

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 238

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Separação de Ácidos Graxos Livres e Triacilgliceróis
por Destilação a Vácuo**

Andréa Leão de Lima Arruda

***Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Prof. Dr. Leandro Danielski***



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT
Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis



SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E
TRIACILGLICERÓIS POR DESTILAÇÃO A VÁCUO

Andréa Leão de Lima Arruda
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadores
Prof. Dr. Luiz Stragevitch
Prof. Dr. Leandro Danielski

FEVEREIRO, 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E TRIACILGLICERÓIS POR
DESTILAÇÃO A VÁCUO**

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

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:

Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Prof. Dr. Leandro Danielski.

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

A778s Arruda, Andréa Leão de Lima.
 Separação de ácidos graxos livres e triacilgliceróis por destilação a vácuo
 / Andréa Leão de Lima Arruda - 2016.
 90 folhas. Il.; Abr.; Sigl.; Simb. e Tab.

 Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.
 Coorientador: Prof. Dr. Leandro Danielski.

 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
 Inclui Referências e Apêndice.

 1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Destilação a vácuo. 4. Ácidos graxos
 livres. 5. Triacilgliceróis. 6. Curvas de destilação. I. Stragevitch, Luiz. (Orientador).
 II. Danielski, Leandro. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2016 - 164

ANDREA LEÃO DE LIMA ARRUDA

**SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E TRIACILGLICERÓIS
POR DESTILAÇÃO A VÁCUO**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 23 de Fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Leandro Danielski/DEQ-UFPE
(Co-Orientador)

Prof^a. Dr^a. Maria de Los Angeles Perez Palha/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel Avelar/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

A Deus, que sempre esteve me apoiando e me
direcionando nas tomadas de decisão como profissional e
como pessoa.

Aos meus familiares, em especial a minha mãe Eliane
Leão, ao meu esposo Jandyr Arruda Júnior e a minha filha
Clarisse Leão, pelo apoio, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus a trajetória percorrida, acumulando vitórias, conquistas e dificuldades, que me fizeram crescer e fortalecer.

Aos meus pais, Eliane Leão e Geraldo Cassimiro pela paciência, apoio e confiança em todas as minhas escolhas, e pelos ensinamentos que me tornaram a pessoa que sou hoje.

Ao meu esposo Jandyr Arruda Júnior pelo amor concebido, paciência, companheirismo e incentivo em todas as horas. À minha filha Clarisse Leão pela imensa alegria e amor.

Aos meus irmãos, André Lima e Adriano Lima, cunhadas Denize Lopes e Adriana Silveira e aos meus sobrinhos Adrielly Leão, Maria Vitória Lima, André Lima, Ana Luísa Lima e Ana Clara Lima, pela alegria, carinho e incentivo. À Érica Bezerra, Débora Bezerra e Jandyr Arruda pelo carinho e incentivo. A todos os familiares que contribuíram direta e indiretamente como profissional e como pessoa.

Aos meus Orientadores Prof. Luiz Stragevitch e Leandro Danielski pelo apoio, incentivo, ensinamento e amizade.

Aos amigos de trabalho, em especial a Allan de Almeida, Andréa Dacal, Daniela Gomes, Augusto César, Marcélio Alves, Jéssica e Rafaella Sales, pela confiança, apoio e amizade.

A todos os amigos e integrantes do Laboratório de Combustíveis (LAC), que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desta pesquisa, além do incentivo e confiança. Em especial ao setor de Laboratório pelo apoio técnico e amizade concebida.

À professora Celmy Barbosa, coordenadora do PRH-28; pelos ensinamentos, incentivo e amizade.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH-28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ) da UFPE.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”

Martin Luther King Jr.

RESUMO

O presente estudo propõe a separação entre os triacilgliceróis (TAGs), principais constituintes dos óleos vegetais, e ácidos graxos livres (AGLs) através do processo de destilação a vácuo. A possibilidade dessa separação consiste na considerável diferença de volatilidade entre os AGLs e os TAGs. Foram preparadas misturas modelo aos óleos residuais, ou seja, combinações em diferentes proporções em massa de óleo de soja refinado (OS) e o reagente ácido oleico p.a (AO). As misturas foram destiladas nas pressões reduzidas de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa, sendo o processo realizado em batelada em um único estágio, sem refluxo. As amostras foram caracterizadas antes e após o processo de destilação a vácuo quanto: à massa específica, ao teor de água, ao teor de AGL (%) e à composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa. Posteriormente, foram definidos os componentes modelo de TAG e AO e a estimativa dos parâmetros termofísicos das misturas para a simulação do processo de destilação a vácuo no software *Aspen Plus V8.8*, utilizando tanques *flash* não adiabáticos em série. O modelo termodinâmico usado foi o *Non-Random Two-Liquid* (NRTL). As curvas de destilação experimentais da mistura de 89,45% de OS e 10,55% de AO em massa foram melhor representadas pelas curvas de destilação simuladas, apresentando o percentual de desvios médios quadráticos de 2,5; 2,2; 2,4 e 2,5% para operações realizadas em pressões reduzidas de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa, respectivamente. Os dados de massa específica a 20°C dos produtos das destilações, resíduos e destilados, foram semelhantes aos do OS e AO, respectivamente. Os teores de água dos destilados (0,024% a 0,059%) e dos resíduos (0,001% a 0,014%) estão em níveis adequados para o emprego das reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. Os teores de ácidos graxos livres dos resíduos obtidos após as destilações ficaram dentro da faixa de 0,4% a 1,2%, indicando processo de separação por destilação a vácuo efetivo.

Palavras-chave: Biodiesel. Destilação a vácuo. Ácidos Graxos Livres. Triacilgliceróis. Curvas de destilação.

ABSTRACT

This study proposes the separation of triacylglycerols (TAG), main constituent of vegetable oils, and free fatty acids (FFA) through the vacuum distillation process. The possibility of this separation is the considerable difference in volatility between the FFA and the TAG. Mixtures were prepared with model waste oil, or combinations of different mass ratios of refined soybean oil (SO) and the reagent oleic acid (OA). The mixtures were distilled at reduced pressures of 0.13; 0.40; 0.67 and 1.33 kPa, the process being carried out in batches in a single stage, without reflux. The samples were characterized before and after the vacuum distillation process as: the specific gravity, the water content, the FFA content (%) and the fatty acid composition by gas chromatography. Subsequently, the components were defined template TAG and OA and the estimation of parameters of mixtures thermophysical to simulate the vacuum distillation process in Aspen Plus v8.8 software using non-adiabatic flash tanks in series. The thermodynamic model used was the Non-Random Two-Liquid (NRTL). Experimental distillation curves of mixing 89.45% of SO and 10.55% of mass OA were best represented by simulated distillation curves, showing the percentage of mean deviation squared of 2.5; 2.2; 2.4 and 2.5% for operations in reduced pressures of 0.13; 0.40; 0.67 and 1.33 kPa, respectively. The specific mass of data at 20°C the distillation of the products, residues and distillates were similar to SO and OA, respectively. The content of distilled water (0.024% to 0.059%) and waste (0.001% to 0.014%) were at adequate levels for the use of esterification and transesterification reactions for biodiesel production. The contents of free fatty acids from residues obtained after distillations were within the range of 0.4% to 1.2%, indicating a separation process by distillation under vacuum effective.

Keywords: Biodiesel. Vacuum distillation. Free fatty acids. Triacylglycerols. Distillation curves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Condensação entre ácido graxo e glicerol formando o triacilglicerol (TAG) e água. R, R' e R'' – cadeias alquílicas.....	20
Figura 2 -	Visão geral do processo de refino químico e físico. Fonte: Adaptado de Sharidi (2005).....	24
Figura 3 -	Faixa de temperatura em que ocorre a degradação térmica de óleos vegetais.....	28
Figura 4 -	Relação da pressão de vapor (mmHg) e temperatura (°C) para diferentes componentes em óleos. Fonte: adaptado de Sharidi (2005).....	29
Figura 5 -	Reação geral de transesterificação. (a) triacilglicerol, (b) álcool, (c) ésteres graxos (biodiesel) e (d) glicerol. R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄ são radicais alquil.....	30
Figura 6 -	Reação de esterificação.....	31
Figura 7 -	Visão geral do processo produtivo de biodiesel empregando o pré-tratamento por destilação a vácuo.....	34
Figura 8 -	Caracterização das amostras.....	41
Figura 9 -	Destilador a vácuo automático.....	43
Figura 10 -	Principais componentes do destilador a vácuo automático.....	43
Figura 11 -	O balão com a mistura (a), o termopar tipo PT-100 (b) e o balão conectado à coluna de destilação envolvido com isolante térmico (c).....	45
Figura 12 -	A proveta com o conta-gotas (a), conectada ao condensador (b) e o sistema de destilação montado (c).....	45
Figura 13 -	Fluxograma do processo de destilação a vácuo simulado no <i>Aspen</i>	53
Figura 14 -	Massa específica a 20°C dos resíduos obtidos após as destilações.....	56
Figura 15 -	Massa específica a 20°C dos destilados obtidos após as destilações.....	56
Figura 16 -	% AGL da mistura A (M _A) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.....	59
Figura 17 -	% AGL da mistura B (M _B) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.....	59
Figura 18 -	% AGL da mistura C (M _C) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.....	60
Figura 19 -	% AGL da mistura D (M _D) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.....	61
Figura 20 -	Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M _A	66
Figura 21 -	Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M _B	66
Figura 22 -	Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M _C	67
Figura 23 -	Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M _D	67
Figura 24 -	Curvas de destilação experimentais e simuladas no <i>Aspen</i> da mistura A (M _A), em diferentes pressões reduzidas.....	69
Figura 25 -	Curvas de destilação experimentais e simuladas no <i>Aspen</i> da mistura B (M _B), em diferentes pressões reduzidas.....	70

Figura 26 -	Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura C (M _C), em diferentes pressões reduzidas.....	71
Figura 27 -	Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura D (M _D), em diferentes pressões reduzidas.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais.....	21
Tabela 2 -	Moléculas de TAG apresentando apenas os ácidos oleico (O) e linoleico (L)....	22
Tabela 3 -	Métodos alternativos para a desacidificação de óleos vegetais.....	25
Tabela 4 -	Condições típicas de desodorização.....	28
Tabela 5 -	Temperatura de ebulição de alguns ácidos graxos e triacilgliceróis.....	29
Tabela 6 -	Plano de amostragem para os ensaios de destilação.....	44
Tabela 7 -	Condições operacionais do cromatógrafo a gás.....	48
Tabela 8 -	Massa específica ρ nas temperaturas de 20°C e 60°C das misturas, OS e AO....	55
Tabela 9 -	Teor de água dos resíduos do processo de separação.....	57
Tabela 10 -	Teor de água dos destilados do processo de separação.....	58
Tabela 11 -	Composição de ácidos graxos (% m/m) do OS e do AO.....	61
Tabela 12 -	Composição percentual em massa (% m/m) de AGL e TAG das misturas.....	62
Tabela 13 -	Composição de TAG estimada para o OS refinado.....	63
Tabela 14 -	Coeficientes da equação de Antoine dos ácidos graxos (T em K e P^{vap} em bar).....	64
Tabela 15 -	Coeficientes da equação de Antoine estendida do ácido linoleico (L) (T em K e P^{vap} em bar).....	64
Tabela 16 -	Capacidade calorífica, volume molar e viscosidade estimados do TAG LLL....	65
Tabela 17 -	Desvio das regressões dos dados da M_A , a pressão reduzida de 0,13 kPa (1 mmHg).....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental
AO	Ácido oleico p.a.
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASOG	<i>Analytical Solution of Groups</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CF	<i>Constituent Fragments</i>
CG	Cromatografia Gasosa
DAG	Diacilglicerol
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (detector de ionização de chama)
FFA	<i>Free Fatty Acid</i> (Ácido Graxo Livre)
Fv	Fração de Volume
ECF	<i>Extended Constituent Fragments</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
L	<i>Linoleic Acid</i> (Ácido Linoleico)
LLL	<i>Trilinolein</i> (Trilinoleína)
Lr	<i>Lauric Acid</i> (Ácido Láurico)
LrLrLr	Trilaurin (Trilaurina)
M _A	Mistura A
MAG	Monoacilglicerol
M _B	Mistura B
M _C	Mistura C
M _D	Mistura D
MM	Massa Molar
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid</i>
O	<i>Oleic Acid</i> (Ácido Oleico)

OOO	Triolein (Trioleína)
OS	Óleo de Soja
OVR	Óleo Vegetal Residual
P	<i>Palmitic Acid</i> (Ácido Palmítico)
PPP	<i>Tripalmitin</i> (Tripalmitina)
PEF	Ponto de Ebulição Final
PEI	Ponto de Ebulição Inicial
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PRDC	<i>Perforated Rotating Disc Contactor</i>
PVA	<i>Polyvinyl Alcohol</i> (Álcool Polivinílico)
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i> (Fluoreto de Polivinilideno)
RMIM	<i>Rhizomucor miehei</i>
S	<i>Stearic Acid</i> (Ácido Esteárico)
SSS	<i>Triestearin</i> (Triestearina)
Sn	<i>Stereospecific Numbering</i>
SP	<i>Stop Point</i>
SSS	Triestearina
TAG	Triacilglicerol
TEPR	Temperatura de Ebulição a Pressão Reduzida
TLIM	<i>Thermomyces lanuginosus</i>
UNIFAC	<i>Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Latinas

A	Coeficiente da equação de Antoine
A_{AG}	Área do pico formado do ácido graxo (cromatografia gasosa)
a_{ij}, a_{ji}	Parâmetros de interação binária em K
a_{mn}, b_{mn}	Parâmetro de interação energética entre os grupos 'm' e 'n' em K
B	Coeficiente da equação de Antoine
C	Coeficiente da equação de Antoine
C_{AG}	Concentração dos ácidos graxos (cromatografia gasosa) em mg/mL
C_p	Capacidade calorífica em J/kmol·K
C_{pi}	Concentração do padrão interno em mg/L
f_c	Fator de correção (cromatografia gasosa)
f_i	Fugacidade do componente puro i
f_i^l	Fugacidade do componente i na fase líquida
f_i^v	Fugacidade do componente i na fase vapor
f_i^{sat}	Fugacidade de saturação do componente i
m_b	Massa da mistura em g
M	Concentração da solução de NaOH em mol/L
N	Número de espécies i
P	Pressão do sistema em bar
P_i^{vap}	Pressão de vapor do componente i em bar
R	Constante universal dos gases em J/mol·K
S	Volume gasto em mL de NaOH
T	Temperatura do sistema em K
u_{ij}, u_{ji}	Médias da energia de interação entre as espécies i e j
V	Volume em mL
\underline{V}^l	Volume molar do líquido
W	Massa da amostra em g para a análise titulométrica (% AGL)
x_i	Fração em mol do componente i na fase líquida
y_i	Fração em mol do componente i na fase vapor

Gregas

α_{ij}	Parâmetro NRTL não aleatório
Γ	Coeficiente de atividade
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetros característicos de diferenças de energia das interações
μ_i^α	Potencial químico da espécie i na fase α
ρ	Massa específica em g/cm ³
η^l	Viscosidade do líquido em Pa·s
Φ	Coeficiente de fugacidade
Ω	Fração em massa

Sobrescrito

α, β	Fases em equilíbrio
l	Fase líquida
Sat	Estado de saturação
v	Fase vapor

Subscritos

A	Mistura A
AG	Ácido graxo
B	Mistura B
C	Correção
C	Mistura C
D	Mistura D
<i>Flash</i>	Tanque <i>flash</i>
i, j	Componentes
pi	Padrão interno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	BIODIESEL.....	20
2.1.1	Matérias-primas empregadas na produção de biodiesel.....	20
2.1.1.1	<i>Constituição química de óleos vegetais.....</i>	<i>20</i>
2.1.1.2	<i>Refino de óleos vegetais.....</i>	<i>23</i>
2.1.1.3	<i>Desacidificação e desodorização em refino físico de óleos vegetais.....</i>	<i>27</i>
2.1.2	Principal método para a produção de biodiesel: a transesterificação.....	30
2.1.3	Pré-tratamento de matérias graxas com alto teor de AGLs para a produção de biodiesel.....	31
2.1.4	Pré-tratamento alternativo para a produção de biodiesel: destilação a vácuo.....	33
2.2	DESTILAÇÃO.....	35
2.2.1	Destilações simples.....	35
2.2.2	Destilações fracionadas.....	36
2.3	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV).....	37
2.4	MODELOS DE ATIVIDADE.....	39
2.4.1	NRTL.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS.....	42
3.2	DESTILAÇÃO A VÁCUO.....	43
3.3	MASSA ESPECÍFICA.....	46
3.4	TEOR DE ÁGUA.....	46
3.5	ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM ÁCIDO OLÉICO.....	47
3.6	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	47
3.6.1	Derivatização das amostras.....	47
3.6.2	Composição de ácidos graxos.....	48
3.7	MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	49
3.7.1	Definição dos componentes.....	50
3.7.2	Estimativa das propriedades termofísicas.....	50
3.7.2.1	<i>Pressão de vapor.....</i>	<i>51</i>
3.7.2.2	<i>Capacidade calorífica.....</i>	<i>51</i>
3.7.2.3	<i>Volume molar e viscosidade do líquido.....</i>	<i>52</i>

3.7.3	Simulação do processo de destilação a vácuo.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS.....	55
4.1.1	Massa específica.....	55
4.1.2	Teor de água.....	56
4.1.3	Ácidos graxos livres.....	58
4.1.4	Composição de Ácidos Graxos.....	61
4.2	MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	62
4.2.1	Definição dos componentes.....	63
4.2.2	Estimativa dos parâmetros termofísicos.....	63
4.2.2.1	<i>Pressão de Vapor.....</i>	63
4.2.2.2	<i>Capacidade calorífica, volume molar e viscosidade do líquido.....</i>	64
4.2.3	Simulação do processo de destilação a vácuo.....	65
4.2.3.1	<i>Correntes envolvidas no processo.....</i>	65
4.2.3.2	<i>Curvas de destilação.....</i>	68
4.3	ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS.....	72
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
5.1	CONCLUSÕES.....	75
5.2	SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77
	APÊNDICE A.....	84

1 INTRODUÇÃO

O esgotamento de reservas de petróleo, o aumento da demanda por combustíveis fósseis e a preocupação pelo meio ambiente, têm impulsionado cada vez mais a busca por fontes renováveis de energia. Nesse contexto, o biodiesel é uma das fontes renováveis potencial, sendo um combustível não tóxico, isento de enxofre, e possui melhor lubricidade comparado ao diesel fóssil (ARANSIOLA *et al.*, 2014). Além disso, o processo de manuseio e transporte é mais seguro, devido apresentar alto ponto de fulgor.

O biodiesel é composto de monoésteres de ácidos graxos, produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, empregando catalisadores alcalinos homogêneos e álcoois de cadeia curta. O uso de matérias graxas alimentícias para a obtenção do biodiesel vem acarretando alto custo no processo produtivo. Estima-se que acima de 70% do custo de produção resultem da utilização dessas matérias-primas (ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

Alternativas de fontes lipídicas não alimentícias ou residuais têm sido estudadas para a síntese de ésteres graxos, pois são consideradas matérias-primas de baixo custo, além de serem reutilizadas para a obtenção de biocombustíveis, minimizando o impacto ambiental. Em contrapartida possuem em sua constituição química a presença de ácidos graxos livres (AGLs) em teores considerados prejudiciais ao processo produtivo convencional (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAERI, 2013).

A reação de transesterificação via catálise alcalina homogênea é sensível a presença de AGLs e ao teor de água, pois podem ocasionar reações de saponificação e hidrólise dos triacilgliceróis (TAGs), principais constituintes dos óleos vegetais e gorduras animais. A formação de sais básicos durante a reação causa um aumento na viscosidade, formação de emulsão, dificultando a separação do glicerol. Também resultam em menores rendimentos de biodiesel (LEUNG *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2012; YAAKOB *et al.*, 2013). Portanto, essas matérias-primas requerem um tratamento prévio, como a aplicação da reação de esterificação em catálise ácida, reduzindo o teor de AGLs a níveis aceitáveis ao processo convencional de transesterificação (CHONGKHONG *et al.*, 2007; TIWARI; KUMAR; RAHEMAN, 2007; ARANDA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008). Porém, resquícios presentes desses ácidos carboxílicos livres no meio reacional não eliminam a possibilidade da ocorrência de reações indesejáveis.

A indústria de biodiesel apresentou interesse em estudos aplicando processos alternativos de separação de AGLs e TAGs para a realização separadamente das reações de esterificação e transesterificação, respectivamente. O fluxo deste processo evita a ocorrência de reações secundárias, podendo potencializar o processo produtivo de biodiesel. O presente estudo surgiu para atender essa necessidade, empregando o processo de separação desses componentes por destilação à vácuo que é muito utilizado em indústrias alimentícias durante o refino de óleos vegetais para desacidificação ou remoção de AGLs. O pré- tratamento proposto é considerado inédito para fins de produção de biodiesel.

Diferentemente do refino de óleos, as destilações foram realizadas sem injeção direta de vapor, em equipamento aplicado para a destilação e caracterização da volatilidade de produtos de petróleo. O método foi adaptado para as destilações de misturas de óleo de soja refinado (OS) e ácido oleico p.a. (AO) em diferentes proporções em massa, utilizando dados operacionais do processo de refino.

O objetivo geral da pesquisa foi estudar a separação de ácidos graxos livres e triacilgliceróis de misturas modelo aos óleos vegetais residuais, através do processo de destilação a vácuo.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- caracterizar as misturas quanto à massa específica, teor de água e acidez em ácido oleico;
- determinar a composição de ácidos graxos do óleo de soja e do ácido oleico p.a.;
- destilar as misturas de óleo de soja refinado e ácido oleico p.a. em diferentes proporções e em diferentes condições subatmosféricas;
- realizar modelagem e simulação com o software *Aspen Plus V8.8* do processo de destilação a vácuo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

2.1.1 Matérias-primas empregadas na produção de biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como: “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante da Resolução Nº14” (ANP, 2012).

Os óleos vegetais e gorduras animais são as principais matérias-primas para a produção de biodiesel. O óleo de soja ainda é a matéria-prima mais utilizada em seu processo produtivo no Brasil. Em pequena escala são aplicados outros materiais graxos como: óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outras fontes (ANP, 2015). Também são aplicados: borras de refino de óleos vegetais, óleos de microalgas, óleos de insetos, óleos de bactérias e fungos (PINZI *et al.*, 2014).

2.1.1.1 Constituição química de óleos vegetais

Os óleos vegetais e gorduras animais são substâncias hidrofóbicas que apresentam como principal constituinte químico o triacilglicerol (TAG) que é um triéster formado pela condensação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998), conforme apresentado na Figura 1.

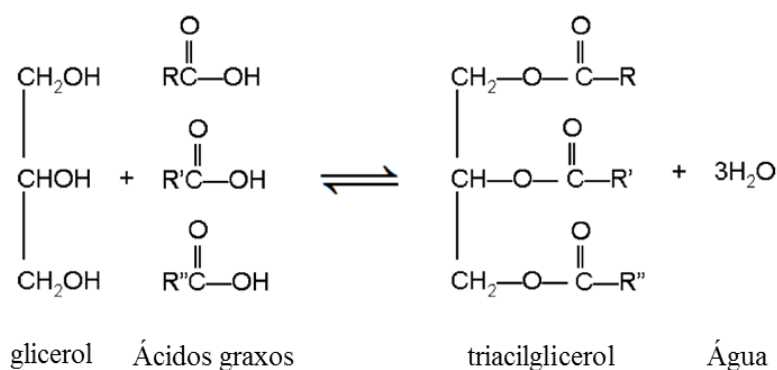


Figura 1 – Condensação entre ácido graxo e glicerol formando o triacilglicerol (TAG) e água. R, R' e R'' – cadeias alquílicas.

Também apresentam em suas composições pequenas quantidades de: ácidos graxos livres (AGLs), monoacilgliceróis (MAGs), diacilgliceróis (DAGs), fosfolipídeos, esteróis livres e esterificados, álcoois triterpenos, tocoferóis e tocotrienóis, carotenos, clorofilas, hidrocarbonetos, traços de metais e produtos de oxidação (SHARIDI, 2005). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia normal que possuem o grupo carboxila (-COOH) ligado a uma cadeia alquílica (-R). Podem ser classificados quanto ao número de insaturações (I) presentes na cadeia (-R). São denominados saturados quando Cn:I=0, mono-insaturados quando Cn:I=1 e poli-insaturados quando Cn:I=2 ou 3. A letra ‘n’ está relacionada com o número de átomos de carbono (C).

Os ácidos graxos de fonte natural mais frequentemente encontrados apresentam um número par de carbonos nas suas cadeias (C₄ a C₂₄), e quando possuem duplas ligações estão presentes em configuração *cis*, não conjugada. Segundo O’Brien (2004), os mais importantes ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais e gorduras animais são: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), araquídico (C20:0), behênico (C22:0), lignocérico (C24:0), oleico (C18:1), erúcico (C22:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). A Tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais determinada através de análises realizadas em cromatografia gasosa.

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais.

Óleo Vegetal	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Milho	13	3	31	52	1
Algodão	23	2	17	56	-
Oliva	10	2	78	7	1
Palma	44	4	39	11	-
Soja	11	4	23	53	8

Fonte: Sharidi (2005).

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um triálcool que apresenta um carbono proquiral ligado a dois grupos CH₂OH. Quando estes grupos estão acilados com ácidos graxos diferentes, a molécula é denominada quiral, apresentando dois enantiômeros. Os enantiômeros são isômeros que possuem diferenças entre eles apenas no arranjo espacial de seus átomos, cujas imagens especulares não são sobrepostas.

Para a distinção destes enantiômeros é abordado o sistema de numeração estereoespecífica (*stereoespecific numbering* – sn), enumerando os carbonos pertencentes à

molécula de glicerol. As posições sn-1, sn-2 e sn-3 indicam a localização dos ácidos graxos ligados à molécula de glicerol, formando os triacilgliceróis. A nomenclatura simplificada dos TAGs é representada pelas letras iniciais dos nomes de ácidos graxos presentes em suas estruturas.

A presença de 3 (três) ácidos graxos ligados idênticos são chamados de TAGs monoácidos ou simples. A trioleína (OOO) é um exemplo desta classe, apresentando 3 (três) moléculas de ácido oleico (O) esterificadas. Os TAGs denominados mistos apresentam mais de um tipo de ácidos graxos (O'BRIEN, 2004). Como exemplo, tem-se o *1-palmitoyl-2-linoleoyl-3-oleoyl-sn-glycerol* (PLO).

TAGs naturais de óleos vegetais apresentam uma distribuição não aleatória dos ácidos graxos, sendo os saturados predominantemente encontrados na posição sn-1 ou sn-3, enquanto os insaturados na posição sn-2 (SHAHIDI, 2005). D'Agostini e Gioielli (2002) investigaram a distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos nos lipídeos estruturados, sintetizados através da reação de interesterificação química de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. Os autores observaram a preferência do ácido oleico pela posição sn-2, enquanto que os ácidos palmítico e esteárico pelas posições sn-1 e sn-3.

O número de componentes total de TAG possíveis é proporcional ao cubo do número das espécies de ácidos graxos presentes. A Tabela 2 mostra as moléculas de TAG apresentando somente os ácidos graxos esterificados: O (ácido oleico) e L (ácido linoleico).

Tabela 2 – Moléculas de TAG apresentando apenas os ácidos oleico (O) e linoleico (L).

TAG	Monoácidos			Mistos				
Isômeros	OOO	LLL	OLO	OOL	LOO	OLL	LLO	LOL
Enantiômeros	-	-	-	*	*	**	**	-
Nº de C	54	54	54	54	54	54	54	54
Nº de I	3	6	4	4	4	5	5	5

Existem diferentes métodos de análise para determinação do perfil de TAG de óleos e gorduras, mas que ainda fornecem informações incompletas dessas misturas. A análise por cromatografia gasosa (*gas chromatography* - GC) separa as espécies moleculares por número de carbonos, determinando a composição. A análise por cromatografia líquida de alta resolução (*high performance liquid chromatography* - HPLC) separa por número de ligações duplas. A

análise estereoespecífica mensura a proporção de ácidos graxos ligados nas posições sn-1, sn-2 e sn-3, mas não detectam espécies moleculares individuais (SHARIDI, 2005).

O óleo de soja é rico em ácidos graxos insaturados como oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), totalizando 84% de sua composição (Tabela 1) e em menor proporção, apresenta os ácidos graxos saturados como palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). Esses ácidos graxos estão ligados às moléculas dos gliceróis, e distribuídos em diferentes posições (sn-1, sn-2 e sn-3), formando diferentes tipos de triacilgliceróis. Segundo Sharidi (2005), no óleo de soja foram detectados, considerando composições acima de 4%, os seguintes TAGs: LLL (17,6%), LLO (15,6%), LLP (10,2%), LLLn (7,9%), LLS (4,2%), PLO (6,9%), OLO (6,3%), LnLO (4,8%) e outros (26,8%).

A determinação de TAG individuais em óleos e gorduras é complexa, devido ao número elevado desses componentes. Algoritmos matemáticos foram desenvolvidos para descrever a distribuição dos ácidos graxos na molécula dos TAGs, permitindo a estimativa do perfil de TAG das matérias graxas. A partir da composição dos ácidos graxos, tem-se a composição molar dos TAGs aplicando a teoria de distribuição 1,2,3-random (ANTONIOSI FILHO; MENDES; LANÇAS, 1995).

2.1.1.2 Refino de óleos vegetais

Segundo Moretto e Fett (1998), o refino de óleos vegetais para consumo humano visa melhorar a aparência, odor e sabor pela remoção dos seguintes componentes:

- a) substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua composição;
- b) ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) corantes tais como clorofila, xantofila, carotenoides;
- d) substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixa massa molar;
- e) substâncias inorgânicas tais como os sais de cálcio e de outros metais, silicatos e fosfatos;
- f) umidade.

Existem dois tipos de processos mais aplicados industrialmente para o refino de óleos vegetais denominados: “químico” e “físico”. As etapas principais de refino químico são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e

desodorização. No refino físico, os processos são: degomagem, branqueamento e destilação (desacidificação e desodorização) (MORETTO; FETT, 1998). Na Figura 2 é mostrada uma visão geral dos processos de refino químico e físico.

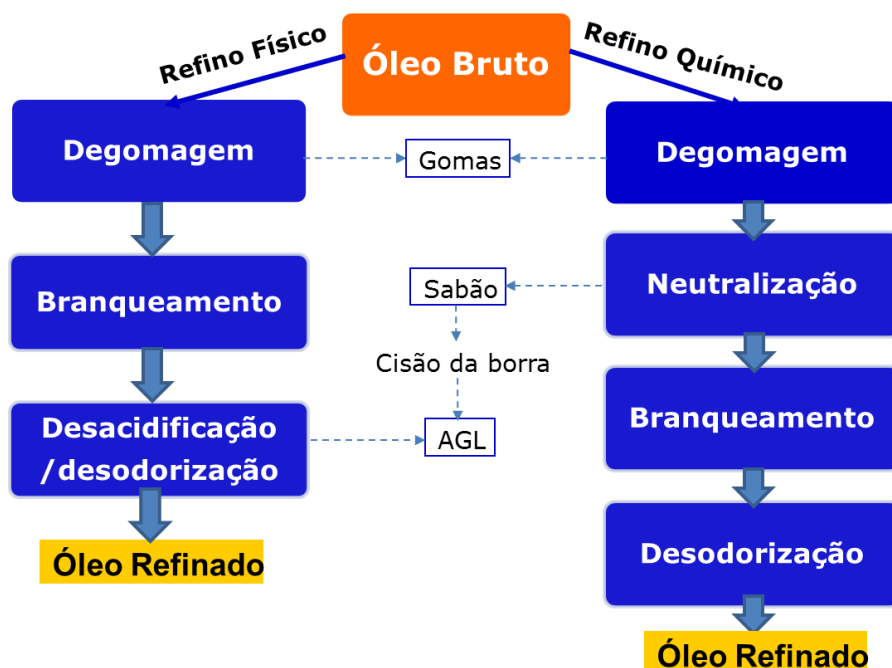


Figura 2 – Visão geral do processo de refino químico e físico.

Fonte: Adaptado de Sharidi (2005).

Para o refino químico, os AGLs são neutralizados com hidróxido de sódio, formando sabões que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. Enquanto que o refino físico, a neutralização por álcali é substituída por destilação a vácuo com injeção direta de vapor de água, permitindo a realização simultânea dos processos de desacidificação e desodorização, separando os componentes indesejáveis.

O refino físico apresenta algumas vantagens sobre o refino químico em relação ao processo de desacidificação, pois diminui a perda de óleos neutros, apresentando maior rendimento dos produtos, elimina a formação de borras, bem como reduz a formação de efluentes no processo. Também consome menos vapor, água e energia, e, portanto, requer menos investimento de capital (CVENGROS, 1995). Porém, sua aplicação é mais restrita para óleos crus de baixa qualidade, pois necessita de pré-tratamentos rigorosos para a redução de fosfatídeos e devido ao uso de altas temperaturas durante a destilação pode ocasionar a degradação de componentes nutracêuticos.

A maioria dos componentes indesejáveis são mais facilmente removidos por um tratamento alcalino do que por uma degomagem. No caso do óleo de algodão o refino químico

é necessário para a remoção do gossipol (composto polifenólico de cor amarela) através do tratamento alcalino. Para óleo de soja e de colza apenas o refino físico é indicado quando, apresentam baixo grau de oxidação e baixo teor de fosfatídeos (menor que 15 ppm) após o processo de degomagem (SHARIDI, 2005).

Processos alternativos para a desacidificação de óleos vegetais vem sendo propostos na literatura, dentre eles re-esterificação química, re-esterificação enzimática, extração com solvente, extração com fluido supercrítico e membranas. Na Tabela 3 são mostradas as principais vantagens e desvantagens desses métodos para a desacidificação de óleos vegetais.

Tabela 3 – Métodos alternativos para a desacidificação de óleos vegetais.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Re-esterificação química	- aumento do rendimento em óleo; - adequado para óleos com alta acidez.	- possibilidade de polimerização térmica; - processo caro.
Re-esterificação enzimática	- aumento do rendimento em óleo; - baixo consumo de energia; - condições de operação suaves.	- Alto custo da enzima.
Extração com solvente	- condições de operação suaves; - fácil separação entre AGLs e solvente.	- custo de capital mais elevado; - operação intensiva de energia.
Extração com fluido supercrítico	- adequado para óleos com alta acidez; - operação livre de poluição; - elevada seletividade; - perdas mínimas de óleo.	- desacidificação incompleta (aumento da solubilidade dos TAGs com a alimentação de AGLs); - processo caro.
Membrana	- baixo consumo de energia; - operação a temperatura ambiente; - sem adição de produtos químicos; - retenção de componentes desejáveis.	- pequena diferença de massas moleculares entre TAGs e AGLs para a separação; - indisponibilidade de uma membrana adequada com alta seletividade; - baixo fluxo de permeado.

Fonte: adaptado de Bhosle e Subramanian (2005).

A reação de re-esterificação química ou enzimática consiste na conversão de AGLs em acilgliceróis neutros através da adição de grupos hidroxil presentes em gliceróis. A reação consiste em sucessivas reações de esterificação, formando inicialmente monoacilgliceróis (MAGs), em seguida diacilgliceróis (DAGs) e por fim triacilgliceróis (TAGs) (BLANCO *et al.*, 2004).

A reação de re-esterificação química foi realizada por Ebewele, Iyayi e Hymore (2010) utilizando o óleo de semente de borracha contendo 37,69% de AGLs e para a desacidificação foram adicionados 4,3% a 5,6% de glicerol. A reação ocorreu a uma pressão de 20 mmHg na presença de diferentes catalisadores como pó de zinco e cloreto de zinco sob alta temperatura (150 a 250°C). Foi observado que após 6 horas de reação, utilizando 4,3% de glicerol e o catalisador pó de zinco a temperatura de 200°C, houve uma redução do teor de AGLs do óleo de semente de borracha para 1,5%.

Haar *et al.* (2015) investigaram a re-esterificação enzimática de AGLs em óleo de colza utilizando três tipos diferentes de lipases imobilizadas como Novozyme 435 (*Candida antarctica*), Lipozyme RMIM (*Rhizomucor miehei*) e Lipozyme TLIM (*Thermomyces lanuginosus*). A lipase de *Rhizomucor miehei* foi identificada como biocatalisador mais adequado para a realização da catálise enzimática proposta usando óleo refinado de colza acidificado com ácido oleico, sendo adicionado monoacilgliceróis (MAG). Os experimentos foram realizados em um reator de vidro, variando o teor de AGL do substrato (2, 6, 11, 16, 24 e 32% em massa), a temperatura de reação (30, 40, 50 e 60°C), tempo de reação e a relação estequiométrica entre AGL e MAG. Maior conversão obtida com valor de 90% ocorreu após 22 horas de reação sob temperatura de 50°C, empregando o substrato com 6% em massa de AGL e com relação estequiométrica AGL:MAG de 1:4.

Gonçalves *et al.* (2016) estudaram a influência de variáveis de processo (proporção em massa óleo/solvente e teor de água no solvente) sobre as perdas de óleo neutro, a transferência de ácidos graxos livres e a preservação de carotenoides durante a desacidificação do óleo de palma por extração líquido-líquido contínuo realizada em coluna de disco rotativo perfurado (*perforated rotating disc contactor* – PRDC). Os experimentos foram realizados sob temperatura de 45±0,1°C e a pressão atmosférica local, utilizando como solvente o etanol anidro e misturas de etanol anidro com água deionizada em diferentes proporções em massa. Os resultados das análises físico-químicas do % AGLs em massa e da quantidade de carotenoides em mg/kg das amostras antes e após o processo de extração líquido-líquido foi de 4,23% para 0,14% e 224,5 mg/kg para 184,6 mg/kg, respectivamente, indicando a ocorrência da desacidificação do óleo de palma, mantendo seu valor nutricional.

A desacidificação de óleos de semente de cominho preto (*Nigella sativa*) empregando extração com fluido supercrítico de dióxido de carbono (CO₂) foi investigada por Türkay *et al.* (1996). A reação foi realizada sob duas diferentes condições de temperatura, pressão e polaridade: 40°C e 60°C, 15 MPa e 20 MPa, CO₂ puro e CO₂ a 10% de metanol, respectivamente. Os autores verificaram a redução do teor de AGL no óleo de semente de

cominho preto de 37,7% para 7,8% em massa após a extração proposta, utilizando CO₂ puro, à pressão de 15MPa e à temperatura de 60°C.

Azmi *et al.* (2015) utilizaram membranas de fluoreto de polivinilideno (*polyvinylidene fluoride* – PVDF) com a superfície externa reticulada com álcool polivinílico (*polyvinyl alcohol* – PVA) em diferentes concentrações (100 a 5000 ppm) para a desacidificação de óleos de palma cru. A presença do PVA aumenta a interação entre a superfície da membrana e os AGLs do óleo vegetal, facilitando o processo de separação. Os resultados experimentais mostraram que o emprego da membrana PVDF puro foi ineficiente para a remoção de AGLs, apresentando maior desempenho na remoção de fósforo. Nos primeiros trinta minutos de operação obteve aproximadamente 90% de remoção de fósforo e após três horas de operação esse valor decresceu para 74,53%. A membrana PVDF revestida com 100 ppm de PVA apresentou maior remoção de AGLs (5,93%). A utilização de membranas em processos de desacidificação possui vantagens para a indústria de processamento de óleos comestíveis, pois apresenta baixo consumo de energia, preserva nutrientes presentes no óleo importantes para a saúde humana e elimina o tratamento de águas residuais.

2.1.1.3 Desacidificação e desodorização em refino físico de óleos vegetais

A desacidificação e desodorização de óleos vegetais consiste na remoção de ácidos graxos livres, tocoferóis, fitoesteróis e seus ésteres, hidrocarbonetos e produtos da oxidação lipídica. Durante o processo de desacidificação/desodorização (destilação a vácuo) inerente ao refino físico podem ocorrer reações indesejáveis como isomerização cis-trans, polimerização térmica, hidrólise e oxidação dos TAGs, influenciando nas características químicas, físicas e nutricionais dos óleos alimentícios.

Segundo Sharidi (2005), geralmente a isomerização formada durante o processo térmico dos ácidos graxos cis para a conformação trans é desprezível na temperatura abaixo de 220°C, sendo significativa entre 220°C e 240°C, e exponencial acima de 240°C. A polimerização térmica, formação de dímeros e trímeros, ocorre na faixa de temperatura de 260°C a 340°C, e acima desta acontece o craqueamento térmico das moléculas, formando hidrocarbonetos, ácidos graxos, cetonas, aldeídos, álcoois, cetenos e acroleínas (EMBRAPA, 2012). Na Figura 3 é apresentada a faixa de temperatura em que ocorre a degradação térmica de óleos vegetais, de acordo com Sharidi (2005) e EMBRAPA (2012).



Figura 3 - Faixa de temperatura em que ocorre a degradação térmica de óleos vegetais.

Existem três tipos de sistemas de desodorização: batelada, contínuo e semicontínuo. A escolha do sistema depende da natureza da matéria-prima, volume de produção de óleo refinado, energia térmica necessária, custos operacionais, requisitos ambientais, tipo de refino, físico ou químico. Na Tabela 4 são apresentadas as condições operacionais típicas para diferentes sistemas de desodorização (O'BRIEN, 2004).

Tabela 4 – Condições típicas de desodorização.

Condições operacionais de desodorização	Faixa operacional de diferentes sistemas de desodorização		
	Batelada	Semicontínuo	Contínuo
Pressão absoluta (mmHg)	1,5 – 3,0	1,5 – 3,0	1,5 – 3,0
Temperatura de desodorização (°C)	210 – 260	210 – 260	210 – 260
Tempo de desodorização do óleo (min)	180 – 480	15 – 120	15 – 120
Arraste a vapor (% m/m de óleo)	5 – 15	1,0 – 2,0	0,5 – 2,0

Fonte: O'Brien (2004).

A possibilidade de aplicação do refino físico baseia-se na considerável diferença de volatilidade entre os ácidos graxos livres e os triacilgliceróis nas condições de operação, onde requerem baixas pressões e altas temperaturas, dependendo do óleo. Os pontos de fusão e ebulição dos ácidos graxos aumentam proporcionalmente com o aumento da cadeia e da intensidade de ligações intermoleculares. Também são influenciados pelo número e posição de duplas ligações (cis e trans) no caso de ácidos graxos insaturados.

Os ácidos graxos saturados apresentam uma conformação linear em estado de menor energia, contribuindo para uma interação intermolecular mais forte e consequentemente maior ponto de ebulição, enquanto que os ácidos graxos insaturados possuem dobramentos localizados nas duplas ligações, enfraquecendo essas interações. Tem-se como exemplo o ácido esteárico que apresenta seu ponto de ebulição maior que o ácido oleico em uma mesma pressão absoluta reduzida, apesar de ambos possuírem o mesmo tamanho da cadeia (C18), mas diferem no número de insaturações presentes. A isomeria trans de ácidos graxos insaturados também

favorece as ligações intermoleculares pois, apresentam conformação linear semelhantes aos seus ácidos graxos saturados. Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de ebulição de alguns ácidos graxos e triacilgliceróis em sistemas a pressão reduzida (MORETTO; FETT, 1998).

Tabela 5 – Temperatura de ebulição de alguns ácidos graxos e triacilgliceróis.

Pressão absoluta (mmHg)	Temperatura de ebulição em °C dos ácidos graxos			
	Láurico (Lr) C12:0	Palmítico (P) C16:0	Esteárico (S) C18:0	Oleico (O) C18:1
10,0	166 ^a	205,8 ^a	225,0 ^a	223,0 ^a
5,0	-	-	-	208,5 ^a
4,0	154	192	209	206
2,0	142	179	194	191
1,0	130	167	184	176
0,5	121	155	180	163

Pressão absoluta (mmHg)	Temperatura de ebulição em °C dos triacilgliceróis			
	Trilaurina (LrLrLr) C36:0	Tripalmitina (PPP) C48:0	Triestearina (SSS) C54:0	Óleo de soja -
0,05	244	298	313	308
0,001	188	239	253	254

Fonte: adaptado de Moretto e Fett (1998). ^a Perry e Green (1999).

Na Figura 4 também é mostrada a relação entre a pressão de vapor (mmHg) e temperatura (°C) de alguns componentes presentes em óleos vegetais, além dos AGLs.

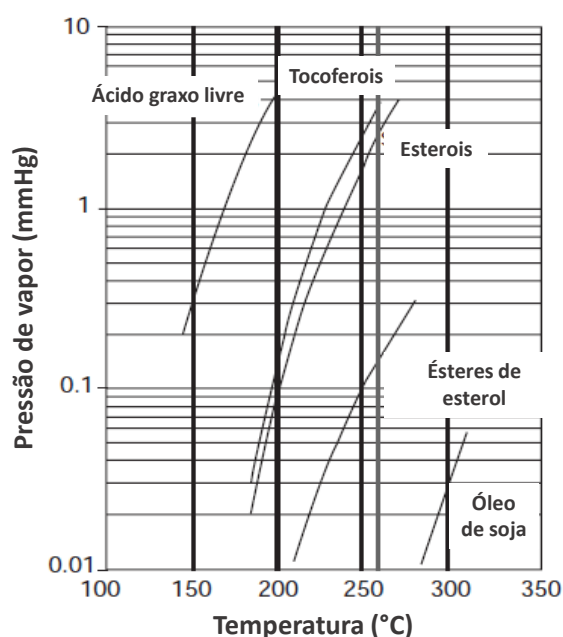


Figura 4 - Relação da pressão de vapor (mmHg) e temperatura (°C) para diferentes componentes em óleos.

Fonte: adaptado de Sharidi (2005).

2.1.2 Principal método para a produção de biodiesel: a transesterificação

O método mais empregado para a síntese de biodiesel é a transesterificação ou alcoólise metílica de óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando catalisadores alcalinos homogêneos como: hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (MA; HANNA, 1999). Na Figura 5 é apresentada a reação geral de transesterificação de óleos vegetais.



Figura 5 – Reação geral de transesterificação. (a) triacilglicerol, (b) álcool, (c) ésteres graxos (biodiesel) e (d) glicerol. R₁, R₂, R₃ e R₄ são radicais alquil.

O processo convencional para a produção de ésteres graxos, a transesterificação, consiste em sucessivas reações reversíveis consecutivas, formando produtos intermediários como DAG e MAG, até a formação de três mols de éster (biodiesel) e um mol de glicerol. Os álcoois mono-hidroxilados, geralmente metanol ou etanol, de cadeia curta são adicionados em excesso para assegurar o deslocamento da reação no sentido direto de formação dos ésteres.

Álcoois com cadeias curtas são mais reativos e necessitam de temperaturas mais brandas para a realização das reações (LORA; VENTURINE, 2012). Por essa razão o metanol ainda é o álcool mais aplicado em reações de transesterificação, além do seu baixo custo e menor tempo de reação. O etanol, apesar de ser menos tóxico que o metanol e proveniente de fontes renováveis, realiza conversão de ésteres graxos mais lenta e apresenta maior dificuldade para a separação das fases biodiesel, etanol e glicerol.

A reação de transesterificação realizada em meio alcalino homogêneo possui sensibilidade à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com o catalisador alcalino, formando produtos indesejáveis como os sabões, dificultando o processo de separação entre o biodiesel e o glicerol formado. Também é sensível a presença de água, pois esta hidrolisa os ésteres e os triacilgliceróis, formando ácidos graxos que reagem com o catalisador e formam mais sais básicos (LEUNG *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2012; YAAKOB *et al.*, 2013). Segundo Gnanaprakasam *et al.* (2013) e Atadashi *et al.* (2012) é recomendável matérias-primas com percentual de AGL menor que 3% e concentrações de água abaixo de 0,06%, para a

aplicação adequada da reação de transesterificação em meio alcalino homogêneo, minimizando reações secundárias indesejáveis.

2.1.3 Pré-tratamento de matérias graxas com alto teor de AGLs para a produção de biodiesel

O pré-tratamento comumente utilizado para matérias graxas com alto teor de ácidos graxos livres é denominado esterificação, ou seja, os AGLs presentes reagem com álcool simples (metanol ou etanol), formando monoésteres (metílicos ou etílicos) e água, utilizando catalisador ácido homogêneo. Posteriormente, seguem para o processo convencional de transesterificação via catálise alcalina (PARK *et al.*, 2010; JALAMA, 2012). Na Figura 6 é apresentada a reação de esterificação.

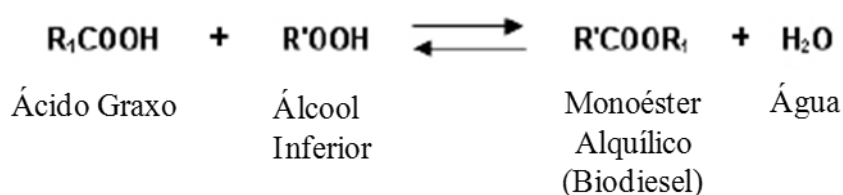


Figura 6 – Reação de esterificação.

Aranda *et al.* (2007) avaliaram a influência dos álcoois empregados, a presença de água e o tipo e a quantidade de catalisadores aplicados na reação de esterificação de ácidos graxos de palma, utilizando diferentes catalisadores ácidos homogêneos. Os resultados obtidos indicaram conversões maiores que 90% em monoésteres, durante uma hora de reação, quando utilizados os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanossulfônico. Pequenas quantidades de catalisadores de 0,01 % (m/m) foram suficientes para promover a reação. O tipo de álcool influenciou no tempo de reação, sendo mais rápido com metanol do que com o etanol. Também observaram que a presença de água ocasionou efeito negativo na velocidade de reação.

Os autores Tiwari, Kumar e Raheman (2007) e Wang *et al.* (2008) utilizaram metanol e ácido sulfúrico como catalisador para a esterificação do óleo bruto de *Jatropha curcas* e óleo de fritura com 14% e 50% de AGL, respectivamente. Ambos apresentaram um tratamento efetivo dos óleos, com uma redução significativa de AGL para valores menores que 1%.

O emprego dos catalisadores ácidos homogêneos possui desvantagens quanto às etapas de separação e purificação, além disso são bastante corrosivos e não são reaproveitados no processo produtivo do biodiesel. Em contrapartida, surgem os catalisadores ácidos

heterogêneos que são facilmente recuperados e reutilizados no processo, sendo pouco corrosivos. Porém, são resistentes a transferência de massa, tornando a reação mais lenta (LIN *et al.*, 2011).

Zhang, Wong e Yung (2014) realizaram a esterificação de ácido oleico catalisado em ácido clorosulfônico suportado em zircônia ($\text{HClSO}_3 - \text{ZrO}_2$), sob diferentes condições reacionais como razão molar metanol/ácido oleico de 4:1 até 20:1, concentração do catalisador de 1 até 5 % (m/m), temperatura de 80°C até 120°C, durante 12 horas de reação. O catalisador estudado pelos autores apresentou alta atividade catalítica, longa durabilidade no pré-tratamento proposto e rendimentos consecutivos de 100% durante 5 ciclos reacionais realizados sob condições brandas.

Catalisadores heterogêneos como as resinas de troca iônica ácidas foram empregadas em reações de esterificação de óleos de cozinha residuais, dentre eles Amberlyst-15, Amberlyst-16, Amberlyst-35 e Dowex-HCR-W2. A reação foi realizada em um reator descontínuo com volume de 1000 mL, acoplado a um condensador para o refluxo do sistema. Foram avaliadas a influência da temperatura entre 50 e 60°C e a composição de catalisador entre 1 e 2 % em massa, na conversão de AGLs em biodiesel. A maior conversão obtida (45,7%) foi utilizando 2% em massa do catalisador Amberlyst-15 e temperatura de 60°C (ÖZBAY; OKTAR; TAPAN, 2008).

Park *et al.* (2010) estudaram o efeito da água durante a esterificação metílica de óleos com alto teor de AGLs, utilizando dois tipos de catalisador ácido sulfúrico (catalisador homogêneo) e Amberlyst-15 (catalisador heterogêneo). As temperaturas de reação adotadas foram 60°C e 80°C, respectivamente, com razões molares para óleo/metanol de 1:3 e 1:6. Foi verificada a sensibilidade do catalisador Amberlyst-15 à presença de água, mesmo com o excesso de metanol na reação. Adições de até 5% de água no meio reacional, utilizando o ácido sulfúrico e uma razão molar óleo/metanol de 1:6, não influenciou negativamente a reação de esterificação.

Fauzi, Amin e Mat (2014) investigaram a aplicação do líquido iônico magnético, *1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate* ($[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$) como catalisador para a reação de esterificação de ácido oleico sob temperatura de reação de 65°C. Os líquidos iônicos apresentam características interessantes para a síntese de biodiesel, pois apresentam baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, excelente solubilidade e miscibilidade com os reagentes, bem como o possível controle da acidez e basicidade dos mesmos. Apesar dessas vantagens, os líquidos iônicos são catalisadores caros comparados com os convencionais. (FAUZI; AMIN, 2012).

Supple *et al.* (2002) aplicaram um pré-tratamento físico em óleos de cozinha residuais, para a produção de biodiesel através da transesterificação. O processo consistiu na injeção de vapor de água no óleo residual seguido por filtração, a fim de promover a remoção de resíduos indesejáveis e a redução do teor de água. Os resultados indicaram o decréscimo do teor de água de 1,4% para 0,4%; e do teor de AGLs de 6,27% para 4,28%, influenciando no rendimento de final dos ésteres, passando de 67,5% para 83,5%.

Sousa, Lucena e Fernandes (2010) aplicaram a reação de re-esterificação, misturando 100 mL de óleo de mamona e 200 mL de glicerol, sem catalisador. A reação foi realizada sob aquecimento de 120°C, a pressão atmosférica e com agitação vigorosa do sistema durante 30 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada repousar por pelo menos 24 horas. Foi observado que o teor de AGL inicial do óleo de mamona de 2,36% decresceu para 0,22% após 2 horas de reação, indicando um processo de desacidificação por re-esterificação efetivo.

Wang *et al.* (2012) empregaram a reação de re-esterificação para a desacidificação de óleo de cozinha residual, utilizando o glicerol e um catalisador superácido sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. As condições ótimas de reação adotadas nos experimentos foram de razão molar glicerol/AGL de 1,4:1, temperatura de 200°C e 0,3% em massa de catalisador, durante 4 horas de reação. O teor de AGL antes e após a reação do óleo de cozinha residual foi de 44,42% e 0,707%, respectivamente, mostrando a eficiência do processo de re-esterificação proposto pelos autores.

A reação de re-esterificação reduz significativamente o teor de AGLs a níveis aceitáveis (<3% de AGL) para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação, que por sua vez produz glicerol que pode ser incorporado ao pré-tratamento, reduzindo custos de produção. Além disso, possui um processo mais simplificado em relação ao pré-tratamento por esterificação ácida, pois elimina a etapa de neutralização e o uso de álcool (KOMBE *et al.*, 2013).

2.1.4 Pré-tratamento alternativo para a produção de biodiesel: destilação a vácuo

O processo de separação entre AGLs e TAGs por destilação a vácuo sem a injeção de vapor de água é promissor como pré-tratamento para a desacidificação de óleos vegetais residuais (OVRs) destinados à produção de biodiesel. O pré-tratamento proposto apresentou como base o processo de refino físico aplicado a óleos vegetais alimentícios.

Os produtos da destilação (destilados e resíduos) obtidos podem ser esterificados e transesterificados separadamente, podendo potencializar o rendimento final de monoésteres. Na Figura 7 é apresentada uma visão geral do processo produtivo de biodiesel empregando o pré-tratamento por destilação a vácuo.



Figura 7 – Visão geral do processo produtivo de biodiesel empregando o pré-tratamento por destilação a vácuo.

Durante a destilação, ocorre simultaneamente a desacidificação e a desumidificação do produto de base da coluna (resíduo), beneficiando a reação de transesterificação. A reação de esterificação dos destilados também é favorecida devido à redução de TAGs e, consequentemente, necessitará de razões molares de álcoois/AGLs menores, variando entre 3:1 e 7:1 (ARANDA *et al.*, 2007). A presença de TAGs dificulta a esterificação dos AGLs, sendo necessárias maiores razões molares álcoois/AGLs. Também vale ressaltar que a quantidade de água presente no destilado não deve exceder 5% do seu total em massa (PARK *et al.*, 2010).

A faixa de temperatura deve ser cuidadosamente controlada para evitar reações de isomerização, polimerização e craqueamento térmico. Para manter a integridade dos produtos de interesse é aconselhável não ultrapassar a temperatura de 220°C, pois a reação de isomerização passa a ser significativa acima desse valor. Existem óleos muito sensíveis ao tratamento térmico, como por exemplo o óleo de algodão. A aplicação do refino físico apenas é indicada para óleos vegetais com baixo grau de oxidação e teor de fosfatídeos (menor que 15 ppm) (SHARIDI, 2005). Vale salientar que essas exigências podem ser muito restritas quando reportadas para a produção de biodiesel.

O emprego da destilação a vácuo apresenta um custo energético adicional ao processo produtivo de monoésteres graxos, porém podem ser compensados com o baixo custo de matérias-primas residuais, bem como a obtenção de maiores rendimentos. Desta forma, o

estudo da viabilidade técnica e econômica é de suma importância para a incorporação de um pré-tratamento alternativo.

Albuquerque (2015) avaliou a viabilidade técnica e econômica de um processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de AGLs em comparação ao método convencional. O processo alternativo proposto pelo autor apresentou o mesmo princípio do presente estudo, a separação entre AGLs e TAGs, diferenciando-se no método de separação empregado que foi a extração líquido-líquido com metanol, para, posteriormente, realizar as reações de esterificação e transesterificação, separadamente. Após o dimensionamento com o auxílio do software *Aspen Plus*, ambos os processos apresentaram viabilidade técnica, pois atenderam a especificação de projeto (teor em ésteres de 99,65% m/m). Foi verificada viabilidade econômica para as duas rotas produtivas a partir do segundo ano de operação, sendo o processo alternativo mais viável economicamente que o processo convencional.

2.2 DESTILAÇÃO

A destilação é um processo físico de separação de substâncias presentes em uma mistura homogênea que aplica o princípio das diferenças de volatilidade entre elas. Análises de destilação são muito utilizadas para caracterização do petróleo e seus derivados. Devido à complexidade na composição do petróleo, torna-se inviável a caracterização da volatilidade dos componentes puros separadamente, além de apresentarem propriedades semelhantes entre si. Desta forma, os métodos caracterizam o petróleo, separando-o em frações de acordo com a faixa de ebulição dos componentes. Existem dois tipos de destilações mais comumente utilizados em análises na indústria de petróleo como destilações simples e destilações fracionadas.

2.2.1 Destilações simples

As destilações simples são realizadas em batelada em um único estágio, sem refluxo, com separação mínima dos componentes presentes nas frações. Para os componentes mais leves, a destilação é realizada à pressão atmosférica aplicando o método da *American Society for Testing and Materials* – ASTM D86 (2015). Para os componentes mais pesados utiliza o

método ASTM D1160 (2015), onde a destilação é feita em condições subatmosféricas numa faixa de pressão de 0,13 a 6,7 kPa (1 a 50 mmHg), a fim de evitar a decomposição térmica destes. Ambos os métodos os produtos podem ser vaporizados parcialmente ou completamente a um máximo de temperatura do líquido de 400°C utilizando um aparelho simples, manual ou automático, composto de um balão contendo a amostra sobre uma manta aquecedora, conectado a um condensador inclinado, e as frações destiladas são coletadas em uma proveta graduada.

As destilações simples são bastante utilizadas, pois são análises rápidas, exigem pequenas quantidades de amostras e representam satisfatoriamente a volatilidade das misturas, apesar da separação mínima de componentes no processo. Os dados são expressos em curvas de destilação, sendo porcentagem das frações em volume no eixo das abscissas e temperatura no eixo das ordenadas. Os dados das curvas de destilação a pressão reduzida obtidos podem ser convertidos em dados das curvas do ponto de ebulição verdadeiro (PEV), ou seja, porcentagem das frações em volume no eixo das abscissas e temperatura a pressão atmosférica no eixo das ordenadas, utilizando correlações em que abordam parâmetros termofísicos que caracterizam o petróleo e seus derivados.

2.2.2 Destilações fracionadas

As destilações fracionadas fornecem uma caracterização mais detalhada sobre a volatilidade das frações de petróleo, pois são realizadas em colunas de fracionamento com vários estágios de equilíbrio. Segundo o método ASTM D2892 (2015) são utilizadas colunas com 12 a 18 estágios de equilíbrio, em processo descontínuo, razão de refluxo de 5:1 sob pressão atmosférica e ponto de ebulição equivalente no vapor de topo abaixo de 400°C. Quando os pontos de ebulição das frações estão acima deste valor de temperatura, não ultrapassando o limite máximo de 565°C, a operação é realizada a pressões reduzidas entre 0,013 e 6,6 kPa (0,1 e 50 mmHg), conforme o método ASTM D5236 (2013).

Os métodos que utilizam a destilação fracionada, apesar de apresentarem uma boa caracterização das misturas, são processos mais caros e mais demorados do que as destilações simples, além de necessitarem de uma quantidade maior de amostras para a realização das análises (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2012). Os resultados são expressos em curva PEV, ou seja, porcentagem das frações em volume no eixo das abscissas e temperatura atmosférica no eixo das ordenadas.

2.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

Para um sistema de múltiplas fases em equilíbrio ($\alpha = \beta = \dots = \pi$), nas mesmas condições de temperatura e pressão, o potencial químico (μ) é o mesmo em todas as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

sendo N o número de espécies presentes. A Equação 1 estabelece o critério fundamental para o equilíbrio de fases. Para o trabalho em estudo, os termos α e β representam as fases líquida e vapor, respectivamente.

O potencial químico apesar de estabelecer o critério fundamental para o equilíbrio de fases, é considerado um parâmetro não mensurável, sendo necessário expressá-lo em termos de outra função. O conceito de fugacidade foi introduzido por Lewis em 1901, a fim de expressar uma equação geral que representasse o potencial químico de qualquer fluido, puro ou na mistura, ideal ou real (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

A fugacidade de um componente i (f_i) em qualquer fase fluida pode ser relacionada com propriedades mensuráveis como: pressão, temperatura e composição. Quando uma espécie pura i coexiste nas fases líquida e vapor saturados em equilíbrio, o critério de isofugacidade é estabelecido, resultando na Equação 2 (SANDLER, 1999).

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{\text{sat}} \quad (2)$$

sendo f_i^v , f_i^l e f_i^{sat} a fugacidade do vapor, do líquido e de saturação da espécie pura i , respectivamente. Para a fugacidade de um líquido puro $f^l(P, T)$, tem-se a Equação 3.

$$f^l(P, T) = P^{\text{vap}} \phi^{\text{vap}} \exp \left[\frac{V^L(P - P^{\text{vap}})}{RT} \right] \quad (3)$$

sendo P^{vap} a pressão de vapor, ϕ^{vap} a fugacidade de vapor, \underline{V}^l o volume molar do líquido, P a pressão do sistema, R a constante universal dos gases e T a temperatura do sistema. O termo exponencial da Equação 3 é denominado fator de Poynting que expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão. O líquido pode ser considerado incompressível em condições distantes do ponto crítico, pois seu volume é muito menor quando relacionado com o volume do vapor ($P\underline{V}^l/RT \ll 1$), tornando a correção do fator de Poynting pouco significativo para a Equação 3. Desta forma, para pressões baixas e fluidos não associáveis na fase vapor, pode-se considerar que a fugacidade de um líquido puro $f^l(P, T)$ se aproxima de sua P^{vap} na temperatura T , desprezando a correção do fator de Poynting e adotando $\phi^{\text{vap}} = 1$ (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Considerando o critério de isofugacidade (Equação 2) para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), obtém-se a abordagem γ - ϕ (gamma-phi) que relaciona o coeficiente de atividade (γ_i) e o coeficiente de fugacidade (ϕ_i). A Equação 4 apresenta a não idealidade da fase vapor e da fase líquida, considerando que possuem o mesmo estado de referência, sob condições operacionais de baixa à moderada pressão e para componentes não associáveis.

$$y_i \phi_i^y P = x_i \gamma_i f_i^l \quad (4)$$

sendo x_i e y_i a composição da espécie pura i nas fases líquida e vapor, respectivamente. Substituindo a Equação 3 na Equação 4, resulta na Equação 5.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{vap}} \frac{\phi_i^y}{\phi_i^{\text{vap}}} \exp \left[\frac{\underline{V}_i^l (P - P_i^{\text{vap}})}{RT} \right] = x_i \gamma_i P_i^{\text{vap}} \sigma_i \quad (5)$$

Considerando $\gamma_i = \sigma_i = 1$, a Equação 5, reduz-se à lei de Raoult (Equação 6); e para obedecer à lei de Raoult modificada (Equação 7), substitui apenas o $\sigma_i = 1$ (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$y_i P = x_i P_i^{\text{vap}} \quad (6)$$

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{vap}} \quad (7)$$

2.4 MODELOS DE ATIVIDADE

Os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade são divididos em: moleculares e contribuição de grupos. O conceito de composição local de uma solução líquida explica o princípio do modelo de coeficiente de atividade molecular. Diferentemente da composição global da mistura, as composições locais são responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, provindos das diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares presentes na solução (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Exemplos destes modelos são as equações *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) e *Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient* (UNIQUAC).

O segundo modelo de coeficiente de atividade considera as misturas de moléculas como uma mistura de grupos funcionais que interagem entre si, resultando em propriedades que os caracterizam (SANDLER, 1999). Os modelos *Analytical Solution of Groups* (ASOG) e *Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficient* (UNIFAC) são representantes desta classe de modelo, onde possuem em suas equações uma parte combinatorial e uma parte residual que consideram as contribuições entrópicas e entálpicas das moléculas, respectivamente (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

2.4.1 NRTL

A utilização do modelo NRTL em sistemas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas de não eletrólito possui uma boa representação, através de ajustes dos parâmetros de interação Δg_{ij} , Δg_{ji} e α_{ij} , de acordo com as Equações 8 a 12.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (8)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (9)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (10)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij}T \quad (11)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij}T \quad (12)$$

Os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} caracterizam as diferenças de energia das interações entre os componentes puros i e j . O parâmetro α_{ij} refere-se a não aleatoriedade na mistura, sendo o seu valor situado numa faixa entre 0,20 e 0,47. O γ_i é o coeficiente de atividade para uma mistura multicomponente e o x_i é a fração em mol do componente i . O modelo tem três parâmetros ajustáveis para cada par binário (Δg_{ij} , Δg_{ji} e α_{ij}) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; RENON; PRAUSNITZ, 1968).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação das amostras para alimentação do processo de destilação a vácuo foi a partir da mistura, em diferentes proporções em massa, de óleo de soja refinado (OS) da marca LIZA (Tipo 1) adquirido em mercado local e o ácido oleico p.a. (AO) da marca VETEC.

As amostras foram caracterizadas (Figura 8) antes e após o processo de destilação a vácuo (ASTM D 1160, 2015) quanto: à massa específica em densímetro digital (ASTM D 4052, 2015), ao teor de água pelo método *Karl Fischer* coulométrico (ASTM D 6304, 2007), ao teor de acidez por análise titulométrica (AOCS Ca 5a-40, 1997) e à composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa (BS EN 14103, 2011).

Posteriormente, foram definidos os componentes modelo, estimativa dos parâmetros termofísicos das misturas para a simulação do processo de destilação a vácuo no software *Aspen Plus V8.8*, obtendo dados para a construção das curvas de destilação simuladas.

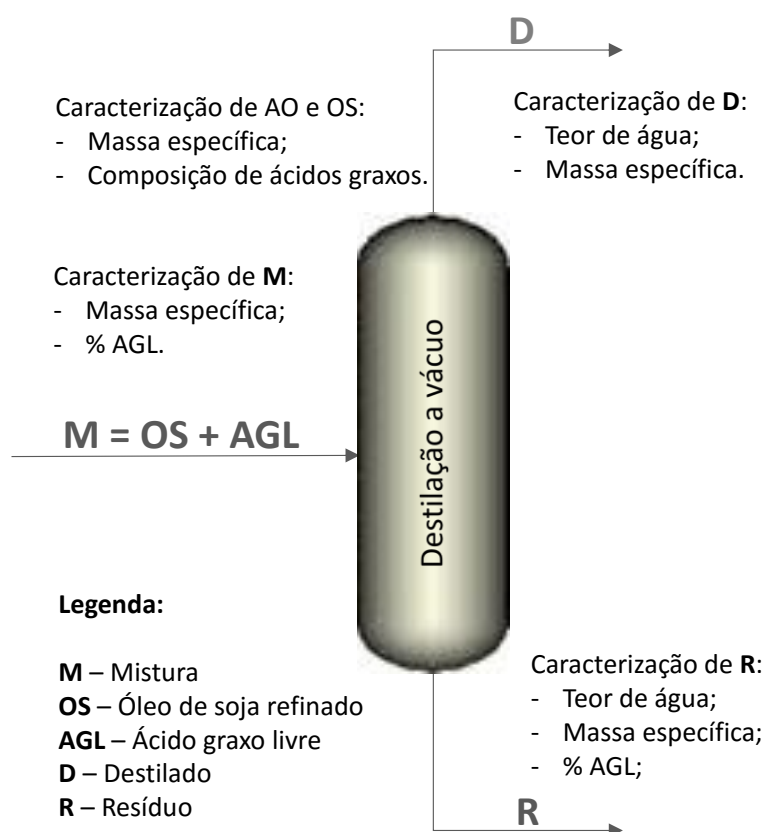


Figura 8 – Caracterização das amostras.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco – LAC/UFPE.

3.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

Foram preparadas 4 misturas em proporções diferentes em massa de óleo de soja refinado (OS) e ácido oleico p.a. (AO). Foi adotada a seguinte nomenclatura e proporção dessas misturas:

- M_A para a mistura de 95% de OS e 5% de AO em massa;
- M_B para a mistura de 90% de OS e 10% de AO em massa;
- M_C para a mistura de 85% de OS e 15% de AO em massa;
- M_D para a mistura de 80% de OS e 20% de AO em massa.

A escolha das concentrações das misturas para o estudo se baseou nos teores de ácidos graxos livres encontrados em óleos vegetais não alimentícios ou residuais citados na literatura (LEE; JUAN, TAUFIQ-YAP, 2015; KUMAR *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012; TIWARI; KUMAR, RAHEMAN; 2007; GHADGE; RAHEMAN, 2005).

Foram preparadas 2000 g de cada mistura com o auxílio de uma balança semi-analítica Mettler Toledo modelo PB 3002-S com precisão de 0,01 g e armazenadas posteriormente em frascos âmbar sob refrigeração ($10 \pm 0,1^\circ\text{C}$) até a realização das destilações. A massa da mistura para uma batelada do processo foi estimada conforme a Equação 13:

$$m_b = \rho \cdot V \quad (13)$$

sendo m_b a massa da mistura em g para uma batelada; ρ a massa específica a 60°C da mistura e V o volume de destilado de 200 mL que é a capacidade máxima da proveta coletora de destilado do equipamento.

3.2 DESTILAÇÃO A VÁCUO

O equipamento utilizado foi o destilador a vácuo automático Herzog modelo HDV 632 (Figura 9) que é aplicado para determinação das características de destilação de derivados de petróleo, frações de destilado, biodiesel, lubrificantes e outros materiais susceptíveis à decomposição térmica quando destilados a pressão atmosférica.

O equipamento permite a vaporização parcial ou total dos materiais, no máximo de temperatura do líquido de 400°C . Sua faixa operacional limite de pressão reduzida encontra-se entre 0,13 e 6,7 kPa (1 e 50 mmHg). O processo de destilação a vácuo foi realizado seguindo

as recomendações do método ASTM D1160 (2015). O método foi adaptado para o sistema em estudo, utilizando dados operacionais aplicados em processos de refino físico de óleos vegetais.

O emprego de métodos ASTM para destilações de óleos vegetais são raramente encontrados na literatura. Schwab *et al.* (1988) utilizou o método ASTM D86 (1982) para a destilação e decomposição térmica do óleo de soja para a formação de combustível diesel. As Figuras 9 e 10 são mostrados o destilador a vácuo automático e seus principais componentes, respectivamente.



Figura 9 – Destilador a vácuo automático.

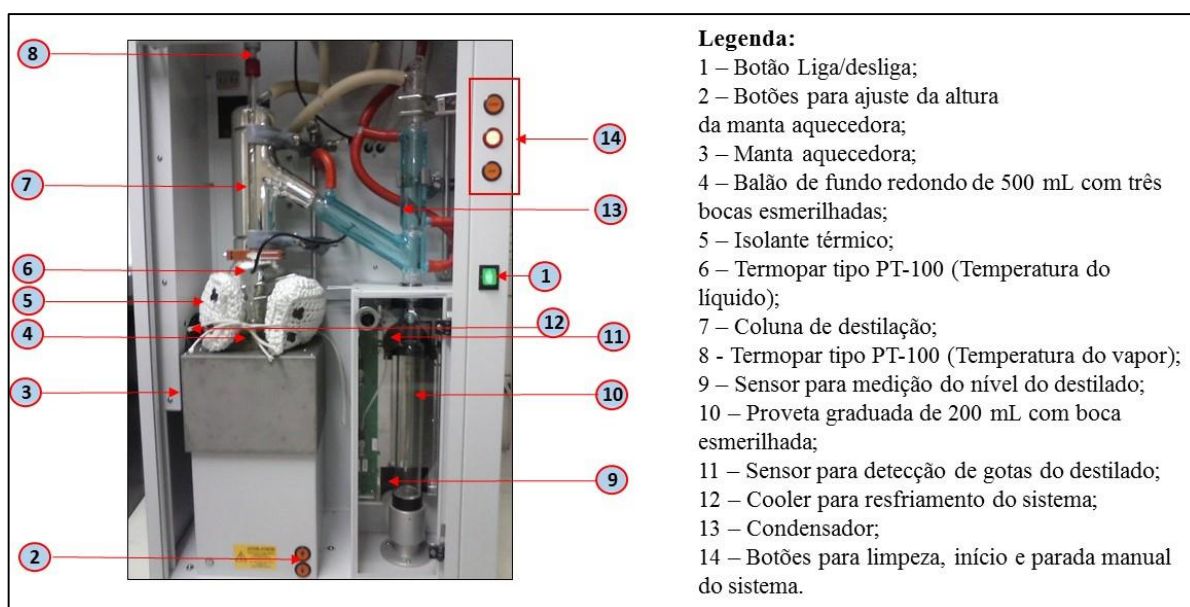


Figura 10 – Principais componentes do destilador a vácuo automático.

Para esse trabalho foram adotadas 4 condições operacionais diferentes de pressão reduzida: 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa (1, 3, 5 e 10 mmHg). Os demais parâmetros operacionais do processo tiveram os mesmos ajustes para todas as destilações, sendo eles:

- taxa de destilação em 7 mL/min;

- taxa de aquecimento em 11 K/min;
- temperatura do líquido de arrefecimento à 60°C no condensador;
- temperatura de aquecimento da câmara receptora de destilado em 60°C.

A parada do processo (*Stop Point* – SP) baseou-se na correlação entre a massa de alimentação dos ácidos graxos presentes na mistura e o percentual da fração de volume (%fv) do destilado. Os ensaios foram realizados em duplicata e seguiram o plano de amostragem, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Plano de amostragem para os ensaios de destilação.

Ref. Destilação	Ref. Mistura	Mistura - (%) em massa	Pressão (kPa)	Pressão (mmHg)	SP - %fv
Dest 01	M _A	95% OS+5% AO	0,13	1	4,5
Dest 02			0,40	3	
Dest 03			0,67	5	
Dest 04			1,33	10	
Dest 05	M _B	90% OS+10% AO	0,13	1	9,0
Dest 06			0,40	3	
Dest 07			0,67	5	
Dest 08			1,33	10	
Dest 09	M _C	85% OS+15% AO	0,13	1	14,0
Dest 10			0,40	3	
Dest 11			0,67	5	
Dest 12			1,33	10	
Dest 13	M _D	80% OS+20% AO	0,13	1	19,5
Dest 14			0,40	3	
Dest 15			0,67	5	
Dest 16			1,33	10	

Para a realização do ensaio de destilação a vácuo em batelada seguiu a seguinte sequência:

- (1) Foram colocadas esferas de vidro dentro do balão de fundo redondo (Figura 11) e foi utilizada graxa de silicone nas 3 bocas esmerilhadas;
- (2) Foi pesado na balança semi-analítica o conjunto: balão, esferas de vidro, tampa de vidro, os filmes de graxa de silicone e a massa da mistura inicial;

- (3) O balão com a amostra foi colocado sobre a manta aquecedora e conectado à coluna de destilação através da boca esmerilhada central. Foi colocada uma pinça de metal para assegurar essa conexão;
- (4) Foi colocado um termopar tipo PT-100 na outra boca esmerilhada da extremidade do balão, em seguida o balão foi envolvido com um isolante térmico de amianto (Figura 11);



(a)

(b)

(c)

Figura 11 – O balão com a mistura (a), o termopar tipo PT-100 (b) e o balão conectado à coluna de destilação envolvido com isolante térmico (c).

- (5) Posteriormente, o conta-gotas de metal foi encaixado na proveta receptora do destilado e colocada graxa de silicone na boca esmerilhada;
- (6) A proveta foi conectada ao condensador. A Figura 12 é mostrado o sistema pronto para início da destilação;



(a)

(b)

(c)

Figura 12 – A proveta com o conta-gotas (a), conectada ao condensador (b) e o sistema de destilação montado (c).

- (7) Foi ligada a capela para exaustão dos gases tóxicos formados durante a destilação e a porta de acrílico do gabinete protetor foi fechada;
- (8) As condições operacionais foram ajustadas no painel de controle do programa e foi iniciado o processo de destilação;
- (9) Ao término do processo, os produtos obtidos da destilação, o resíduo (R) e o destilado (D), foram armazenados em frascos âmbar e refrigerados à $10 \pm 0,1^\circ\text{C}$ até a realização dos ensaios de caracterização.

Durante a destilação são mostrados no painel de controle o ponto de ebulição inicial (PEI) em $^\circ\text{C}$, percentual da fração de volume do destilado (% fv), temperatura de ebulição a pressão reduzida em $^\circ\text{C}$ (TEPR) e pressão reduzida (P_r) em mmHg. Os dados permitem a construção das curvas de destilação para as diferentes misturas de óleo de soja e ácido oleico p.a. A limpeza do equipamento foi realizada antes de cada ensaio com a destilação em pressão atmosférica de 80 mL de Tolueno p.a. (Dinâmica, pureza $\geq 99,5$), para a eliminação de resquícios de amostras impregnadas nas paredes internas dos componentes. A checagem do equipamento foi realizada com a destilação de n-hexadecano p.a. (*Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,0$) sob pressão reduzida de 0,13 kPa (1 mmHg). A média da temperatura de vapor obtida entre a faixa de 10% e 90% de fração destilada do n-hexadecano deve estar dentro da faixa de temperatura de vapor de 104,3 a 107,6 $^\circ\text{C}$, de acordo com a norma ASTM D1160 (2015).

3.3 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica das amostras foi determinada utilizando o densímetro digital Anton Paar DMA 4500 (precisão de 0,00001 g/cm³) que atende às normas ASTM D 4052 (2015). A amostra líquida é introduzida, com o auxílio de uma seringa, em um tubo vibratório em formato de U. A mudança da frequência de oscilação causada pela presença da massa da amostra injetada em combinação com dados de calibração, determina a massa específica (ρ) em g/cm³ na temperatura pré-estabelecida.

3.4 TEOR DE ÁGUA

O teor de água das amostras foi determinado pelo método *Karl Fischer* coulométrico, conforme a norma ASTM D6304 (2007). O equipamento utilizado foi o titulador coulométrico *Karl Fischer* 831 Metrohm que permite analisar amostras com baixo teor de água. Com o auxílio de uma seringa a amostra é introduzida no vaso do equipamento que contém a solução

anódica Hydranal Coulomat A (*Sigma Aldrich*) e solução catódica Hydranal Coulomat CG (*Sigma Aldrich*) com o sistema sob agitação suave. O iodo é gerado pela eletrólise que reage com a umidade do reagente e do próprio ambiente interno do vaso, para que apenas a água da amostra seja considerada. A titulação é encerrada quando toda água presente reagir e o excesso de iodo detectado pelo eletrodo detector. A quantidade de água é proporcional a corrente integrada total na geração do iodo.

3.5 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM ÁCIDO OLEICO

A metodologia que foi empregada na determinação dos ácidos graxos livres das misturas e resíduos, baseia-se no método *American Oil Chemists' Society* – AOCS Ca 5a-40 da (1997). O método determina o percentual de ácidos graxos livres expressos em ácido oleico presentes na amostra. Para a realização da análise foi pesada 0,5 a 12,0 g da amostra no erlenmeyer de 250mL, com o auxílio de uma balança analítica Sartorius, modelo BL 210S, com precisão de 0,0001g. Foi adicionado 50 mL de álcool etílico p.a. (Dinâmica, pureza $\geq 95\%$) neutralizado, e 0,5 mL da Solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico p.a. (Dinâmica, pureza $\geq 95\%$). As amostras foram aquecidas até o início da ebulição e tituladas ainda quentes com uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH, Dinâmica, pureza $\geq 97\%$) a 0,1 mol/L, agitando vigorosamente até o aparecimento da primeira coloração rósea persistente durante 30 segundos. A Equação 14 mostra o cálculo do percentual de ácidos graxos livres (%AGL) como oleico, ou seja, g de ácido oleico por 100g da amostra.

$$\%AGL = \frac{S \cdot M \cdot 28,2}{W} \quad (14)$$

sendo S o volume gasto de NaOH a 0,1 mol/L na titulação da amostra em mL, M a concentração da solução de NaOH em mol/L e W a massa da amostra em g.

3.6 CROMATOGRAFIA GASOSA

3.6.1 Derivatização das Amostras

A metodologia de derivatização das amostras utilizada, baseia-se no método de Hartman e Lago (1973) pela esterificação via catálise ácida. Foi preparado o reagente de esterificação

que é a mistura de: 2 g de cloreto de amônio p.a. (Vetec, pureza $\geq 99,5$), 60 mL de metanol p.a. (*Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,8\%$) e 3 mL de ácido sulfúrico p.a. (Merck, pureza de 95,0 a 97,0%) concentrado sob refluxo de 15 minutos. Foi pesado aproximadamente 0,5 g da amostra e adicionado 5 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5 M (Dinâmica, pureza $\geq 97,0\%$) em metanol p.a. (*Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,8\%$) e transferido para um balão para refluxo durante 5 minutos. Foi adicionado à solução ainda quente, 15 mL do reagente de esterificação e deixada em refluxo por mais 3 minutos. Após resfriamento, foi transferida a mistura para um funil de separação para a adição de 5 mL de n-heptano p.a. (*Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,0\%$) e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio (Qhemis, $\geq 99,0\%$). Foi vedado o funil e agitado vigorosamente por alguns segundos e deixado em repouso para a separação completa das duas fases. Foi descartada a fase inferior e efetuada novamente a lavagem com outra porção de 10 mL de água saturada com cloreto de sódio. Foi desprezada novamente a fase inferior e a fase superior contendo a mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos foi adicionado sulfato de sódio anidro p.a. (Dinâmica, pureza $\geq 99,0\%$) para a remoção de resquícios de umidade. Foi transferida a amostra para um frasco âmbar e realizada a análise cromatográfica. As amostras não analisadas de imediato foram conservadas sob refrigeração de $(10 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

3.6.2 Composição de Ácidos Graxos

A composição de ácidos graxos das amostras derivatizadas (item 3.6.1) foi determinada por cromatografia gasosa (CG) seguindo as recomendações da norma europeia (European Standard – EN) BS EN 14103 (2011). As análises foram realizadas em duplicata. Foi utilizado o cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo 17A. Possui injetor tipo *Split/splitless* e está acoplado a um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* – FID). A coluna capilar cromatográfica aplicada foi a DB-5 (5%-phenyl-methylpolysiloxane, Agilent) com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 0,10 μm . As condições operacionais do cromatógrafo a gás adotadas na análise estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições operacionais do cromatógrafo a gás.

Parâmetro	Especificação
Vazão na coluna	4,11 mL/min
Velocidade linear	71,2 cm/s
Temperatura do detector	300°C
Temperatura do injetor	280°C
Volume injetado da amostra	1 μL
Gás de arraste	Hidrogênio

A programação de temperatura (rampa) aplicada à coluna foi iniciada à 80°C durante 2 min, sendo a temperatura de equilíbrio de 3 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada até atingir 280°C à taxa de 15°C/min durante 5 min, sendo elevada novamente a temperatura até 300°C à taxa de 5°C/min durante 7 min, permanecendo nessa temperatura durante 40 min para o condicionamento da coluna.

A validação do método foi realizada utilizando como material de referência certificado (MRC) o padrão de éster metílico de ácido graxo (*Fatty Acid Methyl Ester – FAME*) FAME MIX C8 – C24 (*Sigma Aldrich*). Foi utilizado como padrão interno o éster metílico de ácido nonadecanóico (FAME C19, *Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,5\%$). Foi dissolvido em 5 mL de n-heptano p.a (*Sigma Aldrich*, pureza $\geq 99,0\%$) 70,40 mg de FAME C19, ou seja, uma concentração de 14,08 mg/mL.

Para a análise cromatográfica foi colocado 1 mL da amostra derivatizada em um vial de 1,5 mL e foi acrescentado 40 μ L da solução do padrão interno. A partir do pico formado do padrão interno, tem-se o fator de correção (f_c), conforme a Equação 15.

$$f_c = \frac{C_{PI}}{A_{PI}} \quad (15)$$

sendo C_{PI} a concentração conhecida do padrão interno em mg/mL e A_{PI} a área do pico formado na análise de cromatografia gasosa do padrão interno. Foi calculado o f_c para cada análise realizada. A concentração dos ácidos graxos foi determinado, de acordo com a Equação 16.

$$C_{AG} = f_c \cdot A_{AG} \quad (16)$$

sendo A_{AG} a área do pico formado do ácido graxo.

3.7 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

A modelagem e simulação do processo de separação no software *Aspen Plus V8.8* seguiram as seguintes etapas: definição dos componentes, estimativa das propriedades termofísicas e simulação do processo de destilação a vácuo.

3.7.1 Definição dos componentes

As misturas foram caracterizadas quanto ao %AGL (item 3.5) para correção da composição (%) em massa de AGL e TAG. Os resultados da composição de ácidos graxos obtidos pela análise em cromatografia gasosa (item 3.6) do ácido oleico p.a e do óleo de soja foi de suma importância para a escolha dos componentes modelo para representação das misturas na simulação do processo.

A composição de ácidos graxos no OS foi utilizada para a estimativa da fração em mol dos TAGs presentes, aplicando o modelo de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). Posteriormente, foi determinada a massa molar média ($MM_{média}$) do OS, a partir da média ponderada da massa molar (MM) dos TAGs estimados. Os critérios adotados para a escolha de um representante TAG foram o constituinte presente em maiores proporções, com a massa molar (MM) mais próxima da MM média do óleo. O reagente ácido oleico p.a. foi caracterizado quanto a composição de ácidos graxos em cromatografia gasosa, considerando-o como uma mistura destes componentes. Obviamente, o ácido graxo representante dessa mistura reagente foi o próprio oleico.

3.7.2 Estimativa das propriedades termofísicas

As propriedades termofísicas estimadas dos componentes estudados foram utilizadas para a simulação no *software* adotado do processo de destilação a vácuo. A pressão de vapor (P^{vap}) dos AGLs foram obtidos do banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2016) e do *software* através da aplicação de equações específicas.

A capacidade calorífica (C_p^l), o volume molar (V^l) e a viscosidade do óleo de soja (OS) foram estimados com base na abordagem de *Constituent Fragments* (CF) segundo Zong, Ramanathan e Chen (2010a); e *Extended Constituent Fragments* (ECF) proposta por Cruz-Forero, González-Ruiz e López-Giraldo (2012). Os últimos autores citados compararam dados experimentais com dados termofísicos estimados pelo *software Hysys* e pelos métodos CF e ECF, abordados para o óleo de soja.

3.7.2.1 Pressão de vapor

As pressões de vapor dos ácidos graxos oleico (O), palmítico (P) e esteárico (S) foram calculadas pela equação de Antoine (Equação 17) utilizando os coeficientes (A, B e C) extraídos do banco de dados do NIST (2016).

$$\log P^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (17)$$

sendo P^{vap} a pressão de vapor em bar e T a temperatura em K. Para o ácido linoleico (L) os coeficientes foram extraídos do banco de dados do software Aspen Plus V8.8, sendo aplicada a equação de Antoine estendida para o cálculo da pressão de vapor, conforme a Equação 18.

$$\ln P^{\text{vap}} = A + \frac{B}{T + C} + DT + E \ln T + FT^G \quad (18)$$

sendo P^{vap} a pressão de vapor em bar e T a temperatura em K. Devido à complexidade da composição de TAG no óleo de soja (OS) e a dificuldade para a obtenção dos coeficientes da P^{vap} , foi escolhido de acordo com os critérios estabelecidos no item 3.7.1, um representante para o óleo deste grupamento para a determinação da pressão de vapor. Desta forma, os coeficientes da equação de Antoine estendida para o TAG modelo foram estimados pelo método de Riedel (*Aspen Plus V8.8*). O método de Riedel requer informações como ponto de ebulição normal, temperatura crítica e pressão crítica do componente puro. Esses dados foram extraídos do trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011). Além disso, foram utilizados dados experimentais de pressão de vapor do óleo de soja, conforme Perry, Weber e Daubert (1949) e da Triestearina (SSS) de Goodrum e Geller (2002), aumentando a acurácia dos resultados na regressão.

3.7.2.2 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica do óleo de soja foi predita com base na abordagem *Extended Constituent Fragments* (ECF) proposta por Cruz-Forero, González-Ruiz e López-Giraldo (2012), onde compararam dados experimentais com dados estimados pelos métodos: *Hysys*, CF e ECF. A Equação 19 mostra o cálculo da capacidade calorífica líquida dos TAG adotada pelo método.

$$C_p^l = \sum_A N_{\text{frag},A} C_{p,A}^l(T) \quad (19)$$

sendo $C_{p,A}^l$ a contribuição da capacidade calorífica do líquido do fragmento A no componente em J/kmol K, e $N_{\text{frag},A}$ é o número de fragmentos A existente no componente. A $C_{p,A}^l$ é determinada usando a Equação 20.

$$C_{p,A}^l = A_{1,A} + A_{2,A}T \quad (20)$$

sendo $A_{1,A}$ e $A_{2,A}$ parâmetros de correlação do fragmento A.

3.7.2.3 Volume molar e viscosidade do líquido

O volume molar do líquido e a viscosidade do líquido foram estimados de acordo com o método *Constituent Fragments* (CF) proposto por Zong, Ramanathan e Chen (2010a). A Equação 21 mostra o cálculo do volume molar líquido do TAG utilizado no método.

$$V^l = \sum_A N_{\text{frag},A} V_A^l(T) \quad (21)$$

sendo V_A^l a contribuição do volume molar do líquido do fragmento A no componente em m^3/kmol e $N_{\text{frag},A}$ é o número de fragmentos A existente no componente. Segundo Van Krevelen (1990), o volume molar líquido possui dependência com a temperatura, conforme a Equação 22.

$$V_A^l = \frac{1 + B_{2,A}T}{B_{1,A}} \quad (22)$$

sendo $B_{1,A}$ e $B_{2,A}$ parâmetros de correlação do fragmento A. A Equação 23 mostra o cálculo da viscosidade do líquido dos TAG utilizado no método.

$$\ln \eta^l = \sum_A N_{\text{frag},A} \ln \eta_A^l(T) \quad (23)$$

sendo η_A^l a contribuição da viscosidade do líquido do fragmento A em Pa s, e $N_{\text{frag},A}$ é o número de fragmentos A existente no componente. A Equação 24, segundo Reid, Prausnitz e Poling (1987), é utilizada para representar a η_A^l em função da temperatura.

$$\ln \eta_A^l = C_{1,A} + \frac{C_{2,A}}{T} + C_{3,A} \ln T \quad (24)$$

sendo $C_{1,A}$, $C_{2,A}$ e $C_{3,A}$ parâmetros de correlação do fragmento A da temperatura para a viscosidade.

3.7.3 Simulação do processo de destilação a vácuo

O modelo termodinâmico *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) foi utilizado para a simulação do processo. As destilações ASTM foram modeladas como uma sequência de tanques *flash* não adiabáticos (LANZER; MEIEN; YAMAMOTO, 2005). Cada tanque *flash* representou uma fração de volume destilada de 0,5% e sua correspondente temperatura de ebulição, sob pressão reduzida constante, conforme o ensaio ASTM D1160 (2015). A quantidade total de tanques *flash* é definida quando o somatório dos destilados atinge o %fv máxima pré-estabelecida para cada mistura, conforme mostra a Tabela 6. Desta forma, para as misturas A (M_A), B (M_B), C (M_C) e D (M_D) foram utilizados 9, 18, 28 e 39 tanques *flash* em série, respectivamente. Na Figura 13 é apresentado o fluxograma do processo de destilação a vácuo reduzido simulado no *Aspen*.

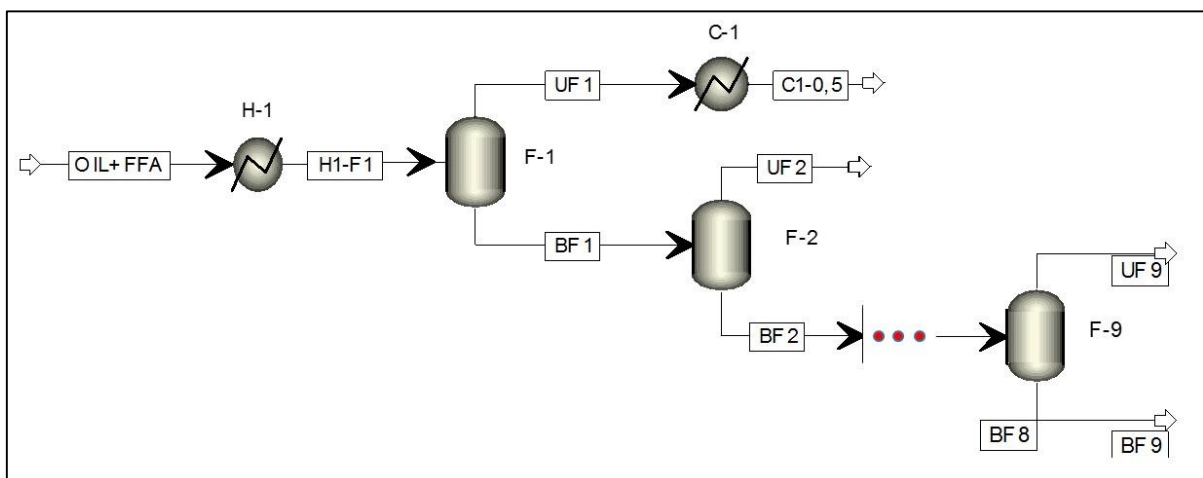


Figura 13 – Fluxograma do processo de destilação a vácuo simulado no *Aspen*.

A corrente de alimentação óleo+ácido graxo livre (*OIL+Free Fatty Acid* - FFA) com vazão volumétrica de 1000 L/min passa por um trocador de calor (H-1), saindo a corrente (H1-F1) aquecida até o ponto de bolha sob pressão reduzida, seguindo para o primeiro tanque *flash* (F-1). A separação é estabelecida, gerando duas correntes, topo (UF 1) e base (BF 1). A corrente de topo (UF 1) passa pelo condensador, sendo resfriado a 60°C, resultando em uma vazão volumétrica padrão de destilado de 5 L/min, ou seja, equivalente a 0,5% fv referente a vazão de alimentação. Os tanques *flash* posteriores não foram adicionados condensadores, pois foi utilizada uma função de volume padrão (Stdvol) presente no *Aspen* para a obtenção da vazão volumétrica constante do destilado, ou seja, independente da variação de temperatura no processo. Os valores de vazão volumétrica obtidos foram semelhantes quando comparadas as correntes com condensador e utilizando a função Stdvol.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

As amostras foram caracterizadas quanto à massa específica, ao teor de água, ao teor de ácidos graxos livres (%AGL), e à composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa. Foram destiladas misturas de óleo de soja refinado e ácido oleico p.a. em diferentes proporções em massa. A referência adotada para cada amostra destilada representa uma combinação entre as proporções das misturas e a pressão reduzida trabalhada, conforme plano de amostragem apresentada na Tabela 6. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.1.1 Massa específica

A massa específica a 20°C do OS (Tabela 8) foi de 0,91950 g/cm³, estando dentro da faixa estabelecida de 0,91735 a 0,92035 g/cm³, na resolução RDC nº 482 da ANVISA (1999) para óleo de soja refinado. A massa específica a 20°C encontrada para o ácido oleico p.a. (Tabela 8) de 0,89216 g/cm³ está de acordo com o valor especificado de 0,89 g/cm³ na ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ). As massas específicas a 60°C das misturas apresentadas na Tabela 8, foram utilizadas para o cálculo da massa total em gramas referente a cada batelada realizada no processo, conforme a Equação 13.

Tabela 8 – Massa específica ρ nas temperaturas de 20°C e 60°C das misturas, OS e AO.

Referência das amostras	ρ (g/cm ³) 20°C	ρ (g/cm ³) 60°C
OS	0,9195	0,8922
AO	0,8922	0,8699
M _A	0,9185	0,8915
M _B	0,9171	0,8900
M _C	0,9156	0,8885
M _D	0,9142	0,8870

Os resultados obtidos da massa específica a 20°C dos resíduos (Figura 14) são característicos de óleo de soja refinado, estando dentro dos limites inferior e superior especificados (LIE e LSE) na resolução RDC nº 482 da ANVISA (1999), com exceção da amostra Dest 04 – R que ficou acima do LSE com valor de 0,92062 g/cm³.

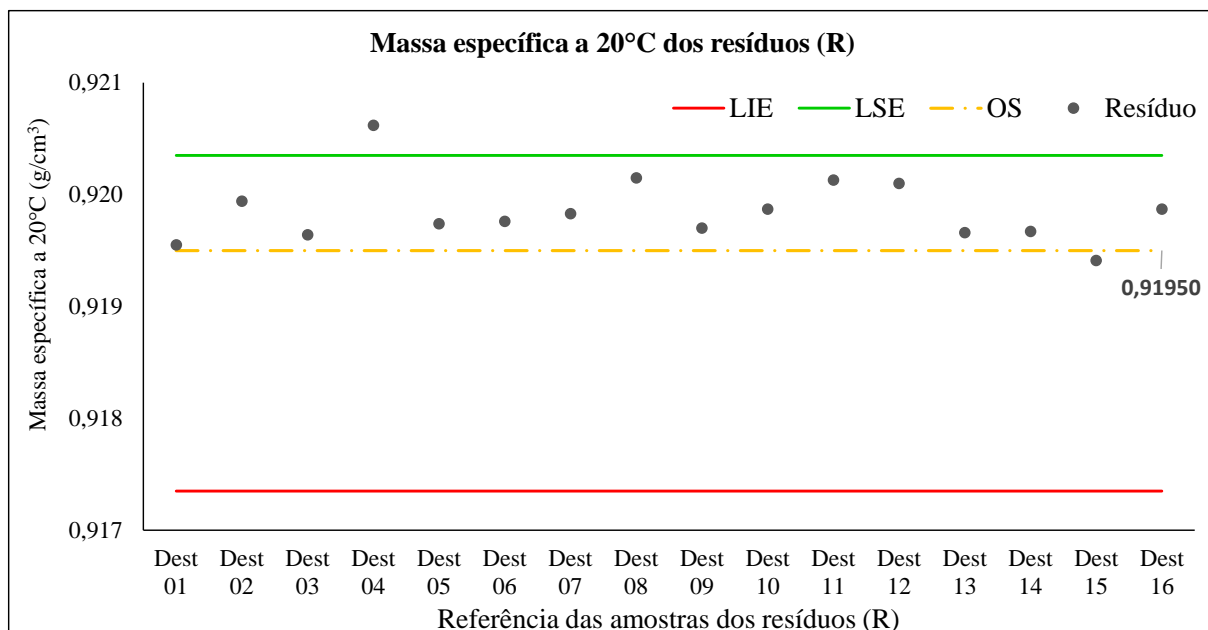


Figura 14 – Massa específica a 20°C dos resíduos obtidos após as destilações.

Na Figura 15 é mostrada a massa específica a 20°C dos destilados que tiveram valores próximos a massa específica do AO p.a., indicando a separação efetiva desse componente.

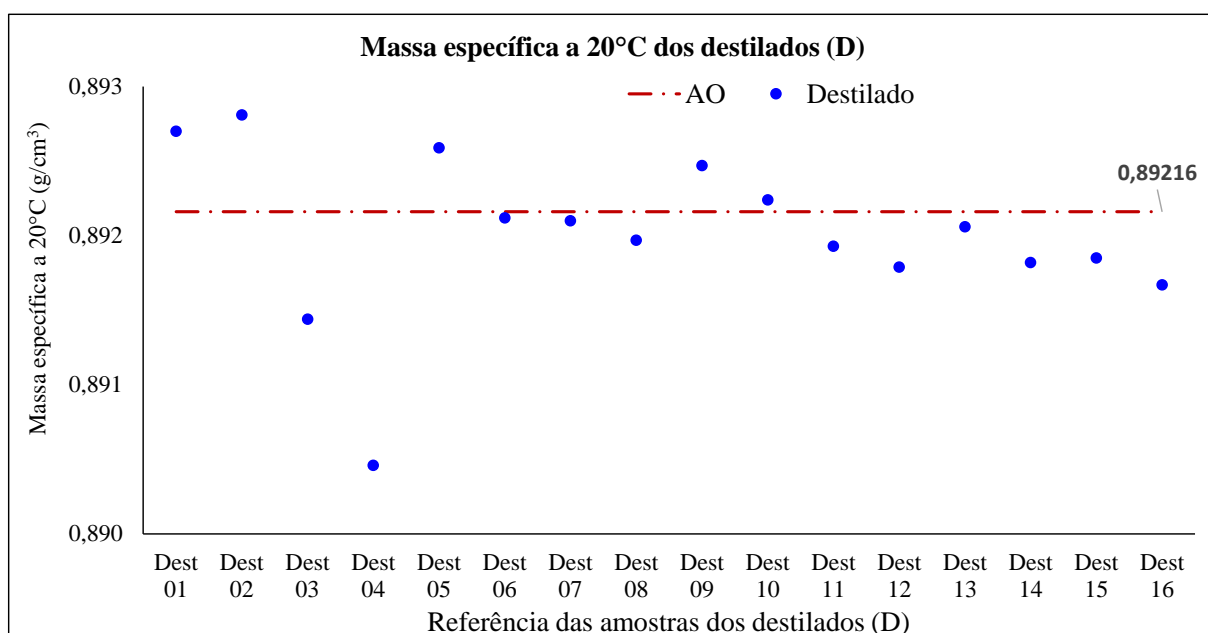


Figura 15 – Massa específica a 20°C dos destilados obtidos após as destilações.

4.1.2 Teor de água

Os valores referentes à quantidade de água dos resíduos mostrados na Tabela 9 ficaram entre 12 e 137 ppm (0,001 e 0,014 %), estando os dados em conformidade com o valor limite recomendável por Atadashi *et al.* (2012), menor que 0,06%, para a aplicação adequada da

reação de transesterificação em meio alcalino. Além disso, os resultados indicam a eficiência no processo de desumidificação das amostras durante a destilação.

Tabela 9 – Teor de água dos resíduos do processo de separação.

Referência das amostras	Água (ppm)		Teor de água (%)	
	A1	A2	\bar{X}	\bar{X}
Dest 01 – R	41,92	39,12	40,52	0,004
Dest 02 – R	37,51	39,57	38,54	0,004
Dest 03 – R	64,53	66,50	65,51	0,007
Dest 04 – R	45,21	43,10	44,15	0,004
Dest 05 – R	66,54	64,80	65,67	0,007
Dest 06 – R	120,41	119,38	119,90	0,012
Dest 07 – R	49,27	48,86	49,06	0,005
Dest 08 – R	128,81	145,84	137,32	0,014
Dest 09 – R	31,05	38,93	34,99	0,003
Dest 10 – R	11,99	12,39	12,19	0,001
Dest 11 – R	53,61	55,08	54,34	0,005
Dest 12 – R	36,54	32,52	34,53	0,003
Dest 13 – R	66,54	64,80	65,67	0,007
Dest 14 – R	73,06	72,31	72,68	0,007
Dest 15 – R	109,43	103,43	106,43	0,011
Dest 16 – R	96,89	94,17	95,53	0,010

Park *et al.* (2010) observaram que a presença de água até 5% não prejudicou a reação de esterificação utilizando um catalisador ácido (ácido sulfúrico). Os resultados do teor de água (Tabela 10) encontrados nos destilados do pré-tratamento ficaram entre 237 e 593 ppm (0,024 e 0,059 %), valores estes menores que o teor de água recomendado de 5% citado pelos autores.

Tabela 10 – Teor de água dos destilados do processo de separação.

Referência das amostras	Água (ppm)			Teor de água (%)
	A1	A2	\bar{X}	\bar{X}
Dest 01 – D	439,62	435,76	437,69	0,044
Dest 02 – D	294,24	298,63	296,43	0,030
Dest 03 – D	362,86	356,74	359,80	0,036
Dest 04 – D	285,67	288,77	287,22	0,029
Dest 05 – D	567,42	560,95	564,19	0,056
Dest 06 – D	594,54	591,39	592,96	0,059
Dest 07 – D	521,23	522,99	522,11	0,052
Dest 08 – D	477,07	475,43	476,25	0,048
Dest 09 – D	425,42	421,15	423,28	0,042
Dest 10 – D	404,79	407,89	406,34	0,041
Dest 11 – D	391,54	394,79	393,16	0,039
Dest 12 – D	439,08	434,83	436,95	0,044
Dest 13 – D	357,86	351,54	354,70	0,035
Dest 14 – D	238,58	234,88	236,73	0,024
Dest 15 – D	282,98	284,67	283,82	0,028
Dest 16 – D	323,43	324,37	323,90	0,032

4.1.3 Ácidos graxos livres

As Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam o % de AGL das amostras residuais nas destilações das misturas, em diferentes pressões reduzidas, respectivamente. Os resultados do teor de AGL dos resíduos (Figura 16) para a mistura M_A (5,52% de AGL) destilada parcialmente até a obtenção de 4,5% da fração de volume (fv) de destilado sob diferentes condições de pressão reduzida (0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa) ficou entre 0,4% e 0,9%, indicando uma desacidificação efetiva das amostras, conforme Gnanaprakasam *et al.* (2013) que recomendam a utilização de matérias-primas com percentual de AGL menor que 3% para a aplicação adequada da reação de transesterificação em meio alcalino homogêneo.

Foi verificado uma diminuição na remoção de AGL com o aumento da pressão do sistema. O resíduo da mistura M_A sob pressão a vácuo de 0,13 kPa (1 mmHg) apresentou o menor teor de AGL de 0,47%, indicando maior remoção desse componente em comparação aos outros processos.

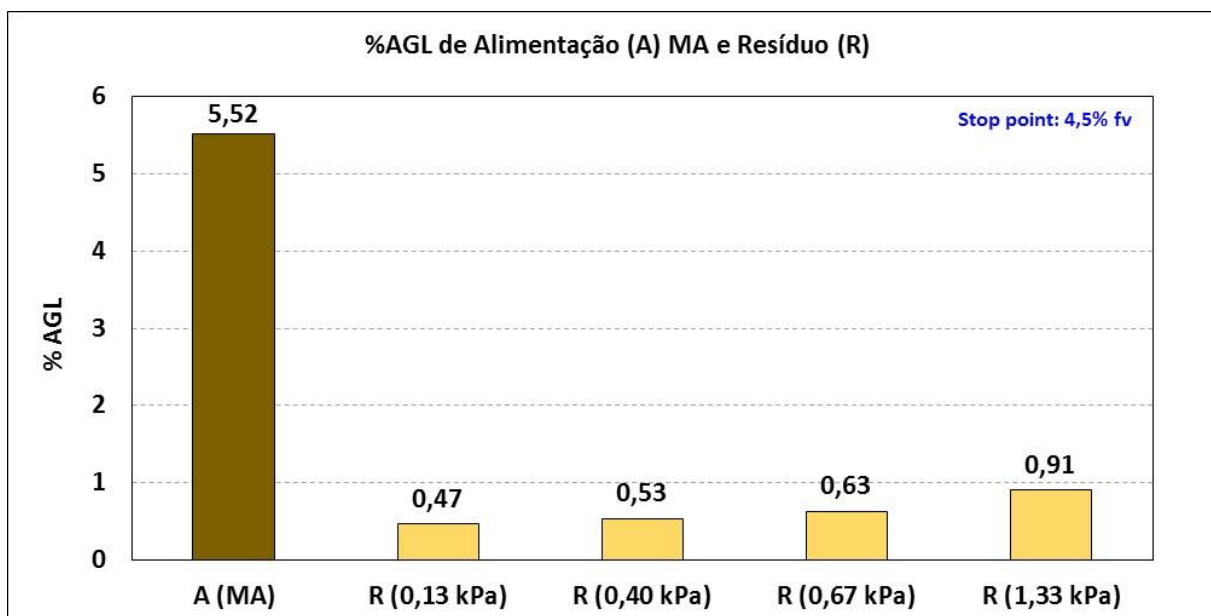


Figura 16 – % AGL da mistura A (M_A) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.

Os resultados do teor de AGL dos resíduos (Figura 17) para a mistura M_B (10,55% de AGL) destilada parcialmente até a obtenção de 9,0% da fração de volume (fv) de destilado sob diferentes condições de pressão reduzida (0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa) ficou entre 0,5% e 1,0%, indicando uma desacidificação efetiva, sendo adequados para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação. Foi observado que mesmo a mistura M_B apresentou maior acidez que a mistura M_A houveram praticamente em ambas a mesma faixa do teor de AGL em seus resíduos.

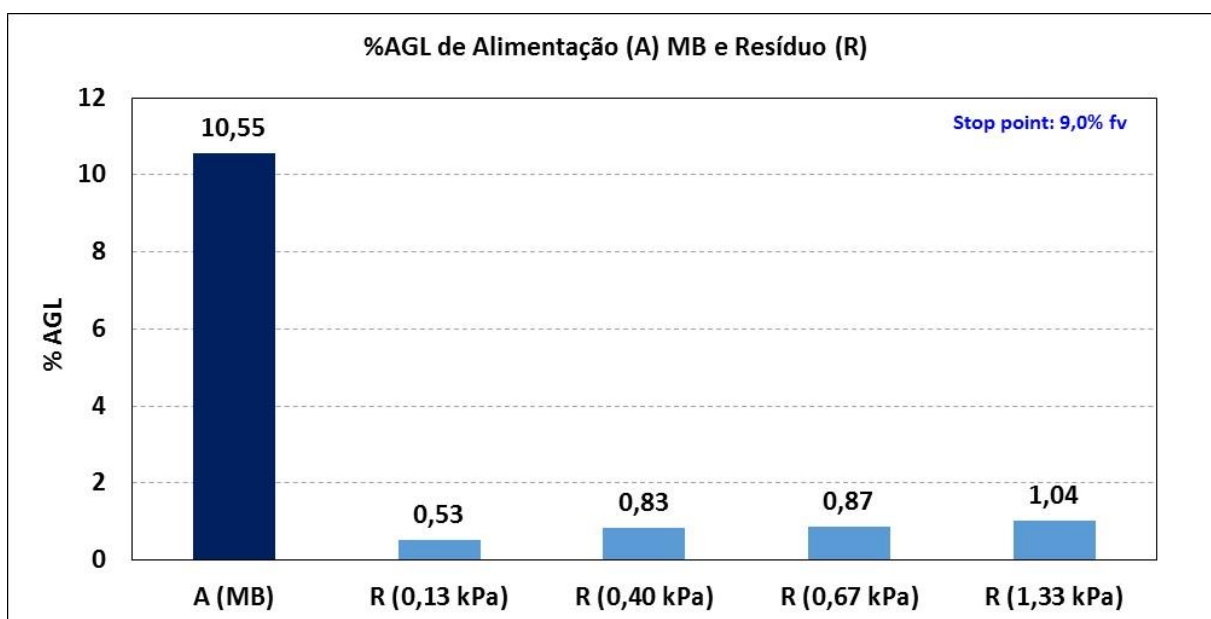


Figura 17 – % AGL da mistura B (M_B) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.

Os resultados do teor de AGL dos resíduos (Figura 18) para a mistura M_C (15,55% de AGL) destilada parcialmente até a obtenção de 14,0% da fração de volume (fv) de destilado sob diferentes condições de pressão reduzida (0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa) ficou entre 0,5% e 1,0%, valores esses abaixo do teor de AGL de 3% recomendado por Gnanaprakasam *et al.* (2013). O aumento da acidez para 15,55% referente a mistura M_C novamente não influenciou na efetividade do processo de desacidificação por destilação a vácuo.

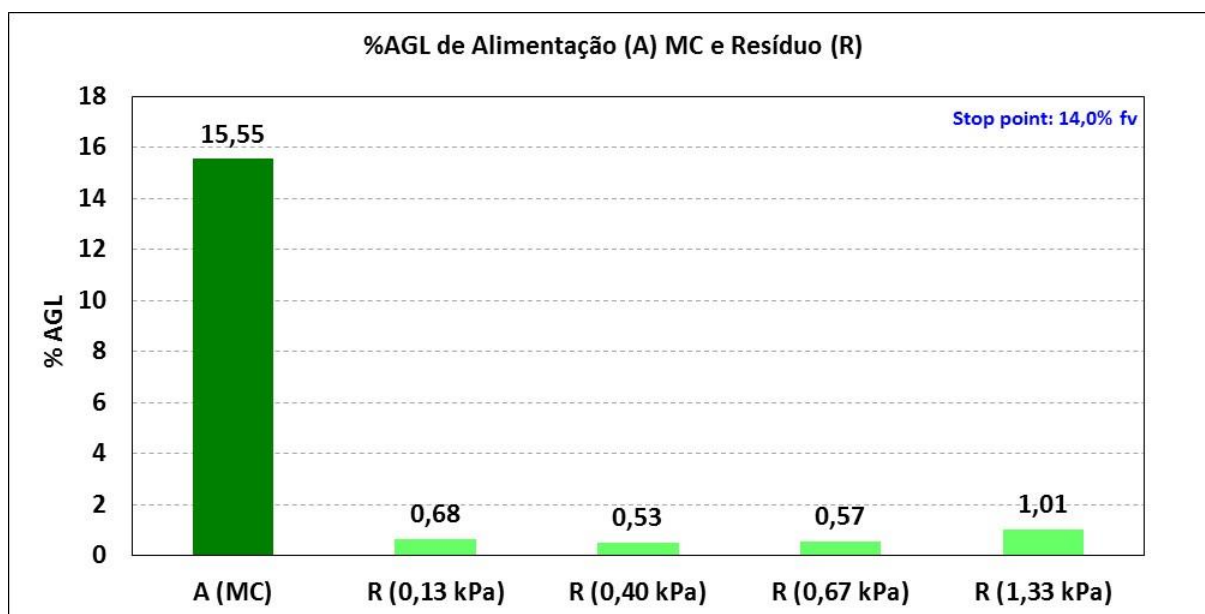


Figura 18 – % AGL da mistura C (M_C) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.

Os resultados do teor de AGL dos resíduos (Figura 19) para a mistura M_D (21,21% de AGL) destilada parcialmente até a obtenção de 19,5% da fração de volume (fv) de destilado sob diferentes condições de pressão reduzida (0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa) ficou entre 0,9% e 1,2%. Foi observado que a faixa do teor de AGL dos resíduos foi um pouco maior em relação as encontradas para os resíduos das misturas M_A , M_B e M_C .

Foi observado que o processo de desacidificação foi eficiente para as diferentes misturas (M_A , M_B , M_C e M_D) e sob diferentes condições de pressão reduzida (0,13, 0,40, 0,67 e 1,33 kPa), estando as mesmas adequadas como matéria-prima para a produção de biodiesel via processos convencionais.

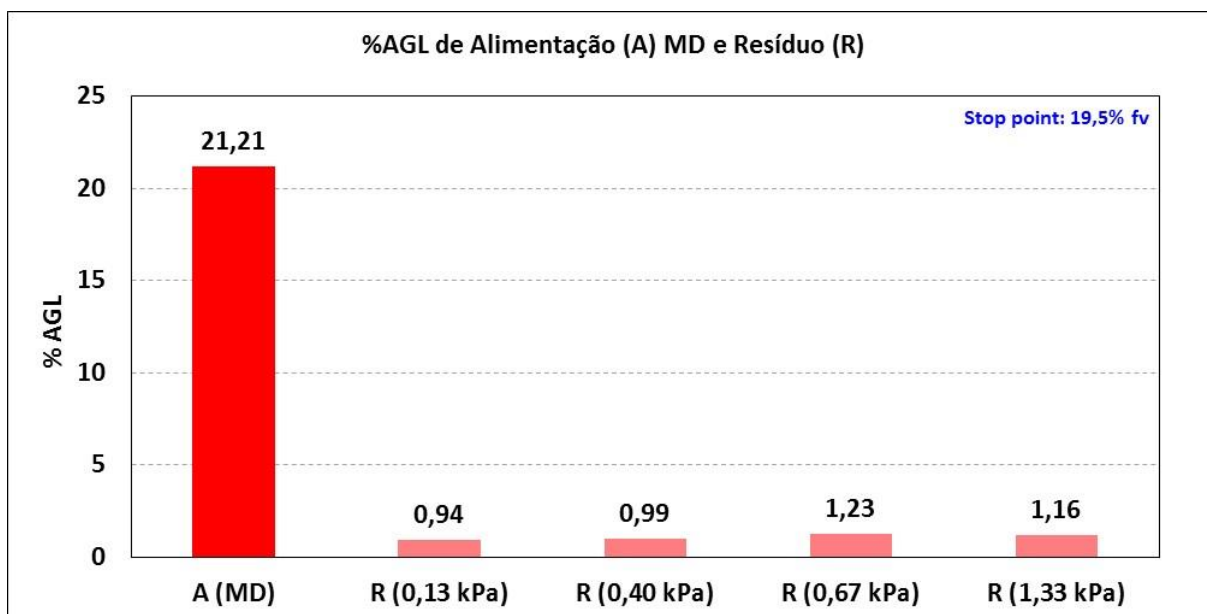


Figura 19 – % AGL da mistura D (M_D) e de seus respectivos resíduos obtidos após destilação sob diferentes pressões reduzidas.

4.1.4 Composição de Ácidos Graxos

Na Tabela 11 é apresentada a composição dos ácidos graxos (% m/m) do OS e do AO. Foram considerados os componentes que apresentaram uma composição acima de 1% (m/m) na análise de cromatografia gasosa.

Tabela 11 – Composição de ácidos graxos (% m/m) do OS e do AO.

Ref. das amostras	Composição de AG (% m/m) - Cn:I			
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
OS	12,51	4,16	27,07	56,27
AO	5,87	1,60	85,40	7,12

Segundo a resolução RDC nº 482 da ANVISA (1999) o % (m/m) de ácidos graxos especificado para OS refinados é: C<14 (<0,1%), C14:0 (<0,5%), C16:0 (7,0 – 14%), C16:1 (<0,5%), C18:0 (1,4 – 5,5%), C18:1 (19,0 – 30,0%), C18:2 (44,0 – 62,0%), C18:3 (4,0 – 11,0%), C20:0 (<1,0%), C20:1 (<1,0%), C22:0 (<0,5%). A composição de ácidos graxos para o óleo de soja refinado apresentado na Tabela 11 está de acordo com essa resolução, exceto para o ácido linolênico (C18:3) que não foi detectado na análise. O reagente ácido oleico p.a. apresentou aproximadamente 85% (m/m) de ácido oleico, sendo considerado no estudo como uma mistura de ácidos graxos.

4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

4.2.1 Definição dos componentes

A escolha adequada dos componentes modelo propicia uma representação mais eficaz do sistema em estudo na etapa de modelagem e simulação. Foram considerados dois pseudocomponentes AGL e TAG, com composições em diferentes proporções em massa, e sob diferentes condições de pressões subatmosféricas. As composições utilizadas foram definidas a partir da análise do % AGL das misturas no item 4.1.3, sendo apresentadas na Tabela 12. O % TAG (m/m) foi obtido pela diferença do % AGL, desconsiderando a presença de outros componentes.

Tabela 12 – Composição percentual em massa (% m/m) de AGL e TAG das misturas.

Mistura	A	B	C	D
% AGL (m/m)	5,52	10,55	15,55	21,21
% TAG (m/m)	94,48	89,45	84,45	78,79

O componente representante dos ácidos graxos foi o próprio ácido oleico (85,4% m/m) presente em maior proporção no reagente p.a. utilizado no preparo das misturas. Para a escolha do componente modelo TAG, primeiramente foi feita a estimativa desses triésteres presentes no óleo, através do modelo estatístico proposto por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). A estimativa da composição de TAG (Tabela 13) é obtida a fração em mol a partir da composição de ácidos graxos em massa do OS, determinada na análise de cromatografia gasosa, conforme a Tabela 11.

De acordo com a Tabela 13, a sigla Cn:I representa a cadeia hidrocarbonada, sendo o subscrito 'n' a quantidade de átomos de carbono (C) e 'I' o número de insaturações. A coluna com a nomenclatura mostra as iniciais de cada ácido graxo ligado ao TAG, totalizando três ácidos graxos. Nas respectivas colunas, tem-se a massa molar do componente i (MMi) em g/mol, o percentual em mol de triacilglicerol, a fração em mol e a fração em massa. A massa molar média (MM_{média}) do óleo foi calculada pela média ponderada da massa molar de cada componente TAG (MMi) presente.

Tabela 13 – Composição de TAG estimada para o OS refinado.

Cn:I	Nomenclatura	MMi (g/mol)	%TAG (mol)	Fração (mol)	Fração (massa)
C54:0	SSS	891,48	0,01	0,0001	0,0001
C52:0	PSS	863,43	0,07	0,0007	0,0007
C54:1	SOS	889,46	0,14	0,0014	0,0015
C48:0	PPP	807,32	0,20	0,0020	0,0018
C50:0	PSP	835,37	0,20	0,0020	0,0019
C54:2	SLS	887,45	0,30	0,0030	0,0030
C52:1	POS	861,41	0,85	0,0085	0,0084
C54:2	SOO	887,45	0,93	0,0093	0,0094
C50:1	POP	833,36	1,27	0,0127	0,0121
C52:2	PLS	859,39	1,77	0,0177	0,0174
C54:3	OOO	885,43	1,99	0,0199	0,0202
C50:2	PLP	831,34	2,63	0,0263	0,0251
C52:2	POO	859,39	2,75	0,0275	0,0271
C54:3	SLO	885,43	3,84	0,0384	0,0390
C54:4	SLL	883,42	3,98	0,0398	0,0403
C52:3	PLO	857,38	11,42	0,1142	0,1123
C52:4	PLL	855,36	11,84	0,1184	0,1162
C54:4	OLO	883,42	12,38	0,1238	0,1255
C54:6	LLL	879,38	17,75	0,1775	0,1790
C54:5	OLL	881,40	25,68	0,2568	0,2596

A $MM_{\text{média}}$ calculada foi de 872,52 g/mol. O componente representante escolhido foi a trilinoleína (LLL), pois apresentou a segunda maior composição dentre os TAGs, além de possuir uma MM_i (879,38 g/mol) próxima a $MM_{\text{média}}$ calculada para o óleo de soja.

4.2.2 Estimativa dos parâmetros termofísicos

4.2.2.1 Pressão de Vapor

Na Tabela 14 é apresentado os coeficientes da equação de Antoine para os cálculos de pressão de vapor dos ácidos graxos: palmítico (P), esteárico (S) e oleico (O).

Tabela 14 – Coeficientes da equação de Antoine dos ácidos graxos (T em K e P^{vap} em bar).

Ácidos Graxos	Temperatura (K)	A	B	C
Palmítico (P)	426,8 – 626,9	5,35728	3061,422	-55,077
Estearico (S)	446,9 – 643,0	5,72544	3348,131	-57,825
Oleico (O)	449,7 – 633,0	5,04842	2555,604	-127,258

Fonte: NIST, 2016.

A Tabela 15 são mostrados os coeficientes (A, B, C, D, E, F e G) da equação de Antoine estendida obtidos do banco de dados do *Aspen* para o cálculo da pressão de vapor do ácido linoleico (L).

Tabela 15 - Coeficientes da equação de Antoine estendida do ácido linoleico (L) (T em K e P^{vap} em bar).

Temperatura (K)	A	B	C	D	E	F	G
268,15 – 775	129,957	-18229	0	0	-15,692	$2,7798e^{-18}$	6

Fonte: *Aspen Plus V8.8*.

A estimativa da pressão de vapor do TAG LLL representante da mistura desses componentes foi obtida pelo método de Riedel presente no *Aspen*. Desta forma, foi necessária a inclusão de dados como ponto de ebulição normal, temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico do componente puro. Esses dados foram extraídos do trabalho de Lee, Posarac e Ellis (2011) para o componente trioleína (OOO), sendo eles: 412,8°C; 588,8°C; 1203 kPa e 1346 m³/kmol, respectivamente. Além disso, foram utilizados dados experimentais de pressão de vapor do óleo de soja, de acordo com Perry, Weber e Daubert (1949) e da Triestearina (SSS) de Goodrum e Geller (2002).

4.2.2.2 Capacidade calorífica, volume molar e viscosidade do líquido

A capacidade calorífica, o volume molar e a viscosidade foram estimadas conforme as abordagens *Constituent Fragments* (CF) segundo Zong, Ramanathan e Chen (2010a); e *Extended Constituent Fragments* (ECF) (ZONG; RAMATHAN; CHEN, 2010a, 2010b; CRUZ-FORERO; GONZÁLEZ-RUIZ; LÓPEZ-GIRALDO, 2012). Na Tabela 14 são mostrados os dados estimados da capacidade calorífica, volume molar e viscosidade do TAG LLL.

Tabela 16 – Capacidade calorífica, volume molar e viscosidade estimados do TAG LLL.

Propriedade	Símbolo	Valor ou expressão de cálculo
Capacidade calorífica ($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	C_p^L	$C_p^L = 1822,2T + 10^6$
Volume molar (m^3/kmol)	V_L	$V_L = 0,0009T + 0,7174$
Viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	H	$\ln \eta = -44,426 + 4824,331/T + 4,437\ln(T)$

4.2.3 Simulação do processo de destilação a vácuo

O modelo termodinâmico utilizado para a simulação do processo foi o NRTL considerando regra de mistura ideal para o volume líquido molar. A escolha do modelo levou em consideração a natureza polar dos ácidos graxos, além de apresentar bons resultados em condições subatmosféricas.

4.2.3.1 Correntes envolvidas no processo

A simulação das destilações ASTM D1160 (2015) foram representadas com uma sequência de tanques *flash* não adiabáticos (LANZER; MEIEN; YAMAMOTO, 2005), onde cada tanque representou a obtenção de 0,5% da fração de volume do destilado e sua correspondente temperatura de ebulição, sob pressão reduzida constante. A corrente de alimentação (H1-F1) com vazão volumétrica de 1000 L/min segue para o primeiro tanque *flash* (F-1), a separação é estabelecida, gerando duas correntes a de topo (UF 1) e a de base (BF 1). São utilizadas uma sequência de tanques *flash* até que se obtenha o valor máximo do % fv estabelecido para cada mistura. A vazão volumétrica das correntes de topo (UF) foram fixadas em 5 L/min.

A simulação do processo foi realizada no *Aspen* utilizando o modelo termodinâmico NRTL. Nas Figuras 20 a 23 estão apresentados os principais dados de frações em massa (início e término do processo) de AO e TAG LLL estimados nas correntes envolvidas nas destilações de cada mistura. As frações em massa de AO e TAG LLL consideradas na corrente de alimentação da mistura M_A (Figura 20) foram de 0,0552 e 0,9448, respectivamente. No término do processo de destilação da mistura M_A com a recuperação de 4,5% da fração de volume do destilado, foram estimadas as frações em massa de base: 0,0136 de AO e 0,9864 de TAG LLL; e para as de topo: 0,9906 de AO e 0,0094 de TAG LLL.

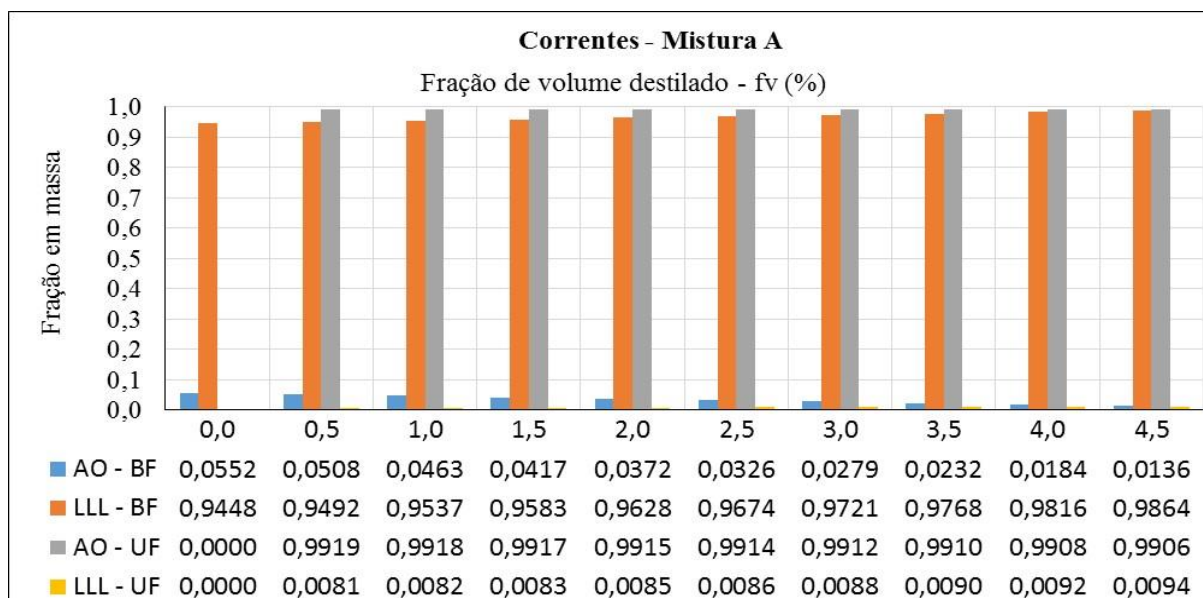


Figura 20 – Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M_A.

As frações em massa de AO e TAG LLL consideradas na corrente de alimentação da mistura M_B (Figura 21) foram de 0,1055 e 0,8945, respectivamente. No término do processo de destilação da mistura M_B com a recuperação de 9,0% da fração de volume do destilado, foram estimadas as frações em massa de base: 0,0228 de AO e 0,9772 de TAG LLL; e para as de topo: 0,9910 de AO e 0,0090 de TAG LLL.

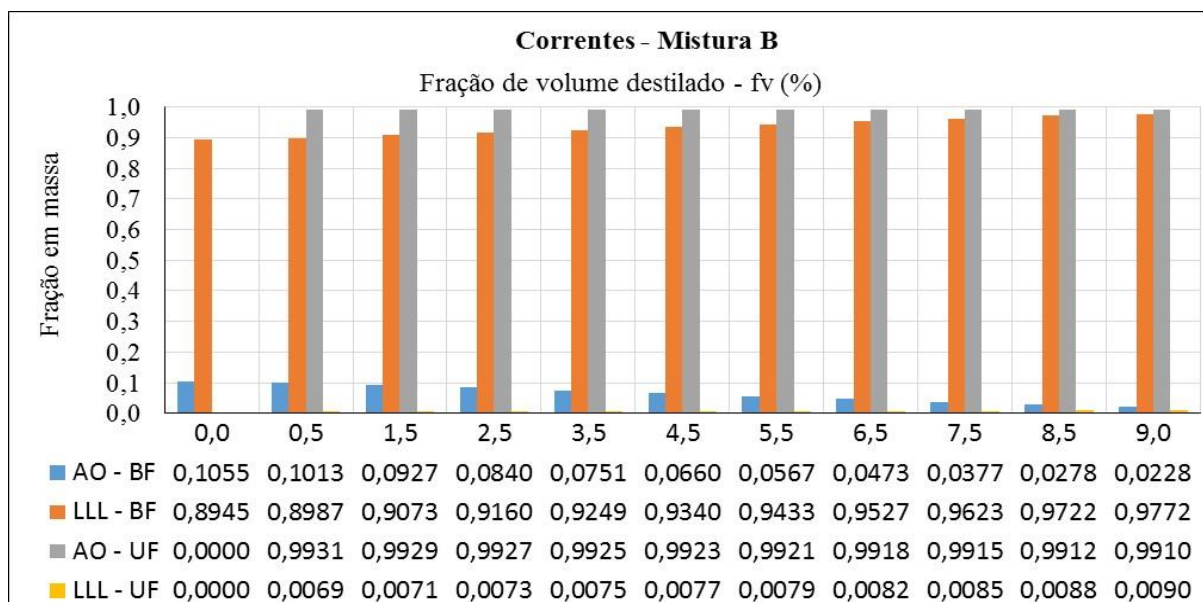


Figura 21 – Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M_B.

As frações em massa de AO e TAG LLL consideradas na corrente de alimentação da mistura M_C (Figura 22) foram de 0,1555 e 0,8445, respectivamente. No término do processo de destilação da mistura M_C com a recuperação de 14,0% da fração de volume do destilado, foram

estimadas as frações em massa de base: 0,0271 de AO e 0,9729 de TAG LLL; e para as de topo: 0,9912 de AO e 0,0088 de TAG LLL.

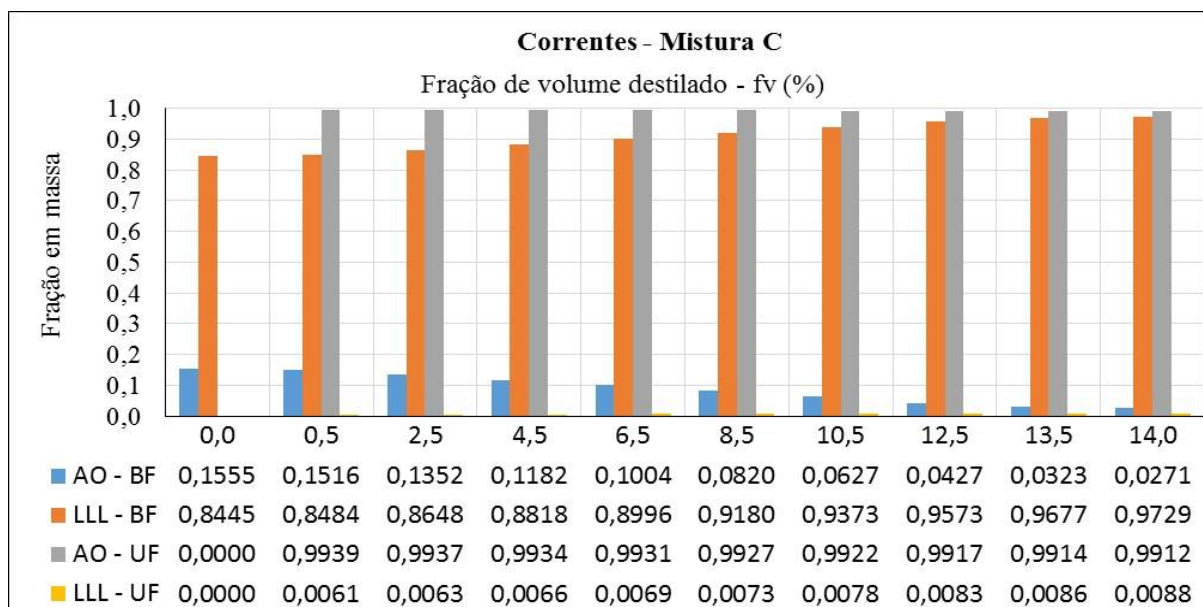


Figura 22 – Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M_C.

As frações em massa de AO e TAG LLL consideradas na corrente de alimentação da mistura M_D (Figura 23) foram de 0,2121 e 0,7879, respectivamente. No término do processo de destilação da mistura M_D com a recuperação de 19,5% da fração de volume do destilado, foram estimadas as frações em massa de base: 0,0336 de AO e 0,9664 de TAG LLL; e para as de topo: 0,9914 de AO e 0,0086 de TAG LLL.

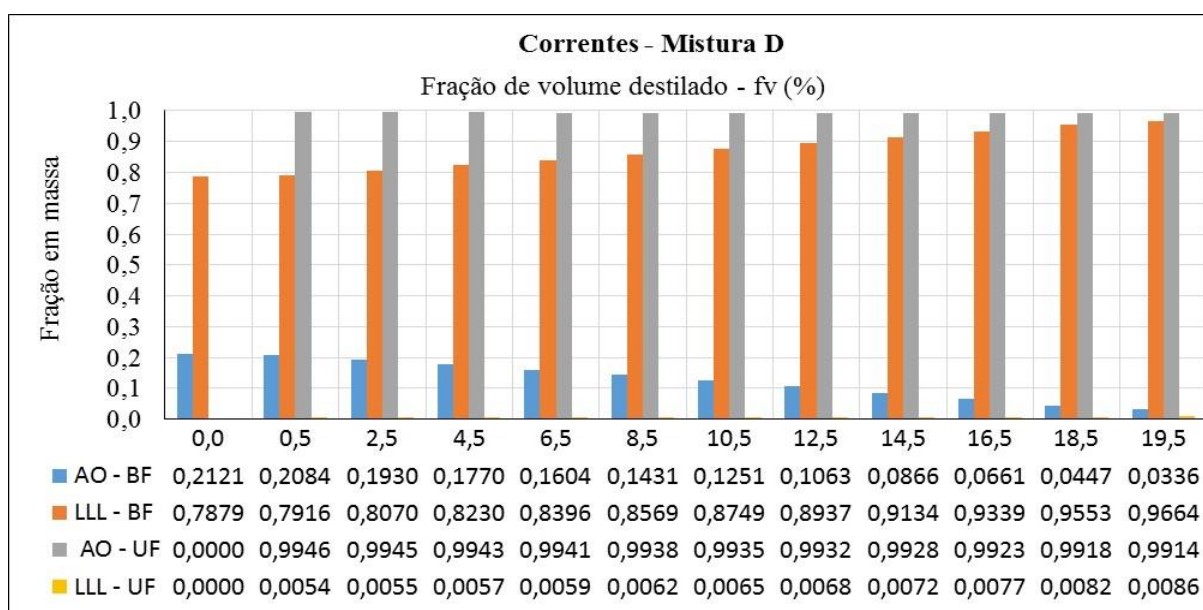


Figura 23 – Fração em massa das correntes na destilação, utilizando a Mistura M_D.

4.2.3.2 Curvas de destilação

As curvas de destilação experimentais para as diferentes misturas de óleo de soja refinado e ácido oleico p.a. foram obtidas seguindo as recomendações da norma ASTM D1160 (2015). O método foi adaptado para o sistema em estudo, utilizando dados operacionais aplicados em processos de refino físico de óleos vegetais. Os dados completos das destilações estão apresentados nas Tabelas A1 a A8 do Apêndice A. As curvas de destilação permitem avaliar a volatilidade dos componentes envolvidos. Nas Figuras 24 a 27 são apresentadas as curvas de destilação experimentais e simuladas no *Aspen* e seus respectivos desvios médios quadráticos (DMQ) para cada mistura.

Mistura M_A

Os pontos de ebulição inicial (PEI) em °C dessa mistura (Figura 24) destilada em diferentes pressões subatmosféricas estão de acordo com os dados do ácido oleico apresentados por Moretto e Fett (1998); Perry e Green (1999) (Tabela 5). Segundo os autores, os pontos de ebulição do ácido oleico para as pressões de 0,13; 0,67 e 1,33 kPa (1, 5 e 10 mmHg) são: 176,0; 208,5 e 223,0 °C; respectivamente.

Os pontos de ebulição final (PEF) obtidos para as destilações sob pressões de 0,13; 0,40; 0,67 kPa (Figura 24) foram de 183,9; 209,4 e 220,1 °C, respectivamente, estando de acordo com o limite recomendado por Sharidi (2005) de 220 °C, pois acima dessa temperatura ocorre a reação de isomerização. O PEF referente a destilação sob pressão de 1,33 kPa de 233,3 °C ficou dentro da faixa de temperatura em que ocorre a reação de isomerização.

Em relação aos dados das curvas de destilação experimentais e simuladas referentes à mistura A (Figura 24) foram observados melhores ajustes do sistema nos primeiros pontos de ebulição até a obtenção da fração de volume do destilado de 1,5%. Posterior a esse valor houve maiores espaçamentos entre os resultados até atingir o ponto de ebulição final dos processos. Os desvios médios quadráticos (°C) ou o percentual dos desvios médios quadráticos (%) obtidos para as pressões de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa foram de 14,1; 11,2; 11,4 e 13,9 °C, ou 7,8; 5,4; 5,3 e 6,0%, respectivamente.

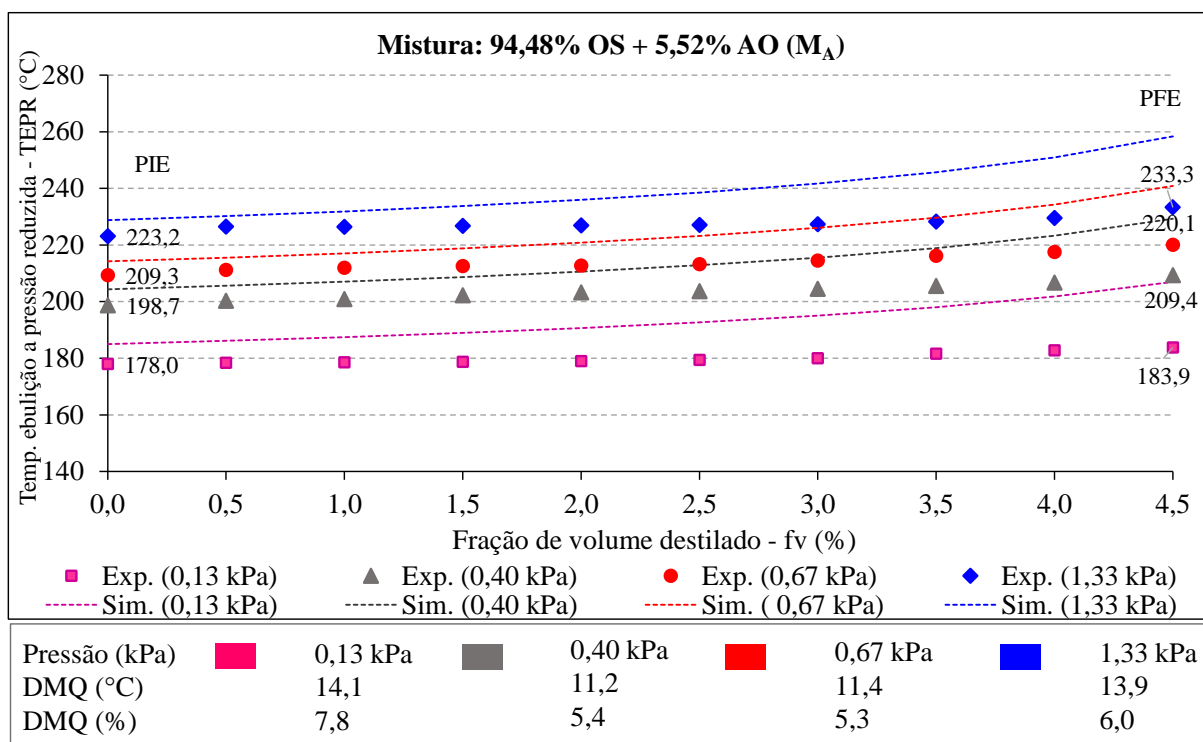


Figura 24 – Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura A (M_A), em diferentes pressões reduzidas.

Mistura M_B

Os pontos de ebulição inicial (PEI) em °C da mistura B (Figura 25) em diferentes pressões reduzidas estão de acordo com os dados do ácido oleico apresentados por Moretto e Fett (1998); Perry e Green (1999) (Tabela 5). Os pontos de ebulição final (PEF) obtidos para as destilações sob pressões de 0,13; 0,40; 0,67 kPa foram de 186,2; 207,1 e 216,8°C, respectivamente, estando de acordo com o limite recomendado por Sharidi (2005) de 220°C. O PEF referente a destilação sob pressão de 1,33 kPa de 230,2°C ficou acima do valor de temperatura recomendável.

Foi observado na Figura 25 que as curvas de destilação experimentais ficaram próximas das simuladas, indicando melhores ajustes ao modelo proposto. Os desvios médios quadráticos (°C) ou o percentual dos desvios médios quadráticos (%) obtidos para as pressões de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa foram de 4,5; 4,6; 5, e 5,7°C, ou 2,5; 2,2; 2,4 e 2,5%, respectivamente.

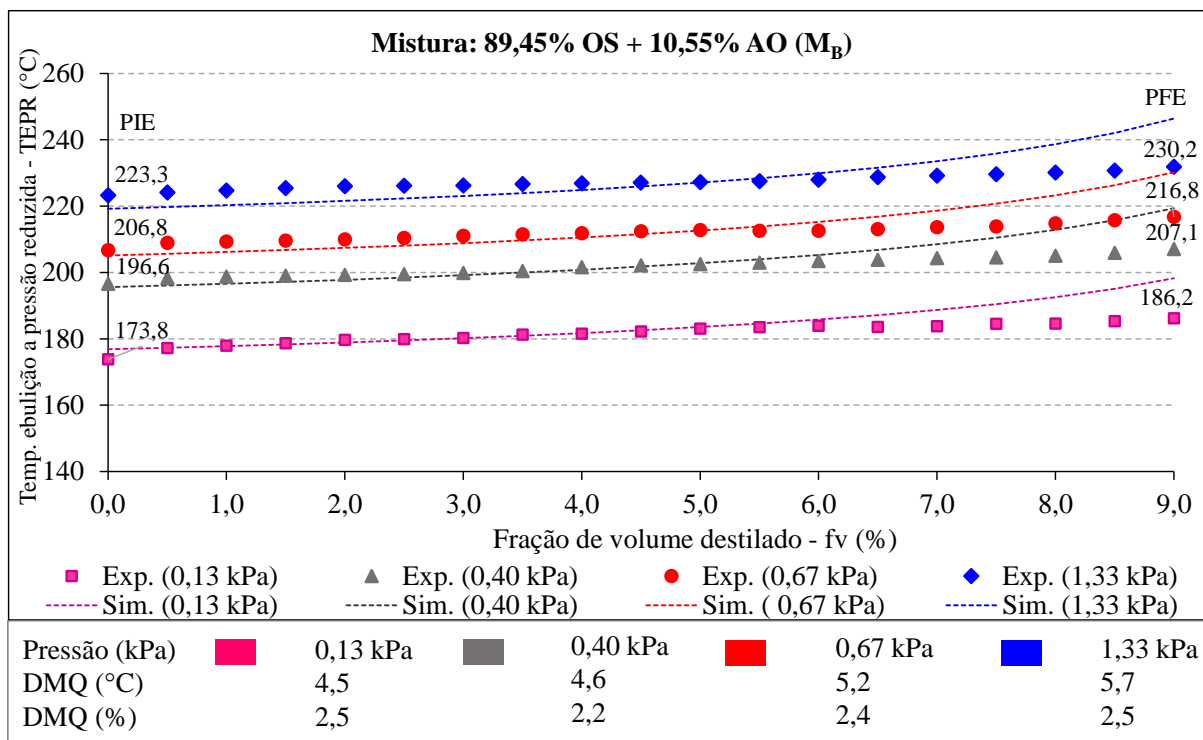


Figura 25 – Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura B (M_B), em diferentes pressões reduzidas.

Mistura M_C

Os pontos de ebulição dessa mistura (Figura 26) estão menores que os indicados pelos autores Moretto e Fett (1998); Perry e Green (1999) (Tabela 5). Os pontos de ebulição final (PEF) obtidos para as destilações sob pressões de 0,13; 0,67 e 1,33 kPa foram de 186,0; 207,7 e 215,7°C, respectivamente, estando de acordo com o limite recomendado por Sharidi (2005). O PEF referente a destilação sob pressão de 1,33 kPa de 235,5°C ficou acima do proposto pelo autor.

Foi verificado na Figura 26 que as curvas de destilação para a mistura M_C tiveram uma tendência diferente em relação as misturas anteriores (M_A e M_B), apresentando maiores espaçamentos entre os dados experimentais e simulados no início do processo. Os desvios médios quadráticos (°C) ou o percentual dos desvios médios quadráticos (%) obtidos para as pressões de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa foram de 4,1; 5,2; 5,4 e 7,0°C, ou 2,3; 2,6; 2,5 e 3,1%, respectivamente.

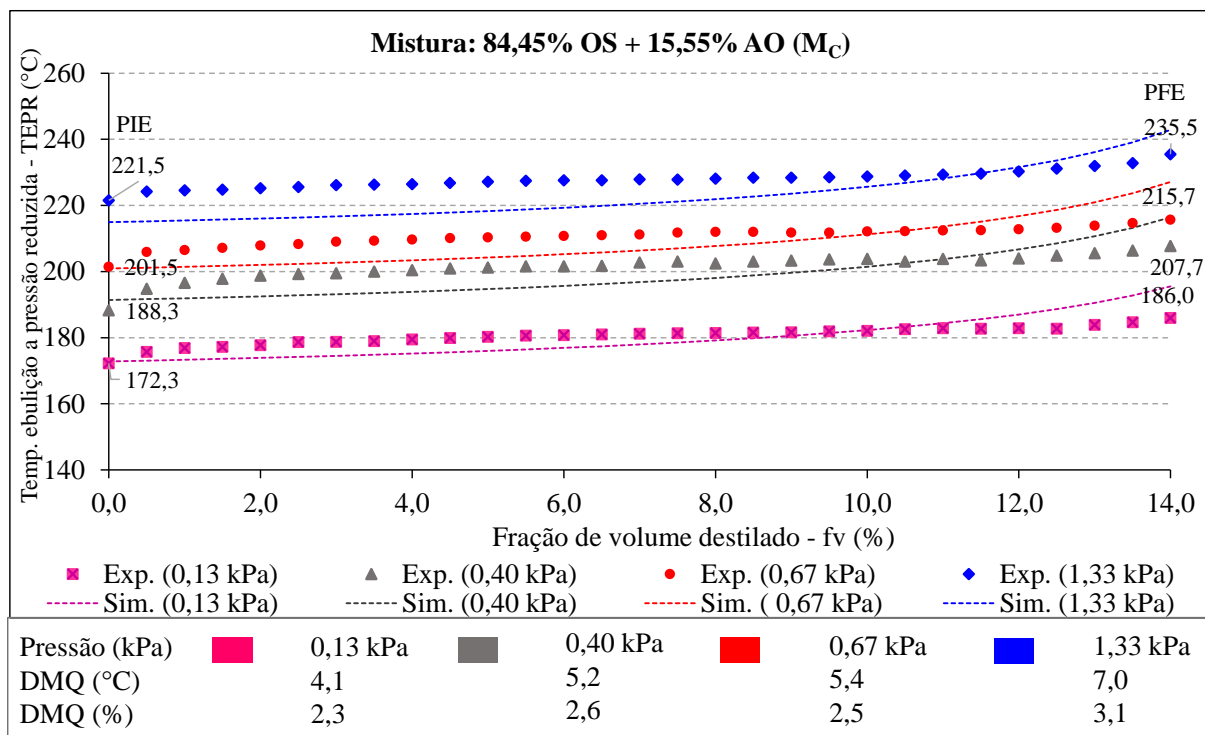


Figura 26 – Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura C (M_C), em diferentes pressões reduzidas.

Mistura M_D

Os pontos de ebulição dessa mistura (Figura 27) estão menores que os indicados pelos autores Moretto e Fett (1998); Perry e Green (1999) para o ácido oleico (Tabela 5). O aumento da concentração dos ácidos graxos no sistema, pode influenciar na pressão de vapor da mistura, e consequentemente nas volatilidades dos componentes. Esse fato pode estar relacionado com a presença de aproximadamente 15% (m/m) dos ácidos palmítico, esteárico e linoleico no reagente utilizado.

Os PEF obtidos para as destilações sob pressões de 0,13; 0,40; 0,67 kPa foram de 187,4; 209,1 e 215,0°C, respectivamente, estando de acordo com o limite recomendado por Sharidi (2005). O PEF referente a destilação sob pressão de 1,33 kPa de 231,0°C ficou acima do proposto pelo autor. Os desvios médios quadráticos (°C) ou o percentual dos desvios médios quadráticos (%) obtidos para as pressões de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa foram de 4,1; 5,2; 5,4 e 7,0°C, ou 2,3; 2,6; 2,5 e 3,1%, respectivamente (Figura 27).

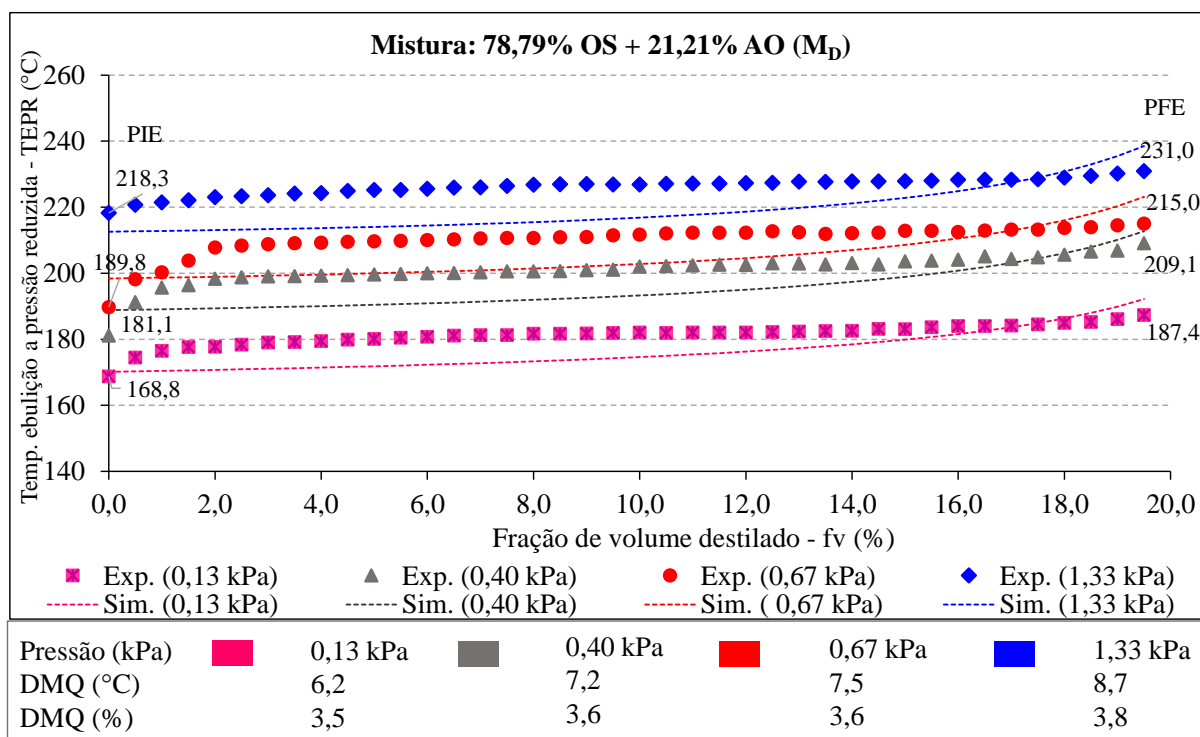


Figura 27 – Curvas de destilação experimentais e simuladas no Aspen da mistura D (M_D), em diferentes pressões reduzidas.

As curvas de destilação experimentais foram melhor representadas pelo modelo utilizando a mistura M_B para a destilação aplicando as quatro pressões reduzidas propostas no estudo.

4.3 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS

As amostras Dest 04, Dest 08, Dest 12 e Dest 16 (Tabela 17) destiladas parcialmente sob uma mesma pressão de 1,33 kPa (10 mmHg) apresentaram todos os pontos de ebulição iniciais acima de 220°C, estando na faixa de temperatura em que ocorre reações de isomerização (SHARIDI, 2005), com exceção apenas de um PEI da amostra Dest 16 de 218,3°C. A isomerização das duplas ligações de cis para trans nas cadeias de ácidos graxos confere maior viscosidade aos óleos. Esse efeito é significativo quando se utiliza óleos residuais de fritura que possuem grande quantidade de isômeros trans para a produção de biodiesel, podendo afetar sua lubricidade e estabilidade a oxidação (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

Tabela 17 – Principais resultados experimentais obtidos para todas as misturas

	Ref. Destilação	Pressão (kPa)	SP %fv	PEI (°C)	PEF (°C)	%AGL Resíduos	Água (%) Resíduos	Água (%) Destilados
M_A	Dest 01	0,13	4,5	178,0	183,9	0,47	0,004	0,044
	Dest 02	0,40		198,7	209,4	0,53	0,004	0,030
	Dest 03	0,67		209,3	220,1	0,63	0,007	0,036
	Dest 04	1,33		223,2	233,3	0,91	0,004	0,029
M_B	Dest 05	0,13	9,0	173,8	186,2	0,53	0,007	0,056
	Dest 06	0,40		196,6	207,1	0,83	0,012	0,059
	Dest 07	0,67		206,8	216,8	0,87	0,005	0,052
	Dest 08	1,33		223,3	230,2	1,04	0,014	0,048
M_C	Dest 09	0,13	14,0	172,3	186,0	0,68	0,003	0,042
	Dest 10	0,40		188,3	207,7	0,53	0,001	0,041
	Dest 11	0,67		201,5	215,7	0,57	0,005	0,039
	Dest 12	1,33		221,5	235,5	1,01	0,003	0,044
M_D	Dest 13	0,13	19,5	168,8	187,4	0,94	0,007	0,035
	Dest 14	0,40		181,1	209,1	0,99	0,007	0,024
	Dest 15	0,67		189,8	215,0	1,23	0,011	0,028
	Dest 16	1,33		218,3	231,0	1,16	0,010	0,032

As amostras Dest 01, Dest 02, Dest 03, Dest 05, Dest 06, Dest 07, Dest 09, Dest 10, Dest 11, Dest 13, Dest 14 e Dest 15 apresentaram valores de PEF menores que 220°C, estando menos propensas à ocorrência de reações de isomerização. Além disso, os valores do teor de ácidos graxos livres encontrados para seus resíduos estão dentro da faixa de 0,4 a 0,9%, indicando um pré-tratamento efetivo para a produção de biodiesel pela a reação de transesterificação (Tabela 17) (GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013). As amostras Dest 04, Dest 08, Dest 12 e Dest 16 também apresentaram uma remoção significativa no %AGL, sendo os valores compreendidos na faixa de 0,9 a 1,2%.

O teor de água (%) dos resíduos e dos destilados ficaram entre 0,001 e 0,014%, e 0,024 e 0,059%, respectivamente. Ambos resultados estão em conformidade com os valores limite recomendáveis do teor de água (%) por Atadashi *et al.* (2012) menor que 0,06% para resíduos e por Park *et al.* (2010) até 5% para os destilados.

Os PEF das amostras Dest 01, Dest 05, Dest 09 e Dest 13 (0,13 kPa) possibilitam o ajuste de seus *stop point* para valores maiores de fração de volume do destilado até que se

obtenha PEF dos processos próximo à temperatura de 220°C, permitindo uma maior desacidificação dos resíduos. Os PEI das misturas M_A e M_B estão de acordo com os pontos de ebulição do ácido oleico de 176,0; 208,5 e 223,0 °C para as pressões de 0,13; 0,67 e 1,33 kPa, respectivamente. Os PEI das misturas M_C e M_D estão menores que os indicados pelos autores Moretto e Fett (1998); Perry e Green (1999) para o ácido oleico.

Foi observada uma diminuição dos PEI para uma mesma pressão do sistema com o aumento da concentração de ácidos graxos nas misturas. A presença de aproximadamente 15% (m/m) dos ácidos palmítico, esteárico e linoleico no reagente utilizado pode influenciar na pressão de vapor da mistura. As curvas de destilação experimentais foram melhor representadas pelo modelo utilizando a mistura M_B para a destilação aplicando as quatro pressões reduzidas propostas no estudo.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

A partir do processo de separação por destilação a vácuo proposto no presente estudo, pode-se concluir que:

- Os resultados da massa específica a 20°C dos resíduos e dos destilados obtidos após as destilações das misturas M_A , M_B , M_C e M_D em diferentes condições de pressão reduzida são característicos do óleo de soja refinado (OS) e do reagente ácido oleico p.a. (AO), respectivamente. Os dados estão em concordância com as características dos componentes esperados para o produto de topo do destilador que são os ácidos graxos livres (AGLs) e para o produto de base que são os triacilgliceróis (TAGs) representados pelo OS.
- As massas específicas a 20°C dos resíduos e do OS estão dentro dos limites inferior e superior especificados (LIE e LSE) para controle de qualidade de óleo de soja refinado. A massa específica a 20°C dos destilados estão de acordo com a especificação da ficha de informação de segurança de produtos químicos (FISPQ) do AO.
- Os destilados (0,024% a 0,59%) e os resíduos (0,001% a 0,014% de água) das destilações estão em conformidade com os limites dos teores de água recomendados.
- As misturas modelos M_A , M_B , M_C e M_D que representam os óleos vegetais residuais foram desacidificadas efetivamente pelo processo de destilação a vácuo proposto, obtendo teores de ácidos graxos livres dos resíduos dentro da faixa de 0,4% a 1,2%, valores esses abaixo do limite proposto para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação.
- Os pontos de ebulição iniciais (PEI) das misturas M_A e M_B para diferentes pressões estão próximos aos pontos de ebulição do ácido oleico.
- Os PEI das misturas M_C e M_D encontrados foram menores em comparação aos pontos de ebulição do ácido oleico.
- Foi observado que o aumento do percentual de AGLs na mistura com a pressão do sistema constante ocorreu uma diminuição no PEI, indicando a influência desses componentes na volatilidade da mistura.
- Os pontos de ebulição finais (PEF) obtidos nas destilações das misturas M_A , M_B , M_C e M_D sob pressão reduzida de 1,33 kPa ficaram acima do valor recomendado de 220 °C, estando as amostras suscetíveis às reações de isomerização.

- Os PEF das misturas sob pressões reduzidas de 0,13; 0,40 e 0,67 kPa estão abaixo de 220°C. Para a mistura M_A pode ser potencializado o processo de desacidificação aumentando o percentual da fração de destilado do processo até que se obtenha PEF próximo a zona de temperatura de isomerização.
- As curvas de destilação experimentais da mistura M_B foram melhor representadas pelas curvas de destilação simuladas no *Aspen* utilizando uma sequência de tanques *flash* não adiabáticos. Os desvios médios quadráticos (%) da mistura M_B obtidos para as pressões de 0,13; 0,40; 0,67 e 1,33 kPa foram de 2,5; 2,2; 2,4 e 2,5%, respectivamente.
- O processo de destilação a vácuo mostrou-se eficaz para a separação de AGLs e TAGs de misturas modelo aos óleos vegetais residuais.
- O processo de destilação a vácuo é promissor para fins de pré-tratamento para a produção de biodiesel.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para sugestões de trabalhos futuros, pode-se citar:

- Determinação de dados de ELV de sistemas binários AGL/TAG;
- realização de destilações de misturas de óleos vegetais refinados e ácidos graxos p.a. com alta pureza e matérias graxas com alto teor de AGL;
- síntese de biodiesel aplicando separação por destilação a vácuo dos componentes AGL e TAG, realizando a esterificação e transesterificação dos produtos, separadamente;
- avaliar a viabilidade econômica do processo alternativo proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário Resolução nº 14, de 18 de janeiro de 2012. **Resolução ANP Nº 14, de 18 jan. 2012**. Brasília.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Resolução RDC nº 482, de 23 set. 1999. Brasília.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Brasília, 2015.

ALBUQUERQUE, A. A. **Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres**. 2015, 154 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **AOCS Ca 5a-40**. Free Fatty Acids. Illinois, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 2892**: Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column). West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 5236**: Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixtures (vacuum potstill method). West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 86**: Standard test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1160**: Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 4052**: Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 6304**: Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, São Carlos, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, maio. 1995.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**. Rio de Janeiro, v. 122, p. 20-25. 01 nov. 2007.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 16, n. 5, p. 3456-3470, jun. 2012.

AZMI, R. A.; GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; NG, B. C.; OTHMAN, N. H.; NOOR, A. M.; YUSOFF M. S. Deacidification of crude palm oil using PVA-crosslinked PVDF membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 165 – 173, 2015.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils: a review. **Journal of Food Engineering**, Mysore, v. 69, n. 4, p.481-494, ago. 2005.

BLANCO, M.; BENEYTO, R.; CASTILLO, M.; PORCEL, M. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 521, p. 143 – 148, 2004.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, C.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 563-568, 2007.

CRUZ-FORERO, D.; GONZÁLEZ-RUIZ, O.; LÓPEZ-GIRALDO, L. Calculation of thermophysical properties of oils and triacylglycerols using an extended constituent fragments approach. **Ciencia, Tecnología y Futuro**, Bucaramanga, v. 5, n. 1, p. 67-82, 2012.

CVENGROS, J. Physical refining of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCs)**, v. 72, n. 10, p. 1193-1196, 1995.

D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L. A. Sterospecific distribution of structured lipids obtained from palm oil, palm kernel oil and medium chain triacylglycerols. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, p. 345-354, 2002.

EBEWELE, R. O.; IYAYI, A. F.; HYMORE, F. K. Deacidification of high acidic rubber seed oil by reesterification with glycerol. **International Journal of the Physical Sciences**. v. 5, n. 6, p. 841-846, june. 2010.

EMBRAPA. Fundação Universidade de Brasília. CARRÃO PANIZZU, M. C.; MANDARINO, J. M. G.; SUAREZ, P. A. Z.; MELLO, V. M.; OLIVEIRA, G. V. **Thermal polymerisation process of oils and fats**. WO 2012171085 A1, 17 jun. 2011, 15 jun. 2012, 20 dec. 2012.

EUROPEAN STANDARD (EN). **BS EN 14103**. Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of ester and linoleic acid methyl ester contents. British, 2011. 13 p.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAFF, T. A.; ELKILANI, A. S. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Elsevier Editora, 2012. 453 p.

FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5770-5786, 2012.

FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S.; MAT, R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: multi-objective optimization and kinetic study. **Applied Energy**, v.114, p. 809-818, 2014.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 601 – 605, 2005.

GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; SURENDHAR, A.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. **Journal of Energy**. Coimbatore, p. 1-11, 22 abr. 2013.

GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C.; MARCON, E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of palm oil by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 106 – 111, 2016.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium – and long-chain triglycerides. **Bioresource Technology**, v. 84, p. 75-80, 2002.

HAAR, D. V. D.; STÄBLER, A.; WICHMANN, R.; SCHWEIGGERT-WEISZ, U. Enzymatic esterification of free fatty acids in vegetable oils utilizing different immobilized lipases. **Biotechnol Lett**, v. 37, p. 169 – 174, 2015.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practices**, London, v. 22, p. 475-477, 1973.

JALAMA, K. Waste Oils pre-Esterification for Biodiesel Synthesis: Effect of Feed Moisture Contents. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, Johannesburg, p. 842-847. 2012.

KUMAR, R.; DIXIT, A.; SINGH, S. K.; SINGH, G.; SACHDEVA, M. Production and characterization of ethyl ester from crude *Jatropha curcas* oil having high free fatty acid content. **Journal of the institution of engineers (India)**, v. 96, n. 3, p. 229 – 235, 2015.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds, influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059 – 1065, 2005.

LANZER, T.; MEIEN, O. F. V.; YAMAMOTO, C. I. A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 84, p. 1099-1104, 2005.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; TAUFIQ-YAP. Preparation and application of binary acid-base CaO-La₂O₃ catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 74, p. 124 – 132, 2015.

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 2626-2642, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p. 1020-1031, 2011.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, v. 1, p. 173-300, 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. Lincoln, p. 1-15. out. 1999.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora, 1998. 150 p.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 2. ed. New York: CRC Press, 2004. 574 p.

ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. **Fuel**, v. 87, p. 1789-1798, 2008.

PARK, J.; WANG, Z.; KIM, D.; LEE, J. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, Daejeon, v. 35, n. 3, p.614-618, mar. 2010.

PERRY, E. S.; WEBER, W. H.; DAUBERT B. F. Vapor pressures of phlegmatic liquids. I. Simple and Mixed triglycerides. **Contribution from the Laboratories of Distillation Products, Inc.**, v. 71, p. 3720-3726, 1949.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1999. 2582 p.

PINZI, S.; LEIVA-CANDIA, D.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; REDEL-MACÍAS, M. D.; DORADO, M. P. Latest trends in feedstocks for biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts, Biorefining**, v. 8, p. 126-143, 2014.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice-hall, 1998. 864 p.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 439 p.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**. Berkeley, p. 135-144, jan. 1968.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1999. 772 p.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. **Journal of the American Oil chemists' Society**, v. 65, n. 11, 1988.

SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. 3616 p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

SOUSA, L. L.; LUCENA, I. L.; FERNANDES, F. A. N. Transesterification of castor oil: effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 194 – 196, 2010.

SUPPLE, B.; HOWARD-HILDIGE, R.; GONZALEZ-GOMEZ, E.; LEAHY, J. J. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. Limerick, p. 175-178. out. 2002.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, HOSSEIN. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 569-575, 2007.

TÜRKAY, S.; BURFORD, M. D.; SANGÜN, M. K.; EKINCI, E.; BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A. Deacidification of black cumin seed oil by selective supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 10, 1996.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.

WANG, Y.; MA, S.; WANG, L.; TANG, S.; RILEY, W. W.; REANEY, M. J. T. Solid superacid catalyzed glycerol esterification of free fatty acids in waste cooking oil for biodiesel production. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 114, p. 315 – 324, 2012.

WANG, Z.; LEE, J.; PARK, J.; WU, C.; YUAN, Z. Optimization biodiesel production from trap grease via acid catalysis. **Journal Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 670-674, 2008.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184-193, 2013.

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v. 116, p. 191-198, 2014.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Fragment-based approach for estimating thermophysical properties of fats and vegetable oils for modeling biodiesel production processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Pudong, v. 49, n. 2, p. 876-886, 2010a.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Predicting Thermophysical Properties of Mono- and Diglycerides with the Chemical Constituent Fragment Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Pudong, v. 49, n. 11, p.5479-5484, 26 abr. 2010b.

APÊNDICE

Apêndice A – Modelagem e Simulação

Tabela A1 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,13 e 0,40 kPa (1 e 3 mmHg) da mistura M_A por frações de volume destilados (%fv).

Mistura M_A						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1	TEPR - 2	TEPR - \bar{X}	TEPR - 1	TEPR - 2	TEPR - \bar{X}
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PEI	178,1	177,8	178,0	198,7	198,7	198,7
0,5	178,4	178,4	178,4	199,6	201,0	200,3
1,0	178,6	178,5	178,6	199,6	202,1	200,9
1,5	178,8	178,6	178,7	201,7	202,7	202,2
2,0	179,1	178,9	179,0	202,8	203,7	203,3
2,5	179,4	179,4	179,4	203,1	204,3	203,7
3,0	179,8	180,2	180,0	203,8	205,2	204,5
3,5	182,8	180,5	181,7	204,7	206,4	205,6
4,0	184,3	181,3	182,8	204,9	208,5	206,7
4,5	186,0	181,7	183,9	205,6	213,1	209,4

Tabela A2 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,67 e 1,33 kPa (5 e 10 mmHg) da mistura M_A por frações de volume destilados (%fv).

Mistura M_A						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1	TEPR - 2	TEPR - \bar{X}	TEPR - 1	TEPR - 2	TEPR - \bar{X}
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PEI	209,3	209,3	209,3	224,3	222,0	223,2
0,5	211,2	211,2	211,2	227,1	225,9	226,5
1,0	212,2	211,8	212,0	226,5	226,4	226,5
1,5	212,6	212,5	212,6	226,7	226,8	226,8
2,0	212,7	212,8	212,8	226,8	227,1	227,0
2,5	212,8	213,7	213,3	227,1	227,0	227,1
3,0	214,4	214,6	214,5	227,3	227,4	227,4
3,5	215,6	216,8	216,2	228,5	228,0	228,3
4,0	217,1	218,0	217,6	230,6	228,5	229,6
4,5	218,4	221,8	220,1	233,8	232,8	233,3

Tabela A3 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,13 e 0,40 kPa (1 e 3 mmHg) da mistura M_B por frações de volume destilados (%fv).

Mistura M_B						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	173,6	174,0	173,8	196,2	197,0	196,6
0,5	176,1	178,4	177,3	197,8	198,8	198,3
1,0	177,0	178,9	178,0	198,1	199,5	198,8
1,5	177,7	179,7	178,7	198,3	199,8	199,1
2,0	178,9	180,5	179,7	198,6	200,0	199,3
2,5	179,0	180,8	179,9	198,7	200,3	199,5
3,0	179,3	181,3	180,3	198,9	200,8	199,9
3,5	180,0	182,5	181,3	199,5	201,3	200,4
4,0	180,6	182,5	181,6	200,9	202,3	201,6
4,5	181,5	183,0	182,3	201,2	203,1	202,2
5,0	182,6	183,6	183,1	202,0	203,1	202,6
5,5	183,0	184,1	183,6	202,4	203,5	203,0
6,0	183,2	184,7	184,0	203,0	204,0	203,5
6,5	183,4	183,8	183,6	203,3	204,4	203,9
7,0	183,3	184,3	183,8	203,7	205,0	204,4
7,5	184,2	184,9	184,6	203,7	205,4	204,6
8,0	184,2	185,0	184,6	203,7	206,4	205,1
8,5	184,0	186,7	185,4	204,0	207,8	205,9
9,0	185,2	187,2	186,2	204,2	210,0	207,1

Tabela A4 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,67 e 1,33 kPa (5 e 10 mmHg) da mistura M_B por frações de volume destilados (%fv) (continua).

Mistura M_B						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	207,6	205,9	206,8	223,5	223,0	223,3
0,5	208,6	209,3	209,0	223,7	224,6	224,2
1,0	208,9	209,8	209,4	224,0	225,4	224,7
1,5	209,0	210,2	209,6	224,3	226,6	225,5
2,0	209,2	210,8	210,0	224,6	227,4	226,0
2,5	209,3	211,5	210,4	225,4	226,9	226,2
3,0	209,8	212,3	211,1	225,9	226,5	226,2
3,5	210,3	212,7	211,5	226,8	226,6	226,7
4,0	211,2	212,5	211,9	227,1	226,7	226,9
4,5	211,9	213,0	212,5	227,1	227,0	227,1
5,0	212,2	213,4	212,8	227,4	227,1	227,3

Tabela A4 – Continuação.

Mistura Mb						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
5,5	212,6	212,6	212,6	227,7	227,4	227,6
6,0	212,4	212,7	212,6	227,8	228,1	228,0
6,5	212,7	213,4	213,1	228,0	229,5	228,8
7,0	212,7	214,6	213,7	228,4	230,0	229,2
7,5	212,9	214,8	213,9	228,6	230,6	229,6
8,0	213,3	216,3	214,8	228,8	231,4	230,1
8,5	213,8	217,7	215,8	229,2	232,2	230,7
9,0	213,8	219,7	216,8	229,7	234,0	231,9

Tabela A5 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,13 e 0,40 kPa (1 e 3 mmHg) da mistura Mc por frações de volume destilados (%fv) (continua).

Mistura Mc						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	172,2	172,3	172,3	186,3	190,3	188,3
0,5	175,1	176,3	175,7	194,6	195,0	194,8
1,0	176,0	177,7	176,9	196,6	198,3	196,6
1,5	176,2	178,2	177,2	197,0	198,7	197,9
2,0	176,8	178,6	177,7	198,0	199,6	198,8
2,5	177,4	179,9	178,7	198,8	199,8	199,3
3,0	177,7	179,8	178,8	198,8	200,2	199,5
3,5	178,0	180,0	179,0	199,5	200,5	200,0
4,0	178,7	180,2	179,5	199,8	201,0	200,4
4,5	179,0	180,8	179,9	199,9	201,9	200,9
5,0	179,2	181,4	180,3	199,9	202,5	201,2
5,5	179,5	181,7	180,6	200,1	203,0	201,6
6,0	179,7	181,9	180,8	200,4	202,8	201,6
6,5	180,1	181,9	181,0	200,9	202,6	201,8
7,0	180,5	181,9	181,2	201,1	204,4	202,8
7,5	180,6	182,1	181,4	201,2	204,9	203,1
8,0	180,8	182,0	181,4	201,2	203,7	202,5
8,5	180,9	182,3	181,6	202,3	203,8	203,1
9,0	181,1	182,2	181,7	202,9	203,8	203,4
9,5	181,2	182,6	181,9	203,3	204,0	203,7
10,0	181,3	182,9	182,1	203,7	204,0	203,9
10,5	181,5	183,7	182,6	203,8	202,3	203,1

Tabela A5 – Continuação.

Mistura Mc						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
11,0	181,7	184,1	182,9	203,3	204,3	203,8
11,5	181,7	183,7	182,7	202,8	204,0	203,4
12,0	181,6	184,2	182,9	203,4	204,5	204,0
12,5	181,9	183,6	182,8	204,1	205,6	204,9
13,0	182,2	185,5	183,9	204,6	206,5	205,6
13,5	183,4	186,0	184,7	205,2	207,5	206,4
14,0	184,4	187,6	186,0	206,7	208,7	207,7

Tabela A6 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,67 e 1,33 kPa (5 e 10 mmHg) da mistura Mc por frações de volume destilados (%fv) (continua).

Mistura Mc						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	201,9	201,0	201,5	223,5	219,5	221,5
0,5	204,3	207,6	206,0	224,4	224,0	224,2
1,0	204,6	208,4	206,5	224,6	224,6	224,6
1,5	205,1	209,2	207,2	224,7	224,9	224,8
2,0	206,1	209,6	207,9	225,4	225,1	225,3
2,5	206,8	209,8	208,3	225,9	225,3	225,6
3,0	207,9	210,1	209,0	226,5	225,8	226,2
3,5	208,5	210,2	209,4	226,6	226,0	226,3
4,0	208,9	210,4	209,7	226,4	226,5	226,5
4,5	209,6	210,6	210,1	226,4	227,2	226,8
5,0	209,8	210,9	210,4	226,8	227,6	227,2
5,5	210,0	211,1	210,6	227,2	227,7	227,5
6,0	210,1	211,4	210,8	227,4	227,8	227,6
6,5	210,2	211,7	211,0	227,3	227,9	227,6
7,0	210,4	212,0	211,2	227,7	228,1	227,9
7,5	210,8	212,8	211,8	227,4	228,3	227,9
8,0	210,8	213,2	212,0	227,8	228,4	228,1
8,5	211,2	212,8	212,0	228,1	228,7	228,4
9,0	211,3	212,3	211,8	228,0	228,8	228,4
9,5	211,4	212,2	211,8	228,1	229,0	228,6
10,0	211,9	212,4	212,2	228,3	229,2	228,8
10,5	212,1	212,3	212,2	228,7	229,4	229,1
11,0	211,7	213,1	212,4	229,0	229,7	229,4
11,5	212,0	213,0	212,5	229,6	229,6	229,6

Tabela A6 – Continuação.

Mistura Mc						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
12,0	212,3	213,3	212,8	230,1	230,5	230,3
12,5	212,7	213,8	213,3	231,1	231,2	231,2
13,0	212,9	214,9	213,9	231,9	232,0	232,0
13,5	213,0	216,4	214,7	233,0	232,6	232,8
14,0	213,2	218,2	215,7	236,1	234,8	235,5

Tabela A7 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,13 e 0,40 kPa (1 e 3 mmHg) da mistura M_D por frações de volume destilados (%fv) (continua).

Mistura Mb						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	168,8	168,8	168,8	179,9	182,3	181,1
0,5	174,2	174,8	174,5	189,3	193,2	191,3
1,0	176,4	176,6	176,5	195,8	195,5	195,7
1,5	177,5	177,8	177,7	196,3	196,4	196,4
2,0	177,6	177,9	177,8	198,5	198,2	198,4
2,5	178,6	178,2	178,4	198,9	198,7	198,8
3,0	179,1	179,0	179,1	199,2	198,9	199,1
3,5	179,2	179,1	179,2	199,2	199,0	199,1
4,0	179,5	179,4	179,5	199,4	199,2	199,3
4,5	179,9	179,9	179,9	199,5	199,3	199,4
5,0	180,0	180,3	180,2	199,8	199,5	199,7
5,5	180,3	180,6	180,5	199,8	199,7	199,8
6,0	180,7	180,9	180,8	200,1	199,9	200,0
6,5	180,9	181,4	181,2	200,1	200,0	200,1
7,0	181,2	181,4	181,3	200,4	200,2	200,3
7,5	181,1	181,5	181,3	200,6	200,6	200,6
8,0	181,5	181,9	181,7	200,6	200,6	200,6
8,5	181,5	181,9	181,7	200,7	200,6	200,7
9,0	181,5	182,0	181,8	200,9	201,0	201,0
9,5	181,7	182,2	182,0	201,0	201,1	201,1
10,0	181,9	182,2	182,1	202,9	201,2	202,1
10,5	181,8	182,1	182,0	202,9	201,4	202,2
11,0	181,9	182,2	182,1	203,3	201,5	202,4
11,5	181,9	182,3	182,1	203,3	201,9	202,6
12,0	182,0	182,2	182,1	202,5	202,6	202,6
12,5	182,2	182,2	182,2	202,7	203,4	203,1

Tabela A7 – Continuação.

Mistura M_D						
fv (%)	0,13 kPa (1 mmHg)			0,40 kPa (3 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
13,0	182,4	182,3	182,4	202,6	203,3	203,0
13,5	182,6	182,4	182,5	202,3	203,1	202,7
14,0	182,5	182,7	182,6	202,6	203,6	203,1
14,5	183,1	183,2	183,2	202,0	203,3	202,7
15,0	182,9	183,2	183,1	203,7	203,5	203,6
15,5	183,2	184,1	183,7	204,3	203,3	203,8
16,0	183,6	184,4	184,0	205,6	202,6	204,1
16,5	183,6	184,4	184,0	206,1	204,1	205,1
17,0	184,1	184,3	184,2	204,9	203,7	204,3
17,5	184,3	184,7	184,5	206,1	203,6	204,9
18,0	184,6	185,3	185,0	207,9	203,4	205,7
18,5	185,5	185,0	185,3	206,8	206,3	206,6
19,0	186,2	186,1	186,2	207,8	205,9	206,9
19,5	187,4	187,3	187,4	209,1	209,1	209,1

Tabela A8 – Temperatura de ebulição a pressões reduzidas (TEPR) 0,67 e 1,33 kPa (5 e 10 mmHg) da mistura M_D por frações de volume destilados (%fv) (continua).

Mistura M_D						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
PEI	189,7	189,8	189,8	220,3	216,3	218,3
0,5	193,8	202,6	198,2	221,1	220,4	220,8
1,0	195,1	205,5	200,3	221,3	221,6	221,5
1,5	199,5	208,1	203,8	221,7	222,5	222,1
2,0	207,0	208,6	207,8	222,0	224,1	223,1
2,5	207,6	209,1	208,4	222,4	224,3	223,4
3,0	208,1	209,5	208,8	222,9	224,4	223,7
3,5	208,4	209,8	209,1	223,5	224,7	224,1
4,0	208,6	209,9	209,3	223,9	224,7	224,3
4,5	209,0	210,1	209,6	224,8	225,0	224,9
5,0	209,2	210,2	209,7	225,2	225,2	225,2
5,5	209,4	210,3	209,9	225,2	225,3	225,3
6,0	209,7	210,4	210,1	225,8	225,4	225,6
6,5	210,1	210,4	210,3	226,2	225,7	226,0
7,0	210,4	210,7	210,6	226,3	225,7	226,0
7,5	210,5	210,9	210,7	226,9	226,0	226,5

Tabela A8 – Continuação.

Mistura M _b						
fv (%)	0,67 kPa (5 mmHg)			1,33 kPa (10 mmHg)		
	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)	TEPR - 1 (°C)	TEPR - 2 (°C)	TEPR - \bar{X} (°C)
8,0	210,5	210,9	210,7	227,1	226,5	226,8
8,5	210,6	211,2	210,9	227,1	226,8	227,0
9,0	210,6	211,4	211,0	227,2	226,8	227,0
9,5	211,1	211,9	211,5	227,3	226,5	226,9
10,0	211,2	212,2	211,7	227,3	226,5	226,9
10,5	211,7	212,5	212,1	227,5	226,7	227,1
11,0	211,8	212,8	212,3	227,6	226,7	227,2
11,5	211,9	212,7	212,3	227,6	226,7	227,2
12,0	212,1	212,4	212,3	227,7	226,9	227,3
12,5	212,2	213,2	212,7	227,7	227,1	227,4
13,0	212,2	212,6	212,4	228,0	227,5	227,8
13,5	212,0	211,8	211,9	228,1	227,3	227,7
14,0	212,0	212,3	212,2	228,2	227,5	227,9
14,5	211,9	212,7	212,3	228,3	227,4	227,9
15,0	212,1	213,6	212,9	228,4	227,4	227,9
15,5	212,2	213,5	212,9	228,4	227,7	228,1
16,0	212,2	212,8	212,5	228,5	228,1	228,3
16,5	212,5	213,3	212,9	228,5	228,1	228,3
17,0	212,8	213,7	213,3	228,5	228,2	228,4
17,5	212,8	213,6	213,2	228,5	228,5	228,5
18,0	213,2	214,3	213,8	228,5	229,5	229,0
18,5	213,6	214,3	214,0	228,6	230,3	229,5
19,0	213,6	215,4	214,5	228,8	231,6	230,2
19,5	213,3	216,7	215,0	229,0	232,9	231,0