



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA

PROJETO DE UMA UNIDADE PILOTO PARA A PURIFICAÇÃO DE
GLICERINA VIA DESTILAÇÃO

FORTALEZA

2010

AUCELIANE ANDRÉ DA SILVA LIMA

PROJETO DE UMA UNIDADE PILOTO PARA PURIFICAÇÃO DE
GLICERINA VIA DESTILAÇÃO

Monografia submetida à coordenação do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andrea Lopes

FORTALEZA

2010

DEDICATÓRIA

A minha mãe Liduína André (Dona Andrea)

Ao meu pai Demontiê Rodriguês

Aos meus irmãos Adeliane e Diógenes André

Ao meu noivo Assis Mota

Aos amigos do NUTEC

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua magnitude. Aos meus familiares pelo apoio em todos os momentos da minha vida, em especial, a minha mãe por sua paciência e bondade. Ao meu noivo Assis Mota pelo companheirismo e carinho. A minha orientadora Prof^a Andrea Lopes por ter disponibilizado do seu tempo para me orientar. Aos Professores Murilo, Ada Amélia e Mônica por avaliarem meu trabalho com paciência e dedicação. Aos amigos do NUTEC, em especial ao Jackson Malveira por ser um ótimo profissional e amigo. Ao mestrando Francisco de Assis da Silva Mota pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho, por passar seus conhecimentos aos demais amigos e buscar sempre aprender com eles.

“Quando eu digo “meu pé vai tropeçar”, o teu amor,
Iahweh, me sustenta”.

SL 94:18

RESUMO

A glicerina é um subproduto do processo de transesterificação, rota utilizada para a produção de biodiesel, porém, a glicerina proveniente desse processo apresenta alto grau de impureza, que varia de acordo com o tipo de matéria prima utilizada. A fim de evitar o acúmulo do subproduto do biodiesel e aproveitar a lucratividade desse produto que tem grande aplicabilidade comercial, rotas de purificação de glicerina foram sendo desenvolvidas, onde as mais comuns são a purificação via troca iônica e purificação via destilação a vácuo. O presente trabalho tem por finalidade projetar uma unidade piloto para purificar a glicerina bruta via destilação a vácuo. De forma geral as unidades pilotos são úteis para obtenção de resultados confiáveis, são flexíveis, e tem custo reduzido devido ao pequeno porte dos equipamentos. No presente trabalho realizou-se o estudo do processo de purificação da glicerina via destilação a vácuo, simulação do processo no Hysys , dimensionamento da coluna de destilação, bem como, a construção dos fluxogramas de processo e engenharia, planilha de trechos e o croqui dos principais equipamentos.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Reação de transesterificação..... | 17 |
| Figura 2 – Foto de um funil de separação contendo as fases distintas formadas na reação de transesterificação..... | 18 |
| Figura 3 – Ilustração das etapas de transesterificação..... | 19 |
| Figura 4 – Produtos que podem conter glicerina ou derivados desta em sua composição..... | 21 |
| Figura 5- Principais setores de utilização da glicerina..... | 22 |
| Figura 6 – Esquema do processo de purificação de glicerina via evaporação seguida de destilação..... | 27 |
| Figura 7 – Esquema do processo usando trocadores iônicos para a produção de glicerina purificada | 28 |
| Figura 8 – Fluxograma da destilação e clareamento da glicerina..... | 28 |
| Figura 9 – Preços da glicerina Kosher – EUA e Europa (Eur/ton)..... | 31 |
| Figura 10 – Preços da glicerina bruta 60% Cif Rotterdam (US\$/ton)..... | 32 |
| Figura 11 – Simulação do Processo ®HYSYS..... | 36 |
| Figura 12 – Simulação da coluna de destilação -® HYSYS Número de estágios mínimos..... | 37 |
| Figura 13 - Anéis de Raching..... | 39 |
| Figura 14 – Esquema da unidade da destilação típica..... | 39 |
| Figura 15 – Correlação generalizada para a queda de pressão em leitos recheados..... | 41 |
| Figura 16 - Gráfico razão de refluxo versus produto de topo..... | 42 |
| Figura 17 - Gráfico razão de refluxo versus energia..... | 42 |
| Figura 18 – Tanque de coleta de condensado..... | 44 |
| Figura 19- Tanque Flash..... | 44 |
| Figura 20 - Coluna de destilação..... | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Propriedades físicas do glicerol..... | 20 |
| Tabela 2 – Principais aplicações do glicerol..... | 21 |
| Tabela 3 – Diversidade tecnológica do uso da glicerina..... | 22 |
| Tabela 4 – Produção e consumo de glicerina no mercado industrial (ton)..... | 31 |
| Tabela 5 – Previsões de preços da glicerina nos EUA e Europa em 2008..... | 32 |
| Tabela 6 – Lista de equipamentos..... | 35 |
| Tabela 7 – Dados do processo ® HYSYS..... | 37 |
| Tabela 8 – Planilha de trechos..... | 38 |
| Tabela 9 – Características dos recheios – Anéis de Raching (cerâmicos)..... | 40 |
| Tabela 10 – Especificação do equipamento CD2201..... | 43 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 1.1 Considerações Iniciais..... | 12 |
| 1.2 Objetivos..... | 14 |
| 1.2.1. Objetivo Geral..... | 14 |
| 1.2.2. Objetivos Específicos..... | 15 |
| 2. ASPECTOS TEÓRICOS..... | 16 |
| 2.1 Biodiesel..... | 16 |
| 2.1.1 Matéria prima para obtenção de biodiesel | 16 |
| 2.1.2 Reação de Transesterificação..... | 16 |
| 2.1.3 Purificação do biodiesel..... | 18 |
| 2.2 Glicerol..... | 19 |
| 2.2.1 Aspectos Físico-Químicos | 19 |
| 2.2.2 Utilizações do Glicerol..... | 20 |
| 2.2.3 Purificação da Glicerina..... | 24 |
| 2.2.4 Tratamento ácido..... | 25 |
| 2.2.5 Purificação via Destilação à Vácuo..... | 26 |
| 2.2.6 Purificação com Troca Iônica..... | 27 |
| 2.2.7 Outras Rotas de Purificação do Glicerol..... | 29 |
| 3. ASPECTOS ECONÔMICOS..... | 30 |
| 3.1 Mercado da Glicerina..... | 30 |
| 4. UNIDADE DE PROCESSAMENTO..... | 33 |
| 4.1 Unidade Piloto..... | 33 |
| 4.2 Diagrama de Blocos..... | 33 |
| 4.3 Descrição do Processo de Purificação da Glicerina na Unidade Piloto..... | 33 |
| 4.4 Fluxograma de Processo..... | 34 |
| 4.5 Fluxograma de Engenharia..... | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 4.6 Lista de Equipamentos..... | 35 |
| 4.7 Simulação do Processo..... | 36 |
| 4.8 Planilha de Trechos..... | 37 |
| 4.9 Especificação e Dimensionamentos da Coluna de Destilação..... | 38 |
| 4.10 Memória de Cálculo..... | 43 |
| 4.11 Croqui dos Equipamentos..... | 43 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 46 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 47 |
| 7. ANEXOS..... | 50 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Grande parte da demanda energética mundial é suprida por combustíveis de origem fóssil, como derivados do petróleo, carvão mineral e gás natural. A impossibilidade de renovação destas fontes energéticas, bem como, um possível esgotamento destas fontes ao longo do tempo, desencadeou pesquisas em todo o mundo na busca de fontes renováveis e ecologicamente corretas de energia (FERREIRA, 2009).

Países em desenvolvimento socioeconômico, como o Brasil, têm incentivado a utilização de fontes renováveis de energia, que possam substituir ao menos parcialmente o uso dos combustíveis responsáveis pela emissão de gases poluentes na atmosfera (MOTA *et al.*, 2009). Estes novos recursos energéticos são vistos como uma alternativa para diminuir a dependência do petróleo importado, elevar a produção agrícola, bem como, proporcionar o desenvolvimento rural (CAMPOS, 2007).

Neste contexto surgiram os biocombustíveis, fontes energéticas renováveis e menos agressivas ao meio ambiente, destacando-se o biodiesel, etanol, biogás e carvão vegetal. Os biocombustíveis são produzidos a partir de plantas oleaginosas, biomassa florestal, derivados de produtos agrícolas, como a cana-de-açúcar e outras fontes de matéria orgânica (BONI, 2008).

Segundo (PARENTE, 2003) o biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, e pode ser obtido pela reação de transesterificação a partir da reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta como metanol e etanol.

A agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como “combustível composto de alquíésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou de gorduras animais” (FONTOURA, 2008).

Os biocombustíveis são livres de compostos aromáticos e de enxofre (FONTOURA, *et al.*, 2008) sua queima não provoca a emissão de gases perigosos como óxidos de enxofre SO₂ e SO₃, gases responsáveis pela chuva ácida (MOTA *et al.*, 2009).

Segundo (OLIVEIRA, 1999) a vantagem da utilização de biodiesel face à utilização de óleos e gorduras é muito importante, visto que no processo de produção de biodiesel se remove o glicerol, o que permite evitar a formação de acroleína, que é extremamente tóxica.

Um dos maiores problemas com a utilização do biodiesel são as propriedades de escoamento a baixas temperaturas, indicadas pelos pontos de fluidez e névoa. O ponto de névoa é a temperatura na qual o material graxo se torna nebuloso devido à formação de cristais e a solidificação de saturados. Sólidos e cristais crescem rapidamente e se aglomeram, entupindo filtros e linhas de combustíveis e causando problemas de operações nos motores (DIAS, 2009).

Uma das principais rotas de obtenção de biodiesel é a transesterificação, reação de um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para acelerar a reação. Quanto a estequiometria, 3 mols de álcool metílico para 1 mol de óleo, são suficientes para proporcionar a reação, porém, utiliza-se reagente em excesso para deslocar a reação no sentido da formação do produto esperado, ou seja, biodiesel (ENCIMAR *et al.* 2002, FERREIRA, 2009).

Cerca de 10% do produto formado na reação de transesterificação é composto por glicerina (FERREIRA, 2009), daí surge a preocupação por parte de alguns setores da sociedade quanto ao acúmulo desse subproduto no meio ambiente. Segundo (GONÇALVES, *et al.*, 2009) os mercados tradicionais do glicerol (indústria farmacêutica, de cosméticos, têxtil, alimentícia dentre outros) têm capacidade limitada de absorção destes produtos (SANTOS, 2006).

As principais impurezas presentes na glicerina bruta vegetal são: álcool, catalisador, sabão (no caso da transesterificação) e ácidos graxos. Deve-se ressaltar que estas impurezas vão variar de acordo com o tipo de oleaginosa e processo utilizados. Em geral a glicerina bruta apresenta cerca de 30 % de impurezas (FERRARI *et al.*, 2005).

Para (MOTA *et al.*, 2009) a cada 90 m³ de biodiesel produzidos via transesterificação gera cerca de 10 m³ de glicerina, com a entrada do B5 a partir de 2013 seria estimado cerca de 250 mil toneladas de glicerina por ano. Desta forma, o desenvolvimento de novas rotas de purificação da glicerina, bem como, o aperfeiçoamento das rotas de purificação já consolidadas é de extrema importância para que esse produto garanta sua aplicabilidade nos diversos mercados do glicerol.

Uma vez que, certas rotas de purificação de glicerina estão consolidadas é importante o desenvolvimento de unidades piloto antes de iniciar o projeto em escala industrial, pois as unidades piloto geram resultados confiáveis que podem ser extrapolados às dimensões industriais, respeitando-se alguns parâmetros de similaridade.

A evolução da síntese e análise de processos industriais evoluiu por incorporação de novas ferramentas de cálculo, destacando-se a utilização de computadores cada vez mais potentes tornando obsoleta a utilização de correlações empíricas simples, as quais foram progressivamente substituídas por modelos numéricos mais rigorosos e complexos.

Atualmente, a simulação assistida por computador é uma das mais importantes ferramentas tecnológicas de processo, a qual é amplamente utilizada não só na fase de projeto, mas também durante a fase de operação das unidades (GIL, 1998).

Em geral os simuladores de processo permitem:

- Prever o comportamento de um processo;
- Projetar melhor instalações industriais piloto e/ou industriais;
- Analisar, simultaneamente, de uma maneira expedita, vários casos, variando valores de variáveis;
- Optimizar condições operatórias de instalações já existentes ou novas;
- Acompanhar uma instalação em toda sua vida útil, provendo as alterações necessárias por via econômica ou de aumento de escala (GIL, 1998).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver o projeto de uma planta piloto com capacidade de 5L/h para purificar a glicerina, utilizando o método de purificação via destilação.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Descrição do processo;
- Construção dos fluxogramas de processo e engenharia;
- Simulação da unidade de Destilação;
- Dimensionamento da coluna de destilação;
- Croqui dos principais equipamentos.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Biodiesel

2.1.1 Matéria prima para obtenção de biodiesel (óleos e gorduras)

O biodiesel é produzido a partir de materiais constituídos por diferentes tipos de ácidos graxos que se encontram esterificados com o glicerol formando os triacilgliceróis, como os óleos e gorduras comestíveis. O que diferencia o aspecto dos óleos (líquidos) e gorduras (sólidas) é a proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nestes produtos, onde, os triacilgliceróis constituídos por ácidos graxos saturados com 10 ou mais átomos de carbono em sua cadeia se encontram em estado sólido, já os triacilgliceróis constituídos em maior quantidade por ácidos graxos insaturados se encontram em estado líquido (FONTOURA *et al.*, 2008).

Os ácidos graxos livres, ou seja, ácidos graxos que não se encontram esterificados com o glicerol representam 0,3 a 2% da composição dos óleos, este teor é maior ainda quando se trata de óleos residuais (FELIZARDO, 2003).

As gorduras de origem animal utilizadas para produção de biodiesel conferem ao produto um aumento no ponto de névoa e de entupimento de filtro a frio. Por outro lado, o biodiesel proveniente desta matéria prima apresenta maior poder calorífico e maior número de cetano (LEBEDEVAS, *et al.*, 2006; FONTOURA *et al.*, 2008).

Existem vários tipos de oleaginosas que podem ser fonte de matéria – prima para produção de biodiesel tais como: algodão, milho, soja, dendê, girassol, palma, mamona, piqui dentre outras. Porém, a escolha da oleaginosa deve levar em conta a relação entre o percentual de óleo da semente e o rendimento por hectare, bem como, o tipo de oleaginosa economicamente disponível na região (FONTOURA *et al.*, 2008).

2.1.2 Reação de transesterificação

A transesterificação é uma das principais rotas para a produção de biodiesel, onde um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador formando biodiesel e glicerol. A Figura 1 representa a reação de transesterificação.

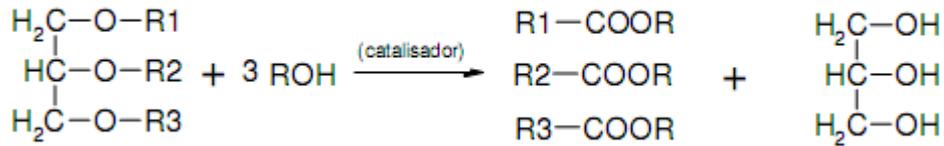


Figura 1 – Reação de transesterificação

Fonte: FELIZARDO, 2003

A estequiometria da reação requer a razão de 3 mols de álcool para cada 1 mol de óleo (triacilglicerol) (FERREIRA, 2009), mas na prática se utiliza excesso de álcool para aumentar o rendimento de biodiesel, uma vez que o excesso de reagentes desloca a reação no sentido da formação dos produtos (FELIZARDO, 2003).

Além da razão molar dos reagentes a reatividade dos mesmos, também irá influenciar no equilíbrio da reação. Em geral os alcoóis de cadeia mais curta são mais reativos (FONTOURA, *et al.*, 2008).

Os alcoóis utilizados na reação de transesterificação são: metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, dentre estes, o metanol é o mais utilizado na reação de transesterificação, pois, além de ter uma cadeia mais curta é mais barato, isento de água e possui maior polaridade, propriedade que facilita a separação entre o biodiesel e a glicerina (FELIZARDO, 2003).

A reação de transesterificação é acelerada por catálise ácida, básica ou enzimática. A catalise alcalina é mais utilizada por fornecer um bom rendimento e alta velocidade de reação a condições moderadas de temperatura e pressão. Já a catálise ácida fornece um ótimo rendimento chegando a cerca de 99% mas, a velocidade da reação é menor e exige altas temperaturas de reação (acima dos 100° C) além de proporcionar problemas de corrosão nos motores. Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os metóxidos e hidróxidos de sódio e potássio (FONTOURA, *et al.* 2008; FELIZARDO, 2003).

Uma das desvantagens do uso dos catalisadores alcalinos é a formação de sabão, sal de ácido carboxílico, pois, o sabão diminui o rendimento da reação além de dificultar a separação do biodiesel e da glicerina uma vez que produz emulsões. Um dos mecanismos de formação do sabão é a hidrólise dos triacilglicerois gerando os ácidos graxos livres que são neutralizados pelo catalisador básico (FONTOURA, *et al.*, 2008)

A Figura 3 representa os passos para a produção de biodiesel via transesterificação.

2.1.3 Purificação do Biodiesel

Após a reação de transesterificação o produto, biodiesel e glicerina, se apresentarão em duas fases distintas (Figura 2), ambas contendo impurezas. A etapa de purificação é realizada com a lavagem com água para a remoção de sabões, excesso de álcool, restos de catalisador (cátions metálicos), e outros produtos hidrossolúveis que por ventura estejam presentes no bicomcombustível (BONI, 2008).



Figura 2 – Foto de um funil de separação contendo as fases distintas formadas da reação de transesterificação.

Fonte: BONI, 2008.

A etapa de secagem visa remover a água do biodiesel. Esse processo consiste no aquecimento do produto em temperaturas superiores a 100°C para que ocorra a evaporação da água. Em usinas mais complexas utiliza-se o sistema de vácuo, ou seja, faz-se a diminuição da pressão do sistema permitindo a evaporação da água e temperaturas inferiores a 100° C (BONI, 2008).

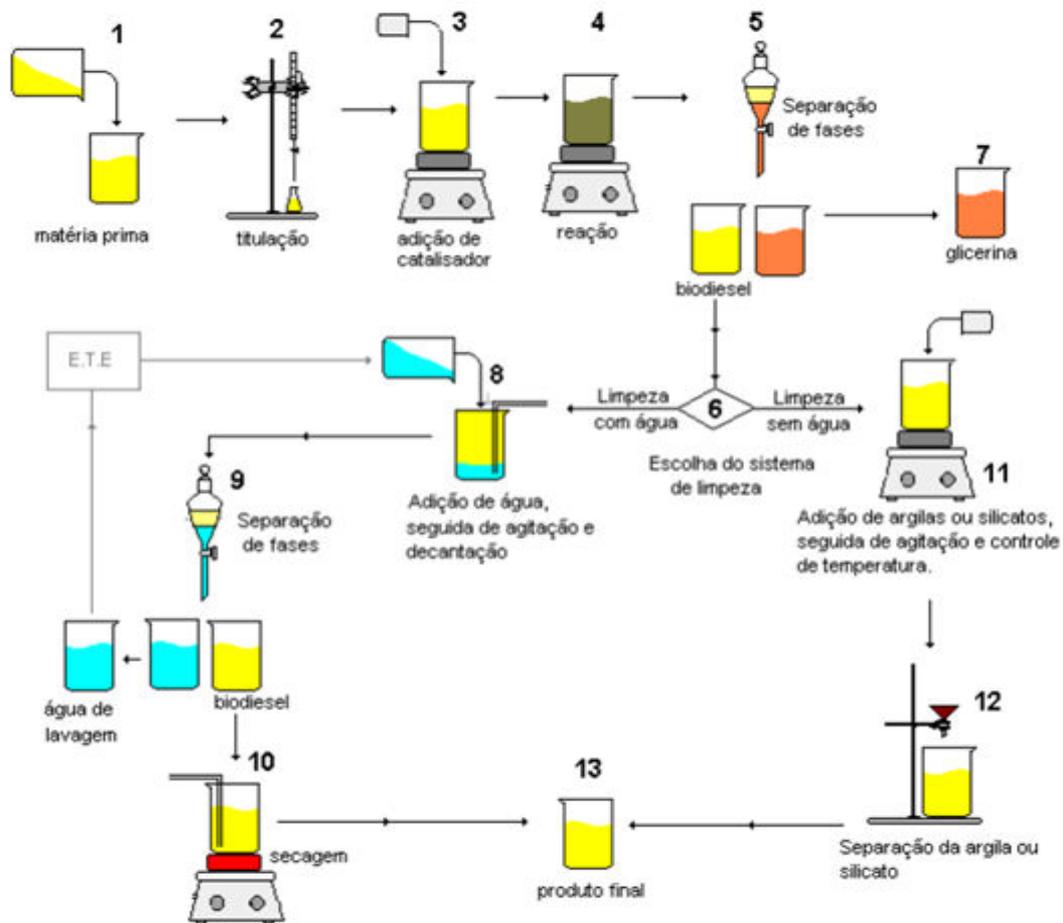


Figura 3 – Ilustração das etapas da reação de transesterificação

Fonte: BONI, 2008.

2.2 Glicerol

2.2.1 Aspectos Físico-químicos

O glicerol é um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool é insolúvel em hidrocarbonetos e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, (FERREIRA, 2009; ARRUDA, 2007). É inodoro e higroscópico e apresenta risco de explosão quando em contato com agentes oxidantes (FERREIRA, 2009). A Tabela 1 lista as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1 – Propriedades Físico Químicas do Glicerol

| | |
|------------------------------------|-------------------------|
| Massa Molar | 92,09 kg/kmol |
| Densidade (25°C) | 1,262 kg/m ³ |
| Índice de Refração (20°C) | 1,4723 min |
| pH (sol. 10%) | 6,5 – 7,5 |
| Ponto de Ebulição (101,3 kPa) | 290°C |
| Ponto de Fusão | 18° C |
| Tensão Superficial (20°C) | 63,4 x 10 ⁻³ |
| Calor Específico (glicerol 99,94%) | 2,435 J/g |
| Calor de evaporação (55°) | 88,12 J/mol |
| Calor de dissolução | 5,8 kJ/mol |
| Calor de formação | 667,8 kJ/mol |
| Condutividade Térmica | 0,28 W/Mk |

FONTE: FERREIRA, 2009.

2.2.2 Utilizações do Glicerol

Remédios, produtos de uso pessoal, comida, bebida, tabaco, resinas alquídicas, poliol – polieter, celofane, explosivos, dentre outros, são produzidos a partir de glicerina (ÁVILA FILHO *et al.*, 2006). Algumas propriedades da glicerina, como a não toxicidade e por ser um bom solvente para muitos compostos orgânicos e inorgânicos garantem seu uso na indústria farmacêutica, cosmética e alimentar (FELIZARDO, 2003). Além disso, a glicerina pode ser utilizada como amaciador fornece umidade à pele e a sua alta viscosidade permite a sua utilização em xaropes (ULLMANN, 1992).

Além disso, pode ser utilizada na produção de ésteres, poliglicerois e clorohidrinadas usada também como lubrificante em equipamentos e/ou materiais na indústria (FELIZARDO, 2003). A Tabela 2 apresenta as aplicações mais importantes da glicerina.

Tabela 2 - Principais Aplicações para o Glicerol

| Aplicações | % do consumo global |
|------------------------------------|---------------------|
| Cosmética/ Detergente/Farmacêutica | 28 |
| Resinas | 6 |
| Alimentos e Bebidas | 8 |
| Poliglicerois | 12 |
| Tabaco | 3 |
| Filme de celulose | 5 |
| Ésteres | 13 |
| Papel | 1 |
| Revenda | 14 |
| Outras | 10 |

Fonte: FERREIRA, 2009

A Figura 4 ilustra os produtos que podem conter glicerina ou derivados desta na sua composição. A Figura 5 os principais setores industriais de utilização da glicerina.



Figura 4 – Produtos que podem conter glicerina ou derivados desta em sua composição

Fonte: BONI, 2008

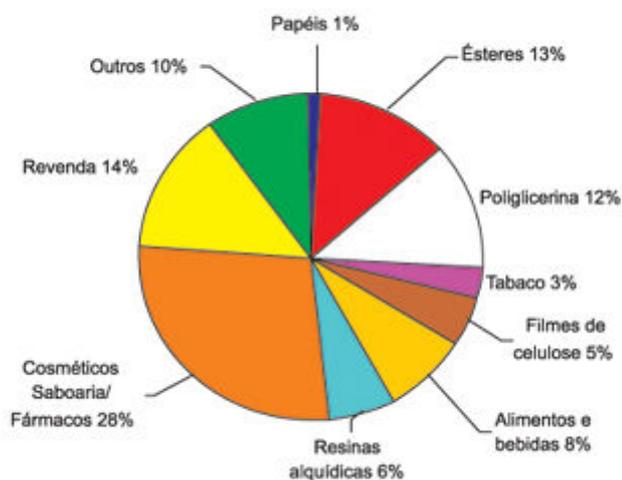


Figura 5 – Principais setores industriais de utilização da glicerina

Fonte: MOTA, 2009

Pesquisas vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado a partir da glicerina, produtos como anti- congelantes, o 1,2-propanodiol, e a produção de aditivos para biocombustíveis (SANTOS, 2006).

A Tabela 3 a diversidade atual em que se encontra esse nicho tecnológico (SANTOS, 2006)

Tabela 3 - Diversidade tecnológica do uso da glicerina

| Aplicação | Interesse | Referência |
|--|------------------|-------------------------|
| Recuperação avançada de petróleo | Alto | QUINTELLA et al., 2005 |
| Aditivos para combustíveis | Médio | NOUREDDINI et al., 1998 |
| Síntese de polióis para produção de poliuretanas | Baixo | ARNAUD, 2004 |
| Geração de hidrogênio para células combustíveis | Alto | GONÇALVES et al., 2009 |
| Obtenção de monômeros e solventes | Médio | NING et al., 2008 |
| Catálise e dióis | Alto | ETTO et al., 2009 |
| Fabricação de compósitos e resinas | Alto | DUTTA et al., 2004 |

Fonte: SANTOS, 2006

O glicerol tem inúmeras aplicações, destacando-se hoje a síntese de resinas e ésteres (11%), aplicações farmacêuticas (7%), uso em cosméticos (40%), uso alimentício (24%), outras aplicações (11%) (BIODIESELBR.COM, 2010)

Nos mercados de uso pessoal, higiene dental, e alimentos, têm crescido a demanda de glicerina correspondendo a 64% do total. Deve-se ressaltar, que a demanda de glicerina e derivados cresce 4% ao ano nos mercado de alimentos (BIODIESELBR.COM, 2010)

O glicerol é utilizado na indústria do tabaco, pois, torna as fibras do fumo mais resistentes e menos quebradiças. É empregado também na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas (FERREIRA, 2009). Também como agente plastificante na indústria do papel para fabricação de papéis especiais com propriedades maleáveis (KIRK-OTHMER, 2007). É utilizado na indústria têxtil para ajustar e amaciar fios e tecidos na lubrificação no processamento de fibras, na malharia e na tecelagem (FERREIRA, 2009). Na fabricação de diamante, tintas e resinas (BIODIESELBR.COM).

Vem sendo estudada a possibilidade de utilização do glicerol na produção de acrilatos, plastificante para PVC, aditivos oxigenados para a gasolina, polímeros e aditivos para fluidos de perfuração (MOTA et al., 2005). Além do uso da glicerina na produção de fluidos para aviação, biorremediação (como um doador de hidrogênio) (FERREIRA, 2009). A glicerina pode ser utilizada ainda, como fonte de energia, produção de álcool, catalisador (cinzas) (FERREIRA, 2009).

O glicerol é bastante utilizado na indústria alimentícia e de bebidas retardando a cristalização do açúcar como agente umectante e suavizante em bolos e sorvetes, também como umectante em embalagens e queijo e carnes; em flavorizantes e corantes é útil como solvente e agregador de consistencia; produção de polímeros, como poliglicerol, que são adicionados em margarinas; o glicerol é ainda utilizado como meio facilitador da transferência de calor, quando algum alimento específico deve ser resfriado rapidamente para não perder certas características desejáveis (FERREIRA, 2009).

Na indústria farmacêutica o glicerol é utilizado na produção de pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, na composição de cápsulas, supositórios, emolientes para cremes e pomadas antibióticos e anti-sépticos. Já os derivados da glicerina são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle da pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador (FERREIRA, 2009).

2.2.3 Purificação da Glicerina

Cerca de 10 % do volume total de biodiesel produzido na reação de transesterificação correspondem a glicerol (BONI, 2008). Estima-se que com o incremento do volume de biodiesel, o glicerol co-produzido vai aumentar de 83 para 330 milhões L/ano até o ano 2010 (MME, 2009).

A glicerina purificada tem maior valor comercial que a glicerina bruta. A glicerina purificada a 99.5% de glicerol é classificada como glicerina de grau técnico, já a glicerina purificada entre 86 e 99.5% de glicerol é classificada como glicerina de grau farmacêutico (FELIZARDO, 2003). A glicerina purificada a 99,5% de glicerol é classificada como grau USP (United States Pharmacopeia) (PARENTE, 2003).

Os principais processos de purificação da glicerina são a destilação a vácuo e o processo de troca iônica. Na destilação a vácuo o tratamento ácido é realizado inicialmente para a para eliminação de sabão, em seguida efetua-se a filtração dos ácidos graxos, evaporação de água e metanol e por fim a destilação do produto para se obter a glicerina purificada a grau farmacêutico. As etapas de descoloração e desodorização devem ser realizadas em seguida através de tratamento com carvão ativado. O processo de troca iônica é semelhante ao processo de destilação a vácuo até a filtração dos ácidos graxos, em seguida segue a purificação por troca iônica onde o produto segue por leitos de resina catiônica e aniônica em seguida o produto passa por um processo de evaporação seguido de tratamento com carvão ativado (OPPE, 2007).

O processo detalhado da purificação da glicerina via destilação a vácuo e troca iônica são apresentados nos itens 2.4.5 e 2.4.6.

Segundo (GERVAJIO, 2005) o método de purificação via destilação a vácuo utiliza uma maior demanda energética, uma vez que o processo é realizado a altas temperaturas e vácuo, quanto ao método da troca iônica, requer menos energia, mas não pode ser usado com água glicerizada que contenha cloreto, devido a provável contaminação na resina de troca iônica.

Deve-se ressaltar que esses tratamentos de purificação são de custo elevado para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel, logo uma maior quantidade de efluentes

contendo glicerol pode ser descartada no meio ambiente sem nenhum tratamento, aumentando conseqüentemente os problemas e riscos ambientais (FERREIRA, 2009).

Segundo (BONI, 2008) uma das técnicas de tratamento da glicerina bruta é a queima desse produto para o aproveitamento de seu poder calorífico. Este processo é muito prejudicial ao meio ambiente, pois propicia a liberação de um conjunto de gases poluentes. Outra forma de combustão da glicerina bruta é o seu uso para a formação de briquetes (lenha artificial).

Segundo (COSTENARO, 2009) a redução de custos na purificação da glicerina bruta justifica a aplicação de novas tecnologias de processamento de glicerina, tornando viável economicamente o processo de purificação, podendo ter seu uso em produtos em que a exigência de uma glicerina pura é fundamental, agregando valor a um produto que provavelmente seria queimado e usado para gerar energia.

2.2.4 Tratamento ácido

As impurezas na reação de transesterificação: excesso de álcool, metanol ou etanol, bem como a solução caustica acumulam-se na glicerina bruta, junto com o sabão formado quando os ácidos graxos livres são neutralizados pelo excesso de álcali. A proporção glicerina bruta:sabão depende do óleo utilizado no processo e do processo industrial (GERVAJIO, 2005).

Segundo (GERVAJIO, 2005) a separação da glicerina bruta e dos ácidos graxos se dá através da adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) seguido de agitação até se obter uma mistura completa. A adição do (H_3PO_4) transforma o sabão novamente em ácidos graxos livres e separa tudo em três fases distintas: fósforo e catalisador (fosfato de sódio se for usado NaOH como catalisador, ou fosfato de potássio caso seja usado KOH) no fundo, uma camada translúcida de glicerina e (m)etanol ao meio e uma camada escura de ácidos graxos livres no topo. As fases heterogêneas podem ser separadas entre si (GERVAJIO, 2005; FERREIRA, 2009).

(BONI, 2008) aconselham a utilização de ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido fosfórico para que ocorra a neutralização do catalisador presente na glicerina

bruta, e conseqüentemente a reação de hidrólise dos sabões presentes na glicerina bruta, reação inversa a de saponificação, causando sua separação em duas ou mais fases.

Pode-se utilizar o processo de evaporação para recuperação de água e metanol. A glicerina acidificada deve ser neutralizada com uma solução alcalina diluída ou bicarbonato de sódio (GERVAJIO, 2005).

2.2.5 Purificação via destilação a vácuo

A adição de HCl e Cl_3Fe à glicerina bruta, até um ph de 4 ou 4,5, é realizado para eliminar sabões e outras impurezas orgânicas, em seguida efetua-se a filtração dos ácidos graxos formados e neutralização do filtrado com NaOH até um ph de 6,5. O produto vai contém ainda glicerol, água, NaCl, metanol e resíduos de outras matérias orgânicas. Em seguida se realiza o processo de evaporação até 80 a 88% de glicerol (em massa) (OPPE *et al.*, 2007).

A purificação da glicerina via destilação a vácuo é uma das operações de maior consumo energético, geralmente, efetuada em evaporadores de múltiplos efeitos a baixas pressões (46,7 mm Hg no 1º efeito e 18,67 mm Hg no 2º efeito). O vácuo é utilizado porque a glicerina se degrada acima dos 204 °C. Durante a evaporação da água concentram-se o glicerol e o sal, este último começa a cristalizar, por isso precisa ser continuamente removido, mediante uma saída no fundo do evaporador para evitar incrustações no equipamento (OPPE *et al.*, 2007).

Para a remoção de sal utiliza-se uma centrífuga. O sal restante dissolvido na glicerina é sedimentado em tanques cônicos durante seis horas para separação. Em seguida, a glicerina sobrenadante é armazenada e pode ser vendida como glicerina de grau técnico (OPPE *et al.*, 2007). Para obter uma glicerina com maior pureza efetua-se o refino da mesma por meio de destilação. O processo deve ocorrer no vácuo para evitar a polimerização ou degradação da glicerina. As pressões usuais reinantes na coluna devem estar entre 5-10 mm Hg. Esta operação retira os resíduos de água, sais, matéria orgânica não glicerida e outras impurezas (GERVAJIO, 2007; OPPE *et al.*, 2007). Em seguida os processos de desodorização e descoloração com carbono ativo são realizados, seguidos de filtração e armazenagem do produto. O esquema do processo e o fluxograma do mesmo podem ser visualizados na Figura 6 e Figura 8 respectivamente.

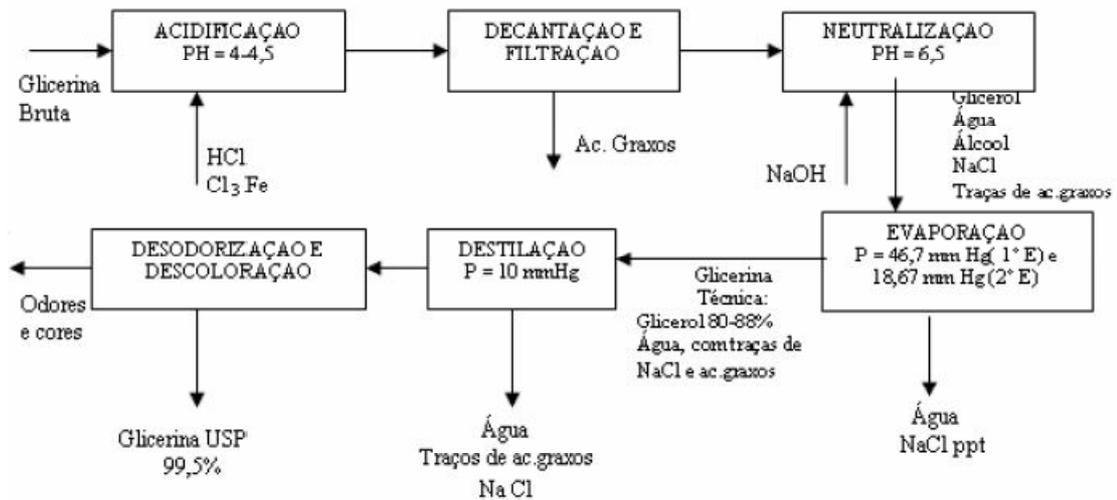


Figura 6 – Esquema do Processo de Purificação de glicerina via evaporação seguida de destilação.

Fonte: OPPE et al., 2007

2.2.6 Purificação com Troca Iônica

O processo de purificação da glicerina via troca iônica é igual ao processo citado anteriormente até a obtenção do filtrado neutralizado. Em seguida o material filtrado passa por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátion e ânion fortes. Deve-se ressaltar que as unidades de troca iônica funcionam com eficiência para soluções diluídas contendo de 20 a 40% de glicerina. Com a passagem do material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, a cor, o odor e outras impurezas minerais presentes (OPPE *et al.*, 2007).

Evaporadores de múltiplo efeito são utilizados para concentrar a glicerina purificada, de modo a se obter no final uma glicerina com pureza de mais de 99%. Um leito de carbono ativado é utilizado para o processo de descoloração seguido por filtração. O produto final é uma glicerina de grau farmacêutico (OPPE *et al.*, 2007). O esquema do processo pode ser visualizado na Figura 6.

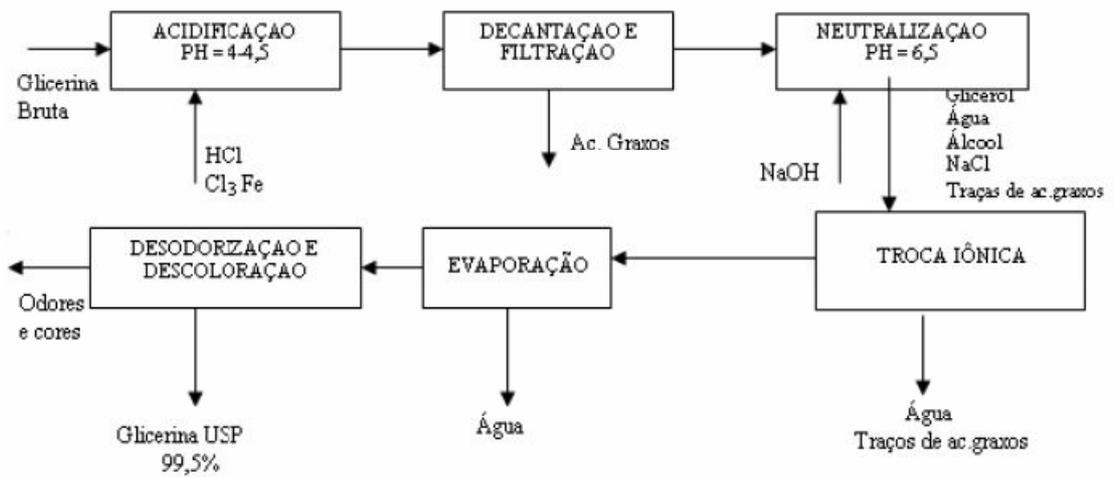


Figura 7 – Esquema de Processo usando Trocadores Iônicos para a produção de Glicerina Purificada.

Fonte: OPPE et al., 2007.

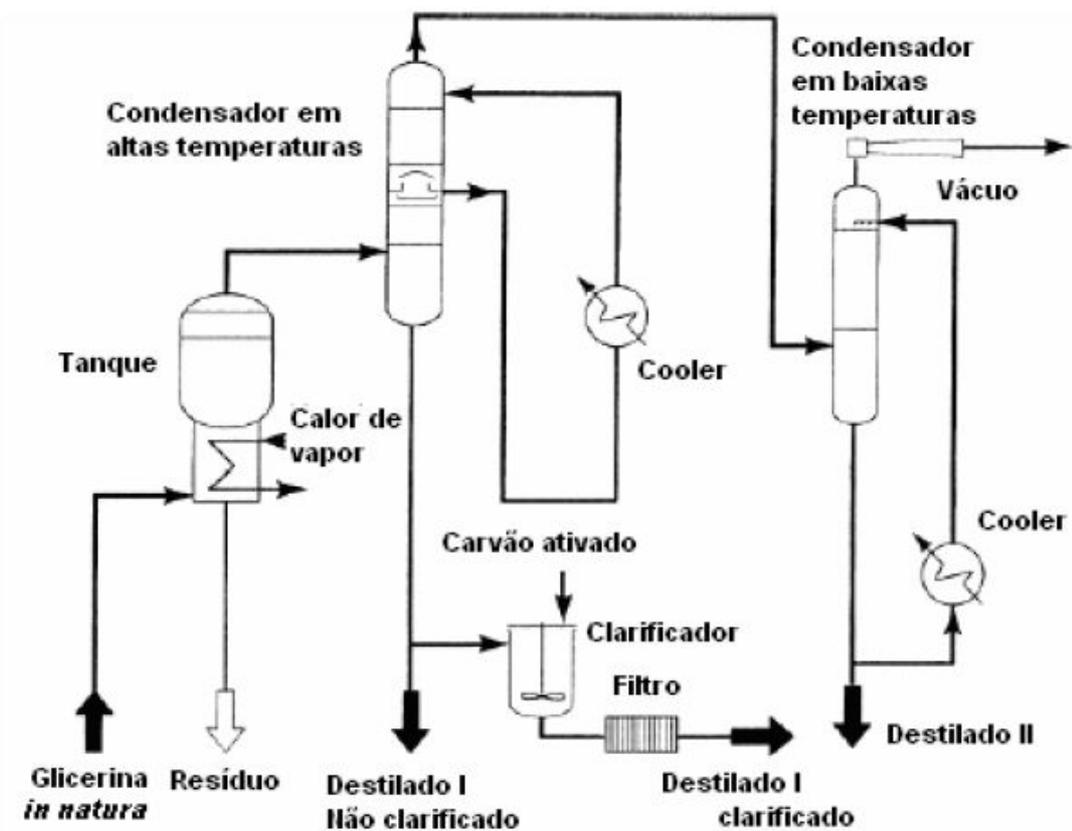


Figura 8 – Fluxograma de destilação e clareamento da glicerina

Fonte: GERVAJIO, 2005

2.2.7 Outras Rotas de Purificação do Glicerol

Novos processos de purificação da glicerina vêm sendo estudados visando a otimização do processo. Segundo (OPPE *et al.*, 2007) a purificação da glicerina via destilação a vácuo implica em fortes gastos, devido ao consumo de energia nos processos de evaporação e destilação, pela necessidade de altas temperaturas e baixas pressões. A desidratação da glicerina por destilação azeotrópica heterogênea, usando Tolueno como arrastador pode ser utilizado como uma rota alternativa. Esta destilação é feita a baixas temperaturas e a pressão atmosférica, reduzindo o gasto de energia para a geração de vácuo.

Na França, existe uma patente do ano 1924 pela Sociéte ricard allenet & c., afirmando que os líquidos orgânicos podem ser desidratados mediante a adição de outro composto chamado de arrastador. Benzeno, tolueno, xileno, nafta, ésteres, derivados nitrados e derivados clorinados, são arrastadores recomendados (OPPE *et al.*, 2007).

3 ASPECTOS ECONÔMICOS

3.1 Mercado da glicerina

O acúmulo da glicerina se deu a partir do aumento na produção de biodiesel, estima-se, aproximadamente, um total de 250 mil toneladas de glicerina bruta no Brasil (QUÍMICA E DERIVADOS, 2009). Uma alternativa interessante ao quadro econômico promovido pelo excesso de glicerina é o repasse deste subproduto ao mercado internacional (FELIZARDO *et al.*; 2003)

Junto ao crescimento econômico da china cresce a demanda por glicerina nesse país. De acordo com a (OLEOLINE), a demanda chinesa alcançou um incremento de cerca de 130% entre 2006 e 2007, atingindo 300 mil toneladas e colocando o país no caminho a se tornar o maior consumidor mundial do produto. (FERREIRA, 2009).

O crescimento da demanda de produtos cosméticos juntamente com a queda da demanda de biodiesel aliviou um pouco a relação demanda e oferta no mercado da glicerina, especialmente na Alemanha. A Malásia concentrou sua produção de glicerina de óleo de palma nos produtos mais valorizados, com todas as certificações, alcançando preços de US\$ 697/t CIF Santos-SP. O maior consumidor mundial é a China, que enxugou o mercado (QUÍMICA E DERIVADOS, 2009).

Na Tabela 4 é possível ver a produção e o consumo de glicerina nos Estados Unidos (USA) e na Europa, os dois maiores produtores e consumidores em todo o mundo. Entre 2002 e 2005, o substancial crescimento da produção mundial de biodiesel, especialmente na Europa, desequilibrou a relação de oferta e demanda pressionando sua cotação para os menores patamares da história (FERREIRA, 2009).

Os mercados de compra e venda de glicerina apresentam alta imprevisibilidade. O mercado se divide em duas vertentes em relação a compra e venda de glicerina: glicerina bruta e refinada. Segundo (BONNARDEAUX, 2006), o mercado de glicerina refinada é mais complexo que a inserção de glicerina bruta. Isto devido ao fato que já existe um mercado, definido, para a compra da glicerina bruta. Em vértice oposto, a glicerina refinada pode ser vendida a vários compradores, sem que haja um compromisso e demanda específica.

A crescente demanda pelo produto na Europa conjugada com a redução na oferta resultou em uma forte redução nos estoques e conseqüente aumento de preços na ordem de 67% em 2007 para a glicerina refinada. A glicerina bruta experimentou um incremento de preço na ordem de 280% em 2007, para a qualidade *Kosher* refinada, com alto teor de glicerol, segundo a OLEOLINE.

A disponibilidade da glicerina e o aumento dos preços são mostrados nas Figuras 9 e 10.

Tabela 4 – Produção e Consumo de Glicerina no Mercado Industrial (Ton).

| ANO | USA | | EUROPA | |
|------|---------|----------|---------|----------|
| | Consumo | Produção | Consumo | Produção |
| 1995 | 201,88 | 168,68 | - | 215,00 |
| 1996 | 205,80 | 162,68 | - | 224,00 |
| 1997 | 209,72 | 175,91 | 230,00 | 250,00 |
| 1998 | 198,45 | 161,21 | 241,00 | 239,00 |
| 1999 | 230,79 | 176,89 | 267,00 | 268,00 |
| 2000 | 263,13 | 169,05 | 295,00 | 296,00 |
| 2001 | 246,96 | 171,99 | 280,00 | 297,00 |
| 2002 | 240,59 | 167,09 | 300,00 | 300,00 |
| 2003 | 198,94 | 152,39 | 325,00 | 315,00 |
| 2004 | 190,12 | 153,37 | 348,00 | 320,00 |

FONTE: FERREIRA, 2009

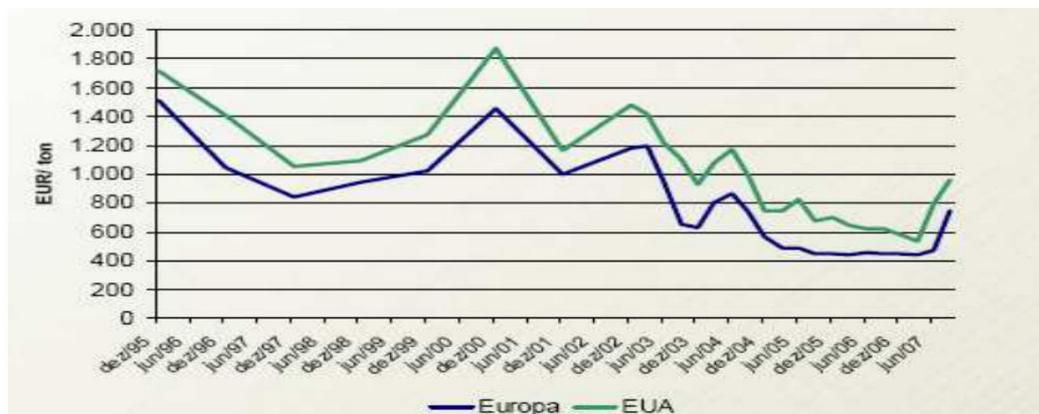


Figura 9 – Preços da glicerina Kosher – EUA e Europa (Eur/Ton).

Fonte: FERREIRA, 2009

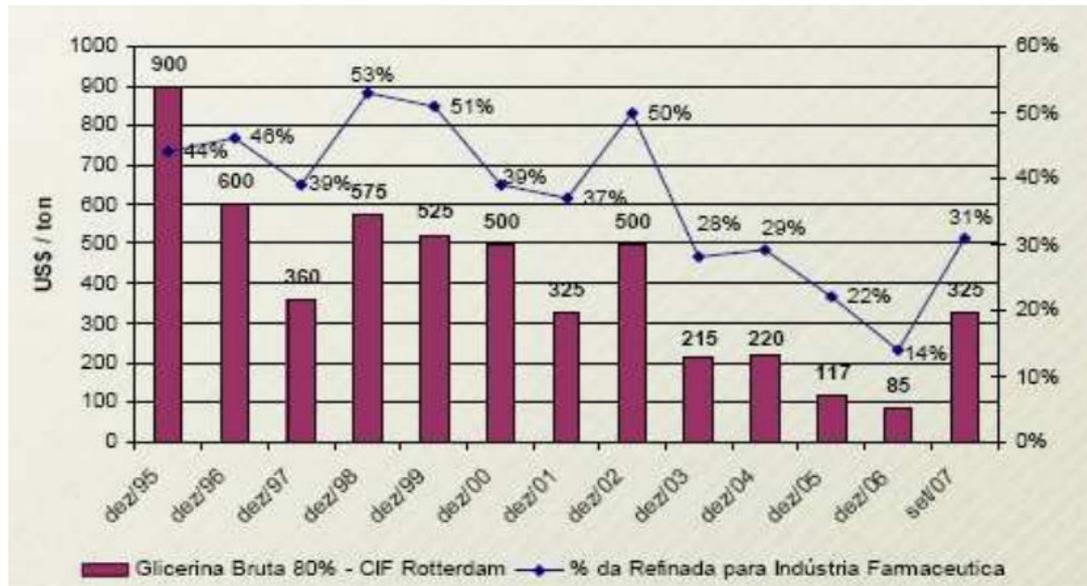


Figura 10 – Preços da glicerina bruta 60% Cif Rotterdam (US\$/Ton).

Fonte: FERREIRA, 2009

As previsões dos preços da glicerina refinada para 2008 estão apresentadas na Tabela 5.

As principais aplicações desse produto são destinadas aos mercados de alimentos, cosméticos e produtos petroquímicos. Dessa forma, devido aos mercados tradicionais da glicerina terem uma capacidade limitada de absorção, torna-se necessário o descobrimento de novas rotas de aplicação, de forma a equilibrar a balança econômica desse produto frente à enorme produção de glicerina no mercado.

Tabela 5 – Previsões de Preços da Glicerina nos Estados Unidos e Europa em 2008.

| USA | Previsões dos preços da glicerina em 2008 |
|------------------------------|---|
| 99,5 % KOSHER* | US 420 c/lib |
| 99,5 % Derivada de gorduras* | US 320 c/ lib |
| EUROPE | Previsões dos preços da glicerina em 2008 |
| 99,5% KOSHER* | EUR 550/t |
| 99,5% Derivada de gorduras* | EUR 550/t |
| 80% Glicerina bruta** | USD 200/t |

Fonte: FERREIRA, 2009

*Glicerina de qualidade farmacêutica

** Assume a estabilidade das taxas de câmbio em 1 euro = 1,22 USD.

4 UNIDADE PROCESSAMENTO

4.1 Unidade Piloto

No desenvolvimento de técnicas destinadas a processos industriais, é adequado que estudos preliminares sejam realizados em equipamentos de menor porte. Neste caso, experimentos em escala laboratorial e piloto são próprios para suprir essa necessidade. Paralelamente a simulações numéricas, os resultados obtidos podem ser extrapolados às dimensões industriais, respeitando-se alguns parâmetros e proporções próprios para cada tipo de processo. Ainda, ensaios em escala piloto são mais ágeis, dispõem menores recursos e geralmente não comprometem o processo produtivo de uma indústria, o que muitas vezes inviabiliza testes em plantas industriais.

4.2. Diagrama de Blocos

O diagrama de blocos da unidade piloto para purificação de glicerina está representada no ANEXO A. As etapas 1 e 2, referentes ao tratamento ácido e o processo de centrifugação, respectivamente, são executadas antes da glicerina bruta ser inserida na unidade. A etapa 8, que consiste no processo de descoloração e desodorização da glicerina, deve ser executada posteriormente.

4.3. Descrição do processo de purificação da glicerina na unidade piloto

Tratamento ácido da glicerina bruta:

A glicerina bruta deve passar por um tratamento ácido para eliminar sabões e outras impurezas orgânicas. Esse tratamento se dá através da adição de um ácido forte como ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico à glicerina bruta seguido de agitação e filtração dos ácidos graxos. O filtrado é neutralizado com uma base, NaOH até um pH de 6,5. Após este tratamento a glicerina bruta contém então: glicerol, água, sal e metanol e resíduos de outras matérias orgânicas.

Centrifugação da glicerina bruta

A glicerina deve passar por um processo de centrifugação a fim de eliminar o sal resultante do tratamento ácido citado acima. O sal dissolvido na glicerina é sedimentado em tanques cônicos durante seis horas para separação. Depois a glicerina sobrenadante é armazenada.

Aquecimento da glicerina bruta tratada

A glicerina bruta após sofrer tratamento ácido e processo de centrifugação é inserida na unidade, e sofre aquecimento de aproximadamente 80° C, no trocador de calor.

Evaporação de água e metanol e Decantação da glicerina (80% de glicerol).

Nesta etapa há a evaporação de água e metanol realizada no tanque flash a vácuo. Durante a evaporação da água e metanol o glicerol é concentrado chegando a cerca de 80%. Como o processo de centrifugação é realizado anteriormente não há problemas de cristalização de sal no equipamento.

Obtenção de Glicerina P. A.

A glicerina é purificada a 92% na coluna de destilação CD2201. Como a glicerina polimeriza e se decompõe a temperaturas superiores a 204 °C, a destilação deve ser realizada à altos vácuos. Esta operação retira os resíduos de água, sais, matéria orgânica não glicerida e outras impurezas.

Processo de desodorização e descoloração da glicerina

Após a obtenção da glicerina purificada deve-se iniciar o processo de desodorização e descoloração com carbono ativo, seguida de filtração e armazenagem.

4.4. Fluxograma de Processo.

Os fluxogramas de processo (**ANEXO B**) são úteis para representar um processo de forma simplificada. A sequência dos equipamentos principais que se apresentam simbolicamente no fluxograma de processo corresponde à da disposição proposta para a

instalação. Com o objetivo de mostrar o fluxo de material de etapa para etapa tal como terá lugar e dar uma idéia geral da disposição da instalação de processamento real.

4.5. Fluxograma de Engenharia

O fluxograma de engenharia (ANEXO C) é o documento chave no projeto de processos. Os fluxogramas de engenharia contêm as seguintes informações: código dos equipamentos de processo e dos seus respectivos desenhos técnicos (com exceção de equipamentos ditos “de prateleira como”: filtro-prensa, torre de resfriamento de água e tanque pulmão de PVC); bombas e informações de instrumentação, isto é, visores e indicadores de nível, de fluxo, válvulas, termômetros, manômetros, entre outros.

4.6. Lista de Equipamentos

A codificação do equipamento facilita e simplifica as operações dentro das unidades industriais uma vez que com um único código podem ser identificadas as características dos equipamentos.

Os equipamentos da unidade piloto estão listados na Tabela 6 , bem como, suas respectivas codificações.

Tabela 6 – Lista de Equipamentos

| CODIFICAÇÃO | EQUIPAMENTO |
|-------------|--------------------------------------|
| TP2101 | Tanque abastecimento do sistema 21 |
| TP2102 | Tanque coleta de condensado do flash |
| XC2101 | Aquecimento da fase glicerinosa |
| XC2102 | Condensador do flash |
| XC2201 | Condensador parcial da torre |
| XC2202 | Condensador parcial da torre |
| TF2101 | Tanque flash |
| CD2201 | Coluna de destilação |

4.7 Simulação do Processo.

A simulação do processo de purificação da glicerina via destilação na unidade piloto foi realizada no simulador de processo – ® **HYSYS**. A análise realizada apresenta estimativas através do modelo termodinâmico NRTL.

Segundo (SOARES, 2009) os modelos de Gibbs de excesso como NRTL, Wilson, UNIFAC, UNIQUAC, dentre outros, servem para calcular o desvio da idealidade (com relação a uma solução ideal), não tem utilidade para substâncias puras e foram desenvolvidos para sistemas a baixas pressões. Normalmente os modelos são identificados nos simuladores pelo nome de modelo responsável pelo cálculo do equilíbrio de fases. A Figura 11 e a 12 representam a simulação do processo, com a definição do número de estágios mínimos (Figura 12).

A Tabela 7 contém os dados do processo (pressão, vazão, temperatura e composição mássica), bem como, o calor que deve ser trocado pelo condensador e refeedor da coluna (função de troca térmica de fluidos). As correntes listadas na Tabela 7 podem ser identificadas na Figura 11.

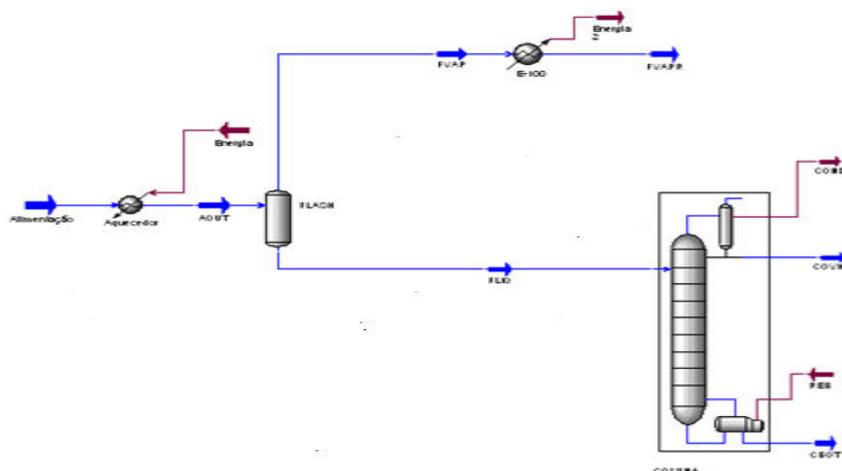


Figura 11 – Simulação do Processo - ® **HYSYS**.

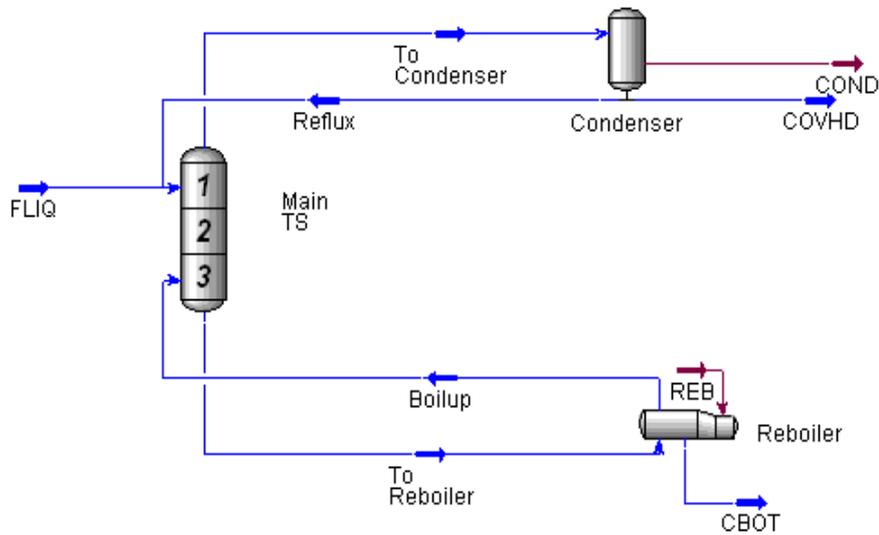


Figura 12 – Simulação da coluna de destilação - ® HYSYS – Número de estágios mínimos

Tabela 7 - Dados das correntes de processo - ® HYSYS.

| Corrente | Temp. ($^{\circ}$ C) | Pressão (mmHg) | Q(vazão) (kg/h) | Composição (fração mássica) | | | | | |
|----------|--------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|----------|--------|--------|
| | | | | Glic. | H ₂ O | CH ₃ OH | m-oleato | m- | m- |
| 1 | 25 | 760 | 5 | 0,85 | 0,09 | 0,012 | 0,013 | 0,027 | 0,01 |
| 2 | 80,7 | 25 | 4,6481 | 0,91 | 0,03 | 0,0006 | 0,014 | 0,029 | 0,0108 |
| 3 | 32,6 | 25 | 0,35 | 0,0067 | 0,83 | 0,163 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0001 |
| 4 | 188,4 | 25 | 2,62 | 0,901 | 0,00 | 0,000 | 0,0238 | 0,0506 | 0,0166 |
| 5 | 57,68 | 25 | 2,026557 | 0,920 | 0,07 | 0,001 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0032 |
| Corrente | | | | Fluxo de Calor (kJ/h) | | | | | |
| 6 | | | | 6325 | | | | | |
| 7 | | | | 6972 | | | | | |

4.8. Planilha de Trechos

A planilha de trechos contém dados mecânicos referentes aos trechos e seus respectivos diâmetros, bem como o fluido que escoar em cada tubulação. Os dados de vazão, temperatura, densidade, viscosidade e velocidade dos fluidos (dados do processo) também estão disponíveis na Tabela 8.

Tabela 8 – Planilha de Trechos

| SISTEMA 21 E 22 | | | | | | | |
|-----------------|------------------|-----------|-------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Dados mecânicos | | | Dados do processo | | | | |
| Trecho | Tubulação | | Vazão (kg/h) | Temperatura de op. (°C) | Densidade (kg/m ³) | Viscosidade (cp) | Velocidade (m/s) |
| | Bitola (pol.) | Fluido | | | | | |
| #2101 | ¾ | Glicerina | 6,00 | 29,00 | 1284,00 | 597,00 | 0,01 |
| #2102 | ½ | Glicerina | 6,00 | 29,00 | 1286,00 | 597,00 | 0,01 |
| #2103 | ½ | Glicerina | 6,00 | 132,00 | 1058,00 | 26,00 | 0,01 |
| #2104 | ¾ | Glicerina | 5,00 | 80,00 | 1058,00 | 26,00 | 0,01 |
| #2105 | 1 | Água | 1,00 | 80,00 | 0,023 | 10,00 | 30,00 |
| #2106 | ½ | Glicerina | 5,00 | 80,00 | 1058,00 | 26,00 | 0,01 |
| #2107 | ¾ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2108 | ½ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2201 | ½ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2202 | ½ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2203 | ½ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2204 | ½ | Glicerina | 5,00 | 68,00 | 1058,00 | 60,00 | 0,01 |
| #2205 | ¾ | Glicerina | 6,00 | 180,00 | 100,00 | 10,00 | 25 |
| #2206 | ¾ | Glicerina | 6,00 | 57,00 | 1000,00 | 40,00 | 0,01 |
| #2207 | ½ | Glicerina | 6,00 | 57,00 | 1000,00 | 40,00 | 0,01 |
| #2208 | 1 ½ | Glicerina | 9,00 | 190,00 | 1000,00 | 40,00 | 0,02 |

4.9. Especificação e dimensão da Coluna de destilação

As colunas de destilação são equipamentos utilizados para separar componentes de uma mistura, baseando-se nas diferenças de volatilidade. A coluna de destilação da unidade piloto aqui apresentada é do tipo torre recheada onde a fase líquida é dispersa através da ação de um distribuidor de líquido, escoando na forma de um filme líquido na superfície dos elementos de recheio. A seção transversal da torre é completamente ocupada por estes

elementos, formando um leito poroso através do qual o líquido e o gás escoam em contracorrente. O contato gás-líquido é feito de maneira contínua (CALDAS, et al., 2007). O recheio cumpre a função de sustentar o filme da fase líquida da mesma forma que permite um adequado contato entre as fases. Uma coluna de destilação típica está representada na Figura 13.

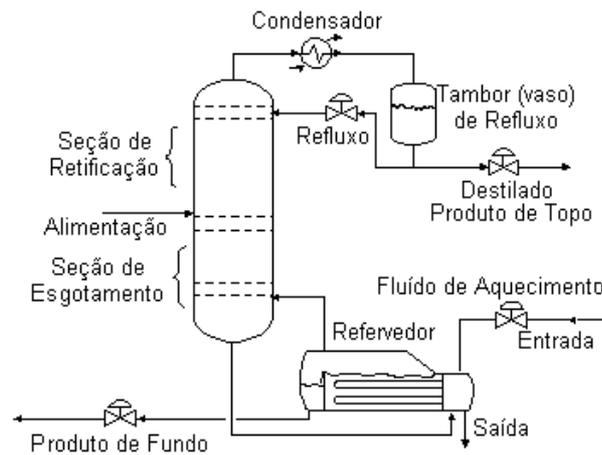


Figura 13 - Esquema de uma unidade de destilação típica

O recheio da coluna é do tipo anéis de Raching constituído de materiais cerâmicos. O anel de Raching tem a forma de um cilindro oco (ver Figura 14), cuja altura é igual ao diâmetro, sua composição, além de materiais cerâmicos, pode ser constituído de materiais metálicos ou plásticos. A dimensão do Recheio não deve ser maior do que 1/8 do diâmetro da torre, uma vez que o diâmetro da coluna tem 150 mm, o diâmetro dos anéis de Raching tem 16 mm, ou seja, 10,7% do diâmetro da torre.

As dimensões referentes à espessura, massa, quantidade, área superficial e porosidade podem ser observadas na Tabela 9 para 16 mm de diâmetro dos anéis para 1m³ de leito recheado.



Figura 14 – Anéis de Raching

Tabela 9 – Características dos Recheios – Anéis de Raching - cerâmicos

| Dimensões | Mm | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 25 |
|------------------|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Espessura | Mm | 0,8 | 1,6 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 3,2 |
| Massa | kg/m ³ | 970 | 990 | 840 | 770 | 745 | 680 |
| Quantidade | peças/m ³ | 3000000 | 872000 | 378000 | 198000 | 109000 | 47700 |
| Área superficial | m ² /m ³ | 788 | 440 | 400 | 328 | 262 | 190 |
| Porosidade | % | 60 | 59 | 65 | 68 | 69 | 72 |
| Packing Factor | | 1600 | 1000 | 580 | 380 | 255 | 155 |

Fonte : CALDAS, et al, 2007.

* massa, quantidade e área superficial se referem a 1m³ de leito recheado

A sistemática mais usada, ainda hoje, para o cálculo da altura de uma torre de destilação recheada, usa o conceito de HETP (*altura equivalente a um prato teórico*). Nas torres recheadas, a eficiência de transferência de massa está relacionada ao contato contínuo contracorrente e com as taxas de transferência entre as fases, líquida e vapor. A determinação do HETP na unidade piloto foi realizada através da correlação empírica de Norton.

O cálculo da altura da coluna é dado pelo produto da *altura equivalente a um prato teórico* HETP pelo número de estágios reais, onde o número de estágios reais pode ser dado pela divisão do número de estágios teóricos pela eficiência da coluna. A eficiência da coluna foi avaliada pelo simulador ® HYSYS correspondendo a 50%. Vale ressaltar, que é necessário acrescentar 10 a 20% da altura da coluna para a adaptação dos extremos da coluna (base e topo).

Para o cálculo do número de estágios de equilíbrio (estágios teóricos) o método mais utilizado é o *McCabe-Thiele*, mas este é aplicado apenas para misturas binárias. Como o sistema proposto é multicomponente, cálculos mais rigorosos são necessários. Uma forma simplificada de realizar esses cálculos é obter o número mínimo de estágios em simuladores comerciais que foi o método utilizado no presente trabalho.

O diâmetro da coluna foi obtido pelo critério da queda de pressão recomendada. Onde as torres são dimensionadas pela perda de carga recomendada para operação. A Figura 15 é uma versão atualizada da CGQP (Correlação Generalizada de Queda de Pressão).

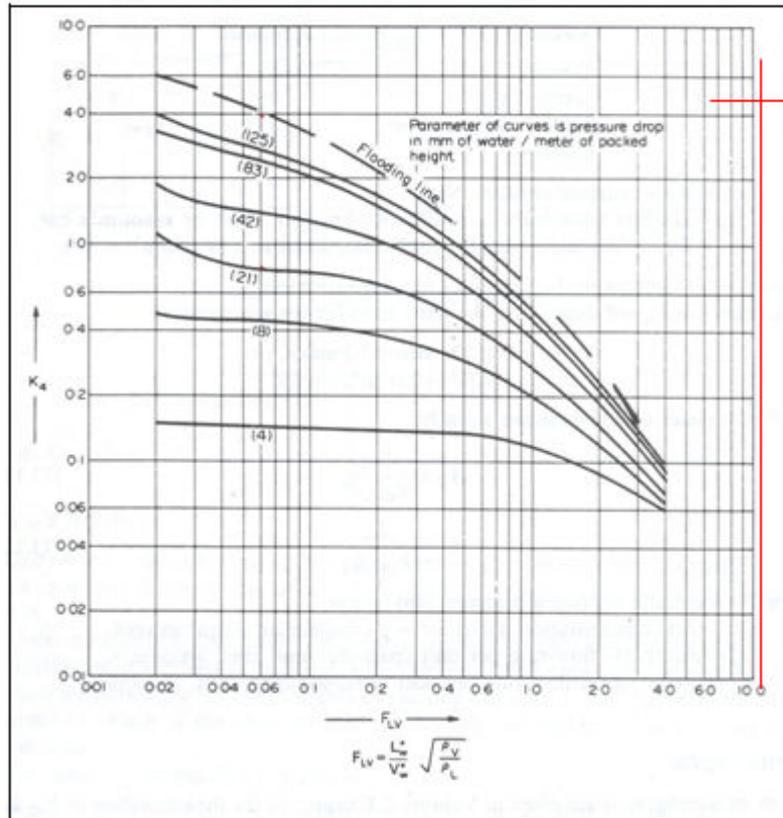


Figura 15 – Correlação generalizada para a queda de pressão em leitos recheados (correlação de Norton)

A razão de Refluxo correspondente a 1,5 foi avaliada a partir da análise da composição do produto de topo ao se variar a razão de refluxo. Observe nos gráficos representados nas figuras 16 e 17 que a razão de refluxo de 1,5 dá um percentual de glicerol no topo de 95% bastante aproximado a esse valor ao se utilizar razão de refluxo igual a 2, 97% com a vantagem de exigir um gasto energético inferior.

O material sugerido para construir a da coluna foi aço inox 304. A escolha do material foi realizada com base na necessidade de aplicar uma ampla faixa de condições de operação, como pressão, por exemplo, além da exigência quanto à resistência a corrosão.

O Refervedor e o condensador da unidade piloto são trocadores de calor do tipo casco e tubos com área de troca térmica equivalente a 0,14m² e 0,28 m² respectivamente. Através do simulador ®HYSYS obtêm-se a quantidade de calor que deve ser trocada pelos equipamentos bem como, dados de temperatura de entrada dos fluidos.

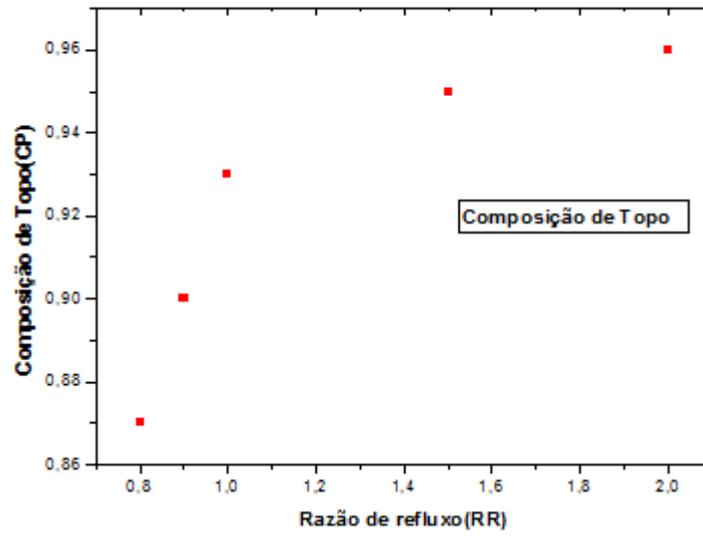


Figura 16 – Gráfico razão de refluxo versus produto de topo

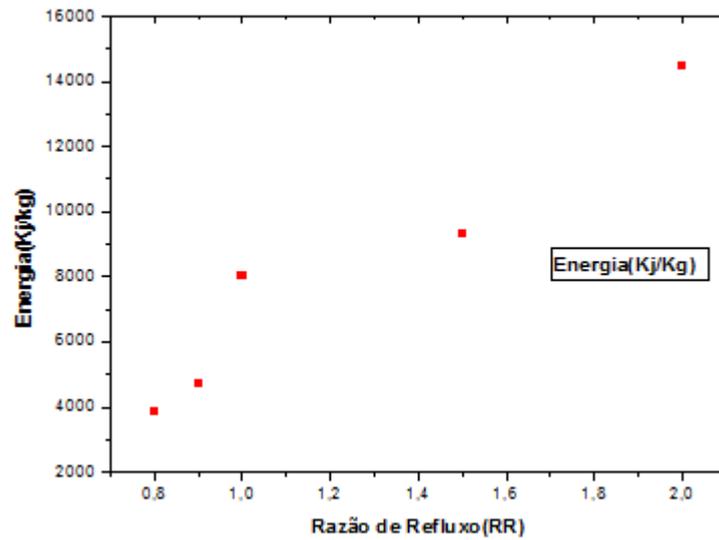


Figura 17– Gráfico Razão de refluxo versus gasto energético

A Tabela 10 lista resumidamente os dados do dimensionamento da coluna de destilação da unidade piloto.

Tabela 10 – Especificação do equipamento CD2201

| CD2201 – Coluna de destilação | |
|--|---|
| Função: <i>Destilar fase glicerinosa</i> | Razão de refluxo condensador: 1,5 |
| Tipo: <i>Torre de recheio</i> | Tampos: <i>abaulados</i> |
| Fluido: <i>Glicerina</i> | Material da Torre: <i>Aço Inox</i> |
| Número de estágios teóricos: 3 | Instrumentos: <i>Sensor de pressão, nível e temp.</i> |
| Distância entre pratos (HETP): <i>580 mm</i> | Material do recheio: <i>cerâmico</i> |
| Diâmetro: <i>150 mm</i> | Altura da torre: 2 m |
| Bocais | |
| Localização | Diâmetro e função |
| Superior | <i>1 ½ Saída de vapor de glicerina</i> |
| Lateral superior | <i>½ Entrada da fase glicerinosa/aquosa</i> |
| Lateral superior | <i>½ Entrada da fase glicerinosa/ aquosa</i> |
| Inferior | <i>½ Saída da fase pesada</i> |
| Inferior | <i>½ Gás de arraste</i> |
| Lateral inferior | <i>1 ½ Entrada de vapor refervedor</i> |

4.10 Memória de Cálculo

- Número de estágios reais $Na=N/\eta_o$, onde: Na = número de estágios reais, N = número de estágios teóricos, η_o = eficiência global da coluna.
- Espaçamento entre os pratos HETP, correlação de Norton, $\ln HETP = n - 0,187 \ln \sigma + 0,213 \ln \mu$, onde: σ = Tensão superficial (fase líquida), μ = viscosidade do líquido, n = constante para HETP (correlação).
- Diâmetro da coluna, $F_{lv} = (L/V) (\sigma v/ \sigma l)^{0,5}$, K_4 da figura 17, $V_m = [[K_4 \sigma v (\sigma l - \sigma v)]/[13.1F_p (\mu l/ \sigma l)^{0,1}]]^{1/2}$, $D = (4\pi \cdot A_s)^{1/2}$, $A_s = V/V_m$.

4.11. Croqui dos equipamentos

O croqui dos equipamentos é um desenho geral para o setor de montagem ter uma idéia da forma do equipamento. As Figuras 18, 19 e 20 correspondem aos croquis do tanque

pulmão de coleta de condensado, tanque flash e coluna de destilação, respectivamente. Essas figuras foram construídas no AUTO CAD, 2006.

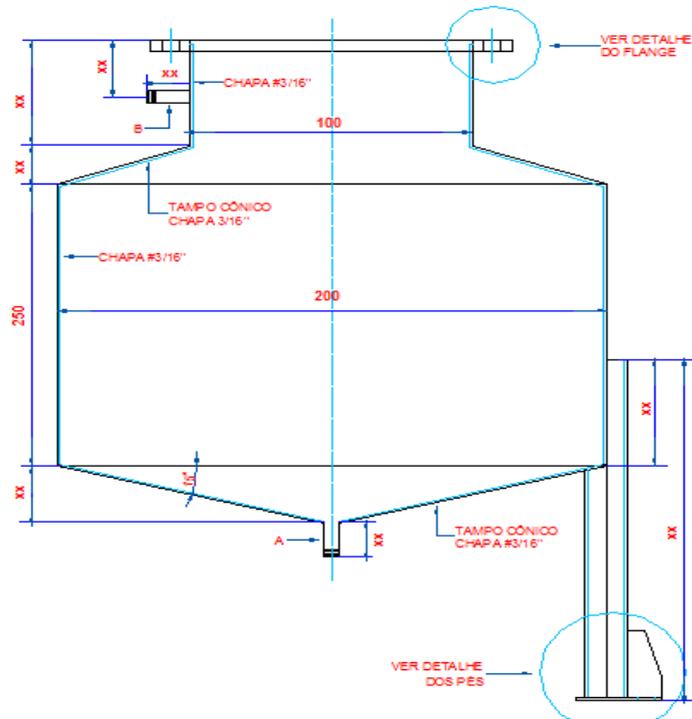


Figura 18 – Tanque pulmão de coleta de condensado

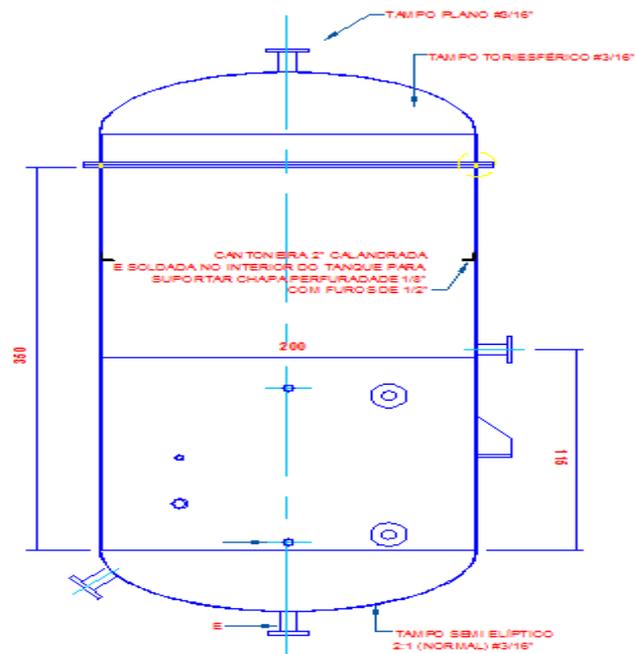


Figura 19 – Tanque Flash

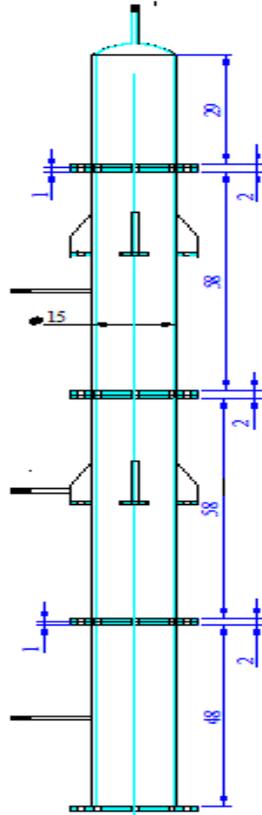


Figura 20 – Coluna de destilação

5. CONCLUSÃO

O processo de purificação da glicerina bruta proveniente da reação de transesterificação é essencial para evitar o acúmulo desse material no meio ambiente, bem como alcançar lucro no mercado devido à grande aplicabilidade desse produto.

Pesquisas na busca de rotas eficientes de purificação de glicerina têm sido bastante desenvolvidas, pois este produto contém um elevado nível de impurezas, chegando a cerca de 30%, valor este que varia de acordo com a matéria prima utilizada na reação de transesterificação. Dentre as rotas utilizadas destacam-se a purificação da glicerina bruta via troca iônica e a purificação via destilação a vácuo.

As unidades pilotos são necessárias para a realização de estudos preliminares em equipamentos de pequeno porte visando à obtenção de resultados confiáveis, essas unidades apresentam flexibilidade do processo e baixo custo. Paralelamente a simulações numéricas, os resultados obtidos podem ser extrapolados às dimensões industriais, respeitando-se alguns parâmetros e proporções próprios para cada tipo de processo

No presente trabalho realizamos a análise do processo de purificação da glicerina via destilação a vácuo, a partir do projeto de uma unidade piloto para purificação de glicerina. Juntamente com a análise do processo, foi realizada a simulação da unidade piloto através do simulador de processo ®HYSYS, bem como, desenvolvemos os fluxogramas de processo e engenharia, planilha de trechos, lista e croqui de equipamentos, e o dimensionamento da coluna de destilação.

A coluna de destilação da unidade piloto apresenta 2m de altura e diâmetro de 15 cm com 580 mm de HETP (distancia do prato teórico), e deverá ser construída em aço inox para prevenir problemas de corrosão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; FELIPE, M. A. : Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. Escola de engenharia de Lorena – EEL/UP, 2007.

ÁVILA FILHO, S. MACHADO, A. S., SANTOS, E. P., Purificação da glicerina bruta. SENAI- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. 2006.

BIODIESELBR www.biodieselbr.com/biodiesel-glicerina.htm acesso em 28 de junho de 2010.

BONI, L. A. B., Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da transesterificação de sebo bovino utilizado para a produção de biodiesel. Universidade Luterana do Brasil. Canoas, 2008.

BONNARDEUAX, Y., BRUNDRETT, M. C., BATTY, A. L. DIXON, K. W., Mycorrhizal endophytes associated with *Disa bracteata* (Orchidaceae), 2006.

CALDAS, N. J., LACERDA, I. A., VELOSO, E., PASCHOAL, L. C. M., Internos de Torres – pratos e recheios, 2^o edição, editora Interciencia, Petrobras, 2007.

CAMPOS, A.; Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura. In. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série Política Industrial, Tecnológica e do comércio exterior. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio exterior. Brasília, 2006.

COSTENARO, H. S.: Hidrólise ácida e retirada de sais da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

DIAS, F. P.: Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

ENCIMAR., J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. : Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol . Energy & Fuels, jan. 2002.

FELIZARDO, P. M.; BERKEMEIER, R., BORDADO, J. C., CORREIA, M. J. N., Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Relatório de Estágio. Lisboa: IST, 2003.

FERRARI, R. A.; OLOVEIRA, V. S.; SCANBIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico – química e consumo em gerador de energia Quim Nova, Vol. 28, Nº 1, 19 – 23, 2005.

FERREIRA, M. O.,: Purificação da Glicerina Bruta Obtida a partir da Transesterificação do Óleo de Algodão. Dissertação de Mestrado. Universidade do Rio Grande do Norte, 2009

FONTOURA, L. A. M., NACIUK, F. F., SILVA, C. F. G., MARQUES, M. V., A Química do Biodiesel. Departamento de Engenharia de Processos, Fundação de Ciências e Tecnologia. Programa em Pós-graduação em Química – UFRGS.

GERVAJIO, Gregorio C. Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat

GIL, M. B. G.,: Breve Introdução ao Aspen Plus. Instituto Superior Técnico, 1998.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L. A.; ÂNGELO, C. D. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009.

KIRK – OTHMER, E. T., Glicerol. In: American Society of Chemistry. Encyclopedia of chemical technology. 5 ed.. New York: John Wiley.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LABEDEVAS, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K.; Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components. Energy Fuels, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2007. Brasil e a futura Matriz Energética. Palestra proferida na Câmara do Comércio Americano, 04 de Dez, 2006. Disponível em www.mme.gov.br/site/others_publications.

MOTA C. J. A.; CAJAÍBA, J., CALDEIRA, A. Biogasolina: Uma alternativa para o aproveitamento da glicerina. I reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel. Rio de Janeiro, 2005.

MOTA, C.; CAROLINA, J. A.; da SILVA, C. A.; GONÇALVES, V. L. C. *Quim. Nova*, 2009, 32, 3, 639.

Oleoline ®.com, Glycerine Market Report www.oleoline.com/reports.html. Acesso em 17 de junho de 2010.

OLIVEIRA, L. B., COSTA, A. O. ; Biodiesel – uma experiência de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

OPPE, E. E. G., SALVAGNINI, W. M., TAQUEDA, M. E. S.: Redução da demanda energética na desidratação da glicerina obtida. 8º Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica. Escola Politécnica de Engenharia Química, São Paulo, 2007

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. Ceará, 2003.

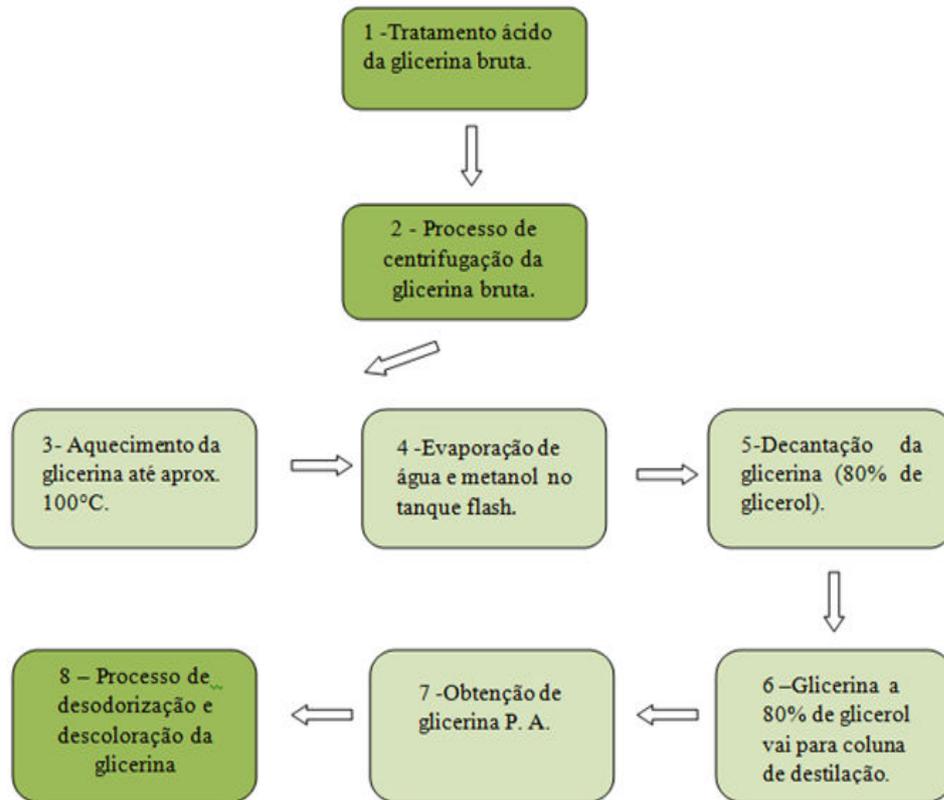
QUÍMICA E DERIVADOS: Portal da Química- revista Química e Derivados, 2009. Disponível em <<http://www.quimicaderivados.com.br/quimicaderivados.htm>> Acesso 3 de julho de 2010.

SOARES, R. P.: Modelos Termodinâmicos para Simulação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia Química, novembro, 2009. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/cursos/grad/termomodelostermodinamicos.pdf>>

SANTOS, A. L. F., Co produtos da produção de biodiesel, glicerina: Principais Processos catalíticos e não-catalíticos de elevado interesse industrial. Seminário em Química II., Universidade de Brasília.

Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry, fats and fatty oils, 1992, vol. a10, 173-244

ANEXO A – Diagrama de Blocos



ANEXO B – Fluxograma de Processo**Fluxograma de Processo unidade piloto**