



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RONALDY JOSÉ MILLER CAVALCANTI LIMA DA SILVA

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO E  
DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA: UMA ABORDAGEM  
MULTIVARIADA**

Recife

2019

RONALDY JOSÉ MILLER CAVALCANTI LIMA DA SILVA

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO E  
DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA: UMA ABORDAGEM  
MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

**Orientador:** Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva.

**Coorientador:** Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza.

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- S586s Silva, Ronaldy José Miller Cavalcanti Lima da.  
Simulação e otimização da purificação do etanol via absorção e da produção de biodiesel via destilação reativa: uma abordagem multivariada / Ronaldy José Miller Cavalcanti Lima da Silva. - 2019.  
128 folhas, il., tabs. abr. sigl. e símb.
- Orientador: Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva.  
Coorientador: Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.  
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Absorção. 3. Etanol. 4. Destilação reativa. 5. Biodiesel.  
6. Otimização. I. Silva, José Marcos Francisco da (Orientador). II. Souza, Thibério Pinho Costa (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-180

RONALDY JOSÉ MILLER CAVALCANTI LIMA DA SILVA

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO E  
DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA: UMA ABORDAGEM  
MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 08/02/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco-DEQ

---

Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza (Coorientador)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dr. James Correia de Melo (Examinador Externo)  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste-LAFIP

---

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco-DEQ

---

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco-DEQ

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter sido um refúgio seguro em todas as estações do ano.

Aos pais e familiares.

Ao professor e orientador José Marcos, pela colaboração, supervisão e incentivo, os quais foram imprescindíveis para conclusão desta dissertação de mestrado.

Ao professor e coorientador Thibério Souza, por ter proporcionado momentos de alegria e de aprendizado, os quais contribuíram de forma singular para a finalização deste trabalho.

Ao amigo Josivan Pedro, do Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos da Universidade Federal de Pernambuco (LSDPQ-UFPE), pelo acolhimento e compartilhamento de informações necessárias à realização das atividades.

Ao professor da UFPE Luiz Stragevitch, por ter permitido a realização de análises físico-químicas no Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC-UFPE).

Ao professor Mohand Benachour, pelos inestimáveis ensinamentos ao longo do curso de mestrado e na avaliação deste trabalho.

Ao professor José Geraldo pela contribuição com o desenvolvimento desta dissertação.

Ao pesquisador do CETENE James Melo pela valiosa contribuição técnico-científica na avaliação desta dissertação.

A Bruna Figueiredo, pela demonstração de grande generosidade ao longo do curso de mestrado.

Aos amigos do curso de mestrado.

A Leila Gouveia pela firmeza de ideias e tenacidade, as quais serviram de estímulo para o encerramento com êxito desta etapa de pós-graduação.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro entre os meses de março a agosto de 2017, a CAPES, pelo auxílio financeiro entre os meses de setembro de 2017 a fevereiro de 2019 e a UFPE e respectivos professores pela valiosa formação acadêmica e profissional.

## RESUMO

Realizou-se um estudo de simulação e otimização, via planejamento fatorial, do processo de absorção para purificação do etanol e do processo integrado de absorção e destilação reativa para produção de biodiesel. Os softwares utilizados foram o Aspen Plus® e o Statistica® e os modelos termodinâmicos especificados no Aspen Plus® foram o NRTL para a purificação do etanol e o UNIFAC-Do para a produção de biodiesel. O solvente utilizado no estudo de absorção foi o glicerol, devido a sua obtenção como coproduto na reação de transesterificação. As correntes de alimentação da coluna de absorção foram etanol/água a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m). A variável controlada fração mássica de etanol foi avaliada em função do número de pratos da coluna, da razão mássica solvente/corrente de alimentação e da temperatura do solvente (°C). Além disso, realizou-se a validação do estudo de absorção através de teste estatístico t-Student ao nível de 95%. Na simulação do processo de produção de biodiesel avaliou-se a conversão do óleo em função da razão molar etanol/óleo, tempo de residência (min/prato teórico), razão de refluxo do etanol e número de pratos teóricos. A otimização dos processos foi realizada através de uma abordagem multivariada. Os resultados indicaram que, dentro da faixa de variação do solvente estudada entre 20-150kg/h, foi possível obter etanol com pureza acima de 99,9% (m/m) com as correntes de alimentação de etanol a 93,8% e 99,1% (m/m). As condições ótimas de operação do processo de absorção incluíram a vazão de glicerol de 150kg/h na temperatura de 27°C e uma coluna de 6 pratos teóricos para as correntes de alimentação de etanol a 88% e 93,8% (m/m). No processo com corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m) a vazão ótima de glicerol foi de 100kg/h. No estudo do processo de produção de biodiesel etílico via destilação reativa as condições ótimas incluíram razão molar etanol/óleo igual a 12, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total do etanol e tempo de residência/prato teórico de 8min. Nesta condição a conversão de óleo foi acima de 99%. O processo integrado e otimizado de absorção e destilação reativa se mostrou eficaz na obtenção de etanol anidro com pureza acima de 99,9% (m/m), conversão de óleo acima de 99% e rendimento de biodiesel de 98%. Ele foi proposto como uma inovação tecnológica, capaz de ser implementado em um único equipamento de processo, ou seja, em uma única coluna.

Palavras-chave: Absorção. Etanol. Destilação reativa. Biodiesel. Otimização.

## ABSTRACT

A simulation and optimization study was carried out, based on factorial design, to evaluate the ethanol purification by absorption and the integrated process of absorption and reactive distillation for biodiesel production. The Aspen Plus® and Statistic® software were used as computational tools and the specified thermodynamic models in Aspen Plus® were NRTL for ethanol purification and UNIFAC-Do for biodiesel production. Glycerol was used as solvent in the absorption column due to the fact it is a byproduct of the transesterification reaction. Different ethanol/water mixtures of 88%, 93.8% and 99.1%(m/m) were used as feed streams of the absorption column. The controlled variable ethanol mass fraction was evaluated in terms of the number of theoretical plates, the solvent/feed stream mass ratio and the solvent temperature (°C). It was also carried out a 95% t-Student statistic test in order to validate the absorption study. In the simulation of biodiesel production, the oil conversion was evaluated in terms of the ethanol/oil molar ratio, the residence time (min/theoretical plate), the ethanol reflux ratio and the number of theoretical plates. The optimal operating condition of the processes were obtained based on a multivariate analysis. Results indicated that within the range of solvent variation, which was between 20-150 kg/h, it was possible to obtain a product of ethanol above 99.9% (m/m) for ethanol feed streams of 93,8% and 99,1% (m/m). The optimal operating condition of absorption process included a glycerol flow rate of 150kg/hr at a temperature of 27°C and a 6 stage column for ethanol feed streams of 88% and 93,8% (m/m) and a glycerol flow rate of 100kg/h for an ethanol feed stream of 99,1% (m/m). The optimal condition of the ethylic biodiesel production study by reactive distillation included an ethanol/oil molar ratio of 12, 6 theoretical plates, total ethanol reflux ratio and a residence time of 8 min/theoretical plate. This condition resulted in an oil conversion above 99%. The integrated and optimized absorption and reactive distillation process showed to be efficient in order to obtain anhydrous ethanol above 99,9% (m/m), oil conversion above 99% and a biodiesel yield of 98%. It was proposed as a technological innovation capable of being implemented in a single process equipment, which is a single column.

**Keywords:** Absorption. Ethanol. Reactive distillation. Biodiesel. Optimization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Etapas da reação de transesterificação.....	24
Figura 2 -	Reação de esterificação.....	25
Figura 3 -	Recheios usados em colunas de absorção: (1), anéis de Raschig; (2) sela intalox; (3) anéis de Pall.....	28
Figura 4 -	Representação de uma coluna de absorção de recheio (a) e pratos perfurados (b) com indicação dos fluxos da fase líquida e gasosa.....	29
Figura 5 -	Desenho esquemático de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel.....	32
Figura 6 -	Coluna de destilação reativa (a) e a sua representação 3D no supervisório (b).....	33
Figura 7 -	Sistema de destilação do etanol integrado com painéis solares.....	43
Figura 8 -	Distribuição do uso da glicerol nos diversos setores industriais.....	45
Figura 9 -	Evolução do preço do glicerol ao longo dos anos .....	46
Figura 10 -	Evolução de vendas dos principais combustíveis oriundos do processamento e refino.....	47
Figura 11 -	Gráfico de distribuição normal para avaliação dos efeitos significativos no estudo de recuperação do solvente etilenoglicol, o qual foi utilizado como solvente em uma coluna de destilação extrativa.....	55
Figura 12 -	Coluna integrada com secção de absorção e reação química para purificação do etanol e produção de biodiesel de forma contínua.....	61
Figura 13 -	Coluna de absorção simulada no Aspen Plus®.....	64
Figura 14 -	Fração dos componentes chave leve e chave pesado e razão de refluxo estimadas pelo operador na coluna DSWTU.....	66
Figura 15 -	Fluxograma do processo de purificação do etanol via absorção com a recuperação de solvente.....	66
Figura 16 -	Coluna de absorção adaptada para validação da técnica de absorção.....	67

Figura 17 - Flowsheet da simulação realizada no Aspen Plus® para purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa.....	69
Figura 18 - Fluxograma do processo combinado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa, com reaproveitamento do glicerol.....	73
Figura 19 - Diagrama de Fases (Txy) do sistema binário oleato de etila e etanol em diferentes pressões.....	74
Figura 20 - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial $2^3$ utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m).....	78
Figura 21 - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial $2^3$ utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m).....	79
Figura 22 - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial $2^3$ utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m).....	79
Figura 23 - Análise de sensibilidade para avaliação do efeito da variação da vazão mássica do glicerol na pureza do etanol no topo da coluna de absorção, para as diferentes composições da corrente de alimentação.....	81
Figura 24 - Perfil de composição na coluna de absorção do etanol, glicerol e água na fase vapor no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol hidratado a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	84
Figura 25 - Perfil de composição na coluna de absorção do etanol, glicerol e água na fase vapor no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol hidratado a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	84
Figura 26 - Perfis de composição na coluna de absorção etanol (a), glicerol e água (b) na fase vapor no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol anidro a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 100kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	85

Figura 27 - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	86
Figura 28 - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	86
Figura 29 - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo : Corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 100kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	87
Figura 30 - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo : Corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	88
Figura 31 - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	88
Figura 32 - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo : Corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.....	89
Figura 33 - Comparação entre curvas de ajuste da fração mássica de etanol obtido no topo da coluna de absorção em função da vazão de glicerol para os resultados obtidos via Aspen Plus® e os experimentais.....	95
Figura 34 - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> , utilizados na avaliação da conversão do óleo em éster no processo integrado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa.....	101
Figura 35 - Superfície de resposta da relação entre a conversão do óleo em função do tempo de residência (min/prato teórico) e a razão molar etanol/óleo.....	102
Figura 36 - Otimização da conversão de biodiesel no processo integrado de absorção e destilação reativa, via estudo da função desejabilidade.....	104
Figura 37 - Relação entre a conversão do óleo e a razão molar etanol/óleo para diferentes tempos de reação(min)/prato teórico.....	105

Figura 38 - Perfil de composição dos reagentes e produtos no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação: Tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1.....	107
Figura 39 - Perfil das fases líquida e vapor no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação da produção de biodiesel etílico: Tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1.....	108
Figura 40 - Perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação da produção de biodiesel etílico: tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1.....	109
Figura 41 - Destaque das unidades de processo destinadas a obtenção do éster com alta pureza, (“T-DEC”, “FLASH”), além do reaproveitamento do glicerol (“R-GLIC”).....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos principais óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel.....	22
Tabela 2 - Principais biomassas utilizadas na produção de etanol no mundo.....	38
Tabela 3 - Evolução da produção de glicerol no Brasil.....	48
Tabela 4 - Descrição das simbologias existentes no Aspen Plus® e utilizadas neste trabalho.....	51
Tabela 5 - Condições operacionais utilizadas na simulação da coluna de absorção...	64
Tabela 6 - Níveis associados ao planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> utilizado na avaliação do efeito absorvivo do glicerol.....	64
Tabela 7 - Condições operacionais propostas na coluna de absorção experimental.....	68
Tabela 8 - Condições operacionais implementadas na simulação do processo integrado de absorção e destilação reativa .....	70
Tabela 9 - Níveis e fatores do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para produção de biodiesel etílico com purificação prévia do etanol e reaproveitamento do glicerol como solvente para coluna de absorção.....	71
Tabela 10 - Resultados do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> utilizado no estudo da purificação do etanol via absorção para correntes de alimentação de etanol a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m).....	76
Tabela 11 - Relação entre a vazão mássica do solvente glicerol e a fração mássica de etanol no topo da coluna de absorção para diferentes composições da corrente de alimentação .....	81
Tabela 12 - Resultados obtidos no Aspen Plus® após otimização da vazão de glicerol no estudo da purificação de etanol via absorção, para diferentes composições da corrente de alimentação.....	82
Tabela 13 - Balanço de massa e calor de vaporização requerido, após otimização do processo de purificação do etanol, na coluna de absorção para as diferentes composições da corrente de alimentação estudadas.....	90
Tabela 14 - Propriedades físicas, após otimização do processo de purificação do etanol, para a corrente de topo da coluna de absorção, para as diferentes correntes de alimentação.....	91

Tabela 15 - Propriedades físicas, após otimização do processo de purificação do etanol, para a corrente de fundo da coluna de absorção, para as diferentes correntes de alimentação.....	91
Tabela 16 - Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação do etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m): Vazão de glicerol de 150kg/h, temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos...	93
Tabela 17 - Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação do etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m): Vazão de glicerol de 150kg/h, temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos....	93
Tabela 18 - Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação do etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m): Vazão de glicerol de 100kg/h, temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos....	94
Tabela 19 - Teste t-Student para amostras pareadas utilizado na avaliação do caráter preditivo do modelo linear obtido pelos resultados simulados aplicado aos dados experimentais.....	96
Tabela 20 - Comparação do consumo energético em kJ/kg de etanol anidro produzido descrito em trabalhos anteriores sobre a simulação do processo de produção de etanol anidro.....	97
Tabela 21 - Conversões do óleo em éster após simulação do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para o processo integrado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel etílico via destilação reativa.....	99
Tabela 22 - Resultados do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> após seleção das variáveis significativas analisadas no processo de produção de biodiesel via destilação reativa.....	102
Tabela 23 - Especificações da função desejabilidade para o processo integrado de purificação do etanol e produção de biodiesel via destilação reativa.....	104
Tabela 24 - Balanço de massa sobre o tanque de decantação do processo integrado de absorção e destilação reativa.....	110
Tabela 25 - Propriedades físico-químicas da corrente de “ESTER-F” obtido após separação do etanol no FLASH .....	111
Tabela 26 - Parâmetros operacionais da coluna recuperadora de solvente “R-GLIC”, estimados via DSWTU.....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1, A2, A3,A4	Trocadores de Calor
ASOG	<i>Analytical Solution of Groups</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CCP	<i>Climate Change Package</i>
CE	Comissão Europeia
CO	Conversão de Óleo em Éster
COL-ABS	Coluna de Absorção
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
D-REAT	Coluna de Destilação Reativa
DSWTU	<i>Short Cut Distillation</i>
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
FM	Fração Mássica de Etanol
GLIC	Glicerol
HA	Ácido
HETP	<i>High Equivalent Theoretical Plate</i>
LAC	Laboratório de Combustíveis
L-ETANOL	Etanol em Fase Líquida
MAKE UP	Corrente de <i>MAKE UP</i>
ME	Margem de Erro
MEG	Etilenoglicol
MES	Margem de Erro Simultânea
MIST, MIST2	Misturadores
NRTL	<i>Non Random Two Liquid Model</i>
P1, P2	Bomba Hidráulica
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
PSE	Pseudo Erro Padrão
REC-GLIC	Coluna Recuperadora do Glicerol

RM	Razão Molar Etanol/Óleo
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
S/F	Glicerol/Corrente de alimentação
SOLVENT	Solvente
T-DEC	Tanque de Decantação
TEG	Tetraetilenoglicol
TR	Tempo de Residência (min/prato teórico)
UE	União Europeia
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients</i>
UNIFAC-Do	<i>UNIFAC-Dortmund</i>
UNIFAC-LLE	<i>UNIFAC Liquid-Liquid Equilibrium</i>
UNIQUAQ	<i>Universal Quasichemical Model</i>
V1,V2	Válvulas
V-ETANOL	Vapor de Etanol
VM	Vazão Mássica de Glicerol

## LISTA DE SÍMBOLOS

atm	Pressão Atmosférica
b	Tamanho da Fração
°C	Graus Celsius
D	Desejabilidade Global
dm <sup>3</sup>	Decímetro Cúbico
di	Desejabilidade Individual
f	Fatores
h	Hora
J	Joule
k	Constante Cinética da Reação de Transesterificação
kg	Quilograma
kJ	Quilojoule
kmol	Quilomol
kWh	Quilowatt-Hora
L	Menor Valor Aceitável
i	Número de Variáveis Controladas
% (m/m)	$((\text{Massa de Solute}) / (\text{Massa de Solução})) * 100$
m <sup>3</sup>	Metros Cúbicos
min	Minuto
MWh	Megawatt-hora
n	Número de Variáveis Manipuladas
R	Constante Universal dos Gases
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação
t	Tempo
T	Valor Aceitável
US\$	Dólar
% (v/v)	$((\text{Volume do Solute}) / (\text{Volume da Solução})) * 100$
X	Quantidade de Níveis
X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> ,...,X <sub>k</sub>	Variáveis Manipuladas

$X^f$	Quantidade de Experimentos
$y$	Valor Intermediário
$Y$	Variável Controlada
Letras Gregas	
$\alpha$	Rotabilidade
$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_k$	Coefficientes do Modelo
$\varepsilon$	Erro Aleatório

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DO USO DO PETRÓLEO E BIODIESEL COMO FONTES ENERGÉTICAS.....	22
<b>2.1.1</b>	<b>Processos de obtenção do biodiesel .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Aspectos da absorção e destilação na separação de misturas.....</b>	<b>27</b>
2.1.2.1	<i>Absorção aplicada a produção de etanol anidro .....</i>	30
<b>2.1.3</b>	<b>Destilação reativa.....</b>	<b>31</b>
2.1.3.1	<i>Destilação reativa aplicada a produção de biodiesel .....</i>	31
<b>2.1.4</b>	<b>Modelos termodinâmicos .....</b>	<b>34</b>
2.1.4.1	<i>Abordagem do modelo termodinâmico para simulação do equilíbrio líquido vapor etanol-água-glicerol.....</i>	35
2.1.4.2	<i>Abordagem do modelo termodinâmico para simulação da produção de biodiesel via destilação reativa.....</i>	36
<b>2.1.5</b>	<b>Importância da produção de etanol no Brasil e no mundo .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1.6</b>	<b>Principais técnicas industriais para obtenção do etanol .....</b>	<b>41</b>
<b>2.1.7</b>	<b>Aplicações industriais da glicerina como coproduto.....</b>	<b>44</b>
2.2	COMERCIALIZAÇÃO DE DIESEL, BIODIESEL E GLICEROL NO BRASIL.....	46
2.3	SIMULADORES COMPUTACIONAIS .....	48
<b>2.3.1</b>	<b>Software Aspen Plus®.....</b>	<b>49</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Simbologias do Aspen Plus® utilizadas neste trabalho.....</b>	<b>50</b>
2.4	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS.....	52
<b>2.4.1</b>	<b>Otimização de experimentos.....</b>	<b>55</b>
2.4.1.1	<i>Otimização univariada.....</i>	56
2.4.1.2	<i>Otimização multivariada .....</i>	56
2.4.1.3	<i>Metodologia da superfície de resposta.....</i>	57
2.4.1.4	<i>Função de desajuste no estudo de multirrespostas .....</i>	58

2.4.1.5	<i>Estudo de sensibilidade e otimização via Aspen Plus®</i> .....	60
2.4.1.6	<i>Otimização via Statistica®</i> .....	60
2.5	ASPECTO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSO DE ABSORÇÃO/REAÇÃO QUÍMICA DESTE TRABALHO .....	60
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>62</b>
3.1	SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO .....	62
<b>3.1.1</b>	<b>Implementação de uma coluna de recuperação do glicerol no processo de absorção</b> .....	<b>65</b>
3.2	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PRINCÍPIO DA ABSORÇÃO APLICADO A PURIFICAÇÃO DO ETANOL.....	67
3.3	SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA.....	69
<b>3.3.1</b>	<b>Implementação de um tanque de decantação, coluna de recuperação do glicerol e flash de separação no processo integrado de absorção e destilação reativa</b> .....	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>75</b>
4.1	SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO .....	75
<b>4.1.1</b>	<b>Avaliação dos efeitos de interação significativos do processo de purificação do etanol via absorção</b> .....	<b>78</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Otimização do processo de absorção para purificação do etanol</b> .....	<b>80</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Implementação de uma coluna recuperadora de glicerol no processo de absorção</b> .....	<b>92</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Validação experimental do princípio da absorção aplicado a purificação do etanol</b> .....	<b>95</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Comparação entre a simulação do processo de absorção e o tradicional processo de destilação extrativa na produção de etanol anidro</b> .....	<b>97</b>

4.2	SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA .....	98
4.2.1	<b>Avaliação dos efeitos significativos do processo integrado de purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa .....</b>	<b>100</b>
4.2.2	<b>Otimização do processo integrado de purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa .....</b>	<b>104</b>
4.2.3	<b>Implementação de um tanque de decantação, coluna de recuperação do glicerol e flash de separação no processo integrado de absorção e destilação reativa .....</b>	<b>110</b>
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>113</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
	<b>APÊNDICE A - TUTORIAL SOBRE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE E OTIMIZAÇÃO NO ASPEN PLUS®.....</b>	<b>122</b>
	<b>APÊNDICE B - TUTORIAL SOBRE A OTIMIZAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL, SEM REPETIÇÃO, NO STATISTICA®, VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE.....</b>	<b>126</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Considerando as fontes alternativas de energia disponíveis, a produção de biodiesel possui um lugar de destaque na sociedade pós-moderna. Isto é devido fato desse biocombustível ser biodegradável, não tóxico e um excelente lubrificante. Além disso, ele pode ser utilizado nos motores de combustão interna em diferentes proporções com o diesel derivado do petróleo (MELO, 2017; JAIN *et al.*, 2012). A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) define o biodiesel como sendo um combustível composto por monoalquil ésteres de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, desde que atenda as exigências da ASTM D6751-12 (ASTM, 2012).

No processo de produção do biodiesel, via transesterificação, é extremamente importante que a reação se processe na ausência de água pois ela é precursora de reações paralelas de saponificação, as quais comprometem o seu rendimento e a qualidade do biodiesel formado (SILVA, 2018). As vantagens do etanol anidro em relação ao metanol anidro na produção de biodiesel incluem a sua baixa toxicidade e a obtenção de ésteres etílicos que exibem menor emissão de material particulado e gases estufa, além de serem mais biodegradáveis na água e apresentarem um maior índice de cetano e lubricidade do que os ésteres metílicos. O Brasil, em particular, é o segundo maior produtor de etanol no mundo, o que ressalta o potencial da produção de biodiesel etílico a nível nacional (SOUZA, 2015; MENDOWN *et al.*, 2011; MANOCHIO *et al.*, 2017).

A tecnologia de destilação reativa aplicada à produção de biodiesel de forma contínua é especialmente atrativa porque reduz significativamente o fluxo volumétrico de álcool, o qual é alimentado na forma de vapor na base da coluna. Isso é possível porque ele é continuamente reciclado no topo da unidade reativa. O biodiesel é gerado ao longo da secção reativa da coluna devido a um fluxo de contra corrente entre o óleo movendo-se de cima para baixo em contato com o álcool em sentido contrário (SOUZA *et al.*, 2014; BOON-ANUWAT *et al.*, 2015).

O reaproveitamento de matérias primas e coprodutos de um processo químico tem sido uma necessidade premente. Um exemplo de coproduto produzido em larga escala é o glicerol, o qual pode ser obtido na reação de transesterificação para produção de biodiesel (HE *et al.*, 2017; BOON-ANUWAT *et al.* 2015; SOUZA *et al.*, 2014). De acordo com He *et al.* (2017), o glicerol é matéria prima de uma variedade de insumos e, atualmente, sua principal fonte é a indústria do biodiesel, a qual contribuiu para geração de aproximadamente 11,4 bilhões de litros desse

coproduto em 2016. O mercado brasileiro usa aproximadamente 40 mil toneladas de glicerol por ano, entretanto, esse valor é bem abaixo de toda a produção comercial disponível de aproximadamente de 428 mil toneladas (BRASIL, 2017a; He *et al.*, 2017; MATURANA, 2011; BONET *et al.*, 2009). Uma possível alternativa de aproveitamento do glicerol obtido via transesterificação é o seu reaproveitamento como solvente para produção de etanol anidro (MATURANA, 2011; SOUZA, 2015).

O Aspen Plus® é um software de simulação comumente utilizado pelas indústrias químicas para avaliar o desempenho de processos (DHAR; KIRTANAI, 2009). Muhammad *et al.* (2017) destacaram que na simulação de processos de produção de biodiesel o modelo UNIFAC-Do comumente fornece resultados adequados devido a variações em termos de temperatura e composições de vapor inferiores a 1.0K e 0.020, respectivamente. Zhang *et al.* (2015) e Souza *et al.* (2013) realizaram a modelagem do equilíbrio líquido-vapor, ELV, do sistema água-etanol-glicerol utilizando dados experimentais e da literatura. De acordo com os autores, a equação NRTL mostrou um bom ajuste em comparação com os dados experimentais de ELV.

O objetivo geral deste trabalho foi a realização de estudo computacional no Aspen Plus® e Statistica®, via planejamento fatorial, do processo de purificação do etanol via absorção e da produção de biodiesel via destilação reativa. Os objetivos específicos incluíram a simulação no Aspen Plus® de uma coluna de absorção com utilização e reaproveitamento do glicerol como solvente; validação da purificação do etanol via absorção em coluna experimental; simulação no Aspen Plus® do processo integrado, contínuo e inovativo de absorção e destilação reativa para produção de biodiesel, com prévia purificação do etanol; reaproveitamento do glicerol, formado via transesterificação, como solvente para a secção de absorção do processo integrado de absorção e destilação reativa; a otimização, no Statistica®, dos processos de absorção e destilação reativa através das técnicas de análise multivariada, incluindo a seleção de efeitos significativos, construção de superfícies de resposta e uso da função desejabilidade; obtenção da conversão do óleo acima de 96,5%, além de uma corrente de produto de biodiesel com pureza acima de 96,5% (m/m).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os tópicos a seguir consistem em uma fundamentação teórica sobre a importância do biodiesel e etanol como biocombustíveis, suas principais formas de obtenção, os modelos termodinâmicos comumente usados na simulação de seus processos de produção, além da perspectiva de reaproveitamento do glicerol para produção de etanol anidro e biodiesel de forma contínua. Esta revisão bibliográfica inclui ainda os aspectos da otimização de experimentos através de técnicas de análise multivariada.

### 2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO USO DO PETRÓLEO E BIODIESEL COMO FONTES ENERGÉTICAS

Após a revolução industrial, o uso dos combustíveis derivados do petróleo foi bastante intensificado (PINTO *et al.*, 2005). Todavia, existe uma preocupação global sobre o efeito nocivo ao meio ambiente e a saúde decorrente da emissão dos gases poluentes devido a queima de combustíveis fósseis. Dessa forma, o interesse por combustíveis alternativos tem sido uma premissa nas últimas décadas e os biocombustíveis possuem papel de destaque.

Pode-se definir o biocombustível como todo produto utilizado para geração de energia obtido parcialmente ou totalmente a partir da biomassa, incluindo gorduras e óleos vegetais. Um exemplo de biocombustível com imenso potencial energético é o biodiesel (PINTO *et al.*, 2005; ALVES *et al.*, 2013; GOMEZ-CASTRO *et al.*, 2010). A Tabela 1 mostra a composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel.

**Tabela 1** - Composição dos principais óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel

Fonte do Óleo ou Gordura	Ácido Graxo (%)				
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
<b>Algodão</b>	17-31	1-4	13-44	33-59	0,1-2,1
<b>Amendoim</b>	6-16	1,3-6,5	35-72	13-45	<1
<b>Dendê</b>	32-59	1,5-8	27-52	5-14	<1,5
<b>Girassol</b>	03-10	1-10	14-65	20-75	<0,7
<b>Oliva</b>	7,5-20	0,5-3,5	56-83	3,5-20	<1,5
<b>Milho</b>	8-19	0,5-4	19-50	34-62	4-11
<b>Soja</b>	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11

Fonte: Adaptado de ALVES *et al.* (2013)

No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou petróleo cru e óleo de amendoim como combustível. O uso do petróleo, no entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade na sua fase inicial de exploração, passou a ser o prioritário nesses motores mas devido aos períodos de crise do petróleo acentuou-se o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis fósseis, objetivando sua substituição parcial ou total. Um desses processos consiste na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, sendo comumente realizada em reatores em batelada (OLIVEIRA *et al.*, 2007; GEBREMARIAM & MARCHETTI, 2018).

A partir da década de 1970, com as sucessivas crises no mercado internacional do petróleo, o biodiesel retorna à cena principalmente nos países com abundância de oleaginosas utilizadas no processo de conversão em biocombustível. Atualmente em países tais como o Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos, a produção em escala comercial do biodiesel já é uma realidade (OLIVEIRA *et al.* 2007; PINTO *et al.* 2005; GEBREMARIAM & MARCHETTI, 2018).

### **2.1.1 Processos de obtenção do biodiesel**

Esforços significativos têm sido feitos para adaptar a matéria-prima e o processo produtivo à qualidade da produção de biodiesel. Por exemplo, Teo *et al.* (2014) descreveram a produção de biodiesel a partir de microalgas a partir de uma reação de transesterificação catalisada por base. Choedkiatsakul *et al.* (2014) mostraram uma reação de transesterificação melhorada combinando agitação mecânica e reator ultrassônico. Alves *et al.* (2013) estudaram a purificação do biodiesel utilizando membranas de microfiltração e ultrafiltração.

As principais matérias-primas empregadas na produção do biodiesel incluem a palma, canola, jatrofa, soja, semente de algodão e semente de girassol. Estas oleaginosas são atraentes devido à sua disponibilidade e possibilidade de produção de ésteres em larga escala. Há certa crítica, no entanto, em relação ao uso da soja como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Isto é devido ao fato que a sua utilização como combustível não está associada a uma agenda global de sustentabilidade em termos de segurança alimentar (PINTO *et al.*, 2005).

O óleo de algodão em particular se mostra atrativo neste setor renovável pois ele é obtido a partir do processamento da semente de algodão, o que não compromete a produção de tecidos,

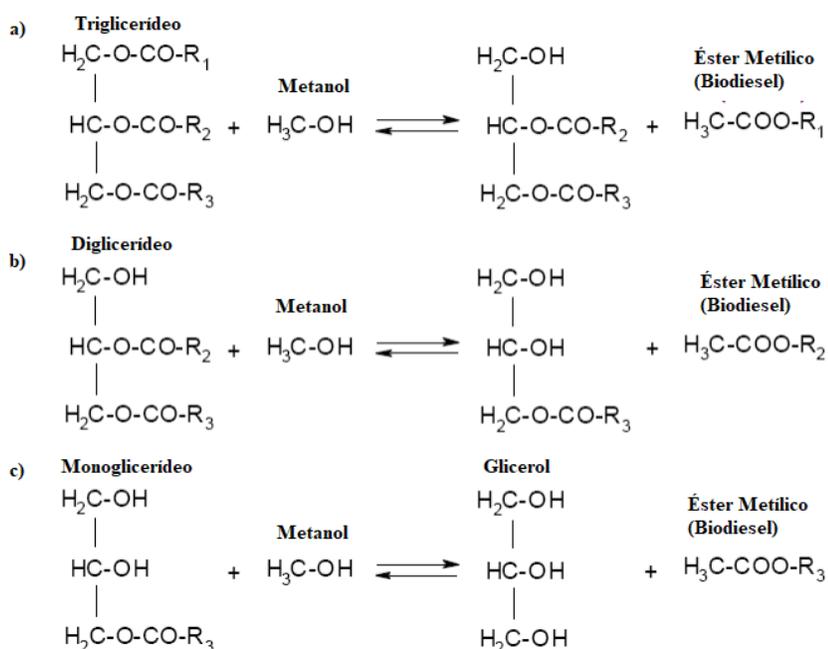
além de ser um substituto eficaz para o óleo de soja, o qual ainda é um dos mais utilizados na produção de biodiesel (QIAN, 2008).

De acordo com o relatório da Energy Information Administration (EIA), nos Estados Unidos o consumo interno total de energia renovável alcançará 36% em 2035. A energia renovável é a fonte de energia de mercado que mais cresce no mundo, cuja demanda é estimada que aumente em média 3,0% ao ano entre 2010 e 2035 (EIA, 2014).

Os principais processos de obtenção do biodiesel incluem a transesterificação e esterificação via reatores tipo batelada. Todavia, esse combustível renovável pode ser obtido via craqueamento. Existe ainda a possibilidade de preparar o biodiesel, ou bio-óleo, a partir de resíduos industriais ou domésticos, como as sobras de frituras e sabões produzidos no refino do óleo de soja (CHOEDKIATSAKUL *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

A obtenção de biodiesel por transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e mono-acil-glicerídeos como produtos intermediários (Figura 1).

**Figura 1** - Etapas da reação de transesterificação.



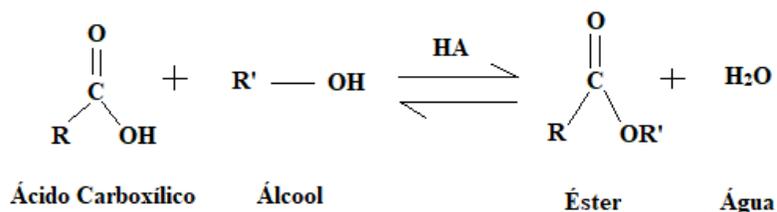
Fonte: AUTOR (2019)

Devido a reação de transesterificação ser reversível, a adição de álcool é comumente realizada em excesso no meio reacional. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais comumente utilizados incluem os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico. Atualmente, novos estudos indicam os óxidos mistos de estanho, zinco e alumínio como possíveis alternativas (CHOEDKIATSAKUL *et al.*, 2014).

O glicerol obtido na reação de transesterificação corresponde a aproximadamente 10% em volume do total produzido, sendo um coproduto do biodiesel com valor comercial, podendo ainda ser aproveitado por indústrias de cosméticos e de produtos de limpeza. A vantagem da utilização dos ésteres como combustível consiste no fato de serem biodegradáveis, renováveis, menos poluentes e não corrosivos (MACEDO *et al.*, 2006; CHOEDKIATSAKUL *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

No processo de produção de biodiesel via esterificação, a reação é processada entre um ácido graxo com um álcool e catalisada por um ácido, representado por HA na Figura 2, ao invés de uma base.

**Figura 2** - Reação de esterificação.



Fonte: AUTOR (2019)

Diversos autores da literatura destacam o potencial de redução de custo do processo de produção de biodiesel metílico e/ou etílico associado a técnica de destilação reativa. Isso é devido a possibilidade de produção contínua e obtenção de altas conversões em ésteres em uma única unidade de processo. Esse fato foi constatado por Silva *et al.* (2017), os quais realizaram um estudo comparativo entre o processo de produção de biodiesel via destilação reativa, a qual possuía 1,5m de altura com 6 pontos de coleta, e o processo conduzido via reatores PFR, os quais eram munidos de correntes de reciclo, possuindo 0,7m de comprimento x 0,05m de diâmetro. Os autores deduziram a equação de performance dos reatores PFR, a qual relacionava

conversão, tempo de residência e razão de reciclo, concluindo que nas mesmas condições de operação, uma conversão de 98% (m/m) em ésteres seria possível com 9 reatores PFR do mesmo diâmetro e comprimento. Por outro lado, uma única coluna de destilação reativa com 6 estágios foi capaz de converter 98% de óleo em éster com refluxo total e razão molar de 17/1 em uma planta piloto.

Souza *et al.* (2014) realizaram um estudo comparativo da relação custo/benefício entre o processo de produção de biodiesel via reatores CSTR e a técnica de destilação reativa. Os resultados experimentais encontrados indicaram que o processo via destilação reativa se mostrou ser mais adequado do ponto de vista econômico devido a redução de tempo de reação, reagentes e volumes requeridos nas unidades de processo.

Poddar *et al.* (2015) realizaram a simulação e comparação da viabilidade econômica, no Aspen Plus®, dos processos de produção do biodiesel metílico, via cinéticas homogênea e heterogênea. Os catalizadores utilizados foram o hidróxido de sódio e uma mistura de óxido de cálcio e óxido de alumínio para as cinéticas homogênea e heterogênea, respectivamente. Os autores constataram que apesar de ambos os processos fornecerem altas conversões, o processo de produção via cinética heterogênea mostrou uma maior rentabilidade devido ao menor custo por unidade de biodiesel produzido e o menor tempo de retorno do investimento na planta proposta.

Poddar *et al.* (2015), Silva *et al.* (2017) e Souza *et al.* (2014), realizaram trabalhos importantes no estudo comparativo de processos em batelada e contínuos de produção de biodiesel a fim de identificar a forma mais econômica de produção deste biocombustível. Todavia, esses autores não mencionaram nos seus estudos formas eficazes de reaproveitamento da glicerina produzida na reação e transesterificação a fim de potencializar a relação custo/benefício de produção.

De acordo com Silva (2018), no processo de produção de biodiesel etílico via destilação reativa, a presença de água no álcool etílico é extremamente indesejável devido a formação de reações indesejáveis de saponificação. O autor é enfático ao afirmar que a quantidade de sabão formada é diretamente proporcional ao teor de água no etanol e que concentrações mínimas de água, a partir de 0,5% no meio reacional são suficientes para diminuir o rendimento da reação de transesterificação. A presença de água no meio reacional acarreta no menor rendimento em termos de ésteres formados, além da diminuição da qualidade do biodiesel obtido (SILVA, 2018).

Uma das formas de purificar o álcool etílico é através da técnica de absorção, na qual a água é seletivamente separada devido ao movimento em contracorrente entre o vapor, formado pela mistura etanol/água, o qual flui de forma ascendente, e um solvente de arraste que se movimenta de cima para baixo ao longo da coluna de absorção (SILVA *et al.*, 2017, SOUZA, 2015, SILVA, 2018; LI *et al.*, 2018). Uma das formas de minimizar o teor de água no etanol é através da sua purificação via absorção, a qual pode ser atrelada em um processo contínuo de produção de biodiesel via destilação reativa. (SOUZA, 2015)

A proposta deste trabalho de utilizar um subproduto da reação de transesterificação como solvente de uma coluna de absorção para purificação do etanol é baseada na sugestão de trabalhos futuros da tese de Souza (2015) e está alinhada a perspectiva de desenvolvimento sustentável, estímulo a competitividade industrial e uma inovação tecnológica.

A perspectiva ambiental atrelada a este estudo se relaciona ao fato de o biodiesel não possuir enxofre na sua composição, além de ser biodegradável e de baixa toxicidade (HE *et al.*, 2017; MATURANA, 2011; PODDAR *et al.*, 2015; MELO, 2017).

Além disso, a proposta de tornar o biodiesel economicamente viável está relacionada não apenas com o preço da matéria prima utilizada, mas também com uma forma eficaz do reaproveitamento do glicerol gerado como coproduto, cujos preços tem diminuído ao longo dos anos devido ao aumento da oferta no setor produtivo (QUISPE *et al.*, 2013).

O aspecto de inovação tecnológica desta pesquisa está associado ao fato de não ter sido verificado na literatura um estudo similar, computacional ou experimental de produção simultânea de etanol anidro, via coluna de absorção, e biodiesel etílico, via coluna de destilação reativa, com reaproveitamento do glicerol produzido na reação de transesterificação na forma de solvente para a coluna de absorção.

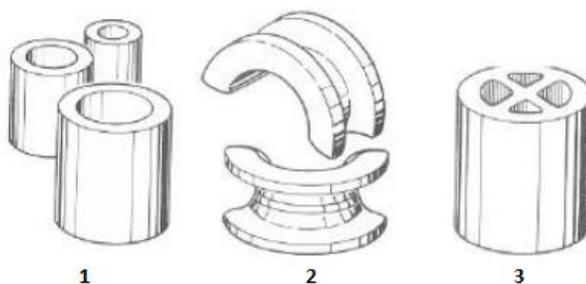
### **2.1.2 Aspectos da absorção e destilação na separação de misturas**

A absorção gasosa é uma operação unitária baseada no processo de difusão, no qual um ou mais componentes da carga, na fase vapor, se dissolve em um solvente líquido. Em uma coluna de absorção, a separação ocorre devido às diferentes solubilidades entre os componentes presentes em uma mistura gasosa em contato com um líquido. Dessa forma, a transferência de massa ocorre entre a fase líquida e um outro gás (NOBREGA, 2007).

Apesar de tanto a absorção quanto a destilação se caracterizarem por operações unitárias difusionais de separação elas se diferenciam pelo caráter da separação do componente mais volátil. No caso da destilação, a separação ocorre devido a evaporação total da mistura, seguida de condensação e refluxo parcial, garantindo a obtenção da pureza adequada do elemento mais volátil. No caso da destilação extrativa, um agente de separação é adicionado a uma mistura de difícil separação, a fim de alterar a volatilidade relativa entre os componentes de uma mistura que possuem pontos de ebulição próximos. Isso significa que, na destilação, a transferência de massa ocorre entre a mistura líquida e seu vapor. Em contraste, na absorção, a transferência de massa ocorre entre a fase vapor/gasosa da mistura e outro líquido (PERRY; GREEN, 2007; NOBREGA, 2007; MCCABE *et al.* 2004).

O enchimento da coluna de absorção pode se apresentar com peças de diferentes formatos, conforme mostrado na Figura 3. A Figura 4 mostra o esquema de uma coluna de absorção. Existe ainda a possibilidade de utilização de pratos com orifícios por onde passam pequenas bolhas de gás, as quais estabelecem contato com a corrente líquida no topo .

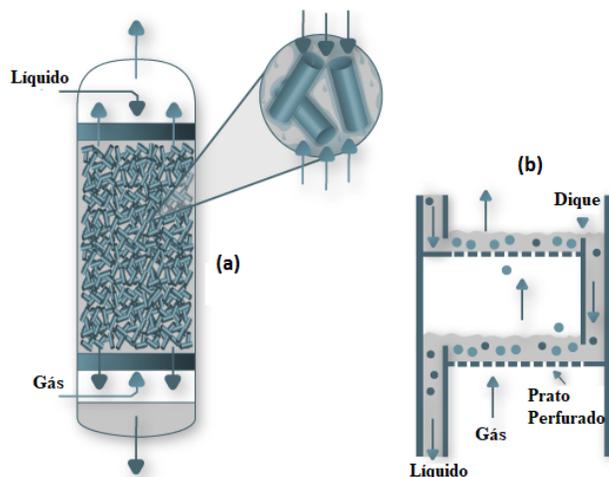
**Figura 3** - Recheios usados em colunas de absorção: (1) Anéis de Raschig, (2) Sela Intalox, (3) Anéis de Pall.



Fonte: NOBREGA (2003)

A teoria da dupla resistência é a mais aceita para explicar o mecanismo de transferência de massa de um soluto entre as fases líquida e gasosa. De acordo com esta teoria, que duas fases estejam em equilíbrio na interface, de modo que a resistência nessa região seja nula e toda a transferência de massa aconteça nos dois lados da interface. Além disso, as concentrações no seio das fases são idealizadas como uniforme, resultado da difusão molecular (MCCABE *et al.*, 2005).

**Figura 4** - Representação de uma coluna de absorção de recheio (a) e pratos perfurados (b) com indicação dos fluxos da fase líquida e gasosa.



Fonte: FCTUC (2019)

A absorção pode ser um processo puramente físico ou seguido por reações químicas, dependendo do grau de solubilidade do soluto no solvente (KARLSSON; SVENSSON, 2017; PERRY; GREEN, 2007).

A absorção com reação química simultânea é frequentemente utilizada no setor industrial para a separação de gases ácidos tais como o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  de misturas inertes e de hidrocarbonetos. A reação química tende a aumentar a solubilidade do gás, reduzindo dessa forma a quantidade de solvente necessária para uma dada separação (KARLSSON & SVENSSON, 2017). Nos casos onde a reação química é rápida o suficiente, este aumento da taxa de absorção está associado ao aumento do coeficiente global de transferência de massa, o que conduz a menores dimensões requeridas para a coluna. Além disso, espera-se que a reação química aconteça com apenas os componentes a serem separados da mistura (KARLSSON & SVENSSON, 2017; PERRY & GREEN, 2007).

Entre os processos físicos de absorção a separação da amônia merece destaque devido a sua abrangente utilização na indústria de fertilizantes e no processamento do petróleo. Na indústria de fertilizantes, a amônia é empregada na fabricação de ureia, enquanto que na destilação do petróleo é obtido o denominado “gás de refinaria” que apresenta vapores de amônia em sua composição (MCCABE *et al.*, 2004). A amônia também é utilizada em sistemas de refrigeração, na fabricação de têxteis, na indústria da borracha, farmacêutica, entre outras.

Perry e Green (2007) destacam que nos processos de absorção física as colunas de recheio empacotadas são comumente empregadas para realizar operações de absorção e lavagem. Elas fornecem um meio no qual ocorre o fluxo de duas fases em contracorrente, no qual existe uma interface gás-fluido relativamente grande por unidade de volume da coluna. Devido à natureza do material de empacotamento (geralmente uma cerâmica), uma coluna empacotada pode operar com fluidos fortemente corrosivos, sendo comumente aplicada a separação de amônia, utilizando a água como solvente (MCCABE *et al.*, 2004).

#### 2.1.2.1 Absorção aplicada a produção de etanol anidro

Em 1924, o engenheiro francês Mariller propôs um processo de absorção usando glicerol. O etanol hidratado na forma de vapor era alimentado a uma coluna de pratos na qual também se alimentava glicerina, esta pela parte superior. O vapor de etanol anidro era retirado pelo topo da coluna, condensado e armazenado. A mistura de água e glicerol seguia para uma coluna de recuperação que também era de pratos. Na coluna de recuperação, o produto de topo era constituído por etanol + água e o glicerol purificado, obtido como produto de fundo era reciclado. Este processo foi utilizado na Europa até os anos 60 e caiu em desuso por problemas de ordem técnica e principalmente devido ao custo e a escassez do glicerol (SOUZA, 2012).

Souza *et al.* (2016) realizaram ensaios experimentais com o objetivo de avaliar o uso do glicerol como solvente em uma coluna empacotada para purificação do etanol hidratado, em substituição ao etilenoglicol, o qual é comumente utilizado na destilação extrativa. Os experimentos foram realizados em uma coluna empacotada com anéis Raschig, variando a relação molar glicerol/corrente de alimentação de 0,5 a 0,9. As dimensões da coluna foram 37 cm de altura e 5,9 cm de diâmetro interno, contendo anéis Raschig de vidro de tamanho nominal de 0,73 cm. Além disso, a razão molar das correntes de alimentação estudadas na mistura etanol/água foram 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8.

De acordo com os autores, apesar de não ter sido obtido etanol anidro como produto de topo, o glicerol foi eficaz para promover a desidratação do etanol em todas as e a presença de um azeotrópico e a melhor relação molar solvente/corrente de alimentação foi a de 0,9 para todas as correntes de alimentação estudadas. Além disso, a maior pureza do etanol observada no topo da coluna empacotada foi de aproximadamente 92% (m/m). Os autores sugeriram ainda a realização de experimentos com colunas em série para obtenção de etanol com maior pureza.

### 2.1.3 Destilação reativa

A destilação reativa é uma operação onde o processo de separação e reação química ocorre simultaneamente em uma única coluna de destilação. Este processo integrado surgiu como uma alternativa aos processos de destilação e reacionais que ocorrem separadamente em diferentes equipamentos. Além disso, a coluna de destilação utilizada pode ser constituída por pratos ou feita com material de recheio.

Esta técnica industrial se caracteriza por apresentar uma considerável redução nos custos para aquisição de bombas, instrumentações e tubulações. Além disso, quando a reação do processo é exotérmica, o calor produzido pode ser utilizado no processo de destilação, diminuindo a quantidade de energia necessária no refeedor, e devido à rápida remoção dos produtos da zona reacional, a seletividade aos produtos pode aumentar e a probabilidade de ocorrerem reações indesejadas pode diminuir (HARMSSEN, 2007; SILVA *et al.*, 2017, KISS, 2013).

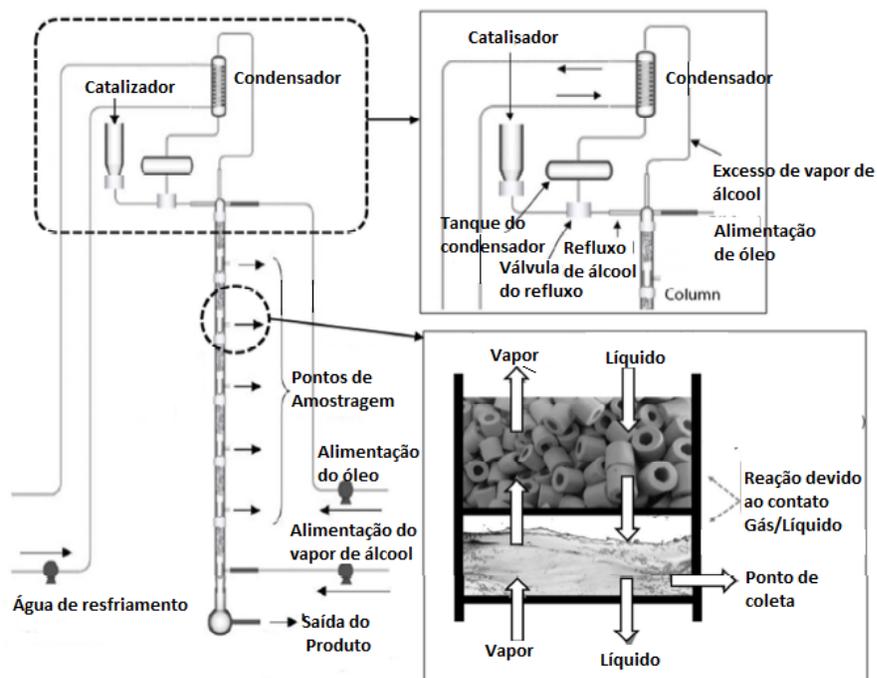
#### 2.1.3.1 Destilação reativa aplicada a produção de biodiesel

No processamento da reação de transesterificação via destilação reativa o álcool não reagido é continuamente vaporizado de forma ascendente, sendo carregado ao prato superior, formando bolhas através do líquido retido, o que faz com que cada prato seja considerado um pequeno reator químico. (KISS, 2013; SOUZA, 2014, SILVA *et al.*, 2017, SILVA, 2018).

Na parte superior de uma coluna de destilação reativa, uma parte do álcool condensa no topo e pode retornar ao interior da coluna na forma de refluxo parcial ou total. O retorno de álcool contribui para o excesso que favorece o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação para direita (KISS, 2013; SOUZA, 2014, SILVA *et al.*, 2017, SILVA, 2018).

O desenho esquemático do processo de produção de biodiesel via destilação reativa é mostrado na Figura 5.

**Figura 5** - Desenho esquemático de uma coluna de destilação reativa para produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*(2017)

Souza *et al.* (2014), Gomez-Castro *et al.* (2010) e Machado *et al.* (2013) citam algumas vantagens principais da destilação reativa sobre o processo tradicional de produção do biodiesel, que incluem um tempo de residência reduzido em relação aos reatores batelada, além de produção contínua, o que é primordial para o desenvolvimento de unidades de produção comercial. Além disso a técnica de destilação reativa requer um menor excesso de álcool, o que leva a um menor custo operacional. A terceira vantagem está relacionada ao aspecto de serem compactas, reduzindo o custo inicial de implementação do processo.

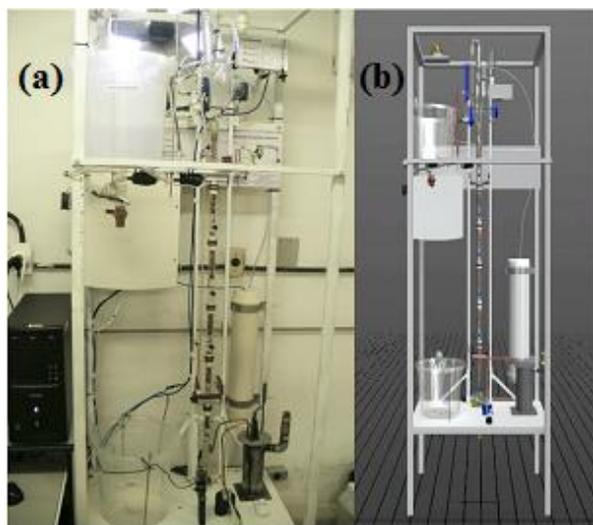
A coluna mostrada na Figura 5 é a representação da planta piloto existente no Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos Químicos da UFPE, LSDPQ/UFPE, a qual foi utilizada por Souza (2015) e Silva (2018) em seus trabalhos de doutorado.

Souza (2015) propôs o estudo experimental do processo de produção de biodiesel via rota Etilica nesta coluna de destilação reativa. O autor ressaltou que comparado com os processos convencionais de produção de biodiesel via rota etílica, como reatores do tipo CSTR e PFR a destilação reativa se mostrou mais vantajosa devido ao menor tempo de processo de

aproximadamente 50 min e o menor consumo de reagentes para obtenção de conversões de óleo acima de 90%.

Silva (2018) se dedicou ao estudo das reações paralelas de saponificação e a automação da coluna de destilação reativa mostrada na Figura 5. Essa automação foi realizada através da modelagem do equipamento e seus acessórios no software 3DsMax e criação de um supervisor para controle interativo (Figura 6).

**Figura 6** - Coluna de destilação reativa (a) e a sua representação 3D do supervisor (b).



Fonte: SILVA (2018)

Este sistema de supervisão controlou vazões volumétricas de óleo e etanol alimentandos na coluna, o regulador volumétrico do medidor de vazão e o refluxo válvula de líquido condensado no topo da coluna.

O tradicional processo de produção de biodiesel via reatores de batelada requer um grande excesso de álcool para alterar o equilíbrio químico, além de requerer um tempo de operação entre 1,5 e 2 horas. Por outro lado, a técnica de destilação reativa possibilita a minimização do fluxo volumétrico de álcool, uma vez que este é continuamente reciclado no topo da coluna (SOUZA *et al.*, 2014; BOON-ANUWAT *et al.*, 2015). Além disso, esta técnica pode processar uma grande quantidade de matéria-prima em um curto intervalo de tempo como um processo contínuo (BOON-ANUWAT *et al.*, 2015).

Quando se trata de viabilidade econômica, vários autores demonstraram que a técnica de destilação reativa é potencialmente de baixo custo. Por exemplo, Simasatitkul *et al.* (2011)

ênfatiou que neste processo a reação de transesterificação é realizada quase na sua totalidade e que há também um menor custo de processamento dos reagentes em excesso. Gomez-Castro *et al.* (2010) simularam o uso de uma destilação reativa termicamente acoplada e os autores concluíram que este sistema modificado pode ser projetado para reduzir o consumo de energia para a produção de biodiesel metílico em altas pressões. Silva *et al.* (2017) realizaram um estudo no Aspen Plus® do estudo comparativo de produção de biodiesel entre reatores PFR e a destilação reativa. Os autores concluíram que, através da técnica de destilação reativa foi possível processar a mesma quantidade de matéria prima e obter conversões acima de 80% em uma coluna piloto de 1,5m dividida em 6 secções de recheio e 80% menor do que os reatores PFR projetados em série.

#### **2.1.4 Modelos termodinâmicos**

O projeto de plantas de processos químicos necessita de dados termodinâmicos dos componentes envolvidos, como dados de equilíbrio de fases. Dessa forma, modelos termodinâmicos que permitam prever o comportamento de um dado sistema, a partir de propriedades físicas e químicas dos componentes presentes, previamente medidas ou encontradas na literatura são de grande importância. Uma variedade de classes de modelos termodinâmicos podem ser encontrados na literatura. Alguns exemplos incluem equações de estado cúbicas, modelos de energia livre em excesso, Gibbs ou Helmholtz, e equações de estado SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) (NESS, SMITH, ABOTH, 2016; SOUZA, 2015).

Equações de estado cúbicas são polinômios de terceiro grau em relação ao volume ou fator de compressibilidade. Usualmente, elas são formadas por duas parcelas, sendo uma atrativa e outra repulsiva. Comumente apresentam bons resultados para sistemas de hidrocarbonetos e componentes inorgânicos apolares. Algumas das equações de estado mais conhecidas são as de Van Der Waals, Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (NESS, SMITH, ABOTH, 2005; CAVALCANTI, 2018).

Modelos de energia livre em excesso são equações que, somadas à energia livre de uma mistura ideal, descrevem a energia livre total do sistema. Tais equações podem ser obtidas para o cálculo do coeficiente de atividade. Comumente apresentam bons resultados para fases incompressíveis (líquidos afastados da região crítica e sólidos). Alguns dos modelos de energia

livre em excesso mais conhecidos incluem NRTL, UNIQUAC e UNIFAC (NESS, SMITH, ABOTH, 2005).

Equações de estado SAFT são modelos baseados na Teoria de Perturbação de Wertheim. Essas equações descrevem a energia livre de Helmholtz residual como a soma de três componentes: energias livres residuais de segmento, de cadeia e de associação. O primeiro termo inclui as energias livres residuais de esfera rígida e de dispersão, e diz respeito a segmentos de moléculas. O segundo termo mensura a contribuição da formação da cadeia molecular, através da união dos diversos segmentos. O terceiro termo se refere à energia livre de associação entre moléculas diferentes por interações polares (NESS, SMITH, ABOTH, 2005).

#### *2.1.4.1 Abordagem do modelo termodinâmico para simulação do equilíbrio líquido vapor etanol-água-glicerina*

O estudo de modelos termodinâmicos associados a processos de obtenção de álcool anidro, que incluem dados do equilíbrio líquido vapor do sistema formado por etanol-água-glicerol, tem sido reportado por vários autores da literatura através de estudos que. Zhang *et al.* (2015) realizaram a modelagem do equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-glicerol utilizando dados experimentais e da literatura. A equação NRTL foi usada para modelagem e os resultados experimentais foram comparados graficamente com os cálculos, mostrando um bom ajuste.

Souza *et al.* (2013) estudaram o equilíbrio líquido vapor do sistema água-etanol-glicerina a pressão atmosférica e concluíram que os valores de equilíbrio preditos pelo modelo NRTL apresentaram erros inferiores a 7% na comparação com os dados experimentais. Além disso, os autores estudaram o efeito da relação glicerina/(água+álcool) nas proporções entre 50-90% em relação a corrente de alimentação, concluindo que a mais baixa proporção de glicerol/(água+álcool) foi capaz de quebrar o azeótropo água + etanol. Pla-franco *et al.* (2013) realizaram um estudo de equilíbrio comparando etileno glicol e glicerol como possíveis agentes extratores para obtenção de álcool anidro. Os autores concluíram que ambos os solventes podem ser utilizados com esse intuito e que o glicerol se mostrou mais efetivo na extração. Além disso, o modelo utilizado na predição dos dados foi o NRTL.

Hadrich e Kechaou (2010) realizaram um estudo de quatro diferentes modelos termodinâmicos aplicados ao sistema de ELV etanol-água. Os autores concluíram que o modelo

NRTL foi o mais adequado devido ao fato de haver um melhor ajuste entre a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor das misturas em estudo com os dados da literatura. Além disso o modelo NRTL foi o que apresentou o menor Root Mean Square entre todos os testados.

Dessa forma, o modelo termodinâmico NRTL foi utilizado no presente trabalho para simulação da coluna de absorção para purificação do etanol etílico.

#### 2.1.4.2 Abordagem do modelo termodinâmico para simulação da produção de biodiesel via destilação reativa

De acordo com Do Carmo *et al.* (2014) Kuramochi *et al.* (2009) e Muhammad *et al.* (2017), o comportamento de fases do óleo, ácidos graxos e outros componentes é importante para simulação de processos de separação reativos. Portanto, considerando a enorme quantidade de matérias primas e sua composição característica, que podem ser utilizadas na produção do biodiesel, o comportamento de fases é predito por vários métodos de estimação, entre os quais estão o UNIFAC, UNIFAC-Do e o NRTL.

Do Carmo *et al.* (2014) destacaram que o uso de modelos termodinâmicos confiáveis é essencial para descrever sistemas de biodiesel + glicerol + álcool com o objetivo de projetar e analisar o processo e seus equipamentos. De acordo com Do Carmo *et al.* (2014), o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL), compreendendo biodiesel + glicerol + álcool, ocorre durante a produção de biodiesel. Além disso, os autores relataram um estudo de 34 sistemas diferentes biodiesel, sendo 27 para biodiesel + glicerol + álcool; e 7 para oleato de metila + glicerol + metanol. Os resultados foram usados para a avaliação de quatro dos principais modelos de coeficientes de atividades, a saber, ASOG, UNIFAC, UNIFAC-LLE e UNIFAC-Do. Adicionalmente, os parâmetros binários para glicerol-metanol, metanol-oleato de metila e glicerol-oleato de metila foram estimados pelos modelos NRTL e UNIQUAQ. Os autores chegaram a uma importante conclusão que, após análise do “*Root Mean Square Deviation*”, RMSD, o modelo UNIFAC-Do foi o que melhor representou o sistema de equilíbrio líquido-líquido do biodiesel. Os modelos que melhor representaram os sistemas de biodiesel seguiram essa ordem: UNIFAC-Do > ASOG > UNIFAC-LLE > UNIFAC > UNIQUAQ > NRTL.

Muhammad *et al.* (2017) destacaram que, para fins de modelagem de biodiesel, o modelo UNIFAC-Do geralmente fornece bons resultados porque os desvios em termos de temperatura e

composições de vapor são inferiores a 1.0 K e 0.020, respectivamente. Souza (2014) realizou um estudo computacional do consumo energético do processo de produção de biodiesel metílico via destilação reativa. O modelo em questão utilizado foi o UNIFAC-Do.

Poddar *et al.* (2015) realizaram a simulação no Aspen Plus® v8.4 do processo de produção de biodiesel via destilação reativa, comparando os processos via catálise homogênea e heterogênea em termos da sua viabilidade econômica. Os resultados indicaram que o processo catalisado de forma heterogênea é mais vantajoso economicamente do que a catálise homogênea devido a um menor período de retorno e menor custo anual por unidade de biodiesel produzido. Nesse trabalho metanol foi utilizado como álcool da reação. Para o processo via catálise homogênea, o modelo UNIFAC foi utilizado nas simulações e o modelo UNIQUAQ na produção via catálise heterogênea.

Silva *et al.* (2017) realizaram um estudo comparativo no Aspen Plus® da produção de biodiesel entre uma coluna experimental de destilação reativa e um processo alternativo via reatores tipo Plug Flow (PFR) munidos de correntes de reciclo. Semelhantemente o modelo termodinâmico adotado foi o UNIFAC-Do. Silva (2014), realizou um estudo computacional do processo de produção de biodiesel metílico via destilação reativa, utilizando planejamento fatorial. Além disso o autor realizou um estudo sobre a viabilidade econômica do processo proposto, chegando a conclusão que após dois (2) anos de operação da planta industrial, era possível obter lucro. Em todas as simulações o autor utilizou o modelo UNIFAC-Do. De acordo com Souza (2015), o modelo de contribuição de grupos UNIFAC-Do se tornou muito popular, aplicado aos sistemas de produção de biodiesel, devido a sua ampla gama de aplicabilidade para o equilíbrio líquido-vapor, sólido-líquido, coeficientes de atividade à diluição infinita, dados de azeotropia e excesso de entalpia para uma ampla faixa de temperatura.

Dessa forma, neste trabalho, considerou-se o modelo UNIFAC-Do como adequado para realização das simulações do processo de produção de biodiesel etílico via destilação reativa.

### 2.1.5 Importância da produção de etanol no Brasil e no mundo.

A Tabela 2 mostra que as principais biomassas utilizadas na produção do etanol em diversos países incluem a cana de açúcar, a beterraba e o milho. O aumento na produção desse biocombustível registrado entre 2009-2015 foi equivalente a 8 % e ressalta a importância do setor sucro-alcooleiro no crescimento da economia brasileira. Em 2015 o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor de etanol do mundo, o que correspondeu a 28% de todo o biocombustível produzido (MANOCHIO *et al.* 2017).

**Tabela 2** - Principais biomassas utilizadas na produção de etanol no mundo.

País	Produção de Etanol em 2015 (m <sup>3</sup> x10 <sup>6</sup> )	% Aumento (2009-2015)	Principais Matérias Primas
Estados Unidos	56,05	35	Milho
Brasil	26,85	8	Cana de Açúcar
União Europeia	5,25	33	Beterraba
China	3,08	50	Milho/Trigo
Canadá	1,65	50	Milho/Trigo
Tailândia	1,26	25	Cana de Açúcar/ Mandioca
Argentina	0,80	35	Cana de Açúcar
Índia	0,80	8	Cana de Açúcar
Resto do Mundo	1,48	33	n.i

Fonte: Adaptado de MANOCHIO *et al.* (2017)

Devido ao longo tempo de renovação das reservas de petróleo ao redor do mundo e atrelado ao fato que a sua queima contribui para o aumento do efeito estufa, muitos países têm se comprometido em estudar e viabilizar a produção de combustíveis ecologicamente amigáveis (THAMMASITTIRONG *et al.*, 2017; MANOCHIO *et al.*, 2017).

No Brasil, em 1979, com a consolidação do Pró-Álcool (programa de incentivo à produção e uso de etanol, iniciado em 1975), o governo fixou a adição de 20% (v/v) de etanol anidro à gasolina. Em 2003 iniciou-se a produção de veículos flex (FFVs) que podem operar com qualquer mistura de etanol hidratado e gasolina. Dessa forma, a produção brasileira de etanol combustível cresceu de forma significativa nas últimas décadas, passando de 5,8x10<sup>6</sup>m<sup>3</sup> em 2003 para 16,49x10<sup>6</sup>m<sup>3</sup> em 2017 (BELINCANTA, ALCHORNE e SILVA, 2016; UNICA, 2019).

Na Tailândia, o etanol possui uma importância estratégica para o setor de transporte. Isso é devido ao seu crescente uso desde 2004 com a introdução da mistura E10, a qual corresponde

a mistura de combustível gasolina/etanol na proporção de 90/10, respectivamente. As misturas E20 e E80 foram aprovados pelo governo em 2008. Devido ao estímulo governamental o consumo de etanol na Tailândia cresceu de  $1,2 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{dia}$  em 2010 para  $3,2 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{dia}$  em 2014 (THAMMASITTIRONG *et al.*, 2017). A previsão do governo local é o aumento do consumo para  $11,3 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{dia}$  em 2022. Atualmente o melaço da cana de açúcar e da mandioca são as principais matérias primas para produção de etanol na Tailândia. Além disso, a biomassa lignocelulósica é um recurso natural, abundante e renovável, tornando-se uma matéria-prima promissora para alcançar a meta do governo tailandês (THAMMASITTIRONG *et al.*, 2017).

Na Índia, a balança comercial em termos de compra e venda de combustíveis de origem fóssil não foi favorável nos últimos anos. Isso é devido a dependência excessiva do país sobre a produção estrangeira de petróleo. Por exemplo, entre os anos de 2016 e 2017 a Índia importou óleo não processado equivalente a  $214 \times 10^6$  toneladas, representando um aumento de 5,4% em relação ao ano anterior (SAKTHIVEL *et al.*, 2018). A produção doméstica de petróleo bruto em 2016-2017 foi de 36 MMT, com uma redução de 2,5% em relação ao ano anterior. Isso indica que a Índia atingiu cerca de 85% de sua demanda de petróleo por meio de importações. Além disso, o consumo dos principais combustíveis (diesel e gasolina) para o setor de transporte indicou crescimento entre os anos de 2011 e 2016. Enquanto o consumo da gasolina aumentou 9% entre os anos de 2015-2016, o incremento do uso do diesel foi de 2% no mesmo período.

De acordo com Sakthivel *et al.* (2018) e Sukumaran *et al.* (2010) o setor de transporte Indiano tem enfrentado três principais desafios tais como a diminuição das reservas disponíveis de petróleo, a volatilidade dos preços do óleo cru e leis ambientais mais rígidas. Devido ao etanol ser um combustível ecologicamente amigável o governo indiano introduziu o programa de mistura de etanol em 2003. O Bureau of Indian Standards (BIS) divulgou a especificação (IS15464) sobre o uso de etanol anidro para uso em combustível automotivo, durante o ano de 2004. A demanda na Índia por gasolina será de  $43 \times 10^6 \text{ m}^3$  de litros em 2020. Para atender a meta da legislação local de misturar em até 10% do etanol na gasolina, será necessário um produção anual de  $4,3 \times 10^6 \text{ m}^3$  de álcool. A capacidade das plantas no país em produzir etanol foi de  $2,4 \times 10^6 \text{ m}^3$  em 2017. Caso o governo alcance a meta proposta o novo percentua passaria a ser de 20% até 2030, representando um aumento previsto na produção para  $12,7 \times 10^6 \text{ m}^3$  de etanol. Dessa forma, é importante que haja formas econômicas de produção de etanol anidro em alta escala de forma a atender a agenda global de minimização dos impactos ambientais decorrentes da queima de

combustíveis fósseis. A cana de açúcar é a principal matéria prima para produção de etanol na Índia (SAKTHIVEL *et al.*, 2018).

O governo dos EUA considera o uso de biomassa para produção de etanol e geração de eletricidade como importante para reduzir o uso de combustíveis fósseis, e no cenário americano o milho é a principal matéria prima de produção desse biocombustível. De acordo com o relatório da United States Environmental Agency Protection de 2018 (USA, 2018) a previsão de consumo de etanol deve variar entre 17,5 a  $125 \times 10^6 \text{m}^3$  em 2022. Essa variação no consumo é calculado em função da previsão do aumento da demanda por gasolina e subsequente mistura com etanol numa proporção de gasolina/etanol (90%/10%), E10, e possibilidade de aumento da proporção para (85%/15%) de gasolina/etanol, E85, respectivamente. Há muitos desafios associados à superação da mistura E10 nos Estados Unidos da América, incluindo a alta quantidade de carros não adaptada com a tecnologia flex, a alta demanda por terras para o cultivo de plantas tais como cana de açúcar e milho, além de tecnologias avançadas para adequar a alta demanda com as especificações da ASMT (USA, 2018).

A União Européia (UE) tem um plano para suprir 20% de suas necessidades totais de energia com energia de biomassa até 2020. A atual política da UE em termos de energias renováveis está baseada na UE *Energy and Climate Change Package* (CCP). O pacote abrange as principais metas obrigatórias para 2020, incluindo o uso de energias renováveis equivalente a 20% de toda a energia consumida na UE. Na UE, o bioetanol é produzido principalmente a partir de grãos e derivados de beterraba sacarina. O trigo é principalmente utilizado na Alemanha, França e Reino Unido, enquanto o milho é predominantemente utilizado na Europa. Uma abundância de milho no mercado interno (FLACH *et al.*, 2017). O milho é também o grão preferido na Holanda e na Espanha, onde a maioria das usinas de etanol estão localizadas nos portos marítimos, e o milho é predominantemente a Ucrânia. Isso é por causa do seu grão geneticamente modificado.

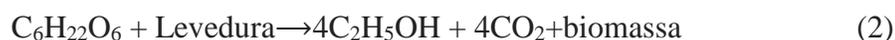
Na França, Alemanha, Reino Unido e República Tcheca a beterraba sacarina da Bélgica também é utilizada para a produção de Bioetanol (FLACH *et al.*, 2017). Em 2018 a produção de etanol na União Europeia (UE) foi de aproximadamente  $10,22 \times 10^6 \text{m}^3$  e a projeção é que sejam produzidos  $115 \times 10^6 \text{m}^3$  e  $116 \times 10^6 \text{m}^3$  em 2020 e 2025, respectivamente. Além disso, o bioetanol é a segunda maior fonte de energia renovável, correspondendo a 20% de toda a energia renovável disponível. De dois em dois anos, a Comissão Europeia (CE) produz um relatório amplo com

base no relatório nacional e em outros dados disponíveis. O relatório apresenta uma visão geral da evolução da política de energias renováveis nos países membros (FLACH *et al.*, 2017).

Em fevereiro de 2017, a CE publicou seu mais recente relatório sobre o progresso no uso de energia renovável. Este relatório concluiu que a UE, no seu conjunto, alcançou uma quota de 16% de energia renovável em 2014 e uma quota estimada de 16,4% em 2015 (FLACH *et al.*, 2017).

### 2.1.6 Principais técnicas industriais para obtenção do etanol

A principal forma de obtenção do etanol é via fermentação. Após as etapas de lavagem da cana, moagem, peneiramento, decantação do caldo e ajuste do Brix entre 16-23° as leveduras, geralmente fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, são adicionadas. A Equação 1 mostra a inversão da sacarose, realizada normalmente pela enzima invertase numa faixa de temperatura entre 40-50°C. A fermentação ocorre entre 6-11 h, o que leva à um produto final contendo de 8% (v/v) a 12% (v/v) de álcool, mostrado na Equação 2.



O caldo resultante da fermentação é destinado à colunas de destilação, nos quais os componentes são separados de acordo com os diferentes pontos de ebulição. O produto destilado resultante possui entre 93-96% de álcool (MANOCHIO *et al.*, 2017).

A energia proveniente do processamento da cana de açúcar é considerada ideal porque produz um líquido de açúcar prontamente fermentável e uma alta quantidade de biomassa lignocelulósica. Após o processo de extração do suco, o bagaço pode ser usado tanto como matéria-prima para a produção de etanol celulósico ou na produção de energia térmica em usinas de eletricidade (MANOCHIO *et al.*, 2017).

As indústrias de produção de biodiesel utilizam grandes quantidades de álcool para obtenção desse biocombustível e uma premissa para o processo é a minimização das reação de saponificação, a qual reduz o valor agregado do produto final, diminuindo a conversão e rendimento da reação de transesterificação na formação dos ésteres (SOUZA *et al.*, 2014).

Devido a reação de saponificação ser catalisada na presença de água, a utilização de álcool anidro se torna um fator muito importante na obtenção do biodiesel com alta qualidade (SOUZA, 2015).

As principais tecnologias utilizadas na produção de etanol anidro incluem a destilação extrativa, azeotrópica, peneiras moleculares e/ou resinas de troca iônica (BASTIDAS *et al.*, 2010; MANOCHIO *et al.*, 2017). Bastidas *et al.* (2010) realizaram um estudo de simulação comparando as principais vantagens e desvantagens dessas tecnologias na produção de etanol anidro e os autores concluíram que para uma dada corrente de alimentação, a quantidade de álcool obtida através da técnica de peneira molecular é menor do que a taxa de produção via colunas de destilação. Isso afeta de forma importante a eficiência do processo e aumenta o consumo total de energia necessário para produzir um quilograma de etanol. De acordo com os autores a destilação extrativa com etileno glicol mostrou ser a mais viável para produção pois o custo total da produção de etanol anidro foi de U\$2.001.522 e calor total de 4870kWh requeridos para obtenção de 217,13kmol/h de álcool anidro. Os custos para a destilação azeotrópica e peneiras moleculares corresponderam a U\$3.026.342 e U\$ 2.376.816 respectivamente (BASTIDAS *et al.*, 2010).

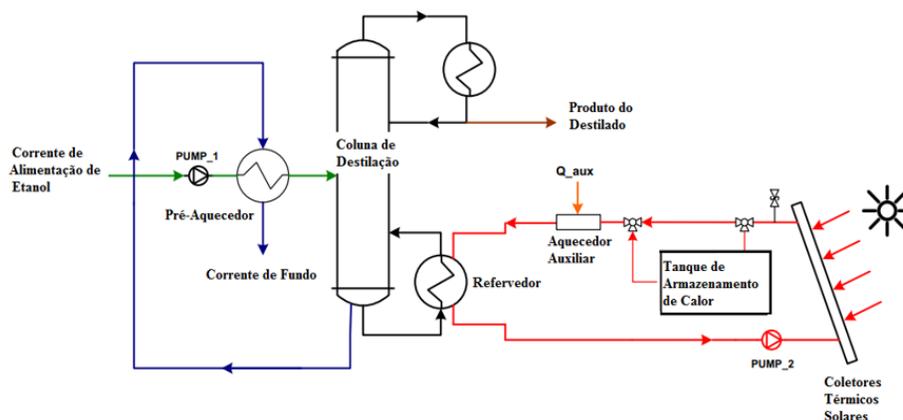
Restrepo e Arias (2003) realizaram a simulação de uma coluna de destilação extrativa salina. Os autores realizaram a adição de cloreto de cálcio na concentração de 16,7% (m/m) em base livre de sal. O equilíbrio de fases foi modelado através da equação de NRTL-E, desenvolvida especialmente para sistemas eletrolíticos. A coluna extrativa operava à pressão atmosférica e possuía 22 pratos teóricos. A alimentação da corrente de  $\text{CaCl}_2$  sal foi no 21º prato e alimentação da solução de etanol/água, a 80% (mol/mol), no 16º prato. Com essa configuração, o etanol obtido apresentou fração molar de 0,99998.

Gil *et al.* (2005) realizaram a simulação no Aspen Plus® da desidratação do etanol pela destilação extrativa utilizando como solvente uma mistura de etilenoglicol e glicerol. O processo consistia ainda em duas colunas de destilação contínuas, sendo uma extrativa com 20 estágios e outra destinada a recuperação da mistura de solventes. A coluna extrativa operava a pressão atmosférica com alimentação de etanol no 12º estágio e de solvente no 4º estágio, já a coluna de recuperação da mistura de solventes possuía 8 estágios e operava a uma pressão de 150 mmHg. O solvente era constituído de 60% de etilenoglicol e 40% de glicerol, a relação solvente/corrente de alimentação foi de 0,8 e os autores obtiveram um destilado com 99,926% em etanol.

Ravagnani *et al.* (2009) realizaram simulações no Hysys da produção de etanol anidro com etilenoglicol (MEG) e tetraetilenoglicol (TEG). A proposta dos autores era a de substituir o MEG devido a sua toxidez. Foi simulado o uso do tetraetilenoglicol em um processo convencional, aquele em que se utilizam duas colunas de destilação. A coluna extrativa possuía 50 estágios, alimentação de solvente e de etanol no 3º e 45º estágio, respectivamente. A fração molar de etanol na alimentação era de 0,85 e no destilado foi de 0,9914. Os autores obtiveram como resultado um consumo energético 30% maior em relação ao MEG, que por sua vez possibilitou a obtenção de um destilado com fração molar de 0,9908 em etanol, usando uma coluna com 40 estágios. A proposta dos autores era a substituição do MEG pelo TEG e o maior gasto energético para o TEG foi justificado devido ao fato do MEG possuir calor de vaporização menor do que o tetraetilenoglicol.

Vargas-Bautista *et al.* (2017) realizaram um interessante estudo computacional e inovativo sobre a redução de energia na produção de etanol a 95% devido a utilização de painéis coletores da radiação solar para o aquecimento do refeedor da coluna de destilação em temperaturas entre 100°C-150°C (Figura 7).

**Figura 7** - Sistema de destilação do etanol integrado com painéis solares.



Fonte: Adaptado de VARGAS-BAUTISTA (2017)

Na Figura 7 o sistema de painéis solares, formado por coletores térmicos, uma bateria de armazenamento de energia, além de um aquecedor auxiliar, os quais são montados em um circuito para fornecer energia em forma de calor ao refeedor da coluna de destilação. Os autores concluíram que para uma corrente de alimentação de etanol 5% (m/m) foi possível reduzir o equivalente a 70% do consumo energético pela unidade de destilação. A quantidade total de

energia necessária no reboiler foi de 68,16 MWh/ano e os coletores solares térmicos, indicados na Figura 7 produziram o equivalente a 43,96 MWh/ano considerando uma área coletora de 100 m<sup>2</sup> (VARGAS-BAUTISTA *et al.*, 2017).

Gil, García e Rodriguez (2014), realizaram uma simulação no Aspen Plus do processo de obtenção de etanol anidro via destilação extrativa. O solvente utilizado foi uma mistura de etileno glicol e glicerol. As condições ótimas do processo de separação incluíram uma coluna de 20 estágios, alimentação do solvente no estágio 4, alimentação da mistura azeotrópica no estágio 12, composição mais adequada para a mistura de glicóis de 60%/40% (mol) de etilenoglicol/glicerol e 40% (mol) de glicerol. A pureza do etanol no topo da coluna nessas condições foi de 0,99926.

### **2.1.7 Aplicações industriais do glicerol como coproduto**

A indústria do biodiesel está entre as que mais crescem em todo o mundo (HE *et al.*, 2017). De acordo com He *et al.* (2017), a produção desse biocombustível estimada em 2016 equivaleu a 140,06 bilhões de litros, o que representou um aumento de 10% relativo a produção de 2015.

Uma consequência imediata do crescimento na produção do biodiesel, considerando a transesterificação como principal forma de obtenção, é a alta oferta de glicerol no mercado. Espera-se que o mercado mundial de glicerol atinja 2,52 bilhões de dólares até 2020, e o biodiesel emergiu como a principal fonte de glicerol, representando mais de 11,36 bilhões de litros de produção de glicerol em 2016 (HE *et al.*, 2017).

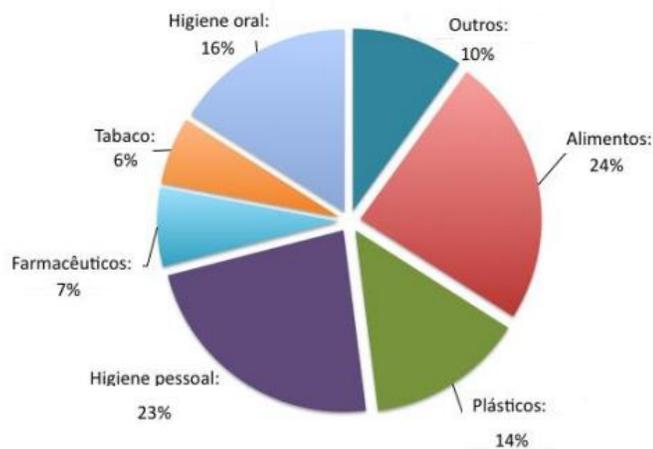
De acordo com Peiter *et al.* (2016) o glicerol bruto corresponde a aproximadamente 10% do volume resultante de uma reação de transesterificação e o seu emprego após refino inclui as indústrias de cosméticos, farmacêuticas e alimentares (5). Existem quatro principais tipos de glicerol que podem ser obtidas: a) Bruto, a qual possui bastante catalisador da reação de transesterificação, etanol, água, ácido graxos e sabões; b) Loiro, caracterizado por possuir entre 75 a 85% de glicerol na sua composição após receber um tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos; c) Grau farmacêutico, o qual possui 99% (m/m) de glicerol; d) Grau alimentício, o qual é completamente isento de etanol, podendo ser obtido pela hidrólise de óleos/gorduras.

No setor farmacêutico o glicerol puro é frequentemente utilizado na formulação de xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, cremes, antibióticos e antissépticos, além de ser usada como plastificantes para cápsulas de medicamentos. Devido a sua característica de ser umectante, ele é comumente aplicado na produção de produtos de hidratação, como xampus e condicionadores de cabelo, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós sol, géis, loções de barbear, desodorante e maquiagem, por exemplo (SINGHABHANDHU, 2010).

Na indústria alimentícia, ele é empregado como espessante de molhos e sobremesas, além de ser usado como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces (SANTOS, 2009). No setor têxtil a glicerina é usada para amaciar fios e tecidos, além de ajudar na lubrificação do processamento de fibras. Além disso, ele pode ser utilizado na produção de tintas e resinas (BONET *et al.* 2009; SINGHABHANDHU, 2010).

De acordo com a associação dos sabões e detergentes dos EUA existe cerca de 1500 aplicações para o glicerol. Além disso, 64% da demanda mundial está distribuída entre os setores de produtos alimentícios e higiene pessoal. A Figura 8 mostra em termos percentuais a aplicação do glicerol nos diversos setores industriais.

**Figura 8** - Distribuição do uso do glicerol nos diversos setores industriais.

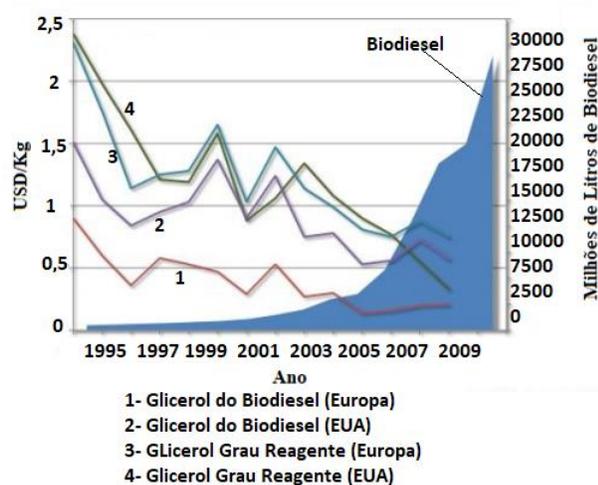


Fonte: MATURANA (2011)

A Figura 9 mostra que o preço de venda do glicerol bruto e refinado nos últimos anos tem sido inversamente proporcional ao aumento da produção desse biocombustível nos EUA e Europa. O mercado brasileiro usa aproximadamente 40.000 toneladas por ano de glicerina, todavia, este valor é bem abaixo do que toda a glicerina gerada no Brasil, a qual equivaleu a

428.000 toneladas em 2017. Uma consequência nociva do crescimento da capacidade produtiva das plantas de biodiesel tem sido o fechamento de mais da metade das empresas produtoras de glicerol (BONET *et al.* 2009).

**Figura 9 -** Evolução do preço do glicerol ao longo dos anos.



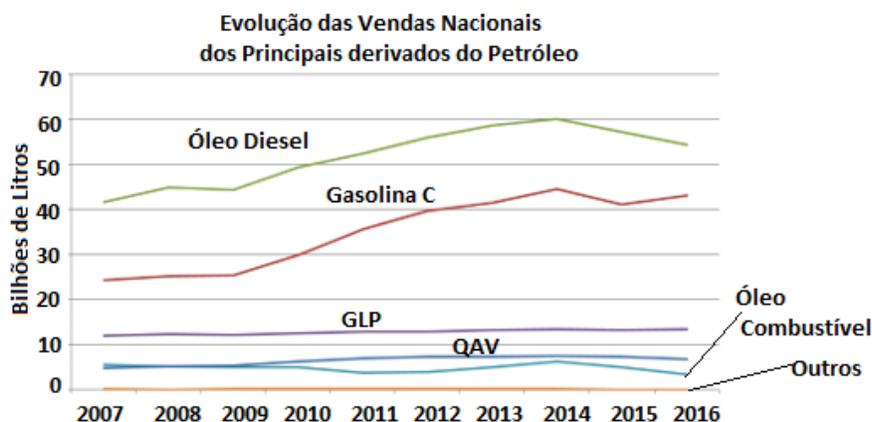
Fonte: Adaptado de MATURANA (2011)

Dessa forma, uma possível alternativa de aproveitamento do glicerol obtido como coproduto da reação de transesterificação é a sua utilização como solvente para obtenção de álcool anidro (MATURANA, 2011). No âmbito das energias renováveis, no entanto, a utilização de glicerol para obtenção de álcool anidro na produção de biodiesel etílico via destilação reativa ainda é pouco explorado na literatura, sendo promissor este tipo de reaproveitamento na cadeia interna da indústria de biocombustíveis.

## 2.2 COMERCIALIZAÇÃO DE DIESEL, BODIESEL E GLICEROL NO BRASIL

De acordo com o mais recente Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do ano de 2016, a produção nacional de Diesel no Brasil cresceu em aproximadamente 20 milhões de metros cúbicos entre 2006 e 2015. Além disso, o Diesel ainda é o derivado de petróleo mais comercializado na cadeia produtiva de exploração e refino do petróleo (BRASIL, 2017). Na Figura 10 é possível verificar a evolução de vendas do diesel e outros importantes derivados do petróleo.

**Figura 10** - Evolução de vendas dos principais combustíveis oriundos do processamento e refino do petróleo.



Fonte: Adaptado de BRASIL (2017b)

Entre 2015 e 2016 a quantidade aproximada de diesel vendido no país foi de 54 milhões de m<sup>3</sup>, conforme Figura 11. Dessa forma, eram necessários 3.78 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel para atender ao requerido para o período citado. De acordo com o Boletim nº 109/08/2017 publicado pelo Ministério de Minas e Energia o acumulado anual da produção de biodiesel equivaleu a 3,8 milhões de m<sup>3</sup>, cujo valor foi próximo ao valor mínimo requerido para mistura ao diesel (BRASIL, 2017b).

O biodiesel tem sido incorporado a matriz energética brasileira nos últimos anos de forma expressiva. No início de 2014 o percentual obrigatório desse biocombustível era equivalente a 6%, sendo acrescido para 7% a partir de novembro do referido ano, permanecendo inalterado entre os anos de 2015 e 2016 (BRASIL, 2017a).

A Resolução nº 11 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu como meta que a quantidade de biodiesel acrescida ao diesel deve ser elevada para 9% e 10%, respectivamente, a partir de 1º de março de 2018 e 1º de março de 2019. Salienta-se novamente a premente necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de atender a uma demanda crescente em termos de qualidade e produtividade (MATURANA, 2011; SILVA *et al.* 2017; SOUZA *et al.* 2014). O aumento da quantidade de glicerol produzido no Brasil, o qual é obtido como coproduto da reação de transesterificação, pode ser observado na Tabela 3.

**Tabela 3** - Evolução da produção de glicerol no Brasil.

<b>Ano</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
Produção de Glicerol (m <sup>3</sup> )	256.884	273.353	274.683	290.260	311.827	346.839	341.911	374.528

Fonte: Adaptado de BRASIL (2017b)

De acordo com Schultz *et al.* (2014) o Brasil exportou 16.400 toneladas de glicerol com receita de US\$5,4 milhões, equivalente a US\$ 0,30/kg de glicerol em fevereiro de 2013. No entanto, as exportações de glicerol diminuiriam mais de 45% em março de 2013, resultando em um grande acúmulo desse subproduto nas plantas de biodiesel. De acordo com os autores, essa queda no faturamento com a exportação do glicerol tende a continuar devido ao aumento do biodiesel produzido no Brasil.

Apesar de existir trabalhos na literatura sobre o caráter absorvente do glicerol (SOUZA, 2015; SOUZA *et al.*, 2016; GIL *et al.*, 2008), não foi verificado um estudo que investigasse a produção concomitante da produção de biodiesel associada a uma etapa anterior de purificação do etanol através do uso do glicerol como solvente. Além disso, durante a obtenção do biodiesel via transesterificação, a ausência de água é de suma importância ao longo do processo. Isso é devido as reações concorrentes de saponificação que ocorrem em meio aquoso e diminuem a conversão em ésteres (SILVA, 2018). Dessa forma, a possibilidade da utilização do glicerol como solvente desidratante do álcool etílico numa coluna de absorção se mostra uma técnica promissora para valorização da indústria do setor renovável a medida em que se faz uso de um solvente que mostra produção crescente, conforme a Tabela 3 e baixo custo devido a menor demanda que sua oferta.

### 2.3 SIMULADORES COMPUTACIONAIS

A simulação de processos químicos tem sido relatada por diversos autores como uma ferramenta de extrema importância para otimização de processos, redução de gastos na elaboração de experimentos, além de ser utilizada para dimensionamento de equipamentos (DHAR; KIRTANAI, 2009; SILVA *et al.* 2017; CAVALCANTI, 2018).

Simuladores de processos são comumente aplicados em Engenharia Química e seu objetivo principal inclui a representação de um processo biológico, físico e/ou químico, através

de um conjunto de equações que representem corretamente o balanço de massa e energia, o equilíbrio de fases, além dos mecanismos de transporte e cinética química. Equações algébricas lineares, não-lineares e diferenciais fazem parte dos modelos matemáticos adotados nas simulações, os quais podem representar utilidades industriais, suas conexões, e/ou propriedades físico-químicas, tais como temperatura, pressão, vazões e composições, configuração geométrica e pontos de válvulas (CHAVES *et al.*, 2016).

A possibilidade de previsão dos resultados em diferentes condições de operação de um processo químico, otimização de plantas industriais, dimensionamento de colunas de destilação, avaliação da viabilidade econômica de um processo, realização de balanços de massa e energia faz dos simuladores computacionais uma poderosa ferramenta de engenharia e gestão nas empresas e academia (ASPEN, 2015).

Os principais softwares utilizados como simuladores de processos químicos incluem o Design II®, Speed Up®, Aspen Plus®, Aspen Hysys®, Chemcad® E Pro II® (CAVALCANTI, 2018). De particular importância no presente estudo, o simulador Aspen Plus® foi utilizado na simulação de um processo físico de absorção para purificação do etanol. Além disso, ele foi utilizado para simulação do processo de purificação do etanol, via absorção e da produção de biodiesel, via destilação reativa.

### **2.3.1 Software Aspen Plus®**

Um dos programas mais difundidos na indústria do setor de óleo, gás e biocombustíveis é o Aspen Plus®. Esse software é comercializado pela Aspen Tech, sendo empregado não apenas na simulação de processos químicos, mas também como ferramenta de dimensionamento de equipamentos industriais, tais como colunas de destilação, reatores e cristalizadores. Além disso, o Aspen Plus® possui uma função de estimativa de custo dos equipamentos presentes no fluxograma, e permite a avaliação do custo total de um processo, o que facilita a estimativa do tempo de retorno de uma planta industrial. Caso o simulador não fosse utilizado, haveria a necessidade de resolução de diversos sistemas de equações, onde cada estado de equilíbrio entre duas fases corresponderia a um sistema de equações algébricas. Cada sistema destes, no entanto, não é de tão simples resolução (DHAR & KIRTANAI, 2009; SILVA *et al.*, 2017; CAVALCANTI, 2018).

O software permite ainda análises de sensibilidade e otimização, as quais são utilizadas para avaliar a influência de uma ou mais variáveis manipuladas sobre uma variável controlada e determinação do ponto ótimo de operação de um processo. Essas simulações são realizadas a partir da especificação dos fluxos de matéria, suas composições e as suas respectivas propriedades físico-químicas. O programa disponibiliza ainda blocos ilustrativos que permitem o desenho de fluxogramas com equipamentos tais como reatores, trocadores de calor, colunas de destilação, separadores, bombas e válvulas (CHAVES *et al.*, 2016). A versão 8.8 do Aspen Plus® foi utilizada neste trabalho para realização das simulações.

### 2.3.2 Simbologias do Aspen Plus® utilizadas neste trabalho

O simulador Aspen Plus® permite que o usuário desenhe um fluxograma com várias unidades de processo frequentemente utilizadas na indústria química. Cada unidade possui correntes de saída e entrada, as quais são utilizadas para interconectar os diferentes equipamentos.

Neste trabalho, dentre as unidades de processo utilizadas estão as colunas de destilação, bombas hidráulicas, misturadores, trocadores de calor, decantadores, flashes de separação, além de correntes de materiais. A descrição de cada simbologia dos referidos equipamentos são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Descrição das simbologias existentes no Aspen Plus® e utilizadas neste trabalho.

Unidade de Processo	Descrição
 <p><b>Coluna de Destilação Rigorosa</b></p>	<p>Representação da coluna de destilação rigorosa multiestágios “Rad Frac” usada para simular processos de separação líquido-vapor. Esta coluna permite ainda que seja definido uma secção para reação química, na qual se define o estágio inicial e final da reação.</p>

---

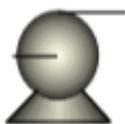
**Coluna de Absorção**

Representação da coluna de absorção no Aspen Plus®. Elas fazem parte das colunas rigorosas e para sua utilização é necessário especificar no software:

Condensador: Nenhum

Refrervedor: Nenhum

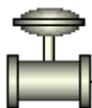
---

**-Bomba Hidráulica**

Representação de uma bomba hidráulica, sendo destinada a mudança da pressão de um fluxo e conseqüentemente a sua vazão.

Este bloco pode ser utilizado para representar o aumento de pressão devido à altura de líquido em tubos verticais.

---

**Válvula**

A função da válvula é a de permitir a vazão de uma determinada corrente de material em um valor especificado.

---

**-Misturador**

A função do misturador é permitir que o usuário faça a combinação de diferentes correntes de entrada em uma única corrente de saída

---

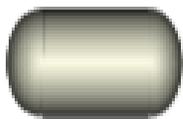
**Trocador de Calor**

O equipamento trocador de calor adiciona ou remove qualquer quantidade de calor especificado pelo usuário. Além disso, ele permite ao usuário que seja determinado o grau de aquecimento ou resfriamento necessário para o trocador de calor utilizado para atingir uma certa fração de vapor.

---

---

### Decantador



O decantador pode receber diversas correntes de alimentação e tem a finalidade de separar duas ou mais fases. Para utilização deste equipamento é necessário que o usuário tenha conhecimento sobre as polaridades das fases e especificar quais os componentes esperados em cada corrente de saída.

---

### Corrente de Material



As correntes de Materiais permitem não apenas a conexão dos diversos equipamentos presentes no fluxograma, mas também que o usuário especifique as condições de pressão, temperatura e composição das correntes de entrada.

---

Fonte: AUTOR (2019)

## 2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística de grande importância na etapa precedente a execução de experimentos. Isso é devido a possibilidade de avaliar se uma ou mais variáveis de um processo são significativas ou não, com um certo nível de confiança. Além disso, ele pode ser completo ou fracionário. No planejamento fatorial completo é realizado uma investigação se o comportamento da(s) respostas de interesse em função de todas as variáveis manipuladas e seus efeitos de interação (CAVALCANTI, 2018). A quantidade de experimentos a ser realizada é dada por  $X^f$ , nos quais X é a quantidade de níveis, valores, preconizados para os fatores (f), variáveis manipuladas. Comumente, os níveis são especificados pelos sinais – (menos) para o valor mais baixo e + (mais) para o valor mais alto. Além disso é recomendado a execução dos experimentos em ordem aleatória (FERREIRA, 2006).

Determinados processos possuem uma quantidade muito grande de variáveis manipuladas a serem avaliadas, de maneira que o número de ensaios previstos através de um planejamento fatorial completo se torna exacerbada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Nestas situações recomenda-se a utilização de planejamentos fatoriais fracionados, cuja

quantidade é dada pela expressão  $X^{n-b}$ , nos quais  $X$  é a quantidade de níveis,  $n$  é o número de variáveis manipuladas e  $b$  é o tamanho da fração (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Apesar do planejamento fatorial fracionado permitir a redução da quantidade de experimentos a serem executados, a desvantagem dessa abordagem reside na possibilidade dos efeitos estimados serem confundidos entre si, além da interpretação se tornar mais complexa (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; CAVALCANTI, 2018). É importante ainda que, sempre que possível, os planejamentos fatoriais possuam repetições autênticas, de maneira que o erro experimental possa ser estimado e utilizado para discriminar se os efeitos são estatisticamente significativos.

Em certas situações, no entanto, não é possível realizar repetições de análises, seja pelo custo ou devido ao uso de simuladores computacionais. A simulação de um processo no Aspen Plus®, por exemplo, considerando as mesmas condições operacionais, implica no mesmo resultado, o que conduz, inexoravelmente, a um planejamento sem repetição (FERREIRA, 2016; CAVALCANTI, 2018).

Ao ser confrontado com um planejamento não replicado, o analista pode conduzir a análise dos resultados de três diferentes formas (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). A primeira é considerar como não significativas as interações de alta ordem e utilizá-las para estimar o erro, contudo, o analista corre o risco de desconsiderar uma interação que de fato é significativa.

A segunda alternativa consiste na utilização dos métodos e testes formais propostos para planejamentos não replicados. O método de Lenth, por exemplo, pode ser utilizado nessa abordagem. Russel Lenth (1989) apresentou uma metodologia baseada no princípio da esparcidade dos efeitos e consiste em obter uma estimativa para o erro padrão dos contrastes. Através da execução de uma série de cálculos o método de Lenth pode ser mostrado em um gráfico de barras dos efeitos, o qual possui linhas de referências relativas a uma margem de erro ( $\pm ME$ ) e uma margem de erro simultânea ( $\pm MES$ ) (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005; BOX; MELO, 2007).

Dessa forma, um contraste será julgado ativo se a sua barra no gráfico exceder uma das linhas referentes a margem de erro simultânea (MES) e será considerado inativo quando a barra não ultrapassar uma das linhas referentes a margem de erro (ME) (MELO, 2007). Quando a barra de um contraste ficar entre a ME e a MES, o conhecimento do pesquisador pode ser utilizado para concluir sobre a importância desse efeito no estudo. O método Step-Down Lenth foi

apresentado por Ye, Hamada e Wu (2001) e tem por fundamento o método original de Lenth. A diferença reside no fato que este último preconiza o cálculo de um pseudo erro padrão (PSE) e a medida que o maior contraste é julgado ativo, ele é separado dos demais, sendo o PSE recalculado com base apenas nos efeitos restantes (MELO, 2007; YE, HAMADA & WU, 2001).

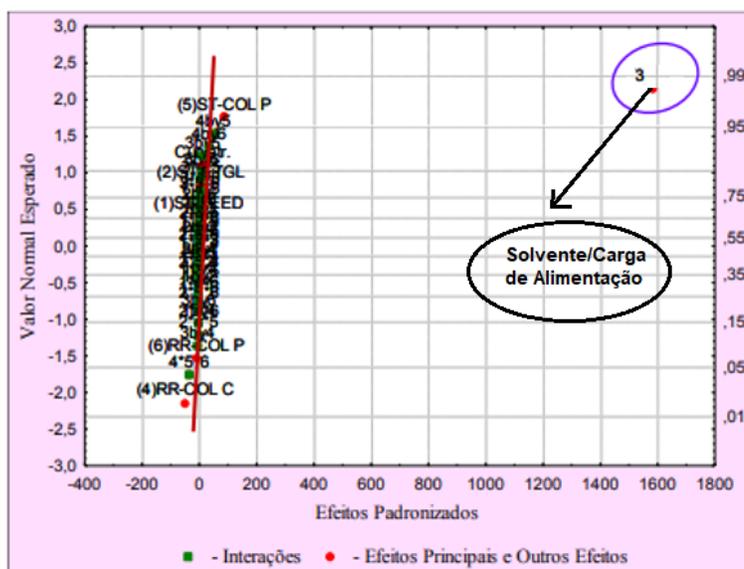
A terceira forma de avaliar planejamentos não replicados, e adotada neste trabalho utilizando o *Statistica*®, é através da construção de gráficos de probabilidade (normal ou seminormal) para julgar a significância dos efeitos obtidos.

A utilização dos gráficos de probabilidade normal e seminormal para identificar efeitos possivelmente ativos em um estudo experimental que envolve estrutura fatorial de tratamentos foi proposta por Cuthbert Daniel em 1959.

De acordo com Angelopoulos (2012), os gráficos de probabilidade normal e seminormal ainda são os métodos mais utilizados para análise de planejamentos fatoriais sem repetição. De acordo com essa abordagem, espera-se que apenas uma pequena fração dos efeitos serão ativos dentre todos aqueles envolvidos no estudo. Portanto, os efeitos cujos pontos estiverem claramente afastados de uma reta imaginária, formada pela nuvem de pontos, serão julgados ativos (CAVALCANTI, 2018; ANGELOUPOS, 2012)

O estudo de Cavalcanti (2018) pode ser utilizado como exemplo para ilustrar a detecção de efeitos ativos através de gráficos normais. A autora estudou o processo de extração para separação da mistura azeotrópica etanol/água com o uso de três diferentes solventes, a saber, ciclohexano, etilenoglicol e o líquido iônico metil sulfato de 1-butil-3- metilimidazólio. O estudo foi semelhantemente realizado no Aspen Plus®, via planejamento fatorial, e a seleção dos efeitos significativos foi mediante observação gráfica dos efeitos que se situaram distante da nuvem de pontos próxima do valor 0 do eixo dos efeitos padronizados. Um exemplo da análise é mostrado na Figura 11.

**Figura 11** - Gráfico de distribuição normal para avaliação dos efeitos significativos no estudo de recuperação do solvente etilenoglicol, o qual foi utilizado como solvente em uma coluna de destilação extrativa.



Fonte: CAVALCANTI (2018)

Dessa forma, a autora concluiu, através da Figura 11, que apenas a variável solvente/corrente de alimentação, indicada em (3), foi significativa na avaliação de etileno glicol recuperado, devido a sua utilização como solvente de extração.

#### 2.4.1 Otimização de experimentos

Após a realização de um planejamento fatorial é fundamental que seja feita uma análise dos efeitos principais e de interação de forma a verificar quais são significativos. Além disso, em muitas situações práticas o ponto ótimo de operação de um processo químico é requerido. Um exemplo dessa aplicação é a maximização da quantidade de um insumo produzido atrelado a redução de custo (ANGELOUPOS, 2012).

Na área de química existem algumas técnicas comumente adotadas para otimização de experimentos. Essas metodologias, no entanto, devem ser empregadas com cautela, de forma a evitar que os dados obtidos sejam erroneamente interpretados. Algumas das principais técnicas de otimização na área de química são apresentadas a seguir.

#### *2.4.1.1 Otimização univariada*

O método de otimização univariado está no conjunto das técnicas sequenciais, o qual também é conhecido como método clássico da pesquisa (ABOUKALAN, 2005). Este método preconiza que as variáveis manipuladas, ou fatores, que estão sendo investigados sejam fixados em um certo nível, com exceção de um deles. Realiza-se então uma variação, dentro de um determinado intervalo com o fator que não foi fixado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofrer variação.

Esse processo é repetido de modo que todos os fatores tenham sido determinados para fornecer a melhor resposta. É importante salientar ainda que no processo de otimização univariado com dois ou mais fatores, um único ciclo de variação não é suficiente para obtenção do ponto ótimo. Portanto, devem-se realizar vários ciclos até que não haja melhora do resultado da medição (variável controlada), contudo, muitos autores criticam a utilização de métodos univariados para otimização de processos.

De acordo com Box, Hunter e Hunter (2005) e Neto, Scarmínio e Bruns (2010), a condição ótima de processo não será alcançada no método univariado se houver interação simultânea entre dois ou mais efeitos, o que pode ser verificado através de gráficos de pareto, probabilidade normal, seminormal ou mesmo o cálculo individual dos efeitos e posterior comparação com o erro experimental. A presença de curvas de nível elípticas na topografia de superfícies de resposta é indicador da presença de interações secundárias. De acordo com esses autores essas cristas indicam interação simultânea entre dois ou mais efeitos. Nesses casos, a otimização multivariada é recomendada (FERREIRA, 2015).

#### *2.4.1.2 Otimização multivariada*

Em métodos de análise multivariada duas ou mais variáveis manipuladas são relacionadas com uma ou mais variáveis controladas. A primeira etapa do procedimento de otimização multivariada é a aquisição de respostas instrumentais ou simuladas para um conjunto de ensaios, nos quais o valor do parâmetro de interesse é medido. O sucesso da técnica, no entanto, depende da correta escolha dos valores iniciais das variáveis que influenciam a resposta e o objetivo principal será descobrir quais os valores (níveis) dos fatores (variáveis) que produzem a maior ou menor resposta possível (FERREIRA, 2015; CAVALCANTI, 2018).

Essa escolha depende em grande parte da experiência já adquirida ou dados da literatura no estudo de processos semelhantes. No caso de um processo inovativo, a avaliação intensiva de diversas variáveis em vários níveis podem ser requeridos, já que não são conhecidos valores prévios de operação da planta industrial. Angeloupos (2012) ressalta ainda que o conhecimento técnico é de suma premissa para que se avalie a razoabilidade de operação de um processo em uma dada condição. Dentre as metodologias que tem sido bastante utilizadas na otimização multivariada de processos encontra-se a metodologia da superfície de resposta e o uso da função desejabilidade.

#### 2.4.1.3 Metodologia da superfície de resposta

De acordo com Ferreira (2015), a metodologia de superfícies de respostas (MSR), possui alta eficiência e poder de modelagem. O autor enfatiza que a MSR está baseada na combinação de técnicas de planejamento experimentais, análises de regressões e métodos de otimização. Além disso, esta metodologia está fundamentada no ajuste dos modelos matemáticos empíricos aos resultados experimentais obtidos. A finalidade desse estudo é não apenas descrever o comportamento dos resultados de um estudo experimental e/ou simulado, mas também fazer previsões estatisticamente válidas (FERREIRA, 2015; CAVALCANTI, 2018).

A representação no espaço da relação entre uma variável controlada e duas ou mais variáveis manipuladas é definida como uma superfície de resposta. A MSR permite a seleção da combinação de níveis ótimos para obtenção da melhor condição de um dado planejamento fatorial. Ela tem sido continuamente utilizada para evidenciar a inter-relação entre as variáveis significativas de um dado processo (CAVALCANTI, 2018; FERREIRA, 2015).

A função que representa uma superfície de resposta pode ser definida de acordo com a Equação 3:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (3)$$

Nos quais Y é a resposta, ou variável controlada, e  $X_1, X_2, \dots, X_k$  são as variáveis manipuladas, ou fatores.  $\varepsilon$  é o erro o erro aleatório. A relação linear de dados é a primeira a ser utilizada para ajuste dos dados experimentais. Um polinômio linear é do tipo conforme mostrado na Equação 4:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (4)$$

Nos quais  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_k$  são os coeficientes do modelo e Y é a variável controlada.

Caso existam curvaturas ou cristas no sistema, então um modelo de segunda ordem ou quadrático talvez seja o mais adequado. Dessa forma, após o ajuste dos resultados experimentais ou simulados obtidos através de modelos lineares, quadráticos ou de ordem superior, realiza-se o deslocamento ao longo de uma dada superfície de resposta para identificação da região do ponto ótimo. A medida em que essa região é alcançada, novos experimentos são preconizados para que modelos mais exatos sejam utilizados na sua caracterização. Na região ótima o planejamento composto central (CCD – central composite design), por exemplo, pode ser adotado (FERREIRA, 2015; CAVALCANTI, 2018).

O referido planejamento requer a especificação de dois parâmetros importantes: O parâmetro  $\alpha$ , o qual é chamado de rotabilidade, sendo definido como a distância a partir do centro do planejamento até os pontos axiais. As variáveis x assumem então valores  $\pm\alpha$  situados ao longo do eixo do sistema de coordenadas e cuja distância da origem é  $\pm\alpha$ .

O outro parâmetro a ser determinado é a quantidade de pontos centrais (nc). As repetições no ponto central são utilizadas para cálculo do erro puro e estimativa da variância do resultado. Caso  $\alpha=1$ , os pontos axiais se localizam nos centros das faces do cubo e é conhecido como planejamento composto central de face centrada (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

#### 2.4.1.4 Função desejabilidade no estudo de multirrespostas

Comumente nos processos da indústria química existe uma necessidade premente de avaliar sistemas com múltiplas respostas. É comum, por exemplo, que uma indústria deseje maximizar a conversão ou fração mássica de um determinado produto em detrimento da redução da energia requerida, maquinário ou mão de obra. Os planejamentos fatoriais podem ser utilizados como uma ferramenta eficaz para avaliação de processos com uma ou mais respostas e um método em particular que tem sido bastante empregada para avaliação desses tipos de sistemas é o uso da função desejabilidade (BURATTI *et al.*, 2017).

Esse procedimento foi proposto por Derringer e Suich em 1980 e está fundamentado na codificação de cada resposta individual para uma escala adimensional de desejabilidades individuais ( $d_i$ ). O intervalo de variação da escala de desejabilidades individuais são normalizadas entre 0, no caso de uma resposta indesejada, a 1, no caso da resposta desejada. Essa

técnica permite ainda a otimização de multirrepostas de propriedades de diferentes ordens de grandeza.

A partir das desejabilidades individuais, é possível obter a desejabilidade global (D), sendo definida como a média geométrica das desejabilidades individuais ( $d_i$ ) padrão de acordo com a Equação 5.

$$\sqrt[i]{d_1 d_2 d_3 \dots d_i} \quad (5)$$

Nos quais  $i$  é o número de variáveis controladas estudadas no processo de otimização. Todavia, pode-se definir qualquer outra função de desejabilidade de acordo com o problema em estudo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Portanto, a tarefa para determinação do(s) ponto(s) de máximo e mínimo é reduzida ao cálculo dos níveis, valores, das variáveis que maximizem a função  $d$  abaixo:

$$d = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad (6)$$

Nos quais  $L$  é o menor valor aceitável,  $T$  é um valor aceitável para a variável resposta e  $y$  é um valor intermediário entre os outros dois especificados. Além disso, caso  $s$  seja igual a 1, a função de desejabilidade é linear. Funções para o cálculo de desejabilidades individuais também podem ser estabelecidas para outras situações como o valor alvo ser um mínimo ou estiver localizado entre um valor mínimo e um valor máximo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). De acordo com Mesa *et al.* (2017) e Burati *et al.* (2017) a aplicação da função de desejabilidade na otimização multivariada de planejamentos fatoriais com múltiplas respostas apresenta vantagens que incluem eficiência, economia e simplicidade.

#### 2.4.1.5 Estudo de sensibilidade e otimização via Aspen Plus®

O software Aspen Plus® possui uma ferramenta prática para análise de sensibilidade, “sensitivity” e otimização de processos químicos, “optimization”. Estas opções de análise estão indicadas na Figura, e estão contidas dentro do item de simulação “model analysis tools”. A opção “sensitivity” permite que seja verificado a influência da variação de uma ou mais variáveis manipuladas, dentro de um intervalo predefinido, sobre uma ou mais variáveis controladas; já a opção “optimization” permite que seja encontrado os pontos de máximo ou mínimo de uma variável resposta (ASPEN, 2015). O Apêndice A aborda um tutorial de exemplo de estudo de sensibilidade e otimização, via Aspen Plus®, para avaliação do efeito da variação da vazão mássica do solvente glicerol sobre a pureza do etanol obtido no topo de uma coluna de absorção.

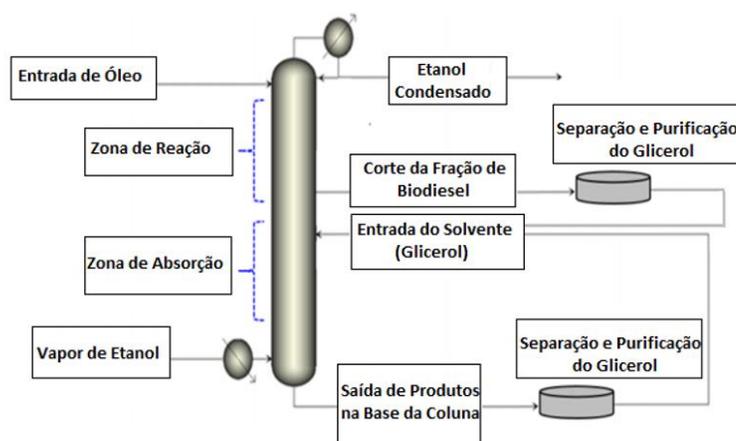
#### 2.4.1.6 Otimização via Statistica®

O software Statistica® v. 7,0 oferece ao usuário uma interface que permite a otimização de um planejamento fatorial mediante o uso da função desejabilidade. Após a seleção das variáveis manipuladas e controladas para um planejamento fatorial  $2^k$  o Statistica® fornece uma série de resultados, incluindo gráficos de probabilidades normais, seminormais, visualização da superfície de resposta, gráfico de pareto, e avaliação dos pontos ótimos através da função desejabilidade. Um exemplo de aplicação do recurso função desejabilidade para otimização de um planejamento fatorial, sem repetição, no Statistica® é mostrado no Apêndice B.

## 2.5 ASPECTO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSO DE ABSORÇÃO/REAÇÃO QUÍMICA DESTE TRABALHO

No presente trabalho realizou-se a simulação de um processo de produção de etanol anidro e biodiesel de forma contínua e conjunta em uma coluna com secção de absorção e reação química, baseado na sugestão do trabalho de Souza (2015). No fluxograma apresentado na Figura 12 é possível verificar o uso contínuo da glicerina obtida como coproduto da reação de transesterificação em uma coluna que é destinada tanto à purificação do etanol quanto à produção de biodiesel.

**Figura 12** - Coluna integrada com secção de absorção e reação química para purificação do etanol e produção de biodiesel de forma contínua.



Fonte: Adaptado de SOUZA (2015)

Na Figura 12 é possível verificar a corrente de saída do biodiesel, o qual é produzido ao longo da zona de reação da coluna do processo integrado de absorção e reação química. Além disso, o glicerol formado devido a reação de transesterificação deve ser separado e purificado para o seu devido reaproveitamento como solvente para a zona de absorção da coluna. A corrente “Saída de Produtos na Base da Coluna” é constituída por uma mistura de glicerol, etanol, além de resíduos de óleo, catalisador e água. Dessa forma, a reutilização do glicerol como solvente na secção de absorção para purificação do etanol depende também da sua separação dentre os demais componentes da corrente de fundo da coluna.

Vale ressaltar ainda que concentrações de água no etanol desde 0,5% (m/m) são prejudiciais a produção de biodiesel devido ao fato da água ser um catalisador de reações paralelas de saponificação, as quais contribuem para a diminuição da conversão em ésteres, diminuição do rendimento da reação de transesterificação, além de afetarem negativamente na separação e purificação do biodiesel formado. Esse fato foi comprovado no trabalho de tese de Silva (2018).

Portanto, espera-se que ao final da secção de absorção da coluna apresentada na Figura 12, o etanol possua um teor com a maior pureza possível, o qual deve reagir em contra-corrente com o óleo que descende ao longo da zona reativa da coluna para formação do biodiesel. A análise computacional, no Aspen Plus®, dessa coluna de absorção e reação química se torna uma ferramenta de extrema importância a fim de verificar a possibilidade de obtenção de etanol,

biodiesel e glicerol com alto grau de pureza, além do reaproveitamento do glicerol como solvente de alimentação no início da secção de absorção.

A simulação, no Aspen Plus®, do fluxograma apresentado na Figura 12, foi realizada com sucesso. Todavia, devido aos diferentes modelos termodinâmicos utilizados na simulação da purificação de etanol e da produção de biodiesel, os quais foram NRTL e UNIFAC-Do, respectivamente, foi necessário dividir a coluna em duas. A primeira foi destinada a produção de etanol com alta pureza, o qual serviu de alimentação para a segunda coluna, de produção de biodiesel via destilação reativa. Este fato é ressaltado na metodologia, a qual mostra o comparativo entre o projeto idealizado e o implementado no simulador Aspen Plus®.

Realizou-se ainda uma extensa pesquisa bibliográfica sobre os processos existentes de produção de biodiesel. Após essa averiguação, não foi verificado a nível experimental ou computacional algum processo que conciliasse a técnica de absorção para purificação do etanol e reação química para produção de biodiesel, com reaproveitamento do glicerol, de forma contínua, em um único equipamento. Dessa forma, a proposta de simular uma coluna de absorção e reação química para purificação do etanol e produção de biodiesel está associada a uma inovação tecnológica idealizada no LSDPQ/UFPE.

### **3 METODOLOGIA**

A secções a seguir descrevem o procedimento realizado para simulação e otimização, via planejamento fatorial, dos processos de purificação do etanol via absorção e da produção de biodiesel via destilação reativa, com reaproveitamento do glicerol.

#### **3.1 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO**

As variáveis utilizadas na elaboração do planejamento fatorial  $2^3$  mais o ponto central, destinado a simulação da coluna de absorção para purificação do etanol neste trabalho foram: a temperatura do glicerol na corrente de topo da coluna, o número de pratos teóricos e a razão mássica glicerol/corrente de alimentação (S/F). A utilização do glicerol como solvente para purificação do etanol na coluna de absorção foi escolhida devido a sua obtenção como coproduto do processo de produção de biodiesel via transesterificação. Além disso, realizou-se a avaliação da influência dessas variáveis para uma corrente de alimentação em três níveis de concentração

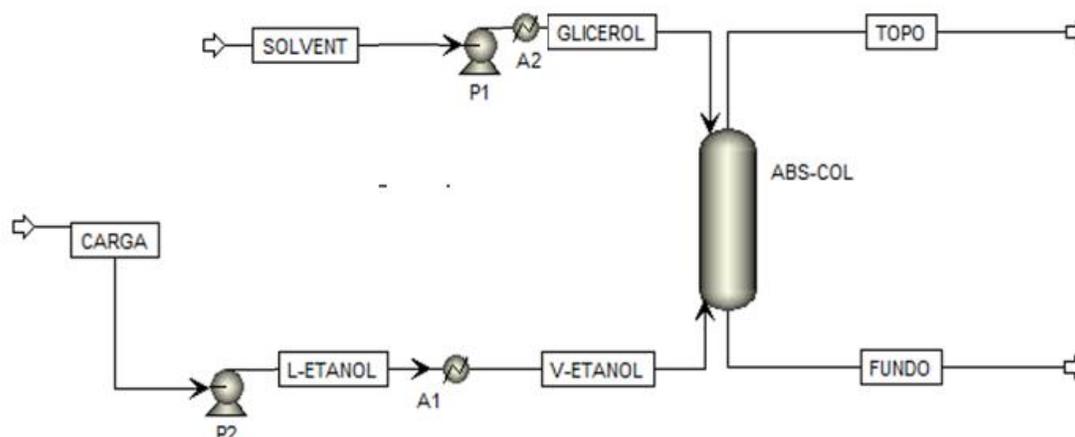
de etanol/água, a saber, 88%, 93,8% e 99,1% (m/m). Essas composições da corrente de alimentação foram estabelecidas porque são teores de etanol normalmente obtidos nos processos de destilação simples (88% e 93,8%(m/m)), destilação extrativa e azeotrópica do etanol (99,1% (m/m)), respectivamente (PERRY & GREEN, 2007). Uma base da corrente de alimentação de 100kg/h foi estabelecida devido ao fato de ser comumente utilizada em plantas piloto (MANNAN, 2005).

De acordo com Uyazán *et al.* (2006), a temperatura dos solventes na separação de misturas binárias é uma propriedade que está intimamente relacionada com a pureza do produto obtido, pois ela influencia a sua solubilidade. Dessa forma, quanto maior a solubilidade da(s) impureza(s) no solvente, em relação ao componente de interesse, em uma dada temperatura, maior a qualidade da separação. De acordo com os autores, o efeito do aumento da temperatura do glicerol acarreta no aumento da solubilidade tanto da água, interferente, quanto do etanol no solvente. Dessa forma, convencionou-se os níveis mínimos e máximos da variável temperatura entre 10°C e 30°C.

A quantidade inferior de pratos teóricos foi escolhida levando-se em conta a possibilidade de validação do princípio de absorção na coluna existente no LSDPQ. A coluna existente no LSDPQ não é de pratos perfurados mas sim de recheio, possuindo de anéis de Rashing ao longo de 6 seções de 0,25m. De acordo com Souza (2015) e Silva *et al.* (2017), esta coluna de destilação reativa possui um HETP igual a 0,25m de recheio/prato teórico. O nível superior dessa variável foi fixado em 12, atendendo a exigência de ser maior que o nível inferior.

Dessa forma, definiu-se o limite inferior e superior da variável número de pratos teóricos equivalente a 6 e 12 estágios respectivamente. Uyazán *et al.* (2006) e Gil *et al.* (2008) realizaram estudos de purificação de etanol via destilação extrativa, e adotaram razões de solvente/corrente de alimentação entre 0,3 e 1,0 e 0,2 a 1,5, respectivamente. Portanto, neste estudo computacional optou-se neste por variar a razão mássica glicerol/corrente de alimentação desde 0,2 até 1,5. O fluxograma da simulação da coluna de absorção e as condições operacionais fixas implementadas no simulador Aspen Plus® são mostrados na Figura 13 e Tabela 5, respectivamente. Os níveis e fatores do planejamento fatorial  $2^3$ , mais o ponto central, são mostrados na Tabela 6.

**Figura 13** - Coluna de absorção simulada no Aspen Plus®.



Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 5** - Condições operacionais utilizadas na simulação da coluna de absorção

Variável	Valor
Fração de Vapor na Corrente de Alimentação na Base da Coluna	1
Pressão do Primeiro Prato Teórico (atm)	1
Queda de Pressão ao Longo da Coluna (atm)	0,001
Vazão Mássica do Etanol (kg/h)	100
Prato de Alimentação da Glicerina	Topo
Prato de Alimentação da Mistura Etanol/Água	Fundo
Modelo Termodinâmico	NRTL

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 6** - Níveis associados ao planejamento fatorial  $2^3$  utilizado na avaliação do efeito absorptivo do glicerol

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Temperatura do Glicerol (°C)	10	20	30
Razão Mássica Glicerol/Corrente de alimentação (S/F)	0,2	0,85	1,5
Número de Pratos Teóricos	6	9	12

Fonte: AUTOR (2019)

Os equipamentos mostrados na Figura 13 identificados por A1, A2, P1, P2 e ABS-COL, correspondem a dois trocadores de calor, duas bombas hidráulicas e a coluna de absorção, respectivamente. As correntes identificadas por Glicerol, L-etanol, V-etanol, topo, e fundo correspondem as correntes de solvente, etanol no estado líquido, etanol no estado vapor, produto de topo e a corrente de fundo, respectivamente. As condições do aquecedor incluíram pressão de 1 atm e fração de vapor igual a 1. As pressões de descarga da bomba hidráulica também foram de 1 atm, conforme trabalhos de Uyazán *et al.* (2006), Gil *et al.* (2008) e Souza *et al.* (2016).

A determinação da condição ótima, otimização, foi realizada a partir da seleção e triagem dos efeitos significativos no Statistica®, obtenção de uma função que relacionasse as variáveis de interesse. Em seguida, fez-se uso de um processo iterativo, no Aspen Plus®, para os casos de apenas um efeito significativo ou aplicação da função desejabilidade nos casos de mais um efeito significativo.

### **3.1.1 Implementação de uma coluna de recuperação do glicerol no processo de absorção**

A corrente de fundo identificada na Figura 13 possui uma mistura de glicerol, água e etanol. Cavalcanti (2018), Uyazán *et al.* (2006) e Gil *et al.* (2008) preconizam que o reaproveitamento de solvente nos processos de extração e absorção é uma premissa no setor industrial, de modo a garantir a viabilidade técnica de um processo químico. Após a determinação da condição ótima de operação do fluxograma mostrado na Figura 13, implementou-se uma coluna de destilação, de modo a recuperar o glicerol utilizado como solvente da coluna de absorção, para cada uma das três correntes de alimentação estudadas.

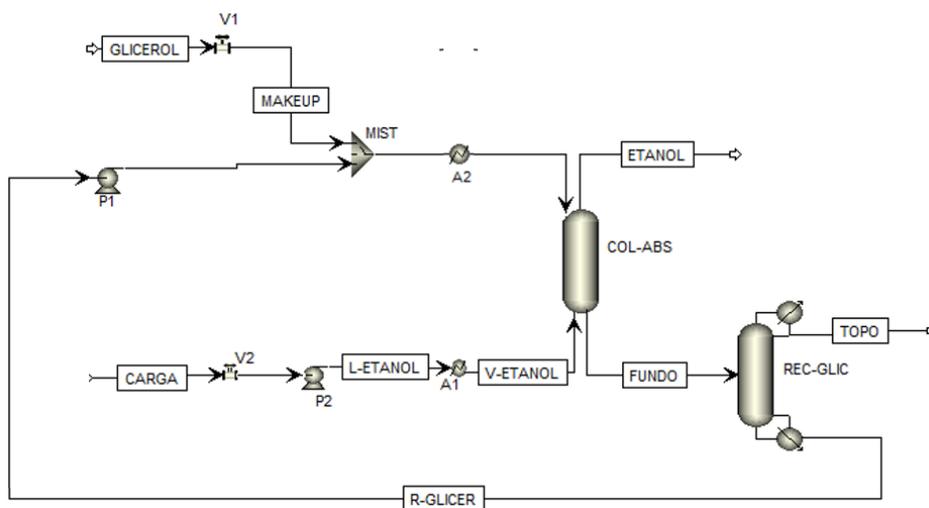
O Aspen Plus® possui um tipo de coluna de destilação chamada de DSWTU, a qual é comumente utilizada para estimativa da razão de refluxo mínima, número de pratos teóricos, prato de alimentação, além da carga térmica do refeedor capaz de realizar a separação de um componente dentro dos critérios especificados. Para isso, é necessário que o operador forneça a composição desejada dos componentes leves e pesados na corrente de destilado, além de uma razão de refluxo. A Figura 14 mostra as especificações utilizadas na coluna DSWTU para estimativa dos parâmetros de operação das colunas recuperadoras de solvente no processo de absorção.

**Figura 14** - Fração dos componentes chave leve e chave pesado e razão de refluxo estimadas pelo operador na coluna DSWTU do Aspen Plus®.

Fonte: Aspen Plus® (2015)

Esse procedimento foi realizado após otimização do processo de absorção, mostrado na Figura 13, para cada uma das três correntes de alimentação estudadas de etanol a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m). O fluxograma do processo de absorção, incluindo a coluna de recuperação do glicerol é mostrado na Figura 15.

**Figura 15** - Fluxograma do processo de purificação do etanol via absorção com a recuperação de solvente.



Fonte: AUTOR (2019)

Após estimativa dos parâmetros de operação via coluna DSWTU, eles foram implementados em uma coluna de destilação rigorosa tipo “Rad-Frac”, a qual é representada por

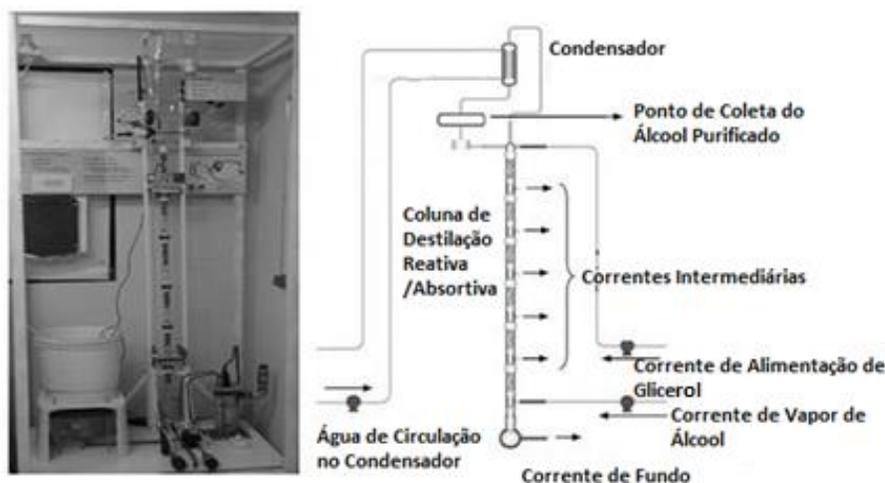
“REC-GLIC” na Figura 15. As correntes de alimentação identificadas por Glicerol, L-etanol, V-etanol, topo, e fundo, na Figura 15, correspondem as correntes de solvente, etanol no estado líquido, etanol no estado vapor, produto de topo e a corrente de fundo, respectivamente.

O trocador de calor A2 tem a finalidade de resfriar o glicerol. As condições do aquecedor incluíram pressão de 1 atm e fração de vapor igual a 1. As pressões de descarga da bomba hidráulica também foram de 1 atm, conforme trabalhos semelhantes de Uyazán *et al.* (2006), Gil *et al.* (2008) e Souza *et al.* (2016). A válvula v1 permite o controle da corrente de “make up” (alimentação) a fim de garantir sempre a vazão mássica desejada no topo da coluna de absorção.

### 3.2 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PRINCÍPIO DA ABSORÇÃO APLICADO A PURIFICAÇÃO DO ETANOL

O Laboratório de Simulação e Dinâmica de Processos da UFPE possui uma coluna de destilação reativa de vidro construída com um ponto de alimentação de óleo, um ponto de alimentação de álcool e seis amostras pontos ao longo da coluna de destilação, um sistema de refluxo o topo e um condensador total, conforme Figura 16.

**Figura 16** - Coluna de absorção adaptada para covalidação da técnica de absorção.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2017)

Apesar da coluna apresentada na Figura 16 ter sido construída com a intenção de produzir biodiesel, foi possível a validação experimental do processo de absorção para purificação do etanol hidratado com o uso da glicerina como solvente. Isso foi devido ao fato que tanto no processo de absorção, quanto na destilação reativa para produção de biodiesel, se utiliza vapor

de álcool na base da coluna. Além disso, em ambos os processos, a corrente de alimentação no topo da coluna está na fase líquida, sendo o óleo para produção de biodiesel e a glicerina para purificação do álcool, via absorção. Dessa forma, foi possível adaptar o equipamento existente para validar os dados simulados com os experimentais.

A coluna de destilação reativa/absorção possui 1,5m de altura, 3cm de diâmetro, sendo recheada com anéis de Rasching de 7mm de diâmetro. As condições operacionais fixas da coluna de absorção experimental nesta etapa de validação são mostradas nas Tabela 7.

**Tabela 7** - Condições operacionais propostas na coluna de absorção experimental.

<b>Variável</b>	<b>Especificação</b>
Solvente	Glicerol
Prato de Alimentação do Glicerol	Topo
Fração da Corrente de Etanol na Base da Coluna	1
Pressão da Coluna de Absorção (atm)	1
Razão Mássica Glicerol/Corrente de alimentação	0,2/0,8/1,4
Altura x Diâmetro Interno (m)	1.5x0.03

Fonte: AUTOR (2019)

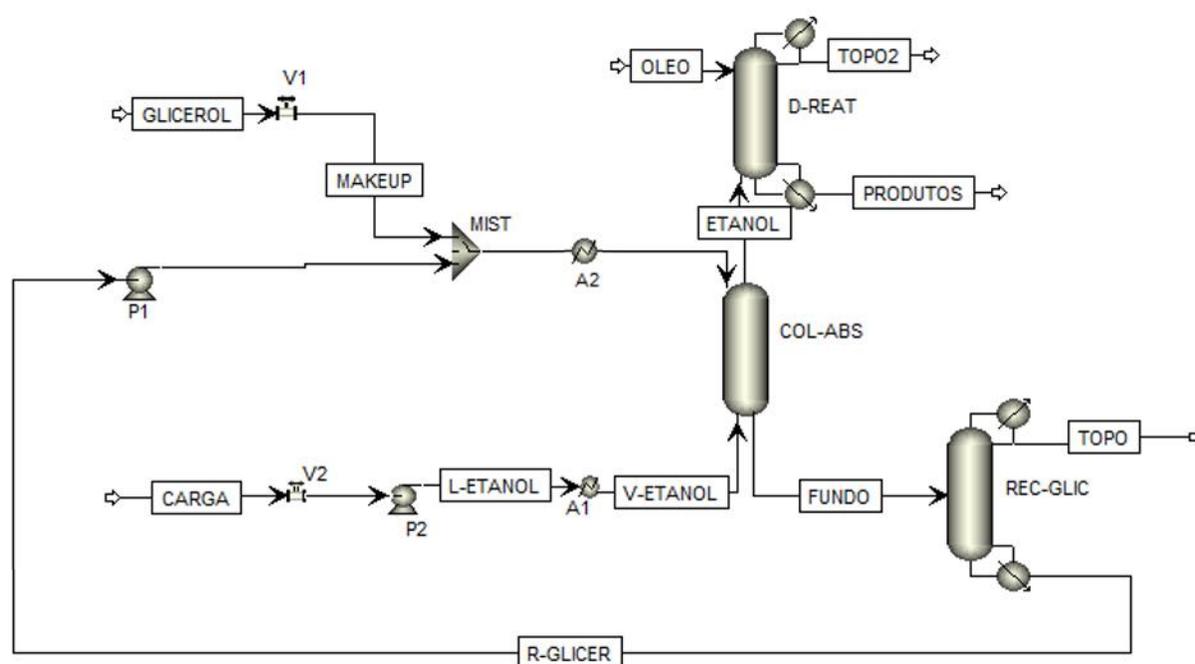
É importante salientar ainda que apesar do planejamento fatorial mostrado na Tabela 6, o qual foi proposto na purificação do etanol via coluna de absorção, preconizar a avaliação de 3 fatores, a saber, temperatura de glicerina (°C), razão mássica do solvente/corrente de alimentação e número de pratos teóricos, a validação da simulação foi realizada após triagem e verificação dos efeitos significativos do planejamento proposto.

A validação estatística do princípio de absorção foi realizada através da comparação entre os teores percentuais (m/m) de etanol anidro obtidos tanto na coluna de absorção experimental, quanto na coluna de absorção simulada. Um estudo bilateral teste t de variância para amostras emparelhadas foi realizado como método comparativo a fim de mostrar que os resultados obtidos em termos do teor percentual de etanol (m/m) através de simulação representaram adequadamente os resultados experimentais.

### 3.3 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO DE PURIFICAÇÃO DE ETANOL VIA ABSORÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA

Conforme detalhado na secção 2.5, a implementação do fluxograma, apresentado na Figura 12, no Aspen Plus® foi possível realizando-se a separação desta coluna em duas, sendo uma destinada a purificação do etanol, COL-ABS, e a outra a produção de biodiesel via transesterificação, D-REAT, conforme a Figura 17.

**Figura 17** - Flowsheet da simulação realizada no Aspen Plus® para purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa.



Fonte: AUTOR (2019)

A simulação do processo integrado de absorção e destilação reativa, mostrado na Figura 17, foi realizada levando-se em consideração os resultados obtidos com o processo de absorção para purificação do etanol. Dessa forma, após a otimização do estudo, via planejamento fatorial, para obtenção de etanol com alta pureza a partir de 3 diferentes composições das correntes de alimentação, optou-se por realizar planejamento fatorial do processo combinado de absorção e reação química, partindo da condição ótima do processo de purificação do etanol. Isso foi devido ao fato que, a possibilidade de obtenção de altas conversões em ésteres está intimamente relacionada com a utilização do etanol com a maior pureza possível na base na secção reativa da

coluna. A Tabela 8 mostra as condições operacionais fixas adotadas na simulação desse processo integrado de absorção/reação química.

**Tabela 8** - Condições operacionais implementadas na simulação do processo integrado de absorção e destilação reativa.

<b>Processo Integrado de Absorção e Destilação Reativa</b>	
*Vazão Mássica da Alimentação do Glicerol (kg/h)	150
*Temperatura de Alimentação do Glicerol (°C)	27
*Vazão da Corrente de alimentação de Etanol a 93,8%	100
<b>Corrente do Óleo</b>	
Temperatura da alimentação (°C)	27
Pressão (atm)	1,0
Prato de Alimentação na coluna de Destilação Reativa	1,0
<b>Corrente de Etanol</b>	
Fração de Vapor	1,0
Pressão	1,0
Prato de Alimentação na coluna de Destilação Reativa/Absortiva	Último
<b>Coluna de Destilação Reativa</b>	
Pressão do Condensador (atm)	1,0
Queda de Pressão/Prato (atm)	0,001
Equação Cinética utilizada na Secção Reativa	Trioleína + 3Etanol----> 3Oleato de Etila + Glicerol
Energia de Ativação (J/mol)	27480
Constante da Cinética Química k (dm <sup>3</sup> /mol*min <sup>-1</sup> ) (Pseudo Primeira Ordem)	8173
<b>Corrente de Produtos</b>	Mistura de Biodiesel/Traços de Óleo/Etanol/Glicerol/Catalisador

\*Condição ótima do processo de purificação do etanol via absorção corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m).

Fonte: AUTOR (2019)

Os níveis e fatores do planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, mais o ponto central, adotados no processo integrado de purificação do etanol via absorção e da produção de biodiesel via destilação reativa são mostrados na Tabela 9. A variável controlada foi a conversão do óleo em éster na corrente de produto da coluna de destilação reativa.

**Tabela 9** – Níveis e fatores do planejamento fatorial  $2^4$  para produção de biodiesel etílico com purificação prévia do etanol e reaproveitamento do glicerol como solvente para coluna de absorção.

Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Razão de Refluxo 10 Razão Molar Álcool/Óleo (6/1)	Razão de Refluxo 55 Razão Molar Álcool/Óleo (9/1)	Razão de Refluxo 99 Razão Molar Álcool/Óleo (12/1)
Tempo de Residência (min/prato teórico) (2)	Tempo de Residência (min/prato teórico) (5)	Tempo de Residência (min/prato teórico) (8)
Número de Pratos Teóricos na Coluna de DR (6)	Número de Pratos Teóricos na Coluna de DR (9)	Número de Pratos Teóricos na Coluna de DR (12)

Fonte: AUTOR (2019)

Os dados cinéticos da reação química foram obtidos a partir de Souza (2015) e os níveis utilizados para as variáveis mostrados na Tabela 7 foram baseados nos trabalhos da literatura descritos a seguir.

Dantas *et al.* (2013) realizou um estudo experimental da transesterificação metílica do biodiesel com razões molares metanol/óleo variando entre 3/1 e 12/1. Sakdasri, Sawangkeaw e Ngamprasertsith (2017) realizaram um estudo experimental da transesterificação etílica com óleo de palma em reatores CSTR. Os autores utilizaram razões molares etanol/óleo entre 6/1 e 18/1. Silva *et al.* (2017) conduziu um estudo comparativo da produção de biodiesel via transesterificação etílica entre reatores PFR com razões molares etanol/óleo que variaram entre 12/1 e 17/1. Dessa forma, adotou-se neste estudo os níveis da variável razão molar etanol/óleo entre 6/1 e 12/1.

Silva (2015) conduziu um estudo computacional da transesterificação metílica do biodiesel via destilação reativa em uma coluna de 18 estágios com um tempo de residência de 3 min por prato. Shinde *et al.* (2017) conduziu um estudo experimental da transesterificação metílica via destilação reativa utilizando óleos de ricínico, algodão e coco. Os autores concluíram que o tempo ótimo de residência/ prato teórico foi de 3min. As razões molares metanol/óleo estudadas foram 3/1, 4/1 e 9/1. Silva *et al.* (2017), baseado em uma cinética de pseudo primeira ordem e em uma equação de performance de reatores PFR, a qual relacionava conversão, tempo de residência e razão de reciclo, estimou um tempo de residência de 5,3 min necessário para uma conversão de biodiesel, via transesterificação etílica, acima de 96,5%. Dessa forma, estabeleceu-se neste trabalho, níveis entre 2min e 8min para a variável tempo de residência por prato teórico.

Souza (2015), Silva (2014), Silva (2017) e Shinde *et al.* (2009) consideraram nos seus estudos de transesterificação do biodiesel a razão de refluxo como variável a ser avaliada na conversão em ésteres. Os autores avaliaram este parâmetro desde a condição sem refluxo até com refluxo total e são unânimes em afirmar que o aumento da razão de refluxo está associado com maiores conversões. O software Aspen Plus® não permite que seja especificado os valores 0% e 100% de razão de refluxo. No presente trabalho os valores mínimo e máximo permitidos pelo simulador para esta variável foram de 10 e 99 respectivamente.

Os valores da variável número de pratos teóricos foram definidos baseados na coluna experimental existente no LSDPQ, a qual possui HETP de 0,25m/prato teórico e 6 secções de 0,25m, o que equivale a 6 pratos teóricos. No presente trabalho, estabeleceu-se o nível superior dessa variável equivalente a 12, atendendo a exigência de seja maior que 6. Dessa forma, os níveis mínimos e máximos dessa variável corresponderam a 6 e 12 respectivamente.

Semelhantemente ao processo de absorção, a determinação da condição ótima, otimização do processo integrado de absorção e destilação reativa para produção de biodiesel de forma contínua, foi realizada a partir da seleção e triagem dos efeitos significativos no Statistica®, e utilização de um processo iterativo, no Aspen Plus®, caso apenas efeito seja considerado significativo ou aplicação da função desejabilidade nos casos de mais um efeito significativo.

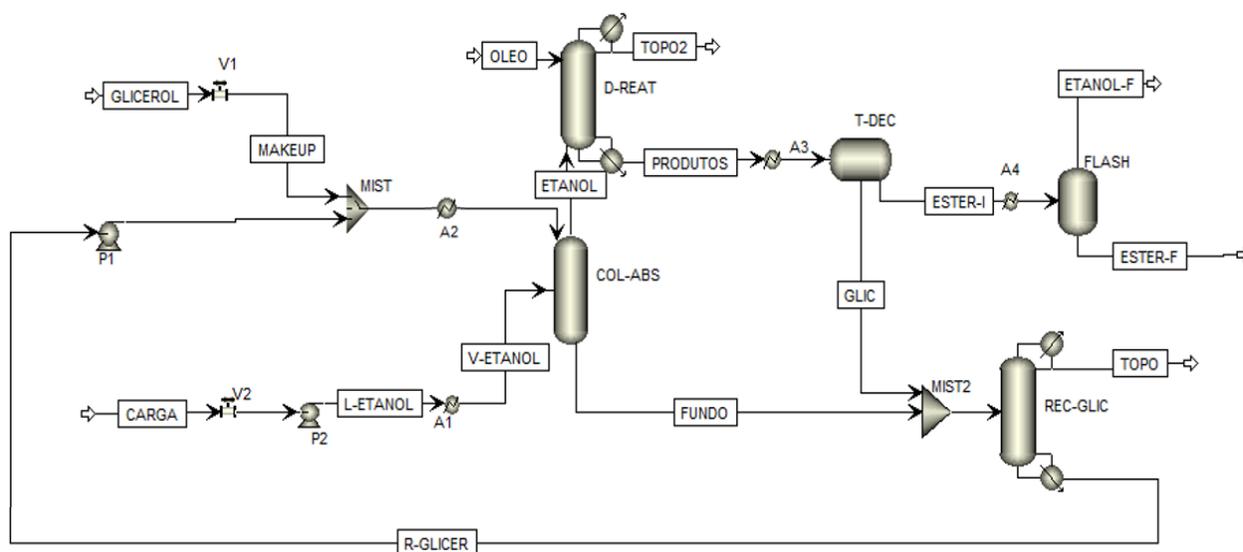
### **3.3.1 Implementação de um tanque de decantação, coluna de recuperação do glicerol e flash de separação no processo integrado de absorção e destilação reativa**

Após a determinação da condição ótima de operação da coluna de destilação reativa, via planejamento fatorial, realizou-se a estimativa dos parâmetros de processo de uma coluna de recuperação do glicerol. Isso foi devido ao fato que esta coluna recebe não apenas o glicerol oriundo da coluna de absorção, mas também, o glicerol formado na reação de transesterificação. O processo integrado de absorção e reação química com as unidades de separação dos solventes e produtos da reação de transesterificação são mostrados na Figura 18.

Souza *et al.* (2014), Silva *et al.* (2017) e Silva, (2018) destacam que a mistura obtida no fundo da coluna de destilação reativa, a qual é formada por biodiesel, traços de óleo e catalisador, além de uma fração de etanol e glicerina, é resfriada em temperatura ambiente e decantada para separação de fases. No caso de uma conversão completa do óleo em éster, uma fase é constituída

por biodiesel e etanol e a outra por glicerol, etanol, além de traços de catalisador e água. Na Figura 18 a corrente identificada por “Produtos” é resfriada pelo trocador de calor A3 e destinada a um sistema de separação de fases. Dessa forma, após o tanque de decantação, identificado por “T-DEC” uma corrente rica em glicerol e etanol é enviada para a coluna de recuperação do solvente “REC-GLIC”, e a outra, rica em éster e etanol é enviada para um tanque tipo flash, identificado por “FLASH”.

**Figura 18** - Fluxograma do processo combinado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa, com reaproveitamento do glicerol.

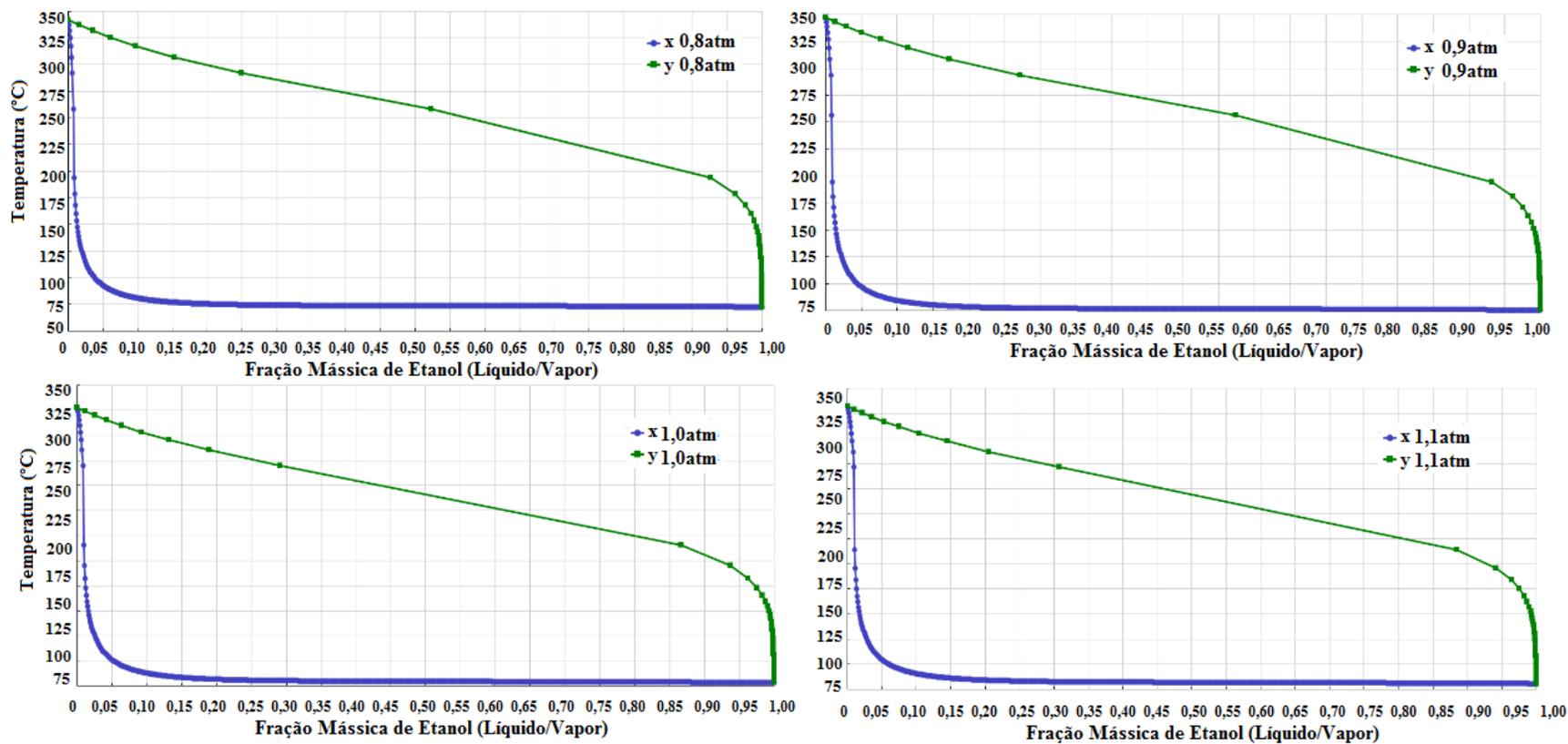


Fonte: AUTOR (2019)

A determinação das condições operacionais da coluna “REC-GLIC” foi realizado, utilizando as especificações mostradas na Figura 14, para uma coluna DSWTU. Após isso, uma coluna rigorosa tipo RAD-FRAC foi inserida com os resultados operacionais obtidos.

Por fim, as condições de operação de pressão e temperatura do tanque tipo flash foram determinadas a partir dos diagramas de fases, mostrados na Figura 19, entre o oleato de etila e o etanol, os quais compõem, majoritariamente, a corrente “ESTER-I” na Figura 18.

**Figura 19** - Diagrama de Fases (Txy) do sistema binário oleato de etila e etanol em diferentes pressões.



Fonte: AUTOR (2019)

A partir da Figura 19 verificou-se que o etanol pode ser facilmente separado do oleato de etila nas pressões entre 0,8atm e 1,1 atm. Dessa forma, as condições de operação do separador “FLASH” adotadas foram pressão e temperatura a 0,8atm e 150°C, respectivamente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os tópicos a seguir descrevem os resultados obtidos neste trabalho de dissertação, além de compará-los com estudos correlatos.

### 4.1 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ETANOL VIA ABSORÇÃO.

A Tabela 10, mostra os resultados obtidos, através da simulação no Aspen Plus®, do planejamento fatorial  $2^3$ , mais o ponto central, utilizado na avaliação da técnica de absorção aplicada a purificação do etanol. As três composições da corrente de alimentação estudadas na coluna de absorção foram etanol a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m). É importante salientar que a variável controlada correspondeu a fração mássica de etanol da corrente “TOPO” mostrada na Figura 13.

A partir da Tabela 10 é possível verificar que, independentemente da composição da corrente de alimentação, o aumento da vazão de solvente, glicerol, esteve relacionado a um aumento da pureza do etanol no produto de topo da coluna de absorção.

A Tabela 10 mostra ainda que, mantendo-se fixa a variável razão mássica glicerol/corrente de alimentação (S/F), o aumento ou diminuição das variáveis temperatura do solvente e quantidade de pratos teóricos manteve o percentual de etanol (m/m) na corrente de topo da coluna de absorção praticamente inalterado. Levando-se em consideração que o objetivo deste estudo é a de obter etanol com a maior pureza possível, o qual possui maior valor agregado, tanto do ponto de vista comercial, quanto na produção de biodiesel, é possível concluir, através da Tabela 10, que a para o mais alto valor da variável S/F, equivalente a 1,5, foi possível obter etanol anidro com pureza acima de 94,1% (m/m) para todas correntes de alimentação estudadas.

**Tabela 10** - Resultados do planejamento fatorial  $2^3$  utilizado no estudo da purificação do etanol via absorção para correntes de alimentação de etanol a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m).

Níveis da Variável Pratos Teóricos	Níveis da Variável Razão Mássica Glicerol/Corrente de alimentação (S/F)	Níveis da Variável Temperatura (°C)	% Etanol na Corrente de alimentação		
			88	93,8	99,1
			Fração Mássica de Etanol no Topo da Coluna	Fração Mássica de Etanol no Topo da Coluna	Fração Mássica de Etanol no Topo da Coluna
6	0,2	10	0,8988	0,9555	0,9932
12	0,2	10	0,8989	0,9557	0,9943
6	1,5	10	0,9948	0,9994	0,9997
12	1,5	10	0,9947	0,9997	0,9998
6	0,2	30	0,8977	0,9552	0,9933
12	0,2	30	0,8980	0,9554	0,9941
6	1,5	30	0,9861	0,9995	0,9996
12	1,5	30	0,9893	0,9998	0,9997
9	0,85	20	0,9410	0,9899	0,9994

Fonte: AUTOR (2019)

No estudo da absorção, Aroonwilas e Veawab, (2004); Morgan *et al.* (2011); Tan *et al.* (2012) concordam que em geral o aumento da vazão de um solvente seletivo conduz a uma maior eficiência do processo. Tan *et al.* (2012) realizaram um estudo em colunas empacotadas sobre a absorção de CO<sub>2</sub> e concluíram que quanto maior a quantidade do solvente em relação a corrente de alimentação, maior foi a eficiência de remoção do CO<sub>2</sub>. De acordo com os autores, essa melhoria foi devido a um aumento da superfície molhada ao longo da coluna. Eles ressaltaram que, dessa forma, houve uma maior superfície de contato efetiva para o processo de transferência de massa. Além disso, houve um aumento do coeficiente de transferência de massa do lado do líquido, o que aumentou a disponibilidade de moléculas absorventes.

De acordo com Morgan *et al.* (2011), no caso em que o fenômeno da absorção é apenas um processo físico, como o processo proposto de purificação do etanol, a temperatura deve influenciar primordialmente na solubilidade do componente que se deseja extrair. Dessa forma, a água presente na mistura inicial com o etanol deve ser solubilizada pela glicerina. Eles salientam ainda em geral, quanto mais baixa a temperatura do solvente, maior a eficiência do processo de absorção. A Tabela 10 mostra ainda que houve apenas uma pequena melhora no teor do etanol no topo da coluna de absorção. Este fato é um forte indicativo de que o glicerol pode ser alimentado na temperatura ambiente na coluna de absorção, sem prejuízo da qualidade do produto final. Dessa forma, reduz o gasto energético requerido para diminuição da sua temperatura.

Industrialmente, são normalmente usados dois tipos de colunas de absorção: as que possuem no seu interior um leito de um material sólido inerte por onde as fases permeiam, chamadas de recheio e colunas de pratos/estágios, semelhantes às utilizadas em destilação (NOBREGA, 2007). Algumas descobertas apontam que a área de superfície de contato entre a corrente de gás e de solvente que permeiam a coluna de absorção aumenta consideravelmente nos casos de empacotamento estruturado, ao invés de empacotamento aleatório. De acordo com Nobrega (2007) e McCabe, Smith e Harriott (2005), nos casos em que a mistura a ser separada via absorção está próximo do ponto de azeotropia, a influência dos estágios teóricos na qualidade do produto final se torna menos expressiva em comparação com a razão mássica solvente/corrente de alimentação. Este fato está de acordo com os resultados verificados na Tabela 10, pois, mantendo-se as demais variáveis fixas, o aumento do número de estágios

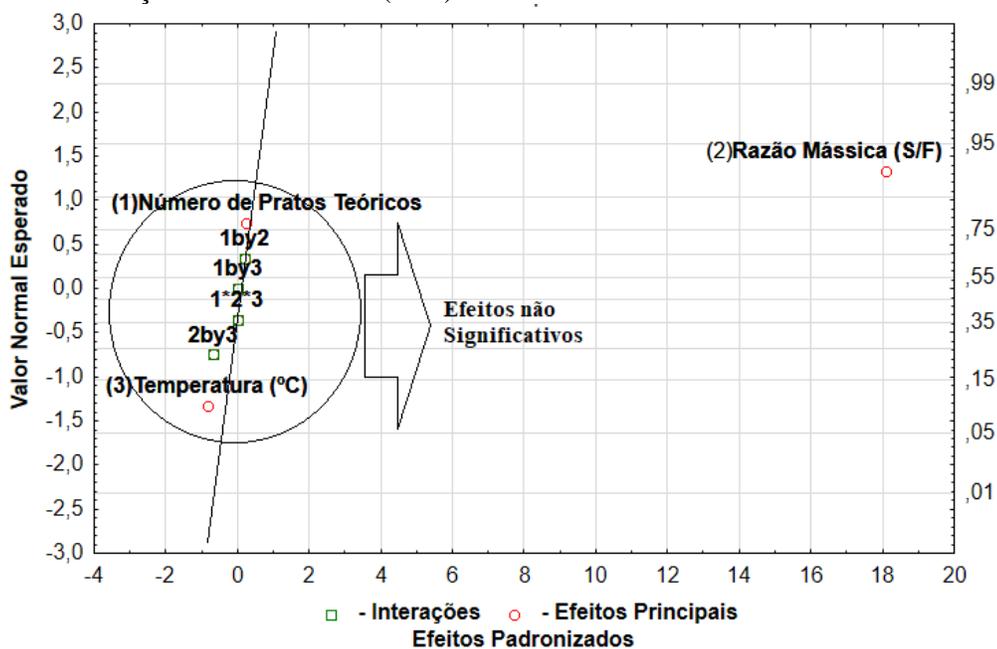
teóricos correspondeu a um aumento pequeno na pureza do etanol no topo da coluna em comparação a variável razão mássica (solvente/corrente de alimentação).

É importante ressaltar ainda que para as composições de corrente de alimentação etanol equivalentes a 88% e 93,8% (m/m) foi possível obter etanol anidro, como produto de topo, com pureza acima de 99,3% (m/m). Isso foi evidenciado na mais alta razão mássica glicerol/corrente de alimentação equivalente a 1,5. Além disso, para a composição da corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m) foi possível obter etanol anidro com pureza acima de 99,96% (m/m), para uma razão mássica glicerol/corrente de alimentação (S/F) de 1,5. Este fato ressalta a capacidade da técnica de absorção na remoção de pequenas quantidades de água presente no etanol anidro produzido no Brasil.

#### 4.1.1 Avaliação dos efeitos de interação significativos do processo de purificação do etanol via absorção

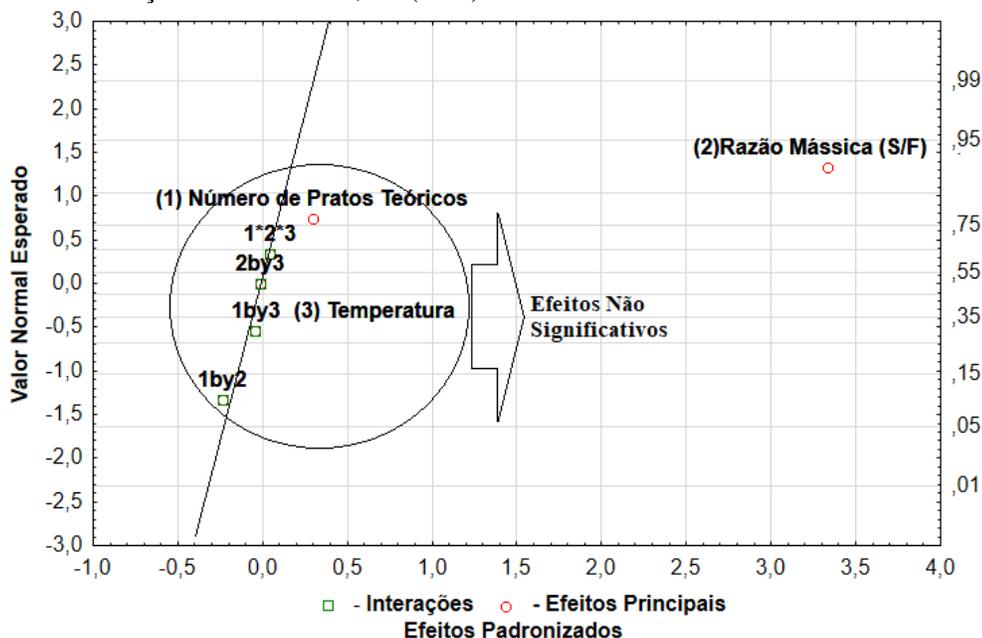
Os gráficos de distribuição normal utilizados para verificar a significância dos efeitos dos planejamentos fatoriais  $2^3$ , mais o ponto central, associado aos resultados da Tabela 10, são mostrados nas Figuras 20, 21 e 22.

**Figura 20** - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial  $2^3$  utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m).



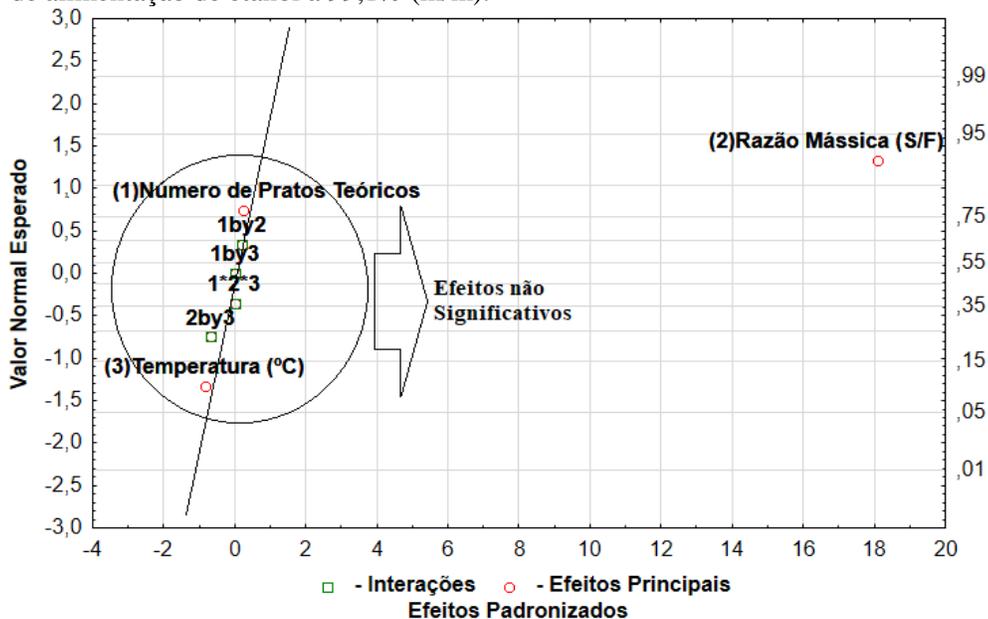
Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 21** - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial  $2^3$  utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m).



Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 22** - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial  $2^3$  utilizado na avaliação da purificação do etanol em coluna de absorção com composição da corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m).



Fonte: AUTOR (2019)

No presente estudo, após análise do gráfico de probabilidade da distribuição normalizada dos efeitos apresentados nas Figuras 20, 21 e 22 verificou-se que para as três diferentes concentrações da corrente de alimentação apenas a variável razão mássica (glicerol/corrente de alimentação), representada pelo efeito 2, foi significativa ao nível de 95%.

Dessa forma, os efeitos 1 e 3, associados as variáveis número de pratos teóricos e temperatura, respectivamente, e suas interações foram removidos. Após isso, análises univariadas foram realizadas para as três diferentes concentrações da corrente de alimentação, a saber Etanol a 88%, 93,8% e 99,1% (m/m). A variável controlada foi a fração mássica de etanol no topo da coluna e a manipulada foi a razão mássica glicerol/corrente de alimentação.

#### **4.1.2 Otimização do processo de absorção para purificação do etanol**

Variou-se no Aspen Plus® a vazão mássica de glicerina entre 20kg/h e 150kg/h, com intervalos de 10kg/h. Além disso, definiu-se para as variáveis número de pratos e temperatura os valores de 6°C e 27°C, respectivamente, pois tais valores permitiram a validação do princípio na coluna experimental existente no LSDPQ. O resultado da análise de sensibilidade realizado no Aspen Plus® é mostrado na Tabela 11. Vale salientar ainda que a mudança da razão mássica solvente/corrente de alimentação foi realizada em função do aumento da vazão mássica de glicerol no topo da coluna e a corrente associada a corrente de alimentação permaneceu fixa em 100Kg/h.

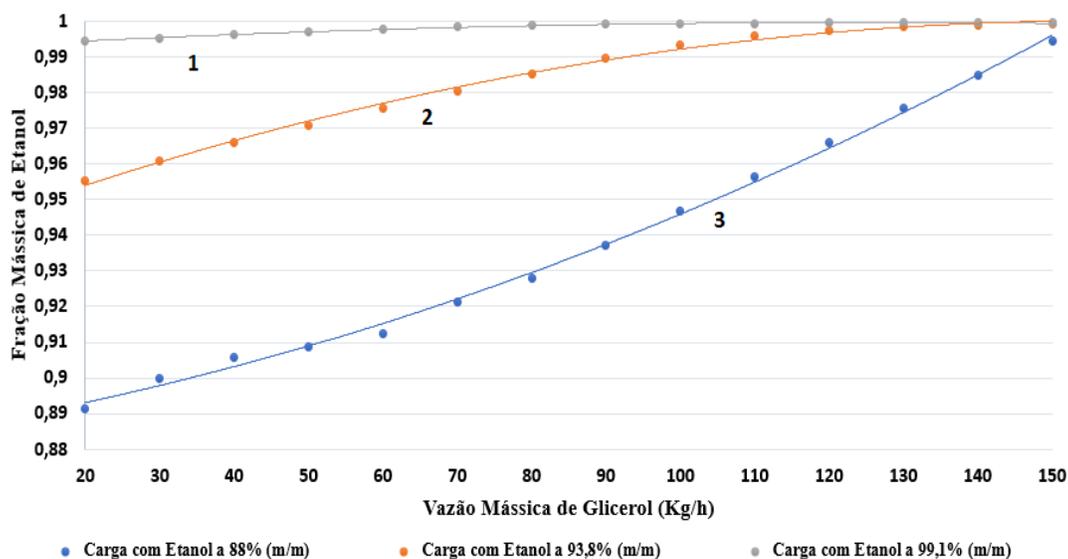
A correlação dos resultados obtidos, via simulação no Aspen Plus®, entre a fração mássica de etanol no produto de topo da coluna de absorção e a vazão mássica de glicerol é mostrada na Figura 23. Os modelos matemáticos associados as curvas de ajuste 1, 2, e 3 mostrados na Figura 23 são dados pelas Equações 7, 8 e 9.

**Tabela 11** - Relação entre a vazão mássica do solvente glicerol e a fração mássica de etanol no topo da coluna de absorção para diferentes composições da corrente de alimentação.

Vazão Mássica de Glicerol (kg/h)	Pureza do Etanol no Topo da Coluna para uma Corrente de alimentação com Etanol a 88%(m/m) (1)	Pureza do Etanol no Topo da Coluna para uma Corrente de alimentação com Etanol a 93,8% (m/m) (2)	Pureza do Etanol no Topo da Coluna para uma Corrente de alimentação com Etanol a 99,1% (m/m) (3)
20	0,8915	0,9553	0,9945
30	0,8999	0,9609	0,9954
40	0,9056	0,9660	0,9963
50	0,9089	0,9709	0,9971
60	0,9125	0,9758	0,9979
70	0,9214	0,9806	0,9985
80	0,9278	0,9854	0,9989
90	0,9372	0,9898	0,9992
100	0,9467	0,9935	0,9994
110	0,9563	0,9961	0,9995
120	0,9661	0,9976	0,9996
130	0,9758	0,9985	0,9996
140	0,9850	0,9989	0,9996
150	0,9944	0,9992	0,9997

Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 23** - Análise de sensibilidade para avaliação do efeito da variação da vazão mássica do glicerol na pureza do etanol no topo da coluna de absorção, para as diferentes composições da corrente de alimentação.



Fonte: AUTOR (2019)

$$\text{Curva 1: FM} = -5 \cdot 10^{-7} \cdot \text{VM}^2 + 0,0001 \cdot \text{VM} + 0,9924; R^2 = 0,995 \quad (7)$$

$$\text{Curva 2: FM} = -2,67 \cdot 10^{-6} \cdot \text{VM}^2 + 0,0008 \cdot \text{VM} + 0,9395; R^2 = 0,996 \quad (8)$$

$$\text{Curva 3: FM} = 3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{VM}^2 + 0,0003 \cdot \text{VM} + 0,8851; R^2 = 0,993 \quad (9)$$

Nos, quais FM e VM são as frações mássicas de etanol e a vazão mássica em kg/h de glicerol, respectivamente.

A partir das Equações 7, 8 e 9 é possível verificar que todos os modelos de ajuste apresentaram um coeficiente de correlação  $R^2$  maior ou igual a 0.994. Silva (2017), Souza (2015) e Silva *et al.* (2010) ressaltam que valores de  $R^2$  acima de 0,99 são preconizados para adequação matemática do modelo em questão no ajuste entre duas variáveis.

Sendo assim, elas foram utilizadas com funções objetivos para o estudo de otimização a fim de determinar a vazão de glicerol capaz de maximizar a pureza de etanol na corrente de topo da coluna de absorção.

A determinação da vazão ótima foi realizada através de uma otimização univariada. Isso é devido ao fato de após análise da influência dos efeitos temperatura do solvente, número de pratos teóricos e razão mássica glicerol/corrente de alimentação (S/F), na resposta fração mássica de etanol, apenas a variável (S/F) apresentou significância estatística. A otimização foi realizada no Aspen Plus®.

Os resultados da otimização do processo de absorção de etanol para as 3 diferentes composições da corrente de alimentação são mostrados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Resultados obtidos no Aspen Plus® após otimização da vazão de glicerol no estudo da purificação de etanol via absorção, para diferentes composições da corrente de alimentação.

<b>Composição da Corrente de Alimentação de Etanol %(m/m)</b>	<b>Vazão Mássica de Glicerina (kg/h)</b>	<b>Etanol %(m/m) no topo da Coluna, Calculado pelas Equações 7, 8 e 9</b>
88	150	99,34
93,8	150	99,99
99,1	100	99,95

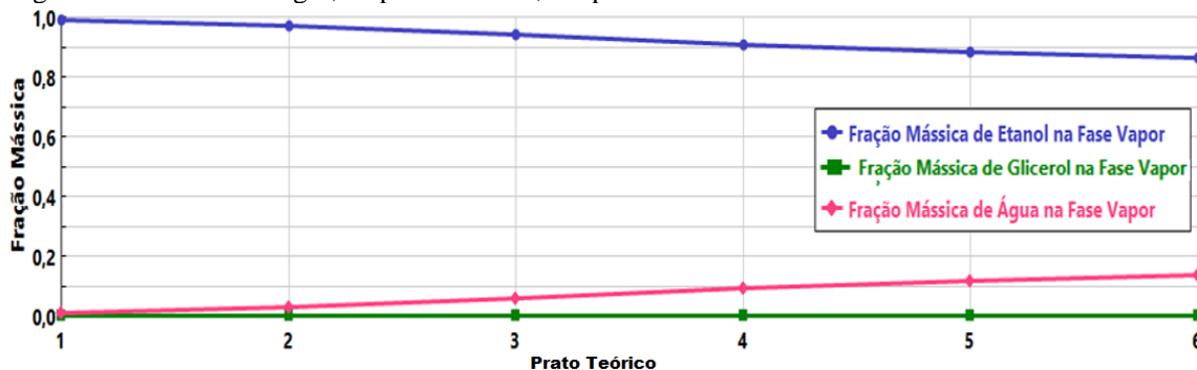
Fonte: AUTOR (2019)

A partir da Tabela 11 é possível verificar que os teores de etanol obtidos no topo da coluna de absorção foram acima de 99,9% (m/m), nos casos em que a corrente de alimentação foi de 93,8 e 99,1% (m/m), respectivamente. Esse aspecto é de fundamental importância para o seu aproveitamento como reagente na produção de biodiesel. Isso é devido ao fato que reações indesejadas de saponificação na produção de biodiesel etílico via transesterificação são proporcionais a quantidade de água no etanol, a qual pode comprometer a qualidade do biodiesel mesmo em quantidades a partir de 0,5% (m/m) no meio reacional (SILVA, 2018). Além disso, mesmo no caso em que a corrente de alimentação foi constituída por etanol a 88% (m/m), foi possível obter uma corrente de etanol anidro a 99,44% (m/m).

Vale ressaltar ainda que, conforme a Tabela 12, para as composições da corrente de alimentação de etanol equivalentes a 88% (m/m) e 93,8% (m/m) o valor ótimo da vazão mássica do glicerol foi de 150kg/h, equivalente a razão glicerol/corrente de alimentação (S/F) igual a 1,5. Todavia, na situação em que a composição da corrente de alimentação foi etanol anidro a 99,1% (m/m), verificou-se uma vazão ótima de 100Kg/h. Isso está diretamente relacionado com o fato da variável (S/F) ter sido significativa e o seu aumento contribuir para a remoção de água do produto de topo da coluna de absorção. Dessa forma, quanto menor a quantidade de água na corrente de alimentação, menor a razão (S/F) necessária para que se obtenha etanol com a maior pureza possível. Além disso, para uma dada razão (S/F), quanto maior a quantidade de água na alimentação menor a pureza de etanol esperada. Isso foi válido neste trabalho, independentemente do valor adotado para as outras variáveis número de pratos teóricos e temperatura do solvente (°C), dentro do intervalo de variação proposto no planejamento fatorial da Tabela 6.

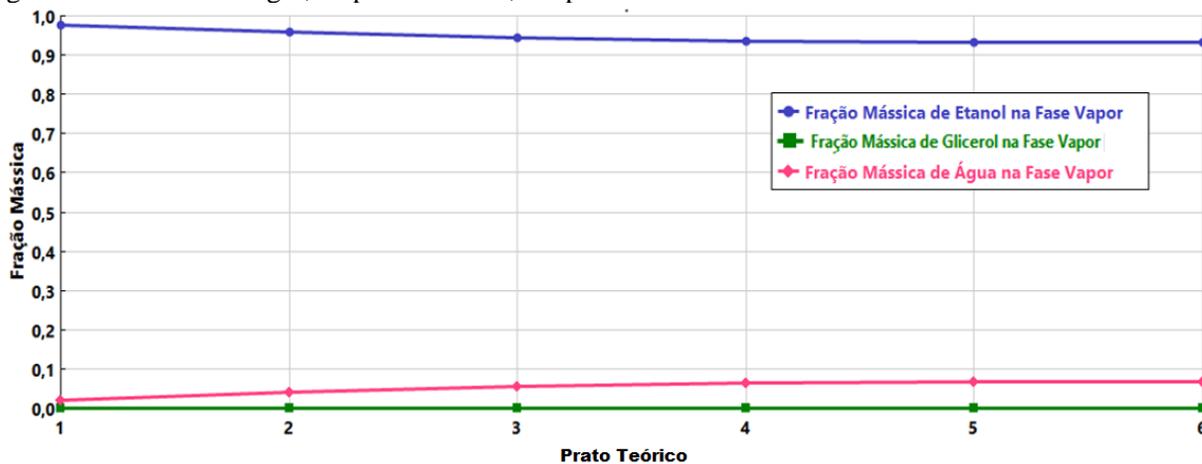
Os gráficos gerados pelo Aspen Plus®, após otimização do processo de absorção, indicando os perfis de composições, temperaturas e vazões da fase vapor no interior da coluna de absorção, para cada uma das três composições da corrente de alimentação estudadas, são mostrados nas Figuras 24, 25 e 26.

**Figura 24** – Perfil de composição na coluna de absorção do etanol, glicerol e água na fase vapor no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol hidratado a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



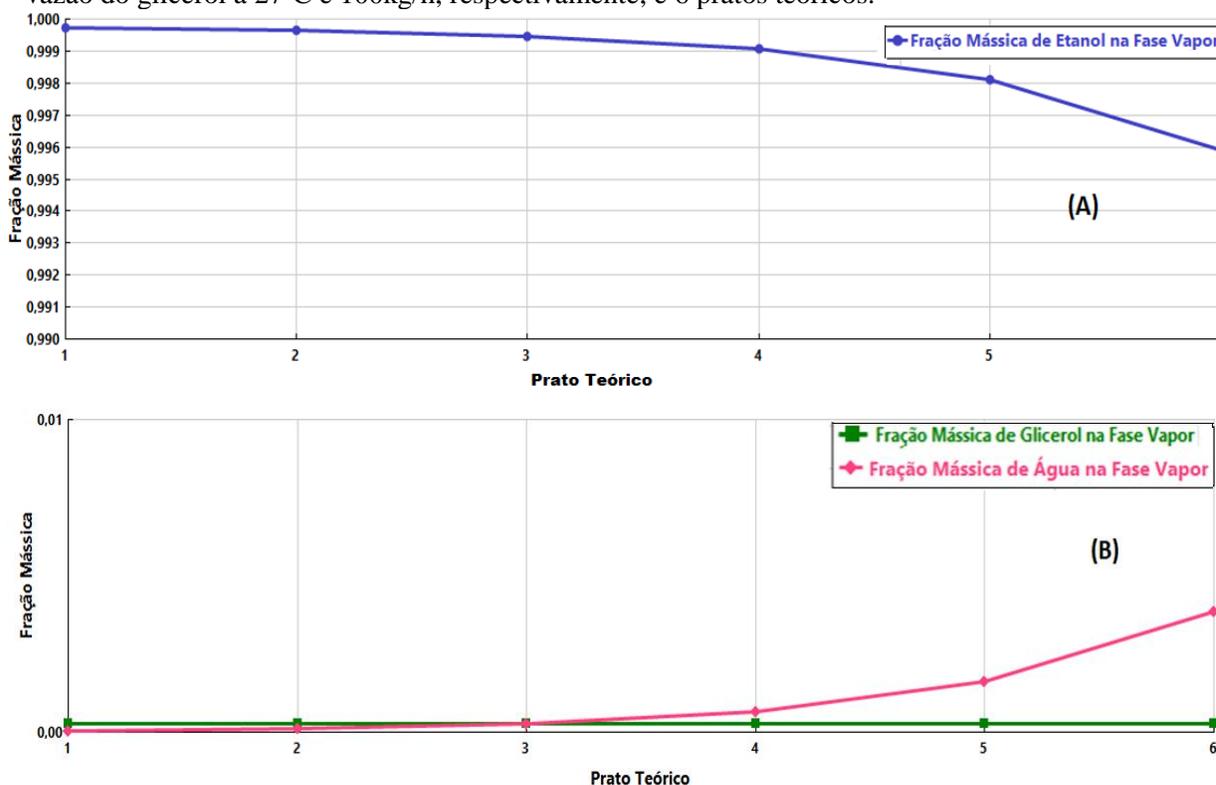
Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 25** - Perfil de composição na coluna de absorção do etanol, glicerol e água na fase vapor no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol hidratado a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 26** - Perfil de composição na coluna de absorção do etanol (a), glicerol e água (b) na fase vapor no ponto ótimo : Corrente de alimentação de etanol anidro a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 100kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

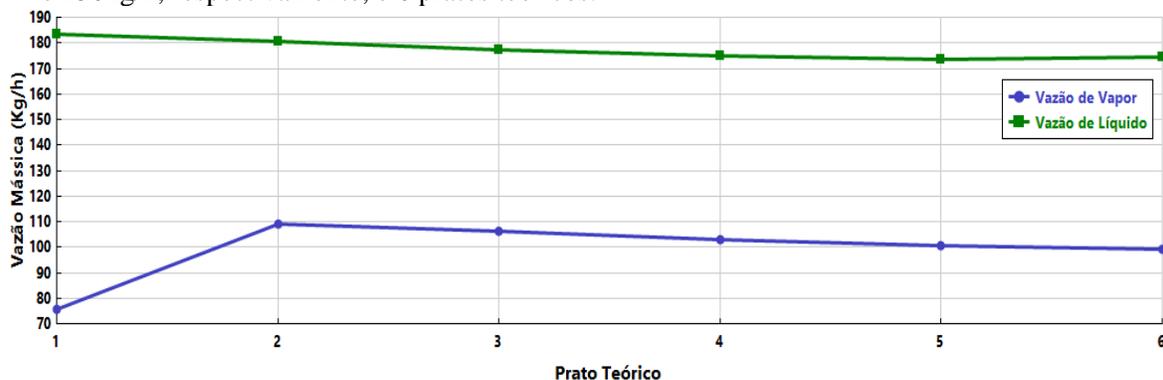
Nas Figuras 24, 25 e 26 é possível verificar que o glicerol permaneceu na fase líquida ao longo de toda a coluna de absorção para as três composições da corrente de alimentação estudadas. Esse fato é importante pois espera-se que apenas o etanol e possivelmente água estejam presentes na corrente de produto no topo da coluna de absorção. É possível verificar ainda que a fração mássica de etanol ao longo da coluna aumenta a partir da base em direção ao topo. O enriquecimento do componente de interesse, o qual se desloca em contracorrente com o solvente é uma característica do processo de absorção na purificação de gases e vapores, de acordo com Nobrega (2007).

Outra característica destacada por Souza (2015) em relação ao glicerol é que ele contribui para a quebra o azeótropo formado pela mistura etanol/água na proporção de 96% (m/m).

A corrente de produtos no fundo da coluna é formada por água, glicerol em maior parte e uma pequena fração de etanol no estado líquido.

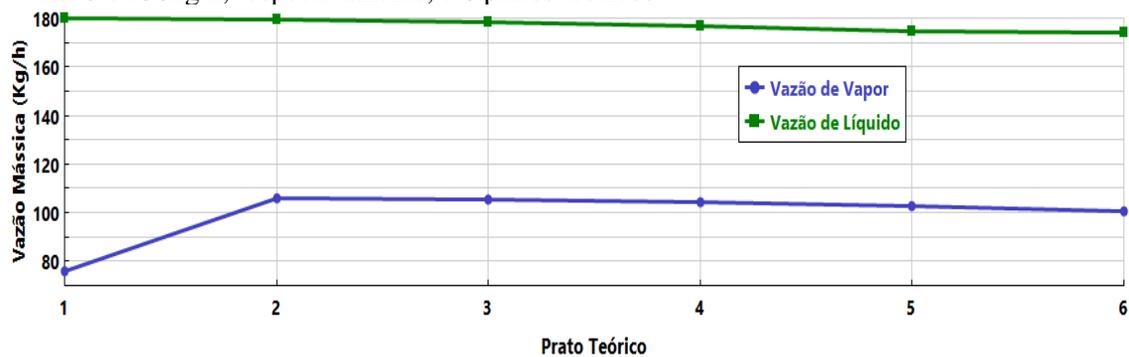
Nas Figuras 27, 28 e 29 é possível verificar os perfis de vazões das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção, após otimização do processo, para cada uma das diferentes correntes de alimentação utilizadas.

**Figura 27** - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



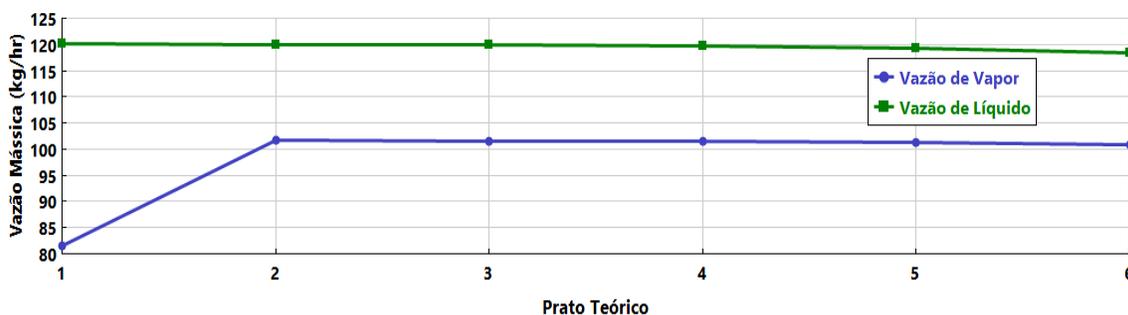
Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 28** - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 29** - Perfil de vazão das fases líquidas e vapor no interior da coluna de absorção no ponto ótimo : Corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 100kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

Os gráficos mostrados nas Figuras 27, 28 e 29 são de particular importância pois permitem ao analista estimar a quantidade de produto, etanol purificado, na corrente de topo da coluna de absorção. Dessa forma, para uma corrente de alimentação composta por etanol a 88% (m/m) foi possível recuperar aproximadamente 77kg/h e para correntes de alimentação contendo etanol a 93,8 e 99,1% (m/m), a corrente de topo apresentou vazões mássicas de 78kg/h e 82kg/h, respectivamente.

É importante destacar que quanto maior a quantidade de etanol na corrente de alimentação, maior a sua quantidade recuperada no produto de topo da coluna de absorção. Em todas as condições estudadas o percentual de recuperação de etanol, em relação a sua quantidade presente na corrente de alimentação foi de aproximadamente 85%.

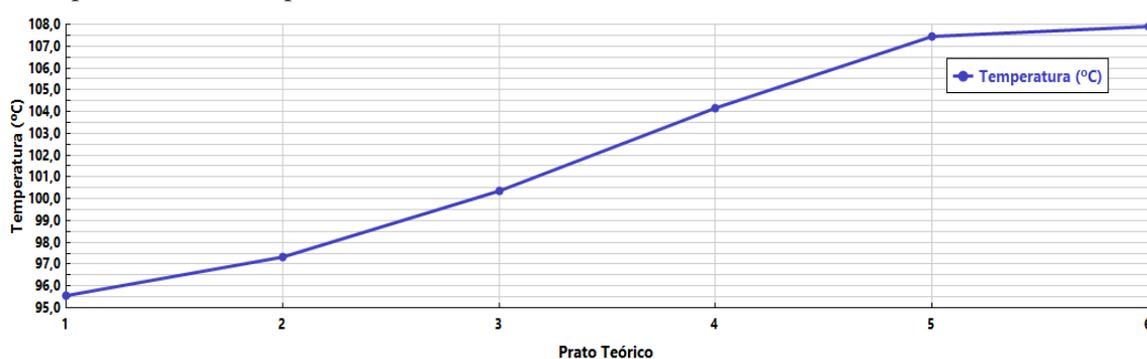
Este percentual reflete a quantidade de etanol que é normalmente recuperada via destilação. Giseane (2012), avaliou o desempenho de uma coluna de destilação frente a variação das concentrações de uma corrente de alimentação entre 5 e 9°GL (% volume). O estudo foi realizado via planejamento fatorial e a autora obteve um percentual de recuperação de etanol como produto do destilado de aproximadamente 82% em relação a corrente de alimentação.

Uyazán *et al.* (2006) realizaram um estudo computacional no Aspen Plus® sobre o processo de destilação extrativa na purificação do etanol a partir da utilização do glicerol como solvente. Os autores obtiveram um rendimento de aproximadamente 85% de etanol recuperado em relação a corrente de alimentação, com fração molar superior a 0,99. Gil *et al.*, (2008) realizaram um estudo computacional no Aspen Plus® sobre a purificação da mistura etanol/água, a partir da utilização de cloreto de cálcio e etilenoglicol como solventes e para uma corrente de alimentação na coluna equivalente a 100kmol/h, os autores obtiveram um destilado de 85kmol/h

e fração molar equivalente 0,996. Ravagnani *et al.* (2010) avaliaram, através de um estudo computacional, o efeito da purificação da mistura etanol/ água a partir do uso dos solventes etileno-glicol e o tetraetilenoglicol. O estudo foi realizado com uma corrente de alimentação a 100kmol/h e a corrente de topo consistiu de uma vazão de destilado a 85kmol/h e etanol com pureza acima de 0,99.

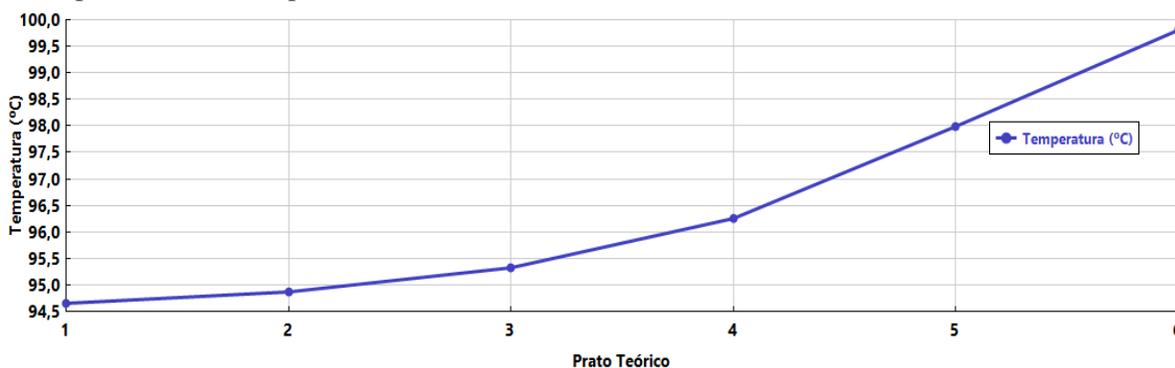
Os perfis de temperatura na condição de operação ótima do processo de absorção para purificação do etanol são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32.

**Figura 30** - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



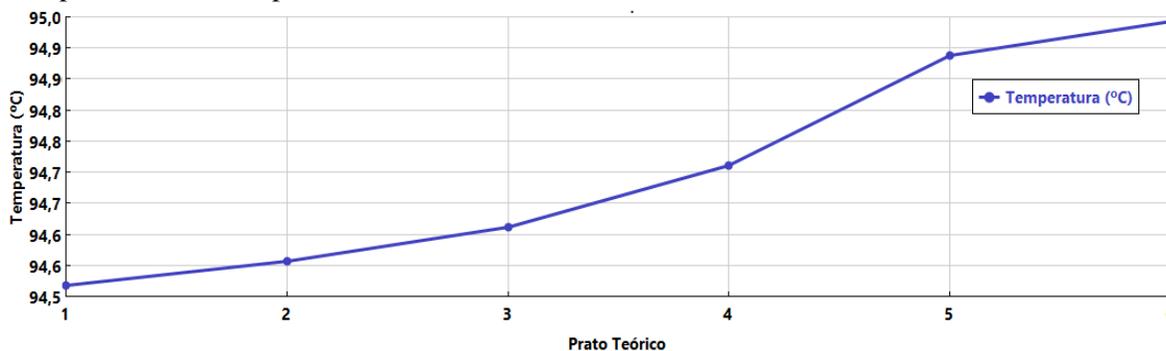
Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 31** - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 32** - Perfil de temperatura no interior da coluna de absorção no ponto ótimo: Corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m), temperatura e vazão do glicerol a 27°C e 150kg/h, respectivamente, e 6 pratos teóricos.



Fonte: AUTOR (2019)

A partir das figuras 30, 31 e 32 é possível verificar que a temperatura prevista no topo da coluna para as três composições da corrente de alimentação estudadas situou-se entre 90-95,5°C, as quais estão acima do ponto de ebulição do etanol. O Aspen Plus® calcula o consumo energético requerido para manter o processo no modo estacionário e operando com energia suficiente para manter a corrente de alimentação no estado de vapor ao longo da coluna (SILVA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Dessa forma, é possível explicar os altos valores entre 94°C e 107°C na base das colunas para as diferentes correntes de alimentação. É possível notar ainda que o aumento de etanol na composição da corrente de alimentação está associado a diminuição da temperatura na base da coluna de absorção, refletindo o menor consumo energético para aquecer a mistura.

O balanço de massa e o calor requerido para vaporizar a corrente de alimentação da coluna de absorção, do fluxograma mostrado na Figura 13, para cada uma das três vazões ótimas são mostradas na Tabela 13.

Nas Tabelas 14 e 15 é possível verificar algumas propriedades físicas das correntes de topo e fundo da coluna de absorção obtidas após simulação do processo nas condições ótimas de processo para cada uma das composições de corrente de alimentação estudadas.

**Tabela 13** - Balanço de massa e calor de vaporização requerido, após otimização do processo de purificação do etanol, na coluna de absorção para as diferentes composições da corrente de alimentação estudadas.

<b>Corrente de Alimentação de Etanol a 88,0% (m/m)</b>			
Propriedade	Entrada		Saída
Vazão Molar (kmol/h)	4,205		4,20
Vazão Mássica (kg/h)	250		250
Energia Requerida Pela		119.989	
Corrente “V-Etanol (kJ/h)”			
<b>Corrente de Alimentação de Etanol a 93,8% (m/m)</b>			
Propriedade	Entrada		Saída
Vazão Molar (kmol/h)	4,00		4,00
Vazão Mássica (kg/h)	250		250
Energia Requerida Pela		110.924	
Corrente “V-Etanol (kJ/h)”			
<b>Corrente de Alimentação de Etanol a 99,1% (m/m)</b>			
Propriedade	Entrada		Saída
Vazão Molar (kmol/h)	3,28		3,28
Vazão Mássica (kg/h)	200		200
Energia Requerida Pela		102.827	
Corrente “V-Etanol (kJ/h)”			

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 14** - Propriedades físicas, após otimização do processo de purificação do etanol, para a corrente de topo da coluna de absorção, para as diferentes correntes de alimentação.

<b>Parâmetro</b>	<b>Propriedades da Corrente de Topo para uma Alimentação de Etanol a 88% (m/m) Vazão de Glicerol = 150Kg/h</b>	<b>Propriedades da Corrente de Topo para uma Alimentação de Etanol a a 93,8% (m/m) Vazão de Glicerol = 150Kg/h</b>	<b>Propriedades da Corrente de Topo para uma Alimentação de Etanol a 99,1% (m/m) Vazão de Glicerol = 100Kg/h</b>
Fração Mássica de Etanol	0,9942	0,9987	0,9993
Fração Mássica de Glicerol	0,00027	0,00031	0,00030
Fração Mássica da Água	0,00543	0,00093	0,0003
Fluxo Total (kmol/h)	1,65	1,63	1,74
Fluxo Total (kg/h)	75,62	75,05	80,35
Temperatura (°C)	95,5	96,74	96,60

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 15** - Propriedades físicas, após otimização do processo de purificação do etanol, para a corrente de fundo da coluna de absorção, para as diferentes correntes de alimentação.

<b>Parâmetro</b>	<b>Propriedades da Corrente de Fundo para uma Alimentação de Etanol a 88% (m/m) Vazão de Glicerol = 150Kg/h</b>	<b>Propriedades da Corrente de Fundo para uma Alimentação de Etanol a 93,8% (m/m) Vazão de Glicerol = 150Kg/h</b>	<b>Propriedades da Corrente de Fundo para uma Alimentação de Etanol a 99,1% (m/m) Vazão de Glicerol = 100Kg/h</b>
Fração Mássica de Etanol	0,0737	0,1076	0,1587
Fração Mássica de Glicerol	0,8600	0,8572	0,8355
Fração Mássica Água	0,0664	0,0350	0,0056
Fluxo Total (kmol/h)	2,55	2,38	1,54
Fluxo Total (kg/h)	174,37	174,94	119,65
Temperatura (°C)	107,90	102,85	97,20

Fonte: AUTOR (2019)

A partir das Tabelas 13, 14 e 15 é possível verificar que o somatório das vazões da corrente de topo e corrente de fundo para as correntes de alimentação de etanol a 88% e 93,8% e 99,1% (m/m) corresponderam a 250kg/h, 250kg/h e 200kg/h. Esses valores estão relacionados com o somatório da vazão ótima de glicerol e da corrente de alimentação para cada situação estudada.

Além disso, a quantidade de calor requerida pelas correntes de alimentação das colunas foi entre 102.827-119.989kJ/h. Esta energia é requerida para manter o processo em estado estacionário, sendo o maior valor requerido de 119.989kJ/h para a corrente de alimentação com a maior quantidade de água. Este fato era esperado pois tanto o calor específico quanto o calor latente da água é maior do que o do etanol.

#### **4.1.3 Implementação de uma coluna recuperadora de glicerol no processo de absorção**

Após a otimização do processo de absorção para purificação do etanol em coluna de absorção mostrado no fluxograma da Figura 13, via planejamento fatorial  $2^3$  conforme a Tabela 6, realizou-se a implementação de uma coluna de destilação, destinadas a recuperação do glicerol, obtido na corrente de fundo da coluna de absorção.

Esta etapa é importante pois a possibilidade de se implementar o processo integrado e inovativo de purificação de etanol e produção de biodiesel de forma contínua precisa de garantir a sustentabilidade do processo, de maneira a diminuir o gasto com o solvente e propiciar o aumento da vantagem competitiva do processo de produção de biodiesel nos diversos países que investem em tecnologia para produção de combustíveis renováveis.

A coluna DSWTU foi utilizada para estimar os parâmetros operacionais das colunas recuperadoras “REC-GLIC”, mostradas na Figura 15. A avaliação dos balanços de massa e energia sobre essas colunas recuperadoras são mostrados nas Tabelas 16, 17 e 18.

**Tabela 16** - Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação do etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m): Vazão de glicerol de 150kg/h, temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos.

<b>Especificações da Coluna Recuperadora de Glicerol (DSWTU)</b>			
Razão de Refluxo Mínima		0,002612	
Razão de Refluxo Especificada		0,05	
Número Mínimo de Pratos Teóricos		2	
Número de Pratos Ideal		8	
Estágio de Alimentação		4	
Calor Requerido pelo Refervedor (kJ/hr)		98371,81	
Taxa de Resfriamento no Condensador (kJ/hr)		38882,44	
Fração do Destilado para a Alimentação		0,3439	
<b>Balanço de Massa na Coluna Rigorosa “RAD-FRAC” após Implementação das Especificações Acima.</b>			
	Total	Entrada	Saída
	Vazão Molar (kmol/h)	2,5498	2,5498
	Vazão Mássica (kg/h)	174,37	174,37
	Vazão Mássica da Corrente de Fundo (kg/h)		150
	Vazão Mássica da Corrente de Topo (kg/h)		24,37
	Fração Mássica do Glicerol no Fundo da Coluna	0,998	

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 17** – Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação de etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 93,8% (m/m): Vazão de glicerol de 150kg/h temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos.

<b>Especificações da Coluna Recuperadora de Glicerol (DSWTU)</b>			
Razão de Refluxo Mínima		0,002469	
Razão de Refluxo Especificada		0,05	
Número Mínimo de Pratos Teóricos		2	
Número de Pratos Ideal		8	
Estágio de Alimentação		5	
Calor Requerido pelo Refervedor (kJ/hr)		103114,3	
Taxa de Resfriamento no Condensador (kJ/hr)		35939,09	
Fração do Destilado para a Alimentação		0,3323	
<b>Balanço de Massa e Energia Requerida na Coluna Rigorosa “RAD-FRAC” após Implementação das Especificações Acima</b>			
	Total	Entrada	Saída
	Vazão Molar (kmol/h)	2,46	2,46
	Vazão Mássica (kg/h)	174,94	174,94
	Vazão Mássica da Corrente de Fundo (kg/h)		150
	Vazão Mássica da Corrente de Topo (kg/h)		24,94
	Fração Mássica do Glicerol no Fundo da Coluna	0,998	

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 18** - Parâmetros operacionais, balanço de massa e energia requerida pela coluna recuperadora na purificação do etanol via absorção na condição ótima para a corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m): Vazão de glicerol de 100kg/h, temperatura do glicerol de 27°C e 6 pratos teóricos

<b>Especificações da Coluna Recuperadora de Glicerol (DSWTU)</b>		
Razão de Refluxo Mínima	0,002304	
Razão de Refluxo Especificada	0,05	
Número Mínimo de Pratos Teóricos	2	
Número de Pratos Ideal	9	
Estágio de Alimentação	5	
Calor Requerido pelo Refervedor (kJ/hr)	70548,24 kJ/hr	
Taxa de Resfriamento no Condensador (kJ/hr)	23055,55 kJ/hr	
Fração do Destilado para a Alimentação	0,3283	
<b>Balanço de Massa e Energia Requerida na Coluna Rigorosa “RAD-FRAC” após Implementação das Especificações Acima</b>		
	Total	Entrada Saída
	Vazão Molar (kmol/h)	1,6188 1,6188
	Vazão Mássica (kg/h)	119,65 119,65
	Vazão Mássica da Corrente de Fundo (kg/h)	100
	Vazão Mássica da Corrente de Topo (kg/h)	19,65
	Fração Mássica do Glicerol no Fundo da Coluna	0,999

Fonte: AUTOR (2019)

A partir das Tabelas 16, 17 e 18 foi possível verificar que, para a recuperação do glicerol, com fração mássica igual ou acima de 0,998, a quantidade de pratos teóricos requerida foi entre 8 e 9, sendo o prato de alimentação entre o quarto e o quinto. Esse fato ressalta a relativa facilidade em se separar um componente, cujo ponto de ebulição é muito mais alto em relação ao etanol e a água.

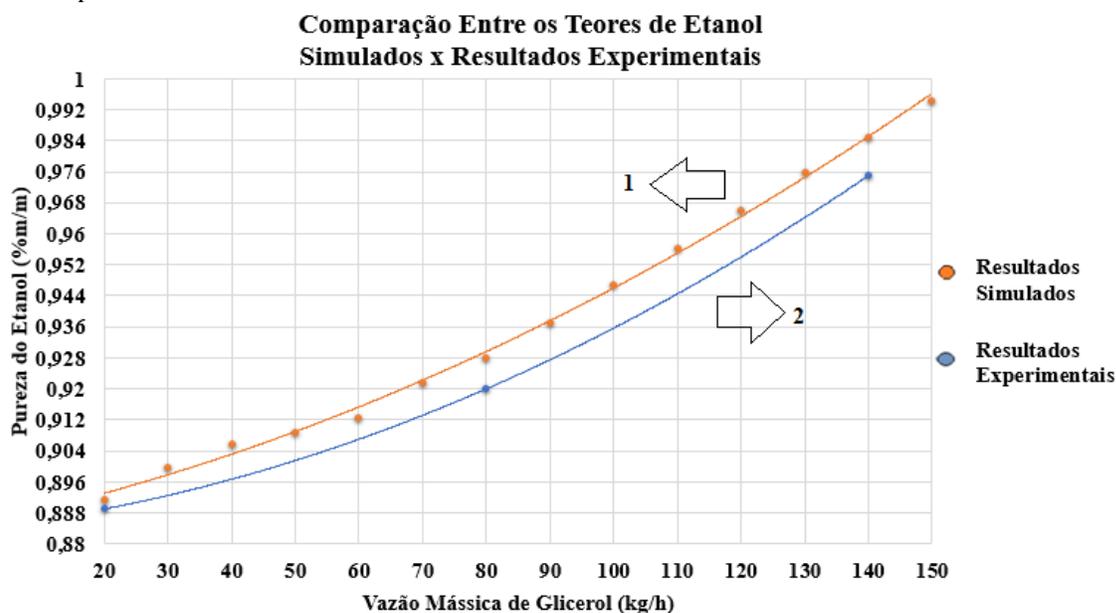
O somatório da vazão de entrada correspondeu a saída nas colunas recuperadoras de solvente, sendo menor para a situação com alimentação de etanol a 99,1%(m/m), pois a vazão ótima de glicerol correspondeu a 100kg/h, ao invés de 150kg/h, conforme preconizado para as alimentações de etanol a 88% e 93,8% (m/m).

Além disso, a quantidade de calor requerido pelo refervedor das colunas ficou situada entre 70548kJ/h e 103114kJ/h é um importante parâmetro de projeto a ser levado em consideração, pois juntamente com o calor requerido para vaporizar a corrente de alimentação da coluna de absorção, indica a quantidade de energia requerida para operação da planta industrial.

#### 4.1.4 Validação experimental do princípio da absorção aplicado a purificação do etanol

Após simulação e triagem dos efeitos significativos do estudo da absorção aplicado a purificação do etanol via absorção, verificou-se que apenas a razão mássica glicerol/corrente de alimentação (S/F) foi significativa. A composição da corrente de alimentação utilizada nesta etapa de validação do princípio foi de aproximadamente 88% (m/m). Além disso, as amostras de líquido coletadas no topo da coluna, existente no LSDPQ, foram entregues para análise no LAC/UFPE. Os resultados obtidos na Tabela 11 foram utilizados para verificação se os resultados simulados no Aspen Plus® obtidos para os teores de etanol simulados no representam adequadamente os dados experimentais. Inicialmente verificou-se se a curva de regressão ajustada aos dados experimentais era semelhante a obtida com os resultados simulados, mostrados na Tabela 11. A comparação das curvas é mostrada na Figura 33.

**Figura 33** - Comparação entre curvas de ajuste da fração mássica de etanol obtido no topo da coluna de absorção em função da vazão de glicerol para os resultados obtidos via Aspen Plus® e os experimentais.



Fonte: AUTOR (2019)

A Equação da curva 1 de ajuste dos dados simulados, mostrados na Figura 33 é dada pela Equação 9. A Equação da curva 2 de ajuste dos dados experimentais é dada pela Equação 10.

$$FM = 1 \times 10^{-6} \times VM^2 + 0,0006 \times VM + 0,8625 ; R^2 = 0,999 \quad (10)$$

Nos, quais FM e VM são as frações mássicas de etanol e a vazão mássica (kg/h) de glicerol, respectivamente. A partir da Figura 33 é possível observar que tanto a curva de ajuste dos resultados experimentais quanto a dos resultados simulados apresentaram comportamento similar. Além disso, os dois coeficientes de correlação ao quadrado  $R^2$  foram maior ou igual a 0,992. Portanto, os modelos apresentados apresentaram bom ajuste aos resultados simulados e experimentais. Realizou-se ainda um teste t de Significância ao nível de 95% com o intuito de evidenciar a hipótese nula de que não existe diferença entre os dados experimentais e os obtidos via simulação, o qual é mostrado na Tabela 19.

**Tabela 19** - Teste t-Student para amostras pareadas utilizado na avaliação do caráter preditivo do modelo linear obtido pelos resultados simulados aplicado aos dados experimentais.

<b>Ensaio</b>	<b>Razão Mássica Glicerol/Corrente de alimentação (S/F)</b>	<b>Pureza Experimental do Etanol no Topo da Coluna para uma Alimentação com Etanol a 88% (m/m)</b>	<b>Pureza Simulada do Etanol no Topo da Coluna para uma Alimentação com Etanol a 88% (m/m)</b>	<b>Diferença</b>
1	0,2	88,9	0,8915	-0,002
2	0,8	92	0,9278	-0,0078
3	1,4	97,5	0,9850	-0,01
Média das Diferenças = -0,0067				
Desvio Padrão das Diferenças=0,0039				
Hipótese Nula ( $H_0$ ): A diferença entre as medidas em cada ensaio é nula				
$t_0$ calculado = -3,04				
$t_{(\alpha/2)} = t_{0,025,2} = 4,303$				
Portanto $ t_0  <  t_{(\alpha/2)} $				
<b>A Hipótese nula não pode ser rejeitada com 95% de confiança</b>				

Fonte: AUTOR (2019)

A partir do teste de significância mostrado na Tabela 19 foi possível validar o princípio da técnica da absorção aplicada a purificação do etanol. Isto é devido ao fato que a hipótese nula não foi rejeitada com um nível de confiança de 95%, ou seja, o módulo do valor de t-Student calculado, igual a 3,04, foi menor que o valor do t-tabelado de 4,303. Isso significa que não há

diferença estatística entre a pureza de etanol obtida via simulação no Aspen Plus ® e os resultados experimentais.

#### 4.1.5 Comparação entre a simulação do processo de absorção e o tradicional processo de destilação extrativa na produção de etanol anidro

Objetivando comparar os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, foram organizados na Tabela 20 os valores de consumo de energia em kJ/kg de etanol anidro produzido através da técnica de destilação extrativa e reportado por outros autores. Para efeito de cálculo neste trabalho, considerou-se o consumo energético como a soma do calor do refeedor da coluna recuperadora de glicerol e o calor requerido para vaporização da corrente de alimentação da coluna de absorção.

**Tabela 20** - Comparação do consumo energético em kJ/kg de etanol anidro produzido descrito em trabalhos anteriores sobre a simulação do processo de produção de etanol anidro.

<b>Tipo de Processo</b>	<b>% Etanol na Corrente de alimentação(m/m)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Fonte</b>	<b>Consumo Energético (kJ/kg de etanol anidro)</b>
Destilação Extrativa	8%	Etileno Glicol	Chianese e Zinnamosca (1990)	3180
Destilação Extrativa	10%	Glicerol	Martinez <i>et al.</i> (2011)	2660
Destilação Extrativa	93%	Líquido Iônico-BMimMSO4	Figuerola <i>et al.</i> (2012)	4118
Destilação Extrativa	93%	Líquido Iônico - HMimMCl	Figuerola <i>et al.</i> (2012)	3008
Destilação Extrativa	85%	Líquido Iônico - EmimBF4	Zhu <i>et al.</i> (2016)	2270
Destilação Extrativa	95,20%	Etilenoglicol	Cavalcanti (2018)	2090
Absorção	Etanol a 88%	Glicerol	Autor	2887
Absorção	Etanol a 93,8%	Glicerol	Autor	2851
Absorção	Etanol a 99,1%	Glicerol	Autor	2157

Fonte: AUTOR (2019)

Através da Tabela 20 é possível verificar que o consumo energético para produzir 1kg de etanol anidro via absorção, obtidos neste trabalho se equipara aos processos convencionais de produção de etanol anidro via destilação extrativa. Este fato é de particular importância neste estudo pois é um dos poucos reportados na literatura sobre a simulação do processo idealizado em 1924 por Mariller.

É importante ressaltar ainda que a menor quantidade de energia requerida para obtenção de 1kg de etanol anidro encontrada neste trabalho foi de 2157 kJ/kg, ressaltando o fato que nesta condição, a corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m) possui menor calor sensível e latente, além da vazão ótima de glicerol ter sido de 100kg/h, sendo inferior em relação ao valor ótimo obtido para as outras correntes de alimentação estudadas. Dessa forma, houve também a redução do calor do refeedor na coluna recuperadora de solvente. Portanto, evidencia-se, através deste estudo computacional, a viabilidade de produção de etanol anidro via absorção, em termos de consumo energético.

#### 4.2 SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO INTEGRADO DE PURIFICAÇÃO DE ETANOL VIA ABSORÇÃO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA DESTILAÇÃO REATIVA.

A matriz completa do planejamento fatorial  $2^4$ , mais o ponto central, obtida após simulação do processo integrado de absorção e destilação reativa para purificação do etanol e produção de biodiesel é mostrada na Tabela 21.

A partir da Tabela 21 é possível notar que, mantendo-se fixas as variáveis número de pratos teóricos da coluna de destilação reativa, razão de refluxo e razão molar etanol/óleo, o aumento do tempo de residência (min/prato teórico) esteve relacionado com o aumento da conversão do óleo.

Silva, (2017) e Souza, (2016) realizaram um estudo experimental comparativo do processo de produção de biodiesel via reatores PFR e via destilação reativa. Os autores concluíram que o tempo de residência/prato é uma variável de extrema importância na obtenção de altas conversões do óleo em biodiesel.

**Tabela 21** – Conversões do óleo em éster após simulação do planejamento fatorial  $2^4$  para o processo integrado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel etílico via destilação reativa.

<b>Ensaio</b>	<b>Tempo de Residência (min/Prato Teórico)</b>	<b>Número de Pratos Teóricos da Coluna de Destilação Reativa</b>	<b>Razão de Refluxo no Topo da Coluna de Destilação Reativa</b>	<b>Razão Molar Etanol/Óleo</b>	<b>Conversão do Óleo em Éster na Corrente de Produtos (Fundo da Coluna)</b>
1	-	-	-	-	0,4583
2	+	-	-	-	0,9262
3	-	+	-	-	0,4588
4	+	+	-	-	0,9263
5	-	-	+	-	0,4748
6	+	-	+	-	0,9356
7	-	+	+	-	0,4749
8	+	+	+	-	0,9356
9	-	-	-	+	0,8125
10	+	-	-	+	0,9969
11	-	+	-	+	0,8105
12	+	+	-	+	0,9969
13	-	-	+	+	0,8328
14	+	-	+	+	0,9976
15	-	+	+	+	0,8328
16	+	+	+	+	0,9976
17	0	0	0	0	0,9575

Fonte: AUTOR (2019)

O trabalho de Silva *et al.* (2017) chama atenção pelo fato de mostrar a equação de performance deduzida para os reatores tipo PFR. De acordo com os autores, a planta de biodiesel em escala piloto havia sido construída com apenas 3 reatores, e baseando-se no volume de cada reator, bem como o tempo de residência requerido para se obter uma conversão superior a 98% em ésteres, concluiu-se que seria necessário nove (09) reatores tipo PFR de mesma dimensão emparelhados em série.

Silva *et al.* (2015), Souza *et al.* (2014), Souza (2015) e Silva, (2018) enfatizam que desvios de qualidade que podem existir nos processos de produção de biodiesel caso o tempo de reação não seja corretamente especificado. Em relação as variáveis número de pratos teóricos e razão de refluxo na coluna de destilação reativa, é possível destacar que, apesar da melhora na conversão em ésteres devido ao aumento dessas variáveis, tais efeitos foram menos expressivos quando comparados com o efeito do tempo de residência e razão molar etanol/óleo.

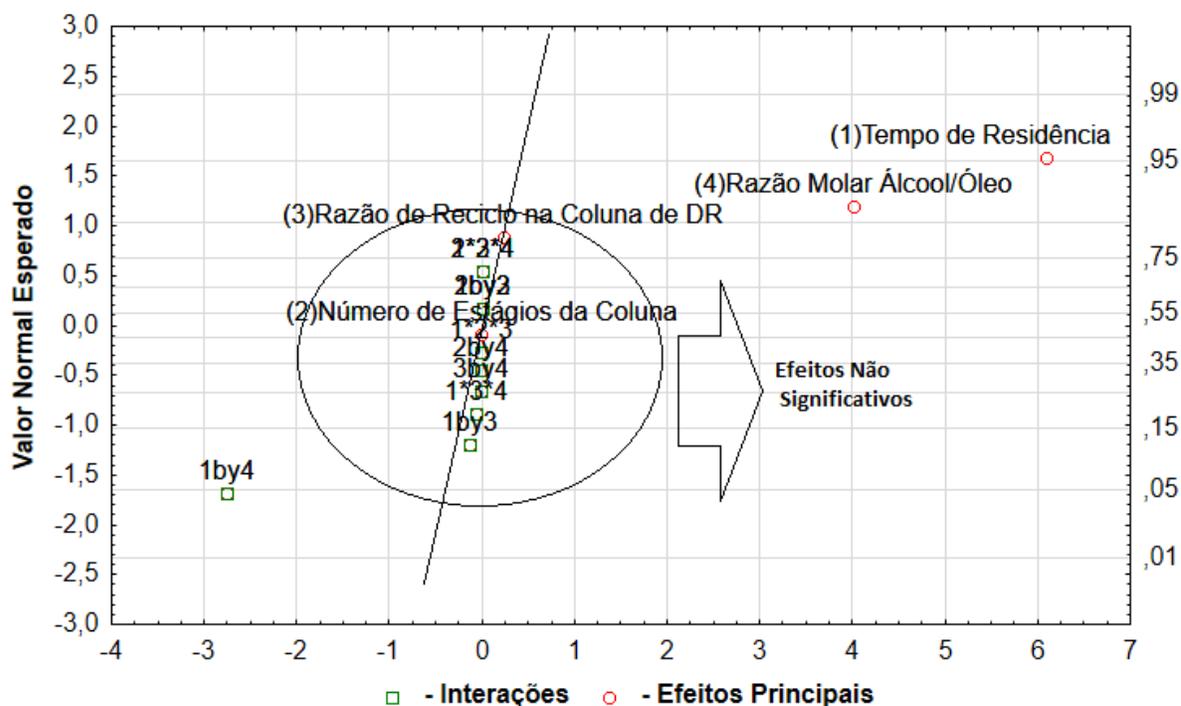
Silva *et al.*, (2017) destacaram que o tamanho de uma coluna de destilação reativa está intimamente relacionado com a cinética da reação a ser processada no seu interior e o tempo de residência/prato teórico. Dessa forma, mantida as demais condições operacionais do processo constante, para uma dada vazão de alimentação dos reagentes quanto mais rápida for a velocidade da reação química, menor a quantidade de pratos teóricos necessária a obtenção do produto final na qualidade desejada.

Dessa forma, o aumento apenas do número de pratos teóricos pode não refletir em grande melhoria em termos de conversão. Este fato foi comprovado neste trabalho e também por Agarwal *et al.* (2012) e Souza, (2015) estudou o processo de produção de biodiesel de forma contínua via destilação reativa com 2 níveis da razão de refluxo, a saber, refluxo mínimo e refluxo total. Os autores concluíram que a melhor condição de operação foi com o refluxo total pois evita desperdício de etanol na saída da coluna, além de garantir que vai sempre existir excesso de etanol no seu interior, fato este que garante o deslocamento da reação no sentido dos produtos.

#### **4.2.1 Avaliação dos efeitos significativos do processo integrado de purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa**

O gráfico de distribuição normal dos efeitos da Tabela 21 é mostrado na Figura 34.

**Figura 34** - Gráfico de distribuição normal dos efeitos associados ao planejamento fatorial  $2^4$ , utilizados na avaliação da conversão do óleo em éster no processo integrado de purificação do etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa.



Fonte: AUTOR (2019)

A Figura 34 destaca o fato que apenas os efeitos tempo de residência/prato teórico (1) e razão molar etanol/óleo (4), além do efeito combinado 1x4, foram significativos ao nível de 95%. Os efeitos próximos ao longo da reta formada pela nuvem de pontos foram removidos. Cavalcanti, (2018) e Ferreira, (2015) recomendam que após remoção dos efeitos indesejados, novos ensaios sejam realizados a fim de se obter um modelo matemático mais exato para o processo em estudo.

Dessa forma, devido a constatação de que apenas duas das 4 variáveis analisadas foram significativas, novas simulações foram realizadas via planejamento fatorial  $2^2$  mais um ponto central. Após a verificação do gráfico dos resíduos para o modelo obtido, foi realizada uma otimização via Statistica®, através da metodologia função de desejabilidade. Os resultados do novo planejamento experimental podem ser visualizados na Tabela 22.

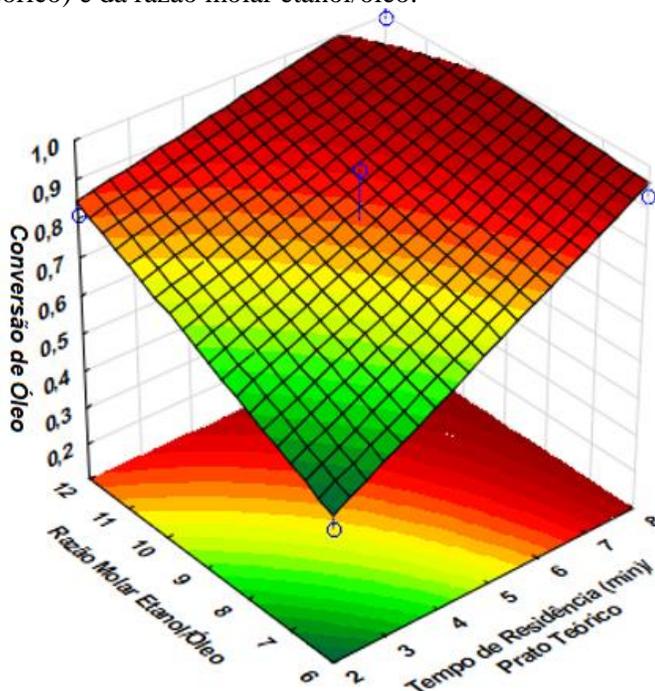
**Tabela 22** - Resultados do planejamento fatorial  $2^2$  após seleção das variáveis significativas analisadas no processo de produção de biodiesel via destilação reativa.

Ensaio	Tempo de Residência (min/Prato Teórico)	Razão Molar Etanol/Óleo	Conversão do Óleo em Éster na Corrente de Produtos (Fundo da Coluna)
1	-	-	0,4579
2	+	-	0,9262
3	-	+	0,8125
4	+	+	0,9967
5	0	0	0,9575

Fonte: AUTOR (2019)

Os resultados mostrados na Tabela 22 foram analisados através de superfícies de resposta, geradas através do Statistica® e são mostrados na Figura 35. O modelo matemático que descreve a inter-relação entre as variáveis tempo de residência/prato teórico e razão molar etanol/óleo em função da conversão do óleo é mostrada na Equação 11

**Figura 35** - Superfície de resposta da relação entre a conversão do óleo em éster em função do tempo de residência (min/prato teórico) e da razão molar etanol/óleo.



Fonte: AUTOR (2019)

$$CO = -0,115665 + 0,1254 * TR + 0,07488 * RM - 0,0078916 * TR * RM \quad (11)$$

Nos quais CO, TR e RM correspondem a conversão de óleo em éster, tempo de residência (min/prato teórico) e razão molar etanol/óleo.

A partir da superfície de resposta mostrada na Figura 36 podemos observar que o processo via destilação reativa apresenta uma vantagem significativa sobre as demais técnicas, pois, para o mais alto tempo de residência considerado de 8 minutos, é possível a obtenção de altas conversões do óleo com razões etanol/óleo a partir de 8:1. As altas conversões estão situadas na porção vermelho escuro na Figura 35. Diversos autores da literatura relatam que o processo de produção de biodiesel via rota metílica é mais rápido do que via rota etílica. Este fato está intimamente relacionado com a velocidade da reação de transesterificação ser maior devido ao uso de metanol como reagente. Devido ao fato da reação de transesterificação ser reversível, muitos autores da literatura associam as altas conversões do óleo a razões molares metanol/óleo ou etanol/óleo entre 10/1 e 17/1 (SILVA *et al.*, 2017; SOUZA, 2015; SOUZA, 2013; DHAR *et al.*, 2009, IGNATA e KISS, 2013; HARMSSEN, 2007).

Esse aspecto é de fundamental importância para indústria de energia renovável pois está intimamente relacionado com o custo de matéria prima. Através da Figura 36, este estudo mostra que a técnica de destilação reativa permite, mesmo considerando uma cinética etílica de produção, que conversões acima de 0,98 sejam alcançadas, mesmo para razões etanol/óleo próximos a 8/1. Este fato está associado com a característica destacada por Silva *et al.* (2017), Souza *et al.* (2014), Souza (2015) no uso da destilação reativa aplicada a produção de biodiesel. De acordo com esses autores, conversões de óleo próximas a 100% são de fato possíveis.

Levando em consideração que o número de pratos teóricos e a razão de refluxo não foram significativas neste estudo, dentro da faixa considerada entre 6-12 e 10-99, respectivamente, optou-se na determinação da condição ótima de operação do processo de produção de biodiesel, via rota etílica, a especificação de 6 pratos teóricos e razão de refluxo total. Isso foi devido ao fato que um número menor de pratos teóricos eventualmente leva a construção de colunas menores e menos onerosas. Semelhantemente, a especificação do refluxo total garante que a cinética de pseudo primeira ordem seja mantida no interior da coluna.

### 4.2.2 Otimização do processo do processo integrado de purificação de etanol via absorção e produção de biodiesel via destilação reativa

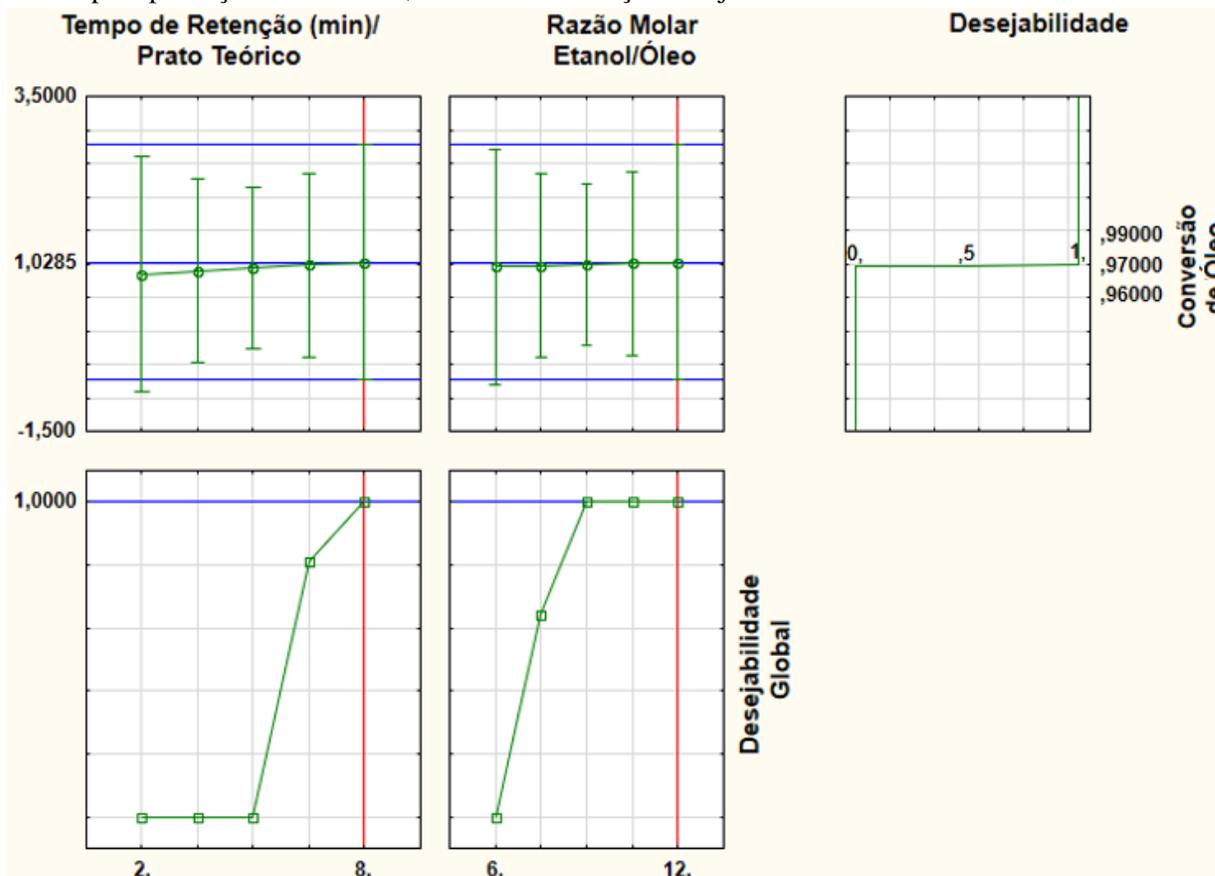
Os critérios da função desejabilidade e os resultados obtidos após otimização no Statistica® do processo de produção de biodiesel via rota etílica são mostrados na Tabela 23 e Figura 36 respectivamente.

**Tabela 23** - Especificações da função desejabilidade para o processo integrado de purificação do etanol e produção de biodiesel via destilação reativa.

	Desejabilidade		
	0	0,5	1
Conversão de Óleo	<0,97	0,97	>0,98

Fonte: AUTOR (2019)

**Figura 36** - Otimização da conversão de óleo no processo integrado de absorção e destilação reativa para produção de biodiesel, via estudo da função desejabilidade.

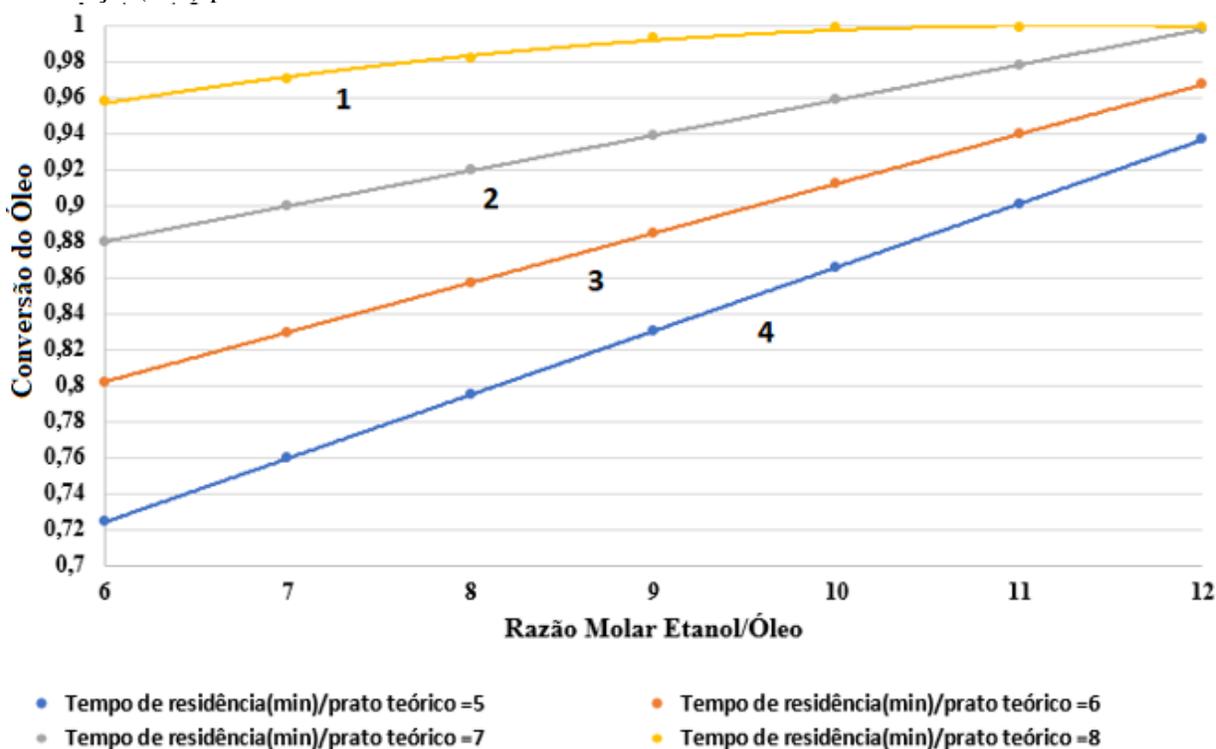


Fonte: AUTOR (2019)

De acordo com Agarwal *et al.* (2013), mesmo para a rota metflica, em geral, o tempo de reação de transesterificação em reatores tipo CSTR é de aproximadamente 1 hora. Os resultados apresentados na Figura 36 mostram que, mesmo considerando uma cinética via transesterificação etflica, a condição ótima de processo de produção de biodiesel via transesterificação etflica inclui um tempo de residência total na coluna de aproximadamente 50min, admitindo 8 minutos de tempo de reação/prato teórico. Este fato ressalta outro aspecto vantajoso da técnica de destilação reativa sobre os reatores em batelada. Apesar da condição ótima de operação da coluna de destilação reativa incluir 6 pratos teóricos, razão molar etanol/óleo igual a 12, tempo de residência de 8 minutos e razão de refluxo total, conversões acima de 96,5% em éster também são aceitáveis, pois garante que o óleo utilizado como matéria prima foi convertido quase na sua totalidade.

Dessa forma, a partir da Equação 9, verificou-se a influência do aumento da razão molar etanol/óleo na conversão do óleo, para diferentes tempos de residência/prato teórico e o resultado dessa análise é mostrado na Figura 37.

**Figura 37** - Relação entre a conversão do óleo e a razão molar etanol/óleo para diferentes tempos de reação(min)/prato teórico.



Fonte: AUTOR (2019)

A Equação de ajuste dos dados mostrados na Figura 54 para as curvas 1, 2, 3 e 4 são dadas por:

$$\text{Curva 1: CO} = -0,0015 \cdot \text{RM}^2 + 0,0349 \cdot \text{RM} + 0,8030; R^2 = 0,992 \quad (12)$$

$$\text{Curva 2: CO} = 0 + 0,0196 \cdot \text{RM} + 0,7621; R^2 = 0,999 \quad (13)$$

$$\text{Curva 3: CO} = 0 + 0,0275 \cdot \text{RM} + 0,6367; R^2 = 0,999 \quad (14)$$

$$\text{Curva 4: CO} = 0 + 0,0354 \cdot \text{RM} + 0,5113; R^2 = 0,999 \quad (15)$$

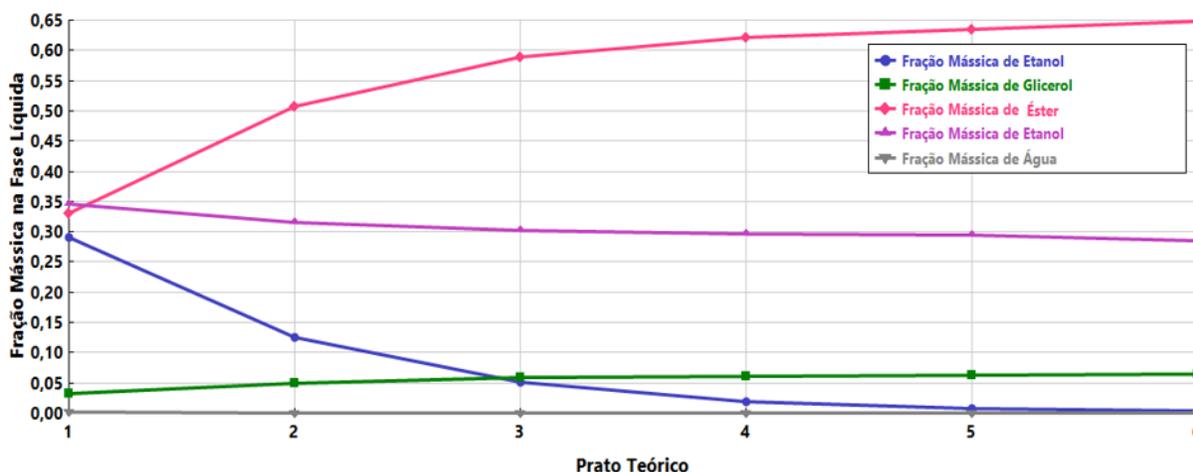
Nos quais CO e RM correspondem a conversão do óleo em éster e razão molar etanol/óleo, respectivamente. A partir da Figura 37 verificou-se que é possível obter uma conversão de óleo acima de 96,5% com tempos de residência/prato teórico de 7 minutos, caso a razão molar etanol/óleo seja de uma razão molar etanol/óleo entre 11 e 12. Todavia, para um tempo de residência de 8 minutos/prato teórico, conversões de óleo acima de 96,5% são possíveis para razões molares etanol/óleo a partir de 7. Este fato ressalta o aspecto de minimização de reagentes no processo de produção de biodiesel via destilação reativa, além de se mostrar uma alternativa segura para produção de biodiesel etílico em larga escala, de modo a atender à crescente demanda por esse combustível renovável.

Realizou-se ainda a simulação no Aspen Plus® do processo de produção de biodiesel via destilação reativa na condição ótima de operação, a saber, número de pratos teóricos igual a 6, razão de refluxo total, tempo de residência (min/prato teórico) de 8min e razão molar etanol/óleo de 12. Os perfis de consumo de reagentes e produtos ao longo da coluna nesta condição operacional podem ser visualizados na Figura 38.

A partir das Figura 38 é possível verificar, no estado estacionário, o perfil de formação do biodiesel e glicerina no interior da coluna de destilação reativa, bem como o consumo de óleo e etanol, os quais são os reagentes utilizados na reação de transesterificação. A fração mássica de éster, biodiesel formado, aumenta gradativamente desde o primeiro até o último prato teórico, no qual se atinge o seu valor máximo na mistura.

É possível verificar ainda que na condição ótima de operação o óleo é consumido praticamente em sua totalidade até o sexto (6) prato. Isso é um indício de altas conversões de biodiesel, e de fato, após simulação no Aspen Plus® na condição de operação ótima de 6 pratos teóricos, tempo de residência de 8 minutos/prato teórico, razão molar etanol/óleo igual a 12 e refluxo total a conversão de óleo alcançada foi de 99,82%.

**Figura 38** - Perfil de composição dos reagentes e produtos no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação: Tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1.



Fonte: AUTOR (2019)

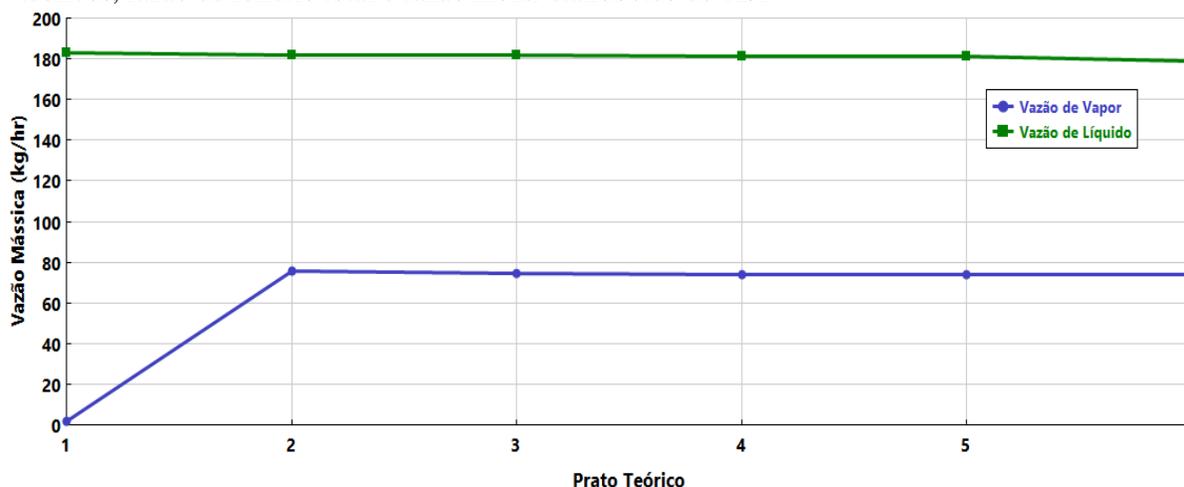
Souza, (2015), Silva *et al.* (2017) e Silva, (2018) afirmam ainda que, em geral, a quantidade de glicerol formado equivale a 10% (m/m) do biodiesel produzido. Esse fato é comprovado através da Figura 38 pois ela mostra a fração mássica dos reagentes e produtos na fase líquida e é possível verificar que a fração mássica de glicerol equivaleu a 0,065, a qual corresponde a 10% da fração de éster, equivalente a 0,65. A ausência de água, devido a etapa anterior de absorção para purificação do etanol é evidenciada na Figura 38.

Silva, (2018) ressaltou que concentrações de água a partir de 0,5% (m/m) no etanol são suficientes para catalisar reações paralelas de saponificação. O autor chegou a uma importante conclusão no seu trabalho que a quantidade de sabão formado é proporcional a de água presente no etanol e se torna extremamente prejudicial na conversão do óleo em biodiesel.

Além disso, é possível perceber que o etanol se manteve em excesso em relação ao óleo ao longo da coluna, com exceção do primeiro prato teórico. Os resultados mostrados na Figura 38 são compatíveis com os de Silva *et al.* (2017), no qual foi estudado de forma experimental o processo de produção de biodiesel etílico, via destilação reativa em coluna de 6 estágios, com razão de refluxo mínima e total. Para uma razão molar etanol/óleo de 12/1 os autores relataram que foi possível obter conversões do óleo em ésteres acima de 90% em uma única unidade de processo de 1,5m, com refluxo total.

Vale salientar ainda que os autores utilizaram etanol a 99% (m/m), fato que pode ter contribuído para formação de produtos indesejados de saponificação. A Figura 39 mostra o perfil das fases líquidas e vapor no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação.

**Figura 39** - Perfil das fases líquida e vapor no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação da produção de biodiesel etílico: Tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1



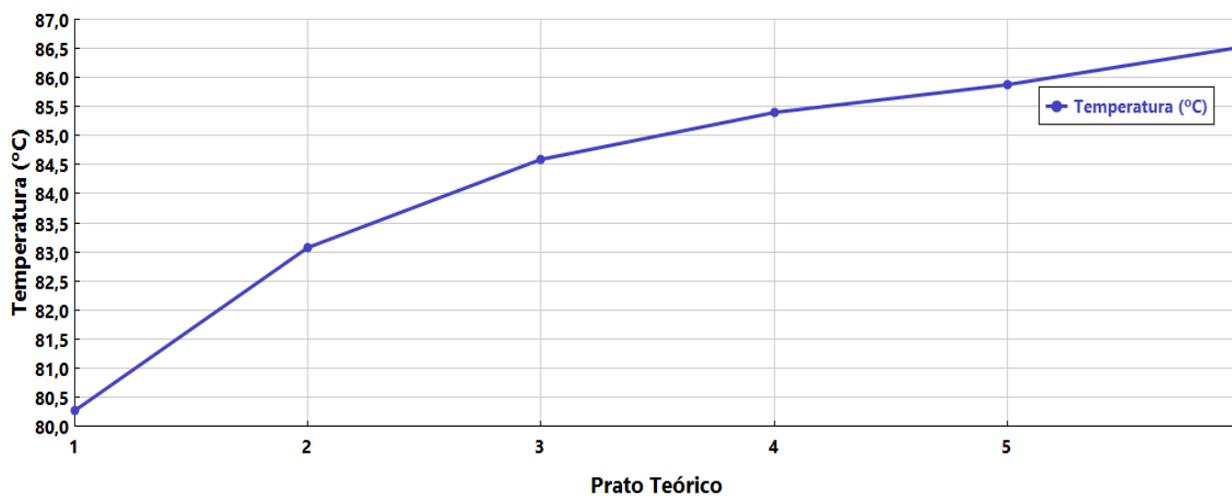
Fonte: AUTOR (2019)

A partir da Figura 39 é possível verificar ainda que a corrente de fundo da coluna de destilação reativa, localizada logo após o último prato teórico, possui uma vazão de aproximadamente 180kg/h. Esta corrente possui uma mistura de traços de óleo, biodiesel, traços de catalisador, glicerol oriundo da reação de transesterificação, além de uma fração de etanol.

O valor correspondente a zero (0) no início do primeiro prato da coluna de destilação reativa ressalta o fato do processo estar sendo operado com refluxo total e que todo o etanol na forma de vapor reage com o óleo, que escoam em contracorrente, de cima para baixo, ao longo da coluna o vapor de etanol reage devido ao fluxo em contracorrente.

Além de altas conversões de biodiesel, espera-se que esses componentes sejam posteriormente separados da mistura e com alta pureza. A resolução ANP, nº 14 preconiza que o biodiesel deve possuir no mínimo 96,5% (m/m) em éster na sua composição para que ele seja misturado com o diesel de petróleo (BRASIL, 2012). A Figura 40 mostra o perfil de temperatura no interior da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação.

**Figura 40** - Perfil de temperatura ao longo da coluna de destilação reativa na condição ótima de operação da produção de biodiesel etílico: Tempo de residência de 8min, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e razão molar etanol/óleo de 12/1



Fonte: AUTOR (2019)

Na Figura 40 é importante destacar que, conforme mostrado no fluxograma da Figura 18, a corrente de etanol purificado, que sai da coluna de absorção, na forma de vapor, flui em direção ao sexto prato da coluna de destilação reativa. Verificou-se dessa forma, a partir na Figura 40, que este vapor atinge a base coluna com 86,5°C, cedendo calor ao óleo no movimento em contracorrente entre os reagentes. O processo simulado no estado estacionário no Aspen Plus® considera a condição ideal de ausência de troca de calor com o ambiente. Portanto, é importante que a construção de uma planta industrial para purificação de etanol e produção de biodiesel, de forma contínua seja realizada com sensores de temperatura ao longo das seções da coluna de absorção e destilação reativa. Isso é devido ao fato que a taxa de conversão do óleo em biodiesel é dependente da temperatura e da energia de ativação da reação de transesterificação.

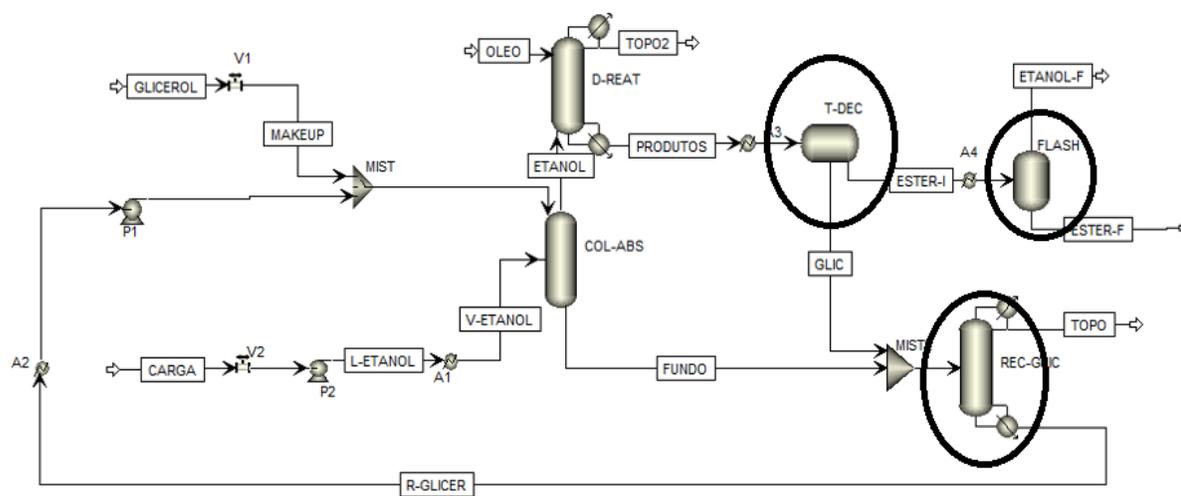
Portanto, na coluna de destilação reativa, as temperaturas do primeiro e último (sexto) prato teórico corresponderam a 80°C e 86,5°C, na condição ótima de operação. Além disso, esta faixa de temperatura tem sido reportada por diversos autores no processo de produção de biodiesel, tanto de forma contínua (SILVA, 2015, SOUZA *et al.*, 2015, SILVA *et al.*, 2017).

### 4.2.3 Implementação de um tanque de decantação, coluna de recuperação do glicerol e flash de separação no processo integrado de absorção e destilação reativa.

Após simulação do processo integrado de absorção e reação química nas condições de operação ótimas de operação encontradas neste estudo, realizou-se a implementação do balanço do tanque de decantação “T-DEC”, da coluna recuperadora de solvente “REC-GLIC” e o do separador “FLASH” destacados na Figura 41.

As condições operacionais da coluna rigorosa recuperadora de solvente “REC-GLIC”, conforme os parâmetros da Figura 14. Os resultados dos balanços de massa sobre o decantador “T-DEC”, “FLASH” e o balanço de massa e energia requerida na coluna “REC-GLIC” são mostrados nas Tabelas 24, 25 e 26.

**Figura 41** - Destaque das unidades de processo destinadas a obtenção do éster com alta pureza, (“T-DEC”, “FLASH”), além do reaproveitamento do glicerol (“R-GLIC”)



Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 24** - Balanço de massa sobre o tanque de decantação do processo integrado de absorção e destilação reativa.

Tanque de Decantação (T-DEC)	
Vazão Mássica da Corrente de Entrada (kg/h)	182,786
Vazão Mássica da Corrente “GLIC” (kg/h)	54,800
Vazão Mássica da Corrente “ESTER I” (kg/h)	127,986

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 25** - Propriedades físico-químicas da corrente de “ESTER-F” obtido após separação do etanol no FLASH

<b>Vazão Mássica da Corrente de Alimentação (kg/h)</b>	<b>127,986</b>
Vazão Mássica da Corrente Etanol F (kg/h)	12,829
Pureza do Etanol na Corrente Etanol F	0,99
Vazão Mássica da Corrente ESTER F	115,157
Pureza do ESTER na Corrente ESTER F (kg/h)	0,98

Fonte: AUTOR (2019)

**Tabela 26** - Parâmetros operacionais da coluna recuperadora de solvente “R-GLIC”, estimados via DSWTU.

<b>Especificações da Coluna de Recuperação do Glicerol “REC-GLIC”</b>	
Razão de Refluxo Mínima	0,00117009
Razão de Refluxo Especificada	0,05
Número Mínimo de Pratos Teóricos	3
Número de Pratos Atuais	9
Estágio de Alimentação	4,
Calor Requerido pelo Refervedor (kJ/hr)	161.266,94
Taxa de Resfriamento no Condensador (kJ/hr)	76.973,0
Fração do Destilado para a Alimentação	0,5100
Fração Mássica do Glicerol no Fundo da Coluna	0,998

**Balanco de Massa na Coluna Rigorosa “RAD-FRAC” após Implementação das Especificações Acima**

Total	Entrada	Saída
Vazão Molar (kmol/h)	3,312	3,312
Vazão Mássica (kg/h)	235,126	235,126

Fonte: AUTOR (2019)

A partir das Tabela 24, 25 e 26 é possível verificar que a quantidade de pratos teóricos requeridos para realizar a recuperação da glicerina no processo integrado de absorção e destilação reativa foi 9, sendo o prato de alimentação equivalente ao 4. Além disso, o somatório da vazão de entrada correspondeu a saída, após simulação do processo com a coluna rigorosa radfrac, e foi equivalente a 235kg/h. O calor requerido pelo refervedor e a ser liberado pelo condensador foram equivalentes a 161.266,94kJ/h e 76.973kJ/h, respectivamente. O etanol obtido na corrente “Etanol-F” pode ser reaproveitado no processo ou estocado para ser comercializado. Além disso, a pureza correspondente a 98%(m/m) em éster na corrente de produto, com vazão mássica de 115,157kg/h. Os resultados obtidos na Tabela 24, 25 e 26 correspondem a condição ótima de

número de pratos teóricos igual a 6, razão de refluxo total, tempo de residência de 8min/prato teórico e razão molar etanol/óleo de 12. Para esta razão molar a vazão de óleo correspondeu a 110kg/h, resultando em um rendimento de 98% em termos do biodiesel formado na reação de transesterificação.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Após a simulação e otimização do processo de purificação de etanol via absorção foi possível obter etanol com pureza acima de 99,9% (m/m) a partir de uma corrente de alimentação de etanol a 93,8% e 99,1% (m/m). Etanol anidro foi obtido para uma corrente de alimentação de etanol a 88% (m/m). Além disso, o fato de o glicerol ser um coproduto da indústria de produção de biodiesel, a sua utilização como solvente no processo de purificação de etanol está atrelada com o aumento da vantagem competitiva da indústria do setor renovável.

A validação do princípio da absorção foi realizada com sucesso através de teste estatístico t-Student ao nível de 95%, através da comparação entre os dados experimentais e os simulados. As condições ótimas de operação do processo de absorção incluíram: vazão de glicerol de 150kg/h, temperatura de 27°C e coluna de 6 pratos teóricos para as correntes de alimentação de etanol a 88 e 93,8% (m/m) e uma vazão ótima de 100kg/h para a corrente de alimentação de etanol a 99,1% (m/m), respectivamente. Além disso, o processo se mostrou competitivo em termos do consumo energético (kJ/kg) de etanol anidro produzido em comparação com a convencional técnica de destilação extrativa.

No estudo computacional da produção contínua de biodiesel etílico via destilação reativa as condições ótimas de operação incluíram: razão molar etanol/óleo igual a 12, 6 pratos teóricos, razão de refluxo total e tempo de residência/prato teórico de 8min. Evidenciou-se ainda a possibilidade de conversão de óleo acima de 96,5% com razão molar etanol/óleo de 7, indicando o potencial da técnica na redução do gasto de matéria prima.

O processo combinado de absorção e destilação reativa se mostrou eficaz na obtenção de etanol com pureza acima de 99,9% (m/m), na conversão de óleo acima de 99% e na obtenção de rendimento de biodiesel de 98%. Ele foi proposto como uma inovação tecnológica.

As sugestões propostas para futuros trabalhos relacionados ao tema desta dissertação incluem: a avaliação da viabilidade econômica dos processos de absorção e destilação extrativa na produção de etanol anidro, o dimensionamento dos equipamentos do processo integrado e inovativo, simulado no Aspen Plus®, para purificação do etanol e produção de biodiesel de forma contínua, além da avaliação de sua viabilidade econômica.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, M. J. S.; NASCIMENTO, M.; PEREIRA, I.G.; MARIA, I. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v.58, p. 15-20, 2013.
- ANGELOPOULOS, P.; KOUKOUVINOS, C.; SKOUNTZOU A. Analysis methods for unreplicated factorial experiments. **Applications of Mathematics and Informatics in Military Science**, v.71, p. 241-249, 2012.
- ASPEN, 2015. **User Guide**, v. 8,8.
- ASTM Method D6751-12, **Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels**. In: **Annual book of ASTM standards**, ASTM International, West Conshohocken, 2012.
- BASTIDAS, P. A.; GIL, I. D.; RODRIGUEZ, G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation, **20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20**, 2010.
- BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; SILVA, M. T. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091-1102, 2016.
- BONET, J.; COSTA, J.; SIRE, R.; RENEUAME, J. M.; PLESU, A. E.; PLESU, V.; BOZGA, G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. **Food and Bioproducts Processing**, v.87, p.171-178, 2009.
- BOON-ANUWAT, N.; KIATKITTIPONG, W.; AIOUACHE, F.; ASSABUMRUNGRAT, S. Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering and Processing Process Intensification**, v. 92, p. 33-44, 2015.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Statistics for experimenters: Design, innovation and discovery**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons: 2005.
- BRASIL. Resolução nº 14, de 11 de Maio de 2012. **Resolução ANP Nº 19**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 18 abr 2012.
- BRASIL, (2017a). ANP, Anuário Estatístico, **Dados do desempenho das indústrias do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis e do sistema de abastecimento nacionais no período 2007-2016**. disponível em <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>.
- BRASIL, (2017b). MME, **Boletim mensal de acompanhamento de indústria de gás natural**, disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-acompanhamento-da-industria-de-gas-natural>.

BRASIL. Resolução nº 14, de 15 de abril de 2015. **Resolução ANP N° 14**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 17 abr. 2015.

BURATTI, C.; BARBANERA, M.; LASCARO, E.; COTANA, F. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. **Waste Management**, v.73, p. 523-534, 2017.

CAVALCANTI, C. J. S., **Simulação e otimização da produção de etanol anidro combustível**. Recife-PE: 2018. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

CHAVES, I. D. G.; LÓPEZ, J. R. G.; ZAPATA, J. L. G.; ROBAYO, A. L.; NIÑO, G. R. **Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering**. 1ª ed. Londres: Springer: 2016.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with a Mixed-solvent Entrainer. **The Chemical Engineering Journal**, v. 6, p. 59-65. 1990.

CHOEDKIATSAKUL I., NGAOSUWANB K., CRAVOTTOC, G AND ASSABUMRUNGRAT, S. Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor, **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 21, p.1585-1591, 2014.

DHAR, B. R.; KIRTANAI, K., Excess methanol recovery in biodiesel production process using a distillation column: a simulation study. **Chemical Engineering Research Bulletin**, v. 13, p. 55-60, 2009.

DO CARMO, F.R.; EVANGELHISTA, N.; AGUIAR, R. S.; FERNANDES, F.A.N. Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid-liquid equilibrium of biodiesel + glycerol + alcohol systems. **Fuel**. v. 125, n. 1, p. 57-65.

EIA - U.S. Energy Information Administration. **Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035**. Washington, DC. [http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2012\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2012).pdf). Acessado em: 21.08.2018.

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA (FCTUC). **Portal Laboratório Virtuais de Processos Químicos**. Coimbra, 2019. Disponível em <https://bit.ly/2WedBc1>. Acesso em 20/05/2019.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. 1ª ed. Salvador: Vento Leste, 2015.

FIGUEROA, J. J.; LUNELLI, B.H.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. **Procedia Engineering**, p. 1016-1026, 2012.

FLACH, B., LIEBERZ, S., ROSSETTI, A. EU Biofuels Annual 2017. **Global Agriculture Information Network**, USDS Foreign Agriculture Service, Report Number NL 7015, 2017

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GIL, I. D.; GARCÍA, L. C.; RODRÍGUEZ, G. Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 259-270, 2014.

GIL, I. D., UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: Process simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.25, p. 207-215, 2008.

GOMEZ-CASTRO, F. I., RICO-RAMIREZA, V., SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G., HERNANDEZ, S. Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. **Chemical Engineering Processing: Process Intensification**, v. 49, p. 262-269, 2010.

HADRICH, B.; KECHAOU, N. Identification of Best Model for Equilibrium Data of Ethanol-Water Mixture. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 4, p. 46-48, 2010.

HARMSSEN, G. J. Reactive distillation: the frontrunner of industrial process intensification: a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. **Chemical Engineering Processing**, v. 46, p. 774-780, 2007.

HE, Q.; MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-76, 2017.

IGNATA, R. M; KISS, A. A. Optimal design, dynamics and control of a reactive DWC for biodiesel production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 1760-1767, 2013.

JAIN, S. K.; KUMAR, S., CHAUBE, A. Technical sustainability of biodiesel and its blends with diesel in c.i. engines: a review. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, p. 101-109, 2012.

KARLSSON, H.; SVENSSON, H. Rate of absorption for CO<sub>2</sub> absorption systems using a wetted wall column. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2009-2023, 2017.

KISS, A. A. **Advanced distillation technologies: Design, control and applications**. 1<sup>a</sup> ed. New York: Wiley: 2013.

KURAMOSHI H.; MAEDA K.; KATO S.; OSAKO M.; NAKAMURA K.; SAKAI S. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid equilibria and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel, **Fuel**, v. 88, p. 1472-1477, 2009.

LI, C.; DUAN, C.; FANG, J.; LI, H. Process intensification and energy saving of reactive distillation for production of ester compounds. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Accepted for Publication, 2018

MACHADO, G. D.; PESSOA, F. L. P.; CASTIER, M.; ARANDA, D. A. G.; CABRAL, F.V.; CARDOZO-FILHO, L. Biodiesel production by esterification of hydrolyzed soybean oil with ethanol in reactive distillation columns: Simulation studies. **Industry and Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 9461–9469, 2013.

MANNAN, S. **Lees' loss prevention in the process industries. Hazard identification, assessment and control**. 3<sup>a</sup> ed. Burlington: USA, 2005.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES, B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. vol. 80, p. 743-755, 2017.

MARTINEZ, A. A.; SAUCEDO J. L.; SEGOVIA, J. G. H. S.; HERNANDEZ, F. I.; GOMEZ, A. J. C.; CASTRO, M. Dehydration of bioethanol by hybrid process liquid–liquid extraction/extractive distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5847–5855, 2011.

MATURANA, C. A. Y. **Estudo Da Combustão Direta Da Glicerina Bruta e Loira Como Alternativa De Aproveitamento Energético Sustentável**. São Paulo, SP:2011. 270f. Tese (Doutorado) Curso de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo.

MCCABE W.L.; SMITH J.C.; HARRIOTT P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7<sup>a</sup> ed. New York: USA, 2005.

MELO, G. H. N. **Métodos de lenth para análise de planos strip-block com estruturas fatoriais 2<sup>k</sup> não replicadas**. Pernambuco-PE: 2007. 89f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Matemática, Univesidade Federal de Pernambuco.

MELO, J. C. **Modelagem cinética, simulação e otimização da produção de biodiesel em escala piloto usando etanol proveniente de manipueira**. Pernambuco-PE: 2017. 127f. Tese (Doutorado)-Curso de Engenharia Química, Univesidade Federal de Pernambuco.

MENDOWN, G., VEIZAGA, N.S., SÁNCHEZ, B.S., QUERINI, C.A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. **Bioresource Technology**, v.102, p. 10407-10413, 2011.

MESA, L.; MARTÍNEZ, Y.; BARRIO, E.; GONZÁLEZ, E. Desirability function for optimization of dilute acid pretreatment of sugarcane straw for ethanol production and preliminary economic analysis based in three fermentation configurations. **Applied Energy**, v. 198 p. 299-311, 2017.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons 2012.

MUHAMMAD F.; OLIVEIRA M. B.; PIGNAT P.; JAUBERT J. N.; PINHO S. P.; CONIGLIO L. Phase equilibrium data and modeling of ethylic biodiesel, with application to a non-edible vegetable oil. **Fuel**, v. 203 n.1, p. 633-641, 2017.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman: 2010.

NOBREGA, G. A. S. **Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente**. Natal, RN: 2007, Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NOBREGA, G. A. S. **Remoção da água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados**. Natal, RN: 2003, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova** v. 28, p. 3-8, 2007.

PEITER G. C.; ALVES H. J.; SEQUINEL R.; BAUTITZ I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energia Renováveis**, v.5, p.519-537, 2016.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Book Company, 8th Edition, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTON, J. B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibrium**, v.341, p. 54-60, 2013.

PODDAR, T.; JAGANNATH, A.; ALMANSOORI, A. Biodiesel Production using reactive distillation: A comparative simulation study, **Energy Procedia.**, v. 75, p. 17-22, 2015.

QIAN, J.; WANG, F.; LIU, S.; YUN, Z., In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. **Bioresources Technology**, v. 99, p. 9009-9012, 2008.

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

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, p. 67-73, 2009.

RESTREPO, M. L.; ARIAS, J.A. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers & Chemical Engineering**, v.27, p. 527-549, 2003.

SAKTHIVEL, P.; SUBRAMANIANB, K.A.; MATHAI R. Indian scenario of ethanol fuel and its utilization in automotive transportation sector. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 132, p. 102-120, 2018.

SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano**. João Pessoa, PB: 2009, Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba.

SCHULTZ, E. L.; SOUZA, D.T.; DAMASO, M. C. T. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, p. 1-9, 2014.

SILVA, J. P. **Avaliação por Planejamento Fatorial da Produção de Biodiesel via Destilação Reativa**. Recife, PE: 2013. 119f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

SILVA, J. P. **Estudo da Minimização de Sabão na produção de biodiesel por via etanólica com automação de baixo custo em uma coluna de destilação reativa**, Recife, PE: 2018. 175f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

SILVA, R. J. M. C. L.; SOUZA, T.P.C.; SILVA, J.P.; PACHECO, J.G.A.; SILVA, J.M.F. Ethanollic Biodiesel Production: A comparative study between a plug flow reactor and reactive distillation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 3 , p. 811-819, 2017

SILVA, R. J.M. C. L.; FARIAS, T.A.L.; FILHO, J. A. R.; FRANCELINO, L.; OLIVEIRA, E. J. A, Validação de Método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para Análise de Ampicilina em Injetáveis Utilizados em Hospitais Públicos de Recife, Brasil, **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 29, 72-78, 2010.

SIMASATITKUL, L., SIRICHARNSAKUNCHAI, P.,PACHARAVORACHOT, Y., ASSABUMRUNGRAT, S. AND ARPORNWICHANOP, A., Reactive distillation for biodiesel production from soybean oil, **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 649-655, 2011.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, v. 35, n.6, p. 2493-2504, 2010.

SOUZA, T. P.C. **Produção de biodiesel via rota etílica por destilação reativa, extrativa e absorbtiva: uma comparação experimental e computacional**. Recife, PE: 2015. 158f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

SOUZA, T. P.C.; STRAGEVITCH, L.; KNOECHELMANN, A.; PACHECO, J. G. A.; SILVA, J.M.F. Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation. **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 75-81, 2014.

SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F. Vapor–liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. **Journal of Chemical Thermodynamics** v. 67, p.106–111, 2013.

SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F. Ethanol dehydration in packed distillation column using glycerol as entrainer: experiments and HETP evaluation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 33, p. 415-426, 2016.

SOUZA, W. L.R. **Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente**. Rio de Janeiro, RJ: 2012. 105f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Ciências, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

STATISTICA, 2007. Stat Soft, Inc. **Data analysis software system**, v. 7.0.

SUKUMARAN, R.K.; SURENDER, V.J.; SINDHU, R.; BINOD P, JANU, K.U.; SAJNA K.V.; RAJASREE, K.P.; PANDEY, A. Lignocellulosic ethanol in India: prospects, challenges and feedstock availability. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4826–4833, 2010.

TEO, C. L.; JAMALUDDIN, H.; ZAIN, N. A. M.; IDRIS A. Biodiesel production via lipase catalysed transesterification of microalgae lipids from *Tetraselmis* sp. **Renewable Energy**, v. 68, p. 1-5, 2014.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338–350, 2006.

THAMMASITTIRONGA, S. N.; CHATWACHIRAWONGC, P.; CHAMDUANGA, T.; THAMMASITTIRONGA, A. Evaluation of ethanol production from sugar and lignocellulosic part of energy cane. **Industrial Crops & Products**, v. 108, n. 1, p. 598-603, 2017.

UNICA, **União da indústria de cana de açúcar**, Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br>>. Acesso em 25 fev. 2019.

U.S.A, (2018). **Biofuels and the Environment Second Triennial Report to Congress**. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington.

UYAZÁN, A. M.; GIL, I. D.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: simulación del proceso con glycerol. **Ingeniería e Investigación**, v. 26, p. 45-50, 2006.

VAN NESS, H.C., SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7ª ed. New York: MacGraw-Hill International Editions, 2005.

VARGAS-BAUTISTA, J.P.; GARCÍA-CUÉLLAR, A, J.; PEREZ-GARCÍA, S. L., RIVERA-SOLORIO, C. I. Transient simulation of a solar heating system for a small-scale ethanol-water distillation plant: Thermal, environmental and economic performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 347-360, 2017

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol - a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 1-10, 2012.

YE, Q. K.; HAMADA, M. WU, C. F. J. A step-down length method for analyzing unreplicated factorial designs. **Journal of Quality Technology**, v. 33, p.140-152, 2001.

ZHANG, L.; YANG, B.; ZHANG, W. Vapor–Liquid Equilibrium of Water + Ethanol + Glycerol: Experimental Measurement and Modeling for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 1892-1899, 2015.

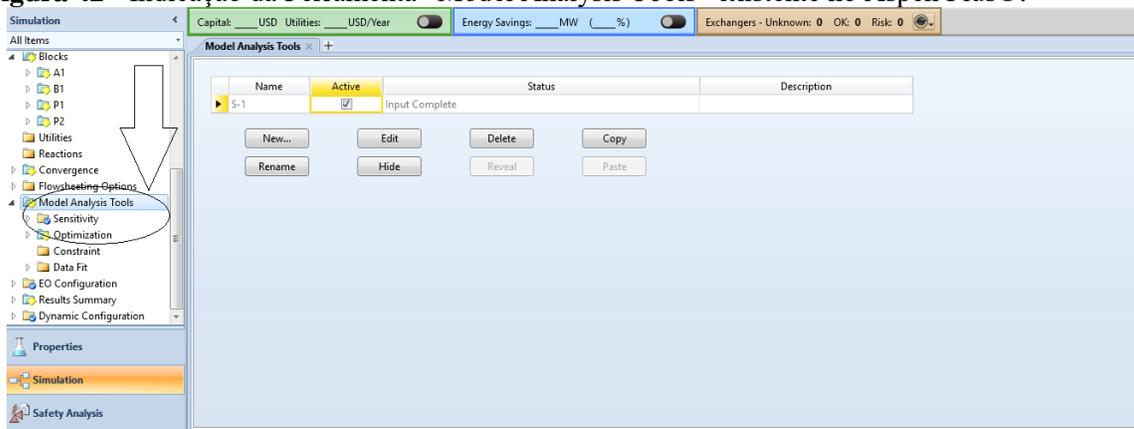
ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M., JIA, H.; WANG, Y.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 1, p.190-198, 2016

## APÊNDICE A - TUTORIAL SOBRE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE E OTIMIZAÇÃO NO ASPEN PLUS®

Este é um exemplo de estudo de sensibilidade e otimização para avaliação do efeito da variação da vazão mássica do solvente glicerol sobre a pureza do etanol obtido no topo de uma coluna de absorção. Na Figura 42 é mostrado a função “model analysis tools” a qual contém as funções “sensitivity”, sensibilidade e “optimization”, otimização.

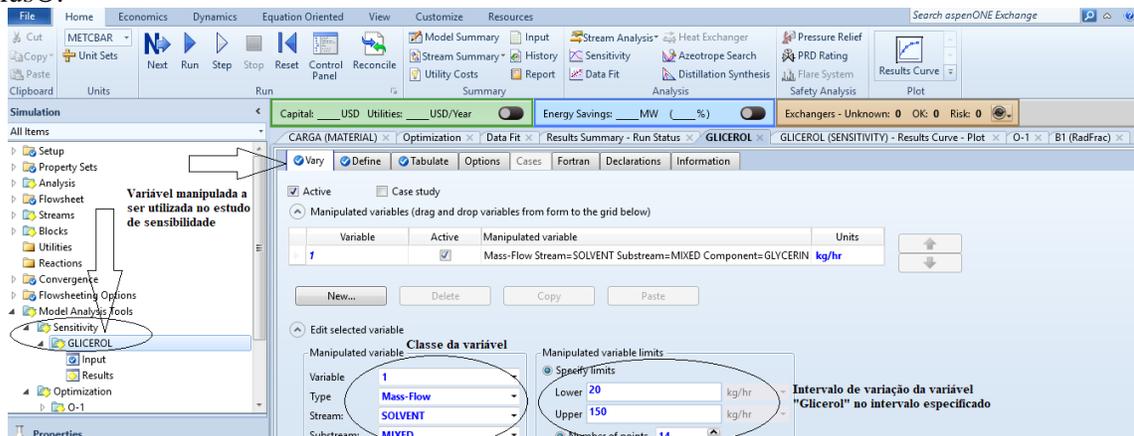
É possível verificar na Figura 43 que a variação do solvente foi entre 20 e 150 kg/h, com intervalos de 10kg/h. A variável controlada neste exemplo de estudo de sensibilidade foi a pureza do Etanol no topo de uma coluna de absorção e está mostrada na Figura. Após a simulação, os resultados são gerados pelo Aspen Plus® em formato de Tabela, conforme Figura 44.

**Figura 42 -** Indicação da Ferramenta “Model Analysis Tools” existente no Aspen Plus®.



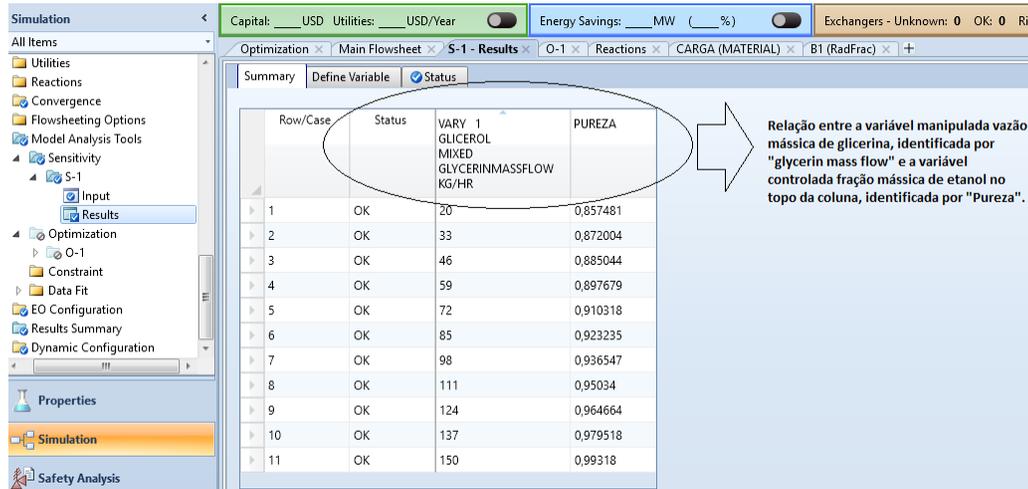
Fonte: ASPEN (2015)

**Figura 43 -** Indicação da Ferramenta “Sensitivity”, além da opção “Vary” para especificação do intervalo de variação da variável manipulada, no estudo de sensibilidade, existente no Aspen Plus®.



Fonte: ASPEN (2015)

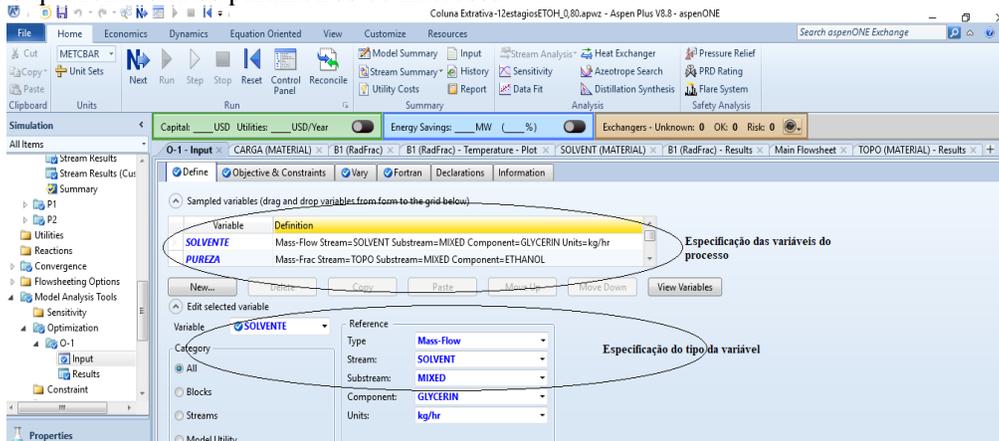
**Figura 44** - Relação entre a variável manipulada “Vazão Mássica de Glicerina” e a controlada “Pureza” de Etanol.



Fonte: ASPEN (2015)

A Figura 45 mostra a aba inicial do Aspen Plus® após acesso da opção “Optimization”, a qual se refere ao estudo de otimização. Para realização do estudo de otimização, é necessário fornecer a relação de todas as variáveis manipuladas e especificar sua categoria.

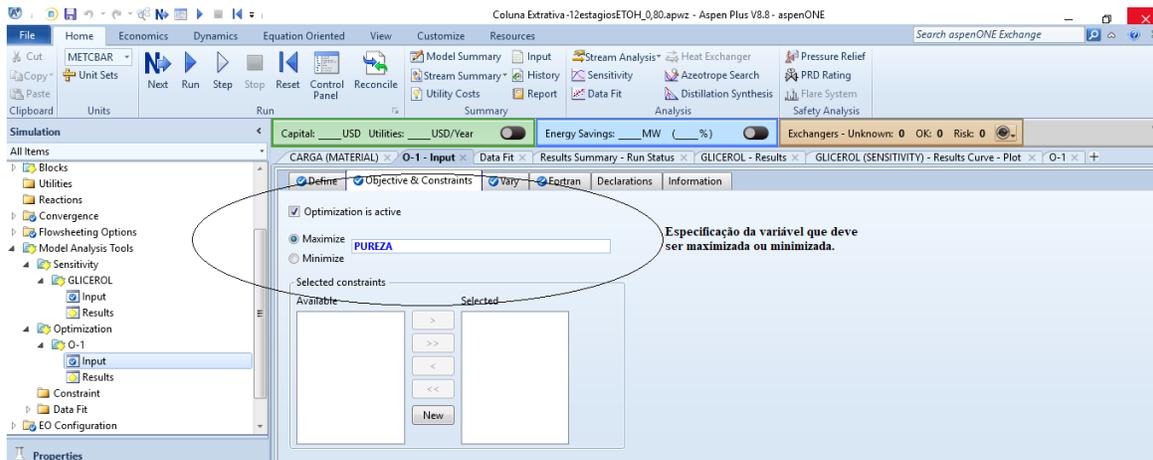
**Figura 45** - Especificação das variáveis do processo que devem estar presentes na função que relaciona os parâmetros de interesse.



Fonte: ASPEN (2015)

Após isso, devem-se especificar a variável controlada e se ela deve ser maximizada ou minimizada, conforme Figura 46.

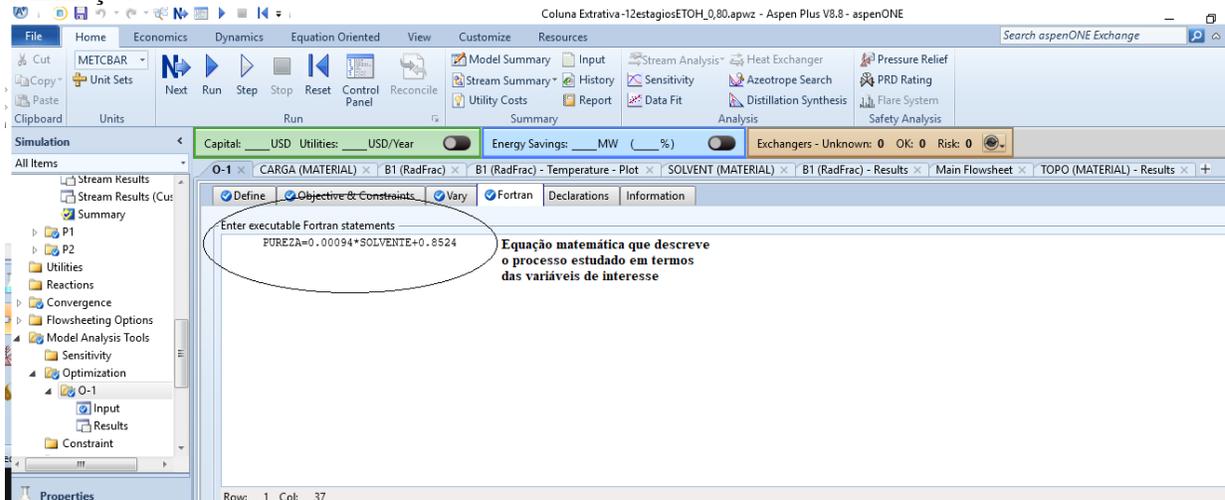
**Figura 46** - Especificação da variável controlada “Pureza”, fração mássica do etanol, a ser otimizada.



Fonte: ASPEN (2015)

A equação matemática que relaciona a variável controlada com a variável manipulada é então especificada em linguagem Fortran (Figura 47).

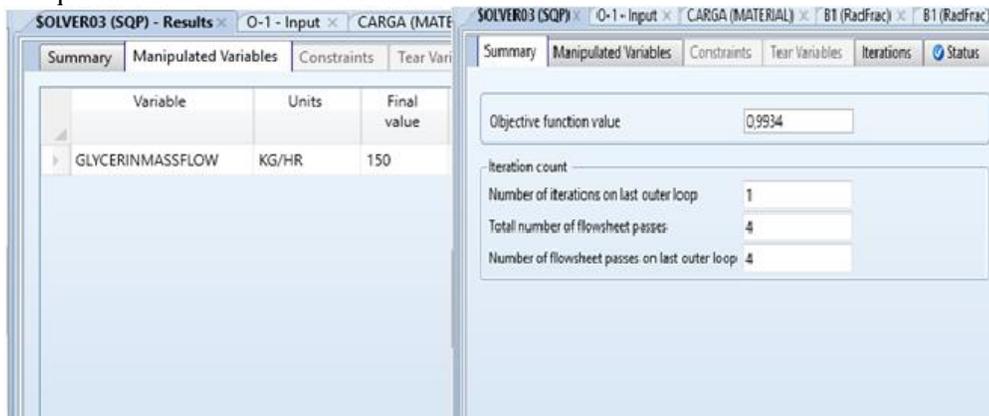
**Figura 47** - Função que deve ser inserida no Aspen Plus®, em linguagem Fortran, para o estudo de otimização.



Fonte: ASPEN (2015)

Por fim, realiza-se a simulação do processo e os resultados da otimização são fornecidos, conforme Figura 48.

**Figura 48** - Resultados do estudo de otimização, indicando o valor do valor da variável manipulada que maximiza a variável controlada.



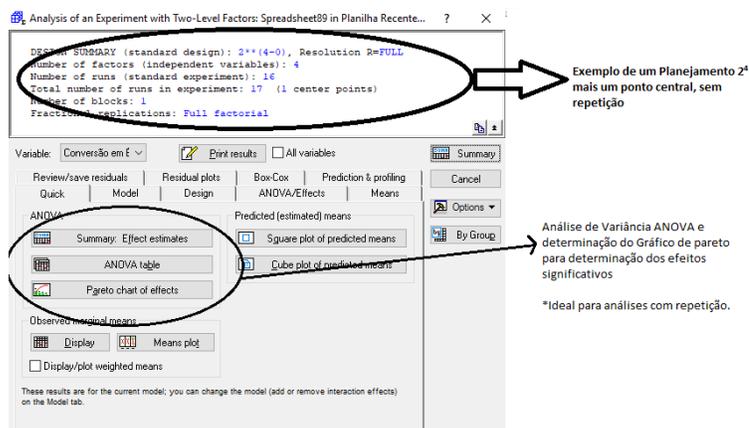
Fonte: ASPEN (2015)

A aba intitulada “Manipulated Variables” faz menção ao valor encontrado para a vazão de solvente (Glicerina) no ponto ótimo, dentro do intervalo considerado entre 20-150Kg/h. A aba “Summary” mostra o valor da variável controlada “PUREZA”, no ponto ótimo. Para o exemplo mostrado na Figura 48 a variável Vazão de glicerina de 150Kg/h maximiza a função que relaciona os parâmetros de interesse no ponto ótimo, cujo valor de “PUREZA”, fração mássica do etanol, correspondeu a 0,9934.

## APÊNDICE B - TUTORIAL SOBRE A OTIMIZAÇÃO DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL, SEM REPETIÇÃO, NO STATISTICA®, VIA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

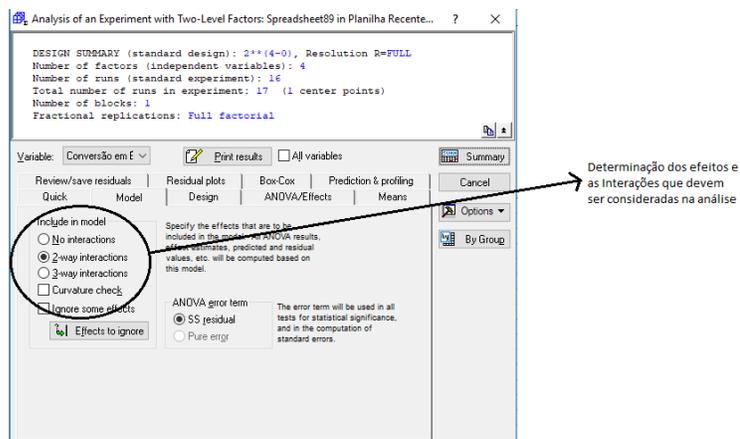
Este é um exemplo sobre o tratamento de dados e otimização no Statística®, via função desejabilidade, após realização de um planejamento fatorial sem repetição. As Figuras a seguir mostram opções de análise disponíveis no Statística® v.7,0 após inserção dos resultados do planejamento fatorial  $2^4$ . A variável controlada do estudo é conversão em éster.

**Figura 49** - Janela de opções do Statística® após a inclusão dos dados relativos a um planejamento fatorial  $2^4$ , mais um ponto central, sem repetição.



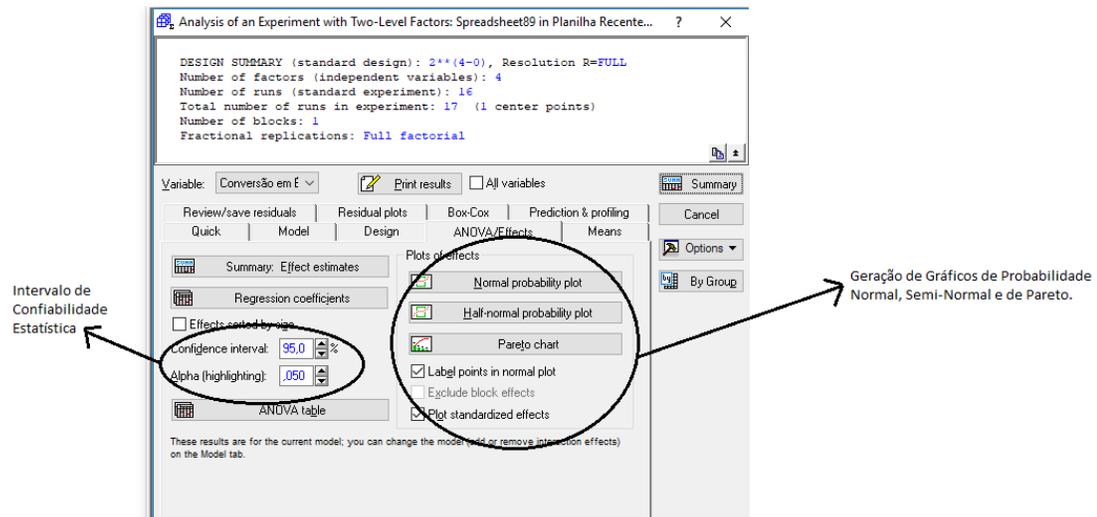
Fonte: STATISTICA® (2007)

**Figura 50** - Níveis de interações desejados no modelo matemático que descreve a relação entre a variável controlada e a(s) manipulada(s).



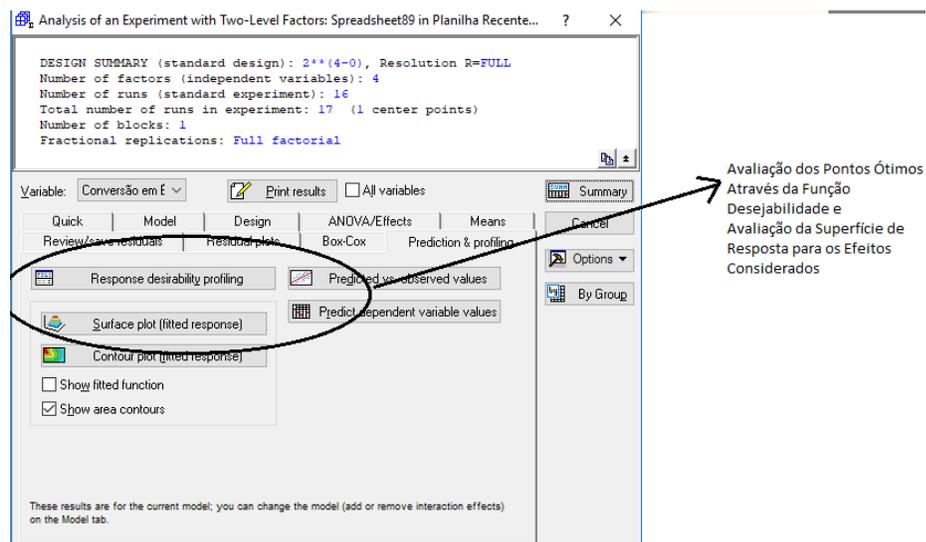
Fonte: STATISTICA® (2007)

**Figura 51** - Indicação dos gráficos de probabilidade que podem ser geradas a partir dos dados do planejamento  $2^2$ , além do intervalo de confiabilidade estatística dos resultados.



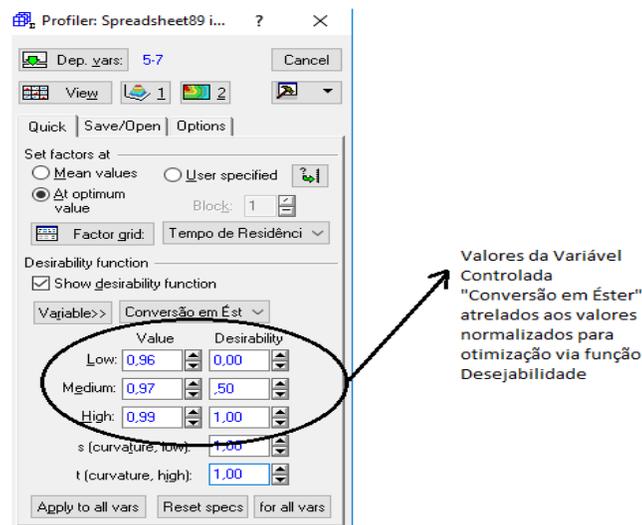
Fonte: STATISTICA® (2007)

**Figura 52** - Indicação da função para obtenção da superfície de resposta, que descreve a relação entre a variável controla e a(s) manipulada(s), além do estudo via função desejabilidade.



Fonte: STATISTICA® (2007)

**Figura 53** - Especificação dos valores das variáveis controladas associados aos valores normalizados 0, 0,5 e 1, os quais servirão para otimização do planejamento fatorial.



Fonte: STATISTICA® (2007)

Nas Figuras 49, 50, 51, 52, 53 é possível verificar a janela disponível no programa Statística®, após a seleção dos dados de um planejamento fatorial  $2^4$  sem repetição. É possível notar que as opções disponíveis de análise incluem a possibilidade de obtenção de gráficos de probabilidade normal e seminormal, os quais são de particular interesse na avaliação dos efeitos de interesse em experimentos não replicados; determinação do grau de confiança estatística dos resultados obtidos; construção de superfícies de resposta, que servem para avaliar a inter-relação entre as variáveis manipuladas sobre uma variável resposta. Além dessas opções disponíveis existe na aba “Prediction and Profiling, o link “Response Desirability Profiling” o qual permite a otimização de um dado planejamento através da função desejabilidade, como é possível evidenciar na Figura 53. As opções apresentadas nesta Figura permitem que o usuário especifique para cada variável controlada, quais os níveis associados aos valores normalizados zero (0), indesejável, um meio (0,5) e um (1), desejável. No exemplo mostrado na Figura 53 a variável controlada apresentada é conversão do óleo em éster e o valor desejável para esta variável é de 0,99.