; HUI, 1996; SPITZ, 1990).

O processo de destilação pode ser contínuo ou em batelada. A tecnologia Lurgi utiliza o processo contínuo, segundo ela, as perdas são mínimas, a qualidade da glicerina pode chegar a 99,8 % pura, mas o consumo de energia é elevado. Um esquema da destilação e branqueamento de glicerina apresenta-se na Figura 2.8 e a Tabela 2.4 apresenta os dados técnicos de consumo de energia por tonelada de glicerina produzida:

Figura 2.8 Esquema dos processos de destilação e branqueamento segundo a Tecnologia Lurgi

Tabela 2.4 Consumo de energia na purificação de glicerina segundo a tecnologia Lurgi

Consumo usual aprox. por tonelada de glicerina com 92-95% de glicerol		(1)	(2)	(3)	(4)
Vapor Saturado 4 – 13 bar	kg	600	800	2100	
Água de Resfriamento 20 °C, dt 6 °C	m3	–	90	130	5
Energia Elétrica	kW.h	15	12	30	8
Acido Clorídrico 35%,	kg	3–4			
Hidróxido de Sódio	kg	3–4		2–3	
Carbono Ativado	kg				1–3

Fonte: Catálogo de produtos oferecidos pela Lurgi "Fatty Acid Technology - Lurgi", 2006

(1) Planta de Pre-Purificação: 70 t/d com 36% de água na glicerina (prod. mín.: 50 t/d)

(2) Planta de Evaporação: 1,750 kg/h de água evaporada (produção mín.: 50 t/d)

(3) Planta de destilação da glicerina: 24 t/d de glicerol 95 % (produção mín.: 5 t/d)

(4) Planta de Branqueamento da glicerina: 24 t/d, (produção mín.: 5 t/d)

- Processo por troca iônica:

Este processo representa o melhor avanço na produção de glicerina de alta qualidade, o princípio é semelhante à desmineralização de água na qual as impurezas ionizadas são removidas por troca catiônica - aniônica em serie.

Em investimento de capital para instalação de equipamento de destilação ou troca iônica, a troca iônica oferece vantagens, mas o custo de operação é aproximadamente o mesmo. Entre os maiores custos estão os custos de amortização das resinas e os custos dos produtos químicos para regenerá-las. As resinas catiônicas são geralmente feitas de ácido fenol sulfônico com formaldeído.

São ativadas e regeneradas por um ácido diluído (sulfúrico ou clorídrico) que carrega a resina com o íon hidrogênio. Trabalham sobre o ciclo do hidrogênio, a reação de troca catiônica para remover cloreto de sódio pode ser expressa pela seguinte equação:

O sódio é trocado pelo íon hidrogênio sobre o grupo sulfônico da resina. Outros cátions assim como cálcio, magnésio, e ferro são similarmente removidos.

As resinas de troca aniônica comumente são feitas de aminas alifáticas e fenol com formaldeído. Tem uma alta capacidade de remover a coloração das soluções de glicerina. Trabalham com o ciclo da hidroxila, a reação de troca aniônica para remover o íon hidrogênio do ácido acético pode ser expressa pela seguinte equação:

A ativação e a regeneração da resina aniônica são feitas com solução de hidróxido de sódio.

Segundo Asher e Simpson (1955), a glicerina deve ser alimentada livre de turbidez e matérias coloidais, diluída a 30% (a temperatura ambiente) ou 40 % (a 80 °C) de glicerina em água para possibilitar a difusão, reduzir a viscosidade e abaixar a concentração de sais. Os fatores que influem no grau de eliminação dos sais são:

- variações no grau de arraste dos sais que depende da viscosidade das soluções de glicerina que causam um desigual fluxo dentro da coluna de troca iônica;
- soluções viscosas diminuem a velocidade de difusão que resulta em um grande volume de efluente contaminado;
- altas concentrações de glicerina diminuem a atividade dos grupos iônicos dos sais e dos ácidos sulfônicos.

Geralmente a troca iônica efetua-se em dois estágios de troca iônica (catiônica e aniônica) e uma resina mista, a qual é um sistema de passo múltiplo de um sistema contendo camadas de resinas aniônicas e catiônicas.

O equipamento deve ter válvulas, tubulações e dispositivos de controle de fluxo de glicerina, água e soluções regenerantes. Os materiais devem ser feitos de materiais anticorrosivos para resistir à ação dos ácidos e garantir a pureza do produto.

A maior vantagem do uso das resinas é que praticamente toda a glicerina é recuperada como P.A. Certas impurezas não ionizadas não são removidas por este processo, mas estão presentes em quantidades insignificantes. A solução purificada contendo só água e glicerina é evaporada para ser concentrada ao grau desejado.

A primeira planta comercial foi inaugurada em maio de 1951, projetada por Illinois Water Treatment Company de Rockford para Lever Brothers Company em Los Angeles, Califórnia. (MINER, 1953).

A Tabela 2.5 ilustra as características da solução de glicerina durante a passagem pelas resinas:

Tabela 2.5 Análise da glicerina diluída durante a passagem pelos estágios de tratamento por troca iônica.

Características	Glicerina diluída	Primeiro estágio		Segundo estágio		Resinas mistas
		catiônica forte	aniônica débil	catiônica forte	aniônica débil	
Massa Específica	1,06	1,054	1,049	1,0472	1,0455	1,0402
pH	9,55	0,72	8,69	1,31	8,10	7,02
Cor % do total de luz a 410 mμ	23	46	93	98	98	100
Cloretos % NaCl	1,57	1,56	0,095	0,094	0,003	0,0002
Alcalinidade total % CaCO ₃	0,19	0	0,01	0	0,0035	Traças
Sulfatos	Traças	Traças	0	0	0	0
Cálcio e Magnésio % CaCO ₃	0,01	0	0	0	0	0
Sódio, % NaCl	1,54	0,11	0,102	0,006	0,0055	Traças
Acidez						
Minerais ácidos, % como NaCl	0	1,30	0	0,094	0	0
Total ácidos	0	1,43	0	0,1	0	0
Resistência, ohms/cm ³					45000	1 200 000 Nota: Cinzas 0,0002%

Fonte: MINER, 1953.

Atualmente, resinas otimizadas estão disponíveis no mercado: Rohm & Haas produz Amberlita IR120 ou IRA 900 ou Duolita C20 como forte cátion; IRA 93SP ou Duolita A378 como anion fraco e as misturas de resinas C20MB e A101D como forte cátion-forte anion. Bayer da Alemanha produz resinas Lewatit S100, MP 64 e MP 500 para purificação de glicerina. Purolite dos Estados Unidos que produz resinas específicas

para biodiesel e para glicerina. A Figura 2.9 apresenta um esquema de uma típica unidade de troca iônica para purificação de glicerina seguida do processo de evaporação para concentração:

Figura 2.9 Esquema do processo de purificação da glicerina por troca iônica. Fonte: BAILEY; HUI, 1996.

2.2.3.1 Rendimento e Perdas:

O rendimento depende da matéria prima de origem, geralmente o rendimento na produção de sabões, hidrólise ou transesterificação é superior a 90 %.

Segundo Miner (1953) as perdas acontecem quando:

- a glicerina é armazenada diluída em condições anti-higiênicas e por longo período, ocorrem reações de fermentação que diminuem o teor de glicerina;
- a glicerina é conduzida de uma etapa para outra, mas estas perdas são da ordem de 1 a 3%, dependendo do controle nas operações. Por exemplo, perdas por esvaziamentos no carregamento das graxas para limpar os tanques, separação incompleta de ácidos graxos da glicerina, perdas no processo de filtração;
- ocorre afogamento na destilação, a remoção do sal é inadequada, há degradação da glicerina e a condensação é incompleta.

Portanto, a escolha do processo para refinar depende da qualidade da glicerina loira, do grau de pureza desejado e do equipamento disponível.

2.2.4 Métodos alternativos para desidratação da glicerina

Os gastos gerados na destilação ou na evaporação da glicerina pela utilização de vácuo, justificam um processo alternativo de retirada de água de glicerina, que leve a um menor consumo de energia. Entre os processos existentes podem-se citar:

- **Pervaporação usando membranas:** é uma técnica baseada na separação usando membrana, é proposto como alternativa ao processo de destilação a vácuo, usado normalmente para desidratação de misturas glicerol-água. Pelas características de separação das misturas glicerol-água são empregadas membranas seletivas de celofane. A taxa de permeação da água é controlada unicamente pela resistência da fase líquida na camada limite de transporte devido à viscosidade muito elevada do glicerol. Precisa-se de agitação para uma boa operação, as pressões utilizadas estão entre 4 e 7 mm Hg. Pode-se obter glicerol 99,9%, no entanto, a presença do sal na mistura de alimentação reduz significativamente a taxa de permeação (KEYA et al., 2000).
- **Concentração do glicerol misturado com ácidos graxos e água por extração com fluidos supercríticos:** A separação da glicerina é feita com CO₂ em condições supercríticas, a 323 °C e 20 MPa. Os ácidos palmítico, esteárico, oléico e água são solúveis em CO₂ supercrítico, a concentração atingida é de 94,7% de glicerol (SABIRZANOV et al., 2001), o custo desta tecnologia é elevado pelos equipamentos e condições requeridas.
- **Procedimento contínuo e aparelhagem para a desidratação de líquidos orgânicos:** Uma patente de 1924 pela Société Ricard Allenet & C. explica que os líquidos orgânicos podem ser desidratados com a adição de outro composto chamado de arrastador, colocou dois exemplos: a desidratação da glicerina e a de álcool propílico. Arrastadores recomendáveis podem ser: benzeno, tolueno, xileno, nafta, ésteres, derivados nitrados e derivados clorados. No caso da glicerina, o tolueno é colocado sobre os pratos da coluna e é aquecido até a temperatura de 120 °C. A glicerina é adicionada pelo topo da coluna e vapor de água e tolueno a 83,7 °C é condensado. O condensado separa-se em duas camadas, a primeira é a água e a segunda que é o arrastador, a segunda camada retorna ao destilador. A glicerina é separada no fundo da coluna e esfriada.

Uma desidratação técnica e economicamente viável da glicerina poderia ser a destilação azeotrópica por arraste de água com o uso de um solvente.

Com base nas informações apresentadas, justifica-se então o estudo da viabilidade técnica e econômica da desidratação da glicerina por destilação azeotrópica usando tolueno como arrastador. É possível que a desidratação da glicerina possa ser feita até mesmo a pressão atmosférica, reduzindo o gasto de energia para a geração de vácuo.

2.2.5 Mercado e aplicações da glicerina

Na última década, os preços da glicerina têm tido enormes variações devido ao aumento de oferta resultado do aumento da produção do biodiesel. O mercado será saturado por causa da utilização limitada da glicerina. Nos últimos cinco anos o consumo da glicerina aumentou cinco vezes, no entanto, o preço diminuiu até a metade. O aumento do uso foi devido à substituição dos produtos derivados do petróleo que são mais caros do que a glicerina obtida do biodiesel (BONNARDEAUX, 2006).

A Tabela 2.6 mostra a produção e consumo da glicerina refinada nos Estados Unidos e na Europa, os dois mais importantes produtores e consumidores no mundo.

Tabela 2.6 Produção e consumo de glicerina refinada nos Estados Unidos e na Europa

Ano	Glicerina refinada USA		Glicerina refinada Europa	
	Consumo t	Produção t	Consumo t	Produção t
1995	201880	168070	215000	-
1996	205800	162680	224000	-
1997	209720	175910	250000	230000
1998	198450	161210	239000	241000
1999	230790	176890	268000	267000
2000	263130	169050	296000	295000
2001	246960	171990	297000	280000
2002	240590	167090	300000	300000
2003	198940	152390	315000	325000
2004	190120	153370	320000	348000

Fonte: Bonnardeaux (2006).

O mercado da glicerina é conhecido por sua complexidade e imprevisibilidade, já que a glicerina é geralmente obtida como co-produto de produtos primários e depende da influência da demanda destes. O mercado da glicerina refinada é mais complexo que o da glicerina bruta, dado que a glicerina bruta tem um pequeno número de refinarias que a usam, enquanto que a glicerina refinada pode ser vendida a centenas de indústrias diferentes.

No 2001 o preço da glicerina refinada era 1000 EUR/t, em setembro de 2005 o preço foi de 450 EUR/ t, forçando o fechamento de algumas fábricas de ácidos graxos e refinarias de glicerina. A Tabela 2.7 mostra a projeção de preços para o ano 2008.

Tabela 2.7 Previsão de preços da glicerina em USA e Europa para 2008

País	Produto	Previsão de preços da glicerina em 2008
USA	99,5 % Kosher spot price	US 420 /t
	99,5% tallow-based spot price	US 320 /t
EUROPA	99,5 % Kosher spot price	EUR 550/t
	99,5% tallow-based spot price	EUR 500/t
	80 % glicerina crua	USD 200/t

Fonte: Bonnardeaux (2006).

Segundo Knothe et.al.(2006), as aplicações mais usuais da glicerina são:

- drogas: na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos;
- cosméticos: emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens;
- tabaco: é empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. O glicerol ajuda a reter a umidade, evitando assim que ele seque e influenciando o seu desempenho na queima;
- têxteis: pode ser usado como um agente que amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis, usado extensamente em lubrificar, em ajuste da torção e em operações em tecelagens;
- lubrificante: é recomendado para compressores de oxigênio, porque é mais resistente à oxidação do que óleos minerais. Na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, onde há contato com lubrificante é usado para substituir óleos;
- alimentos e bebidas: o glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e

carne, e ração animal seca. Como adoçante substituindo o sorbitol. Na coloração e aromatização de produtos, o glicerol age como solvente e sua viscosidade dá corpo e consistência ao produto. Os poligliceróis e os ésteres poliglicerídicos têm sido cada vez mais usados em alimentos, particularmente em gorduras e margarinas;

- g) materiais de embalagem e empacotamento: para tipos especiais de papel, tais como: papel laminado e papel impermeável, que precisam de plastificantes para ter flexibilidade e resistência; assim, o glicerol é completamente compatível com os materiais usados, é absorvido por eles e não cristaliza ou volatiliza rapidamente;
- h) polímeros uretânicos: um uso importante do glicerol se dá como bloco constitutivo na produção de polímeros uretânicos, seja como espuma uretânica flexível ou como espuma rígida de uretano;
- i) elétrica e eletrônicos: pode ser usado em manufatura de eletrólitos para condensar eletrolíticos, o qual é usado em luzes de rádios e néon, e em processos para eletrodeposição e tratamento de metais;
- j) papel e impressão: como plastificante e lubrificante na fabricação de papel; resinas alquídicas também é um componente importante de muitas tintas de impressão;
- k) no final dos anos 90, pelo menos uma companhia de produtos para consumidor formulou glicerina em detergentes líquidos para lavanderia como uma substituição parcial de propileno glicol;
- l) produtos fotográficos e adesivos usando as propriedades de plastificante;
- m) explosivos: para fazer nitroglicerina, usual explosivo em dinamite.

Segundo Bonnardeaux (2006), novas oportunidades de mercado podem ser encontradas na fabricação de:

- a) nutrição animal e humana: como carboidrato ajuda na produção de glicogênio um principal composto nas células animais e vegetais. As bebidas tônicas para atletas incluem a glicerina na formulação pela capacidade da glicerina de manter e restaurar a hidratação;
- b) a glicerina oriunda do processo de produção de Biodiesel pode ser usada na obtenção de propileno glicol e etileno glicol. O primeiro tem usos semelhantes ao da glicerina e o segundo é usado como refrigerante e anticongelante em motores

e na manufatura de filmes de poliéster e resinas para fabricação de garrafas de refrigerante. Originalmente o propileno glicol e o etileno glicol são produzidos a partir de propileno e do etileno, ambos oriundos de refinarias de petróleo, respectivamente;

- c) a empresa Virent Energy Systems Inc. está pesquisando a utilização da glicerina crua no processo de reformação catalítica em fase aquosa (APR) para produzir hidrogênio e dióxido de carbono. O hidrogênio serve como matéria prima na produção de células combustíveis de Próton (PEMFCs) ou de óxido sólido (SOFCs) que variam de 1 a 500 KW. O dióxido de carbono pode ser utilizado para produção de metanol, matéria prima importante para produção de biodiesel. As pesquisas desenvolvidas ainda estão a nível de laboratório e por enquanto usando soluções de glicerina de alta pureza;
- d) o Departamento de Agricultura e Alimentos de Austrália pesquisa a viabilidade de aplicar a glicerina bruta, durante a semeadura para o crescimento do trigo em solos arenosos. Estima-se que 5 milhões de hectares de solos são desta natureza na Austrália. Nestes solos as culturas são cada vez mais pobres por falta de absorção da água de irrigação. Isto leva ao desgaste do solo e descontrole de ervas daninhas. O solo, assim, tão pobre torna-se sujeito a erosão por ação da água repelida e do vento. A aplicação de glicerina bruta poderia ser uma opção para ajudar a umidificação do solo sem adicionar um custo significativo. O departamento de Agricultura e de Alimento WA está investigando o efeito da glicerina na germinação do trigo;
- e) pesquisadores do CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento PETROBRAS) desenvolveram uma forma de reaproveitar a glicerina, subproduto do processo de fabricação do biodiesel, na elaboração de um aditivo renovável para o diesel. O novo aditivo se enquadra nas diretrizes propostas pelo Comitê Tecnológico. Atualmente, a área de Abastecimento da Petrobras usa um aditivo importado metil terciobutil éter (MTBE) para adequar o diesel as especificações quanto ao número de cetano. A produção do aditivo renovável pode chegar a 15 mil toneladas por ano, aproveitando-se cerca de 70 % da glicerina produzida nas três plantas de biodiesel da Companhia, localizadas em Quixadá (CE), Candeias (BA) e Montes Claros (MG). A glicerina tem 52% em peso de oxigênio, em relação aos 18% de oxigênio no MTBE, portanto, a adição na gasolina de

glicerina seria de 4%, enquanto que, a de MTBE seria de 11% em massa (RENÉ; MENEZES; KOKITSU, 2007);

- f) pode-se obter também carbonato a partir de glicerina e úrea na presença de catalisador de óxido metálico sob condições brandas de temperatura (80 °C) e pressão atmosférica com uma conversão de 64% e seletividade de 92%. O carbonato de glicerina é um solvente não tóxico com aplicações nas indústrias de cosméticos e tintas como emulsificante. É um monômero no preparo de poliésteres, policarbonatos, intermediário químico no preparo de surfactantes, lubrificantes, glicerol (MOTA; CAJAÍBA; CALDEIRA, 2005).

Já Naresh e Brian (2006), apresenta uma tabela com o resumo das pesquisas de novas aplicações para obtenção de derivados de glicerina (Tabela 2.8):

Tabela 2.8 Produtos obtidos a partir de biodiesel.

Nome do Produto	Processo	Pesquisadores
1,3 - propanodiol	<ul style="list-style-type: none"> Fermentação Microbiana contínua e em batelada, principalmente usando microorganismos <i>Clostridium Butyricum</i> e <i>Klebsiella Pneumoniae</i>. As culturas são especificadas pelo nutriente, concentrações microbianas e de glicerol. Os parâmetros são temperatura, pH, tempo, agitação e velocidade. O objetivo é maximizar o rendimento e produtividade do propanediol 1.3. 	Himmi et al (1999) Papanikolaou e Aggelis (2003) Zeng (1997) Xiu et al. (2004) Menzel et al (1997) Wang et al (2001) Wang et al (2003)
Hidrogênio	<ul style="list-style-type: none"> Fermentação Microbiana contínua por <i>Enterobacter Aerogenes</i> HU-101; reformação catalítica operando a temperaturas moderadas e pressões; reformação do glicerol na fase gasosa empregando entre 8 a 10 catalisadores metálicos; reformação da fase aquosa sobre um catalisador de níquel; pirólise e gasificação do vapor do glicerol. 	Ito et al (2005) Madeira (2002) Hirai et al (2005) Huber et al. (2003) Valliyappan (2001)
Acido Succínico	<ul style="list-style-type: none"> Fermentação microbiana por <i>Anaerobiospirillum succiniciproducens</i>. 	Lee et al (2001)
1,2 propanodiol	<ul style="list-style-type: none"> Hidrogenólise a baixa pressão no reator multi-clave pressurizado com hidrogênio; hidrogenólise seletiva com catalisador de níquel numa autoclave com hidrogênio. 	Dasari et al. (2005) Perosa e Tundo (2005)

continua

continuação

Nome do Produto	Processo	Pesquisadores
Dihidroxiacetona	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação catalítica usando metais da platina; • oxidação seletiva do glicerol com catalisador de platina-bismuto; • fermentação microbiana por oxidação da bactéria gluconobacter em um processo semi-contínuo. 	Garcia et al. (1994) Kimura (2001) Bauer et.al.(2005)
Poliésteres	<ul style="list-style-type: none"> • Glicerol reage com catalisadores metálicos em presença de ácido cítrico; • policondensação do ácido oxálico e glicerol. 	Stumbe e Bruchmann (2004) Pramanick et al. (1988) Alksnis et al. (1976) Nagata et al. (1996)
Poligliceróis	<ul style="list-style-type: none"> • Eterificação seletiva dos poli gliceróis do glicerol. 	Clacens et al. (2002)
Polihidroxialcanoatos	<ul style="list-style-type: none"> • Fermentação hidrolisada da fase líquida por organismos osmofílicos 	Koller et al.(2005)

Fonte: NARESH; BRIAN, 2006.

No Brasil, a glicerina bruta obtida da separação do biodiesel, passa por evaporadores para retirada do álcool. Logo, dependendo da infra-estrutura da fábrica de biodiesel e do valor da produção a glicerina é destinada para uso como combustível junto à biomassa ou é purificada. Existem alguns produtores menores que utilizam a glicerina como umectante dos solos (informação verbal)¹.

As vendas internas de glicerina refinada no Brasil são destinadas à: cosméticos (65,1 %), farmacêuticos (10,9 %), tintas e vernizes (16,8 %), alimentícios (3,2 %), explosivos (1,1 %), plásticos (0,3), borrachas (0,2 %) e outras (2,4 %) (ABIQUIM, 2007). As principais empresas produtoras de glicerina no Brasil refinada são apresentadas na Tabela 2.9, pode-se observar também a produção e vendas declaradas, assim como a importação e exportação de glicerina nas Tabelas 2.10 e 2.11, respectivamente:

¹ Comentário proferido no 4º Congresso de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, Minas Gerais, 2007

Tabela 2.9 Capacidade instalada de produção de glicerina (t/ano)

Empresa	Localização	Capacidade instalada em 2005
Braido	SP	1200
Brasil Maraschin	RS	80
Campineira	SP	1500
Ceralit	SP	2000
Colgate Palmolive	SP	3617
Fontana	RS	6000
Memphis	RS	840
Miracema-Nuodex	SP	120
Sim Estearina	PR	500
Unilever	SP	16000
Ype	SP	N.D.
TOTAL		31857

Fonte: ABIQUIM, 2007

Tabela 2.10 Produção e vendas declaradas (t/ano)

Ano	Produção (2)	Vendas Internas (2)	Vendas Externas (2)
2002	12620,5	9612,2	4768,4
2003	14080,5	9116,7	6105
2004	12226,7	7607,2	5758
2005	12858,6	6369,5	4621
2006	14422,9	14039,8	0,0

Fonte: ABIQUIM, 2007 (2) Produção e vendas correspondem à soma das cifras declaradas por aquelas empresas que efetivamente responderam ao questionário da ABIQUIM.

Tabela 2.11 Importação e exportação (t/ano e US\$-fob)

Ano	t	Importação US\$1,000 fob	t	Exportação US\$1,000 fob
2002	48,7	42,5	1,7	1,9
2003	60,5	31,8	278,4	287,5
2004	963	437,4	0,5	4,1
2005	702,5	306,4	149,6	61,6
2006	101,8	89,2	69,2	25,9

Fonte: Sistema Alice (base maio/2007) ABIQUIM, 2007

2.3 Fundamentos do processo

Com o objetivo de explicar os conceitos usados no presente trabalho, apresenta-se as definições de equilíbrio líquido – vapor, destilação, azeotropia e destilação azeotrópica.

2.3.1 Equilíbrio líquido – vapor

A análise do equilíbrio de fases fundamenta-se na obra de J. Willard Gibbs, ele mostrou que o equilíbrio entre as fases exige a igualdade de todos os potenciais, incluindo não apenas P e T, mas também os potenciais químicos em cada fase: $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3$, onde μ = potencial químico; o índice inferior refere-se ao componente; o superior refere-se à fase.

Qualitativamente o potencial químico em termos das funções termodinâmicas exprime a tendência do componente abandonar a fase, ou estado químico, que está sendo analisado, ou seja, é uma medida da instabilidade do componente na fase. O potencial químico pode ser substituído pela fugacidade que tem diversas vantagens sobre o potencial químico, pois pode ser relacionada com facilidade a grandezas físicas mensuráveis. Então, no equilíbrio de fases tem-se: $f_i^1 = f_i^2 = f_i^3$, onde f é a fugacidade do componente i em diversas fases. Devido à estreita relação entre a fugacidade (f_i^0) e a pressão, é conveniente definir a taxa para substância pura como a eq. 2.1:

$$\phi = \frac{f_i}{P} \quad (2.1)$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade e f_i^0 é a fugacidade para a substância pura. Esse coeficiente corrige os efeitos de pressão.

Para gases puros e ideais, a fugacidade é igual à pressão parcial. Para um componente presente na mistura gasosa ideal, a equação da fração molar em função da pressão parcial fica como a lei de Dalton (eq. 2.2) aplicada para fase vapor:

$$p_i = y_i P_T \quad (2.2)$$

Onde p_i é a pressão parcial, y_i é a fração molar de vapor e P_T é a pressão total. O conceito de fugacidade foi estendido para misturas por Lewis e Randall e usado para formular a regra da solução ideal, para fase vapor eq. 2.3 e para fase líquida eq. 2.4:

$$f_{iV} = y_i f_{iV}^0 \quad (2.3)$$

$$f_{iL} = x_i f_{iL}^o \quad (2.4)$$

A solução de líquido ideal ocorre quando os diâmetros das moléculas são iguais, não existem interações químicas e as forças intermoleculares entre as moléculas afins, ou não, são iguais. Estas mesmas afirmações aplicam-se para a fase gasosa em baixas pressões em que as moléculas não estão muito próximas e por isso mistura de gases se aproxima da idealidade. Quando há dois ou mais componentes misturados na fase líquida em equilíbrio com a mistura de vapor, a pressão parcial de cada componente no vapor (p_i) é proporcional a sua fração molar na fase líquida (x_i). A constante de proporcionalidade é a pressão de vapor P_i^s da substância pura a uma determinada temperatura, e esta relação é chamada de Lei de Raoult e é dada pela eq. 2.5:

$$p_i = P_i^s \cdot x_i \quad (2.5)$$

Assim a fração do componente na fase vapor esta expressada pela eq. 2.6:

$$y_i = \left(\frac{P_i^s}{P_t} \right) x_i \quad (2.6)$$

Para mistura de gases não ideais, o coeficiente de fugacidade pode ser expresso em conjunto com a lei de Dalton com a eq. 2.7:

$$\phi_i = \frac{f_{iV}}{p_i} = \frac{y_i P_t}{p_i} \quad (2.7)$$

Para uma dada temperatura, a relação entre a fugacidade do componente na mistura e a fugacidade em uma dada condição padrão, é definida como atividade, a_i , (eq. 2.8).

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.8)$$

O grau de desvio da não idealidade dos componentes em misturas líquidas é medido pelo coeficiente de atividade e é dado pela eq. 2.9:

$$\gamma_i = \frac{a_{iL}}{x_i} \quad (2.9)$$

Assim, na fase líquida não ideal, o comportamento é descrito usando o coeficiente de atividade γ_i , conforme a eq. 2.10 a seguir:

$$p_i = \gamma_i P_i^s x_i \quad (2.10)$$

Substituindo os coeficientes de atividade e de fugacidade na correlação de Raoult, resulta a eq. 2.11:

$$\phi_i y_i P_t = \gamma_i P_i^s x_i \quad (2.11)$$

Para mistura de gases ideais, $\phi_i = 1,0$. A 1 atm, condição ambiente, a mistura dos gases pode-se considerar ideal.

Para estimar o valor do coeficiente em fase líquida, podem-se utilizar diversos modelos e equações empíricas como Wilson, Margules, Van Laar, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC (HENLEY; SEADER, 1998).

2.3.2 Destilação

Operação unitária usada para separar os compostos de uma solução líquida que depende da distribuição dos compostos entre uma fase vapor e uma fase líquida. O requisito básico para separar os compostos por destilação consiste em que, a composição do vapor seja diferente da composição do líquido com o qual está em equilíbrio, no ponto de ebulição deste último.

Existem duas modalidades de destilação, a saber: destilação diferencial (ou destilação simples) e a destilação fracionada.

A destilação simples consta apenas de uma etapa de vaporização e condensação. Utiliza-se: um refeedor, um condensador e um balão de recolhimento. O vapor gerado no reostato é imediatamente resfriado no condensador. O líquido condensado, chama-se de destilado, é armazenado no receptor.

A destilação fracionada usa como equipamento um refeedor, uma coluna de destilação, um condensador e um receptor. Aqui, a coluna é a peça-chave. A mistura a ser purificada é aquecida no refeedor, o vapor quente sobe pela coluna, vai se resfriando ao longo da mesma e acaba por condensar-se. Com a condensação, forma-se um líquido, que escorre para baixo pela coluna, em direção à fonte de calor. Vapores sobem continuamente pela coluna e acabam encontrando-se com o

líquido descendente; parte desse líquido rouba o calor do vapor ascendente e torna a vaporizar-se. Este ciclo de vaporização e condensação ocorre repetidas vezes ao longo de todo o comprimento da coluna. Os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação do fluido. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e maior é o grau de purificação do produto final (HENLEY; SEADER, 1998).

A Figura 2.10 apresenta um esquema de um processo típico de destilação (a) e de um estágio de equilíbrio (b).

Figura 2.10 Esquema do processo de destilação (a) e estágio de equilíbrio (b). Fonte: HENLEY; SEADER, 1998.

Uma das etapas básicas no projeto de uma coluna de destilação é a obtenção do número de pratos reais, o que requer o conhecimento da sua eficiência.

Eficiência

A eficiência é um fator que mede o desempenho da separação, permitindo a conversão do número de pratos ideais (estágios de equilíbrio) necessários à separação, em número de pratos reais. A eficiência é definida de diferentes maneiras, dependendo da forma de utilização:

- A eficiência global da coluna ou de uma seção da coluna permite a obtenção do número total de pratos reais da coluna ou da seção em questão. A eficiência

global (E_o) da coluna é o quociente entre o número de estágios ideais (NEI) e o número de estágios reais (NER).

$$E_o = \frac{NEI}{NER} \quad (2.12)$$

- a medida do desempenho de um prato isolado é dada pela eficiência de prato. Calculam-se as eficiências do estágio real e de um estágio ideal (ou de equilíbrio), respectivamente, onde as correntes de saída, líquida e de vapor, encontram-se em equilíbrio entre si. Para sistemas binários Murphree calcula a eficiência de prato:

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (2.13)$$

$$E_{ML} = \frac{x_n - x_{n+1}}{x_n^* - x_{n+1}} \quad (2.14)$$

em que E_{MV} e E_{ML} são a eficiência de Murphree na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

- define-se também a eficiência de ponto, como sendo a relação entre a variação efetiva da concentração e a que seria obtida na situação ideal num dado ponto do prato.

Segundo Song (1988), as principais dificuldades nos estudos sobre a eficiência são:

- a) quando o número de variáveis envolvidas é extremamente elevado e a sua interação muito complexa, os resultados provenientes de um dado estudo podem ser aplicados às condições específicas estudadas e não podem ser estendidas a outros casos;
- b) devido à complexidade do problema, ainda não está disponível um método generalizado de predição da eficiência com resultados satisfatórios e confiáveis;
- c) as informações e os dados sobre eficiência disponíveis na literatura ainda são relativamente escassos, principalmente, quanto a sistemas multicomponentes. Uma comparação de resultados experimentais com os da literatura é muitas vezes prejudicada pelas razões expressas no item a;
- d) as dificuldades na obtenção de dados experimentais são grandes, pois, ao se estudar uma dada variável, podem ocorrer interferências de outros parâmetros

que não são claramente evidenciados, distorcendo as interpretações causa-efeito;

- e) a extrapolação de escala não é simples e direta. Apesar das inúmeras publicações no estudo da eficiência, muito pouco impacto tem-se notado no projeto de colunas industriais, por causa da dificuldade de incorporar esses resultados à metodologia do projeto de colunas de grande porte;
- f) os valores de eficiência de prato, em geral, não são constantes ao longo da coluna;
- g) num sistema multicomponente, a eficiência relativa a cada componente assume, em geral, um valor distinto. Dependendo da necessidade, a análise do desempenho da coluna deve ser feita individualmente em relação a cada componente.

Os fatores que influem no valor da eficiência de prato apresentam-se na Tabela 2.12 (DANTAS, 1970):

Tabela 2.12 Variáveis que influem na eficiência de prato na destilação.

Variáveis dependentes do sistema e da composição	Variáveis de operação	Variáveis geométricas
<ul style="list-style-type: none"> • volatilidade relativa; • densidades do líquido e do vapor; • viscosidades do líquido e do vapor; • difusividade no líquido e no vapor; • tensão superficial. 	<ul style="list-style-type: none"> • vazões de líquido e vapor • temperatura; • pressão. 	<ul style="list-style-type: none"> • Espaçamento entre pratos; • altura do vertedor de saída; • comprimento do trajeto líquido; • largura média do trajeto líquido; • área de borbulhamento; • arranjo e dimensões dos borbulhadores.

Fonte: DANTAS, 1970.

No presente trabalho, a destilação foi feita usando as peças disponíveis no laboratório, visto que, o objetivo era demonstrar a viabilidade da destilação azeotrópica da glicerina. Portanto, apenas as variáveis de operação e as propriedades da mistura água-glicerina foram consideradas no estudo como variáveis significativas:

- Um aumento na tensão superficial do líquido provoca apenas ligeiro decréscimo na altura da espuma, misturas onde o componente mais volátil apresenta menor tensão superficial fornecem valores de eficiência de ponto maiores do que as misturas em que ocorre o contrário;

- o aumento da viscosidade do líquido diminui o transporte de massa, ou seja, a eficiência, devido ao aumento do diâmetro das bolhas formadas nos furos por causa do aumento da viscosidade. O efeito benéfico da viscosidade em retardar a velocidade de ascensão das bolhas não é suficiente para compensar o efeito do acréscimo da área interfacial (número de Schmidt);
- a composição do líquido influi quando as propriedades físicas da mistura variam bastante com a composição. A eficiência é menor nas regiões de baixa concentração do componente mais volátil e pode ser considerada constante na região de médias concentrações. A situação é menos definida em concentrações mais elevadas do mais volátil, mas há indicações de que pode diminuir perto do azeótropo;
- a velocidade de vapor pode influenciar diretamente, pela sua atuação na agitação do líquido no prato ou indiretamente pela sua influência sobre o arraste, sendo proporcional ao quadrado de velocidade. A eficiência pode ser quase independente da velocidade do vapor dentro de uma faixa razoável de velocidades, desde que o processo seja controlado pela fase gasosa. Quando a resistência da fase líquida começa a tornar-se importante, quer por causa do sistema destilado, quer pelo valor mais elevado da inclinação da curva de equilíbrio, esta independência desaparece. A Figura 2.11 ilustra a relação entre a eficiência e a velocidade do vapor:

- Dumping ou "Secando", quando o prato está seco, seja por falta de líquido ou excesso de gás, caracterizado pela passagem de gás pelos furos do prato.
- Weeping ou "Chorando", quando há excesso de líquido com relação à corrente de gás, com o líquido passando pelo furo do prato.
- 80% of Flooding é a capacidade do projeto, caracterizado pelo balanceamento correto das correntes, em que o gás borbulha na camada de líquido sobre o prato, que só flui para o prato seguinte pelo vertedouro.
- Entrainment ou "Arraste" em que o excesso de gás desfaz a película de líquido.
- Entrainment Flood ou "Arraste Excessivo", em que o líquido é jogado no prato acima.

Figura 2.11 Eficiência de prato de Murphree em função da velocidade de vapor. Fonte: HUMPHREY; KELLER, 1997.

- A pressão influencia indiretamente, através do seu efeito sobre as propriedades. Como as temperaturas dos pratos estão relacionadas com a composição e a pressão, a variação da pressão de operação acarreta uma mudança completa nas temperaturas dos pratos. Deste modo, as propriedades do líquido sofrem certa variação, por causa da mudança de temperatura. Mas, a pressão exerce influência direta sobre a inclinação da curva de equilíbrio, que se aproxima da diagonal quando a pressão aumenta e principalmente sobre a densidade do vapor, que é praticamente proporcional à pressão.

Determinação do tipo de destilação

Dependendo dos componentes da mistura que vai ser destilada, a destilação pode ser: azeotrópica, extrativa, reativa ou fracionada. Uma medida numérica empregada na determinação do tipo de destilação é a volatilidade relativa (α). Na prática, a destilação é economicamente viável até valores de volatilidade relativa 1,05 (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). A volatilidade para uma mistura de dois componentes é definida como:

$$\alpha = \frac{y_a/x_a}{y_b/x_b}$$

Em que y_a e y_b representam a composição da fase vapor dos compostos a e b, respectivamente. De outro lado, x_a e x_b representam a composição da fase líquida dos compostos a e b.

No caso da mistura água (a) - glicerina (b), as volatilidades são muito altas, como podem ser vistas na curva de equilíbrio do sistema glicerina - água a 760 mm Hg (HENLEY; SEADER, 1998), na Tabela 2.13 e na Figura 2.12. Nota-se que, quanto maior é a distância entre a linha de equilíbrio e a linha de 45°, maior será a diferença entre a composição da fase vapor y_a e a composição da fase líquida x_a , portanto, neste caso, a separação se dá com maior facilidade.

Tabela 2.13 Dados de equilíbrio L-V da mistura glicerina-água.

x_a	y_a	Temperatura °C	Volatilidade α
1,000	1,0000	100,0	-
0,953	0,9998	101,7	244,340
0,885	0,9996	104,6	326,006
0,773	0,999	109,8	325,811
0,561	0,998	122,0	433,957
0,474	0,998	128,8	553,299
0,362	0,997	140,4	675,510
0,308	0,996	148,2	622,728
0,266	0,994	158,6	457,140
0,176	0,990	175,2	455,576
0,095	0,980	207,0	479,296
0,049	0,934	244,5	274,512
0,025	0,831	282,5	191,496
0,000	0,000	290,0	-

Fonte: HENLEY; SEADER, 1998.

Figura 2.12 Equilíbrio L-V da mistura glicerina-água. Fonte: HENLEY; SEADER, 1998.

No entanto, como foi mencionado no item 2.2.3, a destilação da mistura água-glicerina se faz geralmente á vácuo, já que a 204°C inicia-se a polimerização e decomposição da glicerina. Os processos comerciais de separação da água da glicerina são feitos atualmente a pressões da ordem de 10 mm Hg (MINER, 1953).

Esse nível de pressão, em geral é obtido com a utilização de ejetores movidos a vapor de alta pressão e com grande consumo do mesmo. Um ejetor é um tipo simplificado de bomba o compressor de vácuo, o qual não tem pistão, válvulas, rotores ou outra parte em movimento. Consiste essencialmente de um injetor que descarrega um gás de alta velocidade através de uma câmara da sucção que está conectada ao equipamento a ser evacuado. O gás é arrastado pelo vapor e é carregado em um difusor venturi, de forma que, transforme a energia cinética em energia mecânica. Para 10 mm Hg, pressão requerida para destilar glicerina, usa-se um ejetor de três estágios (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Um processo alternativo com menor consumo de energia seria a destilação azeotrópica.

2.3.3 Azeotropia

Em determinadas condições, para algumas misturas, as composições do vapor e do líquido são iguais. Esta mistura é conhecida como azeótropo. Uma mistura de pontos de ebulição próximos tende a formar azeótropo quando as estruturas químicas dos componentes não são similares (FAIR; STICHLMAIR, 1998) A ocorrência de azeótropo é importante em termos práticos porque não se podem separar completamente os componentes através de uma destilação simples, a uma dada pressão. Um dos recursos muito empregados consiste em adicionar um agente “arrastador” na mistura a ser destilada de modo a formar um novo azeótropo heterogêneo com um dos componentes permitindo que o outro seja separado.

As misturas azeotrópicas podem ter um ponto de ebulição mínimo ou máximo. No azeótropo de mínimo, as espécies se repelem, já no azeótropo de máximo, as espécies se atraem.

No caso de se formar uma só fase líquida na condensação do azeótropo, a mistura é conhecida como um azeótropo homogêneo. Um azeótropo homogêneo pode apresentar um ponto de ebulição máximo ou mínimo .

Para alguns sistemas que apresentam um desvio muito intenso da lei de Raoult, pode ocorrer que, em certa faixa de composição, os líquidos formados do azeótropo tornam-se imiscíveis e acontece portanto, uma separação de fases: tem-se então o chamado azeótropo heterogêneo. Um azeótropo heterogêneo tem sempre um ponto de ebulição mínimo. Na Figura 2.13 apresenta-se diagramas de temperatura em função da composição com ponto de ebulição máximo e mínimo:

Figura 2.13 Curvas de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias que formam azeótropos. Fonte: FAIR; STICHLMAIR, 1998

2.3.4 Destilação azeotrópica heterogênea

É uma destilação fracionada baseada na exploração do comportamento azeotrópico para efetuar a separação. O agente formador do azeótropo específico é chamado de “arrastador”, que pode estar presente na mistura de separação ou é adicionado à mistura (KIRK; OTHMER, 1978).

Esta adição pode ser feita como uma corrente líquida ou corrente de vapor adicionado em um ponto da coluna de tal modo que seja possível interagir com os componentes da mistura a ser destilada. Através da destilação azeotrópica muitas separações difíceis têm sido conseguidas (HOFFMAN, 1964).

As técnicas de destilação azeotrópica são usadas, geralmente, na indústria química e petroquímica para a separação de compostos com ponto de ebulição próximos ou sistemas azeotrópicos para o qual a destilação é demasiadamente cara ou impossível. Uma das características desejadas da destilação azeotrópica é a formação de azeótropo em combinação com a imiscibilidade Líquido-Líquido (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Na maioria das vezes, a destilação azeotrópica com imiscibilidade de fases líquida é conduzida em colunas de pratos. A razão disso, baseia-se no fato que, para uma boa eficiência de separação é preciso um bom contato entre as fases líquida e vapor. Esse bom contato se traduz em uma grande área de contato obtida nos pratos, graças à grande agitação no líquido produzida pela corrente de vapor (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Essa é a razão pela qual a literatura recomenda a utilização de pratos quando coexistem duas fases líquidas distintas sobre o prato. No presente trabalho, o sistema glicerina-água-tolueno descreve em cada prato o comportamento mostrado na Figura 2.14.

Figura 2.14 Esquema do comportamento das fases líquidas e fase vapor.

Para entender esse fenômeno, toma-se como exemplo a obtenção do álcool anidro. A mistura azeotrópica etanol-água com 11% de água entra em ebulição a 78,16 °C. Com a adição de benzeno, há formação de azeótropo, constituído por água-etanol-benzeno, a mistura é mais volátil do que o etanol, daí sendo possível sua separação. Quando a mistura etanol-água-benzeno se condensa formam-se duas fases imiscíveis, a mais leve, benzeno-etanol e uma mais pesada etanol-água. Essa imiscibilidade favorece muito a separação (HOFFMAN, 1964; PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). O separador de fases é usualmente um decantador.

Há diversas possibilidades quanto ao destino das correntes líquidas separadas no decantador. A fase superior pode retornar à coluna de destilação como refluxo e a inferior é retirada como destilado, ou vice-versa, ou ainda, pode ocorrer de o refluxo (ou o destilado) ser constituído por parte da fase superior e parte da fase inferior. O

modo de operação escolhido depende dos objetivos do processo. A Figura 2.15 apresenta o processo de desidratação do etanol usando benzeno como “arrastador”, até conseguir etanol 100% aprox. em massa.

Figura 2.15 Esquema do processo de desidratação do etanol por destilação azeotrópica usando benzeno como “arrastador”.

2.3.5 Escolha do solvente “arrastador”

Para a escolha do solvente levam-se em conta critérios que satisfaçam o objetivo da separação por destilação azeotrópica:

- a escolha de um solvente cuja temperatura de ebulição esteja entre as temperaturas de ebulição da água e da glicerina, que forme azeótropo com ponto de ebulição inferior ao da água;
- o solvente deve ser insolúvel tanto na água quanto na glicerina;
- o solvente não deve reagir quimicamente com a glicerina;
- o solvente deve ser de baixo custo e de fácil obtenção ;
- o solvente não deve ser demasiadamente agressivo à saúde.

No caso da desidratação da glicerina, sabe-se que a glicerina é insolúvel em ácidos graxos, álcoois pesados e hidrocarbonetos, além de, solventes clorados, tal como o cloroformo (MINER, 1953).

Restaram apenas os hidrocarbonetos porque são compostos químicos insolúveis em água, além de serem quimicamente inertes. Entre os hidrocarbonetos, o tolueno foi

escolhido porque, além de não reagir com a glicerina, não forma azeótropo com ela (MINER,1953), mas forma azeótropo com a água com ponto de ebulição inferior ao desta última, 84°C (KIRK; OTHMER, 1978), além da separação de fases.

O tolueno é um solvente aromático de alta pureza, com ponto de ebulição compreendida entre 110,2°C e 111°C a 760 mm Hg. Uma de suas características principais é a rápida evaporação (baixo calor latente: 88 cal/g) combinada a um elevado poder de solvência.

Outra vantagem do tolueno é a sua mínima solubilidade na água. Os dados da Figura 2.16 ilustram como diversos autores estudaram a solubilidade do tolueno na água pura. Estes pontos aparecem um pouco dispersos, mas apresentam um mínimo de solubilidade do tolueno ao redor 300 °K (VALTZ; COQUELET; RICHON, 2006).

Figura 2.16 Solubilidade do Tolueno na Água. Curva de dados de: (Δ) Valtz, ($P(\text{CH}_4)=0,5$ MPa), ($\circ$): Anderson e Prausnitz ($\square$), Gross e Saylor (x), Stephenson (+), Pierotti e Liabastre ($\diamond$), Chen e Wagner ($\blacksquare$), Jou e Mather. Fonte: Valtz; Coquelet; Richon, 2006.

2.4 Superfície de resposta e metodologia experimental

Box et al., 2005 definem a metodologia da superfície de resposta como sendo um grupo de técnicas usadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes), medidas ou calculadas, em função de um número de variáveis de entrada (variáveis independentes).

Estas técnicas têm sido utilizadas para responder a vários tipos de questionamentos como, por exemplo:

1. Como uma determinada variável resposta é influenciada por um certo grupo de variáveis de entrada numa certa região de interesse?;
2. qual arranjo das variáveis de entrada dará uma resposta que satisfaça simultaneamente as especificações desejadas?;
3. que valores das variáveis de entrada maximizarão o rendimento (yield) de uma resposta específica, e qual é a superfície de resposta próxima a esta região de máximo?.

A representação gráfica da função resposta é conhecida como Superfície de Resposta, e tem sido utilizada com sucesso na otimização de diversos processos industriais. É também aplicada em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento.

A metodologia de superfície de resposta é uma seqüência de procedimentos. Os projetos experimentais para análise de superfície de resposta são usualmente baseados em delineamentos fatoriais em 2 níveis e suas composições, ou em 3 níveis. Delineamentos fatoriais em 2 níveis dão superfícies de primeira ordem (funções matemáticas de primeiro grau) e delineamentos fatoriais compostos ou em 3 níveis dão superfícies de segunda ordem (funções matemáticas de segundo grau). Geralmente, quando se está num ponto da superfície de resposta o qual está longe do ótimo, existe uma pequena curvatura no sistema e um modelo de primeira ordem será apropriado. O objetivo aqui é levar o pesquisador rápida e eficientemente aos arredores do ótimo assumindo que ele exista. Uma vez encontrada a região do ótimo, um modelo mais elaborado como uma superfície de resposta de segunda ordem deve ser empregada. É também objetivo desta metodologia determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar a região do fator no espaço na qual as especificações de operação são satisfeitas.

A facilidade de adaptação dos métodos de superfície de resposta está ilustrada na Figura 2.17. Esta figura mostra um fluxo formal de informações para uma investigação para achar e explorar um máximo (ou mínimo). Em alguns casos, o objetivo pode ser alterado durante a investigação (BOX et al, 2005).

Figura 2.17 Diagrama de fluxo de informações mostrando alguns dos possíveis caminhos que podem ser utilizados em estudos de superfície de resposta. Fonte: BOX et al, 2005.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM). Neste capítulo serão descritos os fluidos de processo, o método de purificação da glicerina, o equipamento utilizado, o procedimento de operação do equipamento, as variáveis de processo, a metodologia de análise dos resultados e os métodos de análise de pureza da glicerina.

3.1 Fluidos de processo

3.1.1 Glicerina

Para a obtenção do modelo do processo foram utilizadas soluções aquosas com glicerina P.A. (99,5 %) O grau de pureza da glicerina foi verificado mediante a medida do índice de refração (ASTM D1747-99). Este modelo foi verificado com glicerina bruta proveniente do processo de produção de biodiesel a partir de sebo bovino fornecida pela empresa Biocapital. A glicerina bruta necessitou de um tratamento preliminar antes da passagem pela coluna de destilação, já que a desidratação só é possível com a solução aquosa de glicerina livre de sais. O procedimento de purificação da glicerina é descrito no item 3.2.

3.1.2 Tolueno

O tolueno grau P.A. foi utilizado como solvente arrastador. O grau de pureza foi verificado mediante a determinação do ponto de ebulição do tolueno (107°C a 700 mm Hg), usando a norma ASTM D 1078 – 05.

3.2 Método de purificação da glicerina bruta

Com o intuito de minimizar as diferenças entre as amostras de glicerina bruta, todas as amostras foram fornecidas pela Biocapital. Depois de vários testes, definiu-se a rota que seria usada para purificar a glicerina bruta. Trataram-se lotes de 500 g de glicerina bruta com a seguinte metodologia:

- **Acidificação**

A glicerina bruta foi aquecida a 60°C para ser possível o seu manuseio, posto que, é sólida a temperatura ambiente. Depois, em um béquer pesaram-se 500 gramas da glicerina aquecida e titulou-se devagar com H_2SO_4 , 6N, até pH 4, utilizando duas gotas de alaranjado de metila como indicador. A operação foi realizada sob agitação e temperatura constante de 60 °C, isto para assegurar a reação completa e evitar a quebra de sabões. A Figura 3.1 apresenta as fotografias da glicerina bruta fornecida e o processo de acidificação respectivamente:

Figura 3.1 Fotos de (a) glicerina bruta e (b) glicerina bruta sendo titulada com H_2SO_4 6N

- **Separação**

O acidificado foi colocado em um funil de separação e esperaram-se duas horas para a decantação (Figura 3.2 (a)). A fase pesada, composta por glicerina, foi separada em um béquer e filtrada; a fase leve, composta por ácidos graxos, foi armazenada para ser re-utilizada em outras pesquisas (Figura 3.2 (b)).

Figura 3.2 Fotos de (a) separação da glicerina dos ácidos graxos e (b) ácidos graxos

- **Neutralização**

O filtrado foi neutralizado a temperatura ambiente com NaOH, 6 N, até pH entre 6.5 e 7.5, como indicador colocaram-se duas gotas de fenolftaleína (Figura 3.3). Depois, a glicerina é filtrada para a retenção de sabões e outras impurezas.

Figura 3.3 Foto da glicerina sendo neutralizada

- **Salt-Outing**

Uma operação subsequente ao processo de neutralização, que está sendo estudada no LSTM, é o salt-outing usando álcool como solvente extrator. O álcool cumpre a função de separar os sais e gorduras residuais presentes na glicerina. Para este processo, adicionou-se duas vezes o volume da glicerina e esperou-se decantar por 24 horas. Em seguida, filtrou-se a glicerina usando como meio filtrante terra diatomita. A Figura 3.4 apresenta as fotos do processo de salt-outing.

Figura 3.4 Seqüência de salt-outing (a) fases misturadas, (b) duas fases: fase leve – a glicerina e fase pesada - o sal, (c) o sal separada da glicerina

- **Evaporação**

Neste processo, considerou-se a eliminação do álcool, para se ter como sistema apenas a mistura glicerina-água. O fluido usado como banho de aquecimento foi a glicerina, a qual pode transferir calor sem ebulir (P.Eb.: 290°C). A pressão usada foi de 400 mm Hg e a temperatura de vapor de 78 °C, o produto condensado estava constituído principalmente por álcool e uma fração mínima de água. O processo foi realizado até recolher a quantidade de álcool inicialmente adicionada para o salt-outing. O equipamento usado nesta operação pode ser observar na Figura 3.5.

Figura 3.5 Foto do equipamento usado para separação do álcool adicionado no salt-outing.

- **Troca Iônica**

As resinas aniônica e catiônica foram fornecidas pela empresa PUROLITE, as quais foram submetidas a um tratamento prévio para serem utilizadas. Primeiramente, foram introduzidas em colunas, uma para cada tipo de resina, com uma altura mínima de 50 cm. Logo, as resinas aniônica e catiônica foram ativadas com ácido clorídrico (5 % w/w) e hidróxido de sódio (6 % w/w), respectivamente.

As resinas permitiram o refino da glicerina, retirando traços de impurezas. O grau de pureza da glicerina na saída foi controlado mediante a medida da condutividade que tinha que ser menor do que 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (~10 ppm de sais). Cada vez que a condutividade começava a aumentar, indicava que as resinas estavam carregadas e precisavam ser regeneradas mediante a adição de HCl e NaOH, respectivamente.

Para permitir uma boa difusão através das resinas a glicerina foi diluída com água desmineralizada a 35 % de glicerina em água. A solução de glicerina era alimentada pelo topo da coluna aniônica a uma vazão de 5 BV/h (cinco vezes o volume da

resina por hora), a glicerina que saía no fundo da coluna era bombeada à coluna catiônica à mesma vazão. O produto de fundo da coluna de troca catiônica era recolhido como glicerina refinada diluída, pronta para ser desidratada por destilação azeotrópica.

Água desmineralizada (10% v/v tratado) era alimentada pelo topo da coluna aniônica quando esgotava a alimentação de glicerina diluída, para arrastar a glicerina retida na coluna. Esta água era alimentada depois à coluna catiônica, o produto obtido no fundo misturava-se com a glicerina refinada. A Figura 3.6 apresenta uma foto do sistema de troca iônica montado no LSTM.

Figura 3.6 Foto das colunas de troca aniônica e catiônica da esquerda para a direita.

3.3 Descrição do Equipamento

Antes da montagem do equipamento foram realizados testes preliminares com o objetivo de observar a natureza do comportamento das fases líquidas tolueno-glicerina e da fase vapor tolueno:

- Destilação simples em um refulvador de 250 mL;
- evaporação em uma coluna com película descendente;
- destilação simples realizada em um balão de seis litros;
- destilação simples com agitação mecânica na fase líquida em um balão de 250 mL.

Observou-se que a taxa de retirada de água aumenta com um bom contato entre as

fases líquidas e a fase vapor. A destilação favorece este bom contato. Verificou-se também que a taxa de água retirada é quase dobrada em relação ao teste executado sem agitação.

Concluiu-se diante desses resultados que, o sistema mais indicado para a desidratação da glicerina com tolueno seria uma coluna de pratos funcionando como uma seção de esgotamento, isto é, glicerina com água alimentada pelo topo e vapor de tolueno introduzido pelo fundo da coluna

O equipamento em estudo foi montado em escala de bancada, construído em vidro refratário e está esquematizado na Figura 3.7, juntamente com seus acessórios. Consta essencialmente de:

Figura 3.7 Esquema da aparelhagem utilizada na destilação azeotrópica da mistura glicerina-água montado no LSTM.

a. Refervedor e reostato

O refervedor é constituído de um recipiente de vidro, cuja foto está apresentada na Figura 3.8 (a). Dispõe de uma entrada para a carga do tolueno, e outra peça de união na saída, que permite a passagem do vapor e o retorno de tolueno líquido (refluxo). O aquecimento é feito por meio de uma resistência elétrica cuja tensão

pode ser controlada através de um reostato (Fig. 3.8 (b)). O sistema elétrico pode fornecer uma potência de 0 a 2000 W.

(a)

(b)

Figura 3.8 Foto dos acessórios (refervedor e reostato) da aparelhagem utilizada na destilação azeotrópica da mistura glicerina-água montado no LSTM.

b. Coluna

A coluna de destilação vista na Figura 3.9 (a) de diâmetro interno 1,265 m e altura 5,05 cm é isolada termicamente com algodão e capa de alumínio (Figura 3.9 (b)), nesta isolamento, nos locais convenientes, foram deixadas aberturas para permitir a observação visual do funcionamento dos pratos.

(a)

(b)

Figura 3.9 Fotos da coluna (a) coluna sem isolamento térmica, (b) coluna com isolamento térmica.

A coluna é constituída de dez pratos de teflon perfurados, e vertedor do tipo circular.

As características do prato são:

- diâmetro: 4,7 cm;
- área total: 19.63 cm²;
- altura do vertedor: 0,5 cm;
- diâmetro dos furos: 0,1 cm;
- número de furos: 90.

Figura 3.10 Foto da estrutura do prato

c. Condensador de topo e separador de fases

O condensador está fixo verticalmente no topo da coluna, é aberto à atmosfera, sendo a abertura localizada após as espiras de condensação. Um termômetro colocado na saída do condensador registra a temperatura do vapor de topo. O condensador dispõe de um separador de fases, o qual permite a retirada do produto de topo. A Figura 3.11 apresenta a foto do condensador e do separador.

Figura 3.11 Foto do condensador e separador de fases.

d. Sistema de circulação da glicerina

A solução aquosa de glicerina é alimentada no topo da coluna por meio de uma bomba peristáltica, que permite o controle da vazão (Figuras 3.12 (a) e (b)). A saída da glicerina se dá pelo fundo da coluna.

Figura 3.12 Fotos de (a) bomba peristáltica usada para alimentação da glicerina e (b) mangueira de alimentação de glicerina no topo da coluna

e. Sistema de pré-aquecimento da solução de glicerina

O sistema de pré-aquecimento da glicerina consiste de uma resistência elétrica de 40 Ohms, cuja tensão pode ser controlada através de um reostato. A glicerina entra em contato direto com a resistência dentro do recipiente.

3.4 Procedimento e Operação do Equipamento

3.4.1 Procedimento

1. Colocar quatro litros de tolueno, no refervedor (Figura 3.7(a)), suficientes para cobrir a resistência elétrica;
2. ligar o sistema de aquecimento (Figura 3.7 (a));
3. estabelecer a voltagem adequada após o que, abre-se a válvula de água de condensação, esta é alimentada no topo do condensador (Figura 3.7 (c)) e é suprida pela rede publica a temperatura ambiente. A água que sai do condensador é descartada diretamente no esgoto;
4. esperar que o equipamento entre em estado estacionário, somente com tolueno. Com isso, ficam estáveis as condições operacionais, principalmente, a vazão de refluxo e a temperatura ao longo da coluna. Essa constatação é feita pela visualização da temperatura no topo do condensador (SALVAGNINI,1984). A operação leva de 60 a 90 minutos aproximadamente;

5. ligar a bomba de alimentação da glicerina crua (Figura 3.7 (d)) e dependendo do ensaio o aquecimento da glicerina é ligado também (Figura 3.7 (e));
6. aguardar que o equipamento atinja novamente o regime permanente, isso leva, aproximadamente, 10 min. As amostras do produto concentrado são retiradas do fundo da coluna (Figura 3.7 (b)), e são analisadas por meio da medida do índice de refração, lendo-se a seguir a concentração da glicerina na curva de calibração ou usando a equação da reta de calibração (item 3.7.2 (10)).

Após cada destilação era feita a retirada do cheiro do tolueno usando stripping com ar, este equipamento constava de um borbulhador de ar, com placa de vidro sinterizado no fundo e um dispersor, usava-se banho de aquecimento a 70 °C.

3.4.2. Operação do equipamento

O vapor de Tolueno sobe pela coluna e faz contato com a mistura líquido água-glicerina. O ponto de azeótropo da mistura água-tolueno-glicerina forma-se, aproximadamente, a 94 °C à pressão atmosférica. Finalmente, no produto de topo, obtém-se uma fase com dois líquidos imiscíveis: O Tolueno, que constitui o refluxo total da coluna; e a água que é retirada. No fundo obtém-se uma fase com dois líquidos imiscíveis: o tolueno, que volta para o refeedor, e a glicerina pura que é o produto de interesse. A Figura 3.13 ilustra o processo de desidratação seqüencialmente.

Figura 3.13 Seqüência do processo de desidratação: (a) no prato misturam-se as três fases, (b) no fundo obtém-se a glicerina como produto e tolueno que volta para o refeedor, (c) no separador obtém-se água que é retirada e tolueno que constitui o refluxo.

3.5. Variáveis de processo e seus limites de operação

Para o estabelecimento do modelo de destilação trabalhou-se com soluções de

glicerina P.A. Estudaram-se como variáveis: vazão de alimentação da glicerina (g/s), vazão de alimentação de vapor de tolueno (g/s), concentração inicial da glicerina (% em massa) e temperatura de alimentação da glicerina (°C).

3.5.1 Estabelecimento da vazão de alimentação da glicerina

Os limites das vazões de alimentação da glicerina foram estabelecidos tomando-se por base à resistência ao afogamento da coluna, operando conjuntamente com as vazões de vapor de tolueno máxima (120 V) e mínima (135 V). O controle da bomba peristáltica de alimentação da glicerina foi feito com base no tempo que o rotor demora em dar uma volta completa, sendo o tempo máximo de volta de 22 seg. e o tempo mínimo de 4 seg. A vazão foi medida coletando-se volumes fixos do fundo da coluna em um tempo determinado, na Tabela 3.1 e Figura 3.14 apresentam-se os dados das medidas efetuadas:

Tabela 3.1 Dados da Vazão de Glicerina

Tempo (s)	22	11	6	4	3 (*)
Vazão da glicerina com 135 V (g/s)	0,09	0,29	0,66	0,83	1,01
Vazão da glicerina com 120 V (g/s)	0,14	0,26	0,68	0,94	1,25
Vazão média de Glicerina (g/s)	0,12	0,28	0,67	0,89	1,13

(*) A coluna afoga

Figura 3.14 Gráfico da vazão de glicerina em função do tempo de volta do rotor da bomba

3.5.2 Estabelecimento da vazão de alimentação de vapor de tolueno

Com o objetivo de se estabelecer os limites de funcionamento da coluna, foram

feitas medidas da vazão de vapor de Tolueno com diferentes voltagens do reostato, como mostram a Tabela 3.2 e a Figura 3.15:

Tabela 3.2 Dados da Vazão de Vapor de Tolueno

Voltagem (V)	Vazão de vapor de tolueno (g/s)
100	0,26
110	0,35
120	0,56
130	0,78
140 (*)	1,48

(*) A coluna afoga

Figura 3.15 Gráfico da vazão de vapor de tolueno em função da voltagem do reostato

Até 110 V, o vapor de tolueno não atinge o condensador e a altura da espuma no prato não permite o contato entre as fases. Em 120 V a altura da espuma no prato permite um bom contato entre as fases, apresentando um comportamento turbulento. Esta espuma é a principal região de troca de massa, quanto mais alta essa camada, maior é a eficiência de prato, que depende da vazão de líquido e da vazão de vapor. A 135 V nota-se que a coluna começa a afogar. Portanto; a voltagem adequada está na faixa de 120 V a 135 V.

3.5.3 Estabelecimento dos limites da porcentagem de alimentação da glicerina

Fixou-se o limite inferior tomando como referência a concentração média de saída da glicerina após o processo de neutralização 50%, e como limite superior a concentração média da glicerina após o processo de evaporação 90%.

3.5.4 Estabelecimento dos limites da temperatura de alimentação da glicerina

Avaliou-se o efeito da temperatura de alimentação da glicerina no processo de transporte de massa da água da fase líquida água-glicerina à fase vapor tolueno-água. Fixaram-se como limites inferior e superior 30 °C e 90 °C, respectivamente.

3.6 Metodologia de análise dos resultados

Uma vez estabelecidos os limites de variação para as quatro variáveis, realizou-se um planejamento fatorial em 2 níveis com 6 pontos centrais. A codificação dos níveis de variação de cada variável processo está na Tabela 3.3. As variáveis codificadas estão representadas por X_i , com i variando de 1 a 4.

Tabela 3.3 Codificação das Variáveis Originais

X_1	Vazão de Alimentação da glicerina (g/s)	X_2	Vazão de alimentação Vapor de Tolueno (g/s)	X_3	Concentração inicial de glicerina (% em massa)	X_4	Temperatura de Entrada da Glicerina (°C)
-1	0,12	-1	0,56	-1	50	-1	30
0	0,51	0	0,83	0	70	0	60
1	0,89	1	1,11	1	90	1	90

A conversão da variável real para a codificada por ser feita pode ser feita por meio das seguintes relações lineares:

$$X_1 = \frac{V_g - V_{g\text{médio}}}{(V_{g\text{máx}} - V_{g\text{mín}}) / 2} \quad (3.1)$$

em que: V_g = vazão de alimentação da glicerina (g/s), $V_{g\text{ médio}} = 0,51$ (g/s), $V_{g\text{ máximo}} = 0,89$ (g/s), $V_{g\text{ mínimo}} = 0,12$ (g/s).

$$X_2 = \frac{V_t - V_{t\text{médio}}}{(V_{t\text{máx}} - V_{t\text{mín}}) / 2} \quad (3.2)$$

em que: $V_{t\text{ inicial}}$ = vazão de alimentação de tolueno (g/s), $V_{t\text{ médio}} = 0,83$ (g/s), $V_{t\text{ máximo}} = 1,11$ (g/s), $V_{t\text{ mínimo}} = 0,56$ (g/s).

$$X_3 = \frac{Gli - Gli_{médio}}{(Gli_{máx} - Gli_{mín})/2} \quad (3.3)$$

em que: Gli = % de glicerina alimentada, Gli_{médio}= 70 %, Gli_{máx}= 90 %, Gli_{mín}= 50 %.

$$X_4 = \frac{T_i - T_{média}}{(T_{máx} - T_{mín})/2} \quad (3.4)$$

em que: T_i = temperatura inicial da glicerina, T_{média}= 60 °C T_{máx}= 90 °C, T_{mín}= 30 °C.

A análise desse planejamento indicou a necessidade de composição do mesmo a um projeto de 2ª ordem com a adição de 8 pontos axiais, que permite a construção do modelo empírico pela metodologia da superfície de resposta. O planejamento total está apresentado na Tabela 4.4.

Com os dados obtidos por meio do planejamento composto foi realizada a regressão e sua análise, seguida da construção das superfícies de respostas e respectivas curvas de nível.

Compara-se a vazão de vapor empregada pela empresa Lurgi com a vazão de vapor de tolueno usada no trabalho, verificando a viabilidade da substituição da evaporação e destilação a alto vácuo pela destilação azeotrópica.

Avalia-se a eficiência da coluna usada mediante o cálculo da vazão de vapor de tolueno para um estágio de equilíbrio descrito no item 3.6.1. Este valor compara-se com a melhor vazão de tolueno obtida segundo a metodologia de superfície de resposta.

3.6.1 Avaliação da eficiência da coluna usada

O roteiro de cálculo considera um estágio de equilíbrio onde se encontram duas fases líquidas e uma fase vapor, a Figura 3.16 apresenta um esquema do estágio com as correntes de entrada e saída:

Figura 3.16 Esquema de um estágio de equilíbrio

em que a = água, g = glicerina e t = tolueno seja na fase líquida (x_i) ou na fase vapor (y_i); H para as entalpias na fase vapor; h para as entalpias na fase líquida; F é a alimentação da solução de glicerina; V_2 é a vazão de alimentação de vapor de tolueno; V_1 é o vapor que sai do prato (água e tolueno); L_1 é o líquido que sai do prato (água, glicerina e tolueno) e R é o refluxo de tolueno.

Consideram-se as seguintes hipóteses:

1. Assume-se para F o valor da melhor vazão de alimentação de glicerina encontrada segundo o método de superfície de resposta: 0,120 g/s ou 0,0013 mol/s;
2. considera-se uma alimentação de 80 % em massa de glicerina;
3. como a temperatura de alimentação da glicerina não causa efeito importante na destilação, a alimentação efetua-se a temperatura ambiente que pode ser considerada 25 °C ou 298 °K;
4. a fração molar de vapor que entra no prato 1 está constituída só por vapor, portanto $y_{t2}=1$ gmol;
5. ficou estabelecida 99 % como concentração final de glicerina;
6. ξ é a fração em mols de glicerina e água na corrente bifásica glicerina-tolueno. Como a concentração de glicerina foi considerada 99 %, então se assume que toda a glicerina alimentada é recuperada pura no fundo da coluna. Por outro lado,

todo o tolueno evaporado e condensado volta para a coluna, e por imiscibilidade de fases a fração de tolueno é 1, a equação 3.5 apresenta a expressão do título:

$$\xi = \frac{F \cdot x_g}{V_2} \quad (3.5)$$

7. o vapor que sai pelo prato 1 é constituído só por água e tolueno, já que a pressão de vapor da glicerina é tão baixa e portanto desprezível. Por outro lado, considera-se imiscibilidade de fases;
8. o refluxo do tolueno é total;
9. assume-se a temperatura de referência (T_R) igual a 25 °C.

Balanco de massa e energia no estagio de equilíbrio:

Efetuando o balanço de massa global no prato tem-se a eq. 3.6:

$$F + V_2 + R = L_1 + V_1 \quad (3.6)$$

Balanco por componente no prato:

$$\text{Para água:} \quad F \cdot x_{af} = V_1 \cdot y_{a1} + \xi \cdot L_1 \cdot x_{a1} \quad (3.7)$$

$$\text{Para glicerina:} \quad F \cdot x_{gf} = \xi \cdot L_1 \cdot x_{g1} \quad (3.8)$$

$$\text{Para o tolueno:} \quad R + V_2 = V_1 \cdot y_{t1} + (1 - \xi) \cdot L_1 \quad (3.9)$$

Desconhecidos: $R, \xi, L_1, V_2, V_1, y_{a1}, y_{t1}$

Balanco no condensador para tolueno:

$$R \cdot x_{RT} = V_1 \cdot y_{t1} \quad (3.10)$$

Efetuando o balanço de energia no prato temos a eq. 3.11:

$$F \cdot h_F + V_2 \cdot H_2 + R \cdot h_R = L_1 \cdot h_1 + V_1 \cdot H_1 \quad (3.11)$$

Considerando:

$$h_F = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot h_i \quad (3.12)$$

$$h_R = c_{p_{tL}} \cdot (T - T_R) \quad (3.13)$$

$$H_2 = c_{p_{tL}} \cdot (T - T_R) + \lambda_{tLV} \quad (3.14)$$

$$h_1 = \xi \cdot h_{aL} + (1 - \xi) \cdot h_{tL} \quad (3.15)$$

$$H_1 = y_{a1} \cdot H_{va} + y_{t1} \cdot H_{vt1} \quad (3.16)$$

T_R = Temperatura de referência 25°C

Conversão da composição mássica (x_i) em composição molar:

As massas moleculares M_i adotadas (PERRY; GREEN; MALONEY, 1973) são:

- Glicerina: $M_1 = 98.1$ g/mol
- Água: $M_2 = 18,1$ g/mol
- Tolueno: $M_3 = 98.2$ g/mol

A Eq. 3.17 mostra o procedimento de conversão:

$$\hat{x}_i = \frac{x_i / M_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{M_i} \right)} \quad (3.17)$$

Com base nas hipóteses feitas, as equações de equilíbrio líquido-vapor e os balanços de massa e energia encontra-se a vazão de vapor de tolueno necessário (V_2) para desidratar a glicerina, seguindo o procedimento:

a) Determinação da temperatura de bolha no prato da coluna (T_1):

Para o cálculo da temperatura T_1 , usou-se a estratégia de calcular as frações molares de vapor d'água na mistura água-tolueno e na mistura água-glicerina, as

duas frações deveriam ser iguais à mesma temperatura de prato. Para isto seguiu-se o presente roteiro:

1. estimou-se a temperatura T_1 no prato;
2. para a mistura água-tolueno, determinou-se a pressão de vapor de tolueno p_{vt} usando os valores da constante da equação de Antoine (KIRK; OTHMER, 1978), p_{vi} (neste caso p_{vt}) em mm Hg e T_b em °C são:
 $A = 6,16501$
 $B = 1036,056$
 $C = 28,097$
3. Substitui-se na equação de Antoine (eq. 3.18)

$$\log p_{vi} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T_b} \quad (3.18)$$

4. calculou-se y_{t1} e y_{a1} usando as equações 3.19 e 3.20:

$$y_{t1} = \frac{p_{vt}}{p_T} \quad (3.19)$$

$$y_{a1} = 1 - y_{t1} \quad (3.20)$$

em que $p_T = 700$ mmHg (pressão media em São Paulo)

5. para a mistura água-glicerina, determina-se o valor dos coeficientes de atividade γ_a e γ_g pelo método de Margules usando as Equações (3.21) e (3.22):

$$\ln \gamma_a = x_g^2 \cdot (A_{ag} + 2 \cdot (A_{ga} - A_{ag}) \cdot x_a) \quad (3.21)$$

$$\ln \gamma_g = x_a^2 \cdot (A_{ga} + 2 \cdot (A_{ag} - A_{ga}) \cdot x_g) \quad (3.22)$$

em que x_a e x_g são as frações molares no líquido de água e glicerina, respectivamente.

6. os valores das constantes da equação foram calculados iterativamente usando como dados as pressões de vapor e temperaturas de vapor a diferentes composições de glicerina em água. O procedimento de cálculo encontra-se no Apêndice B, os valores encontrados foram:

$$A_{ag} = -0.082$$

$$A_{ga} = -0,680$$

7. calcularam-se as pressões de vapor p_a e p_g usando a eq. 3.18, cujos valores das constantes são:

	A	B	C
Glicerina	8,07131	1730,63	233,426
Água	6,95087	1342,31	219,187

8. determinou-se a composição de equilíbrio y_{a1} usando a Equação (3.23)

$$y_{A1} = \frac{\gamma_a \cdot p_{va} \cdot x_{a1}}{p_T} \quad (3.23)$$

9. compararam-se os valores de y_{a1} e y_{A1} , se são iguais então a temperatura de bolha é a correta, caso contrário estima-se um novo valor de T_1 .

b) Determinação da vazão de vapor de tolueno V_2

Usando as equações de balanço de massa, calculam-se os seguintes valores:

$$\xi \cdot L_1 = \frac{F \cdot x_{gf}}{x_{g1}} \quad (3.24)$$

$$V_1 = \frac{F \cdot x_{af} - \xi \cdot L_1 \cdot x_{a1}}{y_{a1}} \quad (3.25)$$

$$R = V_1 \cdot y_{t1} \quad (3.26)$$

Igualando as equações de balanço de massa geral e balanço de energia encontra-se o valor de V_2 (eqs. 3.27 e 3.28)

$$R + V_2 - V_1 \cdot y_{t1} + \xi \cdot L_1 = L_1 \quad (3.27)$$

$$\frac{F \cdot h_f + V_2 H_2 + R \cdot h_R - V_1 \cdot H_1}{h_1} = L_1 \quad (3.28)$$

Comparam-se os valores de V_2 e $V_{2 \text{ experimental}}$, se $V_2 > V_{2 \text{ experimental}}$ significa que é preciso um número maior de pratos, se $V_2 \leq V_{2 \text{ experimental}}$ significa que em um só prato pode ocorrer a desidratação da glicerina.

3.7 Métodos de análise de pureza da glicerina

3.7.1 Método de análise de glicerina bruta

Foram realizados na amostra alguns procedimentos descritos a seguir:

1. Controle da aparência através da observação

Aparência visual: Líquido xaroposo, incolor, límpido, inodoro, de sabor adocicado.

Cor: Observaram-se 50 mL de glicerol em tubo de Nessler, contra fundo branco. A cor observada não devia ser mais intensa que aquela apresentada por solução aquosa padrão de cloreto férrico a 0,8% (w/V), observada em tubo igual ao empregado para a amostra em análise (FARMACOPEIA HOMEOPATICA BRASILEIRA - FHB-XV. 3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972).

2. Análise do índice de acidez

O índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres em uma gordura ou óleo. O índice pode ser expresso em unidade de massa (mg de hidróxido de potássio necessário à neutralização de ácidos graxos livres em 1 g de amostra) Conforme o método recomendado pela American Oil Chemists'Society AOCS: Cd 3a-63, pesaram-se 4 gramas de amostra em um béquer de 150 mL, adicionaram-se 80 mL de álcool isopropílico e aqueceu-se até a amostra estar completamente diluída. Colocaram-se 1 mL de fenolftaleína 1% e titula-se com hidróxido de sódio 0,5 N. Para o cálculo do índice de acidez:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{S * N * 56,1}{W} \quad (3.29)$$

Onde S é a quantidade em ml de NaOH usados para titular a amostra, N é a normalidade da solução de NaOH e W é a quantidade de amostra inicial de glicerina (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972).

3. Determinação da massa específica

O procedimento seguido foi da ASTM D891–95 (2004). O picnômetro lavado e seco foi pesado em uma balança analítica. Colocou-se água à temperatura de ensaio (20°C) e registrou-se a massa dele. A diferença entre os valores obtidos foi a massa da água. Esvaziou-se o conteúdo e lavou-se o picnômetro com água e álcool, deixou-se secar. Logo, colocou-se a amostra no mesmo picnômetro a 20°C, e mediu-se a massa. A diferença entre o valor obtido e a massa do picnômetro foi a massa da amostra. A razão entre a massa da amostra e a massa da água é a massa específica.

$$\rho = \frac{w_s}{w_a} \quad (3.30)$$

em que ρ é a massa específica, w_s é a massa da amostra e w_a é a massa da água.

4. Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

O procedimento é efetuado usando o pHmetro de marca QUIMIS modelo Q-400A, e seguindo a norma ASTM D 1293–99 (2005). Depois de fazer a calibração com as soluções tampão de pH 7 e 4 usou-se uma alíquota de 30 mL para medir o pH.

5. Determinação da condutividade elétrica

A determinação da quantidade de sais foi feita indiretamente através da medida de condutividade da amostra usando para isso um condutímetro MARTE MB-11. O procedimento seguido foi segundo a norma ASTM D1125-95 (2005).

Por outro lado, a determinação de glicerol, cloretos, sulfatos, metanol, MONG (matéria orgânica não glicerol), cinzas e água foi realizado pelo laboratório da Biocapital.

A estimação da quantidade de água nas amostras de glicerina obtidas da neutralização, salting-out, destilação de salting-out e troca iônica foi realizada através do método gravimétrico. Este método consiste em colocar amostras em placas petri, cada uma com 10 g, em uma estufa a 100°C por uma hora. Logo, estas amostras são retiradas da estufa e colocadas em um desecador até esfriar, finalmente a massa delas é medida em uma balança. A diferença encontrada entre a massa da amostra inicial e a final é a quantidade de água que estava presente na amostra (OHLWEILER, 1981).

3.7.2 Método de análise da glicerina purificada

1. Controle da aparência através da observação

Efetuuou-se seguindo o procedimento descrito em 3.7.1(1) da FHB-XV.3.3 (2003).

2. Determinação da presença de cloretos

A 10 mL de solução aquosa com 10% de glicerol, adicionou-se 5 gotas de solução aquosa de nitrato de prata a 1% (w/V). Agita-se e observa-se, a aparição de turbides significa a presença de cloretos (FHB-XV. 3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972). Além disso, os cloretos foram quantificados usando cromatografia de íons, realizado pelo laboratório Solutech.

3. Determinação de acroleína, glicose e substâncias amoniacaais

Misturaram-se 5 mL de glicerol com 5 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio a 10% (w/V). Aquece-se a 60 °C por 5 minutos. Não deve ser observada coloração amarela e nem desprendimento de amônia (FHB-XV. 3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972).

4. Determinação da presença de sulfatos

A uma alíquota de 10 mL de solução aquosa de glicerol a 10% (w/V), adicionou-se 3 gotas de solução aquosa de ácido clorídrico 10% (w/V) e 5 gotas de solução aquosa de cloreto de bário a 1% (w/V). Não deve ser observada precipitação ou turvação (FHB-XV. 3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972). Os sulfatos foram quantificados usando cromatografia de íons, realizado pelo laboratório Solutech.

5. Determinação de sacarose

A 4 ml de glicerol, adicionaram-se 6 ml de ácido sulfúrico 0,5 M, aqueceu-se por 1 minuto. Esfriou-se e neutraliza-se com solução de hidróxido de sódio 0,5 M. Adicionam-se 5 ml de reagente de Fehling. Aqueceu-se até a ebulição por 1 minuto. Não deve produzir precipitado vermelho tijolo. O reagente de Fehling foi feito dissolvendo 35,6 g de sulfato de cobre em quantidade suficiente de água purificada; completando o volume a 500 mL (FHB-XV.3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972).

6. Análise do índice de acidez

Misturaram-se 100 g de glicerina com 200 mL de água, a uma alíquota de 50 mL de solução e adicionou-se 0,5 mL de fenolftaleína. A solução deve ser incolor. Não mais que 0,2 mL de hidróxido de sódio 0,1 N são requeridos para mudar à cor rosa. Para o cálculo do índice de acidez empregou-se a eq. 3.24. (FHB-XV. 3.3, 2003; MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972).

7. Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

Foi feita conforme a norma ASTM D 1293–99 (2005).

8. Determinação de condutividade elétrica

Foi feita conforme a norma ASTM D1125-95 (2005).

9. Determinação da viscosidade (η)

A viscosidade foi medida usando o reômetro digital Brookfield modelo DV-III do laboratório de Fenômenos de Transporte, seguindo o procedimento indicado no manual Nro. M/91-210-F1094. O spindle utilizado foi o SC4-27, usando para isso um cilindro coaxial como recipiente com um volume de amostra de 9 mL. A rotação do spindle neste aparelho está entre 0 e 250 rpm, para a medida da viscosidade das amostras foi usada a rotação de 100 rpm, que era apropriado para obter torques acima de 10 % (valor mínimo de validade das viscosidades).

10. Determinação da massa específica (ρ)

A massa específica é feita seguindo o procedimento da ASTM D 891–95 (2004) descrito no item 3.7.1 de controle de glicerina bruta, tomando como temperatura de referencia 20 °C. A massa específica a 20°C deve ser 1,26105.

Para obter a curva de calibração, prepararam-se soluções aquosas com glicerina P.A. com um intervalo de 10 % em massa. A glicerina foi previamente colocada em contato com tolueno por um dia, e separada por decantação. Logo se fez a medida da massa específica das soluções e plotaram-se os dados de massa específica e porcentagem de glicerina (Figura 3.17). Na gráfica colocaram-se também os dados encontrados na literatura (MINER,1953).

Figura 3.17 Massas específicas de soluções aquosas de glicerina P.A. que ficou em contato com tolueno (ρ lida) e massas específicas de soluções aquosas de glicerina P.A. encontradas na literatura (ρ lit).

Para uma melhor aproximação optou-se por dividir o intervalo em duas equações de 0 a 50 % (Eq. 3.31) e de 50 a 100%. (Eq. 3.32)

$$\rho = 0,0023 \times g_{li} + 0,9986 \quad (3.31)$$

$$\rho = 0,0027 \times g_{li} + 0,9839 \quad (3.32)$$

10. Determinação do índice de refração (n)

A cromatografia de gases é um método de maior precisão, mas o problema dela é a pouca acessibilidade para a medida da concentração após cada experimento. Portanto, será utilizado só para os experimentos finais. Um método de maior acessibilidade que mede a concentração da glicerina é o índice de refração.

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e uma velocidade no interior da substância. Em substâncias isotrópicas, o índice de refração é característica constante em determinado comprimento de onda, temperatura e pressão. Por esta razão, este índice é útil não só para identificar a substância, como também, para detectar a presença de impurezas. É empregado para caracterizar principalmente gorduras, óleos graxos, ceras, açúcares e solventes orgânicos, bem como, para identificar certos fármacos. Determina-se o índice de refração em função da luz de sódio no comprimento de onda 589,3 nm (raia D) e à temperatura de $20 \pm 0,5$ °C. O método usado é segundo a ASTM D1747-99, a calibração faz-se com água destilada, cujo índice de refração é 1,3330 a 20°C. Convém verificar se há erro inicial, que deverá ser descontado da leitura.

Usou-se 0,5 mL de amostra, que devia cobrir toda a superfície do prisma, esperou-se cerca de 3 minutos até alcançar o equilíbrio com a temperatura do ensaio, 20°C. O índice de refração da glicerina 99% deve ser de 1,4746 (FARMACOPEIA HOMEOPATICA BRASILEIRA, 2002).

Para construir a curva de calibração do índice de refração em função da porcentagem de glicerina, obtiveram-se dados teóricos do índice de refração (n lit) (MINER, 1953). Preparou-se uma amostra de glicerina P.A. que ficou um dia em contato com tolueno, fazendo-se depois a separação mediante um decantador. Com a glicerina decantada (com traços de tolueno) foram feitas soluções nas

concentrações de 10 a 90 % (com um intervalo de variação de 10 %). Os resultados das medidas estão apresentados na Figura 3.18.

Figura 3.18 Índices de refração de soluções aquosas de glicerina P.A. que ficou em contato com tolueno (n lido) e índices de refração de soluções aquosas de glicerina P.A. encontrados na literatura (n lit).

A literatura (MINER, 1953) recomenda para o índice de refração a regressão linear para três equações, a saber: 0-44 (eq. 3.33), 45-79 (eq. 3.34), 80-100 (eq. 3.35):

$$n = 0,0013 \times gli + 1,3325 \quad (3.33)$$

$$n = 0,0016 \times gli + 1,3195 \quad (3.34)$$

$$n = 0,0015 \times gli + 1,3276 \quad (3.35)$$

Já que a glicerina refinada encontra-se no último intervalo (80-100) fez-se a calibração desta curva. A medida da massa específica pode ser influenciada pela quantidade de sais residuais (até 10 %). Entretanto, o índice de refração é mais preciso nestes casos, assim, para a faixa de concentração de 80-100% a equação para o índice de refração foi determinada experimentalmente. Os dados se apresentam na Tabela 3.4 e na Figura 3.19:

Tabela 3.4 Índice de refração da glicerina, que ficou em contato com tolueno, usada para preparação de soluções aquosas de glicerol entre 80 e 100% em massa.

% GLI	n
99,5	1,4722
98	1,4703
96	1,4673
94	1,4623
92	1,4601
90	1,4559
88	1,4553
86	1,4496
84	1,4484
82	1,4475
80	1,4427

Figura 3.19 Índices de refração obtidos experimentalmente (n lido) e índices de refração da literatura (n literatura) para soluções aquosas entre 80 e 100 % de glicerol em massa.

A equação resultante da:

$$n = 0,0015 \times gli + 1,3228 \quad (3.36)$$

As equações (3.33), (3.34) e (3.36) obtidas foram utilizadas para a obtenção das porcentagens tanto iniciais quanto finais da glicerina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaios exploratórios com glicerina P.A.

Realizaram-se alguns testes em caráter exploratório, no equipamento descrito na Figura 3.7, conforme a metodologia explicada no item 3.4, com glicerina P.A. Foram preparadas soluções com concentrações entre 80 e 90%, faixa de subproduto da produção de Biodiesel.

O objetivo dos testes foi verificar a viabilidade da separação da água da glicerina com o tolueno, sem nenhuma interferência. A vazão de vapor de tolueno usada foi de 0,78 g/s e vazão de alimentação de glicerina de 0,51 g/s. Os dados estão apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1, junto com as percentagens correspondentes usando a equação (3.36).

Estes resultados deram indicação de que o método era promissor, esperava-se conseguir condições de operação para a coluna, usando as variáveis de entrada: vazão de alimentação de glicerina (g/s), vazão de alimentação de vapor de tolueno (g/s), temperatura de alimentação da glicerina (°C) e concentração inicial de glicerina (% em peso), por meio do planejamento fatorial. A glicerina concentrada apresentou um leve cheiro de Tolueno, o qual foi retirado a través de stripping com ar.

Tabela 4.1 Dados de Índice de Refração (n) e Concentração da glicerina (% massa)

N°	n	% inicial	n	% final
1	1,4417	80	1,4694	97,7
2	1,4431	82	1,4710	98,8
3	1,4494	84	1,4712	98,9
4	1,4518	86	1,4714	99,1
5	1,4572	88	1,4702	98,3
6	1,4592	90	1,4717	99,3

Figura 4.1 Porcentagem final obtida e os respectivos valores da porcentagem inicial para os testes preliminares feitos com a coluna de pratos perfurados

4.2 Construção do modelo empírico de destilação azeotrópica usando glicerina P.A.

4.2.1 Planejamento fatorial com 6 pontos centrais

Os testes do planejamento foram realizados com o equipamento visto na Figura 3.7 utilizando glicerina P.A. para a preparação das soluções. Foram realizados 22 ensaios consistindo de 16 pontos fatoriais e 6 pontos centrais, seguindo a codificação apresentada na Tabela 3.3 de Materiais e Métodos. A Tabela 4.2 apresenta os resultados destes experimentos.

As porcentagens iniciais e finais de glicerina foram obtidas pelas equações (3.34) e (3.36) ficando as iniciais ligeiramente diferentes dos valores nominais expostos na Tabela 3.3.

A tabela de análise de variância do planejamento (Tabela 4.3) indicou curvatura significativa ($p < 0,05$) no domínio experimental ensaiado, logo, pode-se explorar este domínio com um planejamento de 2ª ordem, como o planejamento composto com mais 8 pontos axiais.

Tabela 4.2 Matriz do planejamento fatorial com 6 pontos centrais indicando os resultados obtidos para concentração final de glicerina.

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Concentração final de glicerina (% massa) determinada por:	
					n	ρ
1	-1	-1	-1	-1	76,6	78,1
2	1	-1	-1	-1	51,6	55,4
3	-1	1	-1	-1	96,8	99,4
4	1	1	-1	-1	54,9	58,2
5	-1	-1	1	-1	99,7	99,1
6	1	-1	1	-1	94,6	95,5
7	-1	1	1	-1	96,2	97,2
8	1	1	1	-1	95,0	95,8
9	-1	-1	-1	1	84,5	87,0
10	1	-1	-1	1	56,6	59,2
11	-1	1	-1	1	88,2	89,7
12	1	1	-1	1	62,8	66,8
13	-1	-1	1	1	99,7	100,1
14	1	-1	1	1	93,5	95,6
15	-1	1	1	1	99,3	100,1
16	1	1	1	1	94,6	95,6
17	0	0	0	0	79,2	81,3
18	0	0	0	0	77,7	79,5
19	0	0	0	0	79,9	84,0
20	0	0	0	0	78,7	79,3
21	0	0	0	0	84,1	86,5
22	0	0	0	0	77,6	79,6

(*) Os ensaios foram realizados na seguinte ordem aleatória (20, 4, 22, 10, 17, 15, 8, 5, 19, 1, 13, 7, 6, 2, 12, 16, 11, 21, 9, 14, 3, 18)

Tabela 4.3 Análise de variância do planejamento fatorial com ponto central.

Fonte de variação	G. L.	Soma de desvios quadráticos	Variância estimada	Razão F	Valor de p
Ef. principais	4	3766,91	941,727	162,97	0,000
Inter. 2 fatores	6	766,31	127,719	22,10	0,002
Inter. 3 fatores	4	82,19	20,547	3,56	0,098
Inter. 4 fatores	1	29,70	29,702	5,14	0,073
Curvatura	1	88,53	88,527	15,32	0,011
Erro puro	5	28,89	5,779		

4.2.2 Planejamento fatorial composto

O projeto realizado foi um planejamento composto com fase centrada com 6 repetições do ponto central e 8 pontos axiais, fazendo um total de 30 ensaios. Os apêndices A.1 e A.2 apresentam os dados completos das medidas de índice de refração e de massa específica para soluções com glicerina P.A. destilada. As concentrações em porcentagens podem ser observadas na Tabela 4.4. Os resultados dos planejamentos experimentais foram analisados, verificando se a variável era significativa ou não.

Tabela 4.4 Matriz do planejamento fatorial com 6 pontos centrais e 8 pontos axiais indicando os resultados obtidos para concentração final de glicerina.

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Concentração final de glicerina (% massa) determinada por:	
					n	p
1	-1	-1	-1	-1	76,6	78,1
2	1	-1	-1	-1	51,6	55,4
3	-1	1	-1	-1	96,8	99,4
4	1	1	-1	-1	54,9	58,2
5	-1	-1	1	-1	99,7	99,1
6	1	-1	1	-1	94,6	95,5
7	-1	1	1	-1	96,2	97,2
8	1	1	1	-1	95,0	95,8
9	-1	-1	-1	1	84,5	87,0
10	1	-1	-1	1	56,6	59,2
11	-1	1	-1	1	88,2	89,7
12	1	1	-1	1	62,8	66,8
13	-1	-1	1	1	99,7	100,1
14	1	-1	1	1	93,5	95,6
15	-1	1	1	1	99,3	100,1
16	1	1	1	1	94,6	95,6
17	0	0	0	0	79,2	81,3
18	0	0	0	0	77,7	79,5
19	0	0	0	0	79,9	84,0
20	0	0	0	0	78,7	79,3
21	0	0	0	0	84,1	86,5
22	0	0	0	0	77,6	79,6
23	-1	0	0	0	96,3	97,1
24	1	0	0	0	73,9	76,0
25	0	-1	0	0	77,3	81,1
26	0	1	0	0	81,5	80,7
27	0	0	-1	0	60,3	61,4
28	0	0	1	0	96,9	98,0
29	0	0	0	-1	76,4	79,2
30	0	0	0	1	83,5	85,1

4.2.3 Análise e interpretação do planejamento fatorial composto

Com os dados da Tabela 4.4 foi realizado a análise para a obtenção do modelo apresentado na equação (4.1), para concentração obtida a partir do índice de refração. A ANOVA da regressão bem como os parâmetros estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6:

Tabela 4.5 Parâmetros de regressão

	Efeito	Erro Padrão	t(5)	p	Coef.	Erro Padrão	-95, %	+95, %
Media.	79,425	0,697	113,909	0,00000	79,425	0,697	77,633	81,217
(1) X_1 (L)	-17,76	1,139	-15,603	0,00002	-8,883	0,569	-10,346	-7,419
X_1 (Q)	9,442	1,800	5,244	0,003	4,721	0,900	2,407	7,035
(2) X_2 (L)	3,921	1,139	3,444	0,018	1,961	0,569	0,497	3,424
(3) X_3 (L)	26,353	1,139	23,145	0,000	13,176	0,569	11,713	14,640
1L e 3L	12,848	1,208	10,638	0,000	6,424	0,604	4,872	7,976
2L e 3L	-4,481	1,208	-3,711	0,014	-2,241	0,604	-3,793	-0,688

Tabela 4.6 ANOVA da regressão

	SQ	GL	MS	F	p
(1) X_1 (L)	1420,267	1	1420,267	243,44	0,00002
X_1 (Q)	160,455	1	160,455	27,50	0,00334
(2) X_2 (L)	69,188	1	69,188	11,86	0,01836
(3) X_3 (L)	3125,154	1	3125,154	535,67	0,00000
1L e 3L	660,276	1	660,276	113,17	0,00013
2L e 3L	80,326	1	80,326	13,77	0,01385
Falta de Ajuste	246,611	18	13,701	2,35	0,17534
Erro puro	29,171	5	5,834		
Total SQ	5791,448	29			

$R^2=0,952$; R^2_{Adj} : 0,940

A porcentagem final de glicerina (% GLI) pode ser expressa pelas equações 4.1 e 4.2:

$$\%GLI = 79,42 - 8,88X_1 + 4,72X_1^2 + 1,96X_2 + 13,18X_3 + 6,42X_1X_3 - 2,24X_2X_3 \quad (4.1)$$

$$\%GLI = 81,31 - 8,31X_1 + 4,58X_1^2 + 1,80X_2 + 12,32X_3 + 6,28X_1X_3 - 2,25X_2X_3 \quad (4.2)$$

A equação 4.2 foi obtida por meio da regressão dos dados de porcentagem da glicerina obtidos a partir da massa específica da solução. Nota-se na Tabela 4.4 que a maioria dos valores de massa específica são superiores aos valores de índice de refração, como se fosse um erro sistemático em decorrência do método de análise. No entanto, o comportamento do fenômeno foi muito similar, o que pode ser visto comparando os respectivos coeficientes dos modelos apresentados nas referidas equações. Este fato está diretamente refletindo no valor da constante do modelo que apresenta um valor ligeiramente maior no modelo que usa a massa específica para estimar o valor da porcentagem da glicerina. Portanto, avalia-se que esta porcentagem de glicerina pode ser estimada por qualquer um dos métodos lembrando apenas que com a massa específica os valores podem estar ligeiramente acima do valor real.

Nota-se pelas Tabelas 4.5 e 4.6 que X_1 (alimentação da glicerina), X_2 (alimentação de vapor de tolueno) e X_3 (% inicial de glicerina) exercem influencias significativas e não podem ser interpretadas separadamente por causa da forte interação existente entre X_1 e X_3 e X_2 e X_3 . Já X_4 (temperatura da alimentação da glicerina) não apresentou influencia significativa e por isso ela não foi considerada nos modelos apresentados.

A Figura 4.2 de (a) a (d) mostra o comportamento da porcentagem de glicerina para o modelo da Equação 4.1 em função da alimentação de glicerina e a concentração inicial de glicerina na alimentação (% em massa). Cada figura foi construída para diferentes condições de alimentação de vapor de tolueno e temperatura, como indicado em cada figura.

Fig. 4.2 Linhas de nível obtidas com o modelo da equação (4.1) fixando-se a vazão de alimentação de vapor de tolueno (X_2) e a temperatura (X_4) nas condições indicadas em cada uma delas.

Comparando-se as Figuras 4.2 (a) e (b) e também as Figuras 4.2 (c) e (d) observa-se o efeito da alimentação de vapor tolueno nota-se que obtém-se porcentagens de glicerina mais elevadas para maiores vazões de alimentação de vapor de tolueno, indicado pela área vermelha (concentração superior a 90%) das linhas de contorno. Por outro lado comparando-se as Figuras 4.2 (a) e (c) e também as Figuras 4.2 (b) e (d) observa-se o efeito da temperatura. Fica claro que o efeito da temperatura não é significativo pela semelhança das áreas das referidas figuras (a) com (c) e (b) com (d).

4.3 Ensaios com a solução de glicerina oriunda do biodiesel

4.3.1 Ensaios preliminares

Ensaio Preliminar 1 “EP-1”

Primeiramente, foram tratados 800 mL de glicerina bruta fornecida pela empresa Biocapital usando a metodologia descrita no item 3.2 até a neutralização. A concentração de glicerina na amostra era de 57,5 % em massa.

Em seguida foi destilada no equipamento descrito no item 3.3, tentando usar as melhores condições encontradas mediante a metodologia de superfície de resposta:

1. X_1 - alimentação da glicerina: -1 [0,12 g/s].
2. X_2 - vazão de vapor de Tolueno: 1 [1,11 g/s], não se conseguiu estabilidade por afogamento da coluna.
3. X_4 - temperatura de alimentação da glicerina ($^{\circ}\text{C}$): é uma variável que não influencia na porcentagem final de glicerina, então os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Durante a destilação ocorreu a cristalização de sal que obstruía os furos dos pratos e não permitia a agitação das fases como esperado. Além disso as paredes da coluna também ficaram cobertas por cristais do sal. A concentração obtida neste ensaio foi de 63,3 %. Então por não ser possível estabilizar a vazão de tolueno e pela cristalização dos sais, não foi feito o cálculo para verificação do modelo.

Com este resultado do ensaio preliminar concluiu-se que a viabilidade da desidratação da glicerina só seria possível se ela estiver livre de sais, pois a presença de sal dificultava o processo de destilação causando afogamento da coluna. Portanto, para o cumprimento do objetivo geral do trabalho: “estudo da viabilidade técnica da desidratação da glicerina”, adicionou-se como objetivo específico, a purificação da glicerina bruta.

A glicerina purificada não deveria ter mais do que 10 ppm de cloretos e de sulfatos. Para isto, considerou-se a utilização do álcool isopropílico com o intuito de eliminar gorduras e sais restantes da neutralização, e a utilização de resinas de troca iônica para levar o teor de íons cloreto e sulfato aos valores anteriormente especificados.

Ensaio Preliminar 2, “EP-2”

O EP-2 consiste da destilação da glicerina purificada após a troca iônica. Antes da obtenção da amostra que seria utilizada para a validação do modelo, fizeram-se diferentes testes para encontrar uma rota de purificação da glicerina. Utilizaram-se diferentes reagentes químicos como HCl, H₂SO₄, CaO, KOH e NaOH. Assim também usaram-se dois pares de resinas de troca iônica, cada par é constituído por uma resina aniônica e outra catiônica respectivamente: primeiro par A-133S e C-160, segundo par A-103S e C-150.

Preparou-se uma amostra que foi hidrolisada com HCl até pH 4, em seguida foram separados os resíduos sólidos que são basicamente ácidos graxos. A solução separada foi neutralizada com NaOH até pH 7,6. Os sais presentes na solução em decorrência do processo descrito foram em grande parte extraídos por “salting out” com álcool isopropílico. Este álcool foi separado por meio de destilação simples. O sal residual e a cor da solução foram eliminados a traços mediante percolação em resinas de troca iônica, na seqüência A-133S e C-160.

Neste ensaio foi obtido 600 mL de solução com uma concentração inicial de 28,6 % em glicerina e condutividade de 6,23 μ S/cm.

Devido a baixa concentração em glicerina esta solução foi destilada e re-destilada duas vezes, atinjindo uma concentração final de glicerina de 83,8 % como mostrado na Tabela 4.7. Vê-se claramente que houve uma desidratação razoável mas não se chegou ao nível desejado de concentração, porém não foi possível re-destilar novamente devido a pouca quantidade de amostra. O tolueno residual foi eliminado da amostra concentrada através de stripping com ar.

Tentou-se realizar esta destilação nas melhores condições das variáveis X_1 (vazão de alimentação de glicerina codificada), X_2 (vazão de vapor de tolueno codificada) e X_4 (temperatura de alimentação da glicerina) encontradas a partir do modelo preditivo construído com glicerina P.A. No entanto, percebeu-se que não era possível ajustar a vazão de tolueno ao valor máximo, +1 (1,11 g/s), pois ao tentar elevar este valor a coluna afogava gerando uma forte oscilação na vazão de tolueno chegando-se apenas em alguns momentos atingir valores próximos a -1 (0,56 g/s), em vista da forte oscilação da vazão de tolueno. Por isso, o processo não operou nas melhores condições, com a solução oriunda da glicerina bruta.

A principal razão da impossibilidade de se operar a coluna com a vazão máxima de tolueno foi a formação de espuma provavelmente gerada em decorrência dos resíduos de sabão na solução. As concentrações finais após cada destilação foram comparadas com as concentrações obtidas pelo modelo da equação 4.1 e estão mostradas na Tabela 4.7:

Tabela 4.7 Comparação entre concentrações finais obtidas experimentalmente e as concentrações obtidas segundo o modelo

N° de Destilação	% inicial	% final	% final calculado	Desvio entre o experimental e o calculado
1	28,6	53,2	(*)	
2	53,2	64,6	83,5	18,9
3	64,6	83,8	88,6	4,83

(*) a concentração inicial estava fora da validade do modelo

Os valores apresentaram um desvio relativamente alto em relação ao modelo, última coluna da Tabela 4.7, principalmente na destilação 2, isso mostra que não foi possível controlar a destilação para solução advinda da glicerina bruta, pelas razões expostas anteriormente. Embora o resultado obtido tenha ficado abaixo do esperado, pode-se observar que a desidratação da glicerina foi possível. A composição da solução destilada foi analisada pelo laboratório da Biocapital e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8

Tabela 4.8 Análise efetuada a glicerina purificada

Parâmetros	Método	Resultado	Unidade
Teor de Metanol	GC-FID	<0,01	% (m/m)
Teor de Glicerol	BS 5711-3	80,4	% (m/m)
Teor de Água	DIN EN ISO 12937	19,4	% (m/m)
Teor de Cinzas	DIN EN ISO 6245	0,1	% (m/m)
MONG	DGF E-III 9a (84)	0,1	% (m/m)
Teor de Fósforo	DIN EN 14107	<1	mg/kg
Acetato	IC	<0,1	% (m/m)
Cloreto	IC	292	mg/kg
Citrato	IC	<0,1	% (m/m)
Acidez	ASTM D 664	0,145	mg KOH/g
Sulfato	IC	6	mg/kg
Teor de sabões	DGF C-III 15 (97)	<0,1	% (m/m)
pH	DIN 38 414 S5	6,97	-
Cloreto de Sódio	argentométrico	392	mg/kg
Densidade	DIN EN ISO 12185	1215	kg/m ³

Fonte: ASG do Brasil – Laboratório de Controle de Qualidade Ltda.

Estes resultados demonstraram a presença de íons cloretos e de cloreto de sódio estavam acima do recomendado para glicerina P.A. que é valor menor que 10 ppm. Um outro fato a ser considerado é que antes da destilação a condutividade da solução era 6,23 $\mu\text{S}/\text{cm}$, todavia após a destilação a condutividade da solução se elevou para 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Isto sugeriu que o aumento da condutividade era devido a algum resíduo de sal depositado na coluna em decorrência da destilação feita para a glicerina neutralizada “EP-1”.

Portanto, antes da destilação da amostra que serviria para a validação do modelo foi feita uma minuciosa limpeza do equipamento usando água para destilar até a condutividade ficar menor do que 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Da mesma forma, foram feitas modificações no processo de purificação da glicerina, usando ácido sulfúrico como reagente para hidrolisar, supondo-se que os cristais de sulfato de sódio seriam de maior tamanho e menos solúveis que o cloreto de sódio na solução água-glicerina. Por sugestão da PUROLITE usou-se outro tipo de resinas (A-103S e C-150) para o processo de troca iônica e preparou-se uma quantidade maior de amostra para possibilitar o estudo da destilação azeotrópica até a desidratação da mesma.

4.3.2 Purificação da glicerina usada para validação do modelo:

Dos ensaios preliminares feitos, observou-se experimentalmente que para tratar a glicerina bruta deste lote, foram necessários:

1. 48,5 mL de H_2SO_4 (6 N) para obter um pH entre 4 e 4,5 na etapa de acidificação.
Para cada 500 g de glicerina bruta, do lote fornecido, tinham-se 149,5 g de glicerina separada (36,5 %);
2. 0,5 mL de NaOH (6 N) para neutralização e obter um pH entre 6.5 e 7.5;
3. duas partes de álcool isopropílico por uma glicerina neutra para retirar os sais e gorduras restantes, que em este caso, era 5% aprox. do total.

Finalmente, após o salting out, a remoção de íons remanescentes foi realizada usando resinas de troca iônica (A-103S e C-150), que não só eliminaram os íons como também a cor amarela da glicerina. Na Figura 4.3 apresenta-se uma foto com as amostras de glicerina obtidas em cada etapa do processo e na Tabela 4.9

apresenta-se a caracterização das referidas amostras. As características da glicerina bruta foram analisadas em sua totalidade pelo laboratório da Biocapital.

As características da glicerina acidificada até a glicerina que sai da troca iônica foram analisadas mediante a observação, massa específica, índice de refração, teor de água, pH e condutividade elétrica. Como as impurezas da glicerina ficam quase todas retidas nas resinas, considera-se apenas a mistura água-glicerina para prosseguir com a destilação azeotrópica. Segundo a medida do índice de refração nesta glicerina, estima-se a porcentagem de 38,6 % de glicerina nesta amostra.

Figura 4.3 Foto das amostras de glicerina obtidas no processo de purificação. De esquerda à direita: glicerina bruta, glicerina neutralizada, glicerina salting out, glicerina separada de isopropanol, glicerina após troca iônica.

Tabela 4.9 Características da glicerina em cada etapa durante o processo de purificação

Característica	Unidade	Bruta	Acidificada	Neutra	Salting out	Evaporação de Isopropanol	Troca iônica
Aparência e cor (25°C)	Visual	Sólido marrão gorduroso	Líquido viscoso laranja	Líquido viscoso laranja	Líquido diluído amarelo	Líquido viscoso amarelo	Líquido diluído translúcido
Teor de Glicerol	% massa	79,5	-	70,8 (*)	-	87,67 (*)	38,6
Massa Específica (25°C)	g/cm ³	1,247	1,2245	1,2239	0,9892	1,2351	1,0956
Índice de Refração (20°C)	adimensional	-	1,4484	1,4477	1,4077	1,4575	1,3828
Índice de Acidez	mg KOH/g	2,24	-	-	-	-	-
Teor de Água	% massa	3,1	-	29,2	-	12,33	61,4
pH (25 °C)	adimensional	11,4	4,12	6,78	7,40	6,88	7,95
Condutividade Elétrica (25°C)	µS/cm	495	405,4	456,5	22,21	176,9	3,51
Cloretos	mg/kg	61	-	-	-	-	-
Teor de Metanol	% massa	3,1	-	-	-	-	-
MONG	% massa	13,7	-	-	-	-	-
Teor de Cinzas	% massa	3,7	-	-	-	-	-
Teor de Tolueno	% massa	-	-	-	-	-	-

(*) a quantidade de glicerol é aproximada, pois foi determinado por índice de refração e corroborado com a medida da quantidade de água por gravimetria.

(-) as células com este sinal, significam que não foram feitas as análises.

4.3.3 Verificação do modelo

A glicerina que saiu com 38,6 % foi destilada usando o método de destilação azeotrópica. O volume tratado foi de 2662 mL de glicerina diluída.

Devido à alta concentração de água, era evidente que seria necessário mais de uma vez a destilação. Visto que o modelo foi ajustado para teor de glicerina inicial entre 50% e 90 %. Por esta razão, a glicerina foi destilada quatro vezes.

As condições de operação das variáveis X_1 , X_2 e X_4 inicialmente foram as mesmas que o item 4.4.1, trabalhando com vazão mínima de glicerina (0,12 g/s), e tentando ajustar a vazão de tolueno para a vazão máxima. Novamente, não foi possível operar a coluna na vazão máxima pelas mesmas razões citadas anteriormente no ensaio preliminar EP-2.

Desta vez, foram coletadas amostras de referência a cada 200 mL de glicerina destilada. A concentração de cada amostra foi medida pelo índice de refração e este comportamento foi apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 Teor de glicerina para as amostras retiradas durante as diversas fases da destilação (% inicial: 38,6%, % final: 92,8 %).

Observa-se, na Figura 4.4, que o processo de destilação é mais instável tendendo a estabilizar na destilação 4. Ou seja, quando a concentração inicial é mais baixa a variabilidade no resultado da concentração é maior. A medida que a concentração inicial foi aumentando esta variabilidade foi diminuindo gradativamente, chegando-se à menor variação nas amostras da destilação 4. Este comentário foi corroborado pela estatística descritiva apresentada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Estatística descritiva para os dados das quatro destilações cujos valores estão apresentados na Figura 4.4

Destilação	N° de observações	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
1	13	55,8	46,8	65,1	4,9
2	13	73,8	68,2	79,0	3,2
3	13	89,9	85,7	95,2	2,8
4	6	95,3	93,9	97,1	1,3

Este comportamento pode ser explicado pelas características do separador, que não permitiu uma separação constante total da água, sendo que uma parte da água arrastada volta para a coluna. Quanto maior a quantidade de água na solução de alimentação da coluna, maior é a vazão de água que sai pelo topo, e mais complicado o controle da separação da água.

Cada processo de destilação gerou os destilados designados por glicerina destilada (GD-1), glicerina destilada 2 (GD-2), glicerina destilada 3 (GD-3) e glicerina destilada 4 (GD-4) que foram armazenadas em frascos e identificadas para medidas das concentrações mediante o índice de refração. Os resultados foram comparados com o calculado segundo o modelo da equação 4.1(Tabela 4.11)

Tabela 4.11 Comparação entre concentrações finais obtidas experimentalmente e as concentrações obtidas segundo o modelo

	% inicial	% final experimental	% final calculado	Desvio entre o experimental e o calculado
GD-1	38,6	57,4	-	-
GD-2	57,4	75,7	85,4	9,8
GD-3	75,7	87,7	93,6	5,9
GD-4	87,7	92,8	99,0	6,2

A tendência do desvio entre o valor observado e o valor medido continuou em relação ao ensaio com glicerina destilada “EP-2”. Por esta razão resolveu-se investigar quais são as principais diferenças entre a glicerina P.A. e a glicerina tratada no processo ora proposto, que causa o desvio do modelo e a impossibilidade de operar a coluna com vazão máxima de tolueno. Uma observação a ser feita é a diferença de viscosidade de soluções com a mesma concentração porém preparadas com glicerina P.A. e a glicerina tratada neste trabalho. Estas viscosidades foram medidas com um viscosímetro Brookfield DVIII à temperatura de 10 °C. Esses valores foram comparados com os encontrados na literatura (MINER, 1953) e podem ser vistos na Tabela 4.12 e na Figura 4.5.

Tabela 4.12 Viscosidades (η) medidas a 10 °C de soluções com glicerina P.A. e de glicerina destilada comparadas com η de glicerina da literatura a mesma temperatura.

Concentração de glicerina (%)	η de glicerina da literatura (cP)	η de glicerina P.A. (cP)	η de glicerina GD-4 (cP)
38,6	5,18	5,33	7,49
57,4	15,24	15,15	15,50
75,7	71,80	72,58	77,33
87,7	371,50	371,43	396,43
92,8	828,56	780,00	898,00

Figura 4.5 Viscosidades de glicerina GD-4, glicerina P.A. e glicerina da literatura às mesmas concentrações

A precisão das viscosidades medidas neste viscosímetro depende do torque medido em porcentagem, o qual deve ser maior que 10 %. As leituras para as concentrações de 38,6% (solução com glicerina P.A. e solução de glicerina tratada neste trabalho) tiveram um torque de 1,5 %, enquanto que o torque das outras medidas foi acima do 5%. Logo a precisão para concentrações mais baixas é menor. Observa-se que a viscosidade da glicerina GD-4 é maior do que a viscosidade da glicerina P.A.. Igualmente, para efeitos comparativos, observa-se que as leituras de viscosidade de glicerina P.A. variam pouco em relação aos valores encontrados na literatura. Então o comportamento diferente do modelo pode ser explicado pela seguinte razão:

Decréscimo do transporte de massa no prato por pouca agitação entre as fases líquidas e a gasosa devido ao aumento de espuma no prato e da viscosidade da glicerina. Sabe-se que a viscosidade é uma variável importante na eficiência da coluna, isto é, uma viscosidade maior diminui a eficiência da coluna por causa do pequeno valor da difusividade e escoamento menos turbulento no prato.

Mahiout e Vogelpohl (1983) fizeram um estudo do efeito da viscosidade da glicerina na eficiência de uma coluna de pratos perfurados. Uma amostra de glicerina era recolhida e a viscosidade era medida a 25°C. Nesse estudo foram utilizadas diferentes vazões de ar, com o intuito de melhorar o transporte de massa. Para efeito ilustrativo, a Figura 4.6 apresenta a correlação entre a eficiência do prato e a viscosidade, usando como parâmetro diferentes velocidades de ar (m/s) indicadas na Figura 4.6. Estas medidas foram feitas para uma altura de vertedouro de 5 mm (a mesma que foi usada na coluna do experimento deste trabalho).

Figura 4.6 Efeito da viscosidade sobre a eficiência da coluna com altura de vertedouro de 5 mm. Fonte: MAHIOUT; VOGELPOHL, 1983.

A suspeita da presença de algum composto diferente de água e glicerina foi confirmada mediante a análise efetuada pelo Laboratório Solutech. A amostra enviada não passou pelo processo de stripping com ar, já que o objetivo era quantificar a presença de tolueno na saída da coluna de destilação azeotrópica. Os resultados apresentam-se na Tabela 4.13:

Tabela 4.13 Análise de glicerina obtida por destilação azeotrópica com tolueno

Parâmetros	Método	Resultado	Unidade
Aparência e cor	FHB-XV. 3.3	Líquido viscoso, transparente	-
Teor de Glicerol	Cromatografia de gás	92	% (m/m)
Teor de Água	Karl Fischer (NBR 5758/86)	7,59	% (m/m)
Teor de Cinzas	Cromatografia de gás		% (m/m)
MONG	Cromatografia de gás	0,25	% (m/m)
Cloreto	Cromatografia de íons	4,0	ppm
Sulfato	Cromatografia de íons	10,2	ppm
Acidez	FHB-XV. 3.3	0,79	mg KOH/g
Índice de Refração (20°C)	ASTM D 1747-99	1,4620	-
pH (25 °C)	ASTM D 6423-99(2004)	6,65	-
Condutividade Elétrica (25°C)	ASTM D 1125-95(2005)	1,15	μS/cm
Massa Específica (25°C)	ASTM D 891-95(2004)	1,2432	g/cm ³
Viscosidade (10 °C)	Manual No. M/91-210-F1094	898	cP
Teor de tolueno	Cromatografia de gás	0,13	% (m/m)
Acroleína	FHB-XV. 3.3	de acordo	-
Sacarosa	FHB-XV. 3.3	de acordo	-

Pela tabela nota-se que há 0,13 % de tolueno e um teor de MONG (0,25 %) acima do valor aceito (< 0,1 %). A presença de tolueno foi ocasionada pela destilação azeotrópica e a não retirada com stripping como explicado anteriormente. Provavelmente o maior valor de matéria orgânica é em decorrência da presença dos sabões, aqueles que interferiram no processo de destilação azeotrópica gerando a espuma que causou a impossibilidade de operação nas melhores condições previstas pelo modelo.

Apesar de ter sido usada a coluna e acessórios existentes no laboratório para a realização da destilação azeotrópica, a viabilidade da desidratação da glicerina foi demonstrada até para concentrações baixas de glicerina.

A Figura 4.7 mostra a evolução da destilação azeotrópica da glicerina bruta nos três diferentes procedimentos relatados anteriormente como ensaios “EP-1”, “EP-2” e “GD-2”. Com isso fica demonstrado que é possível desidratar a glicerina com este

processo bastando para isso continuar melhorando cada vez mais os procedimentos e os equipamentos.

Figura 4.7 Comparação de incremento na destilação em relação ao grau de pureza da glicerina: EP-1 (% i = 57,5; % f = 63,3), EP-2 (% i = 53,2, % f = 64,6), GD-2(% i = 57,4, % f = 75,7)

Então, para conseguir a reprodutibilidade das concentrações calculadas pelo modelo, precisa-se otimizar o processo de purificação da glicerina, quanto mais pura, a desidratação por destilação azeotrópica será mais eficaz.

Também é preciso melhorar o prato da coluna para aumentar a sua eficiência. Mahiout e Vogelpohl (1983), no estudo da relação viscosidade da glicerina com a eficiência, demonstraram que é possível aumentar a eficiência da coluna incrementando a altura do vertedouro do prato, para isto usaram uma altura de vertedouro de 40 mm, os resultados podem ser observados na curva da Figura 4.8:

Figura 4.8 Efeito da viscosidade sobre a eficiência da coluna com altura de vertedouro de 40 mm (MAHIOUT; VOGELPOHL,1983).

Finalmente na Tabela 4.14 apresenta-se uma comparação entre a glicerina obtida por destilação azeotrópica e a glicerina P.A. usada para os testes de verificação e a Figura 4.9 apresenta uma foto da glicerina obtida após a destilação azeotrópica:

Tabela 4.14 Comparação entre glicerina obtida por destilação azeotrópica e glicerina P.A.

Parâmetros	Glicerina obtida por destilação azeotrópica	Glicerina P.A.
Teor de Glicerol (%)	92	99,5
Densidade (g/mL a 25°C)	1,2432	1,2570
Teor de Água (%)	7,59	0,39
Neutralidade	de acordo	de acordo
Compostos clorados (%)	0,004	0,003
Sulfato (%)	0,01	0,001
Acroleína e Glicose	de acordo	de acordo

Figura 4.9 Foto de glicerina tratada e destilada por destilação azeotrópica

4.4 Cálculo do consumo de energia do processo de desidratação da glicerina

Com base na melhor condição de operação estabelecida segundo o modelo obtido pela superfície de resposta ($X_2=1$) estabeleceu-se uma relação do consumo de vapor de tolueno com o vapor d'água e comparou-se com o vapor d'água usado para o processo Lurgi.

Dados do processo de destilação azeotrópica:

- Vazão de vapor de alimentação de tolueno: 1,11 g/s ou 3,99 kg/h;
- vazão de alimentação glicerina: 0,12 g/s ou 0,43 kg/h;
- o calor latente do tolueno a pressão atmosférica é 88 kcal/kg;
- a 12, 5 bar o calor latente da água é 473,4 kcal/kg.

Calculando o consumo de vapor em kg de água/ kg de glicerina, tem-se:

$$\text{Consumo de vapor} = \frac{3,99 \text{ kg de tolueno/h} \cdot 88 \text{ kcal/kg de tolueno}}{0,432 \text{ kg de glicerina/h} \cdot 473,4 \text{ kcal/kg de água}} = 1,72 \frac{\text{kg de água}}{\text{kg de glicerina}}$$

Por outro lado, o consumo aproximado de serviços em t/h do processo Lurgi é apresentado na Tabela 4.15:

Tabela 4.15 Consumo de serviços aprox. na purificação de glicerina, Processo Lurgi

Consumo usual aprox. por tonelada de destilado	I	(1)	(2)	(3)	(4)
Vapor Saturado 4 – 13 bar	kg	600	800	2100	
Água de Resfriamento 20 °C, dt6 °C	m ³	–	90	130	5
Energia Elétrica	kWh	15	12	30	8
Acido Clorídrico 35%,	kg	3–4			
Hidróxido de Sódio	kg	3–4		2–3	
Carbono Ativado	kg				1–3

(1) Planta de Pre-Purificação: 70 t/d com 36% de água na glicerina

(2) Planta de Evaporação: 1,750 kg/h de água evaporada

(3) Planta de destilação da glicerina: 24 t/d de destilado I

(4) Planta de Branqueamento da glicerina: 24 t/d

Na Tabela 4.16 encontra-se a conversão do vapor saturado e da energia elétrica a kg de vapor/kg de glicerina, e a somatória de ambos em cada etapa do processo de purificação.

Tabela 4.16 Consumo de vapor e energia elétrica convertido a kg de vapor / kg de glicerina em cada etapa do processo de purificação da glicerina

	Vapor Saturado 4 – 13 bar* (kg)	a (kg vapor/kg glicerina)	Energia Elétrica (kWh)	b** (kg vapor /kg glicerina)	Somatória (a+b)
(1) Planta de Pre-Purificação	600	0,6	15	0,03	0,63
(2) Planta de Evaporação	800	0,8	12	0,02	0,82
(3) Planta de destilação da glicerina	2100	2,1	30	0,06	2,16
(4) Planta de Branqueamento da glicerina			8	0,02	0,02

(*) Cálculo em base a 12,5 bar

(**) É igual à (energia elétrica x 3600 s)/(1978,8 kJ/kg x 1000 kg de glicerina) onde 1978,8 é o calor latente de vaporização da água a 12,5 bar.

Da Tabela 4.16 pode-se observar que o consumo na planta da evaporação e de destilação da Lurgi soma 2,98 kg de vapor de água/kg de glicerina.

Comparando os valores obtidos podemos observar que a quantidade de vapor usado na destilação azeotrópica (1,72 kg de vapor/kg de glicerina) é bem menor do que a destilação pelo processo Lurgi (2,98 kg de vapor/kg de glicerina). Este processo consome cerca de 57,72 % dos processos de evaporação e destilação a vácuo tradicionalmente usados.

4.5 Avaliação da Eficiência da coluna utilizada

Para avaliar a eficiência da coluna usada, fez-se o cálculo do vapor de tolueno necessário para desidratar a glicerina em um estágio de equilíbrio, segue-se o raciocínio explicado 3.6.1.e os cálculos efetuados descrevem-se a seguir.

4.5.1 Cálculo da composição molar do sistema água-glicerina:

Calcula-se a composição molar da solução água glicerina usando os dados da Tabela 4.17:

Tabela 4.17 Peso Molecular dos compostos

Composto	PM	Unidade
Glicerina	92,094	g/mol
Água	18,015	g/mol

Fonte: (PERRY; GREEN; MALONEY,1973)

Usando a equação (3.17) para o sistema água-glicerina, encontram-se as frações molares indicadas na Tabela 4.18:

Tabela 4.18 Fração Mássica e Molar da glicerina em água

FRAÇÃO MÁSSICA		FRAÇÃO MOLAR	
x água	x glicerina	$\hat{x}$ água	$\hat{x}$ glicerina
1	0	1,000	0,000
0,9	0,1	0,979	0,021
0,8	0,2	0,953	0,047
0,7	0,3	0,923	0,077
0,6	0,4	0,885	0,115
0,5	0,5	0,836	0,164
0,4	0,6	0,773	0,227
0,3	0,7	0,687	0,313
0,2	0,8	0,561	0,439
0,1	0,9	0,362	0,638
0,01	0,99	0,049	0,951
0	1	0,000	1,000

4.5.2 Determinação da temperatura de bolha no prato da coluna (T_1):

Para uma fácil compreensão, apresenta-se de novo a Figura 3.16 do esquema do estágio de equilíbrio:

Figura 3.16 Esquema de um estágio de equilíbrio

Conforme o item 3.6.1 (a), seguem-se os passos para o cálculo de T_1

1. arbitra-se um valor de $T_1 = 94^\circ \text{C}$ que é o valor experimental lido no topo da coluna, como estratégia usou-se a comparação da fração de vapor de água no sistema água –tolueno (y_{a1}) e a fração de vapor no sistema água-glicerina (y_{A1});

2. calculou-se a fração de vapor d'água para o sistema água-tolueno (y_{a1}), através do cálculo da pressão de vapor p_{vt} com a equação de Antoine, substituindo os valores das constantes para tolueno mencionadas no item 3.6.1 (a). A seguir y_{t1} e y_{a1} foram estimados usando as equações (3.19) e (3.20), quando assume-se a pressão total $p_T = 700$ mmHg (pressão média em São Paulo);
3. estabelecem-se as concentrações molares iniciais e finais requeridas. Neste caso, como concentração inicial escolheu-se 80 % em massa de glicerina, já que nesta coluna conseguiu-se em média uma desidratação de 20 % em cada destilação, e como concentração final, 99,9 % de pureza. Na Tabela 4.12 podem ser observadas as respectivas concentrações molares;
4. para o cálculo da fração de vapor d'água no sistema água-glicerina (y_{A1}) foram determinados os valores dos coeficientes de atividade γ_a e γ_g pelo método de Margules usando as equações (3.21) e (3.22), os valores das constantes estimadas para pressão e temperatura foram: $A_{ag} = -0.082$, $A_{ga} = -0,680$ como mostrado no apêndice B;
5. calcularam-se as pressões de vapor p_{va} e p_{vg} usando a equação de Antoine mencionadas no item 3.6.1 (a)
6. determinou-se a composição de equilíbrio y_{A1} usando a equação (3.23)
7. encontrou-se o valor de T_1 , mediante a utilização do Solver do Excel, colocando como restrição a diferença de y_{a1} e y_{A1} igual a zero.

A temperatura de bolha calculada foi de 105,7 °C, e os valores das pressões, frações e coeficientes estimados obedecendo à restrição $y_{a1} - y_{A1} = 0$ foram os apresentados na Tabela 4.19:

Tabela 4.19 Valores de pressões, frações e coeficientes estimados, obedecendo a restrição $y_{a1} - y_{A1} = 0$

Sistema água-tolueno	Sistema água-glicerina
$p_{vt} = 659,81$ mmHg $y_{t1} = 0,943$ $y_{a1} = 0,057$	$\gamma_a = 0,881$, $\gamma_g = 1,001$ $p_{va} = 929,62$ mmHg $p_{vg} = 0,026$ mmHg $y_{A1} = 0,057$

4.5.3 Cálculo da vazão de vapor de tolueno

Para obter o valor de V_2 calcularam-se inicialmente os valores dos termos da equação 3.27, usando as equações 3.24, 3.25, 3.26. A seguir iguala-se as equações 3.27 e 3.28, saindo daí o valor de V_2 procurado.

Os termos estimados da equação 3.27 são:

$$\xi.L_1 = 0,0006 \text{ mol/s}$$

$$V_1 = 0,0122 \text{ mol/s}$$

$$R = 0,0115 \text{ mol/s}$$

$$y_{t1} = 0,942$$

São desconhecidos L_1 e V_2 . Por outro lado, calcularam-se os valores dos termos da equação 3.28 considerando-se as informações listadas a seguir:, para obtenção das entalpias.

- Temperatura de referência (T_R): 25 °C
- Temperatura de no prato (T_1): 106 °C
- Calor específico do tolueno (cp_t): 24,77 cal/mol °K. (KIRK; OTHMER, 1978).
- Calor específico da água (cp_a): 18,01 cal/mol °C. (KERN,1950).
- Calor específico da glicerina (cp_g) (106 °C): 61,70 cal/mol °C. (KERN,1950).
- Calor latente de vaporização de tolueno (λ_t): 8108 cal/mol. (KIRK; OTHMER, 1978).
- Calor latente de vaporização de água (λ_a): 9728,10 cal/mol. (KIRK; OTHMER, 1978).
- Calor latente de vaporização de glicerina (λ_g): 19,30 cal/mo. (KIRK; OTHMER, 1978).

Os valores de entalpias obtidas usando as equações 3.12 a 3.16 foram:

$$H_2 = 10107,28 \text{ cal/mol}$$

$$h_R = 1998,96 \text{ cal/mol}$$

$$h_F = 0,0 \text{ cal/mol}$$

$$H_1 = 9828,11 \text{ cal/mol}$$

$$h_1 = 1976,82 \text{ cal/mol}$$

Com estes valores foram encontrados os termos:

$$\frac{F.h_f}{h_1} = 0 \text{ mol/s}$$

$$\frac{V_2 H_2}{h_1} = 0,0617 \text{ mol/s}$$

$$\frac{R \cdot h_R}{h_1} = 0,0116 \text{ mol/s}$$

$$\frac{V_1 \cdot H_1}{h_1} = 0,0606 \text{ mol/s}$$

São desconhecidos ξ , V_2 e L_1 , no entanto, usando a ferramenta Solver do Excel, estabeleceu-se como restrição que o valor do L_1 devia ser igual para as equações 3.22 e 3.23, para isso, arbitrou-se um valor de V_2 e para ξ encontrou-se um valor usando-se a hipótese de que a glicerina tinha a pureza de 99,9%, ou seja, quantidade de água nesta glicerina considerada desprezível. Os valores obtidos foram:

$$\xi = \frac{F \cdot x_g}{V_2} = 0,047$$

$$L_1 = 0,0127 \text{ mol/s}$$

$$V_2 = 0,012 \text{ mol/s}$$

Comparou-se o valor da vazão de vapor, V_2 , com a vazão de vapor experimental obtida como melhor condição segundo o método de superfície de resposta, $V_{2\text{experimental}}$, isto é 1,11 g/s ou 0,012 mol/s:

$$V_2 = 0,012 \text{ mol/s}$$

$$V_{2 \text{ experimental}} = 0,012 \text{ mol/s}$$

Observa-se que a vazão é a mesma, portanto, em um estágio de equilíbrio pode ser feita a desidratação. Pela equação de Murphree observa-se a eficiência da coluna usada:

$$E_o = \frac{NEI}{NER} = \frac{1}{10} \times 100\% = 10\%$$

Em que: NEI é o número de estágios ideais e NER é o número de estágios reais

Portanto, a eficiência da coluna usada foi de 10 %, que pode ser melhorada com o estudo das variáveis geométricas. Além disso, pode-se concluir que há margem para redução do consumo de energia calculado no item 4.4

5 CONCLUSOES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos estudos realizados pode-se concluir que:

- a) O trabalho mostra que a desidratação da glicerina é possível usando a destilação azeotrópica com tolueno, obtendo-se concentrações de 99 %;
- b) as melhores condições de operação da coluna, encontrada mediante o planejamento experimental analisado segundo a metodologia de superfície de resposta, foram: mínima vazão de alimentação de glicerina e máxima vazão de vapor de tolueno. O efeito de concentração inicial é que quanto maior a concentração maior a desidratação;
- c) a desidratação usando destilação azeotrópica só é viável tecnicamente se o fluido a desidratar consta somente da mistura água – glicerol. Visto que, ao destilar glicerina bruta, previamente tratada, apresentou um desvio do modelo construído com glicerina P.A. devido a presença de resíduos de sabões;
- d) a redução de gasto de energia usando este método constitui um 57,7 % do consumo de energia empregado nos processos comerciais de desidratação;
- e) a avaliação da eficiência da coluna usada mediante o cálculo do gasto do vapor de tolueno em um estágio de equilíbrio, demonstrou que a eficiência da coluna era de 10 %.

Portanto, recomenda-se:

- a) Melhorar o prato da coluna para aumentar a eficiência;
- b) usar um separador tipo pulmão decantador, apropriado para este tipo de destilação;
- c) otimizar a rota de purificação de glicerina até a troca iônica para ter como fluido de alimentação unicamente a mistura água glicerol.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, ABIQUIM, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acesso em: 12 fev. 2007.

ASHER, D. R.; SIMPSON, D. W. Glycerol purification by ion exclusion. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 60, n. 5, p. 518-521, 1955.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D891-95**: standard test methods for specific gravity, apparent, of liquid industrial chemicals. Philadelphia, 2004. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/main.aspx>. Acesso em: 19 jul. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1293-99**: standard test methods for pH of water. Philadelphia, 2005. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/main.aspx>. Acesso em: 12 set. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1125-95**: standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water. Philadelphia, 2005. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/main.aspx>. Acesso em: 12 set. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1747-99**: standard test method for refractive index of viscous materials. Philadelphia, 2004. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/main.aspx>. Acesso em: 19 jul. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1078 – 05**: standard test method for distillation range of volatile organic liquids. Philadelphia, 2005. Disponível em: <http://standards.astmpubs.com/main.aspx>. Acesso em: 12 set. 2007.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Glycerine processing. In: **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 5, p. 275-308.

BONNARDEAUX J. **Glycerin overview**. Western. Department of agriculture and food, 2006. Disponível em: <http://159.207.224.130/content/SUST/biofuel/GLYCERINOVERVIEW.pdf>. Acesso em: 20 maio 2007.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILTON, G. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerine produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 106, p. 190-192, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**. 2ª ed. New York: John Wiley, 2005. 672 p.

DANTAS C. A. M. **Eficiência de pratos com borbulhadores**. São Paulo: SEPES / DIDEP /SETUP-GE PETROBRAS, 1970. 81 p.

ESBERARD N. Aquecimento global e biodiesel. In. 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL. **Trabalho apresentado**. Minas Gerais, 2007.

FAIR, J.R.; STICHLMAIR, J. **Distillation: principles and practices**. 2ª ed. New York: John Wiley, 1998. 524 p.

FARMACOPÉIA HOMEOPÁTICA BRASILEIRA. **FHB XV. 3.3: glicerol**. São Paulo, 2003. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=15459&>. Acesso em: 18 set. 2007.

GARCÍA, L. J. A.; GARCÍA, C. J. M. **Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol**. Espanha. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). Elecé indústria gráfica, 2006. Disponível em: http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf. Acesso em: 25 julho 2007.

GERPEN, V. J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, p. 1097– 1107, 2005.

HOFFMAN, E. J. **Azeotropic and extractive distillation**. New York: Interscience Publishers, 1964. 324 p.

HUMPHREY J. L.; KELLER G. E. **Separation process technology**. New York: McGraw Hill, 1997. 408 p.

KERN, D. Q. **Process heat transfer**. 1st ed New York, McGraw-Hill, 1950. 871p.

KEYA, B. et al. Dehydration of glycerol-water mixtures using pervaporation: influence of process parameters. **Separation Science and Technology**, New York, v. 35, Issue: 9, p. 1391 – 1408, 2000.

KIRK, R.E; OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York: John Wiley, 1978. v. 8, 359 – 395 p.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRHAL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. Ed. Edgard Blucher, 2006. 339 p.

LURGI AG. **Fatty acid technology**. Frankfurt am Main, 2006. 12 p. Disponível em: www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/pdfs/12_Fettacid-EN.pdf. Acesso em: 24 junho 2007.

MAHIOUT S.; VOGELPOHL A. Mass transfer in high viscosity media. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 18, issue 4, p. 225 -232, 1984.

MANEELY T. **Glycerin production and utilization**. Biodiesel one-day course from field to fuel, Coeur d'Alene Idaho, 15 Jun. 2006. Disponível em: http://www.uidaho.edu/bioenergy/Feild2fuel_cda06/Tim_Glycerin%20biodiesel%20course%20061506_2.pdf. Acesso em: 22 nov. 2006.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustentable Energy Reviews**, v.11, p.1300–1311, 2005.

MINER, C.; DALTON, N. N. **Glycerol**. 1st ed. New York: Reinhold Pub. Corp., 1953. 460 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Brasil e a futura matriz energética**. Palestra proferida na Câmara de Comércio Americana, 04 dez. 2006. Disponível em: http://www.mme.gov.br/site/others_publications/others_publicaton_list.do?yearFilter=2006&channelId=50. Acesso em: 09 fev. 2007.

MORITA T.; ASSUMPÇÃO R. **Manual de soluções, reagentes e solventes-padronização, preparação e purificação**. 2ª ed. editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1972.

MOTA, C. J. A.; CAJAÍBA, J.; CALDEIRA, A. Biogasolina: uma alternativa para o aproveitamento da glicerina. I reunião da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. Rio de Janeiro, 2005. **Trabalho apresentado**. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/rede_documentos.htm. Acesso em: 27 set. 2006.

NARESH, P.; BRIAN, H. **Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities**. Moscow. Presentation at the 2006 ASABE Annual International Meeting, Oregon Convention Center Portland Biological and Agricultural Engineering, 2006. Disponível em: www.webpages.uidaho.edu/~bhe/pdfs/asabe066223.pdf. Acesso em: 14 fev. 2007.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineer's handbook**. 7th ed. New York: McGraw Hill, 1997.

POUSA, G.; SANTOS, A.; SUAREZ, P. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy Journal**, v. 35, p. 5393–5398, 2007.

RATHMANN, R. et al. Biodiesel: Uma Alternativa estratégica na matriz energética brasileira?. Rio de Janeiro. 2006. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf. Acesso em: 18 julho 2006.

RENÉ, C.; MENEZES, R.; KOKITSU, Y. **Novo Aditivo Renovável para diesel coloca a Petrobras em posição de destaque**. CENPES - Centro de Pesquisas e desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello. Disponível em <<http://pdab.cenpes.petrobras.com.br/calandraweb/servlet/calandra?temp=4&>> Acesso em: 27 junho 2007.

SABIRZYANOV, A. N. et al. **Concentrating glycerol mixed with fatty acids and water by supercritical fluid extraction**. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, v. 35, n° 3, p. 249-253, 2001.

SALVAGNINI, W. **Montagem de coluna experimental de destilação e elaboração de método para determinação da eficiência de prato.** 1984. 1v. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

SEADER, J. D., HENLEY, E. **Separation process principles.** New York: John Wiley, 1998. 886 p.

SOCIÉTÉ RICARD ALLENET & C. **Procède continue et appareillage pour la déshydratation des liquides organiques.** Patente N°578.306. Office National de la Propriété Industrielle. 23 set. 1924.

SONG, T. **Estudo da eficiência de destilação do sistema etanol – água - álcool isoamílico em coluna de pratos perfurados.** 1988. 1v. Dissertação (Mestrado), - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

SPITZ, L. **Soap technology for the 1990's.** Champaign, I11: American Oil Chemists' Society; Cincinnati, Ohio, 1990. 320 p.

THOMPSON, J.C.; HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, p. 261-265, 2006.

VALTZ, A.; COQUELET, C.; RICHON, D. Solubility data for toluene in various aqueous alkanolamine solutions. **Chemical Thermodynamics**, London, v. 39, Issue 3, p. 426-432, 2007.

YONG, K.C.; OOI, T.L.; DZULKEFLY, K. Y.; HAZIMAH. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. **Journal of Oil Palm**, v. 13, n° 2, p. 39-44, 2001.

ZADRA, R. Catalisadores de alto desempenho para produção de biodiesel. In. SEMINÁRIO TEMÁTICO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, Rio de Janeiro, 2005. **Trabalho apresentado.** Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ppt/riodejaneiro/Apresentacao%20BASF%20-%20Reuniao%20%20MCT%2029-07-05.ppt>. Acesso em: março 2007.

APENDICE A

Medidas da concentração final de glicerina como resposta do planejamento fatorial de segunda ordem.

1- MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMO MÉTODO DE ANÁLISE PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA USADO COMO RESPOSTA DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO DE SEGUNDA ORDEM													
Ordem de Execução do Ensaio	Nº de Ensaio Ordem de Execução do Ensaio	Vazao de alimentação da glicerina (g/s)	Tempo Valvula (seg)	Vazao de alimentação de vapor de Tolueno (g/s)	Voltagem	Concentração inicial da glicerina (% massa)	Temperatura de Entrada da Glicerina (°C)	n inicial lido	n inicial corrigido	% i	n final lido	n final corrigido	% f
PLANEJAMENTO FATORIAL COM 6 PONTOS CENTRAIS													
20	1	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4280	1,4276	69,9	1,44120	1,4408	78,7
4	2	0,89	4	1,11	135,0	50	30	1,3990	1,3986	49,5	1,40550	1,4051	54,9
22	3	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4285	1,4281	70,2	1,43960	1,4392	77,6
10	4	0,89	4	0,56	120,0	50	90	1,3992	1,3988	49,6	1,40800	1,4076	56,6
17	5	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4290	1,4286	70,6	1,44200	1,4416	79,2
15	6	0,12	22	1,11	135,0	90	90	1,4586	1,4582	90,3	1,47210	1,4717	99,3
8	7	0,89	4	1,11	135,0	90	30	1,4582	1,4578	90,0	1,46560	1,4652	95,0
5	8	0,12	22	0,56	120,0	90	30	1,4549	1,4545	87,8	1,47270	1,4723	99,7
19	9	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4281	1,4277	70,0	1,44300	1,4426	79,9
1	10	0,12	22	0,56	120,0	50	30	1,3996	1,3992	49,8	1,43800	1,4376	76,6
13	11	0,12	22	0,56	120,0	90	90	1,4581	1,4577	90,0	1,47270	1,4723	99,7
7	12	0,12	22	1,11	135,0	90	30	1,4581	1,4577	90,0	1,46750	1,4671	96,2
6	13	0,89	4	0,56	120,0	90	30	1,4582	1,4580	90,1	1,46500	1,4646	94,6
2	14	0,89	4	0,56	120,0	50	30	1,3988	1,3984	49,3	1,40060	1,4002	51,6
12	15	0,89	4	1,11	135,0	50	90	1,4000	1,3998	50,2	1,41720	1,4170	62,8
16	16	0,89	4	1,11	135,0	90	90	1,4586	1,4584	90,4	1,46490	1,4647	94,6
11	17	0,12	22	1,11	135,0	50	90	1,3988	1,3977	48,9	1,45600	1,4549	88,1
21	18	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4290	1,4288	70,7	1,44920	1,4490	84,1
9	19	0,12	22	0,56	120,0	50	90	1,3990	1,3988	49,6	1,44970	1,4495	84,5
14	20	0,89	4	0,56	120,0	90	90	1,4590	1,4588	90,7	1,46320	1,4630	93,5
3	21	0,12	22	1,11	135,0	50	30	1,3982	1,3980	49,1	1,46820	1,4680	96,8
18	22	0,51	7	0,83	127,5	70	60	1,4288	1,4277	70,0	1,44040	1,4393	77,7
8 PONTOS AXIAIS													
6	1	0,51	7	0,83	127,5	90	60	1,4575	1,4573	89,7	1,46830	1,4681	96,9
8	2	0,51	7	0,83	127,5	70	90	1,4285	1,4283	70,3	1,44820	1,4480	83,5
5	3	0,51	7	0,83	127,5	50	60	1,3982	1,3974	48,7	1,41410	1,4133	60,3
4	4	0,51	7	1,11	135,0	70	60	1,4270	1,4262	68,9	1,44580	1,4450	81,5
1	5	0,89	22	0,83	127,5	70	60	1,4271	1,4263	69,0	1,46800	1,4672	96,3
3	6	0,51	7	0,56	120,0	70	60	1,4285	1,4283	70,3	1,43900	1,4388	77,3
7	7	0,51	7	0,83	127,5	70	30	1,4268	1,4260	68,8	1,43820	1,4374	76,4
2	8	0,12	4	0,83	127,5	70	60	1,4274	1,4266	69,2	1,43450	1,4337	73,9
n = 0,0016 × g _{li} + 1,3195 (45-79 % de glicerina)													
n = 0,0015 × g _{li} + 1,3228 (80-100 % de glicerina)													
em que g _{li} é a porcentagem de glicerina													

APENDICE B

**Cálculo das constantes de glicerina e água para a equação
de Margules**

CONSTANTES PARA A EQUAÇÃO DE MARGULES NO SISTEMA ÁGUA - GLICERINA

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

[illegible]

Constantes de Antoine

A	B	C
8,07131	1730,63	233,426
6,16501	1036,056	28,097

[illegible]