



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

JORGE DA SILVA SANTOS

**CÁLCULO E PREDIÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
BABAÇÚ POR DESTILAÇÃO REATIVA CONTÍNUA**

Recife

2019

JORGE DA SILVA SANTOS

**CÁLCULO E PREDIÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
BABAÇÚ POR DESTILAÇÃO REATIVA CONTÍNUA**

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

Área de concentração:
Processos Químicos Industriais

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S237c Santos, Jorge da Silva.
Cálculo e predição da produção de biodiesel de óleo de babaçu
por destilação reativa contínua / Jorge da Silva Santos – Recife,
2019.

113 f., figs., tabs., simbol. e abrev.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Ácido láurico. 3. Ácido mirístico. 4.
Biodiesel. 5. Babaçu. 6. Destilação reativa. I. Abreu, César Augusto
Moraes de (Orientador). II. Lima Filho, Nelson Medeiros de. III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019– 276

JORGE DA SILVA SANTOS

**CÁLCULO E PREDIÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
BABAÇÚ POR DESTILAÇÃO REATIVA CONTÍNUA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química em 05 de junho de 2019.

Aprovada em 05/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu / DEQ-UFPE

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva / DEQ-UFPE

Prof. Dr. Mohamed Benachour / DEQ-UFPE

Prof. Dr. Thibério Pinho Costa Souza / DEA-UAG-UFRPE

Dedico este Trabalho aos meus pais, por me fazerem existir e a minha família pelo incentivo e apoio nesta minha jornada

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha saúde física mental, espiritual e intelectual que ora desfruto, determinantes para atingir este objetivo. Agradeço em especial ao meu orientador Prof. César Abreu, pelo incentivo e presteza com que me conduziu à este nível de aprendizado acadêmico, reconhecendo minha paixão pela pesquisa e pela Engenharia Química. Agradeço também à todos os Professores deste Programa de Pós-Graduação do DEQ, em que tive o privilégio de ser aluno.

Em toda concepção, tem que se juntar uma necessidade ao acaso
(PARENTE, 2003).

RESUMO

A destilação reativa (DR) em coluna de pratos com borbulhadores é proposta para operar o processo contínuo de transesterificação alcalina do óleo de babaçu, com vistas à produção de biodiesel. Um estudo do comportamento operacional do processo foi desenvolvido considerando a coluna de pratos com borbulhadores como uma bateria de reatores do tipo mistura postos em série na vertical. A modelagem do processo considerando efeitos de reação envolvidos na transesterificação alcalina do óleo de babaçu com metanol e equilíbrio de fases do álcool foi formulada, e as soluções das equações de balanço de massa forneceram resultados expressos em perfis de concentração ao longo da coluna de destilação reativa. O cálculo da coluna de destilação metanol-óleo de babaçu, considerando um produto de topo (98 % de pureza do metanol) e um produto de fundo (residual de 2 % dos triglicerídeos ácido láurico e ácido mirístico), correspondente à 98% de biodiesel, permitiu um cálculo preliminar via método não reativo de McCABE-THIELE, chegando-se a uma indicação para a operação totalizando 14 estágios. As predições das operações em DR foram feitas em primeiras aproximações admitindo os estágios da coluna como reatores de mistura em série, realizadas para o óleo de babaçu, rico em ácido láurico e mirístico, a 70°C, sob refluxo total, tempo de residência de 15 min ao longo da coluna, razão molar óleo-álcool de 1:4, entrada do álcool vaporizado no 9º estágio e óleo alimentando pelo topo. Cinéticas de pseudo primeira ordem e segunda ordem foram adotadas, de acordo com o excesso ou não do álcool junto ao óleo. Estes resultados foram comparados com simulações executadas no software ASPEN PLUS® nas mesmas condições, mas considerando equilíbrio de fases para o álcool, obtendo-se 9 estágios de reação e com entrada do álcool vaporizado no 10º estágio, mostrando assim uma boa convergência dos resultados.

Palavras-chave: Ácido láurico. Ácido mirístico. Biodiesel. Babaçu. Destilação reativa.

ABSTRACT

Reactive distillation in column of bubbler plates is proposed to operate the continuous process of alkaline transesterification of babassu oil, with a view to the production of biodiesel. A study of the operational behavior of the process was developed considering the column of plates with bubblers as a battery of reactors of the mix type reactors in vertical series. The process modeling considering reaction effects involved in the alkaline transesterification of babassu oil with methanol and alcohol phase equilibrium was formulated, and the solutions of the mass balance equations provided results expressed in concentration profiles along the reactive distillation column. The calculation of the babassu methanol-oil distillation column, considering a top product (98% methanol purity) and a bottom product (residual of 2% of triglycerides, lauric acid and myristic acid), corresponding to 98% biodiesel, allowed for a preliminary calculation by non-reactive method of McCabe-Thiele, reaching an indication for the operation totaling 14 stages. The predictions of the DR operations were made in the first approximations admitting the column stages as series mixing reactors, performed for lauric and myristic acid rich babassu oil at 70 °C, under full reflux, residence time of 15 min along the column, oil-alcohol molar ratio of 1: 4, vaporized alcohol in the 9th stage and oil feeding from the top. Kinetics of pseudo first order and second order were adopted, according to the excess or not of the alcohol next to the oil. These results were compared with simulations performed in the ASPEN PLUS[®] software under the same conditions, but considering phase equilibrium for the alcohol, obtaining 9th reaction stages and with the entrance of the vaporized alcohol in the 10th stage, thus showing a good convergence of the results.

Keywords: Lauric acid. Myristic acid. Biodiesel. Babassu. Reactive distillation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Efeito das condições térmicas da carga no coeficiente angular da linha q	30
Figura 2 -	Estrutura física do côco babaçu.....	33
Figura 3 -	Reação global de transesterificação.....	36
Figura 4 -	Mecanismo de reação química de transesterificação via catálise homogênea básica.....	36
Figura 5 -	Reação de transesterificação da tri-laureína em laurato de metila....	37
Figura 6 -	Reação de transesterificação da tri-laureína em laurato de metila....	37
Figura 7 -	Gráfico de energia de ativação.....	45
Figura 8 -	Gráfico qualitativo de conversão em uma reação transesterificação.	47
Figura 9 -	Vistas esquemáticas dos experimentos com DTR para produção de Biodiesel.....	50
Figura 10 -	Vista esquemática da destilação não reativa com retificação.....	52
Figura 11 -	Representação esquemática do equilíbrio termodinâmico entre pratos.....	55
Figura 12 -	Perfil de escoamento da bolha na lâmina de líquido no estágio de reação.....	64
Figura 13 -	Analogia dos fluxos em reator de mistura e no estágio de reação.....	66
Figura 14 -	Esquema da coluna de transesterificação e separação.....	67
Figura 15 -	Conversão dos triglicerídeos em ésteres (biodiesel), nos estágios de reação da TDR.....	73
Figura 16 -	Unidade torre de destilação reativa (TDR).....	74
Figura 17 -	Detalhe do estágio de reação projetado para TDR.....	75
Figura 18 -	Planta-piloto de destilação reativa para biodiesel.....	75
Figura 19 -	Simulação 1.....	78

Figura 20 - Simulação 2.....	78
Figura 21 - Simulação 3.....	79
Figura 22 - Comparação da geração de produtos em função da variação da razão molar.....	79
Figura 23 - Gráfico comparativo da conversão em ésteres.....	80
Figura 24 - Simulação: conversão X formação de éster laurato de metila.....	80
Figura 25 - Simulação: conversão X formação de éster miristato de metila.....	81
Figura 26 - Comparação dos métodos: conversões em laurato de metila.....	83
Figura 27 - Foto do gomo em vidro borossilicato e borbulhador em alumínio.....	92
Figura 28 - Planta piloto para produção de biocombustíveis.....	92
Figura 29 - Planta piloto de destilação reativa em perspectiva isométrica.....	93
Figura 30 - Recipiente fechado com fases líquida e vapor em equilíbrio.....	98
Figura 31 - Recipiente fechado com componente A e B e fases em equilíbrio.....	99
Figura 32 - Diagrama Temperatura-composição para mistura metanol-etanol...	101
Figura 33 - Diagrama de equilíbrio de fases metanol.....	101
Figura 34 - Fluxos na seção de retificação.....	103
Figura 35 - Fluxos na seção de esgotamento.....	103
Figura 36 - Estágio de reação da coluna.....	105
Figura 37 - Diagrama comparativo das pressões de vapor.....	108
Figura 38 - Diagrama McCabe-Thiele do sistema binário metanol-óleo de Babaçu.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação dos três tipos de pratos de uma torre de destilação....	23
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos processos reativos de separação incluindo a destilação reativa.....	27
Tabela 3 - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	32
Tabela 4 - Composição química do óleo de babaçu.....	34
Tabela 5 - Resultados da conversão utilizando metanol e etanol.....	49
Tabela 6 - Comparativo das demandas de energia entre os processos de reação de transesterificação em reatores de mistura (CSTR) e torre de destilação reativa.....	57
Tabela 7 - Relações estequiométricas das concentrações para cada componente.....	68
Tabela 8 - Perfis das concentrações dos componentes do processo de transesterificação do ácido láurico na coluna de destilação reativa..	71
Tabela 9 - Perfis das concentrações em g.L ⁻¹ dos reagentes e produtos.....	72
Tabela 10 - Perfis das concentrações em mol.L ⁻¹ dos reagentes e produtos na TDR como resultado das simulações no ASPEN PLUS®	81
Tabela 11 - Comparação dos perfis das concentrações em g.L ⁻¹ entre os dois Métodos.....	82
Tabela 12 - Constantes de ANTOINE para metanol e etanol.....	98
Tabela 13 - Constantes de ANTOINE para o óleo de babaçu.....	105
Tabela 14 - Critérios de escolha para utilização de Pacotes Termodinâmicos....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Componente de uma mistura
A,B,C	Constantes de ANTOINE
A _c	Acúmulo
B	Componente de uma mistura
B _F	Corrente de produto de fundo
c	Parâmetro relacionado à geometria da bolha de gás
C _{An}	Concentração de A reagido no reator <u>n</u>
C _{A0}	Concentração de A reagido no 1º reator
C _A	Concentração de álcool (metanol)
C _A	Concentração do óleo ao longo da reação
C _{TG}	Concentração de triglicerídeos
C _{TGn}	Concentração inicial dos triglicerídeos (óleo)
C _d	Coeficiente de arraste na região de velocidade terminal
C _{pL}	Calor específico da mistura no estado líquido
D	Corrente de produto de topo (destilado)
D _E	Diâmetro nominal do estágio
D _{INT}	Diâmetro interno do estágio
D _V	Diâmetro externo do tubo vertedouro
D _{VP}	Diâmetro do tubo de vapor
E	Entrada no estágio
E _a	Energia de ativação
F	Corrente de alimentação no estágio
F _{A0}	Velocidade molar (mol.s ⁻¹)
F	Fração da alimentação
G	Aceleração da gravidade
H	Altura da lâmina de líquido no estágio de reação
H ^L	Entalpia da fase líquida
H ^V	Entalpia da fase vapor
Δh ^{vap}	Calor latente molar da mistura
ΔH _F	Quantidade de calor após a transformação das espécies
ΔH _I	Quantidade de calor inicial
k	Constante cinética de reação

k_0	Fator de frequência
L	Corrente de líquido
L_b	Líquido entra no refeedor
L_a	Líquido sai do condensador
M	nº de Morton
P°_i	Pressão de vapor do componente i.
P	Pressão total do sistema
P_A	Pressão parcial de A
P_B	Pressão parcial de B
P_A°	Pressão de vapor de A
P_B°	Pressão de vapor de B
Q	Vazão
q	Contribuição térmica no prato de alimentação
R	Consumo dos reagentes
R	Constante universal dos gases
R_D	Razão de refluxo
$-r_A$	Velocidade da reação
S	Saída do estágio
T	Temperatura
T_b	Temperatura do ponto de bolha da mistura
T_F	Temperatura da alimentação
$T -$	Temperatura absoluta
T^a	nº de Tadaki
U	Energia interna
V	Corrente de vapor
V_b	Vapor sai do refeedor
V_a	Vapor entra no condensador
V_r	Volume da mistura reacional
V_L	Volume da lâmina de líquido no prato
V_b	Volume da bolha
V_t	Velocidade terminal da bolha
X_A	Fração do reagente A convertida
X_n	Fração convertida no reator n
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida.

x_A	Fração molar de A na fase líquida
x_B	Fração molar de B na fase líquida
x_n	Composição do líquido do prato n
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor.
y_A	Fração molar de A na fase vapor
y_B	Fração molar de B na fase vapor
y_{n+1}	Composição do vapor do prato n+1
z	Fração molar de alimentação

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BMB	Biodiesel Metílico de Babaçu
BEB	Biodiesel Etílico de Babaçu
DR	Destilação Reativa
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
LA	Linha de Alimentação
LOE	Linha de Operação de Esgotamento
LOR	Linha de Operação de Retificação
QAV	Querosene de aviação
REPAR	Refinaria do Paraná
REPLAN	Refinaria do Planalto
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
TDR	Torre de Destilação Reativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	21
2.1	DESTILAÇÃO REATIVA.....	21
2.2	MODELOS DE CALCULO PARA DESTILAÇÃO.....	27
2.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	31
2.3.1	Óleo de Babaçu.....	31
2.3.2	Mecanismo de transesterificação.....	36
2.4	HIDRODINÂMICA NO PRATO DE BORBUHAMENTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO.....	39
2.5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
2.6	CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	46
2.6.1	Modelos de torres (TDR) para transesterificação de óleo vegetal.....	50
2.6.2	Destilação reativa.....	51
3	METODOLOGIA.....	53
3.1	CÁLCULO E PROJETO DA TDR.....	53
3.1.1	Cálculo via balanços de massa e energia.....	54
3.1.2	Simulações via software ASPEN PLUS®.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	CÁLCULO E PROJETO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COM PRATOS BORBULHADORES.....	59
4.1.1	Parâmetros construtivos de projeto e variáveis de operação para estágio da unidade piloto de reação com paração.....	60
4.1.2	Fluidodinamica dos sistemas de borbulhamento caracterizados como reatores de mistura.....	62
4.2	SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO.....	65
4.2.1	Modelagem do processo transesterificação por estágio na TDR.....	68
4.2.2	Extrapolação do processo de transesterificação contínua em coluna de destilação reativa.....	74

4.2.3	Simulação da operação de transesterificação contínua em TDR.....	76
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	84
	REFERÊNCIAS.....	86
	APÊNDICE I - FOTO DO GOMO EM VIDRO BOROSSILICATO....	92
	APÊNDICE II - PLANTA PILOTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	93
	APÊNDICE III - CÁLCULOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES.....	94
	APÊNDICE IV – DESTILAÇÃO.....	98
	ANEXO I - PACOTE TERMODINÂMICO UNIQUAC.....	110
	ANEXO II - CRITÉRIOS BÁSICOS DE ESCOLHA PARA UTILIZAÇÃO DE PACOTES TERMODINÂMICOS.....	112

1 INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel no país está hoje difundida no uso da tecnologia convencional que é o uso de reatores tipo tanque agitado, podendo ser por processo descontínuo ou contínuo, sendo este último com arranjo dos reatores em série. Por outro lado, a destilação reativa vem surgindo como uma boa alternativa de reação de transesterificação de gorduras vegetais e/ou animal para produção de biodiesel, seguindo a rota tradicional, via catálise homogênea com catalisador básico, utilizando-se um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol.

Desde a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira em 2005, iniciou-se a produção industrial deste biocombustível, utilizando a tecnologia desenvolvida e implantada por Parente et. al (2003). A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais se aplicou, via catálise básica homogênea se aplicou em reatores tipo tanque agitado em reações por bateladas. Paralelo a esta tecnologia, houve vários estudos na tentativa de criar novas rotas tecnológicas de produção tais como: via enzimática; via microondas; via ultrassom; via catálise heterogênea em reatores contínuos; via tubos capilares; etc., não logrando bons resultados que convergissem para uma tecnologia fácil de ser aplicada e com altos índices de conversão em tempos mais curtos, menores custos operacionais e de investimento. Então, consolidou-se a tecnologia convencional pela sua relativa simplicidade, sendo a mais utilizada industrialmente hoje no país.

Como o estado da arte de uma determinada tecnologia é dinâmico, no aspecto da busca por melhorias e aperfeiçoamentos da técnica existente, para a produção de biodiesel faz-se necessário pois, direcionar a atenção para *destilação reativa* conforme citam os autores (SILVA, 2013 e SOUZA, 2015), considerando os vários estudos acadêmicos e as aplicações industriais em outros processos já em uso. Esta técnica tem demonstrado bons resultados tais como: altos índices de conversão, economia de instalações e equipamentos (HE, SINGH e THOMPSON, 2006). e destacando-se que num mesmo equipamento são promovidas a *reação* e a *separação* dos componentes e reagentes. Adicionalmente, estão incluídas outras vantagens como maior segurança de operação, instalações mais compactas, menor demanda energética, dentre outras vantagens.

Salienta-se que no processo de produção de biodiesel, várias etapas subsequentes são necessárias. Assim, tem-se em particular a evaporação do excesso de álcool utilizado, cuja recuperação pode ser feita através de sua destilação, incrementando assim instalações e tubulações adicionais dentre outras necessidades.

Estas etapas de reação e separação na destilação reativa são combinadas e executadas num mesmo equipamento, no presente caso, em uma coluna de destilação, tornando a instalação mais compacta e simplificada, favorecendo seu controle de operação e sua automação.

Observam-se poucas informações bibliográficas, específicas quanto ao desenvolvimento do processo de transesterificação alcalino homogêneo para produção de biodiesel metílico por destilação reativa em coluna de *pratos borbulhadores* tipo *campânulas*. Vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se colunas com pratos perfurados e valvulados, como também em colunas com recheio randômico. Poucos trabalhos foram encontrados utilizando óleo de côco babaçu, os quais os autores desenvolveram em reatores de batelada e em particular, no que se refere à matéria prima sendo um óleo vegetal rico em ácido láurico e mirístico, como os de babaçu, de licuri e/ou de macaúba. Dentre estes óleos, foi escolhido para este trabalho o de babaçu, pelo motivo de sua abundância na região Norte-Nordeste e, por haver dados cinéticos de reação para a transesterificação.

A escolha de pratos borbulhadores tipo campânulas, deve-se ao fato de que a reação de transesterificação ocorre predominantemente na fase líquida (a exemplo de reatores convencionais de mistura) e possuir um *holdup* em cada estágio (lâmina de líquido), onde ao contrário do reator convencional a mistura ser promovida no seio do líquido por um agitador mecânico. Nesta configuração proposta, a agitação será por meio de injeção de vapor de álcool no seio de líquido que forma a referida lâmina, favorecendo um contato íntimo entre álcool e óleo e conseqüentemente a reação, somando-se a esta turbulência, a corrente de líquido advindo do vertedouro do estágio superior.

Diante dos indicativos apresentados, o objetivo principal deste trabalho é modelar uma coluna de destilação reativa, utilizando pratos com borbulhadores para produção de biodiesel, considerando o sistema compartimentado em reatores de mistura tipo CSTR, postos na representação de cada estágio (prato) da referida coluna. Com base nesta configuração formula-se um modelo

elaborado para a coluna tida como uma sequência de reatores de mistura em série, o qual deverá permitir a simulação do processo, servindo de base ao projeto e escalonamento para uma torre de destilação reativa.

De modo específico, elabora-se o modelo para um misturador-destilador e o qual é ampliado para a sequência em série; calculam-se as conversões do óleo e a produção de biodiesel, e avalia-se a recuperação do álcool na coluna.

As escolhas desta técnica e deste óleo deverão conduzir a consolidação de uma tecnologia base para a incrementação da primeira unidade de uma planta-piloto de produção de bioquerosene de jato (Apêndice I), partindo do biodiesel deste óleo específico.

2 FUNDAMENTAÇÃO

Neste capítulo, está descrito de forma direta e conceitual os aspectos da destilação e suas implicações quando aplicada simultaneamente às reações. Tendo em vista que em operações contínuas, estas ocorrem em colunas estagiadas, são abordados e comparados os principais arranjos internos tipos pratos das colunas de destilação utilizados na indústria, bem como o estado da arte da destilação reativa, mostrando suas vantagens e restrições.

Aspectos relativos às reações de transesterificação de óleos vegetais estão relatados com ênfase no processamento com destilação simultânea, a qual dirigida para as operações contínuas, destacando sistemas estagiados em série, análogos aos reatores de mistura em série com descrição da hidrodinâmica particular para cada sistema.

2.1 DESTILAÇÃO REATIVA

Destilação é o processo de separação de componentes de uma solução que depende da distribuição das espécies entre as fases líquida e vapor, aplicado nos casos em que uma mistura de líquidos que possuam pontos de volatilização diferentes. Em termos práticos, quando se tem duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las, desde que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si (R. E. TREYBAL, 1980).

A destilação quando utilizada para separação de pelo menos um componente ou mais, é também chamada de destilação fracionada. Como já mencionado, o processo de separação é pela diferença de volatilidade dos líquidos misturados e a princípio, pode parecer uma operação simples, porém, é bom lembrar que existe uma resistência em cada fase, associada ao movimento do soluto, intrínseco a vários fatores como: às forças viscosas, tensão superficial e pressão de vapor, significando resistências à transferência de massa das espécies entre fases. Na interface entre as fases estabelece-se equilíbrio termodinâmico, que delimita as regiões do transporte de massa. Em virtude desta transferência de fase envolvida no processo, grandes quantidades de energia são necessárias para sua realização (SILVA, 2013).

A indústria química moderna utiliza de forma extensiva a destilação como meio de separação entre componentes líquidos que possuem temperaturas de volatilização razoavelmente distantes (SOUZA, 2015), obtendo-se, salvo à exceção de formação de azeótropos, espécies químicas com elevado grau de pureza. A diferenciação de um processo de destilação para o de 'destilação reativa', é que na primeira não ocorre nenhuma reação química e sim separação física dos componentes com diferentes pontos de ebulição, enquanto que na destilação reativa, além da separação física por volatilização de um ou mais componentes, ocorre a reação química, modificando as concentrações de reagentes e produtos ao longo de cada estágio do equipamento, denominado de coluna que na unidade completa e segundo o jargão industrial denomina-se *torre*.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi levado em consideração uma certa semelhança da configuração fluidodinâmica de um reator tipo tanque agitado com um estágio de uma coluna de destilação reativa do tipo prato com borbulhadores. Este estágio possui uma lâmina de líquido que é formada pela corrente líquida descendente (volume reacional) e outra parte para expansão do vapor ascendente. Quando considerado um estágio superposto ao outro, configura uma coluna. O volume desta lâmina somado de cada estágio, se aproxima do volume do reator convencional, porém com sua fluidodinâmica peculiar e diferente deste, mas com vantagens operacionais conforme mostrado adiante.

Numa análise de valor para este trabalho com relação à escolha de qual tipo de prato borbulhador a ser utilizado, análise esta a partir de parâmetros que levam em conta a facilidade de fabricação, instalação, manutenção, resistência mecânica, estabilidade hidráulica, eficiência e variáveis operacionais como perda de carga e capacidade do vapor que o atravessa. A Tabela 1 mostra os três tipos utilizados numa coluna de destilação conforme estudos de Henley e Seadler (2003).

Tabela 1– Comparação dos três tipos de pratos de uma torre de destilação

PARÂMETROS	PRATO PERFORADO	PRATO VALVULADO	PRATO C/ BORBULHADOR
- Custo relativo (US\$)	1,0	1,2	2,0
- Perda de carga	Baixa	Média	Alta
- Eficiência	Baixa	Alta	Alta
- Capacidade do vapor	Alta	Alta	Alta

Fonte: HENLEY e SEADLER (2003)

Nesta tabela observa-se que o prato borbulhador possui maior perda de carga para o vapor ascendente, porem possui maior estanqueidade e possibilidade de regulagem de altura da campânula, podendo variar a altura de borbulhamento do vapor ascendente na lâmina de líquido, contribuindo para um tempo de contato maior ou menor deste vapor com o liquido, além de maior rigidez mecânica do conjunto. Para compensar a maior perda de carga, o álcool é injetado na coluna acima do seu ponto de bolha, conforme mostrado adiante no diagrama da Figura 1.

A destilação envolve transferências de massa e de energia, aspectos bem considerados no projeto de uma coluna de destilação, através de balanços de massa e de energia, cujo dimensionamento avalia o processo em si da separação das fases líquidas, identificando a fluidodinâmica ao longo dos vários estágios implicando, principalmente, na avaliação da altura total e diâmetro do equipamento.

Associando destilação com reação, o estudo se torna mais criterioso devido ao envolvimento de mais parâmetros relacionados com as reações do processo: cinética, termicidade, pressão e temperatura. Com os valores estimados destes parâmetros, avalia-se a viabilidade do processo de transesterificação de óleo vegetais seguir esta alternativa ou permanecer no modo convencional de reação, ou seja, utilizando o uso de reatores convencionais.

Esta viabilidade também está associada ao projeto mecânico da coluna, em particular com os aumentos de pressão e de temperatura. Assim, maiores exigências de projeto e construção são necessárias, a seguir indicadas:

- *Aumento de espessuras* das paredes de cada gomo, ocasionando cargas excessivas de esmagamento dos estágios inferiores com comprometimento das juntas de vedação;
- *Resistência à corrosão* aos fluidos circulantes, obrigando o projetista a mudar para um material mais nobre e conseqüentemente de maior custo; toxicidade das espécies químicas envolvidas, necessitando de aperfeiçoamento das vedações a fim de eliminar riscos de vazamentos;
- *Melhor isolamento térmico* e sua proteção externa contra intempéries; entradas e saídas laterais (estágio de alimentação, refluxo e de cortes das frações, ocasionando muitas vezes a necessidade de plataformas de operação ocasionando cargas laterais e esforço de torção no corpo da torre);
- *Cargas de ventos* (para torres de grande altura ou de alto *índice de esbeltez*), e cargas estáticas na base da torre ocasionando redimensionamento de fundações.

Apesar de nos últimos anos ter-se observado interesse da indústria por esta tecnologia, graças a várias publicações e estudos acadêmicos sobre o tema, a técnica não é nova. A recuperação da amônia no processo clássico Solvay para cinzas de soda, na década de 1860, pode ser citada como provavelmente a primeira aplicação comercial da destilação reativa (SUNDMACHER & KIENLE, 2003).

O uso industrial da destilação reativa no parque fabril nacional iniciou-se na década de 80, com a produção de éster (Acetato de Metila) e dos éteres MTBE (Éter Metil *terc*-Butílico), TAME (Éter Metil *terc*-Amílico) e ETBE (Éter Etil*terc*-Butílico), que são produzidos em grandes quantidades como aditivos combustíveis devido suas excelentes propriedades antidetonantes (V. STEFFEN et. al 2010). Além dos processos de eterificação e esterificação, a destilação reativa estendeu-se na produção comercial nos processos de hidrogenação, hidrodesulfurização, isomerização e oligomerização. Processos como hidrólise, alquilação, hidratação e *transesterificação*, tem grande potencial de serem utilizados na indústria.

V. Steffen (2010) cita em seu trabalho, as vantagens da destilação reativa tais como: fluxogramas mais simples; limitações de equilíbrio químico superadas atingindo maiores conversões dos reagentes; atingidas seletividades maiores por serem evitadas reações indesejadas, o que reduz o uso em excesso de

matéria-prima e aumenta a formação de produtos; redução no capital de investimento; calor de reação aproveitado para a destilação reduzindo o consumo de energia; solventes auxiliares evitados, e misturas azeotrópicas ou com componentes com ponto de ebulição próximos separados por destilação reativa com facilidade. Observa-se ainda, que o aumento na eficiência do processo e redução de investimento e custo operacional são os resultados diretos deste processo, que decorrem de se evitar o excesso de alimentação de matéria-prima (um dos reagentes), eliminando-se a necessidade da instalação de equipamentos para que este excesso seja separado e realimentado.

Vale ressaltar porém, que existem algumas restrições no uso desta técnica de destilação reativa, como: a necessidade de volatilizar um dos reagentes no estágio de alimentação no mínimo, no ponto de bolha; para tempo de reação muito alto, necessitar-se-á de grandes volumes e colunas mais altas, aumentando muito o diferencial de pressão entre o prato de alimentação e o topo; restrição para a maioria das reações de polimerização devido às características dos produtos em formação e tempos de residência muito longos.

Salienta-se que nem todos os processos reativos seguidos de separação por destilação podem ser substituídos por um único equipamento, onde a reação e separação por destilação estão combinadas (SILVA, 2013). A condição imprescindível para utilização desta técnica é que a reação apresente pelo menos uma das seguintes características: altas conversões nos níveis de temperatura e pressão; temperaturas e pressões compatíveis com o projeto mecânico típico de uma coluna de destilação e reações reversíveis, como a reação de transesterificação que ocorre a baixas temperaturas ($< 100^{\circ}\text{C}$) e sob pressão atmosférica, além do volume de produção. Ressalte-se que em processos contínuos sempre resultam grandes volumes de produção diária, onde a demanda do(s) produto(s) é o fator crítico e determinante.

Em resumo, as reações químicas e condições apropriadas para emprego em um sistema de destilação reativa, podem ser listadas abaixo:

- a) As que apresentam taxas de reação significativa, nas condições da destilação;
- b) As reações reversíveis (de equilíbrio);
- c) As que possuem calor de reação significativo;

- d) No caso de misturas formadas por isômeros, o solvente deve reagir de forma seletiva com apenas um deles;
- e) O ponto de ebulição do solvente líquido deve ser maior do que o do componente menos volátil, ou menor que o do componente mais volátil.

Tratando-se de uma reação de transesterificação para produção de biodiesel, e independentemente se esta reação se processará com metanol ou etanol utilizando um catalisador básico homogêneo (KOH ou NaOH), as condições (a), (b) e (e) satisfazem, além das reações ocorrerem abaixo de 100°C (entre 50°C à 75°C). O atendimento destes critérios aliado ao tamanho do mercado que este produto irá atender, através de médios a grandes volumes consequentes desta nova tecnologia, pode levar a uma tomada de decisão acertada migrando para esta modalidade de operação, pois a alta escala de produção se dará em plantas mais compactas e menos onerosas, melhorando inclusive o seu *payback*.

O deslocamento de equilíbrio ocasionado pela remoção de um ou mais produtos da fase reacional causa um reestabelecimento de equilíbrio para altas conversões. Se as volatilidades relativas forem favoráveis é possível manter os reagentes, retirando apenas os produtos, e mesmo se apenas um produto for continuamente retirado da fase reacional, o crescimento da conversão ainda leva ao benefício de custo com ciclos (SILVA, 2013).

Kulprathipanja (2002) cita que as vantagens são numerosas nos processos reativos com separação, e em alguns casos ocorre a melhoria nas taxas de reação permitindo ao operador reduzir a severidade da reação-temperatura, pressão, pH, por exemplo - podendo levar a melhorias também na seletividade, qualidade do produto, vida do catalisador ou mesmo reduzir custos com a produção de equipamentos mais compactos.

He, Singh e Thompson (2005, 2006, 2007), de acordo com pesquisas realizadas na Universidade de Idaho, o sistema de reatores usando destilação reativa mostrou 3 grandes vantagens quando comparado aos processamentos em batelada e contínuo, sendo elas: menor tempo de reação (10 a 15 min) propiciando maior produtividade da unidade (7 a 9 galões por litro de volume do reator por hora); menor quantidade de álcool demandada no processo (aproximadamente de 3,5: 1 molar), o que reduz consideravelmente o esforço de

recuperação de álcool diminuindo os custos operacionais e por fim, os custos de capital menores devido ao seu tamanho menor e necessidade reduzida de equipamentos .

Silva (2013) cita que, mesmo apresentando maiores dificuldades na modelagem e desenvolvimento, os processos reativos com separação são alvo de um interesse crescente. Uma forma fácil de ponderar este tipo de processo é observar os riscos e os benefícios e avaliar lado a lado, mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos reativos com separação.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Melhora as taxas de reação Aumenta a conversão da reação Aumenta a seletividade da reação Reduz a severidade da reação Aumenta a vida do catalisador Separação simplificada Aumenta a qualidade do produto Benefícios na integração energética Reduz custos de operação Reduz o investimento de capital Novas configurações dos processos Desenvolvimento de novos equipamentos Unidade inerentemente segura	Tecnologia de uso recente Limitação de aplicações Desenvolvimento experimental extensivo Requer uma modelagem complexa Aumenta a complexidade do processo Custo de desenvolvimento significativo

Fonte: KULPRATHIPANJA (2002)

2.2 MODELOS DE CÁLCULO PARA DESTILAÇÃO

A destilação reativa a ser aplicada no presente trabalho tem como base a destilação clássica, não reativa. Através desta, procede-se um primeiro cálculo do número de pratos, servindo como base para adoção do número de pratos como reatores de mistura na coluna reativa. Para o cálculo do nº teórico de pratos de uma

torre de destilação não reativa, são três os métodos, denominados de *modelos reduzidos* (RODRIGUES, 2007).

- Método de LEWIS: Método algébrico (ou analítico);
- Método de McCABE-THIELE (1925): Método gráfico;
- Método de PONCHON-SAVARIT: Método gráfico.

Neste trabalho, será utilizado inicialmente o método de McCABE-THIELE servindo de pré-cálculo para verificação do nº de pratos necessários para uma separação óleo de babaçu-álcool, sendo um método de uso consolidado entre os projetistas devido a sua boa precisão nos resultados quando se trata de separação de misturas binárias ideais, utilizando-se equações lineares de balanços de massas e ELV. Obtendo-se o nº total de pratos teóricos (soma da seção de retificação e de esgotamento da coluna) (ANEXO I), parte-se para modelagem das conversões estágio a estágio e compara-se os perfis obtidos, com as simulações no ASPEN PLUS®, utilizando equações que expressam coeficientes de atividade de ELLV embutidas no pacote termodinâmico UNIQUAC, dentre os oferecidos no software.

O método gráfico para cálculo do nº de pratos de uma torre de destilação e retificação, utiliza as linhas LOR (Linha de Operação de Retificação), LOE (Linha de Operação de Esgotamento) e Linha de Alimentação (LA), traçadas em um diagrama $y - x$ (fração vapor – fração líquido) junto com a Curva de Equilíbrio de fases para mistura. Segundo Rodrigues (2007), o método considera:

- Vazões de vapor e líquido são constantes em uma mesma seção da torre (CMO, Constant Molar Overflow);
- Torre é adiabática;
- Variações de calor sensível são desprezíveis diante de variações de calor latente;
- Entalpia da mistura da mistura é desprezível e
- Entalpias de vaporização das espécies e da mistura são constantes.
- Os fluxos de líquidos (descendentes) e de vapores (ascendentes) nos pratos constantes em todos os pratos de uma mesma seção da torre, denominados de V na seção de retificação e de V' e L' na seção de esgotamento.
- A mistura é binária e de comportamento ideal.

O método ao considerar os fluxos constantes, está coerente com o conceito de equilíbrio das fases já que a torre opera em estado estacionário, com os fluxos contínuos e equilibrados.

- Razão de Refluxo:

No topo da torre, o vapor ao se condensar no trocador de calor (condensador), parte do volume líquido retorna (L_a) ao primeiro estágio da torre e outra parte é coletado como produto destilado (D). Esta parte que retorna é denominada de *refluxo*, e a relação do volume retornado para a torre e o volume do destilado coletado, é denominado de *razão de refluxo*, sendo dado por:

$$R_D = \frac{L_a}{D} \quad (1)$$

Como o Método de McCABE-THIELE considera as vazões de líquido e de vapor constantes em cada seção da coluna, na seção de Retificação tem-se a corrente de líquido (L):

$$L = L_a \quad (2)$$

Então, a equação (1) pode ser escrita:

$$R_D = L/D = \left(\frac{V-D}{D} \right) \quad (3)$$

As equações da linha LOR e da linha LOE, serão apresentadas na seção **2.7.3**, via balanço de massa.

- Prato de alimentação:

A alimentação pode ser realizada com a mistura em cinco estados físicos diferentes, onde existe uma contribuição térmica que pode ser representada matematicamente, por um fator adimensional representado por q , definido como o número de moles de vapor escoando na Seção de Retificação que resultam da introdução de cada mol de alimentação. Os estados possíveis de alimentação são:

$$(a) \ q > 1: \text{ líquido sub-resfriado } q = 1 + C_{pL} \cdot (T_b - T_F) / \Delta h^{\text{vap}} \quad (4)$$

(b) $q = 1$: líquido saturado

(c) $0 < q < 1$: líquido e vapor $q = 1 - f$ (5)

(d) $q = 0$: vapor saturado

(e) $q < 0$: vapor superaquecido $q = 1 + C_{pV} \cdot \frac{(T_d - T_F)}{\Delta h^{VAP}}$ (6)

Na qual:

q = Contribuição térmica no prato de alimentação

C_{pL} = Calor específico da mistura no estado líquido (ou vapor)

T_b = Temperatura do ponto de bolha da mistura

T_F = Temperatura da alimentação

Δh^{vap} = Calor latente molar da mistura

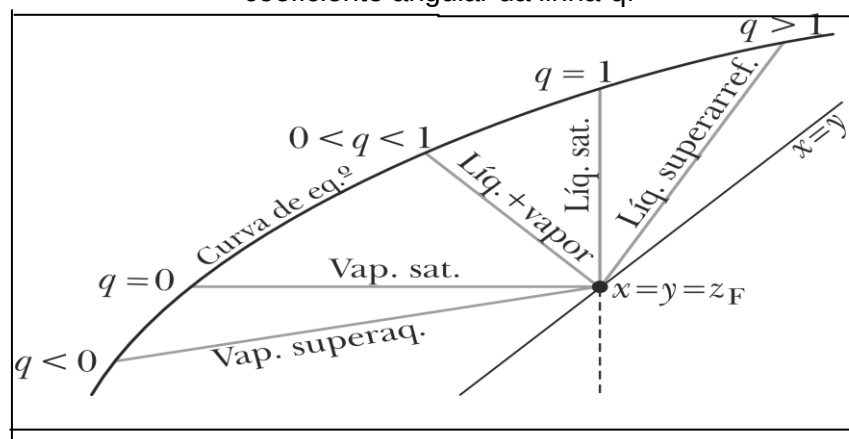
f = Fração da alimentação

Linha de operação na alimentação (LA), é dado por:

$$y = q \cdot x / (1 - q) + \frac{x_f}{(1 - q)} \quad (7)$$

A Figura 1 mostra o comportamento da linha q no gráfico, quando da construção do diagrama de McCabe-THIELE sob o efeito da carga térmica no coeficiente angular. O ponto $x=y=F$ é o ponto de cruzamento da diagonal com a linha q , representando o ponto de alimentação (prato de alimentação).

Figura 1- Efeito das condições térmicas da carga no coeficiente angular da linha- q .



Fonte: Azevedo & Alves (2013)

- Determinação do número de pratos:

De acordo com o método McCabe-THIELE, no projeto de uma torre de destilação não reativa com retificação, serão dados: a vazão de alimentação (F), a composição da alimentação (x_F), as composições desejadas dos produtos (x_D e x_B), a razão de refluxo (R_D) e o estado da alimentação (q). Com esses dados, pode-se

determinar as equações da Linha de Operação da Retificação, Linha de Operação de Esgotamento e Linha de Alimentação, onde esta determina as zonas de retificação e esgotamento. Para o caso particular da destilação reativa, a zona de retificação é a zona de reação.

A Linha de Operação da Retificação sempre irá cruzar com a linha diagonal no ponto (x_D, x_D) . A Linha de Operação de Esgotamento sempre irá cruzar com a linha diagonal no ponto (x_B, x_B) e a Linha de Alimentação sempre irá cruzar com a linha diagonal no ponto (x_F, x_F) . As Linhas de Operação representam as Seções da Coluna e a Linha de Alimentação está associada ao prato de alimentação. Como o prato de alimentação é a interface entre as duas Seções, as três linhas irão se cruzar num mesmo ponto.

Esta metodologia aplicada, prevê o número de pratos total da coluna e qual prato de alimentação da fase vapor, onde está detalhada no Apêndice IV.

2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Por definição, os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamadas de triacilglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

2.3.1 – Óleo de babaçu

Segundo Nataly et al (2008), os triacilgliceróis constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados (ligações simples), têm pontos de fusão altos e são sólidos à temperatura ambiente. Por outro lado, os triacilgliceróis com alta proporção de ácidos graxos insaturados (ligações duplas) e os poli-insaturados, têm pontos de fusão mais baixos. Na Tabela 3, são listados os principais ácidos graxos encontrados com maior frequência na natureza.

Tabela 3 – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

1. Ácidos graxos saturados			
FÓRMULA	C/I	NOME TRIVIAL	TEMP. FUSÃO (°C)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	4:0	Butírico	-5,3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	6:0	Capróico	-3,2
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	8:0	Caprílico	16,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	10:0	Cáprico	31
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	12:0	Láurico	43
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	14:0	Mirístico	54
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	16:0	Palmítico	63
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	18:0	Esteárico	70
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	20:0	Araquídico	76,1
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	22:0	Behênico	80,0

2. Ácidos graxos insaturados			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	6:1(9)	Palmitoléico	32
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	18:1(9)	Oléico	4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	18:2(9,12)	Linoléico	-5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	18:3(9,12,15)	Linolênico	11

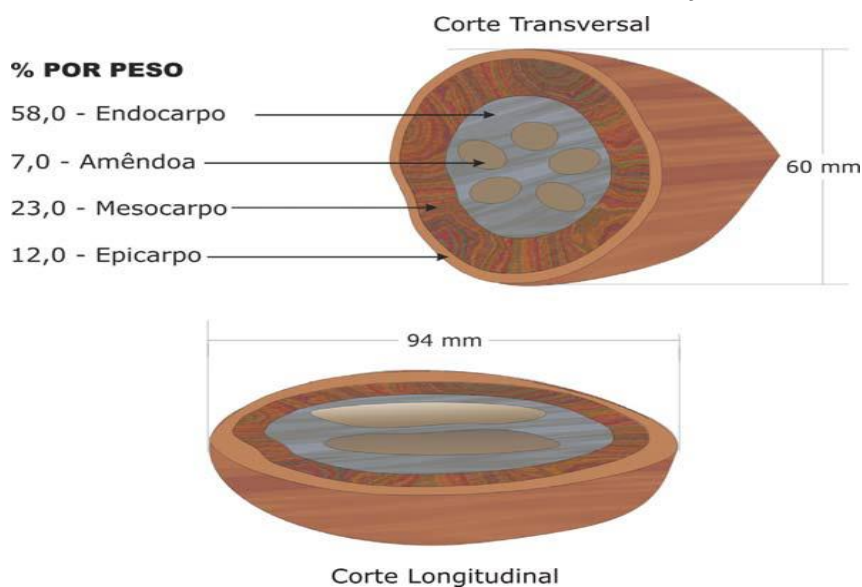
Fonte: MORETTO e FETT, (1998).

O ácido láurico constitui de 40 a 50% da composição de ácidos graxos dos triacilgliceróis de certas palmeiras entre as quais se destacam as espécies *Cocos nucifera* (coco), *Orbygniaphalerata* (babaçu), *Astrocaryumtucuna* (tucum), *Elaeisguineensis* *Acrocomiaaculeata* (macaúba). Embora estes lipídeos provenham de espécies diferentes, os seus triglicerídeos são conhecidos indistintamente por óleos ou gorduras de coco do grupo que fornecem ácido láurico. O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para o uso na indústria de detergentes (MORETTO e FETT, 1998; RODRIGUES, 2007).

O babaçu (*Orbignyaphalerata*, Mart.) é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Atualmente no Brasil, encontram-se vastos babaçuais espalhados ao sul da bacia amazônica. Entretanto, são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus, onde a produção de amêndoas em 2015 foi de 78.000 ton. (IBGE, 2015)

O babaçu é um côco de aproximadamente 8 a 15 cm de comprimento com a composição física conforme descrita e ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura física e composição do côco babaçu.



Fonte: SANTOS, JOSELENE R. J, (2008)

Sua estrutura, é dividida em 3 partes básicas:

- **Externa:** fibrosa (epicarpo);
- **Intermediária:** fibrosa-amilácea (mesocarpo);
- **Interna:** lenhosa (endocarpo), na qual estão inseridas as amêndoas.

As amêndoas correspondem de 6 a 8 % do peso do coco integral e estão envoltas por um tegumento castanho, e são separadas umas das outras por paredes divisórias. Pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 a 68 % de óleo, podendo alcançar 72 % em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. As amêndoas secas ao ar contêm aproximadamente 4 % de umidade, sem que este teor

interfira na qualidade do óleo, e têm sido o componente do fruto mais intensivamente utilizado (SOLER et al., 2007).

O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados conforme ilustra a Tabela 4 (ANVISA, 2006). Deste, o ácido láurico (C12:0) é predominante. Este fato parece facilitar a reação de transesterificação, pois os ácidos láuricos possuem cadeias carbônicas curtas que permitem uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, de modo que se obtém um produto com excelentes características físico-químicas (LIMA et al., 2007).

Tabela 4 - Composição química do óleo de babaçu.

C/I	NOME	COMPOSIÇÃO
C8:0	Ácido Cáprico	2,6 – 7,3 %
C 10:0	Ácido Caprílico	1,2 – 7,6 %
C 12:0	Ácido Láurico	40 – 55 %
C 14:0	Ácido Mirístico	11 – 27 %
C 16:0	Ácido Palmítico	5,2 – 11 %
C 18:0	Ácido Esteárico	1,8 – 7,4 %
C 18:1	Ácido Oléico	2,0 – 9,0 %
C 18:2	Ácido Linoléico	1,4 – 6,0 %

Fonte: ANVISA, (2006)

Ácido Láurico: É o ácido em maior quantidade no óleo e conforme nomenclatura IUPAC, é o *ácido dodecanóico*, sendo um ácido com fórmula estrutural $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$. É o ácido principal do óleo de ouricuri ou licuri (*Syagrus coronata*), do coco da praia (*Cocus nucifera*), do babaçu (*Orbignya oleifera*), do óleo da semente de palma ou palmiste (*Elaeis guineensis*) e do óleo de macaúba. Suas principais propriedades são:

Ponto de fusão: 43,2 °C

Fórmula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$

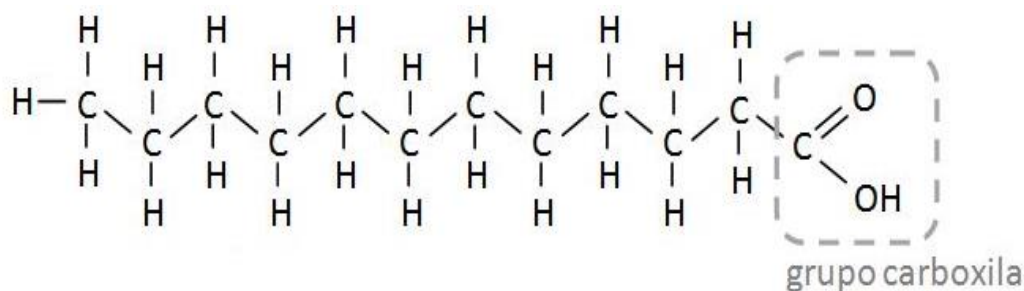
Massa molar: 200,3178 g/mol

Densidade: 0,901 g/cm³

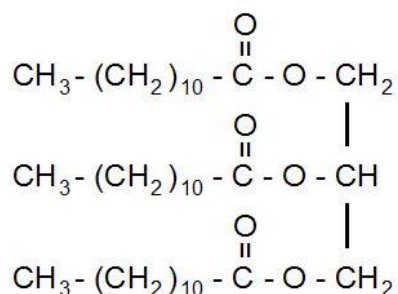
Ponto de ebulição: 298,9 °C

Viscosidade cinemática: 34,84 mm².s⁻¹ a 50°C

Seu arranjo estrutural é:



Tratando-se de um ácido graxo de cadeia carbônica C12 e possuindo um alto ponto de ebulição (298,9 °C), confere ao óleo também um ponto de ebulição alto (>320 °C), como também um alto ponto de fulgor (253° C). No óleo de babaçu, encontra-se sob a forma do triglicerídeo Tri-laureína C₃₉H₇₄O₆ com seguinte arranjo estrutural:



Ácido Mirístico

O ácido tetradecanóico (nomenclatura IUPAC) ou ácido mirístico, é um ácido saturado com fórmula estrutural CH₃(CH₂)₁₂COOH. É o ácido encontrado em segundo maior percentual no óleo de babaçu (*Orbignya oleifera*), no óleo da semente de palma ou palmister (*Elaeis guineensis*), e no óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*). Suas principais propriedades são:

Ponto de fusão: 58,8 °C

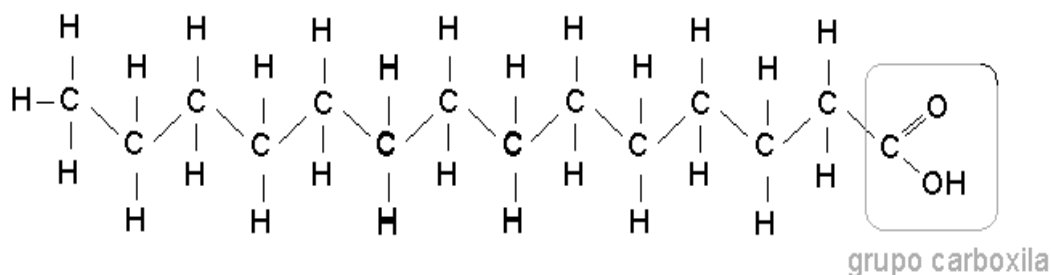
Fórmula molecular: C₁₄H₂₈O₂

Massa molar: 228,3709 g/mol

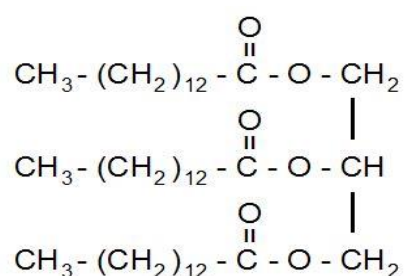
Densidade: 0,862 g/cm³

Ponto de ebulição: 250.5 °C

Seu arranjo estrutural é:



De forma semelhante, encontra-se no óleo de babaçu sob a forma do triglicerídeo Tri-miristeína $C_{45}H_{86}O_6$, com a seguinte estrutura:

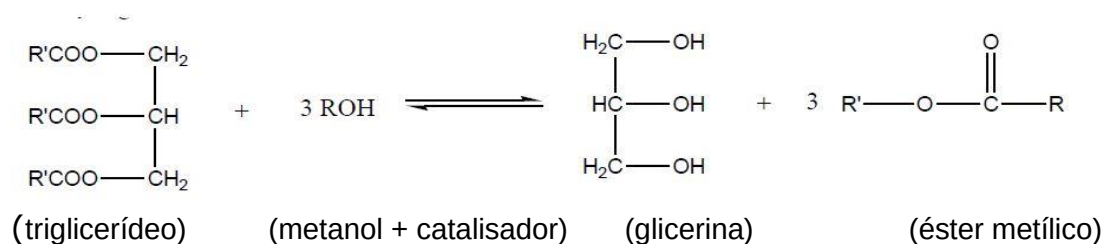


2.3.2 - Mecanismo da Transesterificação

A transesterificação ocorre entre um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol, em presença de um catalisador ácido ou básico, resultando em ésteres e glicerol. O metanol é o álcool mais utilizado por razões físico-químicas (cadeia curta e polaridade) (SOUZA, et al, 2011).

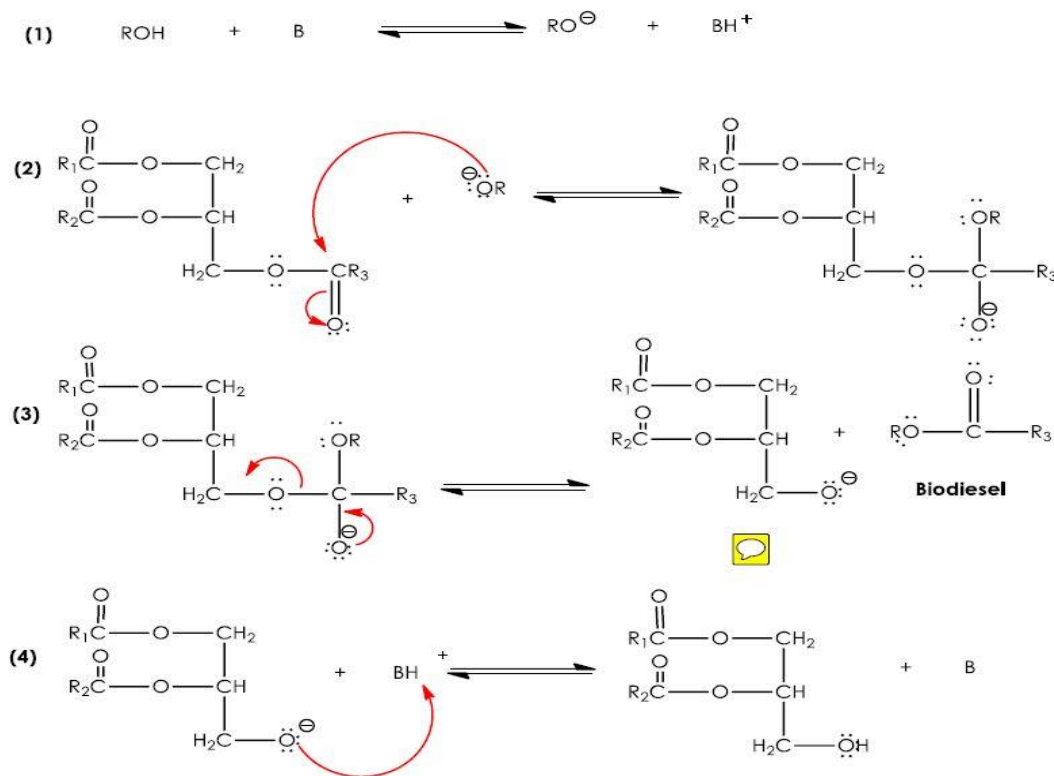
A reação de um álcool com óleos vegetais (triglicerídeos), uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que cada etapa produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, sendo os mono e diacilglicerídeos, os intermediários da reação, e o glicerol compõe o produto junto com os ésteres, como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Reação global de transesterificação.



O mecanismo da reação de transesterificação via catálise homogênea básica proposto por MARCINIUK (2007) é apresentado na Figura 4. A figura mostra o modelo do mecanismo proposto, mostrando as etapas reacionais.

Figura 4 - Mecanismo de reação química de transesterificação via catálise homogênea básica.



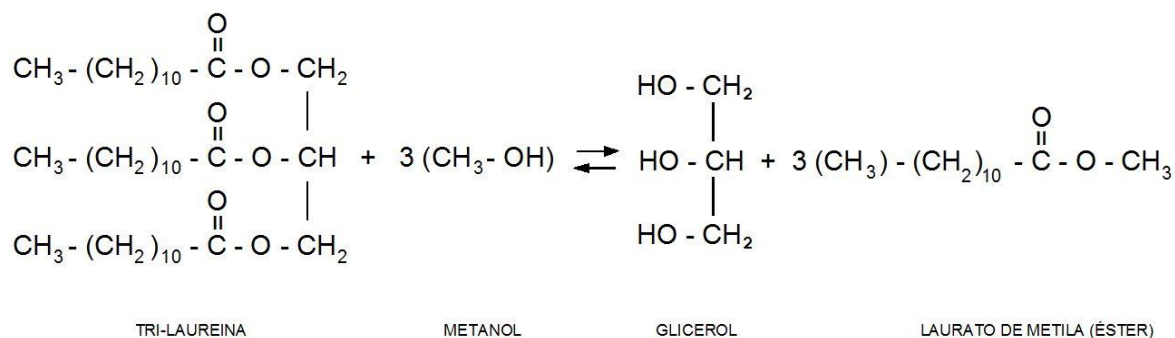
Fonte: MARCINIUK, (2007)

Descrição do Mecanismo:

1. Na primeira etapa ocorre a reação entre uma base e um álcool para a produção do catalisador protonado com alcóxido;
2. Na segunda etapa, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo que dá lugar a formação de um complexo intermediário.
3. O complexo intermediário tetraédrico dá lugar a formação de um ânion do diglicerí e o éster monoalquílico (GARCIA, 2006);
4. Com a desprotonação do catalisador, então regenerado e condicionado, ocorre a reação com a segunda molécula de álcool. Assim, todos esses mecanismos acontecem e reiniciam até que os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol (MARCINIUK, 2007).

Na transesterificação do óleo de babaçu, considerando seus principais componentes triglicéricos, temos para o ácido láurico (tri-laureína):

Figura 5 – Reação de transesterificação da tri-laureína em laurato de metila (biodiesel).

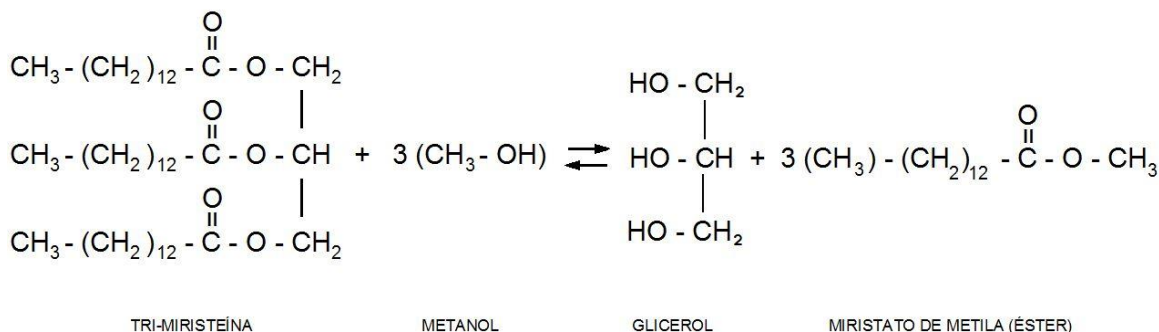


F

Fonte: o Autor (2018)

E para o ácido mirístico (tri-miristeína):

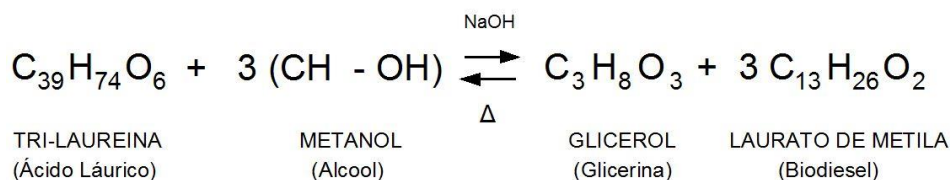
Figura 6 – Reação de transesterificação da tri-miristeína em miristato de metila (biodiesel).



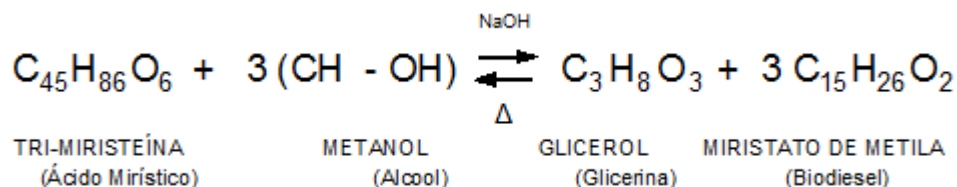
Fonte: o Autor (2018)

Em termos estequiométricos para reação escrita na forma molecular, temos:

- Para o ácido láurico:



- Para o ácido mirístico:



2.4 HIDRODINÂMICA NO PRATO DE BORBUHAMENTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Em um reator de mistura, a força motriz principal para que haja bom contato entre os reagentes e produtos é gerada pela agitação mecânica, a qual é função das variáveis operacionais principais que envolvem a forma e geometria das palhetas do agitador e sua velocidade de rotação, promotoras ou não de uma boa *capacidade de bombeio* da mistura reacional.

O dimensionamento mecânico do agitador-misturador para um reator CSTR, está vinculado ao *tipo de fluido* em processo (se o volume de mistura permanecerá fluido ao longo de todo tempo do processo ou se formará suspensões ou géis; se adiciona sólidos ou se formará gases e/ou vapores, modificando assim a fluidodinâmica como viscosidade e densidade do(s) produto(s) em formação), influenciando diretamente na sua rotação; tipo de vedação do eixo; forma geométrica e nº de pás da turbina e necessidade ou não de mancal de fundo. Efeitos surgem do próprio *volume* de mistura, da *temperatura* do processo, do *grau de corrosão* das espécies químicas; da *pressão* (se o reator é fechado e se pressuriza ao longo do processo) e da *forma de operar* (por exemplo, o processo exige que o reator seja esvaziado com agitador/misturador funcionando), exigindo acréscimo de um estabilizador na turbina.

Este conjunto de variáveis exigidas para um bom dimensionamento mecânico de um agitador-misturador torna o processo complexo, aumentando o custo-hora de projeto e fabricação do equipamento. Comparando com uma torre de pratos borbulhadores, o projeto mecânico e fabricação de cada estágio é mais simples, refletindo diretamente de forma vantajosa no custo final.

Para um estágio de reação numa torre de pratos, a força motriz geradora do contato entre as fases surge das bolhas formadas pelo vapor de álcool que escoam em contra-corrente com o líquido que desce do vertedouro. Neste contato o vapor atravessa a lâmina de líquido, se distribuindo ao longo da área do prato com os borbulhados. No estágio de reação o vapor ascendente do álcool e o óleo

descendente do vertedouro estabelecem o contato dando seguimento as reações do processo.

Os efeitos de contato no meio agitado se passam segundo um mecanismo que se desenvolve no cruzamento da corrente de líquido no prato e o borbulhamento radial através dos pequenos furos das campânulas, chocando-se também as bolhas umas contra as outras, promovendo naquela microrregião micro fluxos turbulentos, favorecendo também a evaporação da fase volátil na corrente líquida descendente oriunda do refluxo. O processo é completado pela liberação das bolhas não condensadas, fluindo para o estágio logo acima, repetindo-se o processo até o último estágio no topo da torre.

2.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Considerando a abordagem do presente desenvolvimento, focada sobre o cálculo da coluna de destilação reativa para a transesterificação com separação, o levantamento de algoritmos para simulação do comportamento operacional do processo, serve de base à metodologia aqui aplicada. Em geral, tem-se adotado a adaptação de algoritmos usados em torres de destilação convencional e mais recentemente com sistemas reativos em regime permanente. Utilizam-se métodos para geração de estimativas iniciais, que têm se mostrado eficiente e com boa convergência.

Correa et al. (2003) desenvolveram uma modelagem matemática aplicada à destilação do petróleo cru, e simulações em software HYSYS, citando também que o processo de destilação reativa é utilizado pela PETROBRÁS em suas unidades de refino como na REPAR, REPLAN e REDUC na produção de MTBE (Éter Metil *terc*-Butílico), demonstrando seu potencial no uso de outras reações já citadas.

Beto et al. (2007) mostraram em seu trabalho um simulador EMSO da biblioteca EML (EMSO Model Library), utilizado para validar modelos desenvolvidos usados para comparar destilação reativa com dados oriundos da literatura e uma torre *deisobutanizadora* industrial da PETROBRÁS com 80 pratos, que separa uma mistura de isobutano de 13 componentes. Cita que este problema resultou num sistema com 6300 variáveis, provando que o simulador utilizado é eficiente para solução de problemas de grande escala. Menciona

também a complexidade operacional para partidas em torres industriais de destilação reativa.

Steffen (2010), no seu trabalho, focaram na modelagem de torres de destilação reativa, através da proposição de um algoritmo adaptado para torres de destilação convencional e reativa em regime permanente, utilizando o método para geração de estimativas iniciais, mostrando-se eficiente e com boa convergência. Cita que vários algoritmos para simulação de colunas de destilação em regime permanente com diferentes graus de precisão e consequentemente de dificuldades, foram desenvolvidos nas últimas décadas. Entretanto, estes algoritmos não fornecem um procedimento para a obtenção de estimativas iniciais, que são fundamentais para convergência do método utilizado para resolver o sistema de equações não lineares. Cita também que o conjunto de equações não lineares fornecidos pelo equilíbrio químico é mais complexo se comparado ao conjunto de equações não lineares fornecidos pela cinética química, pois demonstrou que o tempo computacional exigido é maior.

Gilson et al. (2010) determinaram experimentalmente e por modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a baixas pressões para misturas contendo ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos e sistemas relacionados à produção de biodiesel. Para obtenção dos dados experimentais de ELV de forma isobárica utilizou um ebuliômetro de Othmer modificado de circulação da fase vapor. Foram analisados sistemas binários de ésteres metílicos/etílicos + álcool (metanol/etanol), glicerol + álcool (metanol/etanol) e sistemas ternários de ésteres metílicos/etílicos + álcool + água/glicerol, glicerol + álcool + água e glicerol + água + cloreto de sódio. Diagramas *Temperatura versus Fração molar* foram obtidos para ambos os sistemas cobrindo toda a faixa de pressão de 50 a 500 mm Hg. Os dados de ELV obtidos experimentalmente para misturas envolvendo ésteres metílicos de ácidos graxos e sistemas relacionados à produção de biodiesel sem NaOH foram utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo termodinâmico UNIQUAC, o qual mostrou-se eficiente e satisfatório para representação dos sistemas estudados. Concluiu-se que os dados experimentais de ELV obtidos mostraram-se consistentes, assim como a estratégia adotada para o cálculo de equilíbrio defases, que provou ser eficiente e confiável.

Dantas et al. (2011) apresentaram em seu trabalho a produção de biodiesel em uma coluna de destilação reativa de pratos perfurados e a otimização de suas variáveis de processo foi realizada utilizando ferramentas estatísticas. Cita que a destilação reativa é a implementação simultânea de reação e separação em uma mesma unidade de processo e, através dela, é possível atingir altas conversões rapidamente e com menores gastos energéticos. O óleo de soja e o óleo de milho refinados foram utilizados como matérias-primas na reação de transesterificação com o etanol e o catalisador (hidróxido de sódio). Os resultados finais de conversão em éster foram comparados com resultados obtidos por outros pesquisadores em uma coluna de destilação reativa empacotada. A conversão ótima de éster foi de 99,84% em peso com 6 minutos de reação e um modelo foi obtido, com significância estatística, da conversão em éster em função da razão molar álcool:óleo e da concentração de catalisador.

Lourival et al. (2012) avaliaram as características hidrodinâmicas e de operação de uma coluna de destilação para promover a reação e a separação dos componentes presentes, minimizando procedimentos operacionais. O processo proposto avaliou a transesterificação do triacilglicerol (óleo de soja clarificado) com etanol anidro. Foi montada uma coluna de destilação reativa composta de refeedor, condensador de topo, tambor de refluxo, com vários pontos de medida de temperatura, alimentação e retirada de produtos, possibilitando diferentes formas de operação da coluna. Foram realizados experimentos para a determinação de acúmulos (hold-up) na coluna com recheio randômico (tipo Rasching) e também ensaios para determinação de tempo de residência (DTR). Os melhores resultados ocorreram com alimentação de etanol em excesso de 22% em volume, com 0,75% de catalisador (NaOH) em relação à massa de óleo. A conversão de óleo obtida foi 95% em teor de ésteres, obtida via análise cromatográfica. Neste trabalho demonstrou-se que a coluna de destilação reativa é uma alternativa viável tecnicamente para a produção contínua de biodiesel.

Isabel (2012) mostraram a viabilidade de utilização de alimentações com temperatura superior ao ponto de ebulição em colunas de destilação reativa (CDR), utilizada na metátese de olefinas ($2C_5H_{10} + C_4H_8 \rightarrow C_6H_{12} + C_6H_{12}$), opondo-se ao método tradicional que é utilizando o ponto de bolha na alimentação. Utilizou a ferramenta ASPEN PLUS® na identificação dos parâmetros da torre, passíveis de serem melhorados como: localização do estágio de alimentação; razão de

refluxo e temperaturas na alimentação. Como resultado, verificou diminuições nos custos anuais, devido a alteração dos estágios da alimentação das correntes quente e fria, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente quente, mantendo a pureza do produto obtido.

Silva (2013), cita que para se produzir biodiesel pelo processo convencional, a planta requer pelo menos, um reator e uma coluna de destilação. Este trabalho se concentrou em um estudo de viabilidade utilizando destilação reativa (DR), a combinação de um reator com uma coluna de destilação em uma única unidade para produzir biodiesel. Utilizando a DR é possível reduzir a quantidade em excesso de álcool utilizado na corrente de alimentação para uma proporção próxima à estequiométrica com relação ao óleo. Isso faz com que menos energia seja necessária diminuindo o esforço e as dimensões dos equipamentos necessários, inclusive no processo posterior de purificação do biodiesel. Utilizando o simulador ASPEN PLUS®, foi possível desenvolver planejamentos fatoriais para se obter as condições de operação que se aproximem da estequiometria, maximizando a conversão e minimizando a quantidade de álcool juntamente com os produtos, otimizando também as condições hidráulicas da coluna. Por fim, uma análise de viabilidade econômica preliminar foi realizada com a finalidade de se verificar a rentabilidade do processo. Concluiu que a utilização do processo de DR é eficiente e economicamente sustentável.

Peruzzolo et al. (2014), em seu trabalho elaboraram a construção de uma coluna de destilação reativa de recheio com anéis Rasching com o objetivo de avaliar as características de operação de uma coluna de destilação reativa para promover a reação de transesterificação para a produção de biodiesel de óleo de soja de forma contínua, e minimizar os procedimentos operacionais, tradicionalmente utilizados. O estudo buscou avaliar mediante planejamento fatorial, os parâmetros do processo de maior impacto sobre a conversão do óleo de soja em biodiesel, destacando-se o tempo de pré-mistura, razão molar álcool etílico:óleo de soja e a concentração de catalisador comercial (KOH). O biodiesel produzido foi caracterizado quanto ao teor de ésteres por cromatografia gasosa e quanto a sua densidade. A melhor condição de operação foi determinada através da regressão de dados pelo software STATISTICA 7.0® que relacionou como parâmetros mais significativos a razão molar etanol:óleo (6:1) e a

concentração de catalisador em 1%. O tempo de pré-mistura não foi estatisticamente significativo para o processo. A maior concentração de ésteres foi de 97,2% em teor de ésteres e com densidade de 0,873, o que comprova a viabilidade técnica do processo via coluna de destilação reativa.

Souza (2015) estudou do ponto de vista computacional e experimental a produção de biodiesel por destilação reativa. Para isso, foi construída uma coluna piloto com 1,5 m de altura em vidro, dotada de toda parte de controle automático para a aquisição de dados. Foi utilizado o ASPEN PLUS para realizar as simulações com base nos resultados obtidos experimentalmente. Também foi realizado uma modelagem cinética da transesterificação do óleo de algodão em rota etílica a fim de se obter parâmetros da reação para serem inseridos no simulador. Em seguida, foi comparada a viabilidade da rota etílica com a metílica via simulação e sugerido um processo de extração com o próprio glicerol. Os resultados mostraram que a destilação reativa apresenta melhor desempenho quando comparado a outros processos como, por exemplo, reatores PFR também estudados no trabalho. Por fim, foi sugerido um projeto de uma coluna de destilação reativa, extrativa e absorbtiva para a produção de biodiesel.

Meneguelo e Martins (2015), citam em seu artigo, que a destilação reativa (DR) é um processo intensificador que combina a destilação com reação química, citando que Bonifácio (1999), as reações químicas mais apropriadas à DR são as limitadas pelo equilíbrio químico e que ocorrem preferencialmente em fase líquida e com várias vantagens sobre os métodos convencionais. Realizou trabalho de simulação no ASPEN HYSYS® para síntese de ETBE (Éter Etilterc-Butílico) em coluna de 20 estágios, citando que o método do referido software se adequa em simulações para comportamento não ideal de duas fases líquidas distintas e em destilação reativa, sendo um bom ponto de partida.

Zimmerman et al. (2018), estudou a catálise ácida através de borbulhamento do ozônio em coluna de destilação reativa, utilizando óleo de fritura e metanol. Os resultados de CG (cromatografia gasosa) mostraram que todos os ácidos graxos livres saturados (incluindo os ácidos palmítico, esteárico e mirístico) foram convertidos em ésteres metílicos em 20 h a temperatura média de 60°C. A conversão em metil éster de ácido oleico é de 91,16% após 32 horas de ozonólise na coluna reativa mantendo a 60°C. Chegou-se a conclusão de que

o teor de ácidos graxos livres em óleo de cozinha é inferior à 1,33%, o que torna adequado para produção de biodiesel por reação de transesterificação. Observou também que este resultado é diferente da norma ASTM D974, em que o percentual de ácido diminui bruscamente em 25% no início da reação, depois seguindo num patamar. Conclui que a ozonólise via destilação reativa pode ser uma técnica viável para produção de biodiesel.

Ramirez (2018), em seu trabalho, executou uma análise termoeconômica do processo de produção convencional do biodiesel e comparou com resultados da técnica de produção por destilação reativa. Para tanto, realizou análises determinando as perdas de exergia e eficiência de cada equipamento dos processos de produção convencional e por destilação reativa por modelagem no ASPEN HYSYS. Aplicou o método de distribuição de cargas permitindo avaliar a eficiência global do processo e, como resultados, a produção de biodiesel por destilação reativa possui uma eficiência global de 36,99%, contra 20,87% no processo convencional, demonstrando a viabilidade da tecnologia migrar para esta nova técnica de transesterificação via catálise homogênea.

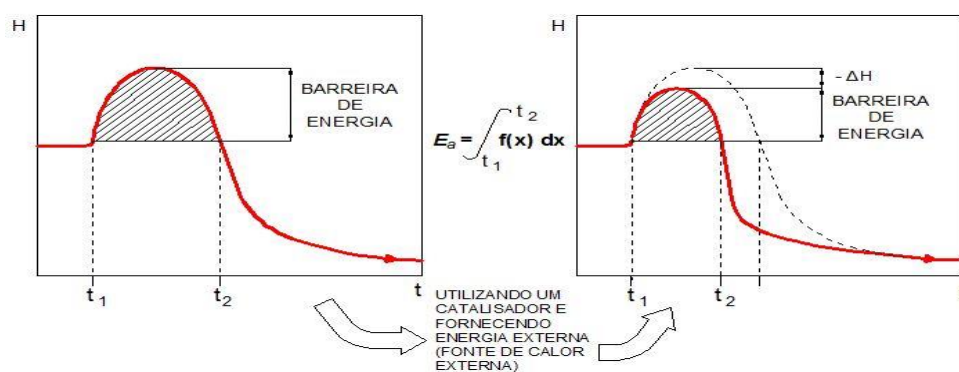
Giwa et al. (2018), citam em seu trabalho que a combinação de reação química com uma coluna de destilação traz muitos benefícios evitando reações colaterais, promove altas conversões e transferência de massa pelo calor de reação, porém a combinação destes dois processos tornou desafiador seu controle. Foi estudado e aplicado o método de controle em cascata utilizando controle proporcional-integral-derivativo (PID) com algoritmo, apresentando ótima resposta quando comparado com o controlador PID convencional. Foi utilizado simulações em malha fechada e comparado os dois métodos, o qual o de cascata minimizou erro absoluto integral (IAE) e erro integral do quadrado (ISE), otimizando assim o controle da coluna.

Gutierrez et al. (2018), registram a importância da destilação reativa como intensificação do processo de hidrotratamento, obtendo um biocombustível a partir do óleo de pinhão manso (*jatropha curcas*) com boas características de fluidez e rendimento térmico. Em seu trabalho, propuseram colunas de destilação termicamente acopladas, obtendo-se bons resultados demonstrando a viabilidade deste processo.

2.6 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de transesterificação é composto por reações consecutivas e reversíveis, com os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos sendo formados como intermediários, até a conversão nos ésteres monoalquílicos, porém, a reação vai diminuindo no sentido de formação dos produtos devido a formação e separação do glicerol que é imiscível nos ésteres de alquila formados, levando a um sistema de duas fases, dificultando a transferência de massa. É necessário então diminuir a barreira de energia, ou seja, a energia de ativação E_a , adicionando um catalisador e aumentando a temperatura, reduzindo a E_a , conforme Figura 7:

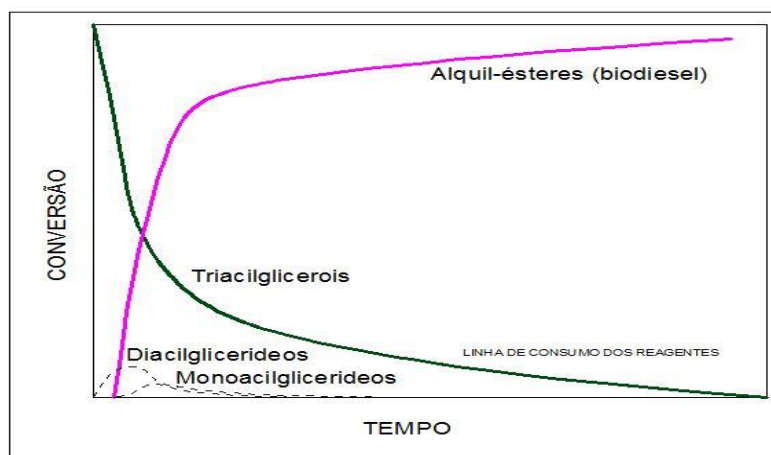
Figura 7 – Gráfico ilustrando genericamente a diminuição da energia de ativação.



Fonte: o Autor (2018)

Na Figura 8, mostra o gráfico de conversão versus tempo de reação de transesterificação, onde descreve este comportamento levando em consideração os intermediários e o glicerol formado. Interpretando o comportamento cinético observa-se que no início da reação é verificado um retardo na formação de ésteres, e isso é justificado pela baixa miscibilidade do álcool no óleo. Inicialmente, a reação é controlada pela transferência de massa seguida de uma região controlada pela cinética, onde a temperatura influencia diretamente, como comprovado em estudos realizados por vários pesquisadores (NOUREDDINI e ZHU, 1997; NARVAEZ, SANCHEZ e GODOY-SILVA, 2009; BIBALAN e SADRAMELI, 2012).

Figura 8 – Gráfico qualitativo de conversão em uma reação de transesterificação.



Fonte: GERPEN e KNOTHE (2010)

Interpretando o comportamento cinético observa-se que no início da reação é verificado um retardo na formação de ésteres, e isso é justificado pela baixa miscibilidade do álcool no óleo. Inicialmente, a reação é controlada pela transferência de massa seguida de uma região controlada pela cinética, onde a temperatura influencia diretamente, como comprovado em estudos realizados por vários pesquisadores (NOUREDDINI e ZHU, 1997; NARVAEZ, SANCHEZ e GODOY-SILVA, 2009; BIBALAN e SADRAMELI, 2012).

Em sua maioria, as reações químicas ocorrem produzindo variações de energia e se manifestando em variações de calor, caracterizando-se em *reações endotérmicas ou exotérmicas* (SOUZA, 2011). As *entalpias de reação* (ΔH_R), $\Delta H_R = \Delta H_F + \Delta H_I$, com ΔH_F = Quantidade de calor após a transformação das espécies e ΔH_I = Quantidade de calor inicial, podem ser identificadas como *entalpia do(s) produto(s)* (ΔH_F) e *entalpia do(s) reagente(s)* (ΔH_I).

A reação de transesterificação com metanol, é ligeiramente exotérmica ($\Delta H^\circ = - 2,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (FABIANO, et al, 2007), ocasionando uma pequena diminuição na constante de equilíbrio com o aumento da temperatura Yu et al (2004), obteve experimentalmente $\Delta H^\circ = - 5,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para esterificação do ácido acético com metanol (SOUZA et al, 2011).

Por ser a transesterificação uma reação reversível de equilíbrio, vários autores, dentre eles (SCHUCHARDT et al, 1998; KARMEE e CHADHA, 2005, e MELO et al, 2007), identificaram fatores limitantes para que ocorra altas conversões, como:

- O álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) a ser utilizado na reação.
- O tipo de catalisador, se uma base forte ou ácido forte.
- A transferência de massa (difusão da mistura reacional)
- A razão molar entre álcool-óleo.
- A temperatura.
- A quantidade de catalisador utilizado.
- O tempo de reação.
- O índice de acidez do óleo.

Um dos primeiros trabalhos sobre a modelagem cinética da reação de transesterificação foi realizado por Freedman, Butterfield e Pryde (1986). Os autores investigaram a transesterificação do óleo de soja utilizando butanol e metanol, com proporções molares de álcool para óleo de 30:1 e 6:1, a temperaturas variando entre 20°C e 60°C.

Gonzalez (2009) obteve experimentalmente em seu trabalho de obtenção de biodiesel de óleo de côco, rico em ácido láurico e mirístico as constantes K_o variando de 0,046 a 0,09 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e energia de ativação $E_a = 7.596,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nataly (2008) obteve o biodiesel a partir do óleo bruto de babaçu pelas vias metílica e etílica, utilizando a metodologia proposta por Knothe (2000) e Gelbard et al (2005). O método adotado para obtenção do biodiesel de babaçu foi a transesterificação alcalina na razão molar óleo:álcool de 1:6, utilizando 1,0 % em massa do catalisador KOH. A reação ocorreu com metanol (mexido de potássio) 30 min. contra 40 min. com etanol (etóxido de potássio), com conversão de 92% em ésteres, demonstrando assim a maior reatividade do metanol.

A autora ainda em seu trabalho de estabilidade oxidativa do biodiesel, a partir dos experimentos e caracterizações realizadas, do biodiesel metílico de babaçu (BMB) sendo um pouco maior que o biodiesel etílico de babaçu (BEB), com temperaturas de oxidação de 170°C para o BEB e de 180°C para BMB. Conclui em seu trabalho que o biodiesel de babaçu comparado com o biodiesel de soja, onde este apresentou temperaturas de oxidação de 146°C para os ésteres metílicos e de 152°C para os ésteres etílicos, segundo estudos de armazenamento realizados por Candeia (2008), possui maior estabilidade oxidativa, concluindo que o biodiesel de babaçu e, em especial o BMB, possui alta estabilidade devido a presença de ácidos graxos saturados presente no óleo

“in natura”, permanecendo este arranjo molecular em seus ésteres, principalmente no laurato de metila que é o éster predominante.

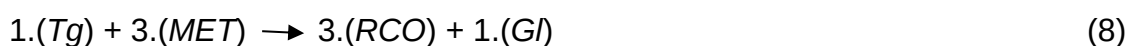
Souza (2011) concluiu que as melhores condições para transesterificação do óleo de algodão em torre piloto de destilação reativa com recheio e 6 estágios teóricos, foi: razão de refluxo total (100%), relação molar de 6/1 e temperatura média de 75°C. Estes valores foram usados no trabalho para validar a simulação. Foi possível obter um perfil de conversão em éster ao longo da coluna variando de 7,5% logo no início do processo, chegando a 60,1% no final (base da coluna) por onde os produtos foram retirados. Os resultados experimentais foram comparados com os resultados simulados onde se obteve um R2 de 0,9874 validando assim a simulação. O autor apresenta na Tabela 5 o comparativo usando metanol e etanol na relação molar de 6:1 e razão de refluxo de 100%.

Tabela 5 – Resultados da conversão utilizando metanol e etanol.

RAZÃO DE REFLUXO	RELAÇÃO MOLAR	RESULTADO EM ÉSTER METÍLICO	RESULTADO EM ÉSTER ETÍLICO
100	6:1	98,6 %	41,8 %

Fonte: SOUZA, (2011):

Melo (2007) estudou a cinética comparando com resultados da literatura, chegando a conclusão que trabalhando com excesso de álcool na razão molar de 6:1, cada etapa da reação é irreversível, adotando de primeira ordem. Observou que os diglicerídeos e os monoglicerídeos foram formados já no início da reação e consumidos de forma rápida, concluindo que a primeira reação é limitante no processo de conversão. O processo foi assim representado:



Chegando as seguintes equações e modelo em reator de batelada:

$$\frac{dC_m}{dt} = -k_1 \times CTg \times CA \quad (9)$$

$$CA = CA_0 - 3(C_{TG0} - C_{TG}) \quad (10)$$

Em que, k_1 = constante cinética da reação para óleo de algodão, C_{TG} = concentração de triglicerídeos, CA = concentração de álcool (metanol), CA = concentração do óleo ao longo da reação e CA_0 = concentração inicial do óleo.

A influência da temperatura segundo ARRHENIUS, expressa por $k = k_0.e^{E_a/RT}$ foi aplicada por Melo (2007) que calculou o fator de frequência k_0 a partir do coeficiente linear, e a energia de ativação E_a através do coeficiente angular, obtendo $k_0 = 0,332 \times 10^4 \text{ dm.mol}^{-1}.\text{min.}$ e $E_a = 29,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Estes resultados estão próximos aos obtidos por Stamenković et al (2007) que realizou testes com óleo de girassol variando a temperatura entre 10°C a 30°C; Nouredini e Zhu (1997) estudando as reações com óleo de soja com NaOH a 0,2 % e relação metanol/óleo 6:1, nas temperaturas de 30°C a 70°C e D. Darnoko e Munir (2000) estudaram a cinética de óleo de palma com temperatura variando entre 50°C e 65°C, utilizando KOH a 1% com relação metanol/óleo de 6:1. Todos estes modelos foram considerados de segunda ordem.

2.6.1 – Modelos de torres (TDR) para transesterificação de óleo vegetal

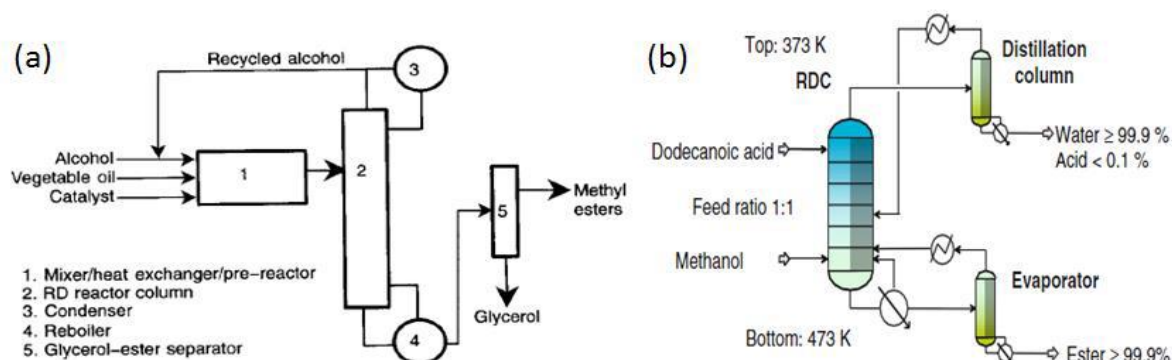
Antes de abordar o modelo matemático para reação de transesterificação em torre, apresenta-se para escolha do projeto, algumas configurações de torre como:

- Com relação a *configuração interna* (pratos com borbulhadores ou de recheio tipo randômico).
- Com relação a *configuração da alimentação* dos reagentes na torre, conforme citado por Souza et al (2015). Neste caso, a alimentação dos reagentes pode ser concorrente num único estágio de alimentação ou em contracorrente, com a alimentação do reagente mais volátil pela base da torre e o menos volátil pelo topo, somado à corrente de refluxo.

He et al. (2006) trabalharam com o conceito de alimentação no mesmo estágio. Foram realizados experimentos em laboratório (Figura 8-a) utilizando óleo de canola e metanol, operando-se com uma relação molar no processo de 4/1 (álcool/óleo), obtendo-se uma conversão de cerca de 95% em éster e um tempo de residência de apenas 3 min.

Kiss et al. (2007) trabalharam com a configuração a que chamaram de correntes cruzadas (contracorrente), onde o reagente mais volátil é alimentado pela base e o menos volátil pelo topo da torre. Neste caso, foram obtidos altos índices de conversão bem acima do que foi conseguido por He et al. (2006) conforme mostra a Figura 9-b, em que se trabalhou com ácido láurico (ácido dodecanoico) e metanol.

Figura 9 - Vistas esquemáticas dos experimentos com DTR para produção de biodiesel por HE et al. (2006) (a) e por KISS et al. (2007) (b).



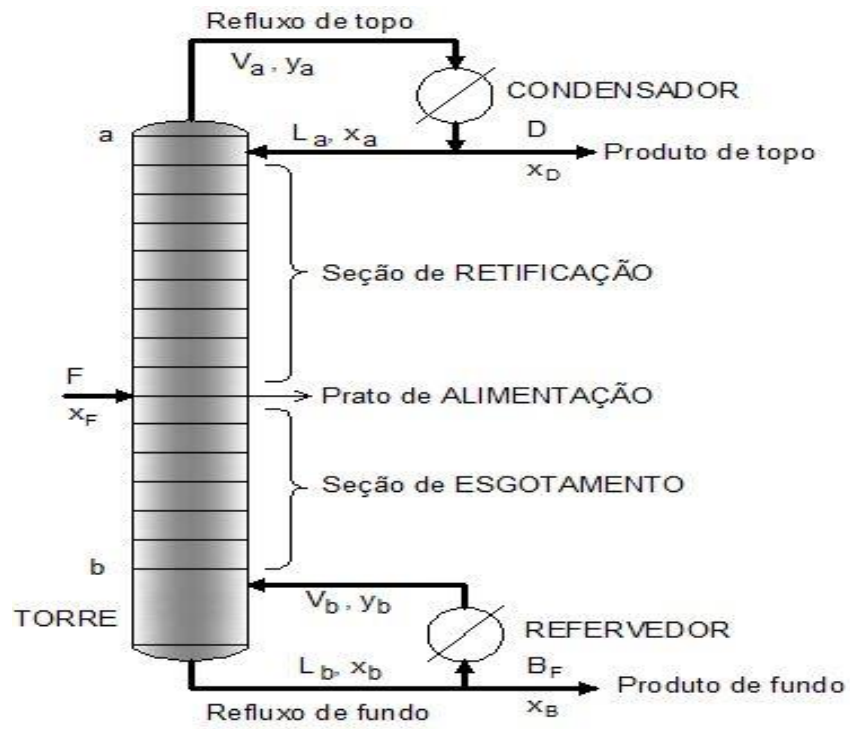
Fonte: SOUZA, (2015)

2.6.2 – Destilação reativa

A destilação reativa advém e é processada numa torre convencional de fracionamento, representada na Figura 10, que mostra esquematicamente um sistema de destilação não reativa com retificação e seus fluxos de corrente de líquido e vapor e suas frações. Mostra também a linha de entrada (prato de alimentação) onde delimita duas zonas: acima desta está a Seção de Retificação e abaixo a Seção de Esgotamento.

Vale lembrar que numa torre de destilação reativa, a reação processa-se na seção de retificação quando a alimentação do álcool na fase vapor for em prato intermediário, cabendo à zona de esgotamento a complementação da reação de possíveis correntes não reagidas além de equilibrar termodinamicamente e hidraulicamente a torre. Em torres cuja alimentação é no último prato inferior, (tipicamente quando se utiliza torre com recheio), toda a coluna será uma seção de retificação. Observa-se também a numeração dos pratos que se inicia pelo topo e segue até o último prato situado no fundo, genericamente nomeado na Figura 10 de a e b.

Figura 10 – Vista esquemática de destilação não reativa com retificação.



Fonte o Autor (2018)

3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho está baseada nos conceitos fenomenológicos da destilação e de reatores químicos tipo tanque de mistura perfeita agitado, fazendo-se uso dos conceitos fundamentados de equilíbrio de fases, balanços de massa em reatores de mistura com destilação simultânea com pré-dimensionamento de uma torre de destilação pelo método gráfico de McCABE-THIELE e verificado por simulações no ASPEN PLUS®. Um comparativo entre a demanda de energia avaliada pelo método tradicional de produção de biodiesel em reator tipo tanque agitado e em torre de destilação reativa está desenvolvido.

O presente procedimento toma como base um trabalho precedente sobre destilação reativa, que adotou um arranjo na alimentação dos reagentes (SOUZA et al., 2015), em que a alimentação dos reagentes pode ser concorrente em um único estágio, ou em contracorrente, com a alimentação do reagente mais volátil pela base da torre e o menos volátil pelo topo, somado à corrente de refluxo.

Para o presente trabalho, tomando-se como base de pré-cálculo o método gráfico, adotou-se alimentação do componente volátil (álcool) em prato (estágio) intermediário em semelhança ao resultado obtido num dimensionamento de uma torre tradicional de separação.

3.1 CÁLCULO E PROJETO DA TDR

Para o desenvolvimento do processo contínuo de transesterificação do óleo vegetal e separação do álcool residual dos produtos biodiesel e glicerol foi adotado a metodologia a seguir detalhada, incluindo o projeto e o cálculo da operação.

Projeta-se o conjunto de reatores em série em uma coluna vertical composta de pratos com borbulhadores, por analogia com uma coluna de destilação. A coluna está projetada segundo as seguintes configurações:

- Na coluna combinam-se separação com reação num só equipamento, significando que cada estágio corresponde a um reator de mistura, que no conjunto de vários formam arranjo em série;
- Em cada *estágio de reação* ocorre conversão até, teoricamente, se completarem as transformações das espécies, previstas para o último estágio inferior, último prato na base da coluna;
- Cada estágio da coluna será considerado um reator de mistura perfeita tipo CSTR (Constant Stirred Tank Reactor);
- Cada estágio não possui misturador mecânico, considerando neste caso um modelo idealizado de mistura quase perfeita no estágio, promovido pelo fluxo de vapor ascendente de um dos reagentes (álcool) borbulhando na lâmina de líquido (óleo mais excesso de álcool) do estágio (N_{RE} elevado).

Na Figura 20, da seção 4.2, mostra-se a analogia proposta para os dois processos, com destaque para os fluxos de correntes de líquido e vapor.

3.1.1 – Cálculo via balanços de massa e energia

Para o cálculo da destilação reativa, Menegueto et al (2015) apresenta o modelo matemático que representa este processo, e propõe para representar os estágios de equilíbrio, o uso das equações MESH (equações de balanço de **Massa**; relações de **Equilíbrio**; **Somatórios** das frações molares e balanços entálpicos de energia **H**) com adaptações para inclusão das reações químicas, tomando-se as seguintes considerações:

- Regime permanente;
- As correntes líquidas e de vapor que saem do estágio estão em equilíbrio termodinâmico;
- Admite-se mistura perfeita em cada estágio;
- Reação em fase líquida;
- Queda de pressão constante;
- Fase vapor ideal;
- Fase líquida não ideal;
- Não ocorre reações químicas no refeedor e nem no condensador.
- A entalpia nos estágios é a entalpia do líquido, uma vez que é desprezado o *holdup* do vapor, sua massa no estágio é desconsiderada.

Balanço de massa total no estágio j :

$$\frac{dA_{Cj}}{dt} = V_{j+1} + L_{j+1} + F_j - V_j - L_j + \sum_{m=2}^r \sum_{i=1}^c \tau_{i,m} r_{m,j} V_{Rj} \quad (11)$$

Balanço molar por componente i :

$$\frac{dA_{Cj} x_{ij}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j} + L_{j-1} x_{i,j} + F_j z_{i,j} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} + \sum_{m=2}^r \tau_{i,m} r_{m,j} V_{Rj} \quad (12)$$

Balanço total de energia:

$$\frac{dA_{CHj}}{dt} = V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - V_j H_j^V - L_j H_j^L - U_j \quad (13)$$

Equilíbrio de fases:

$$y_{i,j} = K_j x_{i,j} \quad (14)$$

Equilíbrio químico:

$$K_{j,m} = \prod_{i=1}^n (\alpha_{i,j})^{\tau_i} \quad (15)$$

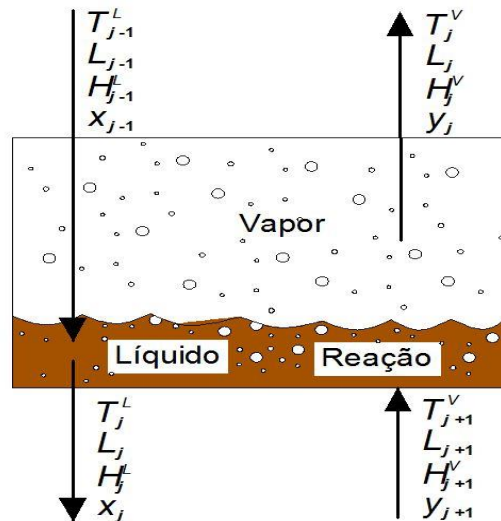
Onde:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{i,j} = 1 \quad \text{e} \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_{i,j} = 1 \quad (17)$$

A Figura 11, representa o equilíbrio termodinâmico entre os pratos da TDR.

Figura 11 - Representação esquemática do equilíbrio termodinâmico entre pratos.



Fonte: adaptado de MENEGUELO, (2018)

Para representar o comportamento da fase vapor, pode-se usar a equação de estado cúbica de PENG-ROBINSON, utilizando as propriedades P-V-T:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha \cdot a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (18)$$

Onde:

$$\alpha(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (19)$$

Sendo: a e b parâmetros da equação relacionados com as forças intermoleculares e volumes das moléculas.

Para representar o comportamento não ideal da fase líquida, utiliza-se o método de modelo de atividade do pacote termodinâmico UNIQUAC (MENEGUELI, 2015). A autora cita também que o método para resolução das equações referentes à DR proposto pelo ASPEN® neste pacote, é o método da continuação dispersa, baseado nas equações que suportam duas fases distintas de líquido, sendo também recomendado para solução de sistemas não ideais e para destilação reativa.

Com relação ao consumo de energia, adiante é mostrado uma tabela, que mostra qualitativamente a demanda de energia para o processo de reação em reatores convencionais e em uma torre de destilação reativa, ue devido a peculiaridade fluidodinâmica de cada processo, revela de forma clara e intuitiva, que a demanda de energia externa é muito maior no reator de mistura que na TDR.

É possível detalhar esta observação comparando qualitativamente as demandas de energia para cada tipo de processo, conforme mostra a Tabela 6, lembrando que não está sendo considerado as demandas térmicas dos aquecedores e reboilers.

Tabela 6– Comparativo das demandas de energia na reação de transesterificação em reatores de mistura (CSTR) e torre de destilação reativa

REATOR DE MISTURA	DESTILAÇÃO REATIVA
- Necessita de aquecimento para melhorar a cinética da reação. - O aquecimento é por fonte externa, por meio de vapor saturado, ou outro fluido de aquecimento. - O fluido de menor volatilidade (óleo vegetal), pode entrar na reação pré-aquecido, diminuindo a fonte de calor externo (através de vapor saturado ou outro fluido de aquecimento). - O reator de mistura necessita de agitação mecânica, demandando mais energia de fontes externa para alimentar o motor.	- Necessita de aquecimento para Melhorar a cinética da reação. - O aquecimento é interno a partir do vapor de um dos reagentes - O fluido de menor volatilidade (óleo vegetal), pode entrar no topo da torre sem aquecimento (frio) estabilizando a temperatura (regime estacionário), nos estágios logo abaixo, desde que a mesma possua um eficiente isolamento térmico. - Na destilação reativa, não necessita de energia externa para promover a agitação da mistura.

Fonte: o Autor (2018)

3.1.2 – Simulações via software ASPEN PLUS®

A metodologia utilizada, após o pré-dimensionamento do nº de pratos pelo método McCabe-THIELE e modelagem das concentrações por estágio via balanços de massa, é completada com o simulador ASPEN PLUS® utilizando o modelo de atividade com o pacote termodinâmico UNIQUAC, e posterior comparação dos resultados.

Na engenharia química moderna, é corrente o uso de técnicas de modelagem para concepção e otimização de processos químicos, principalmente em ambiente computacional baseado em Processos de Modelagem Auxiliada (PMA). Segundo SOUZA (2015), na realização dos estudos de simulação, a maioria dos processos utiliza modelos termodinâmicos oferecidos em *software* como ASPEN PLUS®, ASPEN DYNAMICS ou HYSYS para gerar soluções ao processo. O autor ainda cita que os modelos termodinâmicos na forma de pacotes, podem ser assim classificados:

- **Equações de Estado:** *GCEOS, Lee-Kesler Plockler, Peng-Robinson, PRSV, SRK, Sour PR, Sour SRK, Zudkevitch.*
- **Modelos de Atividade** (líquidos): *Chien Null, Extended NRTL, General NRTL, Margules, NRTL, UNIQUAC, van Laar, Wilson.*
- **Modelos Seader e Grayson** (hidrocarbonetos): *Chao Seader, Grayson Streed.*
- **Modelos de Pressão de Vapor:** *Antoine, Braun K10, Esso Tabular*
- **Miscelânea** (outros modelos): *Amine PKG, ASME Steam, NBS Steam, MBWR.*

A escolha do pacote UNIQUAC foi o que mais se adequou ao presente trabalho, pelo fato que o modelo de atividade é aplicado para sistemas líquido-líquido altamente polares ou sistemas pouco polares, que é o caso da mistura óleo vegetal (apolar) e metanol (polar), considerando ainda que a reação de transesterificação ocorre quase que na sua totalidade na fase líquido-líquido e um pouco de líquido-vapor, caracterizando um ELLV. Especificamente o pacote UNIQUAC (Universal QuasiChemical) é um modelo modificado do UNIFAC sendo este aplicado para equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio sólido-líquido, coeficientes de atividade à diluição infinita, e para dados de entalpia numa ampla faixa de temperatura (SOUZA, 2015). O pacote UNIQUAC acrescenta em suas equações o termo *entropia* além da entalpia e utiliza a mecânica estatística e a teoria de Guggenheim para representar a estrutura líquida. Um conjunto de equações é capaz de representar os equilíbrios de fases líquido-líquido, líquido-vapor e vapor-líquido-líquido com um rigor comparável ao modelo NRTL (uma extensão da equação de Wilson), mas necessitando de menos parâmetros (E. C. COSTA, et al 2014), (ver Anexo III).

Uma forma prática de pré-seleção de qual pacote utilizar, no Anexo IV é mostrado na Tabela 14, critérios de escolha do pacote termodinâmico em função do tipo de aplicação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados resultados de projeto e de cálculo da operação de produção de biodiesel em uma unidade piloto para obtenção dos ésteres metílicos do óleo de babaçu. Propõe-se a utilização de uma coluna vertical de pratos borbulhadores, nos quais se operam simultaneamente à transesterificação, o equilíbrio das fases e as suas separações. Assume-se que os pratos são reatores de mistura, arranjados em série como estágios de reação em uma coluna típica de destilação. Os estágios são caracterizados como misturadores, para os quais os efeitos de borbulhamento contribuem, garantindo transferência de massa e intensificação do contato óleo – álcool.

A sequência de elaboração dos cálculos e apresentação dos resultados se coloca da seguinte maneira:

- realização de cálculo e projeto da coluna de pratos com borbulhadores; estabelecimento da hidrodinâmica dos borbulhadores;
- aplicação e cálculo da coluna de destilação (não reativa) para a separação ácido láurico-metanol, servindo de forma preliminar ao cálculo do número de pratos a ser adotado na destilação com reação;
- aplicação e cálculo da coluna de destilação reativa para a transesterificação do óleo de babaçu; projeto da coluna.

4.1 CÁLCULO E PROJETO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO COM PRATOS BORBULHADORES

A operação da coluna de destilação reativa prevista para conduzir a produção contínua de biodiesel está desenvolvida através do projeto que toma como base um estágio de separação praticado na destilação, extrapolado para reação e separação simultâneas. A base de conhecimento do sistema refere-se à coluna de destilação, cuja operação consiste na interação e separação de dois constituintes de uma mistura líquida, e segundo, a mudança de fase líquido-vapor. Esta base sendo estabelecida nos processos de separação, será ampliada para destilação reativa.

4.1.1 - Parâmetros construtivos de projeto e variáveis de operação para estágio da unidade piloto de reação com separação

Os principais parâmetros do sistema estágio simples em operação com reação e separação são os seguintes:

- **vazão de operação na coluna:** considera a soma das vazões dos reagentes (óleo vegetal e álcool), e define a capacidade de processamento da unidade. No caso particular da TDR que opera com reação e separação (Figura 21), a corrente total de alimentação (F) é dada pela soma da corrente de óleo (F_o), corrente de álcool (F_A), repartida entre a corrente de alimentação de álcool na forma de vapor no prato de alimentação e a corrente líquida da solução de catalisador entrando pelo topo da torre), então:

$$F = F_o + F_A + M_E \quad (20)$$

$$F = 384 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$$

- **relação diâmetro-altura do estágio:** Esta relação define o volume total do estágio, composto pelo volume da lâmina de líquido mais o volume de expansão da fase vapor. Neste projeto adota-se a relação diâmetro-altura de 1:0,667, ou seja:

Diâmetro interno: 90 mm (9 cm)

Altura: 60 mm (6 cm)

Material: vidro borossilicato de # 5 mm (ver Anexo 1)

- **quantidade de borbulhadores:** tomado em função do diâmetro interno do estágio, os borbulhadores tipo campânula serão em número de 3/estágio.

- **dimensões e características construtivas dos borbulhadores:** forma cilíndrica e com 15 furos, de diâmetro de 1,56 mm, igualmente distribuídos radialmente, situados na parte lateral inferior (ver foto Anexo 1), **demais** dimensões:

Diâmetro externo/interno = 22/17 mm

Altura total = 30 mm

Altura da base ao centro dos furos = 6 mm

Material = alumínio

- **dimensões dos tubos vertedouros:** assumindo a função drenagem da corrente líquida do prato situado acima, e sob os seguintes detalhes:

- Posição de montagem: vertical
- Distância da superfície do prato ao topo do tubo: 20 mm
- Distância da superfície do prato inferior ao tubo: 5 mm
- Diâmetro interno do tubo: 10 mm
- Material do tubo: aço inox AISI 304
- Quantidade: 2/estágio (um entra líquido, outro sai líquido)

A distância da superfície do prato ao topo de tubo define a altura da lâmina de líquido, que é de 20 mm, é fundamental para o cálculo do volume de líquido no estágio.

- **características do prato:** construído em *nylon 66* usinado provido de juntas tipo anel *o'ring* em *viton* para vedação do corpo do estágio de vidro, possuindo saída lateral para instalação de termopares ou válvulas para tomadas de amostras.

- **volume da lâmina de líquido:** cálculo da lâmina de líquido no prato segundo a formulação:

$$V_L = (A_E).h = 100,1 \text{ cm}^3 \quad (21)$$

$$A_E = A_{INT} - (A_V) + 3.A_{VP} = 50,05 \text{ cm}^2 \quad (22)$$

Sendo:

V_L = volume da lâmina de líquido

A_E = área útil do estágio

A_{INT} = área interna do estágio

A_V = área externa do tubo vertedouro

A_{VP} = área externa do tubo de vapor

h = altura da lâmina = 2,0 cm

- **tempo de residência:** tempo em que a corrente líquida fica retida no prato, é dado por:

$$T = \frac{V_L}{Q} = \frac{100 \text{ cm}^3}{384 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}} = 0,26 \text{ min.} \quad (23)$$

Sendo, V_L o volume do líquido retido e Q a vazão da corrente líquida.

- **velocidades de escoamento**: estimadas em função das vazões das fases líquidas e vapor. Para a fase líquida no estágio e por este possuir pequena altura h , pode se desprezar a variável (g) , então a velocidade pode advir da equação da continuidade da mecânica dos fluidos:

$$Q = V \cdot A = V = Q/A = 5,58 \text{ cm.s}^{-1} \text{ (no tubo vertedouro)} \quad (24)$$

Em que, Q é a vazão volumétrica, V a velocidade do fluido e A a área de escoamento.

4.1.2 - Fluidodinâmica dos sistemas de borbulhamento caracterizados como reatores de mistura

Nesta seção, procurou-se estabelecer uma fluidodinâmica num estágio de reação genérico formado por borbulhadores, tentativa esta de se estabelecer um modelo aproximado face à complexidade do processo em função da variação de densidade e viscosidade da mistura líquida nos estágios de reação. Este comportamento é devido à formação dos produtos e tendência de precipitação de glicerol que vai se formando e aumentando em cada estágio no sentido descendente da coluna, variando, por conseguinte os parâmetros de densidade e viscosidade da mistura influenciando no seu escoamento. O modelo fluidodinâmico proposto refere-se a um estágio genérico na zona de reação da coluna.

No sentido de indicar que os pratos sejam reatores de mistura, se caracteriza de forma quantitativa a fluidodinâmica do sistema de contato entre o líquido descendente e o vapor ascendente em borbulhamento. O álcool em bolhas faz contato com o óleo, parte se condensa e esta fase se dispersa em gotas no óleo.

Para a fase vapor que deve escoar nos tubos que alimentam os borbulhadores, a velocidade de borbulhamento do álcool no óleo (velocidade terminal) será calculada aplicando a equação da velocidade terminal de bolha de gás/vapor em líquido, proposta por Melo (2007):

$$v_t = \sqrt{(8g / 6^{2/3} \cdot \pi^{1/3} C_d) \cdot V_b^{1/6} \cdot c \cdot T_a^d} \quad (25)$$

Os valores das variáveis estão assim especificados:

$$g = 908 \text{ cm.s}^{-2}$$

$$D = 1,04 \text{ cm}$$

$$V = 5,58 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$\rho = 0,901 \text{ gr.cm}^{-3}$$

$$\mu = 0,31 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ (líquido)}$$

$$V_b = 4.\pi.r^3/3 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$T^a = Re_t.M^{0,23} = 8,44$$

$$M = g.\mu/\rho.\sigma^3 = 4,95 \times 10^{-2}$$

$$\sigma = 6,310 \times 10^3 \text{ N.cm}^{-1}$$

$$c = 1, \text{ quando } T_a \leq 2,11 \text{ (bolha esférica), se } d = 0$$

C_d e Re estimado pelas correlações, a seguir são aplicadas,

$$C_d = 24.(1+0,173.Re^{0,657}).Re+0,413/(1+16,3.Re^{1,09}) = 2,4$$

$$Re = (D.V.\rho)/\mu = 16,86 \quad (26)$$

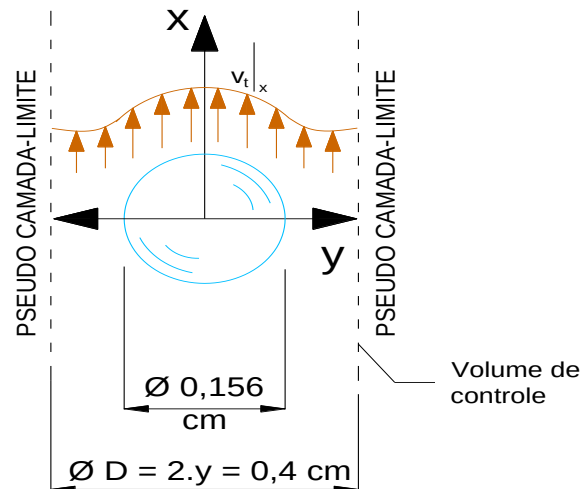
A velocidade de borbulhamento resulta:

$$v_t = \sqrt{(8g / 6^{2/3} . \pi^{1/3} C_d) . V_b^{1/6} . c . T_a^d} = 1.263 \text{ cm.s}^{-1}$$

De posse da velocidade terminal, verifica-se o regime de escoamento na lâmina de líquido, aplicando-se o cálculo do novo número de Reynolds, o qual é recalculado referido ao escoamento no tubo vertedouro na vizinhança da bolha. Para tanto, são levadas em conta as seguintes considerações referentes ao modelo representado na Figura 12:

- o volume de controle é um tubo hipotético de diâmetro 0,4 cm, possuindo uma pseudo camada-limite de raio $R = 0,2 \text{ cm}$ na direção y , onde a velocidade de ascensão da bolha imprime uma velocidade terminal no líquido na direção x . Este modelo retrata um escoamento fechado, importante para interpretação do número de Reynolds resultante.

Figura 12 – Perfil de escoamento do líquido promovido pela bolha na lâmina de líquido no estágio de reação.



Fonte: o Autor (2018)

Foi verificado o perfil de velocidade do fluido promovido pela ascensão da bolha, segundo BIRD et al (2002), sendo este perfil parabólico, de acordo com a seguinte equação:

$$V_x = \left(\mu g - \frac{dP}{dx}\right).r^2 + C_1 \ln r + C_2 \quad (27)$$

Na qual,

V_x = Velocidade do fluido promovido pela ascensão da bolha de álcool

μ = Viscosidade cinemática

r = raio do tubo hipotético

C_1 e C_2 = Constantes da 1ª integração e 2ª integração

Esta equação é válida para as condições de contorno CC_1 em $r = 0$ com V_x máxima e CC_2 em $r = R$ com V_x próximo a zero.

O novo número de Reynolds nestas condições é calculado substituindo os valores na Equação 26, obtendo-se $Re = 3.817,68$. Como o número total de bolhas distribuídas no prato é alto ($45.s^{-1}$ numa área de $58,35 \text{ cm}^2$) e o número de Reynolds mostrou valor para um escoamento turbulento (acima de 2.300), conclui-se que este regime turbulento é suficiente para a transferência de massa além dos choques entre bolhas causados pelo grande número e pela alta velocidade terminal de cada uma de $12,63 \text{ m.s}^{-1}$ (após conversão das unidades) na direção radial do prato.

O escoamento previsto das bolhas de vapor de metanol é na horizontal (logo após ao sair dos furos redondos do borbulhador), descrevendo uma trajetória ascendente e chocando-se com outras bolhas gerados no borbulhador vizinho, promovendo a turbulência e cisalhamento do líquido e consequentemente a transferência de massa.

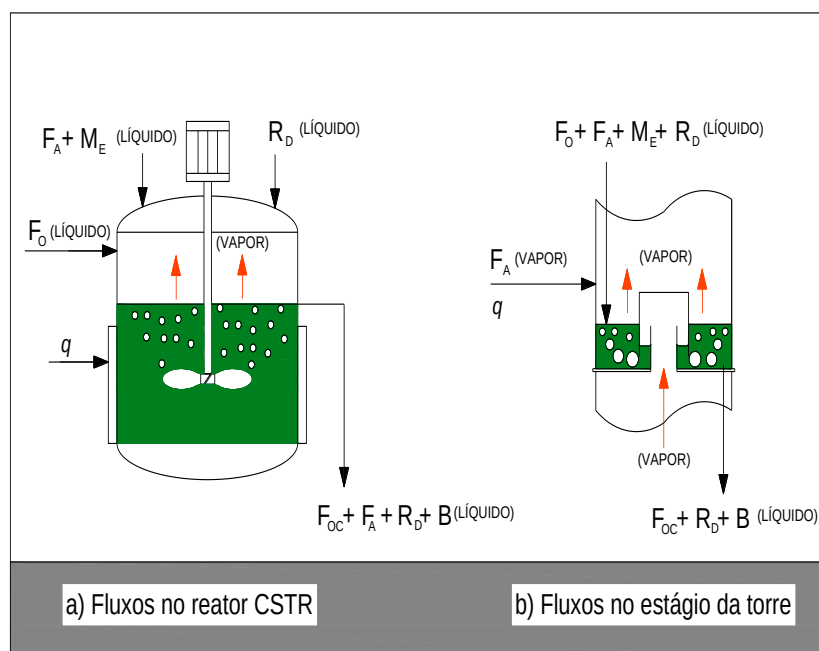
A partir da fluidodinâmica avaliada, o estabelecimento das vazões de alimentação na fase líquida e na fase vapor, foram assim estabelecidas em função de:

- disponibilidade dos componentes já existentes da torre (gomos, borbulhadores, bombas, peças dos trocadores de calor multitubulares e alguns acessórios).
- ajustando ao material disponível, as vazões molares dos líquidos (óleo = $222 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$; álcool = $162 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ na partida e entrando em regime com $122 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, com *holdup* de $40 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$).
- vazão volumétrica molar de vapor de álcool após ser vaporizado no aquecedor de $122 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1} \times 0,792 = 96,62 \text{ gr. min}^{-1}$ após a operação entrar em regime.
- pressão de entrada do vapor saturado de metanol que é igual à sua pressão de vapor à 75°C é de 1,49 atm, com queda de pressão por estágio de $9,47 \times 10^{-7} \text{ atm}$ até o prato de topo nº 1, de acordo com a equação $\Delta P = 9,81 \times 10^{-3} \cdot h_T \cdot \rho_L$ (em Pa) segundo TOWLER (2008).

4.2 SISTEMA DE TRANSESTERIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO

O sistema foi concebido com base em uma analogia entre um reator de mistura e um sistema em estágios na coluna de reação e separação (Figura 13). Para tanto tem-se que: F_O é a corrente de alimentação de óleo; F_A corrente de álcool (metanol); M_E é a corrente da solução de metóxido (Na ou K); R_D o refluxo do excesso de álcool para minimizar a ação reversível da reação; F_{OC} a corrente de óleo vegetal convertido; B a fase pesada do sub-produto (glicerol), e finalmente q é a contribuição térmica para que a reação ocorra.

Figura 13– Analogia dos fluxos num reator de mistura e num estágio de reação da coluna reativa.



Fonte: o Autor (2018)

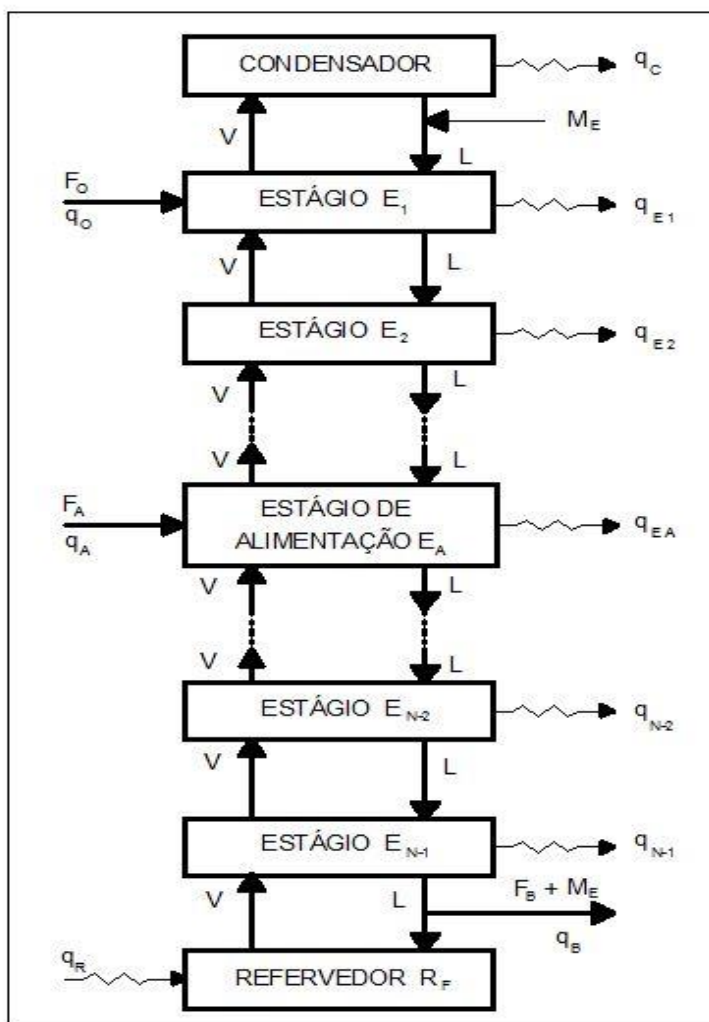
A contribuição térmica (q) no reator de mistura (Figura 13a) é utilizada para ativar o processo de reação, dá-se no aquecimento da camisa do reator através de vapor saturado (ou óleo térmico, por exemplo). Para o estágio de reação da coluna (Figura 13b), a contribuição térmica (q) vem com o metanol na temperatura de ponto de orvalho, como vapor saturado. Observar que em ambas as situações, ocorre refluxo devido ao excesso de metanol utilizado na reação.

Salienta-se também a transferência de massa na TDR através do borbulhamento do vapor de metanol, consumir muito menos energia que o reator de mistura, onde como já mostrado, grandes consumos de energia mecânica são necessários a medida que vai se formando a fase mais densa (glicerol) por estar a mistura líquida confinada num mesmo ambiente, ao contrário do estágio de reação que a medida que a fase pesada vai se formando, é separada estágio a estágio no sentido descendente.

Na coluna de destilação reativa, de acordo com o esquema mostrado na Figura 14, as correntes são fracionadas onde a corrente de álcool no estágio de alimentação está em forma de vapor saturado, somando-se à corrente de topo

da torre da solução de metóxido, adicionada à corrente de refluxo, ambas em fase líquida.

Figura 14 - Esquema da coluna de transesterificação e separação com fluxos de massa e energia.



Fonte: o Autor (2018)

Após a reação de transesterificação, há necessidade de separação gravimétrica dos produtos formados (ésteres e glicerol) onde a fase leve são os ésteres e a pesada o glicerol, que se acumula no fundo.

Os aspectos fenomenológicos hidrodinâmicos e de interação dos fluidos do processo em operação na coluna, são assim detalhados:

- A lâmina de líquido no estágio deve ocorrer com pequena espessura, facilitando a difusão do vapor de álcool ascendente, onde parte deste álcool se incorpora ao óleo em gotas dispersas, misturando-se também com a fração do excesso

de álcool refluxado e que vem junto com a corrente líquida de óleo, promovendo a reação;

- É assumido que o álcool disperso no óleo em forma de gotas, está em equilíbrio com o álcool na fase vapor que ascende no prato;
- Na fase líquida, os triglicerídeos do óleo se transferem para as gotas de álcool dispersas, e dentro delas reagem, formando as fases biodiesel e glicerina;
- O borbulhamento eficiente admite que toda massa de lâmina de líquido esteja agitada, permitindo contato eficiente álcool-óleo através de efeito de transferência do óleo para o álcool;
- O controle do suprimento do álcool como vapor, evita uma maior formação de produtos intermediários;
- Considerando a cinética da reação na direção do equilíbrio, a separação simultânea do glicerol, desloca o referido equilíbrio, favorecendo a produção dos ésteres;

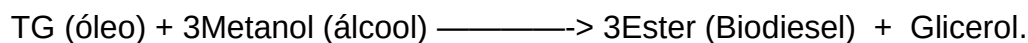
4.2.1 – Modelagem do processo de transesterificação por estágio na TDR

Com o resultado do método McCABE-THIELE no Anexo I, foi determinado no gráfico um total de 14 estágios, sendo 8 de retificação, 1 de alimentação e 5 de esgotamento. Considerando os 8 estágios de retificação como estágios de reação, foi verificado o perfil de concentrações dos reagentes e produtos através da modelagem via balanços de massa.

A modelagem do processo contínuo de transesterificação recorre aos balanços de massa dos componentes (reagentes e produtos) envolvendo o ácido láurico do óleo de babaçu e o metanol, conduzindo ao cálculo dos respectivos perfis de concentração destes componentes ao longo de cada estágio de reação da coluna de destilação reativa. Nesta linha, são postas as seguintes considerações:

- serão considerados 8 estágios ou reatores de mistura;
- cada estágio terá seu respectivo prato borbulhador;
- a operação será em contra-corrente, com óleo alimentado no topo (estágio 1) e o álcool vaporizado no estágio de alimentação em sentido ascendente;
- propõe-se a conversão dos triglicerídeos do óleo em 98% (0,02. C_{TGE});
- razão molar de alimentação óleo-álcool de 1:4;

- usa-se a adição de 1 mol de álcool para dissolução do catalisador (NaOH) e refluxo, e
- a estequiometria da transesterificação:



A partir da estequiometria referida, $\text{TG} + 3\text{A} \longrightarrow 3\text{B} + \text{G}$, tem-se a cinética do processo, assim quantificada na Tabela 7:

Tabela 7 – Relações estequiométricas das concentrações para cada componente.

TG (óleo)	A (álcool)	E (ésteres)	G (glicerol)
$C_{\text{TGi}} = C_{\text{TGi-1}} - X$	$C_{\text{Ai}} = C_{\text{Ai-1}} - X$	$C_{\text{Ei}} = 3X$	$C_{\text{Gi}} = X$

Fonte: o Autor (2018)

Como em cada estágio de reação o percentual de álcool no óleo é quase estequiométrico (4:1) ao contrário de um reator de mistura e torres de recheio, por exemplo, que utiliza grande excesso de álcool (6:1), o sistema é heterogêneo, com parte do álcool disperso no óleo em forma de gotas e parte continuando vaporizado para o estágio superior caracterizando assim a cinética do processo expressa pela reação-velocidades de 2ª ordem, aplicada a cada componente, como:

- Taxa de consumo dos triglicerídeos (-), $r_{\text{TG}} = kC_{\text{TG}}C_{\text{A}}$
- Taxa de consumo do álcool $r_{\text{A}} = 3r_{\text{TG}}$ (-), $r_{\text{A}} = 3kC_{\text{TG}}C_{\text{A}}$
- Taxa de produção do biodiesel $r_{\text{B}} = 3r_{\text{TG}}$ (+), $r_{\text{B}} = 3kC_{\text{TG}}C_{\text{A}}$
- Taxa de produção do glicerol $r_{\text{G}} = r_{\text{TG}}$ (+), $r_{\text{G}} = kC_{\text{TG}}C_{\text{A}}$

Os balanços de massa por componente se apresentam na sequência:

- Para os triglicerídeos (óleo de babaçu)

$$Q.C_{\text{TGn-1}} - Q.C_{\text{TGn}} - V_{\text{R}}.r_{\text{TGn}} = 0 \quad (28)$$

Como $r_{\text{TGn}} = k.C_{\text{TGn}}.C_{\text{An}}$ e $T = V_{\text{R}} / Q$, então a Equação 53 pode ser escrita no seguinte formato:

$$C_{\text{TGn-1}} - C_{\text{TGn}} - T.kC_{\text{TGn}}C_{\text{An}} = 0 \quad (29)$$

Na qual,

C_{TGn-1} = Concentração de triglicerídeos na entrada do estágio

C_{TGn} = Concentração de triglicerídeos na saída do estágio

C_{An} = Concentração de álcool na saída do estágio

$T = \frac{V_R}{Q}$ = Tempo espacial

V_R = Volume da mistura reacional no estágio

r_{TG} = Termo reacional de conversão

k = Constante reacional

Q = Vazão

- Para o álcool (metanol)

$$Q.C_{An-1} - Q.C_{An} - V_R.r_{An} = 0 \quad (30)$$

Como $r_{An} = k.C_{TGn}.C_{An}$ e $T = V_R / Q$, tem-se,

$$C_{An-1} - C_{An} - T.kC_{TGn}C_{An} = 0 \quad (31)$$

Na qual,

C_{An-1} = Concentração de álcool na entrada do estágio

C_{TGn} = Concentração de triglicerídeos na saída do estágio

C_{An} = Concentração de álcool na saída do estágio

- Para os ésteres (biodiesel)

$$C_{Bn-1} - C_{Bn} + 3T.kC_{TGn}C_{An} = 0 \quad (32)$$

Na qual,

$C_{Bn-1} = 0$ para entrada no estágio 1

$C_{Bn} = C_{B1}$ Concentração de biodiesel na saída do estágio 1

$C_{TGn} = C_{TGE}$ Concentração de entrada dos triglicerídeos no estágio 1

$C_{An} = C_{A1}$ = Concentração de álcool na saída do estágio 1

- Para o glicerol (G, glicerol)

$$C_{Gn-1} - C_{Gn} + T.kC_{TGn}C_{An} = 0 \quad (33)$$

Na qual,

$C_{Gn-1} = 0$ para entrada no estágio 1

$C_{Gn} = C_{G1}$ Concentração de glicerol na saída do estágio 1

$C_{TGn} = C_{TGE}$ Concentração de entrada dos triglicerídeos no estágio 1

$C_{An} = C_{A1}$ = Concentração de álcool na saída do estágio 1

Com base nas equações estabelecidas, foram calculados os perfis de concentração dos reagentes e produtos da transesterificação alcalina do óleo de

babaçu com metanol para a produção de ésteres metílicos (Biodiesel) e glicerol (Apêndice III). A avaliação é feita ao longo da TDR de pratos borbulhadores e segundo a composição das misturas em cada prato.

Partindo das considerações postas na seção 4.2.1 e das Equações 29, 31, 32 e 33 de balanço de cada componente estágio a estágio, tem-se como resultado as concentrações parciais e finais dos reagentes e dos produtos mostradas na Tabela 8, obedecendo as seguintes condições: $C_{\text{oleo}} = 520,8 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{\text{alcohol}} = 333,3 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \%$ em peso do óleo ; temperatura = 70°C : pressão atmosférica.

Tabela 8 – Perfis das concentrações dos componentes do processo transesterificação do ácido láurico na coluna de destilação reativa. Condições: $C_{\text{oleo}} = 520,8 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{\text{alcohol}} = 333,3 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \%$ em peso do óleo ; temperatura = 70°C : pressão atmosférica.

REAGENTES		ENTRADA DO ÓLEO (C_{TGE}) → (C_{A1}) SAÍDA DO ALCCOL P/ REFLUXO		FORMAÇÃO DOS PRODUTOS	
$C_{\text{TGE}} = 2,6 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A1}} = 5,0 \text{ mol / L}$	E1		$C_{\text{B1}} = 0,19 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G1}} = 0,06 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG1}} = 0,55 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A2}} = 5,19 \text{ mol / L}$	E2		$C_{\text{B2}} = 0,36 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A2}} = 0,12 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG2}} = 0,49 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A3}} = 5,37 \text{ mol / L}$	E3		$C_{\text{B3}} = 0,52 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G3}} = 0,17 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG3}} = 0,44 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A4}} = 5,54 \text{ mol / L}$	E4		$C_{\text{B4}} = 0,67 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G4}} = 0,22 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG4}} = 0,39 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A5}} = 5,69 \text{ mol / L}$	E5		$C_{\text{B5}} = 0,80 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G5}} = 0,26 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG5}} = 0,35 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A6}} = 5,83 \text{ mol / L}$	E6		$C_{\text{B6}} = 0,92 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G6}} = 0,30 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG6}} = 0,31 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A7}} = 5,96 \text{ mol / L}$	E7		$C_{\text{B7}} = 1,03 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G7}} = 0,33 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG7}} = 0,28 \text{ mol / L}$	$C_{\text{A8}} = 6,02 \text{ mol / L}$	E8		$C_{\text{B8}} = 1,25 \text{ mol / L}$	$C_{\text{G8}} = 0,33 \text{ mol / L}$
$C_{\text{TG8}} = 0,054 \text{ mol/L}$	$C_{\text{AE}} = 10,41 \text{ mol/L}$	E9			

ÓLEO BABAÇU ↓ METANOL ↑ BIODIESEL ↓ GLICEROL ↓

Fonte: o Autor (2018)

C_{TG1} é a concentração do óleo após ser em parte consumido no estágio 1, e assim sucessivamente nos estágios inferiores. O C_{A1} é a concentração do álcool residual após ser consumido no estágio 1, saindo o excesso para refluxo.

O estágio nº 9 é o estágio de alimentação de álcool na fase vapor saturado ($q = 0$).

Vale salientar que a zona de esgotamento da TDR composta por mais 5 estágios, complementa a conversão podendo chegar acima dos 99%, tendo a função de separação (recuperação) de traços de álcool não reagido que desce até o fundo da torre e é re-evaporado no refeedor.

A Tabela 9, apresenta as concentrações em cada estágio dos reagentes em consumo e dos produtos em formação, em gramas por litro (g.L^{-1}):

Tabela 9 – Perfis das concentrações em g.L^{-1} dos reagentes e produtos na TDR.

ESTÁGIO	REAGENTES		PRODUTOS	
	TRIGLICERÍDEOS	ALCOOL	BIODIESEL	GLICEROL
1	110,4	160,0	44,52	5,52
2	98,0	166,0	83,02	11,04
3	88,0	171,8	121,27	16,10
4	78,0	177,2	154,51	20,24
5	70,0	182,0	184,49	23,92
6	62,0	186,5	212,17	27,60
7	56,7	190,7	237,53	31,19
8	10,8	192,6	288,27	31,19

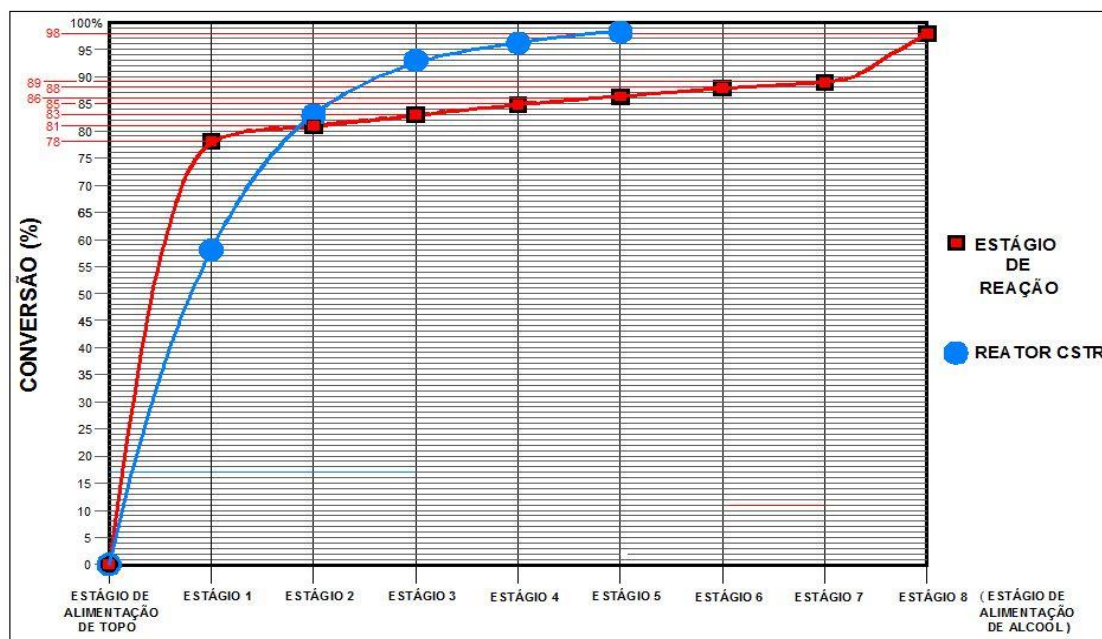
Fonte: o Autor (2018)

Um balanço de massa global na zona de reação, consiste na alimentação de $110,4\text{g.L}^{-1}$ de TG mais $192,6\text{ g/L}$ de metanol totalizando $303,0\text{ g.L}^{-1}$ e resultando na produção de $288,27\text{ g.L}^{-1}$ de Biodiesel mais $31,19\text{ g.L}^{-1}$ de Glicerol, e incluindo os residuais de $10,8\text{ g/L}$ de TG e $5,66\text{g.L}^{-1}$ de metanol a ser refluxado

A conversão do ácido láurico na TDR pode ser expressa pelo perfil posto na Figura 15. Nesta figura se procede a uma comparação com as predições feitas segundo um modelo de reatores CSTR em série, com cinética de pseudo

primeira ordem ($C_{TGn-1} - C_{TGn} - T \cdot kC_{TGn} = 0$, $k' = kC_{An}$), em que o álcool líquido reage em excesso com os triglicerídeos do óleo.

Figura 15 – Conversão dos triglicerídeos em ésteres (biodiesel), nos estágios de reação da TDR. Condições: $C_{oleo} = 520,8 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{alcool} = 333,3 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{NaOH} = 1,0 \%$ em peso óleo; temperatura = 70°C ; pressão atmosférica.



Fonte: o Autor (2018)

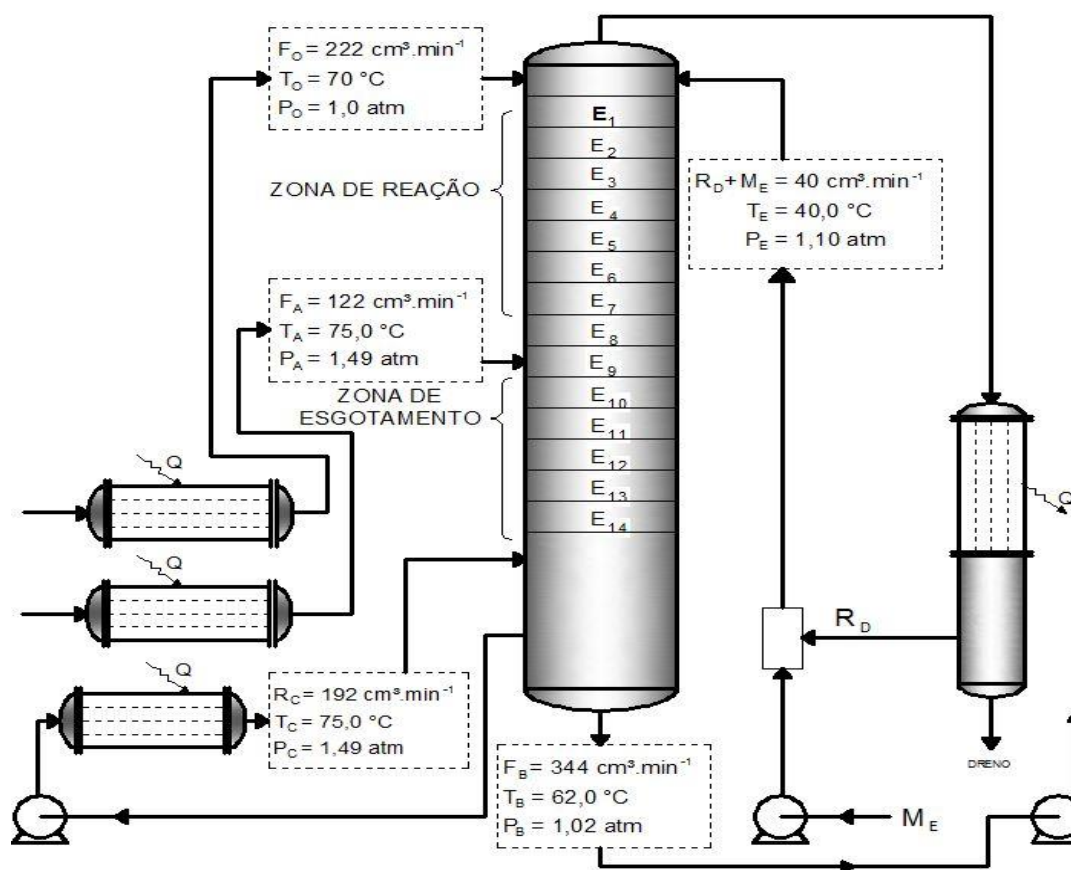
Observa-se que a conversão em ésteres na TDR é mais efetiva no início da coluna quando a reação é mais intensa devido ao efeito da concentração do ácido e sabendo-se que há excedente de álcool. Além destes efeitos, há excesso residual de álcool no topo na fase vapor e o efetivo contato inicial dos reagentes com catalisador alimentado pela corrente de refluxo. Na TDR, a fluidodinâmica de contato entre as fases é diferente daquela do reator CSTR, em que são misturadas fases líquidas, havendo o envolvimento da fase vapor de álcool, onde os componentes fluem em separado para se misturarem.

Observa-se um aumento da conversão quando a mistura deixa o estágio 8, que pode ser devido à alta concentração do álcool vaporizado no prato de alimentação, incidindo pelo efeito da concentração sobre a velocidade da reação de segunda ordem, repercutindo na formação final dos produtos.

4.2.2 – Extrapolação do processo de transesterificação contínua em coluna de destilação reativa

Com base nos cálculos de operação contínua resultando em correntes em pratos misturadores/borbulhadores, se propõe a operação contínua em uma unidade tipo destilação com reação constituindo uma torre de reação-separação, esquematizada segundo arranjo representado na Figura 16.

Figura 16 – Unidade torre de destilação reativa (TDR). Condições: 14 estágios; temperatura de entrada do óleo de 70°C, temperatura de entrada do álcool de 75°C; alimentação do álcool (metanol) vaporizado no prato 9 e refluxo 100%.



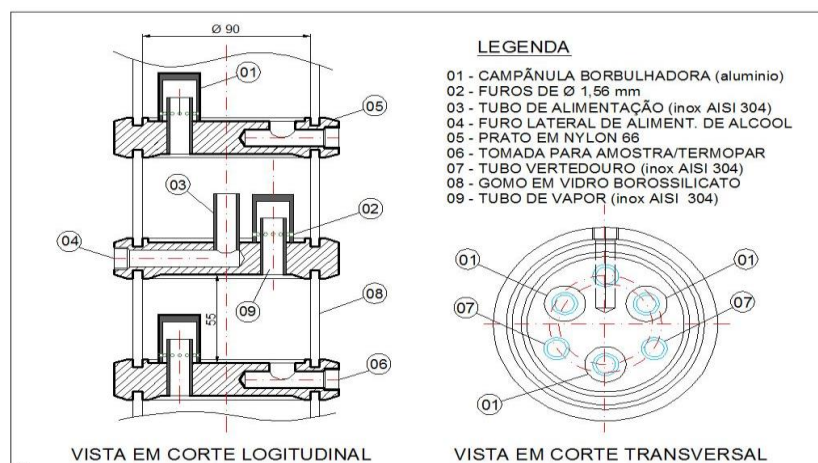
Fonte: o Autor (2018)

A unidade contempla: aquecedores, reator e condensador. Inclui bombeamento do álcool em refluxo para o topo da torre adicionado de catalisador, ao modo da realidade industrial, ocorrendo através de um misturador estático das correntes de refluxo e da solução alcoólica do catalisador. O prato (estágio) no topo da torre logo acima do 1º estágio é a zona de mistura inicial entre a corrente do óleo e as correntes do refluxo mais catalisador já previamente

misturadas. A corrente de fundo da TDR (biodiesel + glicerol + impurezas), é de $344 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, sendo retido em reciclo de $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de excesso de metanol.

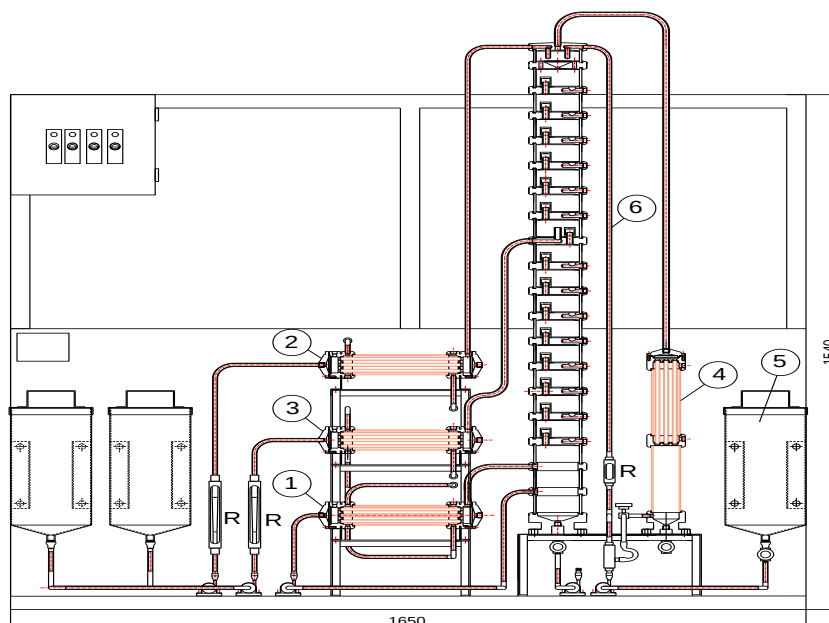
A Figura 17 mostra um estágio de reação projetado com vistas em corte, e a Figura 18 a instalação da planta completa incluindo a TDR.

Figura 17 – Detalhe do estágio de reação projetado para TDR.



Fonte: o Autor (2018)

Figura 18 – Planta-piloto de destilação reativa para biodiesel.



Fonte: o Autor (2018)

O Apêndice I mostra a planta-piloto projetada da Figura 18 integrada com a planta para produção de bioquerosene de jato, como sugestão de sequência deste trabalho. A Figura 36 mostra foto dos elementos dos estágios

em vidro borossilicato e do borbulhador. A Figura 38 no Apêndice II, mostra a planta-piloto de destilação reativa vista em perspectiva isométrica.

4.2.3 – Simulação da operação de transesterificação contínua em TDR

Para simulação do processo de transesterificação em coluna de destilação reativa, segundo Souza (2015), são adotadas considerações como:

- Nos balanços de energia, o calor de reação é considerado desprezível quando comparado ao valor do calor de vaporização.
- Em cada estágio o volume de retenção da fase vapor é desprezado, enquanto que o da fase líquida é base dos cálculos.
- A reação química ocorre apenas nesta fase líquida e é controlada pela cinética química, sendo considerado cada estágio reativo como um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR).
- A reação que ocorre no seio de cada um destes estágios é considerada como sendo pseudo-homogêneo, não levando em conta a influência da absorção como etapa limitante na cinética da reação química.
- As correntes de líquido e vapor que deixam os estágios estão em equilíbrio de fases.
- Considera-se que a fase vapor tem comportamento de gás ideal.
- A fase líquida é considerada com solução não ideal e o seu comportamento é descrito por modelos de energia livre de GIBBS de excesso.
- Excetuando o refeedor e o condensador, os estágios da coluna são adiabáticos.

Seguindo o diagrama da Figura 26, de acordo com os fluxos e segundo os resultados obtidos pelo método gráfico envolvendo o nº de pratos da TDR e balanços de massa (equações 51 a 56), foram realizadas simulações no ASPEN PLUS®, as quais estão expressos em termos dos perfis de concentração postos em função dos estágios da coluna, e comparado com resultados anteriores.

Conforme visto na seção **3.1.2**, a simulação com o ASPEN PLUS® para o presente trabalho, utilizou Modelos de Atividade para ELV e especificamente o pacote termodinâmico UNIQUAC (Anexo X, Tabela 12). Os cálculos de predição via ASPEN PLUS®, foram conduzidos com os seguintes dados:

O software foi alimentado com os seguintes dados:

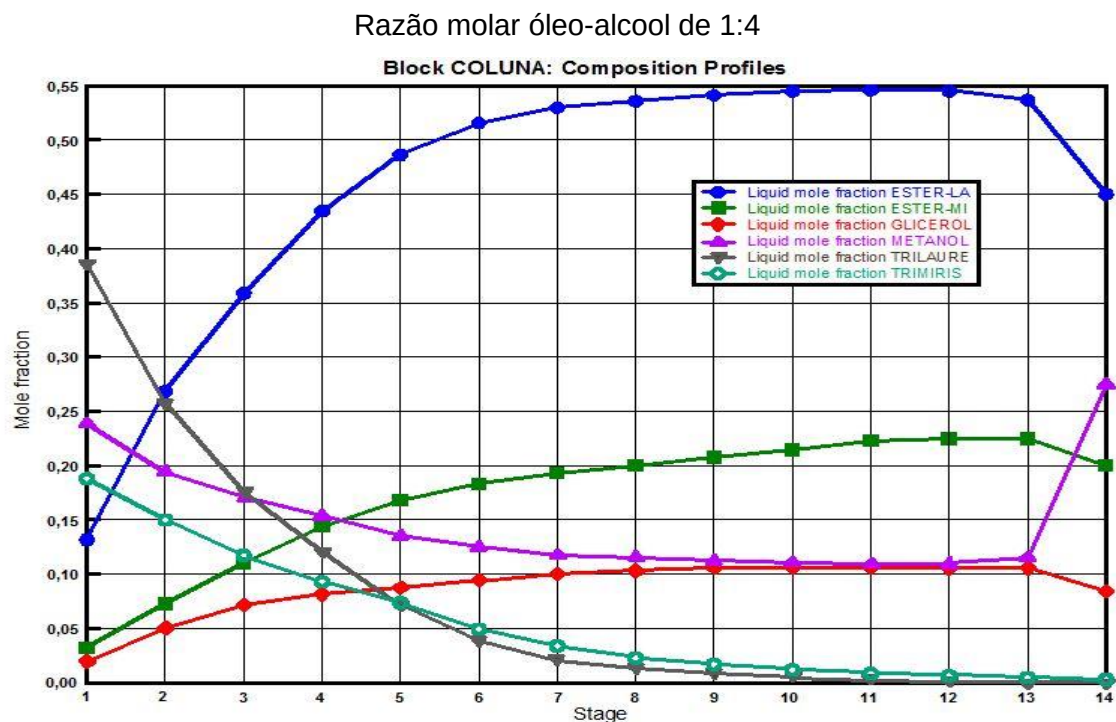
- Frações mássicas convertidas a partir das frações volumétricas da Figura 26.
- Pacote termodinâmico: UNIQUAC
- Óleo de babaçu é composto principalmente de ácido láurico e mirístico.
- O ácido láurico na proporção de 70% e na forma triglicérica de *tri-laureína*.
- O ácido mirístico na proporção de 30% e na forma triglicérica de *tri-miristeína*.
- A reação de transesterificação é de 2ª ordem, aplicada aos dois triglicerídeos.
- Cinética de 2ª ordem: $\frac{dC_A}{dT} = -r_A = K_A \cdot C_A^2$
- $K_A = K_0 \cdot e^{-E_A/RT}$
- Equações de balanços de massa (54 a 58).
- As constantes $K_L = 0,09 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ e $K_M = 0,046 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ para os ácido láurico e mirístico.
- Energia de Ativação $E_a = 7.598,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para os dois ácidos.
- Temperatura de entrada do óleo = 70°C
- Temperatura de entrada do álcool = 75°C
- A TDR possui 14 estágios
- A alimentação do álcool (metanol) vaporizado seguindo a literatura (condição ideal), é no último estágio (prato nº 14).
- Refluxo 100%.

As predições que constam da presente simulação, tomaram como principal parâmetro da transesterificação a razão molar óleo-álcool, tendo em vista sua implicação direta na relação de conversão e rendimento dos ésteres produzidos. Assim, as predições resultantes das simulações foram assim conduzidas:

- Simulação 1: razão molar óleo-álcool de 1:4
- Simulação 2: razão molar óleo-álcool de 1:5
- Simulação 3: razão molar óleo-álcool de 1:6

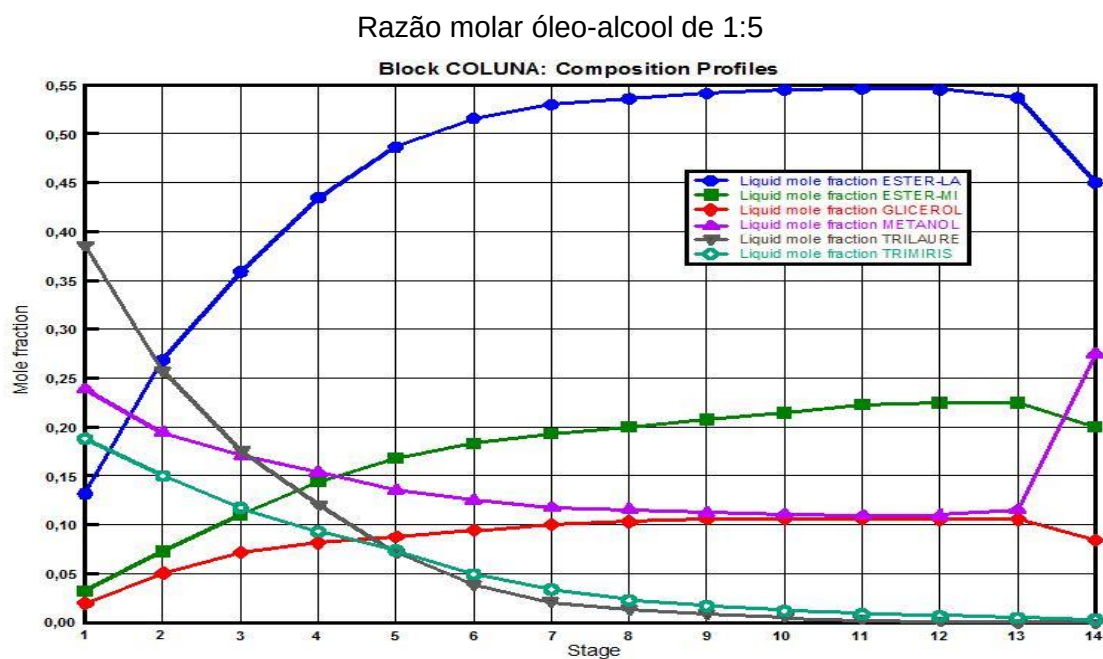
Nas figuras, na sequência das simulações 1,2 e 3, estão representados os perfis (estágios) de concentração (fração molar) dos triglicerídeos do óleo de babaçu (*tri-laureína* e *tri-miristeína*), do metanol, do glicerol e dos correspondentes ésteres produzidos.

Figura 19 – Simulação 1: Óleo ($0,222 \text{ L.min}^{-1}$) 70°C , Álcool ($0,122 \text{ L.min}^{-1}$) 75°C .



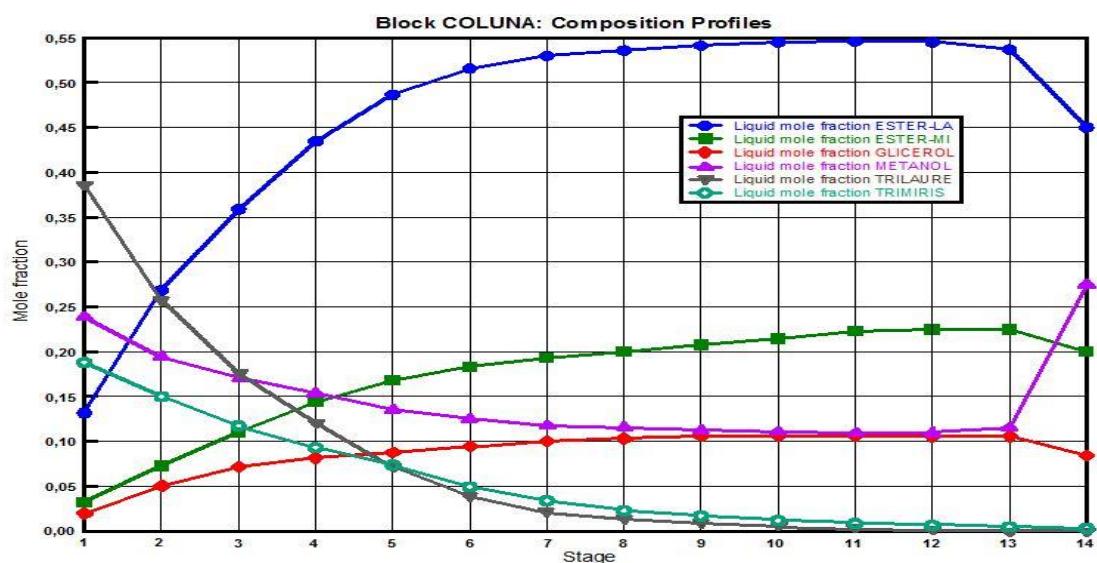
Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

Figura 20 – Simulação 2: Óleo ($0,222 \text{ L.min}^{-1}$) 70°C , Álcool ($0,147 \text{ L.min}^{-1}$) 75°C .



Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

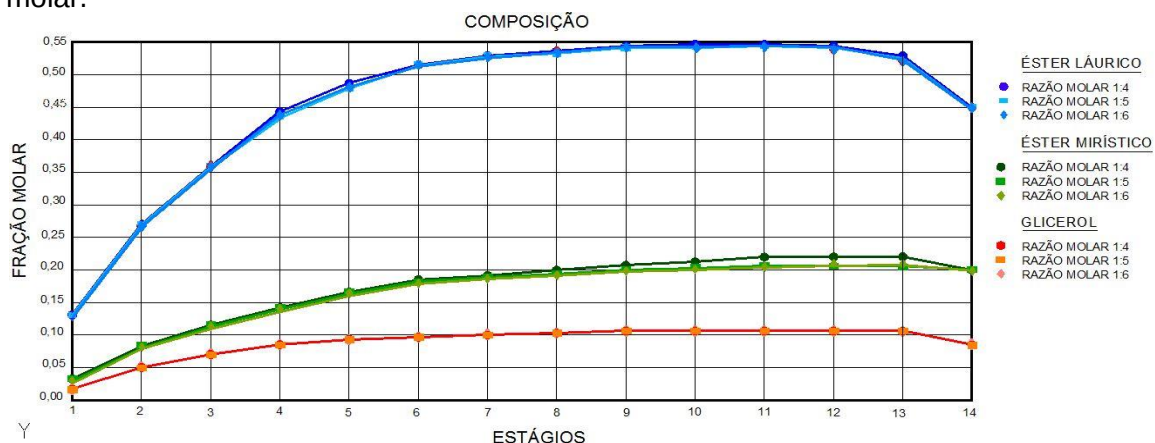
Figura 21 – Simulação 3: Óleo ($0,222 \text{ L.min}^{-1}$) 70°C , Álcool ($0,184 \text{ L.min}^{-1}$) 75°C .
Razão molar óleo-álcool de 1:6



Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

Os gráficos gerados pelo ASPEN, mostra que a variação da razão molar óleo-álcool praticamente não sofre alteração na conversão, como também, a partir do 9º estágio não mais é significativo a conversão em ésteres, concluindo que houve uma boa convergência entre o método gráfico e a simulação computacional. Diante dos resultados, se conclui que pequenos ajustes podem ser feitos na alimentação do álcool vaporizado entrando no 10º estágio e na razão molar inicial de 1:4. Como já mencionado, os estágios da zona de “esgotamento” complementa as conversões chegando a percentuais superiores a 99%, bem além do limite exigido pela ANP. A Figura 22 compara os gráficos entre si para cada componente:

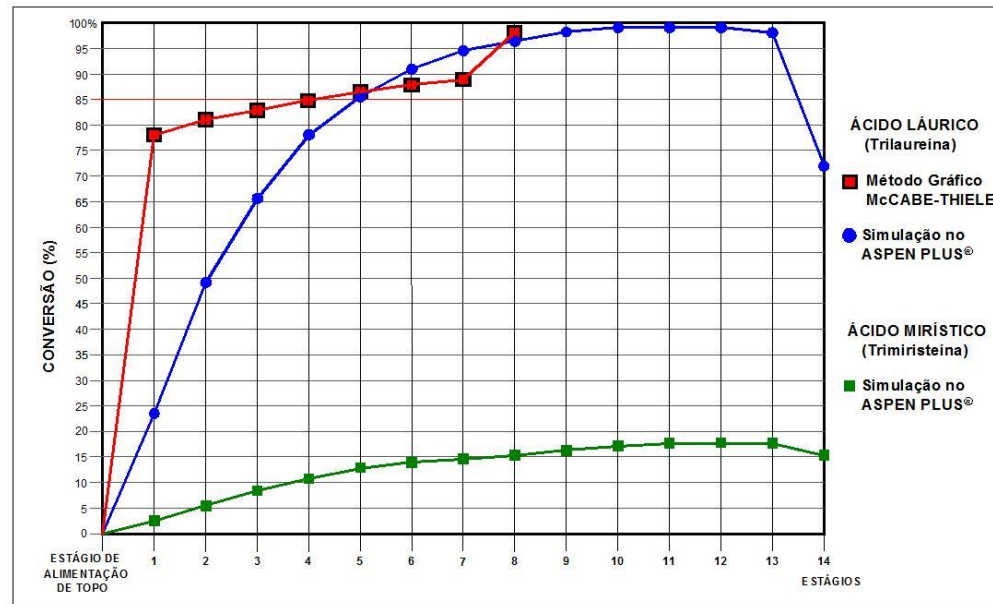
Figura 22 – Comparação da geração de produtos em função da variação da razão molar.



Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

A Figura 23 mostra o gráfico que compara os 2 métodos utilizados (gráfico e computacional) das conversões em ésteres:

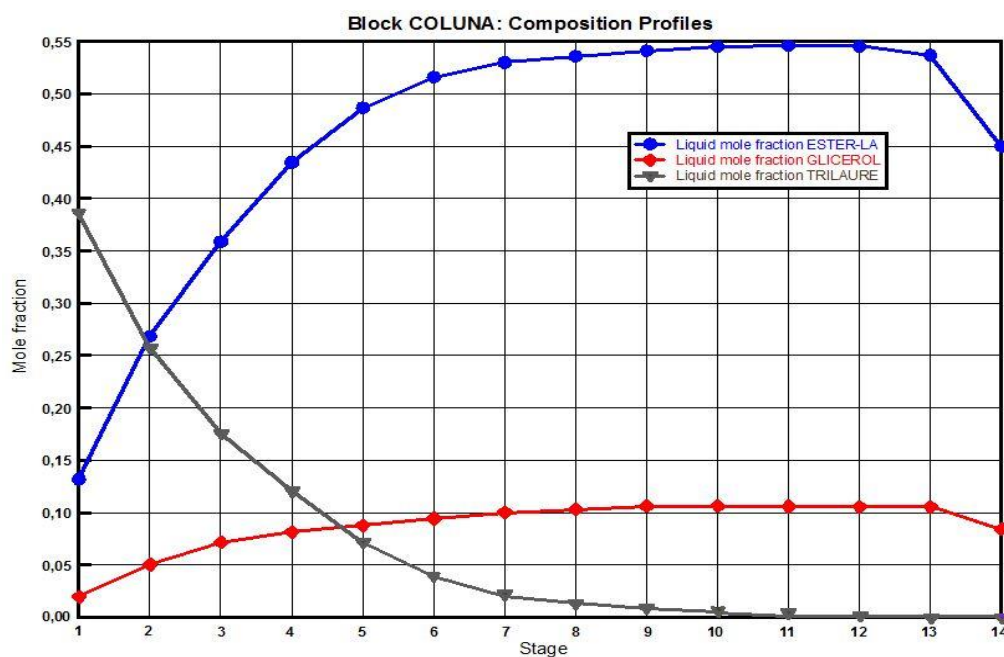
Figura 23 – Gráfico comparativo da conversão em ésteres.



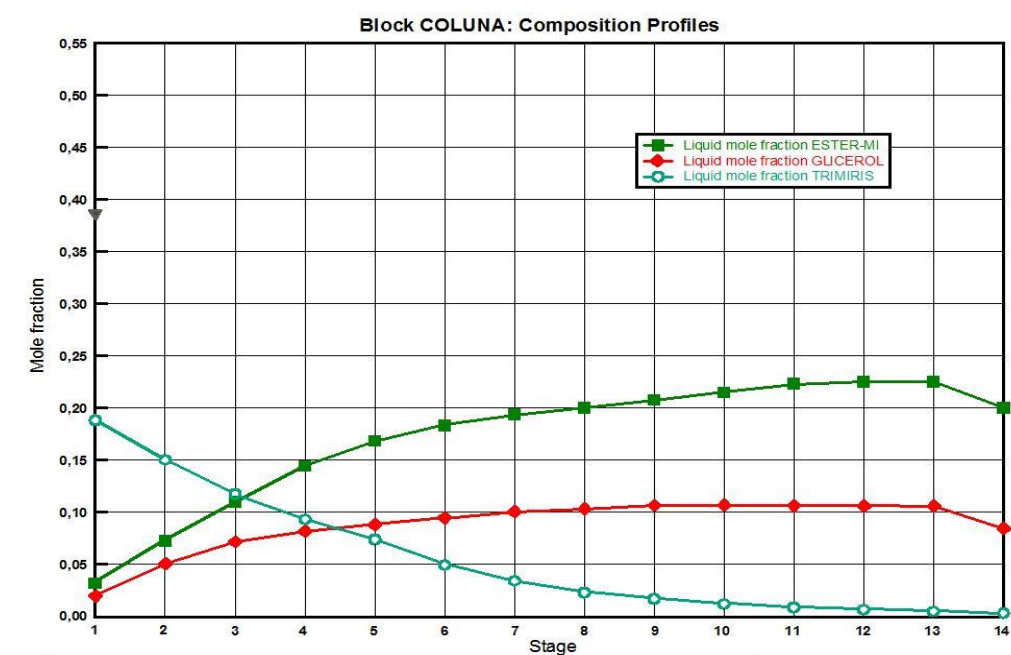
Fonte: o Autor (2018).

As Figuras 24 e 25 mostram individualmente as simulações do consumo dos triglicerídeos e a formação dos ésteres e glicerol:

Figura 24 – Simulação: conversão X formação do éster Laurato de Metila.



Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

Figura 25 – Simulação: conversão X formação do éster Miristato de Metila

Fonte: ASPEN PLUS®, (2018)

A Tabela 10 representa a soma dos 2 principais triglicerídeos (óleo de babaçu) e da soma dos respectivos ésteres formados (biodiesel).

Tabela 10 – Perfis das concentrações em mol.L⁻¹ dos reagentes e produtos na TDR como resultado das simulações no ASPEN PLUS®.

ESTÁGIO	TRIGLICERÍDEOS (Óleo de Babaçu)			ÉSTERES (Biodiesel)		
	TRI-LAUREÍNA	TRI-MIRISTEÍNA	SOMA	LAURATO DE METILA	MIRISTATO DE METILA	SOMA
1	0,383	0,181	0,564	0,132	0,031	0,353
2	0,260	0,152	0,412	0,275	0,074	0,349
3	0,175	0,133	0,308	0,367	0,115	0,482
4	0,125	0,092	0,217	0,431	0,148	0,579
5	0,075	0,075	0,150	0,479	0,176	0,655
6	0,081	0,050	0,131	0,521	0,182	0,703
7	0,035	0,040	0,075	0,532	0,191	0,723
8	0,021	0,034	0,055	0,539	0,201	0,740
9	0,015	0,018	0,033	0,544	0,215	0,759
10	0,008	0,010	0,018	0,547	0,226	0,773
11	0,005	0,008	0,013	0,549	0,230	0,779
12	0,003	0,005	0,008	0,548	0,235	0,783
13	0,003	0,002	0,005	0,545	0,235	0,780
14	0,003	0,001	0,004	0,451	0,203	0,654

Fonte: o Autor, (2018)

A Tabela 11 foi montada com a soma dos triglicerídeos e dos ésteres convertidos em g.L⁻¹ extraídos da tabela anterior, e apresenta os resultados comparando os 2 métodos:

Tabela 11 – Comparação dos perfis das concentrações em g.L⁻¹ entre os dois Métodos.

ESTÁGIO	TRIGLICERÍDEOS (Óleo de Babaçu)			ÉSTERES (Biodiesel)		
	MÉTODO GRÁFICO	MÉTODO COMPUTACIONAL	% Desvio.	MÉTODO GRÁFICO	MÉTODO COMPUTACIONAL	% Desvio.
1	110,4	112,40	1,77	44,52	82,01	45,71
2	98,0	82,29	16,03	83,02	79,66	4,04
3	88,0	60,21	31,57	121,27	112,47	7,25
4	78,0	42,15	45,96	154,51	133,56	13,55
5	70,0	30,10	57,00	184,49	152,30	17,44
6	62,0	26,09	57,91	212,17	164,02	22,69
7	56,7	15,05	73,50	237,53	168,70	28,97
8	10,8	11,03	2,08	288,27	173,39	39,85
9	-	6,62	-	-	175,73	-
10	-	3,61	-	-	182,12	-
11	-	2,60	-	-	182,53	-
12	-	1,60	-	-	183,46	-
13	-	1,00	-	-	182,76	-
14	-	0,80	-	-	152,30	-

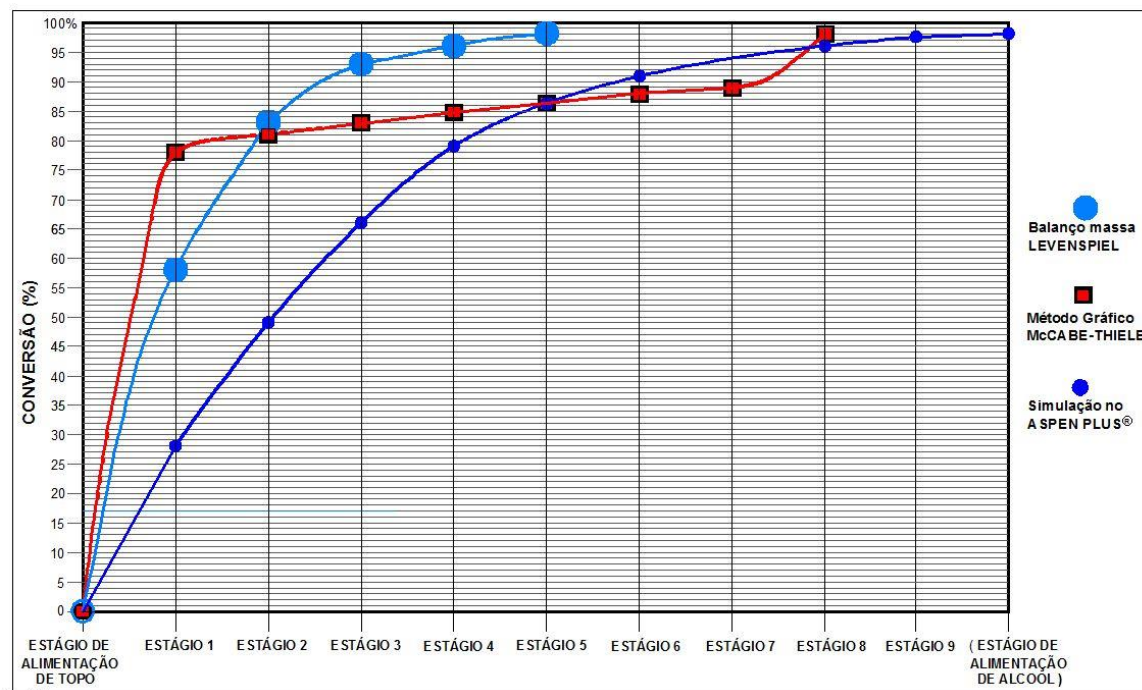
Fonte: o Autor (2018)

Vale salientar que no método gráfico e balanço de massa, foi considerado o óleo de babaçu apenas com um componente (trilaureína) e 8 estágios de reação. O método computacional considerou os dois triglicerídeos e 14 estágios de reação observando-se que no 8º estágio o consumo de triglicerídeos praticamente tem a mesma concentração para ambos os métodos. Com relação ao consumo dos triglicerídeos, os resultados convergem no 1º e 8º estágio por apresentarem menores desvios. Já para formação dos ésteres, a convergência é no 2º e 3º estágio.

Considerando o Laurato de Metila como éster principal por se formar em maior quantidade na reação, e trabalhado nos 2 métodos (gráfico e computacional) e via balanços de massa, a Figura 26 apresenta um comparativo final das conversões. O gráfico foi corrigido e plotado com 9 estágios de reação, onde o resultado da simulação mostrou e que um pequeno ajuste é necessário com aumento de mais

1 estágio, passando de 8 para 9, atendendo do limite de conversão desejado (mínimo de 98% de ésteres).

Figura 26 – Comparação dos métodos: conversões em Laurato de Metila (biodiesel).



Fonte: o Autor (2018)

Vale salientar que no gráfico acima, o método McCABE-THIELE não é um método para cálculo de destilação reativa e foi inserido apenas a título de ilustração, já que de posse dos 8 estágios de retificação plotados no gráfico, foi feito analogia com estágios de reação e calculado os perfis de concentração através de algoritmos via balanços de massa.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho apresentou uma técnica singular, como alternativa de produção de biodiesel aplicável para médias e grandes escalas de produção deste biocombustível. Mostrou que é possível, calcular uma TDR para biodiesel com pequena margem de erro através do método gráfico McCABE-THIELE servindo como uma aproximação e pré-cálculo quando trabalhado em conjunto com o simulador ASPEN PLUS®, como descrito adiante. Foi desenvolvido algoritmos para modelar as concentrações estágio à estágio como sendo uma boa ferramenta de verificação das conversões. A escolha do óleo de babaçu deveu-se ao fato de ser um óleo rico em ácido láurico e um pouco de ácido mirístico e devido às suas características de alta estabilidade oxidativa e pela sua cadeia carbônica ser linear, este trabalho pode ser um ponto de partida para trabalhos futuros no que tange à obtenção de outros biocombustíveis derivados deste óleo, como por exemplo o bioquerosene.

O uso do método gráfico McCABE-THIELE como primeira aproximação do cálculo da TDR e finalizado pelo uso do ASPEN PLUS®, os resultados obtidos demonstraram a convergência destes 2 métodos, apesar do método gráfico ser conservador quanto ao número total de estágios (14 contra 9 no ASPEN PLUS®) porem conferindo um bom índice de confiança quando da implementação de trabalhos de escalonamento. A simulação computacional mostrou também que a menor relação molar óleo-álcool de 1:4 testada, é viável tecnicamente, significando uma economia a mais quando se projetar plantas de TDR para escalas industriais, devido à diminuição do excesso de álcool e, que hoje no Brasil, plantas de biodiesel classificadas como de média capacidade operam 500 a 600 ton/ dia de biodiesel, e as de grande capacidade já ultrapassam 1000 ton/dia.

Por outro lado, é sugerido implementar um trabalho experimental para validação dos dados obtidos por simulação neste trabalho, obtendo-se resultados de experimentos para se partir para um trabalho de escalonamento em uma planta semi-industrial.

Sugere-se também para trabalhos futuros, o fracionamento deste biodiesel obtido por esta técnica de destilação reativa em uma planta piloto complementar

(Figura 28 do Apêndice I) para separação das frações leves (bioquerosene) das frações pesadas (biodiesel) e caracterizá-las exaustivamente para se obter dados consolidados. De posse destes dados, partir para uma complementação do trabalho e integrado à este, submeter as frações leves à desoxigenação a fim de torná-las “*drop in*” resultando em hidrocarbonetos, com possibilidade de queima em turbinas de jato-propulsão de ciclo BRAYTON, e demonstrar a viabilidade técnica e econômica do bioquerosene de babaçu misturado ao QAV mineral para uso aeronáutico.

Por fim, este trabalho espera contribuir para divulgação e melhor aproveitamento do côco babaçu tão abundante na região Norte e Nordeste, agregando-lhe alto valor energético, econômico e social.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, G. de S. **Produção de biodiesel a partir do côco (*cocos nucifera* L.)**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/GiselleSA.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2018.
- BETTIO, P. S. **Modelagem e simulação dinâmica de colunas de destilação**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/12218/000619755.pdf?>. Acesso em: 26 fev. 2018.
- BIRD R. BYRON; W. E. STEWART; E. N. LIGHTFOOT. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2004.
- BIBALAN, S. F.; SDRAMALI, S. M. Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis considering effects of interfacial area of reaction system. **Iranian Journal of Chemical Engineering**. v. 9, p. 50-59, 2012.
- BONIFÁCIO, W. P. **Simulação e otimização de colunas de destilação reativa**. 1999. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 1999. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266324>. Acesso em: 26 fev. 2018.
- BRANDÃO, K. S. R. **Produção de biodiesel metílico de babaçu**. Pós-graduação da UFMA, 2006.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp043875.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- CHIAVONE FILHO. O. **Medição experimental do equilíbrio líquido-vapor pelo método estático nas baixas pressões**. 1988. 275 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1988.
- COSTA E. C., TAKAKURA A. K., MACHADO N. T. **Simulação e otimização da purificação do produto obtido a partir do craqueamento de óleo vegetal empregando o Aspen Hysys**. XX COBEQ, Florianópolis-SC, 2014.
- CORREA, VANESSA C. **Destilação reativa: análise de sensibilidade paramétrica em colunas de destilação de petróleo cru**. 2003. 40 f. TCC (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <https://slidex.tips/download/universidade-federal-de-santa-catarina-destilao-reativa-analise-de-sensibilidad>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- DANTAS, T. S. S. **Otimização das variáveis de processo da transesterificação de óleo de soja e milho: produção de biodiesel em uma**

coluna de pratos perfurados. 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2011. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266840>. Acesso em: 10 fev. 2018.

D.DARNOKO and MUNIRCHERIAN. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor J. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.77, n.12, p. 1263-1267, 2000.

DESER: Departamento de Estudos Sócio-econômicos Rurais. **A cadeia produtiva do babaçu**, Curitiba. Estudo exploratório 02, abril, 2005.

DIMITAR, G. K. Rise of Gas Bubbles in Quiescent Liquids. **AIChE Journal**. v.40, n.8, p. 1418-1421, 1994.

FABIANO, DEMIEN PRATICK; ROSA, CESAR AUGUSTO DA; MARCINIUK, LETÍCIA LEDO; CARDOSO, DILSON. Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 1., **Anais** [...]. 2007

FREEDMAN B. H.; BUTTERFIELD R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.63, p. 1375-1380, 1986.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de Óleos Vegetais**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2006. Disponível em: http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf. Acesso em: 11 fev. 2018.

GELBARD, G.; BRES, O; VARGA, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseedoil with methanol. **JAOCS**, v.72, n.10, 1995.

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. Basics of Transesterification. In: **The biodiesel handbook**. AOCS Press, p. 26-41. 2005.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. **Biodiesel Production Technology**. National Renewal Energy Laboratory, 2004. Disponível em: www.fischer-tropsch.org Acesso em 27 jan. 2018.

GILSON, J. V. **Equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões de ésteres de ácidos graxos e de sistemas relacionados à produção de biodiesel**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim/RS, 2010. Disponível em: http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2180.pdf. Acesso em: 12 jan. 2018.

GOMES, ISABEL M. T. S. F. **Efeito do conteúdo energético da alimentação em colunas de destilação reativa**. 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2012. Disponível em:

<https://repositorio.ipl.pt/bitstream/10400.21/2397/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2018.

GIWA, A., ADEYI A. A., VICTORIA A. A. Cascade PID control of a reactive distillation process for biodiesel production: a comparison with conventional PID control. **International Journal of Engineering Research in Africa**, v. 35, p. 134-144, 2018.

GONZALEZ, G. J. A. **Determinação Experimental dos Dados Cinéticos da Reação de Transesterificação de óleos Vegetais**. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2009. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267167/1/GonzalezGarnica_JulianAlfredo_M.pdf. Acesso em: 15 jan. 2018.

GUTIÉRREZ, C., ORNELAS, M. L. S. O., CASTRO, F. I. G., HERNANDEZ, S. Intensification of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel through reactive distillation. **Science Direct Journals & Books**, p. 122-130, 2018.

HE B.; SINGH A.; THOMPSON J. Process Optimization of Biodiesel Production Using Alkaline Catalysts. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**. v. 22, n. 4, p. 597-600, 2006.

IBGE. **Produção de amêndoas de babaçu**, 2015.

KISS A. A.; DIMIAN A. C.; ROTHENBERG G. **Biodiesel Production by Integrated Reactive-Separation Design**. European Symposium on Computer Aided Process Engineering. 17. ESCAPE 17 v. Plesu and P.S. Agachi (Editors), 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em 16 ago. 2018.

KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86 n. 1059, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em 25 ago. 2018.

KULPRATHIPANJA, S. **Reactive Separation Processes**. Taylor & Francis Group. New York, 2002.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, n.600, 2007.

LOURIVAL, J. S. **Produção contínua do biodiesel utilizando coluna de destilação reativa**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MARCINIUK, L. L. – **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249525>. Acesso em: 18 jan. 2018.

MASOUMAI, M. E. Optimation of energy consumption in sequential distillation collun. **World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering**. v.6, n.1, 2012. Disponível em: <https://waset.org/publications/4316/optimization-of-energy-consumption-in-sequential-distillation-column>. Acesso em: 23 jan. 2018.

MASSAD, R. C. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias primas**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/predicao-da-densidade-de-biodiesel.pdf>. Acesso em: 08 fev. 2018.

McCABE, W. L.; AND E. W. THIELE. Grafic Design of Fractionating Columms. **Industry and Engineering. Chemistry**. v. 17, n. 6, p. 605-611, 1925. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50186a023>. Acesso em: 18 fev. 2018.

MELO, J. C. **Otimização da produção de biodiesel**. 2007. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6651>. Acesso em: 09 mar. 2018.

MELO, F. R. G **Fluidodinâmica de esferas e bolhas em líquidos**. 2007. 84 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15098/1/FRGMeloTES01PRT.pdf> . Acesso em: 14 fev. 2018.

MENEGUELO, A. P., MARTINS, L.B. Simulação da Síntese de ETBE em coluna de destilação. **LAJER – Latin American Journal of Energy Research**. UFES, 2015. Disponível em: <http://scholar.google.br>. Acesso em: 09 dez. 2018.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Ed. UFSC: Florianópolis, 1989.

NARVAEZ, P.; SANCHEZ, F.; GODOY-SILVA, R. Continuos methanolysis of palm oil using a liquid-liquid film reactor. **Journal of the American's Oils Chemists Society**, v. 86, p. 343-352, 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American's Oils Chemists Society**, v. 74, p. 1457–1463, 1997. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0254-2>. Acesso em: 13 set. 2018.

OLIVERA S. STAMENKOVIĆ, M.L. LAZIĆ, Z.B. TODOROVIĆ, V.B. VELJKOVIĆ, D.U. SKALA. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource technology**. v. 98, n. 14, p. 2688-2699, 2007.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PERUZZOLO T. M., V. R. WIGGERS, H. F. MEIER, E. L. SIMIONATTO, L. ENDER. **Produção de biodiesel por transesterificação homogênea via coluna de destilação reativa**. XX COBEQ, Florianópolis-SC, 2014.

R.E.TREYBAL. **Mass-Transfer Operations**. 3.ed. Malasyia: McGraw-Hill Book Company, 1980.

REID, R. C. **The properties of gases and liquids**. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

RAMIREZ, J. S. F. **Análisis termoeconómico de um proceso de producción de biodiesel que opera de manera convencional y por destilación reactiva**. 2018. 93 f. TCC (Bacharelado em Engenharia Química) – Facultad de Ingenierias, Fundación Universidad de América, Bogotá, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/20.500.11839/6712>. Acesso em: 02 dez. 2018

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba: Acrocomia aculeata**. 2007. 236 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-05062009-105511/pt-br.php>. Acesso em: 16 out. 2018.

SANTANDER, C. M .G. **Modelagem e simulação de uma planta de destilação reativa para produção de biodiesel**. 2010. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266987>. Acesso em: 16 jun. 2018.

SANTOS, J. R. de J. **Biodiesel de Babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008. Disponível em: http://www.quimica.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/teses/2008/Tese_Joselene_R_J_Santos.pdf/@download/file/Tese_Joselene_R_J_Santos.pdf. Acesso em: 16 jun. 2018.

SANTOS, NATALY A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignyaphalerata*)**. 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/7062/1/arquivototal.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2018.

SILVA, J. P. da. **Avaliação por planejamento fatorial da produção de biodiesel via destilação reativa**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

SILVA, J. R. F. **Equilíbrio líquido-líquido e determinação de propriedades termofísicas de ésteres de ácidos graxos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim/RS, 2010. Disponível em:

http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2128.pdf. Acesso em: 25 abr. 2018.

SILVA, S. P. **Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SISTEMA EEL. **Modelos termodinâmicos para simulação**. Escola de Engenharia de Lorena – SP, 2016.

SUNDMACHER, K., KIENLE, A. **Reactive distillation**: status and future directions. Weinheim: Wiley-VCH, 287 p., 2003.

HENLEY, E.J., SEADLER, JS. **Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering**. [s. l.]: John Wiley, 2003.

SOLER, M. P.; MUTO, E. F.; VITALI, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (Orbignyaspeciosa). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.27 n.717, 2007.

SOUTO M. E. M. M., LEITÃO N. P. P. A., TSCHOEKE C. P., SILVA J. P., SOUZA P. C. **Simulação da produção de biodiesel por coluna de destilação reativa e extrativa**. COBEQ, Fortaleza-CE, 2016.

SOUZA, T. P. C. **Produção de biodiesel via rota etílica por destilação reativa, extrativa e absorviva**: uma comparação experimental e computacional. Tese de Doutorado, UFPE, 2015.

STEFFEN, V. **Modelagem e simulação de colunas de destilação reativa**. Toledo, PR: [s. n.], 2010.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical engineering design**: principle and economics of plant and process design. 2. ed. California: Butterworth-Heinemann, 2008. Disponível em: <http://scholar.google.br>. Acesso em snovembro/2018.

YU, W.; HIDAJAT, K.; RAY, A. K. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15. **Applied Catalysis A. General**, v. 260, p.191-205, 2004.

ZIMMERMAN, W. B., KAKOO, R. Esterification for biodiesel production with a phantom catalyst: Bubble mediated reactive distillation. **ScienceDirect Journals & Books**, p. 28-40, 2018.

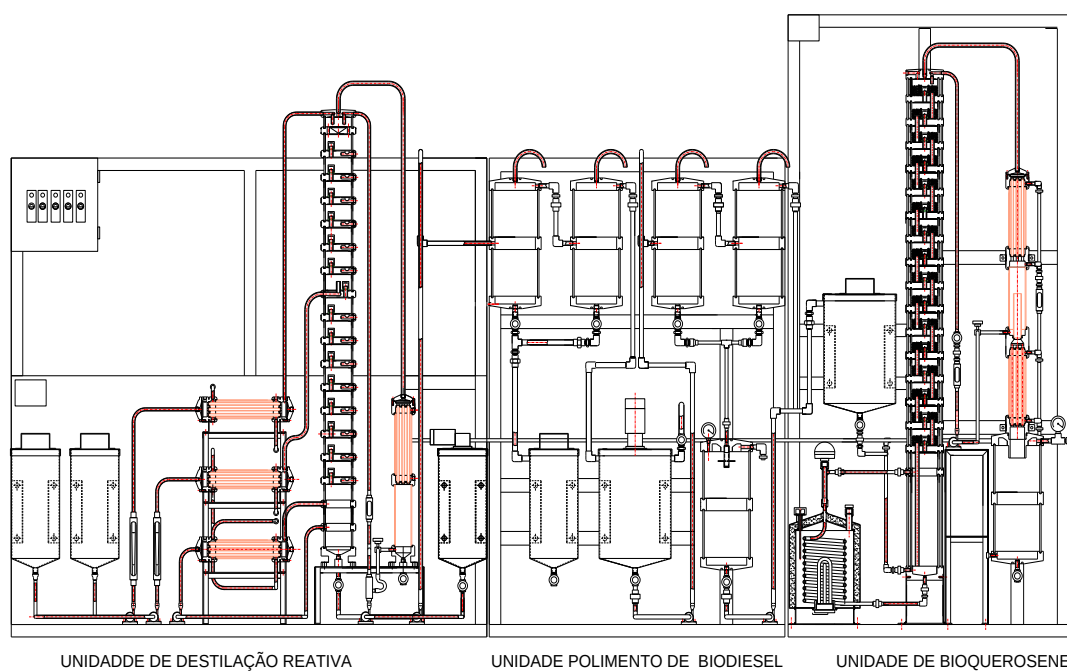
APÊNDICE I

Figura 27 – Foto do gomo em vidro borossilicato e borbulhador em alumínio.



Fonte: o Autor (2018)

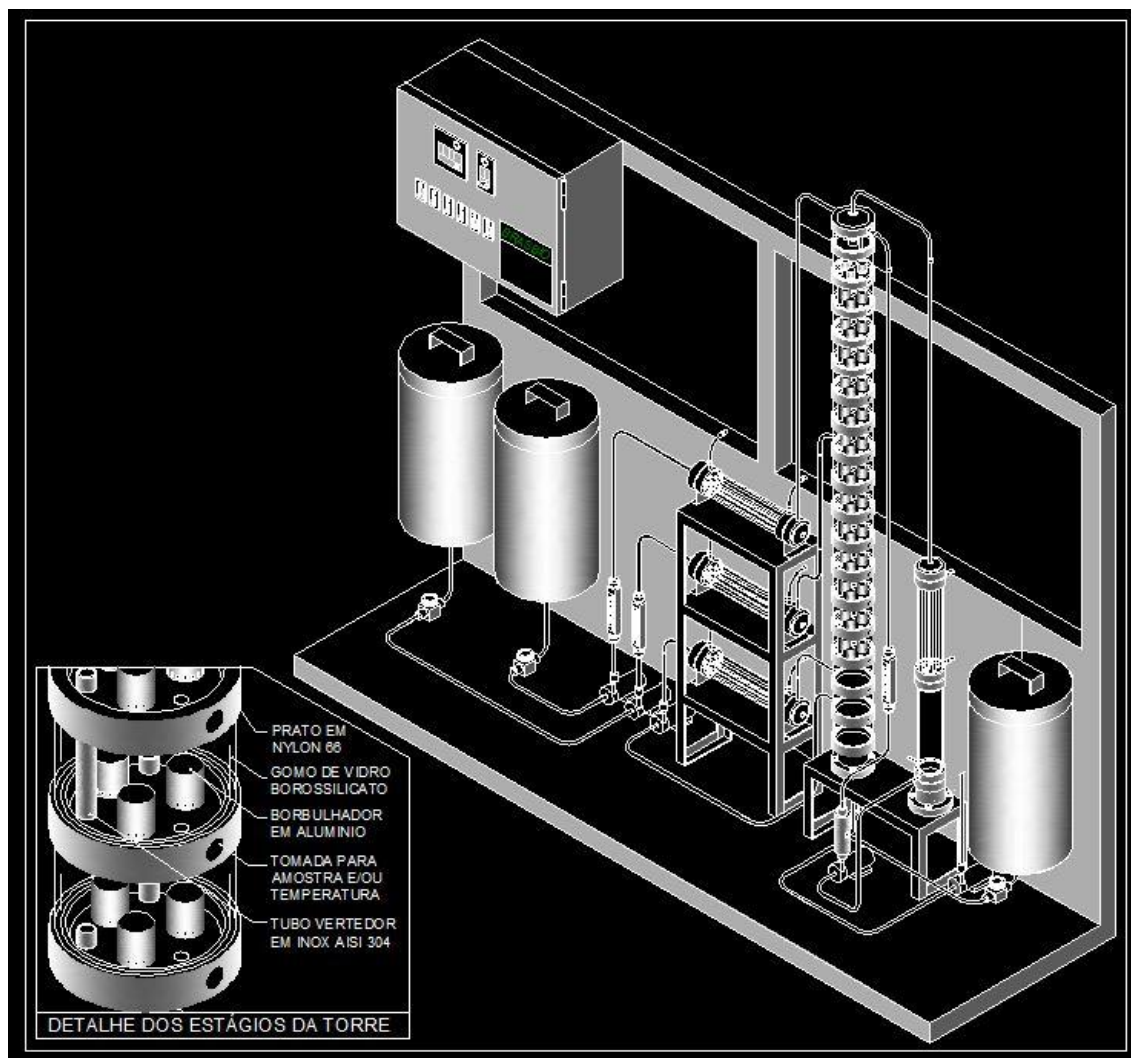
Figura 28 – Planta piloto para produção de biocombustíveis.



Fonte: o Autor, (2018)

APÊNDICE II

Figura 29 – Planta piloto de destilação reativa vista em perspectiva isométrica.



Fonte: o Autor (2018)

APÊNDICE III

1– Cálculos das concentrações dos componentes:

Dados:

$$M_{TG(\text{trilaureína})} = 200 \text{ g.mol}^{-1}; M_A = 32 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T = V_R/Q_{\text{total}} = 0,10/0,384 = 0,26 \text{ min}$$

$$k = 0,09 \text{ L(g.min)}^{-1}$$

1.1 – Conversões das unidades:

$$C_{TGE} = 200 \text{ g.mol}^{-1} / 0,384 \text{ L} = 520,8 \text{ g.L}^{-1}, \text{ então: } 520,8 \text{ g.L}^{-1} / 200 \text{ g.mol}^{-1} = 2,6 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{TG8} = 0,02 C_{TGE} = 0,02 \times 520,8 \text{ g.L}^{-1} = 10,8 \text{ g.L}^{-1} / 200 \text{ g.mol}^{-1} = 0,054 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{A9} = C_{AE} = (32 \times 4 \text{ moles}) / 0,384 \text{ L} = 333,3 \text{ g.L}^{-1}, \text{ então: } 333,3 \text{ g.L}^{-1} / 32 \text{ g.mol}^{-1} = 10,41 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2– Concentrações dos reagentes por estágios

- Aplicação ao estágio 9:

$$C_{AE} = C_{A9} = 10,41 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A9} = 333,3 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG8} = 0,02 C_{TGE} = 0,054 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG8} = 10,8 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 8:

$$C_{A9} - C_{A8} - 3T.kC_{TG8}C_{A8} = 0, \text{ substituindo os valores:}$$

$$C_{A8} = 6,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A8} = 192,6 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG7} - C_{TG8} - T.kC_{TG8}C_{A8} = 0, \text{ substituindo os valores:}$$

$$C_{TG7} = 0,28 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG7} = 57,2 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 7:

$$C_{A8} - C_{A7} - 3T.kC_{TG7}C_{A7} = 0, \text{ substituindo os valores:}$$

$$C_{A7} = 5,96 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A7} = 190,7 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG6} - C_{TG7} - T.kC_{TG7}C_{A7} = 0, \text{ substituindo os valores:}$$

$$C_{TG6} = 0,31 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG6} = 62 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 6:

$$C_{A7} - C_{A6} - 3T.kC_{TG6}C_{A6} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{A6} = 5,83 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A6} = 186,5 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG5} - C_{TG6} - T.kC_{TG6}C_{A6} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{TG5} = 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG5} = 70 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 5:

$$C_{A6} - C_{A5} - 3T.kC_{TG5}C_{A5} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{A5} = 5,69 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A5} = 182,0 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG4} - C_{TG5} - T.kC_{TG5}C_{A5} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{TG4} = 0,39 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG4} = 78 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 4:

$$C_{A5} - C_{A4} - 3T.kC_{TG4}C_{A4} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{A4} = 5,54 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A4} = 177,2 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG3} - C_{TG4} - T.kC_{TG4}C_{A4} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{TG3} = 0,44 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG3} = 88 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 3:

$$C_{A4} - C_{A3} - 3T.kC_{TG3}C_{A3} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{A3} = 5,37 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A3} = 171,8 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG2} - C_{TG3} - T.kC_{TG3}C_{A3} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{TG2} = 0,49 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG2} = 98 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 2:

$$C_{A3} - C_{A2} - 3T.kC_{TG2}C_{A2} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{A2} = 5,19 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A2} = 166,0 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TG1} - C_{TG2} - T.kC_{TG2}C_{A2} = 0 \text{ , substituindo os valores:}$$

$$C_{TG1} = 0,55 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG1} = 110,4 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 1:

$C_{A2} - C_{A1} - 3T.kC_{TG1}C_{A1} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{A1} = 5,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{A3} = 160,0 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{TGE} = 2,60 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{TG1} = 520,8 \text{ g.L}^{-1}$$

1.3 – Concentrações dos produtos por estágios

Dados:

$$C_{TG1} = 0,55 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{A1} = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

Massa molar do biodiesel metílico de babaçu (MASSAD, 2010): 230,62g. mol⁻¹

Massa molar do glicerol: 92,09 g.mol⁻¹

- Aplicação ao estágio 1:

$C_{B1} + 3T.kC_{TG1}C_{A1} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B1} = 0,19 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{B1} = 44,52 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G1} + T.kC_{TG1}C_{A1} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G1} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{G1} = 5,52 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 2:

$C_{B1} - C_{B2} + 3T.kC_{TG2}C_{A2} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B2} = 0,36 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{B2} = 83,02 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G1} - C_{G2} + T.kC_{TG2}C_{A2} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G2} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{G2} = 11,04 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 3:

$C_{B2} - C_{B3} + 3T.kC_{TG2}C_{A3} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B3} = 0,52 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{B3} = 121,27 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G2} - C_{G3} + T.kC_{TG3}C_{A3} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G3} = 0,17 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{G3} = 16,10 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 4:

$C_{B3} - C_{B4} + 3T.kC_{TG4}C_{A4} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B4} = 0,67 \text{ mol.L}^{-1} \text{ OU } C_{B4} = 154,51 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G3} - C_{G4} + T \cdot k_{CTG4} C_{A4} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G4} = 0,22 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{G4} = 20,24 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 5:

$C_{B4} - C_{B5} + 3T \cdot k_{CTG5} C_{A5} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B5} = 0,80 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{B5} = 184,49 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G4} - C_{G5} + T \cdot k_{CTG5} C_{A5} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G5} = 0,26 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{G5} = 23,92 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 6:

$C_{B5} - C_{B6} + 3T \cdot k_{CTG6} C_{A6} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B6} = 0,92 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{B6} = 212,17 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G5} - C_{G6} + T \cdot k_{CTG6} C_{A6} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G6} = 0,30 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{G6} = 27,60 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 7:

$C_{B6} - C_{B7} + 3T \cdot k_{CTG7} C_{A7} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B7} = 1,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{B7} = 237,53 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G6} - C_{G7} + T \cdot k_{CTG7} C_{A7} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G7} = 0,33 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{G7} = 31,19 \text{ g.L}^{-1}$$

- Aplicação ao estágio 8:

$C_{B7} - C_{B8} - 3T \cdot k_{CB8} C_{B8} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{B8} = 1,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{B8} = 288,27 \text{ g.L}^{-1}$$

$C_{G7} - C_{G8} - T \cdot k_{CG8} C_{G8} = 0$, substituindo os valores:

$$C_{G8} = 0,33 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } C_{G8} = 31,19 \text{ g.L}^{-1}$$

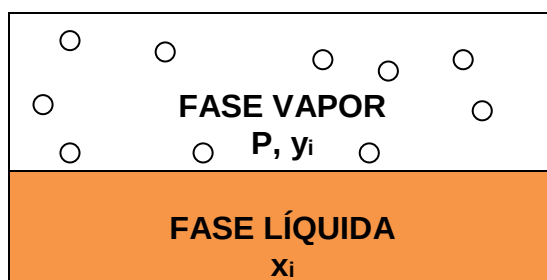
APÊNDICE IV

DESTILAÇÃO

- Equilíbrio de Fases líquido-vapor

Diz-se que um sistema fechado encontra-se em equilíbrio termodinâmico, quando atinge seu ponto máximo de entropia, ou seja, sua energia interna atinge o máximo de desorganização molecular onde a temperatura, pressão, volume e energia mecânica são constantes (SONTAG, 1976). No equilíbrio de fases líquido-vapor, não há força motriz que altere o estado termodinâmico do sistema e nessa condição, o sistema é considerado uniforme pois não existe gradientes de temperatura, pressão, concentração ou velocidade. No entanto, a nível microscópico, as condições não estão estáticas, pois moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. De acordo com a 2ª lei da termodinâmica, o estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização da energia de GIBBS à pressão e temperatura constantes (SMITH et al., 2007; MEIRELES e PEREIRA, 2012). A Figura 30, ilustra esta condição sob pressão P :

Figura 30 – Recipiente fechado com fases líquida e vapor em equilíbrio.



Fonte: o Autor (2018)

- Pela Lei de DALTON: $P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$
- Pela Lei de RAOULT: $P_i = x_i P_i^\circ$, significa que a pressão parcial de um componente i na mistura gasosa acima de uma mistura líquida está relacionada à fração molar do componente no líquido x_i e à sua pressão de vapor como líquido puro.

Então,

$$-y_i = P_i / P$$

(34)

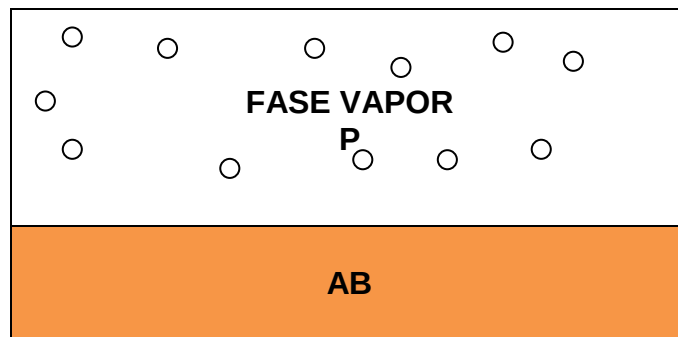
$$- \sum x_i = 1 \text{ e } \sum y_i = 1$$

Onde:

- x_i é a fração molar do componente i na fase líquida.
- y_i é a fração molar do componente i na fase vapor.
- P_i° é a pressão de vapor do componente i .

Para misturas binárias ideais em equilíbrio líquido-vapor, conforme a Figura 31, com componentes A e B em um reservatório fechado, temos:

Figura 31 – Recipiente fechado com componentes A e B com fases em equilíbrio.



Fonte: o Autor (2018)

$$- \text{Pela Lei de DALTON: } P = P_A + P_B \text{ e} \quad (35)$$

$$- \text{Pela Lei de RAOULT: } P_A = P_A^\circ x_A \text{ e } P_B = P_B^\circ x_B \quad (36)$$

- Mistura binária: $x_A + x_B = 1$; $y_A + y_B = 1$, onde:

P = Pressão total do sistema

P_A = Pressão parcial de A

P_B = Pressão parcial de B

P_A° = Pressão de vapor de A

P_B° = Pressão de vapor de B

x_A = Fração molar de A na fase líquida

x_B = Fração molar de B na fase líquida

y_A = Fração molar de A na fase vapor

y_B = Fração molar de B na fase vapor

A partir das leis de DALTON e de RAOULT, é possível obter a fração molar de um dos componentes a partir dos valores das pressões de vapor e da pressão total no sistema, então:

$$- \text{Para a fase líquida: } x_A = (P - P_B^\circ) / (P_A^\circ - P_B^\circ); \quad (37)$$

$$- \text{Para fase vapor: } y_A = P_A / P = (P_A^\circ x_A) / P \quad (38)$$

- Para volatilidade relativa de A para B: $\alpha_{AB} = P_A^0 / P_B^0 = [y_A(1-x_A)] / [x_A(1-y_A)]$ (39)

– Diagrama de equilíbrio temperatura versus composição

Para a construção do diagrama temperatura X composição, deve-se conhecer a pressão de vapor de cada componente da mistura em função da temperatura. Para determinação desta pressão de vapor, podemos utilizar a equação de ANTOINE (1850):

$$\log(P^0) = A - \frac{B}{(C+T)} \quad (40)$$

onde A, B, e C são as constantes da equação de ANTOINE para um determinado componente da mistura e T, a temperatura de saturação deste componente. As constantes A, B e C são tabeladas para cada substância pura.

Para reação de transesterificação, pode ser utilizado um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, porém neste trabalho, por ser mais reativo e demandando menor excesso na relação molar álcool-óleo, será utilizado o metanol para esta reação em torre de destilação reativa, sendo a fase volátil da mistura reacional.

O comportamento nas condições de equilíbrio de fases destes dois alcoóis, apresentando seu diagrama temperatura versus composição para um sistema binário metanol-etanol. Conforme a Tabela 12, as constantes A, B e C são:

Tabela 12– Constantes de ANTOINE para metanol e etanol.

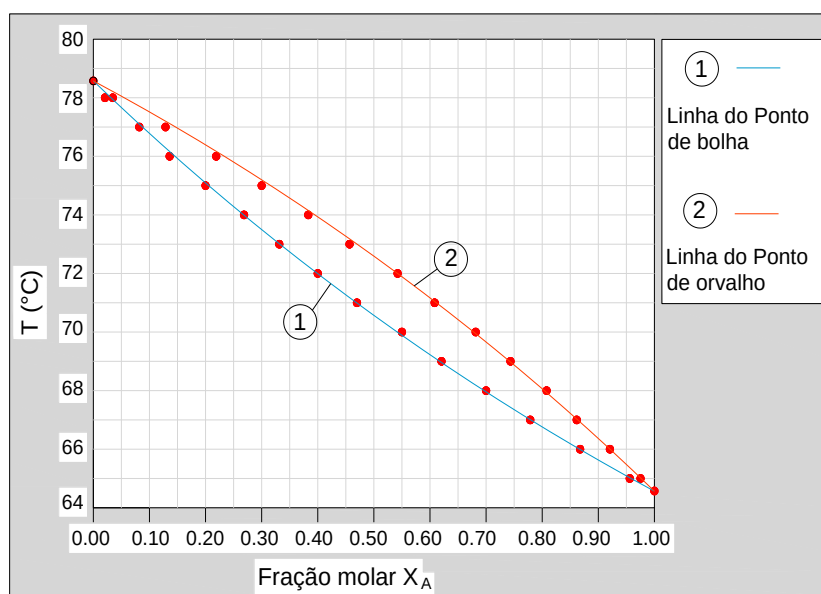
LÍQUIDOS	CONSTANTES			T° C	P _{REF} (mmHg)
	A	B	C		
A - Metanol	8,0724	1574,99	238,87	64,5	760
B - Etanol	8,2133	1652,05	231,48	78,3	760

Fonte: REID, (1987)

Utilizando as equações 19, 20, 21 e 22, obtêm-se os dados das pressões de vapor parciais e as concentrações das fases líquida e vapor do componente mais volátil, resultando no diagrama da Figura 32 onde mostra as curvas do

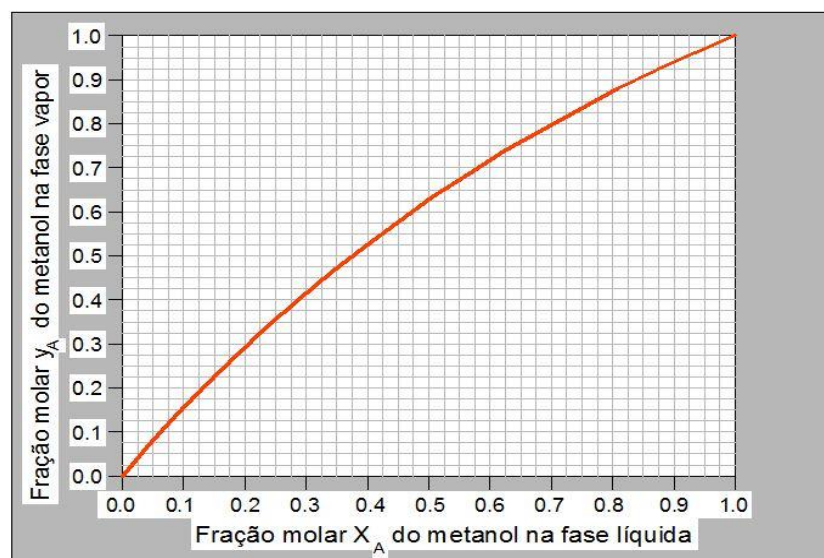
ponto de bolha e de orvalho, e no diagrama da Figura 33 onde mostra a curva de equilíbrio entre fases para o exemplo do sistema metanol-etanol.

Figura 32 – Diagrama Temperatura-composição para mistura metanol-etanol.



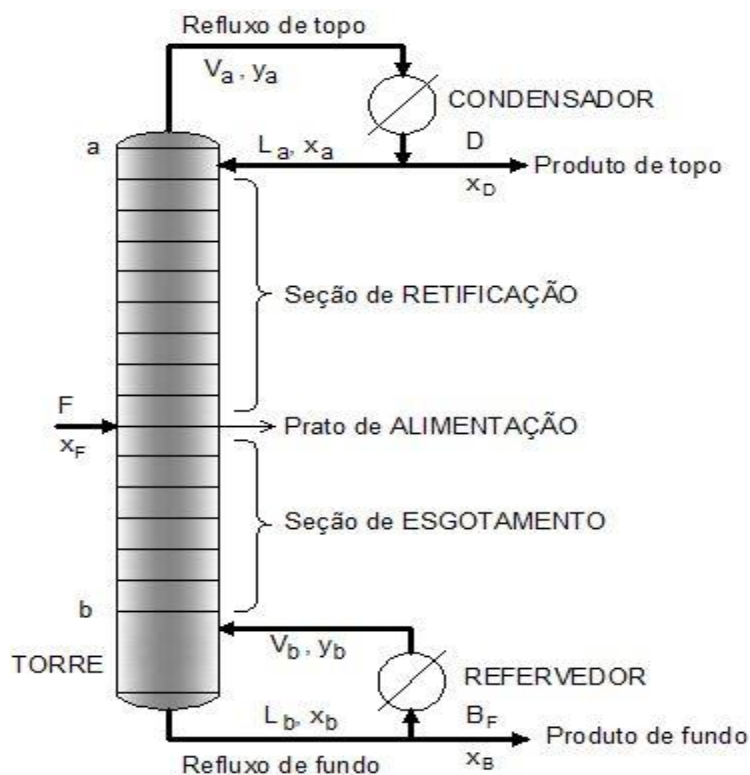
Fonte: o Autor (2018)

Figura 33– Diagrama de equilíbrio de fases do metanol.



Fonte: o Autor (2018)

Figura 10 – Vista esquemática de destilação c/ retificação.



Fonte: o Autor (2018)

Assim, tem-se o balanço de massa para misturas binárias:

- Global: $F = D + B_F$ então, $F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B$ (41)

- Refervedor: $L_b = B + V_b$ então, $L_b \cdot x_b = B \cdot x_B + V_b \cdot y_b$ (42)

- Condensador: $V_a = D + L_a$ então, $V_a \cdot y_a = D \cdot x_D + L_a \cdot x_a$ (43)

Sendo,

V = corrente de vapor

L = corrente de líquido

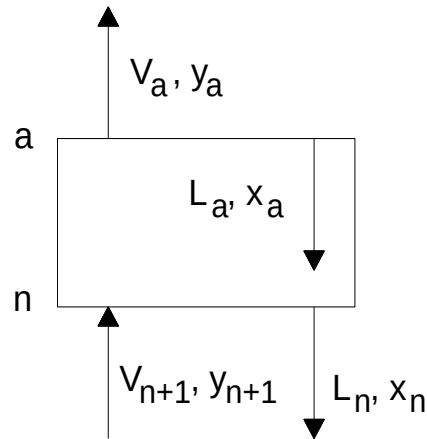
F = corrente de alimentação

D = corrente de produto de topo (destilado)

B_F = corrente de produto de fundo

- **Balanço de massa na seção de retificação:**

A Figura 34, mostra uma vista esquemática dos fluxos de líquido e vapor a partir do prato de alimentação até o primeiro prato no topo da torre, variando de $\underline{n}$ à $\underline{a}$, correspondente à seção de retificação.

Figura 34 – Fluxos na seção de Retificação.

Fonte: o Autor (2018)

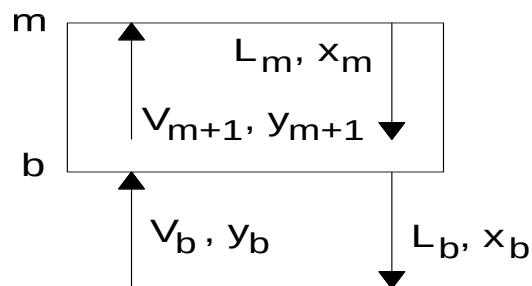
O balanço de massa aplicados nesta seção conduz à seguinte expressão:

$$y_{n+1} = (D \cdot x_D / D + L_n) + (L_n \cdot x_n / D + L_n) \quad (44)$$

Esta equação é denominada de LOR – *Linha de Operação da Retificação*.

- Balanço de massa na seção de esgotamento:

A Figura 35 mostra uma vista esquemática dos fluxos de líquido e vapor a partir do prato de alimentação até o último prato no fundo da torre, variando de m a b, correspondente à seção de esgotamento.

Figura 35 – Fluxos na seção de Esgotamento.

Fonte: o Autor (2018)

O balanço de massa elaborado para esta seção conduz a seguinte expressão:

$$Y_{m+1} = (B \cdot x_B / -B + L_m) + (L_m \cdot x_m / -B + L_m) \quad (45)$$

Esta equação é denominada de LOE – *Linha de Operação de Esgotamento*.

A Linha de Operação da Retificação (LOR) da Equação 26 mostra a relação entre as composições de equilíbrio de dois pratos consecutivos da Seção de Retificação. A equação relaciona y_{n+1} (composição do vapor do prato $n+1$) e x_n (composição do líquido do prato n). O prato $n+1$ é o prato abaixo do prato n .

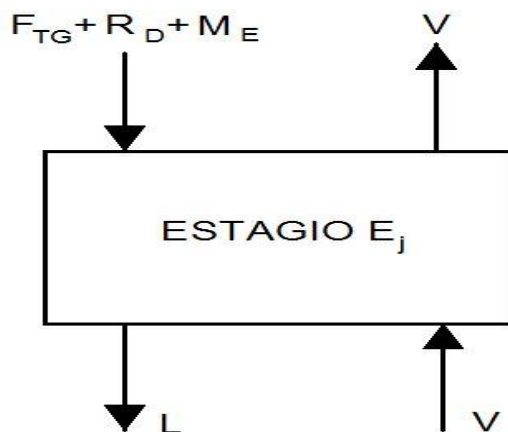
Seguindo o mesmo raciocínio, a Linha de Operação de Esgotamento (LOE) da Equação 28 mostra a relação entre as composições de equilíbrio de dois pratos consecutivos da Seção de Esgotamento. A equação relaciona y_{m+1} (composição do vapor do prato $m+1$) e x_m (composição do líquido do prato m). O prato $m+1$ é o prato abaixo do prato m .

As equações da LOR e da LOE mostram que os estados de equilíbrio líquido-vapor nos diversos pratos na coluna estão relacionados. O equilíbrio líquido-vapor em cada prato é o resultado do equilíbrio térmico entre os fluxos que entram no prato (líquido que vem do prato acima e vapor que vem do prato abaixo). As composições de equilíbrio x e y são função da temperatura de equilíbrio do prato (PERRY, 1973).

CÁLCULOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO SEM REAÇÃO NO SISTEMA ÁCIDO LÁURICO – METANOL

Tendo-se desenvolvido de forma genérica os balanços de massa e energia para o sistema composto por vários estágios, aplica-se o citado balanço para a torre completa. O presente cálculo deverá indicar a possibilidade de funcionamento da coluna para a operação de separação sem reação do óleo representado pelo ácido láurico e metanol, tendo em vista a sua aplicação seguinte para a operação com a reação catalítica entre os ácidos láurico e mirístico com o metanol, simultaneamente com a separação do excesso de álcool. Deste cálculo não reativo se terá acesso ao número de pratos a serem usados para a coluna em operação de destilação reativa.

Na Figura 36 foram representados esquematicamente os fluxos das correntes para todos os estágios, incluindo o refeedor e o condensador: Para 1 (um) estágio, a Figura 21 mostra do mesmo modo os fluxos das correntes:

Figura 36: Estágio de reação da coluna

Fonte: o Autor (2018)

O balanço de massa global neste estágio assim se escreve:

$$F_{TG} + R_D + M_E = L + V \quad (46)$$

Na qual,

F_{TG} = Fluxo molar de triglicerídeos (óleo)

M_E = Corrente (fluxo molar) de metóxido de Na ou K

L = Fluxo molar de líquido circulando dentro do estágio

V = Fração molar de vapor de álcool (metanol) no estágio

R_D = Refluxo

O balanço de energia global para a coluna assim se formula

$$Q_{TG} + Q_A + Q_R = q_C + q_B + q_{RE} + q_A + q_{ES} \quad (47)$$

Na qual, Q_{TG} = Contribuição de calor no estágio de alimentação de triglicerídeos (óleo)

Q_A = Contribuição de calor no estágio de alimentação de álcool

Q_R = Contribuição de calor no refeedor

q_C = Calor dissipado no condensador

q_B = Calor dissipado na saída dos produtos (ésteres + glicerol)

q_{RE} = Calor dissipado nos estágios da “zona de retificação”

q_A = Calor dissipado no estágio de alimentação

q_{ES} = Calor dissipado nos estágios da “zona de esgotamento”

– Número de pratos da coluna de destilação sem reação

Nesta seção será apresentado o cálculo do número de pratos pelo método McCABE-THIELE, considerando os seguintes dados:

- Relação molar metanol/óleo de babaçu de 4:1
- Massa molar do metanol= $32,04 \text{ g.mol}^{-1}$
- Massa molar do ácido láurico = 200 g.mol^{-1}
- Temperatura de ebulição do óleo de babaçu $> 320^\circ\text{C}$

O ácido láurico é predominante no óleo (aproximadamente 70% contra 30% do ácido mirístico), assim, tomou-se este triglicerídeo como base para a construção do diagrama de equilíbrio metanol-óleo de babaçu. A seguir as condições para o ácido láurico:

- T ebulição do ácido láurico = $298,9^\circ\text{C}$
- T ebulição do metanol = $64,5^\circ\text{C}$
- $F=Q= 384 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
- $F_A + M_E = 162 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
- $F_A = 122 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ (corresponde a fração estequiométrica a ser convertida de 3 mols de metanol).
- $M_E = 40 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ (corresponde ao excesso de metanol de 1 mol para diluição do catalisador)
- $X_D = 0,98$
- $X_B = 0,02$
- $X_F = 0,42$

Está considerado que a corrente de metanol corresponde a 42% da corrente total de alimentação que é de 4. $(32,04 \text{ gr.mol}^{-1}) + 200,0 \text{ gr.mol}^{-1} = 328,04 \text{ gr.mol}^{-1}$

- $R_D = 100\%$
- $q = 0$ (vapor saturado)

Tomando-se os dados da Tabela 8 das constantes de ANTOINE, selecionam-se os valores para A, B e C para o ácido láurico e ácido mirístico (presentes em maior quantidade no óleo de babaçu), faz-se uma média ponderada e em seguida da Tabela 12 já apresentada para o metanol, calculam-se as pressões parciais e composições para levantamento da curva de equilíbrio do sistema metanol-óleo de babaçu:

Tabela 13 – Constantes de ANTOINE para o óleo de babaçu.

ÁCIDOS GRAXOS	CONSTANTES DE ANTOINE			INTERVALO DE TEMPERATURA
	A	B	C	
Láurico	5,7974	1010,5	39,140	171,4 – 217,4
Mirístico	7,0172	1755,9	100,153	191,5 – 239,5
Palmítico	5,7743	1111,1	22,677	210,1 – 260,2
Esteárico	9,7847	4289,1	260,12	228,1 – 280,1
Oléico	10,823	5380,6	324,26	223,5 – 274,3

Fonte: FALLEIRO, (2012)

Tabela 12 - Constantes de ANTOINE para o metanol.

LÍQUIDOS	CONSTANTES			T° C	P _{REF.} mm Hg
	A	B	C		
A - Metanol	8,0724	1574,99	238,87	64,5	760

Fonte: FALLEIRO, (2012)

Considerando o equilíbrio da fase líquida (X_A) e fase vapor (Y_A) do componente metanol mais volátil, recorre-se à curva de equilíbrio do metanol no diagrama McCABE-THIELE. Levou-se em conta a diferença significativa de pontos de ebulição entre óleo e metanol, temperaturas de saturação dos componentes a 760 mm Hg, pressão esta de funcionamento da coluna. Ocorre no contato álcool-óleo, a condensação parcial do metanol vindo da fase vapor e se dispersando no óleo em forma de gotas, cujo teor é proposto estar em equilíbrio com o álcool da fase vapor em ascensão.

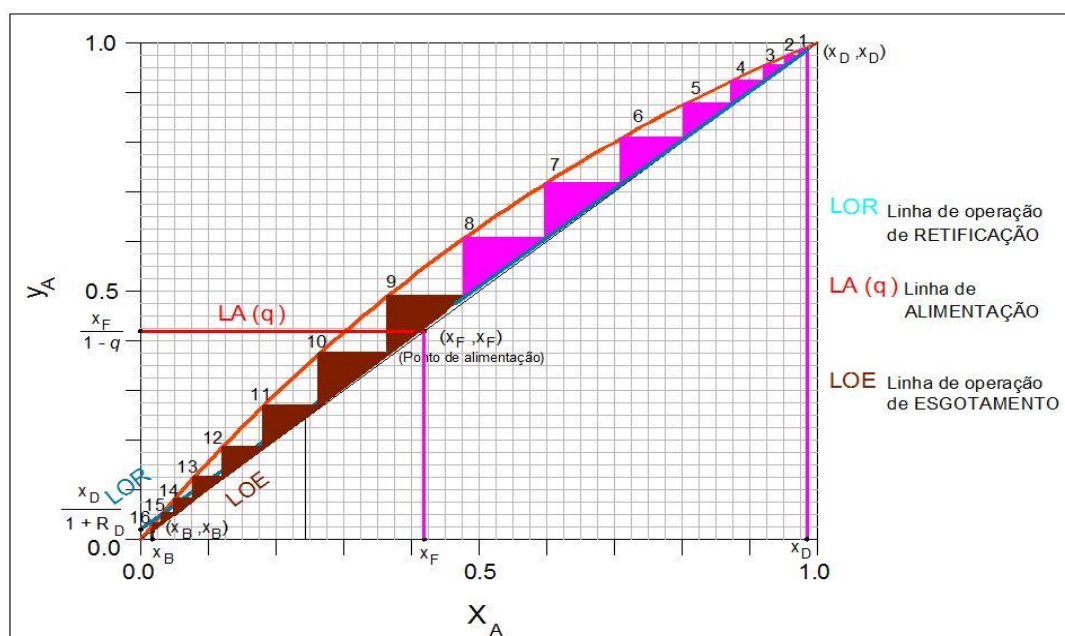
No intervalo de temperaturas de saturação do metanol (64,5°C) e o do ácido Láurico (298,9°C), o procedimento para levantamento das pressões de vapor do ácido láurico (óleo de babaçu) neste intervalo de temperatura é sob pressão negativa (abaixo de 760 mm Hg), conforme PERRY, (1973). A Figura 37 mostra graficamente esta observação.

Figura 37 – Diagrama comparativo das pressões de vapor.

		$T_{SAT.}$	Pressão
		298,9°C	760 mm Hg
$T > T_{SAT.}$	Pressão	121°C	1 mm Hg
121°C	1829 mm Hg	$T < T_{SAT.}$	Pressão
64,5°C	760 mm Hg		
$T_{SAT.}$	Pressão		
METANOL		ÁCIDO LÁURICO	

Fonte: o Autor (2018)

Como o refluxo é total, então a razão de refluxo é máxima, assim obtém-se no diagrama McCabe-THIELE o número mínimo de pratos teóricos, a partir da traçagem das linhas de operação LOE, LOR e LA, observando-se que neste caso conforme mostra a Figura 38 a seguir, a LOR e LOE praticamente coincidem com a linha diagonal.

Figura 38 - Diagrama McCabe-THIELE. mostrando o nº de pratos teóricos para o sistema metanol-ácido láurico e mirístico (óleo de babaçu).

Fonte: o Autor (2018)

Nesta condição de refluxo total, o mínimo de pratos para zona de retificação de 9, sendo o ultimo desta zona para a alimentação do componente

mais volátil e 7 para zona de esgotamento, totalizando 16 pratos. Adotando-se na prática 14 pratos.

A eficiência do conjunto de reatores com separação está em obter as concentrações máximas dos produtos, e não somente numa separação física dos componentes para atingir o grau de pureza desejado. Então, checam-se as concentrações parciais e as finais desejadas dos produtos, conservando o nº obtido de estágios para se ter a garantia de pureza dos produtos.

Este cálculo efetuado onde se encontra o número de estágios considerando um produto de topo (98% de pureza do metanol) e um produto de fundo (residual de 2%), nos dá a possibilidade de calcular as conversões na zona de reação (que na destilação seria a zona de retificação) dos produtos até o oitavo prato borbulhador, procedimento este detalhado estágio a estágio na seção seguinte. Para tanto, serão considerados os seguintes dados para a modelagem citada:

- O nº de estágios de reação já calculados (8)
- A temperatura média de 70°C
- Refluxo total
- As vazões indicadas volumétricas e molares de alimentação dos reagentes
- O tempo de residência de 15 min. ao longo de toda a torre.
- Razão molar óleo-álcool de 1:4
- Entrada do álcool vaporizado no 9º estágio e óleo entrando pelo topo.

ANEXO I

PACOTE TERMODINÂMICO UNIQUAC

Em complemento à seção **3.1.2**, o modelo UNIQUAC é um modelo de coeficiente de atividade (γ) desenvolvido por MAURER e PRAUSNITZ (1978) usado na descrição do equilíbrio de fases. É um modelo de rede e foi derivado de uma aproximação de primeira ordem de superfícies de moléculas interagentes na termodinâmica estatística. Este modelo é considerado de 2ª geração porque a expressão para energia de excesso de GIBBS (G) em mistura binária de líquidos incrementa um termo de entropia além do termo entalpia, ao contrário de outros modelos de Atividade como a equação de WILSON e o NRTL que só consideram a entalpia. A equação geral UNIQUAC expressa em energia livre de GIBBS é:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_C^E}{RT} + \frac{G_R^E}{RT} \quad (48)$$

Basicamente o conjunto de equações é representado por uma equação geral em termos de coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (49)$$

O 1º termo é a entropia, que quantifica o desvio de uma solução ideal como resultado das diferenças de formas das moléculas. O 2º refere-se à entalpia em forma de correção causada pela mudança das forças interativas entre diferentes moléculas após a mistura dos líquidos.

A equação geral é formada pelo conjunto de equações assim denominadas:

- Equações de *Contribuição Combinada* (G_C^E , γ_i^C)
- Equações de *Contribuição residual* (G_R^E , γ_i^R)

A *contribuição combinada* explica as diferenças de forma entre as moléculas, afetando a entropia da mistura. O excesso de entropia (γ_i^C) é calculado exclusivamente dos parâmetros químicos das substâncias puras,

usando os volumes relativos de van der Waals (r_i) e as áreas de superfície (q_i) das substâncias puras.

$$\ln Y_i^C = (1 - V_i + \ln V_i) - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (50)$$

Onde:

$$V_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{e} \quad F_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (51)$$

V_i = Fração volumétrica do componente i

F_i = Fração molar do componente i

z = Número de coordenação. É o nº de moléculas que interagem próximas em torno de uma molécula central e frequentemente definido por 10. Pode ser considerado como um valor médio entre um empacotamento cúbico ($z = 6$) e hexagonal ($z = 12$), simplificando as moléculas como esferas.

Na diluição infinita em uma mistura binária de líquidos, as equações para contribuição combinada se reduzem a:

$$\ln Y_1^C = 1 - \frac{r_1}{r_2} + \ln \frac{r_1}{r_2} - \frac{z}{2} q_1 \left(1 - \frac{r_1 q_2}{r_2 q_1} + \ln \frac{r_1 q_2}{r_2 q_1} \right) \quad (52)$$

$$\ln Y_2^C = 1 - \frac{r_2}{r_1} + \ln \frac{r_2}{r_1} - \frac{z}{2} q_2 \left(1 - \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} + \ln \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} \right) \quad (52)$$

A *contribuição residual* contém um termo entalpia e um parâmetro empírico (r_{ij}), que é determinado a partir dos parâmetros de energia de interação binária entre os líquidos. A expressão do coeficiente de Atividade residual da molécula i é:

$$\ln Y_i^R = q_i \left(1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j r_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j r_{ij}}{\sum_k q_k x_k r_{kj}} \right) \quad (53)$$

Onde:

$T_{ij} = e^{-\Delta u_{ij}/RT}$ onde Δu_{ij} (J.mol⁻¹) é o parâmetro energia de interação binária, sendo u_{ij} a interação de energia entre as moléculas. Os parâmetros de interação de energia entre moléculas, são usualmente determinados a partir dos coeficientes de atividade nos sistemas líquido-vapor, líquido-líquido ou sólido-líquido pelos dados de equilíbrio de fases.

ANEXO II

Tabela 14 – Critérios básicos de escolha para utilização de Pacotes Termodinâmicos.

APLICAÇÃO	Margules	van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Sistemas Binários	A	A	A	A	A
Sist. Multicomponentes	AL	AL	A	A	A
Equilíbrio Líquido-Vapor	A	A	NA	A	A
Sistemas Azeotrópicos	A	A	A	A	A
Sistemas Diluídos	Q	Q	A	A	A
Polímeros	NA	NA	NA	NA	A

Fonte: Sistemas EEL, (2016)