



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALINE LOBATO GONÇALVES

SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE
ÓLEO DE PALMA COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Belém – PA

2016

ALINE LOBATO GONÇALVES

**SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE
ÓLEO DE PALMA COM CO₂ SUPERCRÍTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo (FEQ/ITEC/UFPA).

Belém – PA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Gonçalves, Aline Lobato

Simulação da separação e purificação do biodiesel de óleo de palma com CO₂ supercrítico/Aline Lobato Gonçalves.- 2016.

Orientador: Marilena Emmi Araújo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2016

1. Biodiesel- Purificação 2. Transesterificação
3. Separação (Tecnologia) I. Título

CDD 22.ed.665.37

ALINE LOBATO GONÇALVES

**SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO
BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA COM CO₂ SUPERCRÍTICO**

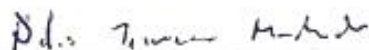
DATA DA AVALIAÇÃO: 11 / 04 / 2016

AVALIAÇÃO: APROVADA


BANCA EXAMINADORA



Dra. Marilena Emmi Araújo
(Orientadora – PPGEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(Membro interno – PPGEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(Membro externo – UFRA)

Dr. Raul Nunes de Carvalho Jr.
(Suplente – PPGEQ/ITEC/UFPA)

BELÉM- PA
2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo e pela fé que me sustenta sempre e por não me deixar desistir.

Aos meus pais por todo apoio e amor incondicional de sempre

Aos meus amigos da vida que sempre me acompanham, agradeço em nome de Nathália Rosa. Sempre presente e participando diretamente dessa etapa me recebendo de braços abertos no seu lar quando fora necessário. Super obrigada, amiga!

Aos amigos da turma, agradeço a parceria e companheirismo. Deixo o meu muitíssimo obrigada em nome do Fabio Pontes. Aquele que todos podem contar. És uma das melhores pessoas que conheço.

Aos amigos-irmãos de caminhada do Movimento dos Focolares. Os que compactuam comigo em busca de um mundo melhor, agradeço em nome de Soanne Chyara que sempre tem algo a me ensinar, mesmo “sem querer”.

Aos colegas de laboratório, agradeço a cada um pelo convívio e paciência. Em especial a Marcilene e Elinéia que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Minha gratidão é bem maior do que posso expressar ou que vocês possam imaginar, meninas!

À minha professora e orientadora Dr^a Marilena Araújo por toda paciência, conhecimento compartilhado, convivência, conversa e sinceridade. Minha admiração pela senhora só cresceu nesses últimos anos. Muito obrigada, mesmo!

Ao PPGEQ-UFPA pela oportunidade.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

“Precisamos dilatar as consciências que temos de nós mesmos. É assim que Deus ganha espaço em nós. Quanto mais conscientes do que somos, fazemos, e PODEMOS, seremos homens e mulheres mais realizados, prontos para o desafio de transformar o MUNDO!”

Pe. Fabio de Melo.

RESUMO

O biodiesel tem atraído atenção crescente em todo o mundo nos últimos anos. A produção de biodiesel a partir de biomassa envolve etapas de separação e purificação. Nessas etapas, o método geralmente utilizado, a lavagem aquosa, possui desvantagens como a grande geração de efluentes líquidos e formação de emulsões. O objetivo deste trabalho é investigar a purificação de biodiesel utilizando o dióxido de carbono, que nas condições supercríticas apresenta propriedades capazes de separar a fase glicérica da fase esterificada (biodiesel), gerando produtos de maior qualidade e menor gasto com tratamento de efluentes. Neste estudo foram realizadas duas simulações para análise e investigação da purificação do biodiesel de óleo de palma bruto. Ambas configurações desenharam o projeto do processo de maneira convencional, via rota etílica por catálise básica até a etapa de reação. O “caso 1” utilizou uma coluna de destilação fracionada para a separação do excesso de etanol e uma coluna de extração líquido-líquido empregando água como solvente, para a separação do glicerol. O “caso 2” aplicou uma coluna de fracionamento em contracorrente, utilizando, para a etapa de separação do glicerol, dióxido de carbono supercrítico como solvente e, para a separação do excesso de etanol, um vaso flash na purificação final do biodiesel. O simulador utilizado foi o Aspen HYSYS V8.4 que através de parâmetros binários, ajustados com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Redlich-Kwong-Aspen (RK-ASPEN) para os sistemas de estudo, executou as simulações de forma adequada. O CO₂ supercrítico mostrou-se eficiente na separação do glicerol, haja vista que o biodiesel produzido com esta tecnologia de purificação atendeu as principais normas da ANP.

Palavras-chave: Biodiesel. Purificação. CO₂-SC.

ABSTRACT

Biodiesel has attracted growing attention worldwide in recent years. The production of biodiesel from biomass involves separation and purification steps. The method generally used, the aqueous washing, has major disadvantages such as the generation of wastewater and forming emulsions. The objective of present work is to investigate the biodiesel purification using carbon dioxide, which in supercritical conditions has properties capable of separating glycerol phase of esterified phase (biodiesel), providing higher quality products and less waste. In this study, two simulations were used for analysis and investigation of purification of crude palm oil biodiesel. Both configurations conventionally designed the project process via ethylic route by basic catalysis to the reaction step. The "case 1" used a fractional distillation column for separating excess ethanol and a liquid-liquid column extraction using water as solvent for the separation of glycerol. The "case 2" applied a fractionating column in countercurrent, used for the glycerol separation step, carbon dioxide as supercritical solvent and for separating excess of ethanol, a flash vessel in the final purification of biodiesel. The simulator employed was Aspen HYSYS V8.4 that used binary parameters, adjusted with the equations of state of Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Redlich-Kwong-Aspen (RK-ASPEN) to study systems, performed the simulations appropriately. The supercritical CO₂ proved to be efficient in the separation of glycerol, given that biodiesel produced with this purification technology met the ANP main standards rules.

Key-words : Biodiesel. Purification, SC-CO₂.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades específicas dos fluidos em diferentes estados.....	14
Tabela 2: Equações de Estado Cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras	21
Tabela 3: Regras de mistura e regras combinadas.....	23
Tabela 4: Funções Objetivo.....	31
Tabela 5: Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.....	35
Tabela 6: Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO ₂ supercrítico	36
Tabela 7: Modelo e descrição das Equações de Estado do Simulador Termodinâmico da interface Aspen-Properties.	37
Tabela 8: Composição em ácidos graxos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004).....	39
Tabela 9: Composição provável em triglicerídeos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004)....	40
Tabela 10: Composição do óleo de palma normalizada usada nas simulações.....	41
Tabela 11: Composição do óleo de palma normalizada usada nas simulações.....	42
Tabela 12: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários.....	42
Tabela 13: Propriedades termofísicas calculadas para os triglicerídeos.....	43
Tabela 14: Propriedades das termofísicas das substâncias	43
Tabela 15: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas com CO ₂ : K _{ij}	56
Tabela 16: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas com CO ₂ : L _{ij}	56
Tabela 17: Parâmetros e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a Regra de Mistura Quadrática	58
Tabela 18 Parâmetros e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a Regra de Mistura Quadrática	58
Tabela 19: Parâmetros determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros.....	59
Tabela 20: Desvios médios absolutos determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros.....	59
Tabela 21: Parâmetros determinados através do PE com seus respectivos desvios médios absoluto.....	60
Tabela 22: Parâmetros determinados através do Aspen Properties com seus respectivos desvios médios absolutos.	60

Tabela 23: Parâmetros ajustados no Aspen Properties para simulação.....	62
Tabela 24: Resultados da desacidificação do óleo de palma bruto	65
Tabela 25: Resultados da reação de transesterificação.....	66
Tabela 26 – Resultados do Refino do Biodiesel (ELL).....	67
Tabela 27 Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH)	69
Tabela 28: Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH)	70
Tabela 29: Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 234 bar e 49,85°C.....	72
Tabela 30: Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 234 bar e 49,85 °C. Comparação entre diferentes S/F's.	73
Tabela 31 - Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 250 bar e 49,85°C.....	74
Tabela 32 Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 250 bar e 49,85 °C. Comparação entre diferentes valores de S/F's.	74
Tabela 33: Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 250 bar e 60°C.....	74
Tabela 34: Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 250 bar e 60 °C. Comparação entre diferentes valores de S/F's.	75
Tabela 35: Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 8.....	75
Tabela 36: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 8.	76
Tabela 37 Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.....	77
Tabela 38: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.	78
Tabela 39: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.	79
Tabela 40: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 20.	80
Tabela 41: Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 25.....	81
Tabela 42: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 25.	82
Tabela 43: Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 49,85 °C, S/F 15.....	83
Tabela 44: Resultados do vaso flash a 250 bar, 49,85 °C, S/F 15.	84
Tabela 45: Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 49,85 °C, S/F 20.....	85
Tabela 46: Resultados do vaso flash a 250 bar, 49,85 °C, S/F 20.	86
Tabela 47 Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 60°C, S/F 20.....	87
Tabela 48: Resultados do vaso flash a 250 bar, 60 °C, S/F 20.	88
Tabela 49: : Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 60°C, S/F 50.....	89
Tabela 50: Resultados do vaso flash a 250 bar, 60 °C, S/F 50.	90

Tabela 51: Especificação do biodiesel. Fonte: Resolução ANP nº 14/2012.	99
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de transesterificação alcalina de triacilgliceróis.	7
Figura 2: Esquema da transesterificação catalítica.	9
Figura 3: Diagrama experimental pressão versus densidade do dióxido de carbono. Fonte: Smith, Inomata e Peters, 2013.	15
Figura 4: Representação esquemática de uma célula de equilíbrio.	26
Figura 5: Equações, Regras de Misturas e <i>Software</i> PE para ajustar os parâmetros de interação binária.	30
Figura 6: Esquema do simulador na Interface Aspen Properties,	34
Figura 7: Fluxograma do Processo de produção de biodiesel (caso 1)	52
Figura 8: Fluxograma do Processo de produção de biodiesel (caso 2)	54
Figura 9: Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.	55
Figura 10: Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO ₂ /Etil Estearato a 313,15K (PE e Aspen Properties).	62
Figura 11; Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO ₂ /Etil Oleato a 313,15K (PE e Aspen Properties).	63
Figura 12: Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO ₂ /Etil Linoleato a 313,15K (PE e Aspen Properties).	63
Figura 13: Recuperação de ésteres a 234 bar e 39,85 °C.	73

LISTA DE SIMBOLOS

$a, a_m, a_{ij}, a_{ii}, a_{jj}$	Parâmetro do termo atrativo da equação de estado ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g}\cdot\text{mol}^2$)
$b, b_m, b_{ij}, b_{ii}, b_{jj}$	Parâmetro do termo repulsivo da equação de estado ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$)
F	Massa ou vazão mássica da alimentação
f_i^l, f_i^v	Fugacidade da espécie pura i na fase líquida e na fase vapor
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em solução
G_{RES}^E	Excesso da energia livre de Gibbs residual
K_i	Coefficiente de distribuição da espécie i
Km	Função polinomial do fator acêntrico para cada equação de estado
$k_{ij}, k_a, k_b, k_{aij}, k_{bij}$	Parâmetros de interação binária
L	Moles de líquido
l_{ij}, l_i	Parâmetros de interação binária
n	Número de pontos experimentais
P	Pressão, em bar ou kPa
P_c	Pressão crítica
P_r	Pressão reduzida
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura, em K ou °C
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume
V	Moles de vapor
Xm	Média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares
$x_i, x_i^{calc}, x_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase líquido, calculada e experimental
$y_i, y_i^{calc}, y_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase vapor, calculada e experimental
Z	Fator de compressibilidade
z_i	Fração molar do componente i

Letras gregas

α	Função das equações de estado cúbicas
β_i	Parâmetro de interação binária
δ_i, δ_j	Parâmetros de interação binária
$\epsilon_i^{exp}, \epsilon_i^{calc}$	Fração molar da fase líquida ou vapor do componente i , experimental e calculado
η_1, η_2, η_3	Parâmetros de interação binária
φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie pura i
λ_{ij}	Parâmetro de interação binária
$\hat{\varphi}_i^l, \hat{\varphi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em solução na fase líquida e na fase vapor
ε	Tolerância pré-estabelecida para a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor
ω	Fator acêntrico

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	3
2- OBJETIVOS	6
2.1 – Objetivos Gerais	6
2.1- Objetivos Específicos	6
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1- Biodiesel	7
3.1.1- <i>Produção de Biodiesel</i>	8
3.1.2- <i>Purificação do Biodiesel</i>	11
3.2 - Fluidos Supercríticos	14
4- EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO PROCESSO	17
4.1 - Equações de Estado	18
4.1.1 - <i>Regras De Mistura</i>	22
4.2 - Equilíbrio de Fases a Altas Pressões	25
4.2.1 – <i>Modelagem do Equilíbrio de Fases</i>	26
4.1.1.1. <i>Programa EDEFLASH</i>	29
4.1.1.2. <i>Programa PE 2000</i>	30
4.3 - Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Relacionados à Produção de Biodiesel	31
4.4- Simuladores de Processos	33
5-MÉTODOS E PROCEDIMENTOS:	38
5.1 - Composição do Óleo de Palma	38
5.2 - Base de Dados Experimentais	41
5.3 - Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras	42
5.4 - Correlação de Dados de Equilíbrio	43
5.5 - Reações de Transesterificação	45
5.6 - Simulações com o Aspen HYSYS	46

5.6.1 - Cadastro das Substancias e Suas Propriedades _____	48
5.2.2 - Pacote termodinâmico _____	48
5.7- Simulação da Produção de Biodiesel com Purificação via convencional (úmida) - Estudo de Caso 1 _____	50
5.8 - Simulações Com Dióxido de Carbono Supercrítico: Estudos de Caso 2 _____	53
6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	57
6.1-Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases _____	57
6.1.1. Sistemas binários _____	57
6.2- Simulações com Aspen HYSYS _____	64
6.2.1. Estudo de Caso 1: Produção de Biodiesel com Purificação via convencional (úmida) _____	64
6.2.2. Estudo de Caso 2: Purificação do Biodiesel com CO ₂ Supercrítico: _____	71
7- CONCLUSÕES _____	91
8- REFERÊNCIAS _____	93
ANEXO 1 _____	99

IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Etil Palmitato	eC16-0
Etil Estearato	eC18-0
Etil Oleato	eC18-1 ω 9
Etil Linoleato	eC18-2 ω 6

1- INTRODUÇÃO

Devido o crescimento da população, o desenvolvimento industrial e a expansão do transporte, a demanda de energia está aumentando. Devido a problemas associados com o uso generalizado de combustíveis fósseis, restrições de oferta futura, as alterações climáticas globais e outras preocupações energéticas, torna-se necessário desenvolver fontes de energia renováveis, como biocombustíveis (biodiesel ou etanol), biomassa e outras energias alternativas.

Para suprir a forte demanda de energia, gerando o menor impacto possível no meio ambiente, é vital que a matriz energética mundial seja diversificada e torna-se imperativo que a busca por fontes de energia que substituam os combustíveis fósseis faça parte do cotidiano atual. (FALCÃO, 2011).

O biodiesel tem sido cada vez mais estudado para ser utilizado como combustível. Isolado ou aliado ao diesel, este que desempenha uma função essencial na economia de um país, já que é usado em caminhões, ônibus, locomotivas, geradores elétricos, etc.

Sendo o diesel oriundo do petróleo e ser um grande responsável pela emissão de poluentes através do setor de transportes, seus alternativos têm que ser tecnicamente viáveis economicamente competitivos e não oferecer danos ao meio ambiente. Por isso, os triglicerídeos, representados pelos óleos vegetais e gorduras animais, são opções potenciais de precursores para a substituição do diesel convencional.

De acordo com o Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, de 2004, a partir de 2013 todo o diesel comercializado no Brasil deve conter 5% de biodiesel (B5). Desde então, pesquisas com foco na produção e diversificação de suas matrizes têm sido cada vez mais comuns.

O processo industrial mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (ácido ou básico), seguido de várias etapas de neutralização e purificação gerando uma grande quantidade de subprodutos e produzindo principalmente alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Kiss, 2010).

As características tecnológicas especiais em que se enquadra uma planta de transesterificação utilizando a rota etílica, requer estudos aprofundados exatamente nas

diferentes condições operacionais que possibilitem a otimização de etapas que são considerados os gargalos tecnológicos da rota etílica dentre eles destacamos: separação (evaporação) do excesso de etanol do meio reacional, refino do biodiesel (extração líquido-líquido com água) para a separação do glicerol, purificação do biodiesel (desidratação) e purificação do etanol para reutilização.

A técnica de purificação de biodiesel através de CO₂-SC é o objeto de estudo deste trabalho, que foi realizada empregando o simulador Aspen HYSYS. Por ser uma técnica inovadora, possui poucas publicações a respeito, mas observa-se ser viável e interessante principalmente para a qualidade dos produtos: biodiesel e glicerol, além de eliminar algumas etapas do processo convencional e geração de efluentes. [REFERENCIAS ...].

A justificativa da aplicação do CO₂ supercrítico na etapa de purificação do biodiesel se dá devido à alta imiscibilidade entre o dióxido de carbono (apolar) e o glicerol (subproduto - polar), com isso o CO₂ – SC apresenta-se tecnicamente viável e eficiente, pois devido a essa diferença de polaridade é capaz de solubilizar as demais substâncias no meio (como ésteres, álcool e triglicerídeos) e não solubilizar o glicerol, proporcionando uma melhor separação colabora para a obtenção de produtos de qualidade superior (biodiesel e glicerol), além de eliminar as etapas atuais empregadas: decantação, que requer muito tempo de operação e a lavagem do biodiesel com água aquecida. Há ainda a vantagem ambiental, por economizar água, ser renovável, não tóxico, biodegradável, livre de enxofre e aromáticos (Escorsim, 2013; Wei *et al.*, 2014).

O dióxido de carbono (CO₂) tem sido o solvente de escolha para o emprego em processos de extração por ser um fluido supercrítico e também por possuir temperatura e pressão críticas moderadas: 31 °C e 72,9 bar. Além disso, o CO₂ é um gás inerte, não inflamável, não explosivo e disponível com alta pureza e baixo custo. Estas características fizeram com que o CO₂ se tornasse o solvente mais empregado em processos de extração supercrítica, pois este solvente após o término de uma extração em condições de temperatura e pressão ambiente é facilmente separado dos extratos, havendo poucas restrições quanto à sua eliminação para o meio ambiente (Reverchon e De Marco, 2006; Abbas *et al.*, 2009).

Como para a engenharia há uma constante busca de melhoria e otimização de processos, na engenharia química a simulação é uma ferramenta fundamental no projeto e acompanhamento de plantas industriais. Na produção de biodiesel, o uso de simuladores

torna-se cada vez mais comum, proporcionando a análise da viabilidade técnica e econômica de novos projetos.

Este trabalho tem como objeto de estudo etapa pós-reação (transesterificação) onde ocorre a lavagem e separação dos ésteres obtidos e suas impurezas, dentre elas, o glicerol. Utilizando nesse processo uma coluna com CO₂ supercrítico. Neste estudo, as simulações foram realizadas utilizando simulador Aspen HYSYS, 8.4 com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Redlich-Kwong-Aspen (RK-ASPEN).

2- OBJETIVOS

2.1 – Objetivos Gerais

Estudo do processo de produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto com o simulador comercial Aspen HYSYS, via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH, com ênfase em alternativas de rotas para as etapas de separação e purificação do biodiesel empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, a fim de atingir as especificações de comercialização da ANP

2.1- Objetivos Específicos

- Correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, publicados na literatura, de sistemas binários com o CO₂ + ésteres de ácidos graxos do biodiesel de palma, etanol + glicerol, CO₂ + glicerol;
- Construir uma base de dados de parâmetros de interação binária das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Redlich-Kwong Aspen com as regras de mistura de van der Waals (quadrática) e RK-Aspen com dois parâmetros de interação;
- Simulação com o Aspen HYSYS do processo convencional de produção de biodiesel de óleo de palma bruto, seguindo a rota etílica por catálise básica, utilizando uma coluna destilação fracionada para a separação do excesso de etanol e uma coluna de extração líquido-líquido, empregando água como solvente, para a separação do glicerol;
- Simulação com o Aspen HYSYS do processo convencional de produção de biodiesel de óleo de palma bruto, seguindo a rota etílica por catálise básica, utilizando uma coluna de fracionamento em contracorrente, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente, a pressões de 234 e 250 bar e temperaturas entre 49 e 60°C, para a etapa de separação do glicerol e a separação do excesso de etanol por um vaso flash na purificação final do biodiesel.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Biodiesel

O biodiesel é o produto principal do processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, tendo como subproduto o glicerol. Nesse processo é utilizado um álcool que pode ser o metanol ou etanol e um catalisador ácido ou alcalino.

Nas reações de transesterificação há a troca do grupo alcoxi de um éster (-OR) pela hidroxila de um álcool. A catálise homogênea alcalina ou ácida é largamente utilizada, mas a catálise heterogênea, seja com óxidos de metais ou carbonatos seja com enzimas, é também uma rota possível. Partindo-se de triglicerídeos o processo da transesterificação gera um produto (o biodiesel) com viscosidade menor que a do reagente principal e a glicerina como subproduto. O biodiesel é, portanto, constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir de fontes biológicas renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais. (FALCÃO, 2011).

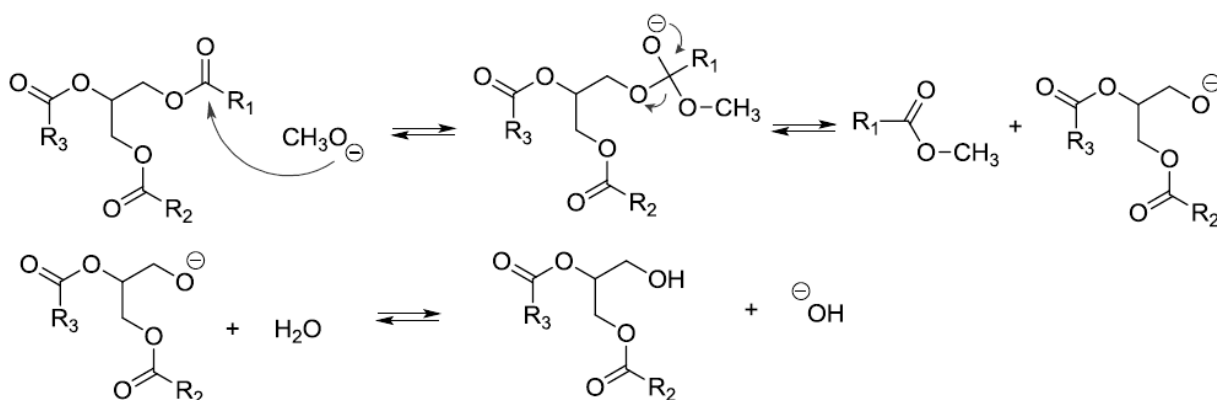


Figura 1: Mecanismo de transesterificação alcalina de triacilgliceróis.
Fonte: RAMOS *et al.*(2011).

O biodiesel é um combustível alternativo formulado especificamente para motores a diesel e tem propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel convencional. (SALVI, 2012). Por ser uma tecnologia limpa, o biodiesel tem atraído maior atenção em todo o mundo, mas a produção de biodiesel a partir de biomassa envolve a crítica separação e tecnologia de purificação.

A ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 definiu o biodiesel como “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão

ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Visto que a qualidade do biodiesel é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor a diesel é essencial garantir um produto de qualidade. Para ser aceito como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas no Brasil, pela resolução 14/2012 da ANP, definindo a especificação (tabela 51, ANEXO 1) do biodiesel (B100) a ser utilizado no Brasil, em mesclas com óleo diesel em até 20% (B20), estas especificações brasileiras servem de base para se analisar a qualidade do biodiesel produzido e que serão utilizadas em testes que são a base para a definição em uma futura especificação para comercialização.

3.1.1- Produção de Biodiesel

A reação de transesterificação, utilizada na síntese do biodiesel, tem por objetivo reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, garantindo assim melhor adequação ao uso em motores de ciclo diesel. Dos diversos métodos propostos para o processo de transesterificação os principais são:

3.1.1.1. Método de transesterificação catalítica homogênea e heterogênea

- Transesterificação alcalina
- Transesterificação ácida
- Transesterificação enzimática

3.1.1.2. Método de transesterificação supercrítica

Com solventes pressurizados catalítica ou não catalítica

Na síntese do biodiesel, a reação de transesterificação é composta por um conjunto de reações consecutivas e reversíveis que ocorrem em três etapas distintas: triglicerídeo formando diglicerídeo, diglicerídeo formando monoglicerídeo e, finalmente, monoglicerídeo formando glicerina, como mostra a Figura 2. Um mol de éster alquílico é removido em cada etapa. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas um excesso de álcool é sempre utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

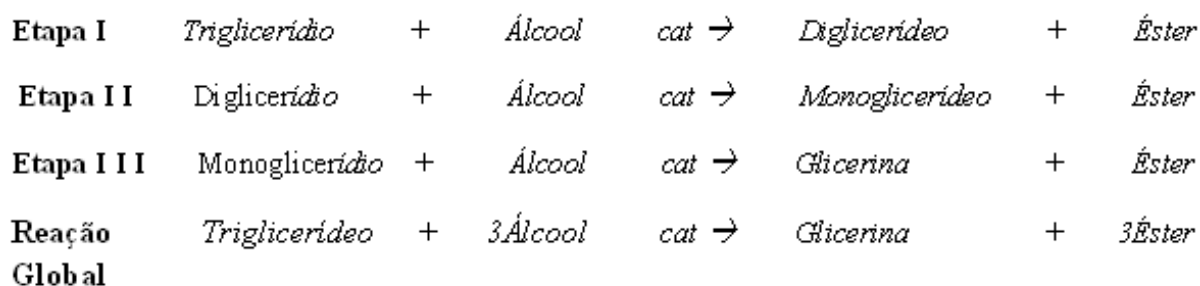


Figura 2: Esquema da transesterificação catalítica

Mesmo após uma reação de transesterificação completa, pequenas quantidades de mono-, di- e triglicerídeos (mono-, di- e tri-acilgliceróis) permanecerão no produto final. Álcoois, como o metanol e o etanol, assim como catalisadores alcalinos, apresentam maior solubilidade na fração glicérica, de maior polaridade; assim, a maior parte destes materiais residuais é removida quando o glicerol é separado do biodiesel. No entanto, após a separação, o biodiesel ainda pode apresentar 2 a 4% de álcool, o que pode representar até 40% do excesso de empregado na reação. A maioria das unidades de processamento recupera esse álcool utilizando processos de evaporação a vácuo. Qualquer álcool remanescente do processo de evaporação deverá ser eliminado durante a etapa de lavagem aquosa. Portanto, o nível de álcool residual no biodiesel deve ser muito baixo.

O metanol é muito empregado para a produção de biodiesel porque é geralmente o álcool de menor custo. No entanto, outros álcoois como o etanol ou o iso-propanol podem ser empregados para produzir biodiesel de qualidades superiores. (TERIBELE, 2009). Normalmente, a produção de ésteres etílicos é mais difícil que a dos ésteres metílicos. A dificuldade está relacionada à formação de uma emulsão mais estável na transesterificação com etanol, a qual prejudica bastante a separação e a purificação dos ésteres, principalmente se o óleo vegetal desacidificado apresentar ainda água residual na separação dos sabões do processo de neutralização química. (TAKAKURA, 2009). No entanto, a produção de etanol, que tem origem vegetal, tem sido estimulada no governo brasileiro e, conseqüentemente, o biodiesel que o utiliza como matéria-prima também.

O processo catalisado por base para produção de biodiesel tem sido aplicado industrialmente, porém, uma limitação ao processo catalisado por base é a sensibilidade em relação à pureza dos reagentes. Este sistema é muito sensível à água e a ácidos graxos livres. A presença de água pode causar a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres (KNOTHE, 2006). Os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador alcalino para formar sabões e água. A saponificação não somente consome o catalisador como a formação

de sabões pode resultar na formação de emulsões, as quais dificultam o processo de separação e purificação do biodiesel. (TERIBELE, 2009).

Os ácidos de Brønsted, responsáveis pela transesterificação via catálise ácida levam a altos rendimentos em ésteres alquílicos, mas as reações são muito lentas. A razão molar álcool: óleo é um dos principais fatores que influenciam o processo. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas uma quantidade excessiva dificulta a recuperação de glicerina nas etapas posteriores de separação da glicerina e biodiesel. Consequentemente, influenciando de forma negativa na qualidade do produto.

Na transesterificação enzimática o catalisador utilizado é uma enzima. Nesta rota de produção de biodiesel, apresenta-se como vantagens os fatos de a reação ocorrer em temperatura ambiente, ser insensível a altos teores de ácidos graxos livres no óleo, a etapa de separação é mais simples do que as anteriormente citadas, pois não forma emulsificações via sabões, com isso, há menos etapas no processo produtivo além de que se consegue uma glicerina recuperada com elevada pureza (90 – 95%) e poucos efluentes aquosos são gerados.

A transesterificação em meio supercrítico de óleos vegetais vem ganhando espaço e muitas pesquisas sobre o assunto devido suas inovadoras vantagens frente aos demais métodos: baixo tempo de reação e a possibilidade de não usar catalisador são algumas delas, de modo geral, metanol e etanol e outros solventes podem ser usados como solvente principal ou cossolvente para reduzir o ponto crítico da mistura e permitir que as reações possam ser conduzidas em condições mais amenas, pois a tecnologia supercrítica demanda de altas temperaturas e pressões, aumentando consideravelmente o custo de produção. No entanto, aumenta a solubilidade mútua da mistura álcool/óleo, reduzindo as limitações de transporte, em reatores de fluxo contínuo, e aumentando a taxa de reação [REFERÊNCIAS....].

A produção de biodiesel no estado supercrítico consiste no aumento da pressão e da temperatura até que os reagentes atinjam o estado de agregação física, denominado “supercrítico”. Nestas condições, a distinção entre as fases líquida e gasosa desaparece, o fluido não pode ser liquefeito através do aumento de pressão e o gás não pode ser formado com o aumento da temperatura. A temperatura crítica é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento de pressão. Já a pressão crítica é a pressão mais alta na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura. (COSTA, 2010).

Falcão (2011), motivado pelas desvantagens da rota de produção de biodiesel atualmente utilizada, frente às vantagens apresentadas da tecnologia em meio supercrítico, buscou obter informações mais detalhadas sobre possíveis melhorias nas etapas de reação e purificação do processo de produção do biodiesel em meio supercrítico. Utilizou a rota de produção etílica com óleo de soja catalisados (por lipase Novajyn 433) em CO₂ supercrítico e sem catalisador usando mistura supercrítica (etanol + CO₂). O estudo incluiu uma parte experimental para levantamento de dados conversão em regime batelada e outra computacional envolvendo as modelagens da cinética com os dados experimentais obtidos e do equilíbrio de fases dos compostos envolvidos no processo a partir de dados experimentais disponíveis na literatura.

3.1.2- Purificação do Biodiesel

A maioria dos pesquisadores relata que biodiesel de alta qualidade e economicamente viável pode ser alcançado empregando-se adequado processo de separação. Após a transesterificação, a separação do biodiesel e subproduto, o glicerol, é geralmente efetuada pela primeira vez. Este processo de separação biodiesel é baseado nos fatos que o biodiesel e glicerol são produzidos simultaneamente e que há uma notável diferença nas densidades do biodiesel (880 kg/m³) e glicerol (1050 kg/ m³, ou mais). Mais ainda, esta diferença de densidade é suficientemente para a aplicação de técnicas simples tais como sedimentação gravitacional ou centrifugação para a separação de biodiesel e fase glicerol. Além disso, a taxa de separação do biodiesel pós-reação é influenciada por inúmeros fatores, tais como mistura intensa, formação de emulsão, solubilidade de biodiesel em glicerol, e glicerol em biodiesel. (ATADASHI, 2011).

A ocorrência da formação de sabão reduz o rendimento de biodiesel, e provoca dificuldade significativa em separação e purificação do produto. Assim, biodiesel e derivado, glicerol tem que ser refinado por lavagem com deionizada quente água duas a três vezes, levando a alto desperdício de tempo, energia e água. (ATADASHI, 2011).

Na purificação ocorre a remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores, água e outros, mas ao final, os ésteres precisam ficar isentos de traços destas impurezas, caso contrário pode acarretar várias complicações. (ESCORSIM, 2013)

Separação e purificação do biodiesel ineficaz causa graves problemas nos motores diesel, como entupimento dos filtros, coque em injetores, mais depósitos de carbono, desgaste

excessivo do motor, dentre outros. Sharma *et al.* (2008) relatou que processo de purificação de biodiesel simples e recuperação de glicerina de alta qualidade são os fatores-chave a serem considerados para reduzir o preço do combustível biodiesel e torná-lo competitivo para o combustível diesel convencional. Várias técnicas de separação e purificação de diferentes biodieseis têm sido estudadas, mas a maioria ainda foca nos processos tradicionais como diferentes metodologias de lavagem com água e outros solventes líquidos, como os ácidos. Dentre elas as que utilizam processo de produção de biodiesel em meio supercrítico são as que tem mais facilidade e rapidez de separação devido a elevada pureza dos produtos.

Na indústria, utiliza-se mais a lavagem por via úmida. Este procedimento é muito eficiente para eliminação de impurezas, porém gera um grande volume de efluentes devido à necessidade de utilizar muita água no processo. Estes efluentes elevam os gastos de produção, e acabam comprometendo a viabilidade técnica, pois não podem ser descartados sem tratamento.

Costa (2010) estudou a purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos avaliando três adsorventes: argila bentonita, diatomita A e diatomita B, utilizando a resina comercial Purolite® PD206 como padrão, em biodiesel metílico e etílico. Foram realizados experimentos de sorção em batelada, lavagem aquosa e sorção em fluxo contínuo. Os dados de equilíbrio foram modelados segundo as isothermas de Freundlich e Langmuir. A bentonita reduziu o GL (glicerol livre) do biodiesel etílico ao teor permitido pela ANP (0,02% em massa) em 10 minutos de adsorção, enquanto a diatomita A e a resina atingiram o mesmo teor em cerca de 60 minutos. A diatomita B não se mostrou adequada para esse fim, devido à sua menor área superficial. Verificou-se que a lavagem aquosa também remove o GL do biodiesel, mas a adsorção se mostrou como opção mais vantajosa devido ao menor tempo total necessário para a purificação. Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para biodiesel metílico e etílico. A resina PD206 obteve os melhores desempenhos, seguida pela bentonita e pela diatomita A. De modo geral, conclui-se que a purificação final de biodiesel por adsorções em bentonita e em diatomita A apresentaram resultados promissores.

A técnica de separação por membranas possui características intrínsecas de eficiência, operacional simplicidade e flexibilidade, seletividade e permeabilidade relativamente elevadas e baixas exigências de energia, além de boa estabilidade sob um amplo espectro de condições

de funcionamento e compatibilidade ambiental, porém precisa ser mais estudada para sua aplicação em escala industrial.

A técnica de purificação de biodiesel através de CO₂-SC é objeto de estudo deste trabalho. Por ser uma técnica inovadora, possui poucas publicações a respeito, mas observa-se ser viável e interessante principalmente para a qualidade dos produtos: biodiesel e glicerol, além de eliminar algumas etapas do processo convencional e geração de efluentes.

Escorsim (2013) investigou e patenteou a purificação do biodiesel utilizando dióxido de carbono pressurizado na etapa pós-reação, onde se encontram biodiesel e subprodutos, injetando CO₂ em uma célula de equilíbrio de alta pressão que já contém “biodiesel cru”. Ao pressurizar a célula, à temperatura constante, duas fases formam-se ao final do processo. Retirou-se uma amostra da fase mais leve que foi analisada utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia gasosa (GC), além de caracterizadas de acordo com as normas, características padrões da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Os resultados foram comparados com a purificação convencional do biodiesel e mostraram que o processo é capaz de produzir um biodiesel com uma redução significativa dos níveis de diacilglicerol, de monoacilglicerol, de sódio, de glicerol e de metanol, levando a um biodiesel com grau de pureza compatível com as normas da ANP. As condições operacionais foram de 6 a 12 Mpa como faixa de pressão e temperatura entre 298 K a 323 K, a quantidade de CO₂ injetado variou de 20 a 50 por cento em massa.

Wei *et al.* (2014) utilizaram equipamento de fracionamento contínuo com CO₂-SC, que consiste em três colunas preenchidas com fragmentos de aço inoxidável, método adequado para aplicação numa variedade de processos de produção de biodiesel que requerem etapas subsequentes de purificação. Foi utilizado biodiesel com teor de 41,85% de ésteres metílicos de ácidos graxos, em um intervalo de temperatura de 40-70 ° C e de 10-30 Mpa como faixa de pressão, uma taxa de fluxo de 7-21 ml / min e tempo de retenção de 30-90 min. Todas as corridas do experimento foram realizadas em três colunas 500 ml (vasos de alta pressão com um aquecedor levantado dentro) feita de aço inoxidável (SS 316), que foram embaladas com fragmentos de aço inoxidável. Para identificar as condições de funcionamento ótimas foi utilizado o método de Taguchi. Nestas condições (40 °C de temperatura, nível de pressão de 30 MPa e fluxo de 7 ml / min de SC-CO₂ para um tempo de retenção de 90 min) os resultados da GC-FID (cromatografia gasosa com detector por ionização de chama) mostraram um teor de ésteres de 99,94% de pureza.

3.2 - Fluidos Supercríticos

Um fluido supercrítico é aquele que se encontra a uma temperatura e pressão acima de seus valores críticos. Os fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão entre as propriedades de um líquido e as de um gás, podendo ser facilmente ajustadas, devido à alta compressibilidade, por uma pequena mudança de pressão e temperatura.

Os fluidos supercríticos preenchem as características fundamentais de um solvente. Apresentam valores baixos para a viscosidade como os gases e valores de difusividade e densidade entre líquidos e gases, conforme apresentado na Tabela 1, além da alta capacidade de dissolução de solutos semelhante aos líquidos.

Tabela 1: Propriedades específicas dos fluidos em diferentes estados

Propriedade Específica	Estado Líquido	Estado Supercrítico	Estado Vapor
Densidade (g/cm ³)	0,6 – 1,6	0,2 – 0,95	1,3x10 ⁻³
Viscosidade (kg/ms)	0,2 – 3,0	5x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²
Difusividade	1,0 x 10 ⁻⁵	4x10 ⁻²	0,1 – 0,4

Fonte: PINTO, 2011.

Na região do ponto crítico pequenas variações de pressão e/ou temperatura provocam altas variações na densidade (inverso do volume específico) e na difusividade.

Algumas substâncias têm se destacado como solvente nas diversas aplicações da tecnologia supercrítica dentre eles o dióxido de carbono, a água, o etanol e o propano. Para diversas aplicações como: alimentos, nutraceuticos, fármacos e cosméticos dentre outros, o dióxido de carbono é o solvente mais utilizado, por ser atóxico, não inflamável, barato e, principalmente, por apresentar condições críticas amenas, com destaque para a temperatura crítica (31,1°C) próxima à temperatura ambiente (condição fundamental para evitar a degradação de substâncias termosensíveis durante o processamento de biomaterias) e pressão crítica de 72,9 bar. Além disso, é atóxico, não inflamável, simples de ser obtido, apresenta custo relativamente baixo e é espontaneamente separado do soluto. Também é de fácil reciclo após o uso e despressurização. Na figura 3 está representado o diagrama com os valores experimentais de pressão versus densidade para os o dióxido de carbono.

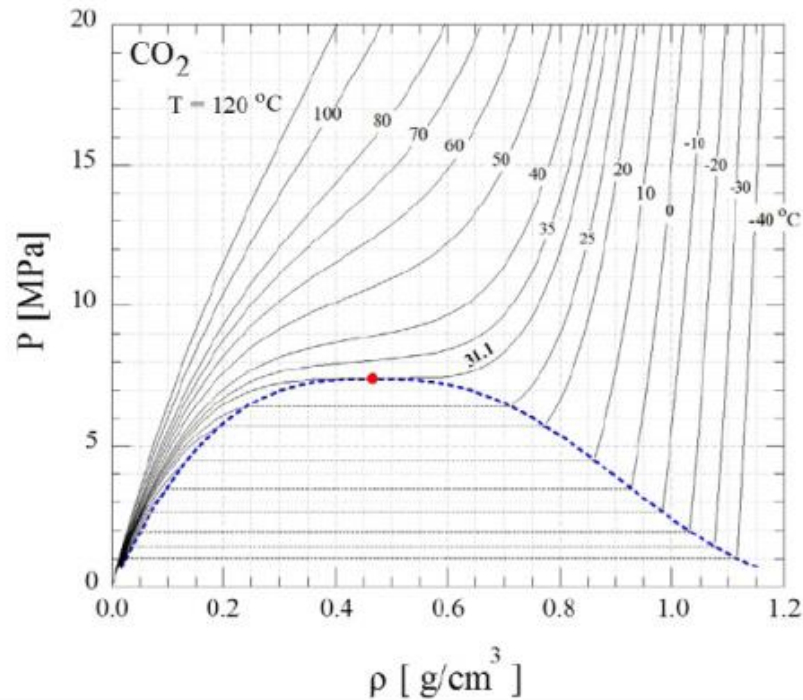


Figura 3: Diagrama experimental pressão versus densidade do dióxido de carbono. Fonte: Smith, Inomata e Peters, 2013.

As vantagens da utilização de fluidos supercríticos em meios reacionais têm sido propostas por muitos autores à produção de biodiesel a partir de óleos vegetais via transesterificação não catalítica com álcool supercrítico (SAKA e KUSDIANA, 2001; DEMIRBAS, 2002; WARABI *et al.*, 2004). Em comparação com o método químico tradicional, este novo método não requer nenhum catalisador, e altas conversões podem ser alcançadas num curto espaço de tempo (YIN *et al.*, 2008; SHASHID e JAMAL, 2011).

De acordo com Ndiaye (2004), o emprego de fluidos supercríticos na escala industrial ainda é bastante limitado devido à falta de dados experimentais e modelos termodinâmicos confiáveis que possam auxiliar na avaliação técnico-econômica dos processos.

Há um interesse crescente em utilizar os fluidos supercríticos para a aplicação nas indústrias farmacêuticas e de alimentos, pois as técnicas de separação convencionais tais como destilação em vácuo requerem temperaturas relativamente elevadas, que resultam na decomposição ou degradação dos compostos (BHARATH *et al.*, 1989).

Alguns estudos relatam o uso de fluido supercrítico na aplicação para o refino (desodorização e desacidificação) de óleos comestíveis (ZIEGLER E LIAW, 1993); separação e fracionamento de ácidos graxos (BHARATH *et al.*, 1993); extração seletiva de triglicerídeos (WELLS, 1990; NILSSON E HUDSON, 1993); como também o uso do CO₂

supercrítico associado a reações com enzimas para modificar triglicerídeos e ésteres (ADSCHIRI *et al.*, 1992; SHISHIKURA *et al.*, 1994), e existem outras publicações mais recentes que utilizaram das técnicas de separação com fluidos supercríticos com o intuito de desenvolver e explorar a tecnologia na escala industrial para melhorar ou otimizar alguns processos.

Nas aplicações da tecnologia supercrítica são necessárias muito mais propriedades termodinâmicas além da densidade do dióxido de carbono. Há a necessidade de determinar, nas condições operacionais ao longo do processo, simultaneamente tanto as propriedades termodinâmicas do solvente puro como densidade, entalpia, entropia quanto as propriedades termodinâmicas da mistura soluto/solvente, dentre as quais as composições de equilíbrio, entalpias e entropias de mistura. Nestes casos as equações de estado cúbicas como as equações de Peng-Robinson e Soave Redlich-Kwong apresentam-se com a opção e são as mais comumente aplicadas em simulação de processos. (SILVA, 2015)

O uso do CO₂ para produção e purificação de biodiesel requer um estudo preliminar do comportamento das fases do sistema a alta pressão.

4- EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO PROCESSO

O conhecimento de equilíbrio de fases é fundamental para o entendimento dos processos químicos, nas condições de operação, representados tanto por relações termodinâmicas quanto por relações de transferência de massa.

Uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema, isolado de sua vizinhança, num determinado intervalo de tempo é chamada estado de equilíbrio (SMITH, et. al, 2007).

O equilíbrio de fases pode ser determinado tanto experimentalmente quanto por cálculos termodinâmicos empregando as equações de estado cúbicas para correlacionar os dados experimentais, pois elas possibilitam prever, dentro da faixa de temperatura e pressão medida, a solubilidade dos componentes da mistura no fluido supercrítico, diminuindo o número de experimentos necessários (BRUNNER, 1994; ARAÚJO *et al.*, 1999).

Existem diferentes abordagens para as relações termodinâmicas utilizadas na descrição do equilíbrio de fases. Igualdade de temperatura e pressão em ambas as fases e igualdade de fugacidade de cada componente entre as fases são condições para o equilíbrio.

A fase líquida, através modelos termodinâmicos para o cálculo da fugacidade, utiliza o coeficiente de fugacidade (γ). Já a fase vapor, utiliza equações de estado para calcular o coeficiente de fugacidade (ϕ).

Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, aplica-se o método γ - ϕ , enquanto para equilíbrio líquido-líquido, o método γ - γ é aplicado, então, em ambas as fases, a fugacidade é calculada através de um modelo para o coeficiente de atividade (γ).

A modelagem termodinâmica aplicada a processos reais requer dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, os quais são escassos. Na ausência destes, dados experimentais de equilíbrio de subsistemas binários da mistura são correlacionados por diferentes modelos, como equações de estado cúbica, NRTL e UNIQUAC, os quais passam a ser representados pelos parâmetros de interação binária. Assim baseado na matriz de parâmetros de interação binária é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponente. (TERIBELE, 2009)

Alguns programas computacionais foram desenvolvidos para o cálculo do equilíbrio de fases, utilizando as equações de estado cúbicas como modelo termodinâmico, que disponibilizam de uma ampla aplicabilidade como, por exemplo, a determinação dos parâmetros das regras de mistura para diferentes equações de estado.

4.1 - Equações de Estado

As equações de estado são utilizadas para correlacionar dados de equilíbrio de sistemas estudados, representando todas as fases fluidas.

As equações de estado do tipo cúbicas são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007). Genericamente, elas derivam da equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

onde ambos os parâmetros a e b são determinados através das propriedades críticas das substâncias analisadas e cada termo da equação representa o seguinte:

$\frac{RT}{V - b} \rightarrow$ *Termo repulsivo, devido ao tamanho das moléculas.*

$\frac{a}{V^2} \rightarrow$ *Termo atrativo, devido a relação de interação entre as moléculas.*

Outros modelos de EDE cúbicas foram desenvolvidos a partir da equação de van der Waals, com objetivo de melhorar a representação das propriedades termodinâmicas pelas equações de estado cúbicas. Diversos através de modificações na forma funcional, termo atrativo ou repulsivo, na dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo e regras de misturas.

Algumas equações de estado têm sido propostas na literatura, mas para a modelagem dos sistemas de interesse para cálculos práticos em engenharia, as equações modificadas do tipo van der Waals, como as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são, atualmente, as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar (CHVIDCHENKOV, 2008).

A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um melhoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949), em que foi feita uma nova redefinição do termo atrativo, dependente da temperatura e do fator acêntrico, resultando em maior precisão na predição do comportamento da fase líquida e pressão de vapor na região crítica. Desde que foi proposta em 1972, esta equação se estabeleceu entre as EDEs mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral. Neste trabalho, foi empregada esta equação na forma apresentada a seguir:

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (2)$$

onde v é o volume molar do sistema, T é a temperatura, P é a pressão do sistema e R é a constante universal dos gases perfeitos.

A equação de estado Peng-Robinson foi apresentada como um melhoramento da equação SRK, sendo, portanto, mais recente. Peng e Robinson (1976) realizaram mudanças no termo atrativo e modificou a dependência do volume em relação ao termo atrativo, o que melhorou os resultados na predição do volume do líquido saturado e nas representações do vapor para muitas misturas. Juntamente com a SRK, a equação de estado Peng-Robinson está entre as equações de estado de uso mais disseminado na indústria para simulação e modelagem termodinâmica de processos. A experiência acumulada até o presente com o uso destas equações vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente (WEI e SADUS, 2000). Uma examinada geral na vasta literatura publicada sobre a aplicação destas equações mostra que a superioridade relativa de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão).

A equação Peng-Robinson apresentada a seguir:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3)$$

A equação de estado Redlich-Kwong-Aspen é a base para o método de propriedade RK-ASPEN. Ele pode ser usado para aplicações de processamento de hidrocarbonetos. É usada também para mais componente polar e misturas de hidrocarbonetos, e de gases leves na

forma de altas pressões para determinar parâmetros a partir de regressão dos dados experimentais de pressão de vapor para obter os melhores resultados possíveis para o equilíbrio de fases (MATHIAS, 1983).

Um fator a ser ressaltado é que este método de propriedade RK-ASPEN é uma extensão da equação de estado Redlich-Kwong-Soave. Portanto, a equação é a mesma do SRK, já descrita na equação (2).

A equação Peng-Robinson, da mesma maneira que a SRK, descreve uma mistura através dos parâmetros para cada componente puro aplicando as condições do critério de estabilidade no ponto crítico. A tabela 2 apresenta as expressões que definem tais parâmetros.

Tabela 2: Equações de Estado Cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras

Equações de Estado	Parâmetros
Peng-Robinson	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
	$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson Modificada	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Soave-Redlich-kwong	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-kwong Modificada	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Redlich-Kwong-Aspen	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri})$
	$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2}) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})\right]^2$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$

4.1.1 - Regras De Mistura

Existem diversas combinações de regras de mistura com regras combinadas cuja complexidade aumenta com o caráter não-ideal do sistema estudado.

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals são obtidas através da solução teórica desenvolvida através do uso não rigoroso da Teoria da Mecânica Estatística baseada na teoria de soluções do tipo Conformal (REID E LELAND, 1965; LELAND et al, 1968; 1969).

As regras de mistura mais amplamente aplicadas são as de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}), denominadas regras de mistura quadráticas, determinados através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor á equação de estado, dadas pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (5)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij}) \quad (7)$$

Onde x_i é a fração molar do componente puro i na mistura, a_{ij} e b_{ij} são os parâmetros cruzados das interações entre os componentes i e j .

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals é obtida a partir da teoria de soluções envolvendo as proporcionalidades entre os parâmetros de mistura das equações de estado e os parâmetros moleculares cruzados de energia e co-volume (REID E LELAND, 1965; LELAND *et al.*, 1969; PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Existem, na literatura, diversas regras de mistura e regras combinadas com os respectivos parâmetros de interação binária (k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}) a serem determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, como mostra a tabela 3.

Tabela 3: Regras de mistura e regras combinadas

Regras de mistura/combinadas	Equações	
van der Waals (quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_{ij}	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$	$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$
	$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid, (1987) (PR) 2 parâmetros: k_{ij}, k_{ji} 3 parâmetros: k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$	
	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$	
Kwak-Mansoori, (1986) (KM) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
Modificação de Kwak-Mansoori1, (1986) (KM1) 3 parâmetros: $k_{ij}, \lambda_{ij}, l_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - l_i) + b_j (1 - l_j)]$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
	$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes	
Modificação de Kwak-Mansoori2, (1986) (KM2) 3 parâmetros: $\delta_i, \delta_j, \beta_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3$
	$k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$
	$\beta_i \neq 0$ para todos os solutos e $\beta_j = 0$ para todos os solventes	
	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} - (\tau - \Phi) g_{RES}^E / \ln[(b - \Phi)/(b - \tau)]$	
Kurihara <i>et al.</i> , (1987) (KTK) 3 parâmetros: η_1, η_2, η_3	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$
	$g_{RES}^E = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2]$	
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$b = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} / \left[1 - \sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_{\infty}^E(x)}{\Omega RT} \right]$	
	$a = b \left[\sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{A_{\infty}^E(x)}{\Omega} \right]$	

Tabela 3- Regras de mistura e regras combinadas.

Regras de mistura/combinadas	Equações
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j] - \frac{(a_i a_j)^{0,5}(1 - k_{ij})}{RT}$ <p>$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes</p>
Park <i>et al.</i> , (1987) – Park 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j}\right)^{\frac{1}{2}} b_{ij}(1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$ $d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i^{\frac{1}{3}} + d_j^{\frac{1}{3}})^3(1 - \lambda_{ij})$
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$ 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ $b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$
Adachi-Sugie, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - \lambda_{ij}(x_i - x_j)]$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$
Stryjek-Vera, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}}\right) \quad \lambda_{ij} = k_{ij} - k_{ji} = -\lambda_{ji}$
Aspen HYSYS 2 parâmetros: k_a, k_b	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_a + k_b T) \quad b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ii} + b_{jj})$
Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros: k_{aij}, k_{bij} (funções da temperatura)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij})$ <p>Onde $a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i)$ e $b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$</p> $k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000}$

Os simuladores de processo, como o Aspen Plus e Aspen HYSYS, possuem pacotes termodinâmicos que utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de a_{ij} com um parâmetro de interação binária.

A regra de mistura Aspen-HYSYS, descrita na tabela 3, disponível no simulador Aspen HYSYS, é uma equação dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária para as EDE de PR e SRK. Nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus está disponibilizada, além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, a regra de mistura denominada de Redlich-Kwong-Aspen.

4.2 - Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

O engenheiro químico lida com uma grande variedade de problemas específicos. Entre eles estão o cálculo das necessidades de calor e trabalho para os processos físicos e químicos e a determinação das condições de equilíbrio para as reações químicas e para a transferência de espécies químicas entre as fases diferentes.

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale up* do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos. (PINTO, 2011).

É importante ressaltar que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a estrutura molecular exerce uma grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (KIAO *et al.*, 1996).

Em muitos trabalhos experimentais de altas pressões, a nível de bancada, são utilizadas células de equilíbrio. Este equipamento consiste em um cilindro provido de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. Apresenta também suas válvulas de entrada e de saída e um medidor de temperatura para a realização do processo de equilíbrio de fases, como mostrado na figura 4.

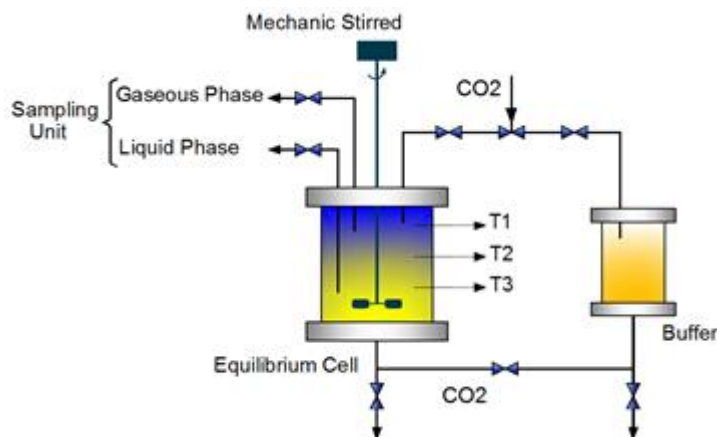


Figura 4: Representação esquemática de uma célula de equilíbrio.

A modelagem termodinâmica aplicada a processos reais requer dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, os quais são escassos. Na ausência destes, dados experimentais de equilíbrio de subsistemas binários da mistura são correlacionados por diferentes modelos, como equações de estado cúbicas, NRTL e UNIQUAC, os quais passam a ser representados pelos parâmetros de interação binária. Assim baseado na matriz de parâmetros de interação binária é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponente.

4.2.1 – Modelagem do Equilíbrio de Fases

A precisão de uma equação de estado para descrever o equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes é avaliada de acordo com a precisão em reproduzir os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, quando disponíveis. Na literatura costumam-se correlacionar os dados experimentais para sistemas binários, os quais passam a serem representados pelos parâmetros de interação binária para uma equação de estado específica. A seguir baseado na matriz de parâmetros de interação binária, é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponentes (AZEVEDO e ARAÚJO, 2005).

A predição do equilíbrio de fases exige modelos termodinâmicos adequados que possam representar corretamente os dados experimentais de compostos puros e também das suas misturas. (FALCÃO, 2011). O parâmetro de interação binária ótimo é aquele que minimiza o erro na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Na prática é preciso escolher quais as propriedades termodinâmicas se desejam minimizar o erro, baseado na escolha do método computacional de cálculo. Este erro mínimo é definido através de uma função das variáveis termodinâmicas escolhidas, chamada de função objetivo (FO). Logo, os

parâmetros devem ser o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado. (SILVA, 2015).

Os parâmetros de interação binária podem ser determinados utilizando ferramentas computacionais, como os programas EDEflash (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006) e Phase Equilibria (PE 2000) (Pfhol *et al.*, 2000) que utilizam o procedimento P-T-Flash (HEIDEMANN, 1983; SMITH e VAN NESS, 1987) e o método matemático Simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor aplicando, como restrição, a minimização da função objetivo.

O método do cálculo P-T-Flash calcula o equilíbrio líquido-vapor para uma equação de estado com o objetivo de determinar a uma dada temperatura e pressão as composições dos componentes do sistema nas fases, líquida e vapor.

O algoritmo para o cálculo P-T-Flash descreve-se para um sistema contendo um total de 1 mol de espécies químicas, com composição total representada pelo conjunto de frações molares (z_i), estima-se determinar como o sistema se procede quando entra em contato com o solvente a altas pressões, ou seja, qual a fração de líquido e de vapor estarão em equilíbrio. Deseja-se assim determinar quantos moles de líquido (L), com fração molar x_i , e quantos moles de vapor (V), com fração molar y_i , são formados, onde:

$$L + V = 1 \quad (8)$$

$$z_i = x_i L + y_i V \quad (9)$$

$(i=1, 2, \dots, N)$

Combinando as equações 8 e 9, obtém-se:

$$z_i = x_i(1 - V) + y_i V \quad (10)$$

Explicitando x_i e y_i , combinados com $K_i = y_i/x_i$:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (11)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (12)$$

Como $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$, $\sum (y_i - x_i) = 0$ e $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ as equações 11 e 12 são somadas para todas as espécies:

$$\sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (13)$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (14)$$

onde K_i é o coeficiente de distribuição da espécie i .

O cálculo de x_i e y_i , para os componentes da mistura, é executado a partir de uma estimativa inicial para K_i e x_i do componente 1 a uma dada temperatura e pressão. São realizados vários cálculos iterativos sugeridos por Heidemann (1983), a fim de alcançar uma tolerância pré-estabelecida (ε) para a igualdade entre as fugacidades nas fases, líquida e vapor dada por:

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^L} \right) \right]^2 < \varepsilon \quad (15)$$

Se a tolerância não for atingida, um novo K_i deve ser considerado até atingi-la, o que pode ser feito baseado em:

$$K_i^{novo} = K_i^{anterior} \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{anterior} \quad (16)$$

A partir de K_i^{novo} , reavalia-se o valor de x_i fazendo um novo cálculo com base na equação 4 e reinicia-se o processo iterativo, em que o novo x_i é dado por:

$$x_i = \frac{\sum_i z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1) + \sum_i z_i (K_i - 1)} \quad (17)$$

Utiliza-se o método matemático Simplex de Nelder e Mead (1965) para a determinação dos parâmetros de interação binária que generaliza para n parâmetros à minimização de uma função objetivo. Este procedimento utiliza uma figura geométrica regular constituída de $N+1$ vértices ou pontos, chamados de simplex (duas dimensões triângulo, três dimensões tetraedro etc.), empregando reflexões, expansões e contrações dos pontos da figura para localizar o mínimo da Função Objetivo.

4.1.1.1. Programa EDEFLASH

O programa EDEflash foi desenvolvido em Delphi (ARAÚJO e MEIRELES, 2000; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006). Utilizando a linguagem de programação Pascal orientada a objetos, aplicando o algoritmo flash para o cálculo de equilíbrio de fases empregando equações de estado cúbicas e o método matemático simplex modificado para a determinação dos parâmetros de interação das regras de mistura para localizar o mínimo da função objetivo, conforme o desenvolvimento teórico descrito anteriormente. O programa apresenta os seguintes formulários:

- Ajuste de parâmetros para determinação de parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários;
- Cálculo do equilíbrio de fases de sistemas binários ou de sistemas multicomponentes;
- Apresentação gráfica de valores experimentais e de valores preditos pelas equações de estado.

O EDEflash ajusta os parâmetros de interação binária K_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} através da minimização da Função Objetivo Relativa ao quadrado mostrada a seguir para cada caso:

- a) Para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de ambas as fases:

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right]_j \quad (18)$$

- b) Para dados experimentais de equilíbrio somente da fase vapor:

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right]_j \quad (19)$$

A média do desvio relativo (X_m) para a predição das n variáveis (todas as frações molares) é calculada por:

$$X_m = \frac{\sqrt{FO}}{n} \quad (20)$$

O programa ainda permite armazenar em arquivos todas as informações relacionadas as propriedades físicas das substâncias puras (T_c , P_c e ω), de dados de equilíbrio de fases e de matrizes de parâmetros de interação binária.

4.1.1.2. Programa PE 2000

O programa computacional PE (*Phase Equilibria*) (Pfohl *et al.*, 2000) foi desenvolvido no Departamento de Processos de Separação Térmica da Universidade Técnica de Hamburgo (TUHH) na Alemanha. O programa foi desenvolvido para modelagem do equilíbrio de fases com equações de estado não preditivas, de sistemas binários e multicomponentes. Além disso, disponibiliza mais de 40 combinações diferentes entre equações de estado, funções alfa (para melhorar a descrição de dados de pressão de vapor), regras de misturas e regras combinadas, permitindo ao usuário escolher aquela que melhor ajusta suas necessidades.

No esquema abaixo, para o cálculo do equilíbrio de fases estão apresentadas algumas das equações de estado com as suas respectivas regras de misturas com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (quadrática) e, as com as regras de misturas combinadas MKP2 com dois parâmetros de interação e MKP3 com três parâmetros de interação binária.

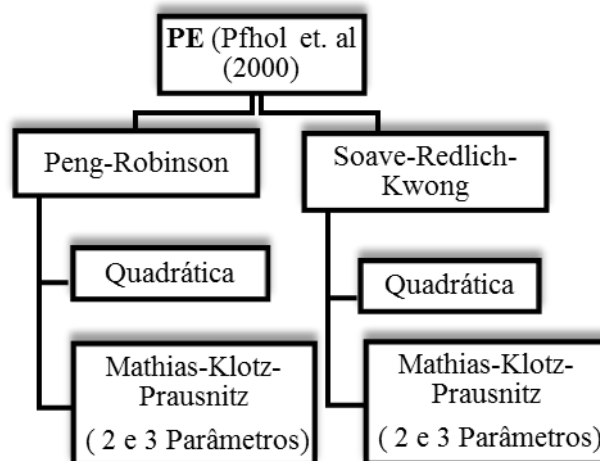


Figura 5: Equações, Regras de Misturas e *Software* PE para ajustar os parâmetros de interação binária.

O programa também oferece poderosas rotinas computacionais para determinar além do mencionado acima, ajuste de parâmetros para componentes puros e misturas pela correlação de dados experimentais e sub-rotinas para usar esses parâmetros para predição de equilíbrio ainda não investigado experimentalmente (Pfohl *et al.*, 2000).

Assim como o EDEflash, o PE 2000 também utiliza o método Simplex-Nelder-Mead para obter o menor valor das funções objetivo (Tabela 4), na qual estão definidas as expressões para a predição das frações molares nas fases líquida e vapor.

Tabela 4: Funções Objetivo

Funções Objetivo

$$Absoluta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}|$$

$$Absoluta^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc})^2}$$

$$Relativa = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right|$$

$$Relativa^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right)^2}$$

Fonte: Silva, 2015

Onde ϵ_i corresponde à fração molar da fase líquida ou vapor do componente i .

4.3 - Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Relacionados à Produção de Biodiesel

A precisão de uma equação de estado para descrever o equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes é avaliada de acordo com a precisão em reproduzir os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, quando disponíveis. Na literatura costumam-se correlacionar os dados experimentais para sistemas binários, os quais passam a ser representados pelos parâmetros de interação binária para uma equação de estado específica. A seguir baseado na matriz de parâmetros de interação binária, é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponentes (AZEVEDO e ARAÚJO, 2005).

Shimoyama *et al* (2009) mediram o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário etanol+glicerina, a alta pressões, nas isotermas 220, 250, 270 e 290°C e modelaram os dados, que foram utilizados neste trabalho com a equação de estado PR (Peng-Robinson) com regra de mistura quadrática, com a equação de SRK (Soave- Redlich-Kwong) também empregando

a regra de mistura quadrática e a equação RK-Aspen utilizando dois e quatro parâmetros de interação binária.

Devido ao grande interesse industrial e científico acerca da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e, com isso muitos trabalhos sobre métodos de reação e estudos de cinética realizados, poucos focados em processos alternativos para separação e purificação do biodiesel, Pinto (2011) estudou o equilíbrio de fases em fluidos supercríticos de sistemas envolvidos na transesterificação de óleos. Realizou experimentos numa célula de equilíbrio de volume variável com uma faixa de temperatura de 303,15 K a 343,15 K e pressões que atingiram a marca de 300 bar. Os sistemas binários investigados neste trabalho foram CO₂+metanol, CO₂+biodiesel e ternários: CO₂+biodiesel+metanol em razões molares biodiesel:metanol de (1:3) e (1:18) e CO₂+glicerol+metanol, em razões molares glicerol:metanol (1:3), (1:12), (1:20) e (1:30). Com os resultados, foi possível observar que os sistemas binários e ternários apresentaram comportamento similar e o importante papel do metanol no comportamento de fases dos sistemas ternários. Os sistemas com glicerol apresentaram maior complexidade devido à imiscibilidade do CO₂ em glicerol, justificada pela estrutura química do glicerol que diminui o poder de solvatação do CO₂.

Motivado pelos recentes estudos que empregam o CO₂ supercrítico sendo utilizado tanto como solvente quanto reacional como no processo de purificação do biodiesel, Araújo (2012) estudou o comportamento de fases em altas pressões para os sistemas envolvendo: CO₂, biodiesel (ésteres etílicos de ácidos graxos), glicerol e etanol. Para tanto, foram apresentadas medidas de equilíbrios de fase para o sistema binário CO₂ + biodiesel e para os sistemas ternários CO₂ + biodiesel + etanol e CO₂ + glicerol + etanol. Este trabalho utilizou biodiesel de óleo de soja, purificado e caracterizado de acordo com as normas padrões de especificação da ANP, sendo então disponibilizado para uso. Os experimentos foram realizados por meio do método estático sintético utilizando uma célula de equilíbrio de fases de volume variável, onde as isotermas investigadas foram de 303,15K a 343,15 K. As pressões de transição foram observadas até aproximadamente 26 MPa. Para o sistema binário CO₂ + biodiesel, as frações molares de CO₂ variaram de 0,4263 a 0,9781; para o sistema ternário CO₂ + biodiesel + etanol, a variação total da fração molar de CO₂ foi de 0,4263 até 0,9787 para as razões molares (RM) de biodiesel para etanol fixadas em (1:3) e (1:8). Para o sistema CO₂ + glicerol + etanol, a variação total da fração molar de CO₂ foi de 0,1414 a 0,9866, com investigação de três razões molares glicerol para etanol de (1:12), (1:20) e (1:30). Para os sistemas investigados foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor (LV),

líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). Os dados experimentais para os sistemas contendo biodiesel e etanol foram satisfatoriamente modelados usando as equações de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2) e com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS). No entanto para os sistemas envolvendo glicerol os ajustes dos modelos não representaram satisfatoriamente os dados experimentais.

4.4- Simuladores de Processos

A simulação de processos é uma ferramenta de fundamental importância no projeto e acompanhamento de plantas industriais, pois sempre há a necessidade de aperfeiçoar as condições operacionais.

Simuladores comerciais como o ASPEN PLUS disponibiliza-se de uma lista de modelos e equações termodinâmicas para as simulações, através da interface do aplicativo Aspen Properties e o Aspen HYSYS, com uma base de modelos termodinâmicos mais restrita, mas apresentando uma maior facilidade de ligação com o usuário para fazer as simulações, desta maneira reproduzir com grande fidelidade os processos industriais convencionais.

Teribele (2009) desenvolveu no simulador Aspen HYSYS uma planta para produção de biodiesel utilizando a rota etílica, a partir do óleo de dendê, a qual estava montada em escala piloto no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará – UFPA. Neste trabalho, foi estabelecida uma metodologia para apresentação e cadastramento do óleo vegetal no simulador focado na composição em triglicerídeos. As simulações ocorreram de acordo com os critérios de projeto da planta de processo tendo como referência os padrões mundialmente usados e as composições das correntes foram analisadas com o objetivo de atingir as especificações desejadas. Os resultados mostraram estar dentro do esperado e a simulação pôde ser usada para acompanhamento da produção de biodiesel.

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões, utilizado nos simuladores de processos, é normalmente realizado com as equações de estado cúbicas, tais como a Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson que são executadas na maioria nos simuladores comerciais e, para isso requer informações sobre as propriedades físicas dos constituintes da mistura (propriedades críticas e fatores acêntricos) e das regras de mistura, que são as relações de expressam a dependência com os parâmetros da equação de estado específica. Estas equações foram aplicadas na literatura descrevendo o equilíbrio de fases dos mais diversos sistemas,

desde misturas de sistemas binários e multicomponentes de constituintes de produtos naturais de alta massa molar em dióxido de carbono supercrítico. (Silva, 2015).

A figura abaixo apresenta um esquema dos simuladores com a interface Aspen Properties com um modelo de Equação de Estado com a sua respectiva regra de mistura RK-Aspen com dois e quatro parâmetros de interação binária

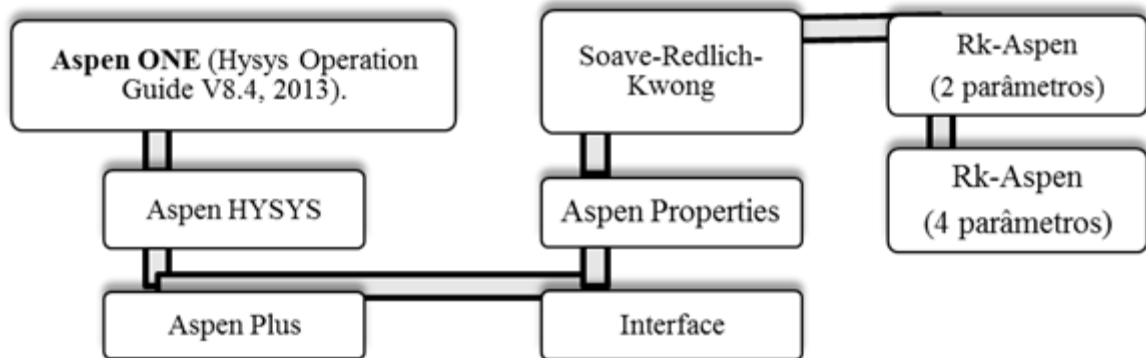


Figura 6: Esquema do simulador na Interface Aspen Properties, Fonte: Silva, 2015.

A seguir, a tabela 5 apresenta a codificação dos parâmetros aplicada em seus respectivos programas.

A tabela 6 apresenta um panorama, das aplicações dos simuladores de processos com equações de estado e de correlações de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas binários quanto de ternários e multicomponentes correlacionando esses dados experimentais com diferentes equações de estado, regras de mistura e pacotes computacionais.

Tabela 5: Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional

Símbolo	Código	Regra de mistura	Equação de Estado	Aplicativo/Simulador
k_{aij} k_{bij}	K_a K_b	Quadrática	PR / SRK	EDEFflash
k_{ij} l_{ij}	K_a K_b	Aspen-HYSYS	PR / SRK	EDEFFLASH
A_{ij} B_{ij}	A_{ij} B_{ij}	Aspen-HYSYS	GCEOS (PR / SRK)	Aspen HYSYS
k_{ij} l_{ij} λ_{ij}	k_{ij} l_{ij} λ_{ij}	Quadrática/MKP2/MKP2 Quadrática/MKP2/MKP2 MKP3	PR / SRK PR / SRK PR / SRK	PE
$k_{ij}(1)$ $k_{ij}(2)$ $k_{ij}(3)$ $l_{ij}(1)$ $l_{ij}(2)$ $l_{ij}(3)$	PRKBV/1 PRKBV/2 PRKBV/3 PRLIJ/1 PRLIJ/2 PRLIJ/3	MKP2	PR	Aspen Properties Aspen Plus
$k_{ij}(1)$ $k_{ij}(2)$ $k_{ij}(3)$ $l_{ij}(1)$ $l_{ij}(2)$ $l_{ij}(3)$	SRKKIJ/1 SRKKIJ /2 SRKKIJ /3 SRKLIJ /1 SRKLIJ /2 SRKLIJ /3	MKP2	SRK	Aspen Properties Aspen Plus
k_{aij}^0 k_{aij}^1 k_{bij}^0 k_{bij}^1	RKAKA0 RKAKA1 RKAKB0 RKAKB1	R-K-Aspen	RK-ASPEN	Aspen Properties Aspen Plus

Tabela 6: Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO₂ supercrítico

Referência	Aplicação	Simulador
Riha V. & Brunner G. (2000)	Simulação de fracionamento em contracorrente de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	ASPEN ⁺
Gironi F. & Maschietti M. (2006)	Simulação de fracionamento semicontínuo de um único estágio de uma mistura de acetato de ésteres de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico. Os dados experimentais foram utilizados para validar o modelo termodinâmico com base na equação de Estado Peng-Robinson.	Programa computacional acadêmico
Vargens <i>et al.</i> (2010)	Simulação da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE)	Aspen HYSYS/ Aspen Properties
Vargens (2011)	Simulação do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE)	Aspen HYSYS/ Aspen Properties
Fiori <i>et al.</i> (2014)	Simulação de fracionamento em coluna de separação de derivados de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico para obtenção de ômega-3 concentrados.	ASPEN PLUS TM
Cunha (2014)	Simulação de fracionamento em soluções aquosas de acetona+água e β-caroteno+água em coluna em contracorrente, empregando o CO ₂ supercrítico como solvente, utilizou-se parâmetros otimizados para a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen do aplicativo Aspen Properties.	ASPEN HYSYS
Silva (2015)	Simulação de fracionamento em colunas de multiestágios em contracorrente de solução aquosa de etanol e de óleo de peixe, empregando o CO ₂ supercrítico como solvente, utilizou-se parâmetros otimizados para a EDE de SRK, PR e suas respectivas combinadas e a regra de mistura RK-Aspen do aplicativo Aspen Properties	ASPEN HYSYS

Para as equações de estado, o pacote termodinâmico inclui a função alfa selecionada, regra de mistura e uma base de dados de parâmetros de interação binária padrão. No entanto, a tabela 7 consta as informações descritas acima:

Tabela 7: Modelo e descrição das Equações de Estado do Simulador Termodinâmico da interface Aspen-Properties.

Stand. Peng-Robinson (PR)	Stand. Redlich-Kwong-Soave (RK-Soave)	Redlich-Kwong-Soave-Boston Mathias (RKS-BM)	Soave-Redilch-Kwong (SRK)
Regra de Mistura			
QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)
QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)
MKP2	MKP2	MKP2	MKP2
			Usa o conceito de transladação de volume
			Pode usar Kabadi-Danner
Função α			
(Função α e K_m original)	(Função α e K_m original)	(Função α e K_m original)	(Função α e K_m original)
Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e HYSYS.	Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e a função extendida de Mathias e HYSYS.	Boston-Mathias	Mathias

5-MÉTODOS E PROCEDIMENTOS:

5.1 - Composição do Óleo de Palma

Os óleos e gorduras são constituídos predominantemente de uma cadeia de triglicerídeos (>90%) e como constituintes em menores proporções, ácidos graxos livres, impurezas e outra pequena quantidade de outros constituintes não glicerídeos.

A provável composição do óleo de dendê na forma de triglicerídeos é possível de ser predita, com razoável aproximação, conhecendo-se a composição em ácidos graxos totais, associada a análise em HPLC (obtida baseada nos poucos padrões de triglicerídeos disponíveis) com métodos estatísticos. Neste contexto alguns autores citam, além da composição em ácidos graxos, a composição provável em triglicerídeos do óleo de Palma (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; GRIMALDI, GONÇALVES e ANDO, 2005).

A composição do óleo de palma utilizada neste estudo está baseada no estudo de GONÇALVES e MEIRELLES (2004). Os autores utilizaram óleos de palma refinado e branqueado, provenientes da Companhia Refinadora da Amazônia – Agropalma (Brasil). O óleo de palma branqueado (BPO) foi previamente pré-tratado na unidade de branqueamento da Agropalma. A amostra de BPO tem elevada acidez livre, uma vez que o óleo ainda não foi submetido às etapas finais de desodorização e desacidificação. A composição em ácidos graxos totais foi determinada através de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com o método oficial da AOCS. A tabela 8 apresenta a composição dos óleos de palma refinado e branqueado, em ácidos graxos totais. Neste mesmo trabalho foi aplicado um método estatístico para obter a provável composição triglicerídea dos óleos de dendê refinado e branqueado, a partir da composição em ácidos graxos totais. A tabela 8 apresenta a provável composição triglicerídea dos óleos de dendê refinado e branqueado, obtida a partir da composição em ácidos graxos.

Tabela 8: Composição em ácidos graxos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004).

SÍMBOLO	ÁCIDO GRAXO	NC ^a	PM ^b	RPO		BPO	
				% MOL	% MASSA	% MOL	% MASSA
L	Láurico	C12:0	200,32	0,65	0,49	0,90	0,67
M	Mirístico	C14:0	228,38	1,10	0,93	2,01	1,70
P	Palmítico	C16:0	256,43	44,69	42,49	42,15	40,07
Pó	Palmitoléico	C16:1	254,42	0,08	0,07	0,50	0,48
S	Esteárico	C18:0	284,49	4,66	4,90	4,02	4,23
O	Oléico	C18:1	282,47	39,56	41,44	33,69	35,28
Li	Linoléico	C18:2	280,45	8,86	9,22	14,69	15,27
Lê	Linolênico	C18:3	278,43	-	-	0,76	0,79
A	Araquídico	C20:0	312,54	0,40	0,46	1,30	1,51

^a NC = Número de carbonos. CX:Y, X = número de carbonos, Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (kg/kmol) RPO = Óleo de palma refinado BPO = Óleo de palma branqueado

Baseado na composição publicada por GONÇALVES e MEIRELLES (2004) foi aplicado neste trabalho a metodologia proposta por TERIBELE (2009) que considerou os triglicérides percentualmente mais representativos, com teores mínimo de 5% em massa, incluindo a tripalmitina (PPP) e a trioleína (OOO). A acidez livre do óleo de palma bruto foi representada pelos ácidos graxos, palmítico e oleico. Desta maneira, a tabela 10 apresenta a composição do óleo de palma, normalizada, usada nas simulações.

Tabela 9: Composição provável em triglicerídeos (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004)

GRUPO ^a	PRINCIPAIS TRIGLICERÍDEOS	PM ^b	RPO		BPO	
			% MOL	% MASSA	% MOL	% MASSA
46:0	MPP	779,29	-	-	0,82	0,76
46:1	LOP	777,28	0,85	0,78	0,99	0,90
48:0	PPP	807,35	5,91	5,63	5,43	5,17
48:1	MOP	805,33	1,55	1,47	2,43	2,31
48:2	OOL/MLiP ^c	803,31	0,66	0,62	1,27	1,21
50:0	PPS	835,40	1,83	1,80	1,56	1,54
50:1	POP	833,38	28,75	28,27	21,50	21,15
50:2	PLiP	831,37	7,06	6,92	10,53	10,33
50:3	MOLi	829,35	-	-	1,32	1,29
52:0	PPA	863,45	-	-	0,63	0,65
52:1	POS	861,44	5,98	6,07	4,13	4,20
52:2	POO	859,42	23,42	23,74	17,15	17,39
52:3	POLi	857,41	9,91	10,02	13,60	13,76
52:4	PLiLi	855,39	1,12	1,13	3,72	3,76
54:1	POA	889,49	0,82	0,86	1,50	1,58
54:2	SOO	887,48	2,49	2,60	2,13	2,23
54:3	OOO	885,46	5,70	5,96	4,39	4,59
54:4	OOLi	883,44	3,25	3,39	4,37	4,55
54:5	OLiLi	881,43	0,70	0,73	1,99	2,07
56:2	OOA	915,53	-	-	0,53	0,57

^a CX:Y, X = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (kg/kmol) ^c OOL para o óleo refinado. MLiP para o óleo branqueado

Tabela 10: Composição do óleo de palma normalizada usada nas simulações.

GRUPO ^a	PRINCIPAIS TRIGLICERÍDEOS	PM ^b	RPO		BPO	
			%MOL	% MASSA	%MOL	% MASSA
48:0	PPP	807,32	6,81	6,50	7,08	6,75
50:1	POP	833,36	33,15	32,64	28,02	27,61
50:2	PLiP	831,34	8,14	7,99	13,72	13,49
52:1	POS	861,41	6,89	7,01	5,38	5,48
52:2	POO	859,39	27,00	27,41	22,35	22,71
52:3	POLi	857,38	11,43	11,57	17,72	17,97
54:3	OOO	885,43	6,57	6,88	5,72	5,99

^a CX:Y, X = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y = número de duplas ligações

^b PM = Peso molecular (g/gmol)

5.2 - Base de Dados Experimentais

Processos reais necessitam de dados experimentais de equilíbrio de fases de seus sistemas. Para o sucesso de um projeto de processo de fracionamento/separação com fluido supercrítico são necessários modelos termodinâmicos que ajustem bem as medidas experimentais de equilíbrio de fases.

À vista disso, a modelagem termodinâmica dos sistemas binários foi realizada utilizando a base de dados experimentais de equilíbrio obtidos da literatura, que foram ajustados com o emprego dos programas EDEFash, PE e Aspen Properties do pacote computacional ASPEN ONE 8.4.

Os sistemas estudados foram escolhidos como objetivo de avaliar a capacidade de predição do equilíbrio de sistemas que representavam o biodiesel interagindo com o CO₂ e demais substâncias presentes na etapa de purificação do biodiesel. Os sistemas preditos foram (ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de palma)/CO₂, etanol/CO₂, glicerol/CO₂ e etanol/glicerol.

Os dados experimentais de equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor dos sistemas binários foram correlacionados com as equações de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e o modelo de Redlich-Kwong-Aspen.

A base de dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas binários correlacionados neste trabalho está apresentada nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Composição do óleo de palma normalizada usada nas simulações.

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	Pontos. Exp.	Dados	Referências
eC16-0	313– 333	18,9-24	12-14	P-T-x	Crampon <i>et al.</i> (1999)
eC18-0	313 – 333	14,5-190,8	10-12	P-T-x	Crampon <i>et al.</i> (1999)
eC18-0	313 – 333	14,7-182,6	9-11	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC18-0	313 – 333	49,3-136,5	4	P-T-x	Brandalize <i>et al.</i> (2014)
eC18-1 ω 9	313 – 333	11,4-186,2	9-16	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC18-2 ω 6	313 – 333	19,7-169,7	6-13	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
Etanol	493 - 573	22,7 – 87,8	5 - 6	P-T-x	Tochigui, et al (2010)
Glicerol	296–333	70 – 280	7	P- T - y	Gonzalez, et.al (2013)
Tripalmitina	333 – 353	200 – 500	4	P-T-x-y	Weber <i>et al.</i> (1999)
Trioleína	313 – 333	100 – 245	10	P-T-x-y	Chen <i>et al.</i> (2000)/ Weber <i>et al.</i> (1999)

Tabela 12: Referência dos dados experimentais dos sistemas binários.

Sistema Etanol + Glicerol	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	Pontos. Exp.	Dados	Referências
	433-453	22,7 – 87,8	5 - 6	P-T-x	Shimoyama, 2009

5.3 - Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras

A realização do cálculo de equilíbrio de fases empregando equações de estado cúbicas necessita de informações das propriedades críticas das substâncias que compõem os sistemas, tais como temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω). Quando essas propriedades não podem ser medidas experimentalmente elas precisam ser estimadas, sendo para isso empregado diversos métodos, como por exemplo, o método de contribuição de grupo (LYDERSEN,1955; JOBACK e REID, 1987; CONSTANTINOU e GANI,1994; CONSTANTINOU, GANI, O’CONNEL,1995).

A base de dados das propriedades críticas utilizadas para este estudo foram as mesmas dos autores dos dados experimentais, a fim de analisar o erro comparativo e, além disso, cada substância possui seu cadastro no CAS, que significa registro CAS (*CAS number ou CAS registry number*), obtido de Yaws (2008). Este número tem um registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, que é uma divisão da *Chemical American Society* atribuído a cada substância química descrita na literatura, como é o caso dos compostos expostos neste trabalho, cujo objetivo é facilitar as pesquisas no banco de dados, visto que,

muitas vezes, os produtos químicos têm mais de um nome. Os dados dessas propriedades estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Propriedades termofísicas calculadas para os triglicerídeos

TRIGLICERÍDEO	M(g/mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	ρ (kg/m ³)
PPP	807,32	804,62	923,37	3,669	2,1774	920,06
POP	833,36	811,30	930,79	3,527	2,2206	921,35
PLiP	831,34	810,75	930,64	3,525	2,2111	925,03
POS	861,41	818,29	938,06	3,399	2,2725	919,01
POO	859,39	817,76	937,92	3,397	2,2632	922,55
POLi	857,38	817,23	937,78	3,396	2,2538	926,14
OOO	885,43	824,03	944,78	3,279	2,3052	923,69

Tabela 14: Propriedades das termofísicas das substâncias

Substâncias	N ^o CAS	M(g/mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CO ₂	124-38-9	44	194,6	304,1	73,8	0,225
eC16-0	628-97-7	284,5	609,59	765,18	13,152	0,869
eC18-0	111-61-5	312,53	594,3	761,8	16,17	0,887
eC18-1 ω 9	111-62-6	310,5	631,4	782	12,10	0,992
eC18-2 ω 6	544-35-4	308,5	630,8	783,7	12,64	1,082
Etanol	64-17-5	46,069	351,4	513,9	61,4	0,644
Glicerol	56-81-5	92,09	561	850	75	0,516
Água	7732-18-5	18,015	373,2	647,3	221,2	0,344
Trioleína	122-32-7	885	846,85	947,07	4,68	1,6862
Tripalmitin	555-44-2	807,34	794,26	923,37	3,67	1,9928

5.4 - Correlação de Dados de Equilíbrio

Foram utilizados os programas EDEFash, PE 2000 e Aspen HYSYS para a regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases.

Neste estudo, foram aplicadas as equações de estado de SRK e Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen), com as suas respectivas regras de misturas: Quadrática, e RK-Aspen com 2 parâmetros. Para a regra de mistura RK-Aspen da interface do Aspen Properties fez-se k_{aij}^1 e k_{bij}^1 iguais a zero.

Tanto o EDEFash quanto o PE utilizam o algoritmo *P-T-Flash* e o método simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para o ajuste dos parâmetros de interação binária k_{ij}, l_{ij} e

λ_{ij} através da minimização da função objetiva (FO) relativa ao quadrado (Tabela 3), a qual é mostrada a seguir para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de ambas as fases.

$$FO = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right)^2} \quad (21)$$

Posteriormente, foram feitas comparações entre os ajustes realizados nos dois programas a fim de avaliar qual apresentaria os melhores parâmetros de interação binária levando aos menores desvios médios para o cálculo do equilíbrio líquido vapor. Os valores dos parâmetros foram calculados para cada isoterma dos dados dos sistemas analisados minimizando a FO (Equação 21) de erro médio relativo entre os valores calculados e experimentais das fases líquida e vapor.

O programa EDEFash permite fazer o ajuste dos dados por isoterma e também considerando todas elas disponíveis com os dados experimentais, permitindo que o parâmetro ajustado seja válido para uma maior faixa de temperatura e pressão, o que torna sua aplicação mais abrangente.

No EDEFash, primeiramente é feito o ajuste dos dados de ELV de sistemas binários para a obtenção dos parâmetros de interação, em seguida estes são aplicados para a obtenção dos valores calculados das frações de líquido e vapor, que é feita ponto a ponto. Diferentemente desse programa, o PE fornece, ao mesmo tempo, os parâmetros de interação e os valores calculados das frações de líquido e vapor de qualquer dos sistemas.

Após a obtenção dos valores calculados de x_i e y_i , é feito o cálculo dos erros médios absolutos para cada fase, líquida e vapor, através das equações 22 e 23, dadas abaixo:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_i |x_i^{calc} - x_i^{exp}| \quad (22)$$

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_i |y_i^{calc} - y_i^{exp}| \quad (23)$$

Através do programa ASPEN ONE na interface Aspen Properties, utilizou-se para os ajustes dos parâmetros de interação binária o método dos mínimos quadrados da máxima

verossimilhança da função objetiva (FO), modificado de Stold e Brunner (1999), que é a função da máxima probabilidade objetiva, a qual é mostrada na equação a seguir:

$$FO = \sum_i^n \left[\left(\frac{T^{cal} - T^{exp}}{W_T} \right)_i^2 + \left(\frac{P^{cal} - P^{exp}}{W_P} \right)_i^2 + \left(\frac{x_1^{cal} - x_1^{exp}}{W_{x1}} \right)_i^2 + \left(\frac{y_1^{cal} - y_1^{exp}}{W_{y1}} \right)_i^2 \right] \quad (24)$$

Na interface Aspen Properties estão descritas as equações com os parâmetros a e b da equação de estado e os parâmetros de interação binária, K_{ij} e l_{ij} :

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (25)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (26)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (27)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (28)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (29)$$

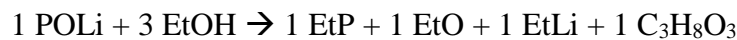
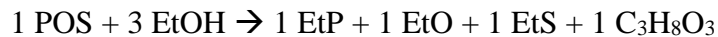
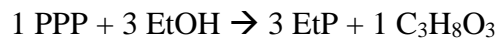
$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (30)$$

Eliminando a dependência com a temperatura dos parâmetros K_{ij} e l_{ij} , ou seja, considerando nulos os parâmetros K_{ij}^1 e l_{ij}^1 nas equações 29 e 30, obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen igual à regra de mistura Quadrática da equação de estado SRK.

5.5 - Reações de Transesterificação

Uma vez representado o óleo de palma através de sua provável composição em triglicerídeos citados na tabela 8 é possível estabelecer todas as reações que podem ocorrer durante a transesterificação do óleo com o etanol. Destacamos que não foram consideradas

neste trabalho as reações incompletas e/ou intermediárias que formam mono- e diacilgliceróis. Assim sendo as reações consideradas nas simulações estão apresentada a seguir:



5.6 - Simulações com o Aspen HYSYS

O estudo da etapa de purificação do processo de produção de biodiesel de óleo de palma bruto foi realizado neste trabalho empregando o simulador comercial Aspen HYSYS.

Este software dispõe de extenso banco de dados de substâncias puras, bem como ferramentas capazes de propiciar uma análise mais aprofundada do comportamento do processo devido às mudanças pontuais de projeto ou à ampliação de escala. Além de simular o processo através da montagem de uma dada planta, especificações das propriedades das correntes e operações unitárias da mesma, também são habilidades de simuladores comerciais como o HYSYS e o Aspen Plus (pacote ASPEN ONE 8.4). Estes simuladores oferecem grande vantagem na análise de processos.

Para o presente estudo foram duas formas diferentes para o fluxograma de processo relacionadas as etapas de separação e purificação do biodiesel consistindo de:

- 1- Processo convencional de produção de biodiesel de óleo de palma bruto, seguindo a rota etílica por catálise básica (etapa comum a todos os fluxogramas); separação do excesso de etanol por destilação fracionada com a purificação final do biodiesel, aplicando para a separação do glicerol a extração líquido-líquido em coluna em contracorrente, empregando água como solvente seguido de vaporização flash da água.
- 2- Processo convencional de produção de biodiesel de óleo de palma bruto, seguindo a rota etílica por catálise básica (etapa comum a todos os fluxogramas); com a

purificação do biodiesel utilizando para a separação do glicerol uma coluna de fracionamento em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente; e separação do excesso de etanol por um vaso flash na purificação final do biodiesel.

Os simuladores comerciais Aspen Plus e Aspen HYSYS utilizam os procedimentos estabelecidos da Engenharia de Reações e Separações possibilitando a análise detalhada das variáveis que afetam o desempenho dos processos. Os fluxogramas dos processos para as diferentes rotas de purificação do biodiesel foram implantados no Aspen HYSYS 8.4.

O procedimento de cálculo utilizado para a realização dos balanços de massa e energia dos simuladores Aspen Plus e Aspen HYSYS, para todos os processos de separação, é o método rigoroso conhecido como MESH :

- **M** equações – balanço **M**aterial para cada componente (C equações para cada estágio);
- **E** equações – relação de **E**quilíbrio para cada componente baseado nos k_i = coeficiente de distribuição (C equações para cada estágio);
- **S** equações – **S**oma das frações molares (uma para cada estágio);
- **H** equações – balanço de energia (**H** = entalpia) (uma para cada estágio).

Neste trabalho estudou-se o processo de purificação do biodiesel em coluna de fracionamento multiestágios em contracorrente do “biodiesel cru” utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, empregando o simulador de processos Aspen HYSYS.

De maneira geral o projeto de um fluxograma de processo utilizando o Aspen HYSYS consiste nas seguintes etapas:

- seleção das substâncias que compõem a corrente de alimentação na base de dados do simulador;
- cadastro das substâncias que não constam na base de dados do simulador na opção substância hipotética através da fórmula molecular, massa molecular, densidade e de suas propriedades termofísicas;
- seleção do pacote termodinâmico e cadastro, caso necessário, dos parâmetros de interação binária. A seguir selecionar o ambiente de simulação;

- selecionar a(s) corrente(s) de alimentação, cadastrar o título e suas especificações: condições operacionais (P, T), composição do sistema multicomponente e vazão,
- seleção dos equipamentos para representar as operações de separação e reatores caso necessário;
- selecionar a(s) corrente(s) de produto(s) e cadastrar seu(s) título(s);
- associar todas as correntes aos equipamentos;
- finalmente selecionar os dispositivos auxiliares (compressores, trocadores de calor, etc.).

5.6.1 - Cadastro das Substancias e Suas Propriedades

Definidas todas as substancias que estão envolvidas nas simulações necessita-se verificar quais delas constam na base de dados do simulador e assim identificar quais as substâncias que devem ser cadastradas. O simulador ASPEN HYSYS tem a opção que permite cadastrar substâncias que não fazem parte de seu banco de dados. O cadastramento de componentes não existentes na base de dados, os chamados hipotéticos é realizado utilizando a ferramenta “Hypo Manager”.

As propriedades necessárias para o cadastro de uma nova substância no banco de dados são: fórmula molecular, massa molecular, densidade, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão, volume crítico e fator acêntrico.

A ausência de dados experimentais de propriedades termofísicas das substâncias envolvidas na simulação do processo de produção de biodiesel requer o emprego de métodos preditivos. Neste trabalho as propriedades críticas e os fatores acêntricos dos ácidos graxos, triglicerídeos e dos ésteres etílicos de óleo de dendê foram calculados empregando os métodos preditivos de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994) e Constantinou, Gani e O’Connell (1995), recomendados pelo simulador em sua mais recente versão Aspen One 8.7.

5.2.2 - Pacote termodinâmico

O simulador Aspen HYSYS 8.4 possui diversas opções de modelos termodinâmicos para descrever o equilíbrio de fases da maioria dos processos aplicados na indústria química. Os modelos termodinâmicos pretendem interpretar e predizer o comportamento físico-químico da matéria em equilíbrio.

Na simulação, a seleção do pacote termodinâmico depende das espécies químicas

envolvidas nas misturas, condições (pressão e temperatura) a que estão sujeitas ao longo do processo e de suas transformações (condensação, vaporização, etc). Porém são os fundamentos teóricos do desenvolvimento do modelo que definem a seleção do pacote termodinâmico mais adequado para cada processo.

Para misturas, os parâmetros a e b da equação de estado são obtidos através das propriedades dos componentes puros, da composição e da utilização de uma regra de mistura, com as interações entre os componentes, representadas pelos parâmetros de interação binária. (Silva, 2015)

A descrição do equilíbrio de fases a altas pressões empregando equações de estado cúbicas é, de forma geral, fortemente dependente da representação das interações entre os componentes (Araújo, 1997). Assim, na primeira parte deste trabalho, buscou-se elaborar uma base de parâmetros de interação binária desses sistemas para diferentes de equações de estado e regras de mistura.

Neste trabalho, os fluxogramas dos processos de separação aplicados nos diferentes estudos de caso, foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura denominada Redlich-Kwong-Aspen, com 2 parâmetros de interação binária, K_{ij} e l_{ij} , através da opção de interface do Aspen HYSYS com o aplicativo Aspen Properties do pacote ASPEN ONE, descrita pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (31)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (32)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (33)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (34)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (35)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (36)$$

Eliminando a dependência com a temperatura dos parâmetros K_{ij} e l_{ij} , ou seja, considerando nulos os parâmetros K_{ij}^1 e l_{ij}^1 nas equações 31 e 32, obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros, equivalente à regra de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária.

5.7- Simulação da Produção de Biodiesel com Purificação via convencional (úmida) - Estudo de Caso 1

Neste trabalho, a produção do biodiesel foi projetada com capacidade de 1000 kg de óleo bruto de palma. O processo foi dividido em fases distintas: desacidificação do óleo bruto, reação de conversão, recuperação do solvente e refino e purificação do biodiesel

- Desacidificação do óleo bruto

O óleo bruto de palma com 10% de acidez, 5% de ácido oléico e 5% de ácido palmítico, irá ser desacidificado através de uma coluna líquido-líquido. O solvente a ser utilizado é o etanol, onde uma parte desse álcool é proveniente da recuperação no processo, sendo que nas correntes de entrada da coluna, a proporção do óleo: álcool seja 1:1,5 em relação mássica. As condições do processo da desacidificação são 101,3 kPa, 30°C e de 10 pratos na coluna líquido-líquido. A corrente do extrato (etanol + ácidos) será conduzido para uma coluna de destilação e a corrente refinado (óleo desacidificado) será conduzido para o reator de conversão.

- Reação de Transesterificação (Reator de Conversão)

No reator de conversão, o óleo desacidificado irá ser transformado em ésteres etílicos. Neste trabalho foi admitido que a transesterificação fosse através da rota etílica com a utilização do catalisador alcalino NaOH. Foi admitido também que a razão molar entre o álcool:óleo de palma é de 6:1. As condições do processo temperatura de 60°C, pressão de 101,3 kPa e o fator de conversão é de 95% .

A corrente do produto (ésteres + glicerol + etanol) será conduzida para um destilador para a separação do etanol dos restantes componentes.

- Refino e purificação do biodiesel

Na seqüência, ocorrerá o refino do biodiesel em duas fases. A primeira ocorrerá a

retirada do glicerol através da coluna líquido-líquido utilizando a água como solvente. Em seguida, ocorrerá a retirada do excesso da água através de um vaso flash.

As condições do processo para a retirada do glicerol são: na coluna líquido-líquido a corrente da água estará na temperatura de 70°C e na pressão de 101,3kPa; a corrente ésteres+glicerol estará na temperatura de 30°C e na pressão de 101,3 kPa e com 10 pratos. No vaso flash, as condições são: temperatura 100°C e pressão de 51,30 kPa.

Para finalizar o processo, foi utilizado uma bomba e um trocador de calor. A bomba foi utilizada para aumentar a pressão e o trocador de calor foi utilizada para diminuir a temperatura . A figura 6 apresenta o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto

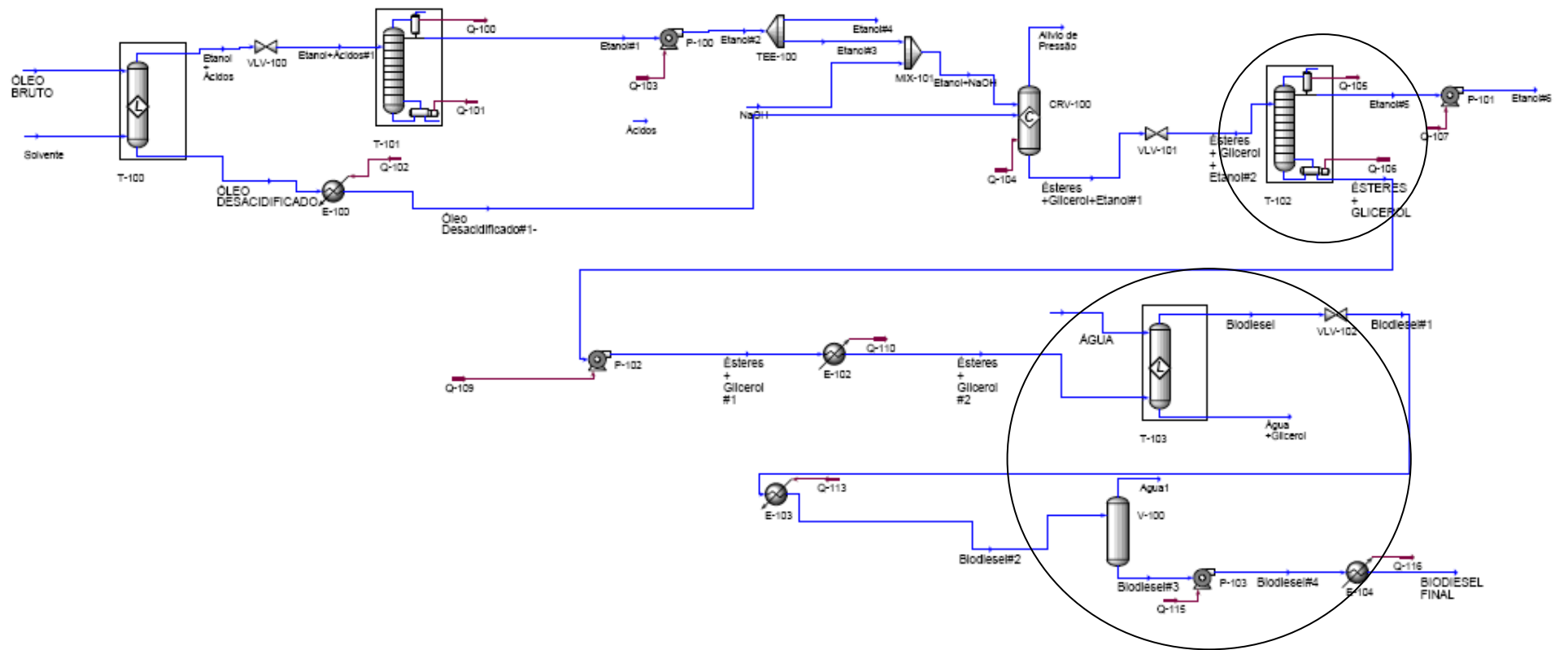


Figura 7: Fluxograma do Processo de produção de biodiesel (caso 1)

5.8 - Simulações Com Dióxido de Carbono Supercrítico: Estudos de Caso 2

Os fluxogramas do processo convencional de produção de biodiesel de óleo de palma bruto, seguindo a rota etílica por catálise básica (etapa comum a todos) foram simulados empregando a seguinte rota de separação:

Caso 2: Separação aplicando uma coluna de fracionamento em contracorrente, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente para a purificação final do biodiesel realizando a separação simultânea do excesso de etanol e a separação do glicerol.

Os fluxogramas dos processos para a purificação, dos dois casos, foram implantados no Aspen HYSYS 8.4 selecionando o equipamento do simulador denominado “Absorvedor”, para representar a coluna em multiestágios em contracorrente utilizando fluido supercrítico como solvente (puro), devido as similaridades da operação unitária fracionamento com fluido supercrítico (gás puro) de misturas líquidas em coluna de multiestágios em contracorrente com as operações unitárias a altas pressões absorção (gases em líquidos) e *stripping* (líquidos em gases). A figura 7 apresenta a planta do processo no simulador. A Figura 8 mostra uma representação esquemática da coluna de multiestágios em contracorrente.

Silva (2015) descreveu que o projeto do processo completo no simulador consiste de uma coluna de absorção/stripping de múltiplos estágios em contracorrente, que representa o extrator supercrítico e vasos flash para a separação do CO₂ dos produtos de topo (extrato) e fundo (refinado) e para a separação de correntes de subprodutos do CO₂. Foram utilizados os dispositivos auxiliares válvulas de expansão e trocadores de calor, porém não foram consideradas as etapas do processo relacionadas ao reciclo do CO₂.

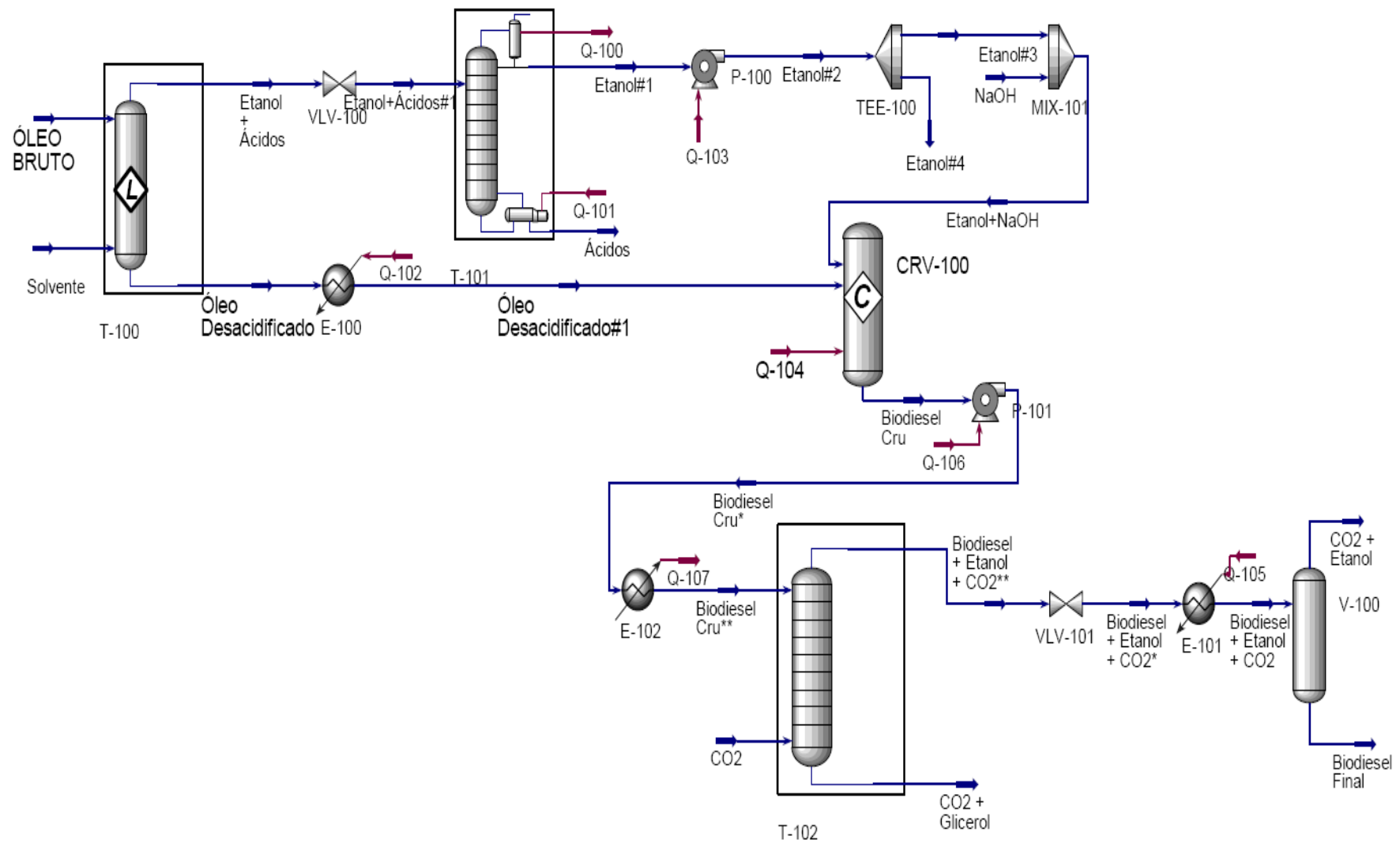


Figura 8: Fluxograma do Processo de produção de biodiesel (caso 2)

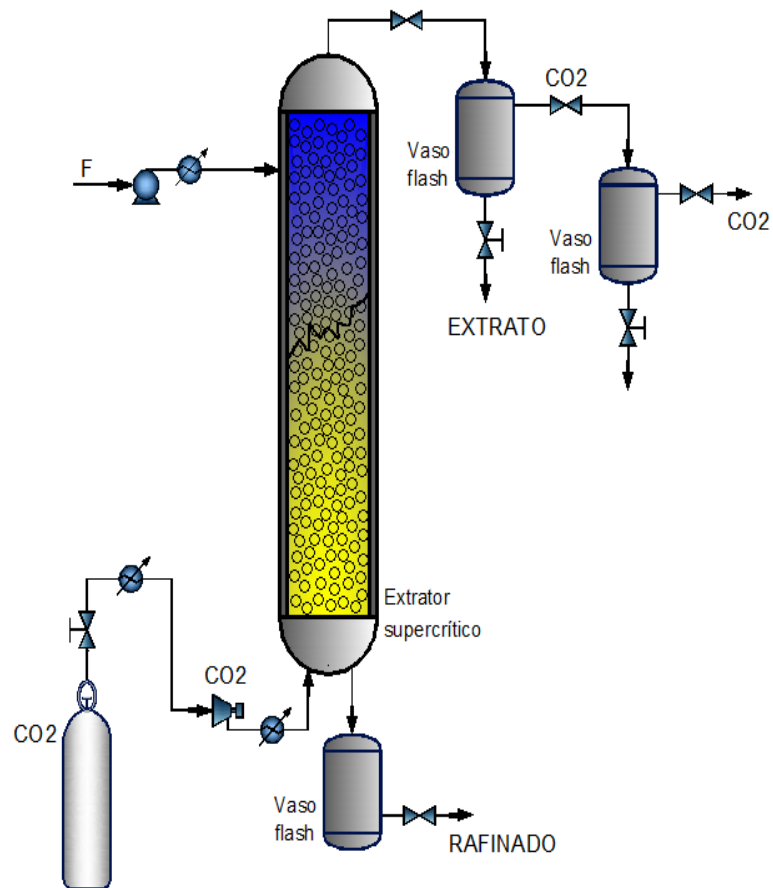


Figura 9: Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.
 Fonte: Silva, 2015.

Nas tabelas 15 e 16 estão apresentadas a representação da matriz de parâmetros de interação necessárias para a simulação do processo de purificação do biodiesel empregando dióxido de carbono supercrítico, que são determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases.

Tabela 15: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas com CO₂: K_{ij}.

SUBST.	CO ₂	eC-16	eC18-0	eC18-1ω9	eC18-2ω6	Etanol	Glicerol
CO ₂	0,0	0,039969	0,075092	0,064623	0,053359	0,086886	0,275523
eC-16	0,039969	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-0	0,075092	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-1ω9	0,064623	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-2ω6	0,053359	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanol	0,086886	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Glicerol	0,275523	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 16: Matriz de parâmetros de interação para os sistemas com CO₂: L_{ij}.

SUBST.	CO ₂	eC-16	eC18-0	eC18-1ω9	eC18-2ω6	Etanol	Glicerol
CO ₂	0,0	0,008272	0,027233	0,021884	0,028726	0,008985	0,031559
eC-16	0,008272	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-0	0,027233	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-1ω9	0,021884	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
eC18-2ω6	0,028726	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Etanol	0,008985	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Glicerol	0,031559	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados trará os valores dos parâmetros binários encontrados na predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, obtidos da literatura, de sistemas binários de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de palma e de componentes triglicéridos (trioleína e tripalmitina), presentes no óleo de palma e que foram representados na simulação com as equações de estado de Soave-Redlich-Kowng (SRK), a equação de Redlich -Kwong-Aspen através dos programas EDEFflash, PE e da interface Aspen Properties, além de apresentar as simulações do processo de produção convencional do biodiesel e o método de fracionamento em coluna de multiestágios em contracorrente do biodiesel, utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente na etapa de purificação no simulador de processos Aspen HYSYS.

6.1-Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases

Os valores dos parâmetros de interação binária, ajustados para as equações de estado de SRK e Redlich -Kwong-Aspen, combinadas com as regras de mistura de van der Waals quadrática e com 2 parâmetros de interação binária, respectivamente. As funções objetivo (FO) e os erros médios absolutos para as fases líquida (Δx) e vapor (Δy), estão apresentados em tabelas, de acordo com cada programa empregado no ajuste. A representação dos símbolos dos parâmetros de interação binária corresponde à descrição mostrada na tabela 4.

6.1.1. Sistemas binários

As Tabelas 17 e 18 apresentam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com a equação de estado cúbica, regra de mistura e programa empregado para os sistemas binários.

Tabela 17: Parâmetros e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.
eC16-0	313,15	0,039969	0,008272	2,0505
	323,15	0,039812	0,011895	0,7596
	333,15	0,044096	0,026315	0,9423
eC18-0 ^a	313,15	0,068962	0,035894	1,4407
	323,15	0,069041	0,025332	1,3193
	333,15	0,069783	0,025931	0,9375
eC18-0 ^b	313,15	0,067271	0,016522	0,0043
	323,15	0,069232	0,021754	0,0012
	333,15	0,069816	0,018581	0,0003

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*,1999/ (eC18-0)^b -Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 18 Parâmetros e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.
eC16-0	313,15	0,039969	0,008272	0,3411
	323,15	0,039812	0,011895	0,3518
	333,15	0,044096	0,026315	0,3763
eC18-0 ^a	313,15	0,084455	0,003299	0,7911
	323,15	0,077771	0,034145	0,4928
	333,15	0,069344	0,032951	0,5202
eC18-0 ^b	313,15	0,068823	0,019752	0,4066
	323,15	0,070399	0,023376	0,3032
	333,15	0,070712	0,018701	0,2223
eC18-0 ^c	313,15	0,075092	0,027223	0,3295
	323,15	0,078347	0,060398	0,3517
	333,15	0,077107	0,025022	0,5048
eC18-1ω9	313,15	0,077772	0,049746	2,2741
	323,15	0,064623	0,021884	0,3924
	333,15	0,089102	0,013418	1,7241
eC18-2ω6	313,15	0,076213	0,060365	2,3312
	323,15	0,053359	0,028726	0,3421
	333,15	0,077324	0,036137	1,7534

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*,1999/ (eC18-0)^b -Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 19: Parâmetros determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros	
		K_{aij}^0	K_{bij}^0
eC18-0 ^c	313,15	0,071392	-0,019112
	323,15	0,074589	-0,015253
	333,15	0,077028	-0,015521
eC18-1 ω 9	313,15	0,064357	-0,038663
	323,15	0,068076	-0,016683
	333,15	0,071731	0,001132
eC18-2 ω 6	313,15	0,065146	-0,036563
	323,15	0,072212	0,022022
	333,15	0,070547	-0,009828
Trioleína	353,15	0,103763	0,132745

Tabela 20: Desvios médios absolutos determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwon-Aspen (RK-Aspen)	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
eC18-0 ^c	313,15	2,2946	0,3151
	323,15	3,1770	0,2532
	333,15	0,4447	0,3800
eC18-1 ω 9	313,15	0,7279	0,3009
	323,15	0,4300	0,3307
	333,15	0,1572	0,3639
eC18-2 ω 6	313,15	0,6507	0,4592
	323,15	0,0918	0,1337
	333,15	0,2962	0,2269
Trioleína	353,15	0,005	0,0001

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*, 1989.

Tabela 21: Parâmetros determinados através do PE com seus respectivos desvios médios absoluto

SISTEMAS	T (K)	Soave-Redlich-Kwong (Quadrática)			
		Kij	Lij	ΔX (%)	ΔY (%)
Etanol + Glicerol	493	0,0292	0,312	4,7313	3,1216
	523	0,105	0,395	8,9899	7,2112
	543	0,176	0,473	7,1858	10,365
	573	0,087	0,475	7,9496	34,7437
Glicerol+CO₂	433	0,275523	0,031559	16,4668	4,3229
	453	2,300863	0,910495	0,9389	0,1815

Tabela 22: Parâmetros determinados através do Aspen Properties com seus respectivos desvios médios absolutos.

SISTEMAS	T(K)	RK-ASPEN		
		RKAKA0	RKAKB0	ΔX (%)
Etanol + Glicerol	493	-0,110755	0,177	0,0064
	523	-0,013835	0,145618	0,0121
	543	-0,035245	0,081444	0,0088
	573	-0,050517	0,143066	0,0282
Glicerol+CO₂	433	0,539761	0,13885	0,0068
	453	0,462749	0,087728	0,0059

Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados parâmetros de interação binária e suas respectivas funções objetivo para os sistemas: CO₂ + etil palmitato, onde os valores de Kij e Lij foram apresentados para três medidas de isothermas investigadas experimentalmente por Crampon et al (1999); e CO₂+etil estearato com parâmetros calculados com dados experimentais de dois autores distintos (Crampon et al,1999 e Brandalize et al, 2014) , onde cada autor também mediu dados de três isothermas.

Na Tabela 18 encontramos os parâmetros de interação binária (Kij e Lij) e seus respectivos valores de FO calculados pelo software PE2000 com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e a regra de mistura quadrática para os sistemas: CO₂ + etil palmitato, CO₂+etil estearato, CO₂ + etil oleato e CO₂ + etil linoleato . Observamos que destes dados, foram apresentados três isothermas para cada sistema e para o sistema CO₂+ etil estearato, três autores.

Essa variedade de isotermas se faz importante na etapa de simulação, pois dependendo das condições operacionais do processo, buscamos o parâmetro da isoterma cujo valor mais se aproxima do valor da temperatura de operação, ou a isoterma que apresenta a menor FO, pois denota melhor ajuste. Os gráficos com os ajustes acima mencionados estão apresentados nas figuras 10, 11 e 12.

Na tabela 19 estão evidenciados os valores dos parâmetros determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros de interação binária, identificados como K_{aij} e K_{bij} (RKAKA0 e RKAKB0, no software). Com exceção do sistema CO₂+ etil palmitato, que o programa não ajustou os dados, todos os demais ésteres estão apresentados com dados de um autor e três isotermas.

Logo na Tabela 20, encontramos os desvios médios absolutos encontrados para os dados da tabela anterior com o ajuste no aplicativo Aspen Properties 8.4, do pacote ASPEN ONE 8.4. Destacamos esta tabela, pois foi dela que foram retirados os valores para a simulação que posteriormente será apresentada.

Os ajustes de parâmetros para os sistemas etanol+glicerol e glicerol+CO₂ estão identificados na Tabela 21, modelados com a equação de estado de Soave –Redlich-Kwong e a regra de mistura de Van der Waals (quadrática) ajustados no programa PE2000. Observa-se que o ajuste neste software e com essa EDE não produziu resultados satisfatórios, pois apresentou elevados desvios médios absolutos na fase líquida e na fase vapor do solvente, informações reafirmadas pelos elevados valores das funções objetivo (FO) encontradas.

Na tabela 22 verifica-se que os parâmetros de interação binária, determinados através do aplicativo Aspen Properties com seus respectivos desvios médios absolutos somente para a fase líquida (ΔX) do solvente, pois os autores dos dados experimentais não publicaram dados para a fase vapor.

Apesar da ausência de dados de ' Y_1 ', constata-se que os ajustes no programa Aspen Properties, que pertence ao mesmo pacote computacional do simulador utilizado neste trabalho, foram melhores que os apresentados anteriormente ajustados no PE2000. Isso se afirma devido aos baixos valores de desvios encontrados para a fase líquida, que, comumente possui valores de desvios maiores que a fase vapor.

Os parâmetros que foram utilizados na simulação estão apresentados na tabela 23.

Tabela 23: Parâmetros ajustados no Aspen Properties para simulação

CO ₂ +	RKAKA0(Kij)	RAKAKB0(Lij)
eC18-0	0,071392	-0,19112
eC18-1ω9	0,064357	-0,038663
eC18-2ω6	0,065146	-0,036563
Etanol	0,116451	0,035642
Glicerol	0,5397	0,138850
Trioleína	0,103763	0,132745

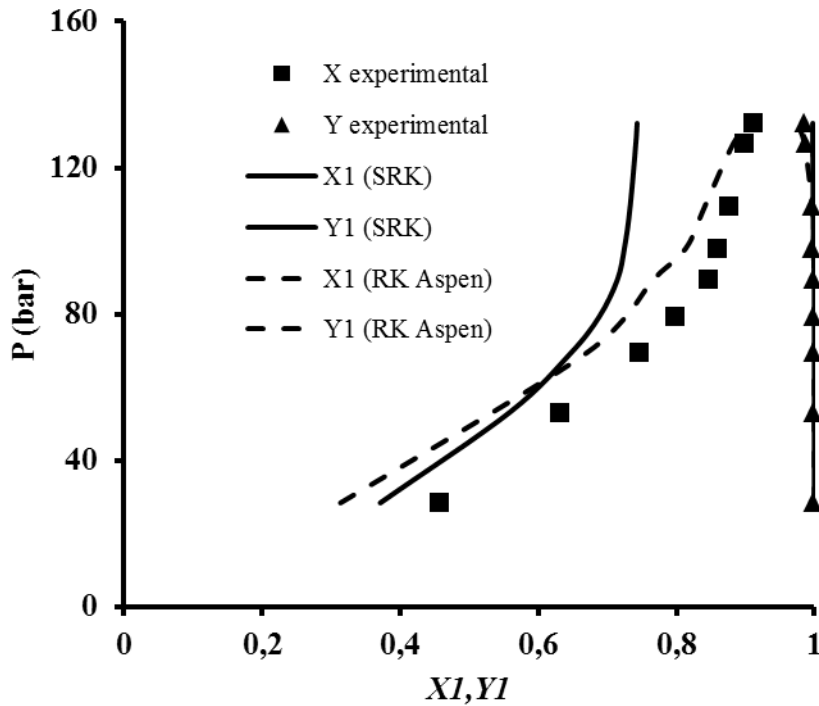


Figura 10: Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO₂/Etil Estearato a 313,15K (PE e Aspen Properties).

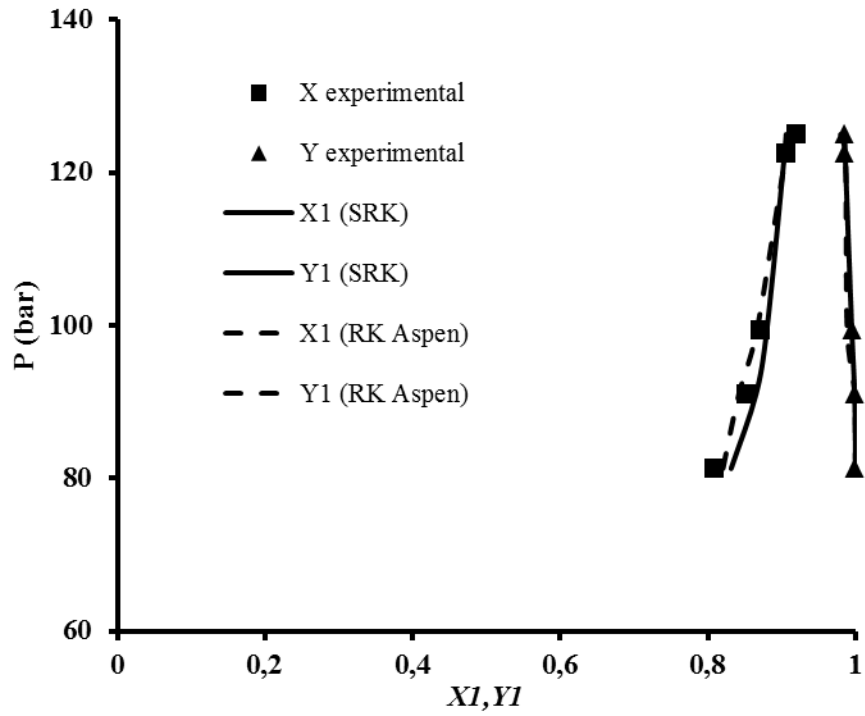


Figura 11; Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO₂/Etil Oleato a 313,15K (PE e Aspen Properties).

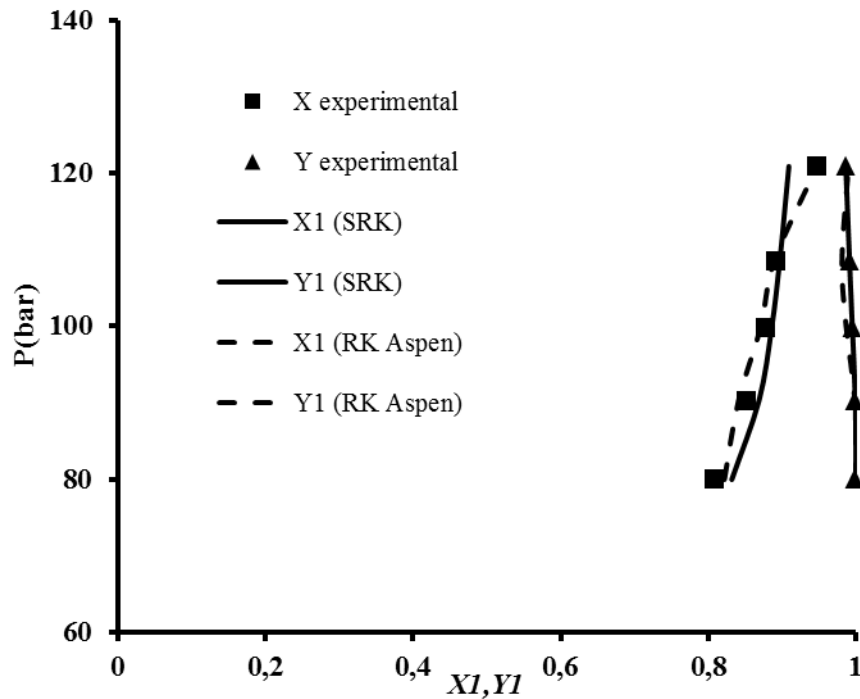


Figura 12: Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD e RK-Aspen com 2 parâmetros para o sistema CO₂/Etil Linoleato a 313,15K (PE e Aspen Properties).

6.2- Simulações com Aspen HYSYS

6.2.1. Estudo de Caso 1: Produção de Biodiesel com Purificação via convencional (úmida)

A planta para comparação na etapa de purificação do biodiesel, baseou-se na planta de Takakura (2009), foi projetada no simulador de processos Aspen HYSYS 8.4, para biodiesel de óleo de palma, via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH.

O etanol foi o solvente utilizado na primeira etapa do processo, a desacidificação, que foi realizada em coluna de extração líquido-líquido em contracorrente com 10 pratos, a 101,3 kPa e 30 °C, garantindo um óleo refinado isento de acidez e sem produção de sabão. A alimentação do extrator foi de 1000 kg de óleo de palma bruto, que foi representado no simulador através dos triglicerídeos (PPP, POP, PLiP, POS, POO, POLi, OOO) e 1570 kg de etanol.

A transesterificação foi a rota tecnológica selecionada para a produção de biodiesel, para uma conversão máxima de 98% em reator de conversão a 101,3 kPa e 60 °C, admitindo-se a relação estequiométrica recomendada na literatura de 6:1 molar (etanol: óleo) e o NaOH na proporção de 1% em massa em relação ao óleo neutralizado. Os produtos da transesterificação são os ésteres: etil palmitato, etil estearato, etil oleato e etil linoleato, que representaram a composição do biodiesel nas simulações, e o glicerol como subproduto.

Seguindo o fluxo do processo produtivo, a etapa de purificação do biodiesel (separação do glicerol) contou com uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente, empregando a água como solvente, a 101,3 kPa e 70°C, seguido de um vaso flash para a evaporação da água residual.

A coluna de extração líquido-líquido, utilizando água em contracorrente, mostrou-se eficiente na separação do biodiesel do glicerol e etanol residual. A etapa final no vaso flash e no trocador de calor produziram um biodiesel dentro das especificações da ANP em relação aos teores de água, glicerol e etanol. No entanto, ao realizar o balanço de massa na coluna de extração e no vaso flash, nota-se que para uma produção de 838 kg/h de biodiesel, gera-se 752,9 kg de efluentes, compostos por água, glicerol (subproduto) e contaminantes. Para adequar-se aos padrões ambientais exigidos por agências regulamentadoras seriam necessários mais processos para tratamento desse efluente e separação do glicerol, aumentando, dessa forma o custo de produção.

Nas condições simuladas a planta apresentou convergência para a máxima conversão do reator de transesterificação de 98%. A separação e purificação, foram validadas pelos valores atingidos na corrente de biodiesel final que correspondem a algumas especificações da ANP ou seja, máximo de 0,02% (m/m) de glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

- Desacidificação do óleo bruto

Na tabela 24 estão apresentados os resultados da etapa de desacidificação do óleo de palma bruto onde todas as correntes estão na fase líquida. Pode-se observar que o óleo foi completamente separado dos ácidos graxos.

Tabela 24: Resultados da desacidificação do óleo de palma bruto

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO BRUTO					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS	
	ÓLEO BRUTO	SOLVENTE		ETANOL + ÁCIDOS	ÓLEO DESACIDIFICADO
Temperatura (°C)	30	30	Temperatura (°C)	29,99	30
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	1000	1571	Vazão mássica (kg/h)	1695	875,6
Vazão molar (kmol/h)	1,436	34,10	Vazão molar (kmol/h)	33,31	2,226
Componente fração mássica					
ETANOL	0,0000	1,000	ETANOL	0,9859	0,0566
ÁCIDOS GRAXOS	0,2594	0,0000	ÁCIDOS GRAXOS	0,0112	0,0000
TG	0,9000	0,0000	TG	0,0029	0,4339
H ₂ O	0,0000	0,0000	H ₂ O	0,0000	0,0000
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0000
BIODIESEL	0,0000	0,0000	BIODIESEL	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	NaOH	0,0000	0,0000

- Reação de Transesterificação (Reator de Conversão)

Após a etapa de desacidificação, o óleo de palma, agora desacidificado foi direcionado ao reator de conversão (CRV-100), que atua com 50% do volume total, para a etapa da reação de transesterificação operou com as seguintes condições: temperatura de 60°C e pressão de 101,33 kPa. Neste trabalho, a reação de transesterificação foi considerada de acordo com as relações estequiométricas estabelecidas na literatura: etanol admitido na proporção de 6:1 molar e o NaOH na proporção de 1% em massa em relação ao óleo neutralizado. Os produtos obtidos na transesterificação são os ésteres etil palmitato, etil estearato, etil oleato e etil linoleato, que representaram a composição do biodiesel nas simulações e o glicerol como subproduto. Foi usada nas simulações a máxima conversão em ésteres etílicos de 98%. A corrente de produtos e reagentes não convertidos foram encaminhados para uma coluna de destilação para a separação do etanol dos restantes componentes.

A tabela 25 apresenta os resultados da reação de transesterificação, onde todas as correntes estão na fase líquida. Pode-se observar que houve uma quantidade 36,4% de etanol na corrente de saída do reator (corrente ÉSTERES + GLICEROL+ ETANOL#1). O álcool em excesso foi retirado da corrente de ésteres utilizando uma coluna de destilação fracionada

Tabela 25: Resultados da reação de transesterificação

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTOS	
	ÓLEO DESACIDIFICADO	ETANOL+ NaOH		ÉSTERES + GLICEROL+ ETANOL#1
Temperatura (°C)	60	50,02	Temperatura (°C)	60
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	875,6	625,9	Vazão mássica (kg/h)	1501
Vazão molar (kmol/h)	2,226	13,62	Vazão molar (kmol/h)	15,84
Componente fração mássica			Componente fração mássica	
ETANOL	0,5661	0,9816	ETANOL	0,36438
ÁCIDOS	0,0000	0,0000	ÁCIDOS	0,0000
GRAXOS			GRAXOS	
TG	0,4339	0,0000	TG	0,02722
H2O	0,0000	0,0000	H2O	0,0
GLICEROL	0,0000	0,0000	GLICEROL	0,05629

BIODIESEL	0,0000	0,0000	BIODIESEL	0,5455
NaOH	0,0000	0,184	NaOH	0,066

- Refino e Purificação do Biodiesel

A última etapa do processo de produção do biodiesel é responsável pelo refino do biodiesel que ocorre em duas etapas. A primeira é a separação do glicerol através do processo de extração líquido-líquido em contracorrente, utilizando a água como solvente. O excesso da água é retirado através de um vaso flash.

As condições operacionais para o a retirada do glicerol são: na coluna líquido-líquido com 10 pratos, a corrente da água foi alimentada a temperatura de 70°C e a pressão de 101,3 kPa e a corrente ésteres+glicerol na temperatura de 30°C e a pressão de 101,3 kPa.

No vaso flash, as condições são: temperatura 150°C e pressão de 51,30 kPa. A corrente “Biodiesel#2” que alimenta o vaso flash é uma mistura bifásica com 0,8255 de fração de vapor e 0,1745 de fração de líquido.

Para finalizar o processo de purificação do biodiesel, foi utilizado uma bomba e um trocador de calor para liberar a corrente “BIODIESEL FINAL” a pressão de 101,33 kPa e a temperatura de 30°C para o armazenamento.

Tabela 26 – Resultados do Refino do Biodiesel (ELL)

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	ÉSTERES + GLICEROL #2	ÁGUA	BIODIESEL	ÁGUA + GLICEROL	
Temperatura (°C)	30	70	Temperatura (°C)	66,21	34,64
Pressão (kPa)	101,3	101,3	Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão mássica (kg/h)	971,6	620	Vazão mássica (kg/h)	1098	493,6
Vazão molar (kmol/h)	4,345	34,42	Vazão molar (kmol/h)	16,12	22,64
Componente fração mássica			Componente fração mássica		
ETANOL	0,01746	0,0000	ETANOL	0,00009	0,03435
ÁCIDOS GRAXOS	0,000006	0,0000	ÁCIDOS GRAXOS	0,000006	0,0000
TG	0,042	0,0000	TG	0,03249	0,007747
H ₂ O	0,0000	1,0000	H ₂ O	0,21671	0,7737
GLICEROL	0,0869	0,0000	GLICEROL	0,000001	0,1709
BIODIESEL	0,8429	0,0000	BIODIESEL	0,74686	0,0012

NaOH	0,0103	0,0000	NaOH	0,003925	0,0116
------	--------	--------	------	----------	--------

Tabela 27 Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH)

	CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS	
	Biodiesel #2		Água2	Biodiesel #3
Temperatura (°C)	130	Temperatura (°C)	130	130
Pressão (kPa)	26,30	Pressão (kPa)	26,30	26,30
Vazão mássica (kg/h)	1098	Vazão mássica (kg/h)	254,2	843,8
Vazão molar (kmol/h)	16,12	Vazão molar (kmol/h)	13,24	2,871
Componente fração mássica				
ETANOL		ETANOL	0,000039	0,0000
ÁCIDOS GRAXOS		ÁCIDOS GRAXOS	0,000001	0,000007
TG		TG	0,000101	0,02137
H ₂ O		H ₂ O	0,93460	0,000464
GLICEROL		GLICEROL	0,000004	0,0000
BIODIESEL		BIODIESEL	0,065241	0,95217
NaOH		NaOH	0,000006	0,005100

Tabela 28: Resultados da Purificação do Biodiesel (VASO FLASH)

PRODUTO FINAL				
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTE DE PRODUTO	
	Biodiesel#3	Biodiesel#4	BODIESEL FINAL	
Temperatura (°C)	150	150,1	Temperatura (°C)	30
Pressão (kPa)	51,30	101,30	Pressão (kPa)	101,3
Vazão mássica (kg/h)	834,8	838,8	Vazão mássica (kg/h)	838,8
Vazão molar (kmol/h)	2,854	2,854	Vazão molar (kmol/h)	2,854
Componente Fração mássica				
ETANOL	0,0000	0,0000	ETANOL	0,0000
ÁCIDOS GRAXOS	0,000007	0,000007	ÁCIDOS GRAXOS	0,000007
TG	0,04412	0,04412	TG	0,04412
H ₂ O	0,0005	0,0005	H ₂ O	0,0005
GLICEROL	0,0000	0,0	GLICEROL	0,0000
BODIESEL	0,9502	0,95022	BODIESEL	0,95022
NaOH	0,005100	0,005100	NaOH	0,005100

O processo de produção de biodiesel desenvolvido no Aspen HYSYS 8.4, teve como objetivo principal neste trabalho, avaliar as etapas de refino e purificação. Na condição simulada a planta apresentou convergência para a máxima conversão do reator de transesterificação de 98%, correspondendo a 875,6 kg de óleo desacidificado para 838,78 kg de biodiesel purificado.

Após a descrição das diferentes etapas da construção do diagrama de fluxo apresentado e os resultados apresentados nas tabelas, constata-se que o biodiesel final correspondeu a algumas especificações da ANP, como máximo de 0,02% (m/m) de glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

O diagrama de fluxo convergiu para as simulações com as condições operacionais do processo de transesterificação similares a da planta desenvolvida por Takakura (2009), que teve como objetivo a otimização das etapas separação e purificação do biodiesel com a

formação de somente duas fases no processo de separação por extração líquido-líquido do biodiesel, em substituição as inúmeras lavagens aplicadas na planta piloto da UFPA, conforme descrito para o Teribele (2009).

6.2.2. Estudo de Caso 2: Purificação do Biodiesel com CO₂ Supercrítico:

Com o objetivo de substituir as etapas de destilação e extração líquido-líquido do processo de separação e purificação do biodiesel, este trabalho investigou a separação do glicerol e etanol por meio de uma coluna (que no simulador Aspen HYSYS identificamos como “absorvedor”) *stripping* que utilizou o CO₂ em condições supercríticas, com faixa de temperatura entre 49 e 60 °C e pressão entre 240 e 250 bar. Através de Wei *et al* (2014) que utilizou método de Taguchi para identificar as condições operacionais ótimas para experimento de purificação do biodiesel por meio de fracionamento com CO₂-SC foi possível definir as condições operacionais para as simulações deste estudo de caso. Outras condições de T e P e a razão S/F (solvente/alimentação) foram testadas, mas não convergiram ou não produziram resultados satisfatórios. Até a etapa de reação, o fluxo de processo seguiu conforme o caso anterior.

A corrente de biodiesel (biodiesel “cru”), na entrada da coluna, para todas as simulações, foi composta pelos ésteres etílicos (etil palmitato, etil oleato, etil linoleato e etil estearato) que juntos somavam 56,07% em fluxo mássico da mistura, 1,64% de triglicerídeos representados na simulação por tripalmitina e trioleína, excesso de etanol, 36,49% e glicerol representando 5,78% da mistura.

A coluna de fracionamento mostrou-se eficiente na separação do glicerol, pois na corrente de saída do biodiesel (topo) o teor de glicerol atendeu a especificação da ANP para este contaminante em quase todas as condições estudadas, no entanto, o teor de álcool após esta etapa manteve-se elevado. Para eliminar o excesso de álcool foi adicionado um vaso flash na corrente de saída de biodiesel. Isso fez com que o etanol fosse eliminado junto com o CO₂, proporcionando um biodiesel final atendendo as principais especificações da ANP para este combustível, como o teor de ésteres (mín. de 96%) que foi atingido em todas as simulações aqui apresentadas.

Apesar de não se mostrar totalmente eficiente quanto a separação do etanol, a técnica de separação com extração supercrítica mostrou-se promissora, haja vista que elimina etapas

mais demoradas na purificação e refino do biodiesel e diferentemente do método tradicional (via úmida) não produz efluentes de elevados custos de tratamento como a água.

Para as condições de 234 bar e 49,85 °C, e as seguintes razões S/F: 8, 10, 20, 25 obtivemos os seguintes resultados:

Por meio da tabela 29 é possível avaliar o desempenho das simulações do processo de fracionamento de biodiesel em colunas de multiestágios em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico de acordo com as relações apresentadas a seguir:

$$\text{Rendimento de ésteres na coluna (\%)} = \frac{\text{fluxo de ésteres na corrente de topo (base livre de CO}_2\text{)}}{\text{fluxo de alimentação}} \quad (53)$$

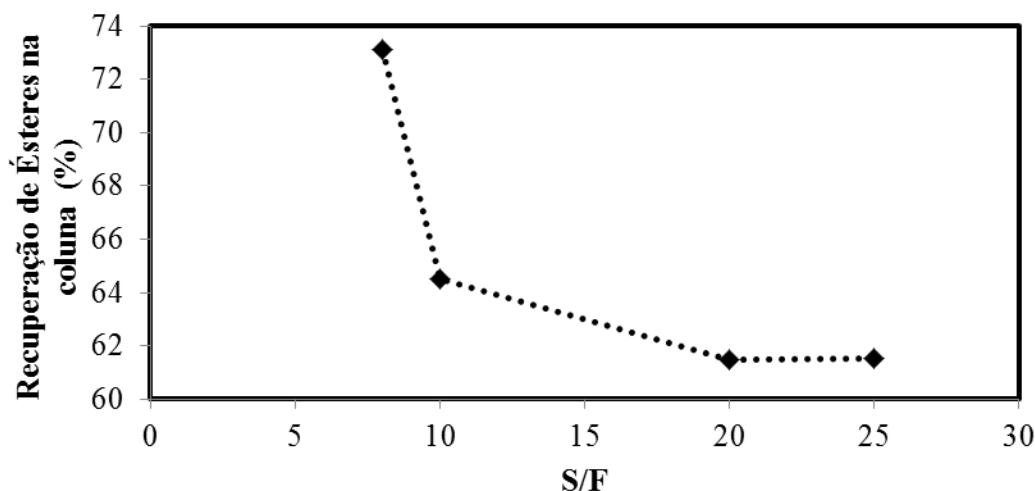
$$\text{Recuperação de (ésteres) no topo} = \frac{\text{fluxo de ésteres no topo}}{\text{fluxo de ésteres na alimentação}} \quad (54)$$

Tabela 29: Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 234 bar e 49,85°C.

S/F	Rendimento de ésteres (em fluxo de corrente) (%)	Recuperação de Ésteres no Topo (%)	Teor de Glicerol (% em fluxo mássico)
8	66,32	73,14	0,01396
10	52,76	64,49	0,4089
20	52,65	61,49	0,1463
25	55,82	61,53	0,07

Verifica-se que para as mesmas condições de T e P o menor valor de S/F=8 mostrou-se mais eficiente no rendimento e recuperação dos ésteres e também na separação do glicerol.

Na figura 12 a seguir destacamos o comportamento da recuperação de ésteres com o aumento do valor da relação S/F para as condições de T e P acima apresentadas. Verifica-se que a recuperação dos ésteres no topo da coluna de fracionamento com CO₂ supercrítico diminui com o aumento da razão S/F.



Fi

gura 13: Recuperação de ésteres a 234 bar e 39,85 °C.

Com o objetivo de melhorar a qualidade do biodiesel após separação do glicerol na coluna, foi colocado um vaso *flash* na corrente de saída do topo da coluna. Este equipamento tem a última e essencial função no processo de produção de biodiesel, deste caso, de promover a retirada do CO₂ na corrente de saída da coluna e a retirada do etanol em excesso. A qualidade do biodiesel produzido, analisada através dos teores de ésteres, etanol, glicerol, triglicerídeos e CO₂ estão apresentadas na tabela a seguir para a condição de 234 bar 49,85 °C nas mesmas S/F já apresentadas.

Tabela 30: Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 234 bar e 49,85 °C. Comparação entre diferentes S/F's.

S/F	NA CORRENTE DE BODIESEL FINAL				
	%Ésteres	%TG	%EtOH	%Glicerol	%CO ₂
8	96,77	2,68	0,31	0,01167	0,2089
10	98,084	0,635	0,6131	0,4452	0,0002
20	98,81	0,6344	0,2212	0,09	0,2348
25	98,4066	0,786	0,5054	0,0756	0,2225

Diante destes resultados, pode-se afirmar que para todas as razões S/F, a especificação da ANP para ésteres foi atendida. Para os triglicerídeos, todas as simulações ficaram acima do limite máximo recomendando. Para o teor de etanol, o máximo recomendado pela ANP é 0,2%, a simulação que mais se aproximou desse valor foi a de S/F = 20, mas o valor mais alto encontrado (S/F= 10) é aproximadamente 3 vezes o valor especificado. Para o teor de glicerol, apenas o biodiesel simulado a S/F = 10 ultrapassou o limite máximo de 0,25% (em massa) e para o teor de CO₂ não há norma, pois esta técnica está sendo apresentada neste trabalho e foi proposta pioneiramente por Escorsim (2013) que patenteou uma técnica de bancada utilizando

uma célula de equilíbrio e CO₂ pressurizado para separação da fase glicéridica do biodiesel pós reação e produzir um biodiesel que atende as especificações da ANP, onde obteve resultados comparáveis aos deste trabalho.

Na condição de 250 bar e 49,85°C foram obtidas convergências com as plantas com S/F = 15 e S/F = 20. O rendimento e recuperação de ésteres estão apresentados na tabela 31, bem como o teor de glicerol para estas simulações.

Tabela 31 - Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 250 bar e 49,85°C.

S/F	Rendimento de		
	ésteres (em fluxo de corrente) (%)	Recuperação de Ésteres no Topo (%)	Teor de Glicerol (%)
15	58,43	93,9	0,08326
20	63,9	99,69	0,00221

Tabela 32 Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 250 bar e 49,85 °C. Comparação entre diferentes valores de S/F's.

S/F	NA CORRENTE DE BIODIESEL FINAL				
	%Ésteres	%TG	%EtOH	%Glicerol	%CO ₂
15	97,19	2,05	0,47	0,08	0,21
20	96,7	2,85	0,24	0,0016	0,20

Na condição de 250 bar e 60°C foram obtidas convergências com as plantas com S/F = 20 e S/F = 50. O rendimento e recuperação de ésteres estão apresentados na tabela 31, bem como o teor de ésteres para estas simulações.

Tabela 33: Análise do desempenho das simulações do processo de purificação do biodiesel na coluna para condição de 250 bar e 60°C

S/F	Rendimento de		
	ésteres (em fluxo de Refinado) (%)	Recuperação de Ésteres no Refinado (%)	Teor de Glicerol (% em fluxo mássico)
20	59,81	99,99	0,02
50	59,37	100	0,23

Tabela 34: Fluxo mássico para a composição do biodiesel final produzido a 250 bar e 60 °C. Comparação entre diferentes valores de S/F's.

S/F	NA CORRENTE DE BIODIESEL FINAL				
	%Ésteres	%TG	%EtOH	%Glicerol	%CO ₂
20	96,2	2,82	0,74	0,02	0,2
50	96,74	2,87	0,09	0,083	0,2

Nestas condições, os resultados encontrados para o teor de ésteres atendem o indicado pela ANP. Os triglicerídeos apontaram valores elevados para o que é recomendado. O teor de etanol para S/F = 20 ficou acima do recomendado e para S/F = 50 ficou bastante abaixo do máximo especificado. Em ambas as simulações os teores de glicerol atenderam bem às normas e o teor de CO₂ que não tem valores especificados, apresentaram um baixo valor, 0,2% em massa que é o máximo permitido para diversos outros contaminantes.

Tabela 35: Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 8.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂	Topo	Fundo	
Temperatura (°C)	49,85	49,85	44,87	49,89	
Pressão (bar)	234	243	234	234	
Vazão mássica (kg/h)	10	80	82,12	7,879	
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	1,818	1,782	0,1402	
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,02396	0,2134
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0014	0,00648
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,00001	0,07335
BIODIESEL	0,5607	0,0000	BIODIESEL	0,04994	0,1911
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,92470	0,51560
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,3183	0,4406
			TG	0,0183	0,0134
			GLICEROL	0,0001	0,1514

BIODIESEL 0,6633 0,3945

Tabela 36: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 8.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	82,12	Vazão (kg/h)	77,9	4,226
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,02397	ETANOL	0,02397	0,0032
TG	0,0000	TG	0,0000	0,268
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0001
BIODIESEL	0,00778	BIODIESEL	0,0000	0,967
CO ₂	0,96819	CO ₂	0,9760	0,0021

Tabela 37 Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂	Topo	Fundo	
Temperatura (°C)	49,85	49,85	Temperatura (°C)	56,13	49,09
Pressão (bar)	234	234	Pressão (bar)	234	234
Vazão mássica (kg/h)	10	100	Vazão mássica (kg/h)	72,93	37,07
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	2,227	Vazão molar (kmol/h)	1,583	0,7936
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0436	0,0125
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0003	0,0038
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0004	0,0149
BIODIESEL	0,5607	0,0000	BIODIESEL	0,04369	0,0536
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9060	0,9151
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,4648	0,0,1474
			TG	0,0034	0,0448
			GLICEROL	0,004	0,175
			BIODIESEL	0,5276	0,6327

Tabela 38: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	72,93	Vazão (kg/h)	69,25	3,676
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0437	ETANOL	0,0457	0,0437
TG	0,003	TG	0,0000	0,0021
GLICEROL	0,0004	GLICEROL	0,0002	0,0136
BIODIESEL	0,0495	BIODIESEL	0,0001	0,98085
CO ₂	0,9060	CO ₂	0,9540	0,0022

Tabela 39: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 10.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂	Topo	Fundo	
Temperatura (°C)	49,85	49,85	Temperatura (°C)	38,63	50,13
Pressão (bar)	234	234	Pressão (bar)	234	234
Vazão mássica (kg/h)	10	200	Vazão mássica (kg/h)	183,7	26,6
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	2,227	Vazão molar (kmol/h)	1,583	0,7936
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0167	0,0221
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0001	0,0054
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0001	0,0217
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,01876	0,08224
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9644	0,8685
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,4686	0,1684
			TG	0,0033	0,0413
			GLICEROL	0,00145	0,1648
			BIODIESEL	0,52657	0,62544

Tabela 40: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 20.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	183,7	Vazão (kg/h)	180,3	3,459
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0167	ETANOL	0,0170	0,022
TG	0,0001	TG	0,000	0,0048
GLICEROL	0,0001	GLICEROL	0,000	0,0009
BIODIESEL	0,01876	BIODIESEL	0,0001	0,98819
CO ₂	0,9644	CO ₂	0,9828	0,0023

Tabela 41: Resultados da coluna fracionamento a 234 bar, 49,85 °C, S/F 25.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂		Topo	Fundo
Temperatura (°C)	49,85	49,85	Temperatura (°C)	62,66	49,5
Pressão (bar)	234	234	Pressão (bar)	234	234
Vazão mássica (kg/h)	10	250	Vazão mássica (kg/h)	73,44	186,6
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	5,681	Vazão molar (kmol/h)	1,599	4,186
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0367	0,0051
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0003	0,0008
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0001	0,0031
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,04698	0,01156
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9158	0,9795
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,4366	0,249
			TG	0,0004	0,0359
			GLICEROL	0,0007	0,1503
			BIODIESEL	0,5582	0,5648

Tabela 42: Resultados do vaso flash a 234 bar, 49,85 °C, S/F 25.

Vaso Flash V-10o				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	183,7	Vazão (kg/h)	180,3	3,459
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0367	ETANOL	0,0383	0,0051
TG	0,0003	TG	0,0000	0,0078
GLICEROL	0,0001	GLICEROL	0,0000	0,0008
BIODIESEL	0,04698	BIODIESEL	0,0001	0,98406
CO ₂	0,9158	CO ₂	0,9615	0,0023

Tabela 43: Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 49,85 °C, S/F 15.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂		Topo	Fundo
Temperatura (°C)	49,85	49,85	Temperatura (°C)	62,66	49,5
Pressão (bar)	250	250	Pressão (bar)	250	250
Vazão mássica (kg/h)	10	150	Vazão mássica (kg/h)	104,6	55,43
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	3,408	Vazão molar (kmol/h)	2,268	1,245
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0347	0,0004
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0011	0,0009
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0001	0,0103
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,05035	0,00617
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9138	0,9822
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,4026	0,0209
			TG	0,0123	0,0541
			GLICEROL	0,0008	0,5786
			BIODIESEL	0,5842	0,3462

Tabela 44: Resultados do vaso flash a 250 bar, 49,85 °C, S/F 15.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	104,6	Vazão (kg/h)	2,249	5,402
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0347	ETANOL	0,0363	0,0047
TG	0,0011	TG	0,0000	0,0206
GLICEROL	0,0001	GLICEROL	0,0000	0,0008
BIODIESEL	0,05035	BIODIESEL	0,0001	0,97190
CO ₂	0,9138	CO ₂	0,9635	0,0021

Tabela 45: Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 49,85 °C, S/F 20.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂		Topo	Fundo
Temperatura (°C)	49,85	49,85	Temperatura (°C)	62,66	49,5
Pressão (bar)	250	250	Pressão (bar)	250	250
Vazão mássica (kg/h)	10	200	Vazão mássica (kg/h)	160,62	49,73
Vazão molar (kmol/h)	0,1045	4,544	Vazão molar (kmol/h)	3,534	1,245
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0186	0,01329
TG	0,0164	0,0000	TG	0,001	0,0000
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0117
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,0348	0,0003
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9455	0,9746
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,3421	0,5243
			TG	0,0187	0,0000
			GLICEROL	0,0000	0,4622
			BIODIESEL	0,639	0,0135

Tabela 46: Resultados do vaso flash a 250 bar, 49,85 °C, S/F 20.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	104,6	Vazão (kg/h)	154,86	5,7578
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0186	ETANOL	0,0376	0,02855
TG	0,001	TG	0,0000	0,0285
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0016
BIODIESEL	0,0348	BIODIESEL	0,0001	0,9669
CO ₂	0,9455	CO ₂	0,9635	0,2028

Tabela 47 Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 60°C, S/F 20.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂		Topo	Fundo
Temperatura (°C)	60	60	Temperatura (°C)	55,64	61,61
Pressão (bar)	250	250	Pressão (bar)	250	250
Vazão mássica (kg/h)	10	200	Vazão mássica (kg/h)	160,62	49,73
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	4,544	Vazão molar (kmol/h)	1,433	3,216
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0528	0,0003
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0024	0,0000
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0041
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,08227	0,0000
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,8625	0,9956
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,3840	0,07872
			TG	0,01754	0,0000
			GLICEROL	0,0002	0,9212
			BIODIESEL	0,5981	0,0000

Tabela 48: Resultados do vaso flash a 250 bar, 60 °C, S/F 20.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Bio+EtOH+CO ₂		CO ₂ +EtOH	Biodiesel Final
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	68,15	Vazão (kg/h)	62,33	5,1908
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0528	ETANOL	0,0571	0,0074
TG	0,0024	TG	0,0000	0,0282
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,0002
BIODIESEL	0,08227	BIODIESEL	0,0001	0,96205
CO ₂	0,8625	CO ₂	0,9428	0,0020

Tabela 49: : Resultados da coluna fracionamento a 250 bar, 60°C, S/F 50.

	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	Biodiesel Cru**	CO ₂	Topo	Fundo	
Temperatura(°C)	60	60	Temperatura (°C)	55,64	61,61
Pressão(bar)	250	250	Pressão(bar)	250	250
Vazão mássica (kg/h)	10	500	Vazão mássica (kg/h)	509,4	0,5698
Vazão molar (kmol/h)	0,1046	11,36	Vazão molar (kmol/h)	11,46	0,00634
Componente fração mássica					
ETANOL	0,365	0,0000	ETANOL	0,0072	0,0000
TG	0,0164	0,0000	TG	0,0004	0,0000
GLICEROL	0,05788	0,0000	GLICEROL	0,0000	0,9771
BIODIESEL	0,5602	0,0000	BIODIESEL	0,01101	0,0000
CO ₂	0,000	1,0000	CO ₂	0,9815	0,0229
Base livre de CO ₂					
			ETANOL	0,3865	0,0000
			TG	0,01741	0,0000
			GLICEROL	0,002	1,00
			BIODIESEL	0,5937	0,0000

Tabela 50: Resultados do vaso flash a 250 bar, 60 °C, S/F 50.

Vaso Flash V-100				
Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
Bio+Etoh+CO2		CO ₂ +EtOh	Biodiesel Final	
T(°C)	90	T(°C)	90	90
P(bar)	2	P(bar)	2	2
Vazão (kg/h)	68,15	Vazão (kg/h)	62,33	5,1908
Componente (fração mássica)				
ETANOL	0,0072	ETANOL	0,0090	
TG	0,0004	TG	0,0287	
GLICEROL	0,0000	GLICEROL	0,0008	
BIODIESEL	0,01101	BIODIESEL	0,9674	
CO ₂	0,9815	CO ₂	0,002	

7- CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto com o simulador comercial Aspen HYSYS, via rota etílica, empregando como catalisador o NaOH, com ênfase em alternativas de rotas para as etapas de separação e purificação do biodiesel empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, a fim de atingir as especificações de comercialização da ANP.

Foram elaborados dois fluxogramas empregando diferentes processos para as etapas de separação e purificação do biodiesel: a) separação do excesso de etanol por destilação fracionada com a purificação final do biodiesel, aplicando para a separação do glicerol o processo de extração líquido-líquido em coluna em contracorrente, empregando água como solvente seguido de vaporização flash da água; b) separação do glicerol em uma coluna de fracionamento em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente; e separação do excesso de etanol por um vaso flash na purificação final do biodiesel.

Foi aplicado o pacote computacional NRTL, com os parâmetros de interação binária calculados internamente pelo Aspen Hysys através do método preditivo de coeficiente de atividade UNIFAC, para a configuração do fluxograma de produção de biodiesel utilizando a separação do excesso de etanol por destilação fracionada e a separação do glicerol por extração líquido-líquido.

Para a configuração do fluxograma de produção de biodiesel utilizando o dióxido de carbono como agente de separação foi aplicado o pacote computacional NRTL, com os parâmetros de interação binária calculados internamente pelo Aspen Hysys através do método UNIFAC até a etapa de reação de transesterificação e, para a etapa separação do glicerol em uma coluna de fracionamento em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente; e separação do excesso de etanol por um vaso flash na purificação final do biodiesel foi aplicada a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros de interação binária, determinados previamente.

Na simulação para a primeira configuração do fluxograma do processo a planta apresentou convergência para a máxima conversão do reator de transesterificação de 98%. A separação e purificação, foram validadas pelos valores atingidos na corrente de biodiesel final que correspondem a algumas especificações da ANP ou seja, máximo de 0,02% (m/m) de

glicerol residual, máximo de 0,2% (m/m) de etanol e máximo 500 mg/kg de água no biodiesel.

Nas simulações com a configuração do fluxograma empregando a coluna de multiestágios em contracorrente empregando dióxido de carbono como solvente, verificou-se que a coluna de fracionamento nas condições operacionais de 234 bar e 49,85 °C e com as seguintes razões S/F: 8, 10, 20, 25, mostrou-se eficiente na separação do glicerol, pois na corrente de saída do biodiesel (topo) o teor de glicerol atendeu a especificação da ANP para este contaminante em quase todas as condições estudadas. Os resultados mostraram que para as mesmas condições de T e P o menor valor de S/F=8 mostrou-se mais eficiente no rendimento, na recuperação dos ésteres e também na separação do glicerol e que a recuperação dos ésteres no topo da coluna diminui com o aumento da razão S/F. Para todas as razões S/F, a especificação da ANP para ésteres foi atendida. Para os triglicerídeos, todas as simulações ficaram acima do limite máximo recomendando.

Na condição de 250 bar e 60°C foram obtidas convergências com as plantas com S/F = 20 e S/F = 50. Nestas condições, os resultados encontrados para o teor de ésteres atendem o indicado pela ANP. Os triglicerídeos apontaram valores elevados para o que é recomendado. Em ambas as simulações os teores de glicerol atenderam bem às normas.

8- REFERÊNCIAS

ABBAS, K.A SAHENA, F; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; NORULAINI, N.A.N.; OMAR, A.K.M. **Application of supercritical co₂ in lipid extraction – a review.** *J. of food Engineering*, 95:240-253, 2009.

ANP - Agencia Nacional do Petroleo, Gas Natural e Biocombustiveis. Disponivel em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: 10/04/2015

ARAÚJO, O. A. S., SILVA, F. R., RAMOS, L. P., LENZI, M. K., NDIAYE, P. M., CORAZZA, M. L., **Phase behaviour measurements for the system (carbono dioxide+biodiesel+ethanol) at high pressures.** *J. Chem. Thermodynamics*, 47, 412-419, 2012.

ARAÚJO, O. A. S., **Equilíbrio de Fases dos Sistemas CO₂+Biodiesel+Etanol e CO₂+Glicerol+Etanol a Altas Pressões.** Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFPR, 2012.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fase para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil*, 1997

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **EDEflash – Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *Chemistry Preprint Server (CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **Improving Phase Equilibrium Calculation with The Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂ Systems.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 169, p. 49-64, 2000.

ATADASHI, M. K., AROUA, A. ABDUL AZIZ, **Biodiesel separation and purification: A review.** *Renewable Energy*, 36, 437-443, 2011

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. **Vapor-Liquid-Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 50, p. 315-327, 1989.

BRANDALIZE, M.V.; GASCHI, P. S.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. **High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO₂, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone.** *Chemical engineering research and design*, 92, 2814–2825, 2014.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Processes.** Springer, New York, 1994.

CHENG, K-W; TANG, M.; CHEN, Y-P. **Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures.** *Fluid Phase Equilibria*, 181, 1–16, 2001.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. **New group contribution method for estimating properties of pure compounds.** *American Institute of Chemical Engineers Journal*. v. 40, p. 1697-1710, 1994.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. **Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 103, p. 11-22, 1995.

COSTA, A. **Purificação de Biodiesel Com Uso de Adsorventes Alternativos** *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

CRAMPON, C., CHARBIT, G., NEAU, E. **High-Pressure Apparatus for Phase Equilibria Studies: Solubility of Fatty Acid Esters in Supercritical CO₂.** *Journal of Supercritical Fluids* v.1(16), p. 11-20, 1999.

CUNHA, V. M. B. **Modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões: aplicações com Aspen HYSYS.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.

DEMIRBAS A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** *Energy Conversion and Management* 2009;50:14e34

EGGERS, R. **Industrial High Pressure Applications: Processes, Equipment, and Safety.** *Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany* 2012.

ESCORSIM, A. M. **Purificação Do Biodiesel Metílico Com Dióxido De Carbono Pressurizado.** Dissertação (mestrado) – UFPR/PPGEQ/Programa de Engenharia Química, 2013.

FALCÃO. P. W. C. **Produção De Biodiesel Em Meio Supercrítico.** Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2011.

FIORI, L.; MANFRINI, M.; CASTELLO, D. **Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility.** *Food and bioproducts processing*, 92, 120–132, 2014.

GIRONI, F., MASCHIETTI, M. **Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: thermodynamic analysis and process modelling.** *Chem. Eng. Sci.* 61, 5114–5126, 2006.

GONÇALVES, R. G. **Catalisadores Homogêneos na Produção de Biodiesel a partir da Esterificação de Ácidos Graxos.** *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação da Escola de Química – UFRJ 2005

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. **Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318,2 K.** *Fluid Phase Equilibria.* v. 221, p. 139-150, 2004.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. **Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma.** *Química Nova.* v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005

HEIDEMANN, R. A. **Computation of High Pressure Phase Equilibria.** *Fluid Phase Equilibria.* vol.14, p. 55-78, 1983.

HERRERO, M.; MENDIOLA, J.A.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. **Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications.** *J. of Chromatography A*, 1217:2495-511, 2010.

HWU, W-H, CHENG, J-S, CHENG, K-W, CHEN, Y-P. **Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures.** *The Journal of Supercritical Fluids.* v. 28, p 1-9, 2004.

KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C., Polymer chain of rotators equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.35, p.1446-1455, 1996.

- KISS, A.A. Separative Reactors for Integrated Production of Bioethanol and Biodiesel. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, p.812-820, 2010.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** Edgard Blücher Ed., São Paulo, 2006

KUSDIANA, D., SAKA, S., “**Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol**”, *Chemical Eng. Jpn.*, 34, p. 383-387, 2001;

LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A. **Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes.** *Trans. Faraday Society.* vol. 64, p. 1447-1460, 1968.

LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A.; WATSON, I.D. **Statistical Thermodynamics of Two-Fluid Models of Mixtures.** *Trans. Faraday Society*, vol. 65, p. 2034-2043, 1969.

MASCHIETTI, M.; PEDACCHIA, A. **Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux.** *The J. of Supercritical Fluids*, v.86, p. 76-84, 2014.

MATHIAS, P.M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation-of-state", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, p. 385 – 391, 1983.

NDIAYE, P. M, *Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂, propano e butano*, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2004;

NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J.Jr. e HUDSON, J. K., "Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide", *JAACS*, 68, no.8, pp. 87-91, 1991

NELDER, J. A.; MEAD, R.A **Simplex Method for Function Minimization.** *Computer Journal*. vol. 7, p. 308-313, 1965.

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000. A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria.** *Herbert Utz Verlag- Wissenschaft*, 2000.

PINTO, L.F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO₂ supercrítico.** Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2011.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 2nd. Ed., *Prentice-Hall*, New Jersey, 1986.

RAMOS, L. P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção do Biodiesel.** *Revista Virtual de Química*, vol.03, Nun. 05, 385-405, 2011.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.** *Chem.Rev.*, vol. 44, p. 233-244, 1949.

REID, R.C.; LELAND-JR., T.M. **Pseudocritical Constants.** *AIChE Journal*, vol. 11, p. 228-237, 1965.

REVERCHON, E.; OSSEO, L.S., **Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Peoria, vol.71, p.1007-1012, 1994.

RIHA, V.; BRUNNER, G. **Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide.** *The J. Supercritical Fluids*, 17:55-64, 2000.

SALVI, B.L; Panwar, N.L. **Biodiesel resources and production technologies – A review.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 3680- 3689. /

SHARMA YC, Singh B, Upadhyay SN. **Advancements in development and characterization of biodiesel: a review.** *Fuel* 2008;8:2355e73.

SHIMOYAMA, Y., ABETA, T. e IWAI, Y., “**Measurement and calculation of vaporliquid equilibria for methanol+glycerol and ethanol+glycerol systems at 493-573K**”, *Fluid Phase Equilibria*, 284, pp. 64-69, 2009;

SILVA, M. A. **Simulação Do Fracionamento Em Coluna Em Contracorrente De Óleo De Peixe E De Solução Aquosa Com Dióxido De Carbono Supercrítico.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2015.

SILVA, W. A. **Modelagem e simulação de sistemas multicomponentes a altas pressões aplicada a separação de compostos bioativos.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.

SMITH, JOHN M.; VAN NESS, HENDRICK. C.; ABBOTT, Michael M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** Tradução: Eduardo Mach Queiroz; Fernando Luiz P. Pessoa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, R.; INOMATA, H.; PETERS, C. **Introduction to Supercritical fluids.** KIRAN, E. (Serie Ed.), *Supercritical fluid Science and Technology*, Elsevier science, 2013.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.** Fourth Ed., Mc-Graw-Hill Company, New York, 1987. 698p.

SOAVE, G. **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.** *Chemical Engineering Science.* vol.27, p. 1192-1203, 1972.

TAKAKURA, A. K. **Simulação Do Processo Contínuo De Rodução E Purificação De Biodiesel De Óleo De Palma Bruto** *Dissertação de Mestrado.* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA, 2009

TERIBELE, T. **Projeto de uma Planta Piloto de Produção de Biodiesel empregando o Simulador de Processos Aspen HYSYS: Uma Nova Abordagem na Caracterização do Óleo Vegetal.** *Dissertação de Mestrado.* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA, 2009

VARGENS, H. S. **Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contra Corrente usando Dióxido de Carbono Supercrítico.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2011.

WARABI, Y., KUSDIANA, D. e SAKA, S. (a), “**Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**”, *Bioresource Tech.*, 91, pp. 283-285,2004;

WEI, Y. S., SADUS, R. J. **Equations of State for the Calculation of Fluid-phase Equilibria.** *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.

WEI, C., HUANG, T., YU, Z., WANG, B., CHEN, H.. **Fractionation for Biodiesel Purification Usin Carbon Dioxide.** *Energies*, 1996-1073, 2014.

WU, W., KE, J. e POLIAKOFF, M., “**Phase Boundaries of CO₂+Toluene, CO₂+Acetone, and CO₂+Ethanol at High Temperatures and High Pressures**”, *J. Chem. Eng.Data*, 51, pp. 1398-1403, 2006

ANEXO 1

Tabela 51: Especificação do biodiesel. Fonte: Resolução ANP nº 14/2012.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	-2	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,05	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-7	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,8	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

