



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA - PRAc
COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

Fernando Luiz Gomes da Silva

**VALORIZAÇÃO DA GLICERINA COMO SOLVENTE
DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA SEPARAÇÃO
DO AZEÓTROPO ETANOL-ÁGUA**

RECIFE

2009

Fernando Luiz Gomes da Silva

**VALORIZAÇÃO DA GLICERINA COMO SOLVENTE
DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA SEPARAÇÃO
DO AZEÓTROPO ETANOL-ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais Universidade Católica de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em **Desenvolvimento de Processos Ambientais**.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Modelagem e Otimização de Processos

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Co-orientador: Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo

RECIFE

2009

S586v

Silva, Fernando Luiz Gomes da

Valorização da glicerina como solvente da destilação extrativa para separação do azeótropo etanol-água / Fernando Luiz Gomes da Silva ; orientador Valdemir Alexandre dos Santos ; co-orientador Leonie Asfora Sarubbo, 2009.

81 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Pernambuco. Pró-reitoria Acadêmica. Coordenação Geral de Pós-graduação. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2009.

1. Biodiesel. 2. Biocombustíveis. 3. Separação (tecnologia). 4. Destilação. I. Título

CDU 620.91

Silva, Fernando Luiz Gomes

Valorização da glicerina como solvente da destilação extrativa para a separação do azeótropo etanol-água. Recife, 2009. 81p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

1. Azeótropo etanol-água 2. DCCR 3. Integração de Processos 4. Biocombustíveis. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Centro de Ciências e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais

**Valorização da Glicerina como Solvente da Destilação Extrativa para a
Separação do Azeótropo Etanol-Água.**

Fernando Luiz Gomes da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos
Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP), Recife-PE

Profa. Dra. Eliane Cardoso de Vasconcelos
Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP), Recife-PE

Prof. Dr. Elias Bacile Tambourgi
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP

Defendida em 24/03/2009

Coordenadora: Prof. Dra. Galba Maria de Campos Takaki

DEDICATÓRIA

A Deus

À minha esposa Ana Paula

Aos meus filhos Fernandinho e Camilinha que fazem de mim um homem cada dia mais feliz.

Aos meus Pais

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus pela vida; a nossa família pela compreensão, paciência e incentivo.

Aos meus pais, Lourival Gomes da Silva e Maria Eloi Gomes da Silva, e irmão, Lourival Gomes da Silva Filho.

Minha esposa Ana Paula Vazcurado Quaresma da Silva, e meus dois filhos Fernandinho e Camilinha.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos e Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo, que tiveram uma participação fundamental no desenvolvimento desse trabalho, lutando para que esta dissertação pudesse ser construída em tempo hábil.

Ao corpo docente desse mestrado; que continua se esforçando para elevar o nível deste mestrado; em especial a Profa. Dra. Galba Maria de Campos Takaki, Coordenadora do Programa do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, que me deu a oportunidade de participar da seleção, dando votos de confiança para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Prof. Dr. Paulo Donizéti Siepierski, Pró-Reitor de Extensão da UFRPE, o qual sempre me ajudou e incentivou a concluir este Mestrado.

Aos colegas do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, pela paciência, orientação, amizade, troca de conhecimentos e aprendizado.

À Nicéas Izabel Alves, secretária da Pós-Graduação pela atenção e gentileza no atendimento prestado durante o curso.

À Maria Edna Cunha, secretária do departamento de química, e aos técnicos do laboratório de química que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Reitor da Universidade Católica de Pernambuco, Prof. Dr. Pe. Pedro Rubens Ferreira Oliveira, S.J. pelo acesso e utilização das instalações do Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais – NPCIAMB.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
SUMÁRIO	vii e viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	13
1.1 Introdução	13
1.2 Objetivos	16
1.2.1 Objetivo geral	16
1.2.2 Objetivos específicos	16
1.3 Revisão de Literatura	16
1.3.1 Produção de biodiesel	16
1.3.2 Glicerina gerada na produção do biodiesel	19
1.3.3 Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	20
1.3.4 Separação de misturas azeotrópicas	21
1.3.5 Destilação azeotrópica	22
1.3.6 Destilação extrativa	24
1.3.7 Utilização do Vácuo	27
1.3.7.1 Histórico	27
1.3.7.2 Cálculos em Tecnologia do Vácuo	31
1.3.8 Referências	35
CAPÍTULO 2	44
Definição das Condições Ótimas para Destilação Extrativa da Mistura Bioetanol-Água Utilizando a Bioglicerina	44
Resumo	45
Abstract	46
Introdução	47
Material e métodos	49
Resultados e Discussão	53

Conclusões.....	55
Agradecimentos.....	56
Referências.....	57

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1.1 Fluxograma da produção do biodiesel por transesterificação.....	18
Figura 1.2 Evolução da produção de etanol nos EUA	21
Figura 1.3 Fluxograma de destilação azeotrópica.....	23
Figura 1.4 Fluxograma de destilação extrativa.....	27
Figura 1.5 Componentes básicos de um sistema de vácuo.....	32
Figura 1 Esquema com componentes do arranjos experimental.....	68
Figura 2 Fotografia do arranjo experimental.....	69
Figura 3 Diagrama de Pareto dos termos do modelo estatísticos.....	70
Figura 4 Gráfico da tendência do grau alcoólico do produto final com os fatores do DCCR.....	71
Figura 5 Curvas de níveis.....	72
Figura 6 Comparação entre valores simulados e experimentais.....	73

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 1 Alguns valores de α para diferentes valores de K.....	62
Tabela 2 Valores das variáveis para o DCCR adotado	62
Tabela 3 Matriz de planejamento resultante da aplicação de um DCCR apresentando a configuração das variáveis codificada.....	63
Tabela 4 Volume de glicerina para atender ao DCCR.....	64
Tabela 5 Matriz de planejamento das variáveis codificadas e dependente resultantes do DCCR utilizado.....	65
Tabela 6 Análise de variância dos dados experimentais.....	66
Tabela 7 Parâmetro sobre a regressão do modelo estatístico.....	67

RESUMO

A valorização dos subprodutos como a glicerina e a torta de oleaginosas, originados no processo de produção de biodiesel, tem sido a principal alternativa para tornar esse biocombustível competitivo em relação ao diesel de petróleo. Essa alternativa pode estar associada a uma vantajosa integração de processos, como é o caso de utilização da glicerina como solvente para separação da mistura etanol-água em usinas de álcool. Para isso, estudou-se a utilização da glicerina em substituição ao etilenoglicol, esta última substância de origem fóssil. A glicerina elimina o azeótropo formado pela modificação do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água, aumentando a diferença de volatilidade entre esses componentes. Para verificação das condições operacionais adequadas ao processo de destilação extrativa de desidratação do etanol, foram realizados experimentos em escala de laboratório, com auxílio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). As variáveis independentes foram a fração molar glicerina/água e o grau de vácuo, este último como forma de se evitar a decomposição térmica da glicerina em acroleína. A análise das superfícies de resposta mostrou que a fração molar glicerina/etanol torna-se adequada acima de 0,4 e que a pressão absoluta do sistema torna-se adequada em torno de 380 mm Hg. Com isto, obteve-se um modelo estatístico de simulação e a previsão de condições adequadas ao processo, para o desenvolvimento de uma tecnologia que privilegie as ações de preservação ao meio ambiente.

Palavras-chave: azeótropo etanol-água, DCCR, integração de processos, biocombustível.

ABSTRACT

The recovery of by-products like glycerin and cake from oilseeds, resulting in the production of biodiesel, has been the main alternative to make this biofuel competitive compared to petroleum and diesel oil. This alternative can be associated with a beneficial integration of processes, such as use of glycerin as a solvent for separation of ethanol-water mixture in plants alcohol. Thus, the use of glycerin in place of ethylene glycol, a substance of fossil origin was tested. The glycerin eliminates the azeotrope formed by modification of the liquid-vapor equilibrium of ethanol-water mixture, increasing the difference in volatility between these components. To verify the operating conditions suitable for the process of extractive distillation for ethanol dehydration, experiments were performed in laboratory scale, using a central composite rotational design (CCRD). The independent variables were the molar fraction glycerol / water and the degree of vacuum, the latter as a way to avoid thermal decomposition of glycerol into acrolein. The analysis of the response surfaces showed that the molar fraction glycerin / ethanol becomes appropriate than 0.4 and the absolute pressure of the system is adequate around 380 mm Hg. In this way it was possible to obtain a statistical model for simulation and prediction of appropriate conditions to the process for developing a technology that prior actions to preserve the environment.

Keywords: azeotrope ethanol-water, CCRD, integration of processes, biofuel.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui condições climáticas extremamente favoráveis e grande extensão territorial para a produção do biodiesel, como uma opção de energia renovável na sua matriz energética. Além de ser uma excelente opção econômica, esse tipo de combustível produz menos poluição que o diesel de petróleo (CANAKCI; GERPEN, 2001).

Inicialmente o biodiesel servirá como complemento ao óleo diesel e, futuramente, poderá ser usado de forma integral nos motores diesel caso haja oferta suficiente. A obrigatoriedade da mistura deverá ocorrer em 2008 e crescerá até atingir 5% em 2010, fórmula conhecida como B5, em uma iniciativa similar ao que ocorre com a gasolina, que recebe cerca de 25% de etanol. Com essa medida estima-se que o Brasil reduza em 33% suas exportações de diesel (JANZING, 2004).

O uso do biodiesel traz inúmeras vantagens, a começar pelo fato de ser um combustível totalmente nacional e 100% renovável (AZEVEDO, 2001). Há também ganhos ambientais como a redução na emissão de poluentes. Neste caso o uso do biodiesel na sua forma pura diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% (LEE, *et al.*, 1997). No entanto, substituir o óleo diesel pelo biodiesel sem levar em consideração seus subprodutos não será tarefa fácil, já que o tradicional continua sendo mais barato. O Brasil importa 18% de óleo diesel que consome e, para fazer a troca, será necessária uma grande produção de matéria-prima vegetal (COSTA, 2004).

Uma visão mais detalhada da cadeia produtiva do biodiesel a partir da mamona constata alguns desafios tecnológicos que surgem, como os subprodutos do processo, a saber: a torta da mamona e a glicerina. O desenvolvimento científico nesta direção agregaria valor ao segmento e o tornaria viável sem a necessidade de subsídios, como acontece em todo o mundo (BOM, 1977).

O processo produtivo do biodiesel a partir da mamona produz torta numa relação de 1,1:1 de biodiesel. O mercado nacional total de torta contabilizando todas as culturas tem potencial de 908 milhões de kg/ano, com relação ao uso do B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo). Estimando-se que 20% das oleaginosas seja mamona tem-se um mercado potencial de 180 milhões kg/ano e um faturamento bruto potencial no mercado de ração animal de R\$ 108 milhões. Para que se efetue o uso da torta como ração é necessário

que se remova a toxidez que inviabiliza o seu uso como ração animal (OLIVEIRA; COSTA, 2002)

O processo produtivo do biodiesel produz glicerina bruta numa relação de 0,10:1 de biodiesel. Para um mercado interno potencial de biodiesel de 800 milhões de litros/ano, dada uma mistura 2% de biodiesel no diesel, ter-se-ia uma produção potencial de 80.000 toneladas de glicerina bruta por ano. Para um mercado nacional de glicerina, hoje de aproximadamente 40.000 ton/ano, teremos com a mistura B2 o mercado nacional duplicado (TORRES, 2006).

O mosto fermentado (vinho) que vem da fermentação possui, em sua composição, 7 a 10 % em volume de álcool, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. Dentro dos líquidos, além do álcool, encontram-se a água com teores de 89 a 93%, glicerina, álcoois homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico e acético etc., em quantidades bem menores. Já os sólidos são representados por leveduras, açúcares não-fermentescíveis, sais minerais, matérias albuminóides e outros, e os gasosos, principalmente pelo CO₂ e SO₂. O álcool presente neste vinho é recuperado pela destilação, processo de separação de componentes de uma mistura baseado nas suas volatilidades em uma dada temperatura e pressão (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Na destilação, a mistura é aquecida até a ebulição, sendo que os vapores são resfriados até sua condensação. Este processo baseia-se no fato de que, numa solução de líquidos voláteis, o fracionamento dos mesmos se dá de tal forma que os que apresentam pontos de ebulição mais baixos separam-se primeiro, seguidos pelos outros componentes em uma seqüência correspondente às suas respectivas volatilidades. Assim, se a mistura é heterogênea, composta por dois líquidos imiscíveis, o destilado será constituído pelo líquido mais volátil (GOULD, 1972).

O vapor produzido por uma mistura líquida possui os mesmos componentes da mistura original, mas em quantidades relativas diferentes. Há transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização e do vapor pela condensação. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. Devido à diferença de gravidade entre a fase líquida e vapor, o líquido desce a coluna de destilação enquanto o vapor sobe, sendo recolhidos separadamente (ZHONG; ZHANTING, 2006).

No caso de uma mistura homogênea (como a da água e álcool), formada por dois líquidos miscíveis, o destilado terá a composição dos dois componentes, mas com predominância do mais volátil. Então, para se fazer a separação, usa-se um processo em série, que leva ao progressivo enriquecimento em álcool da corrente de líquido ascendente.

Por este processo obtém-se, a partir de um vinho de 7 a 9% de teor alcoólico, álcool com teor próximo a 96% GL em etanol. A partir deste ponto ocorre um fenômeno físico, denominado “azeotropia” e a destilação fracionada não funciona mais. A mistura nesta composição é chamada “mistura azeotrópica” (SEADER; HENLEY, 2005). A formação de um azeótropo na destilação determina a existência de duas classes de álcool: álcool hidratado e álcool anidro ou absoluto. As especificações para os tipos de álcool hidratado e do anidro dependem basicamente da aplicação que será dada ao álcool (IZIQUE, 2008).

O álcool hidratado, produto final dos processos de destilação e retificação, é uma mistura binária álcool-água que atinge um teor da ordem de até 96°GL. Isto ocorre devido à formação de uma mistura azeotrópica, fenômeno físico, no qual, os componentes não são separados pelo processo de destilação. Este álcool hidratado pode ser comercializado desta forma ou pode sofrer um processo de desidratação. Sendo, portanto, a secagem do álcool hidratado mais uma etapa de fabricação que requer adicional de trabalho, gastos e energia, deve-se considerar muito seriamente as vantagens e desvantagens de se fabricar álcool hidratado ou anidro (FOUST, *et al.*, 1982).

Atualmente, três métodos principais são usados na obtenção de etanol anidro: destilação azeotrópica, destilação extrativa e destilação com peneiras moleculares (AFONSO, *et al.*, 2003).

Na destilação extrativa adiciona-se monoetilenoglicol (MEG) ou glicerina na corrente de produtos de base, como separador de fases, obtendo-se o álcool anidro pelo topo da coluna. Apesar de ter um custo inicial um pouco elevado, esse processo passa a ser vantajoso se for contabilizada, por exemplo, a economia de um terço da energia (vapor e água) consumida pelo ciclohexano, tradicionalmente utilizado na destilação azeotrópica. Além disso, a operação da planta torna-se simples e o solvente pode ser facilmente recuperado (MORET, 2004).

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias para adaptação de plantas que operam por destilação azeotrópica para destilação extrativa, aliado ao uso da glicerina, gerada na produção do biodiesel, com o solvente de separação da mistura azeotrópica etanol-água em substituição do ciclohexano usado hoje nas usinas, permitirá não só a redução no consumo de energia, bem como a redução dos custos associados à indústria do biodiesel, através da implantação de tecnologias que auxiliam a preservação do meio ambiente (KIRK; OTHEMER, 1947), pela substituição dos solventes derivados do petróleo.

1.2 OJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Determinar as condições operacionais adequadas para a separação da mistura azeotrópica água-etanol, utilizando destilação extrativa e a glicerina como solvente.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar uma matriz de planejamento fatorial para analisar as inter-relações entre as variáveis independentes (grau de vácuo e fração molar glicerina/água) e a variável resposta (teor alcoólico).
- Realizar experimentos necessários à identificação das condições operacionais adequadas à separação da mistura azeotrópica água-etanol.
- Analisar a superfície de resposta para definição das condições operacionais de desidratação do etanol na mistura etanol-água-glicerina.
- Definir a região de condições ótimas para a realização do processo de destilação extrativa para desidratação do etanol.
- Obter um banco de dados para futuras validações experimentais do processo.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 Produção de Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que vislumbra, entre outros, diminuir o impacto da crise energética e apresentar vantagens de emitir menos partículas poluentes do que os combustíveis fósseis. A transesterificação é uma reação utilizada para a produção de biodiesel que utiliza como matéria-prima um álcool de cadeia curta e óleo vegetal (mamona, palma, peão manso, canola, etc.) ou animal (sebo) (GERPEN, 2005).

A reação pode ser promovida por catalisador ácido, básico, heterogêneo ou enzimático e visa obter uma mistura de ésteres de cadeia curta (metanol ou etanol), diminuindo a viscosidade do produto final em relação ao óleo de origem (CAETANO, 2003).

As oleaginosas promissoras para produção de biodiesel devem ser avaliadas de acordo com suas reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários, como o aproveitamento dos seus subprodutos, considerando as características da regionalização sazonalidade e escala periódica, para definição de qual tecnologia é aplicável, qual o tamanho das unidades produtoras e principalmente os aspectos relacionados à qualidade do biodiesel, fatores que implicam na sua aceitação pelo mercado (AZEVEDO; LIMA, 2001).

Com relação à seleção de óleos vegetais com potencial tecnológico para produção de biodiesel existem os óleos monoinsaturados, que necessitam ser mais investigados. Quando analisado o mercado internacional a tendência confirma-se e se amplia em muito, dadas as quantidades maiores no mercado externo. O crescimento da produção de biodiesel na Europa resultará numa abundância de glicerina com a pressão para a redução de preço no mercado. Com esta análise especula-se sobre os possíveis impactos potenciais desta grande oferta de glicerina e constata-se que é necessário encontrar mercados alternativos para esta matéria-prima. O investimento em P&D neste segmento está em encontrar caminhos para transformar a glicerina em produtos que garantam o seu escoamento (ANP, 2004).

Existe uma categoria extremamente importante, que são os óleos laurílicos, derivados das palmáceas, que por serem saturados, conferem as melhores propriedades ao biodiesel. Ésteres destes últimos têm estabilidade à oxidação significativamente melhor (FREITAS, 2007).

Os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol. Na reação de transesterificação com metanol, a separação de fases do produto final (biodiesel) e subproduto ocorre rapidamente, bastando deixar a mistura decantar por um certo período de tempo, geralmente 24 horas. Quando se utiliza etanol, a separação de fases ocorre de forma problemática, ou não ocorre, de modo que é necessário evaporar o etanol remanescente na reação, uma vez que a emulsão formada com o etanol é mais estável (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

O etanol que pode fazer parte da síntese do biodiesel, em substituição ao metanol, tem possibilidades de ser obtido de duas diferentes formas: por síntese química e por

fermentação. Na síntese química, o etanol é produzido a partir de hidrocarbonetos insaturados, como eteno e etino, e de gases de petróleo e hulha. Esse processo apenas possui significado econômico em países com grandes reservas de petróleo e indústria petroquímica avançada. Obviamente, o etanol obtido desta forma não é proveniente de matéria-prima renovável e nem pode ser considerado como combustível alternativo. Assim, a via fermentativa é o método utilizado na obtenção de etanol no Brasil e na maior parte dos países do mundo. Neste caso, o processo é constituído de três partes: preparo do substrato, fermentação e destilação do fermentado (ANANDAN, *et al.*, 2005).

Na Figura 1.1, encontra-se ilustrado o fluxograma de produção do biodiesel (KOHL, 2006).

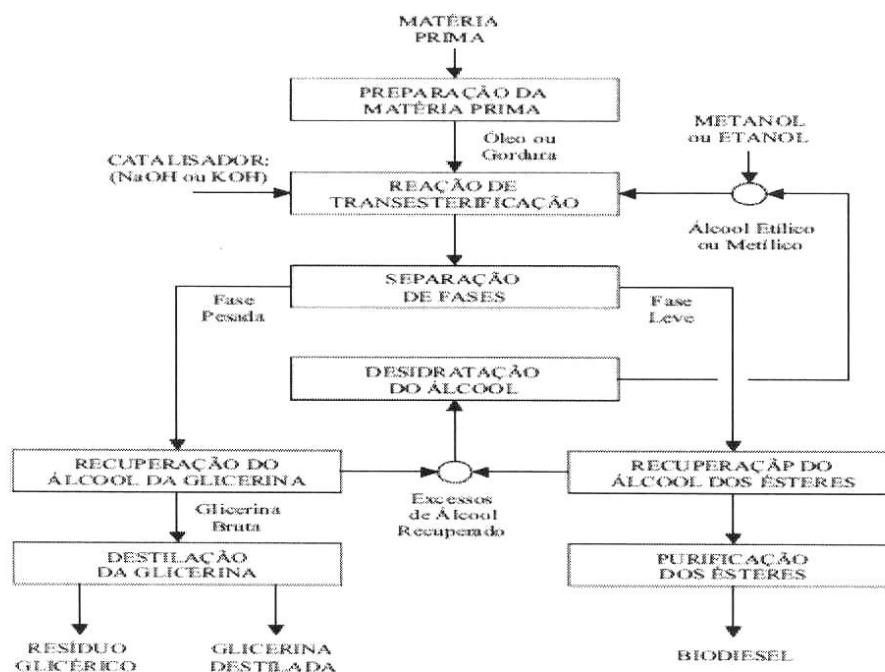


Figura 1.1 – Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação

Nestes últimos anos, o crescimento da produção de biodiesel no mundo, tem ocorrido de forma exponencial. No Brasil, a lei 11.097/2005 (Lei do biodiesel) especifica que a adição de 2% será obrigatória entre os anos 2008 a 2012, e a adição 5% a partir do ano 2013. Assim, a produção de biodiesel até 2010 será de aproximadamente 1,73 bilhões de litros/ano. Um fator determinante para a viabilidade econômica da produção do biodiesel é o

lucro obtido pela venda dos subprodutos com valor agregado. Entre os principais subprodutos estão a glicerina, a lecitina, o farelo e a torta oleaginosa (KNORTHE; GERPEN; RAMOS, 2006).

1.3.2 Glicerina Gerada na Produção do Biodiesel

A glicerina é um subproduto cuja venda como glicerina grau USP (99,5% glicerol), gera importantes ganhos para a indústria do biodiesel. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formado por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa racional final é constituída de duas fases (pesada e leve), separáveis por decantação ou centrifugação (CALDEIRA; MOTA, 2007).

A glicerina bruta constituída por (glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais) gerada na obtenção de biodiesel constitui 10% da produção e destes 10%, 80% é glicerol. Estima-se uma oferta de 138 milhões de litros/ano de glicerol no ano 2010 (ALVAREZ; TERENCE; KENNY, 2004). No entanto, até o ano 2005, a demanda de glicerina no Brasil foi de 5,61 milhões/ano, havendo necessidade que as indústrias empreguem mais a glicerina com o objetivo de superar a oferta da mesma. Dependendo da infra-estrutura da fábrica e do valor da produção, a glicerina é destinada para uso como combustível junto à biomassa ou é purificada. Assim, da oferta disponível, uma parte de glicerina será destinada para elaboração de produtos tradicionais como cosméticos, farmacêuticos, tintas e vernizes, alimentícios, explosivos, borrachas e outros (GERVAJIO, 2007).

Mesmo com suas impurezas convencionais, a glicerina bruta constitui um subproduto que pode ser comercializado. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada. Tem-se recomendado a purificação através de destilação à vácuo resultando num produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada (TORRES, 2006).

A aplicação industrial da glicerina bruta resultante do processo de transesterificação de óleos e gorduras residuais na produção do biodiesel, entretanto, requer processos complexos e onerosos para que essa matéria-prima alcance as exigências em grau de pureza necessárias para esses fins, já que a tecnologia exigida para purificação, além de ter um elevado custo, é dominada por poucas empresas no Brasil (DINIZ, 2005).

Por outro lado, o acúmulo da glicerina residual gerada, em aterros, cria um problema ambiental devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Assim, a adequada utilização dessa matéria-prima, tanto sob o ponto de vista econômico como ambiental, torna-se fundamental que estudos indicam que o mercado a médio prazo, só conseguiria absorver 50% dessa produção, mesmo com as novas aplicações de glicerina (COPPENS; FROMENT, 1996).

Com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel pelo Governo Federal, espera-se também um aumento da oferta da glicerina. Nesse sentido, a viabilidade econômica de instalação de fábrica, de biodiesel deve levar em consideração a venda da glicerina residual. Atualmente, porém, os preços dessa glicerina originada da produção de biodiesel vêm sofrendo forte pressão de queda em função da oferta, especialmente nos mercados europeu e americano, o que, muitas vezes, torna seu processo de refino economicamente inviável, particularmente quando essas unidades são de pequena escala e estão localizadas distantes dos centros de refino e do mercado consumidor. Nesse sentido, a aplicação da glicerina em outros processos industriais torna-se uma solução para redução dos problemas gerados na cadeia produtiva do biodiesel (MME, 2006).

1.3.3 Produção de Etanol a Partir da Cana-de-açúcar

Tanto no Brasil quanto nos Estados Unidos o qual produz etanol a partir do milho, juntos respondem por 70% da produção mundial de etanol, onde o consumo do etanol está restrito ao mercado interno. Parte da produção brasileira abastece uma frota de mais de 3 milhões de veículos flex fuel (bicomustíveis) e a outra parte é usada como aditivo da gasolina. No ano passado, as vendas externas não ultrapassaram U\$ 1,4 bilhão, menos de 1% do total exportado pelo país. (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O grande desafio brasileiro é aumentar a produção de etanol, e convencer o mercado internacional de que a expansão da oferta não comprometerá a produção de grãos, tampouco o meio ambiente. Num país com uma área agricultável de 152,5 milhões de hectares – correspondentes a 18% do território nacional -, dos quais pouco mais da metade é utilizada, há a alternativa de ampliar as lavouras de cana-de-açúcar que ainda ocupam 6 milhões de hectares (PAGANS, *et al.*, 2005).

Ao longo de 30 anos, os investimentos em pesquisa realizado pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), pelo Centro de Tecnologia Canavieira, (CTC) – que teve origem no centro de pesquisa da Coopersucar – e pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), entre outros, permitiram que a produtividade brasileira saltasse de 3 mil litros de etanol por hectare para 6 mil litros por hectare (ZHONG; ZHANTING, 2006).

A Figura 1.2, ilustra o aumento da tendência de produção do etanol nos EUA desde 1980. Como pode ser visto, uma capacidade total de produção de 4, 89 bilhões de galões foi atingida em 2006, representando um triplo aumento comparado a de 1,63 bilhões de galões em 2000 (BUNGAY, 2004).

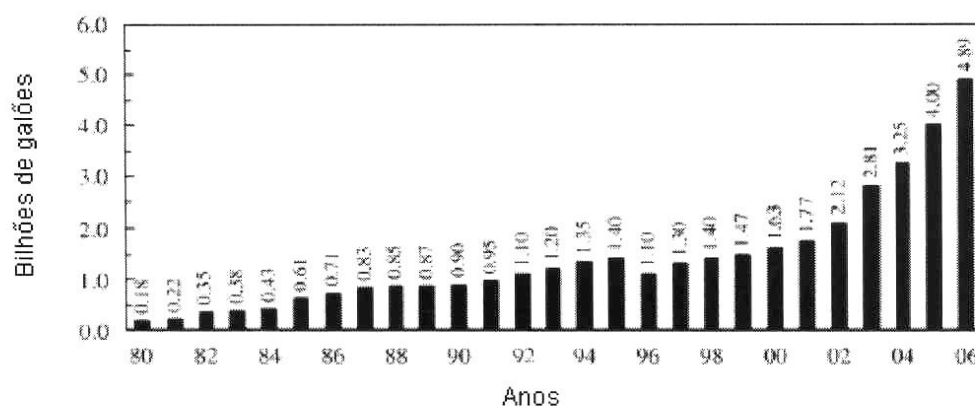


Figura 1.2 - Evolução da produção de etanol nos EUA

Adaptada de: BUNGAY, 2004.

1.3.4 Separação de Misturas Azeotrópicas

Quando os pontos de ebulição de dois ou mais componentes de uma solução não-ideal estão relativamente próximos, o processo de destilação convencional torna-se inviável. Com a formação de azeótropos, separar uma mistura pelo processo de destilação convencional é impossível. Na tentativa de separar misturas azeotrópicas, a primeira alternativa que deve ser investigada é a separação através de variação de pressão dentro da coluna (WILKIE; SMITH, 2004). Caso a mistura azeotrópica seja insensível quando submetida a mudanças de pressão, ou mesmo se esta é uma alternativa economicamente inviável, então, é necessária a adição de um componente adicional. Os métodos de destilação empregados para a separação de misturas azeotrópicas são (MARILLER, 1950):

- destilação azeotrópica;
- destilação extrativa;
- destilação com eletrólito e;
- destilação com reação.

A mistura etanol-água é uma das misturas azeotrópicas de maior interesse comercial para o País, sendo particularmente um destaque para as indústrias automobilísticas e petroquímicas (RAMCHANDRAN; RHINEHART, 1995). O etanol pode ser separado da água por vários meios, sendo a destilação azeotrópica, utilizando benzeno ou ciclohexano como agente extrativo, o mais usual no Brasil. A destilação extrativa surge como uma excelente opção para esta separação, já que apresenta uma eficiência e uma facilidade de operação e controle maiores que no caso da azeotrópica. A grande diferença encontra-se na escolha do componente que serve como agente extrativo na coluna extrativa, que não deve promover a formação de uma segunda fase líquida (MOTTOLA; MACKEY; HERRING, 1971).

1.3.5 Destilação Azeotrópica

Qualquer tentativa de se purificar o álcool hidratado através de uma destilação simples a concentrações maiores que 96,5^o GL é falha, porque o álcool e a água contida nele formam uma mistura azeotrópica. Misturas azeotrópicas caracterizam-se por terem os mesmos teores de seus ingredientes tanto na fase líquida quanto na fase de vapor. Para que uma destilação simples funcione como um processo de purificação, é necessário que a fase de vapor da mistura seja mais rica na substância que se pretende purificar, o álcool, em comparação com o teor de álcool que está na fase líquida (GOULD, 1972). Como uma mistura azeotrópica não apresenta esse enriquecimento da fase de vapor não ocorre purificação.

Para contornar isso, a destilação azeotrópica é uma solução. Este método consiste em juntar o álcool hidratado a um composto que forme uma segunda mistura azeotrópica com a água e o álcool, e que seja ao mesmo tempo pouco miscível com a água quando frio. Este composto é chamado de arrastador e geralmente é um solvente não miscível com a água um derivado de petróleo. Um exemplo de solvente bastante utilizado é o benzeno, o qual por ser tóxico e cancerígeno, está sendo substituído pelo ciclohexano e outros solventes (BIEGLE; GROSSMANN; WESTERBERG, 2003).

Os principais equipamentos industriais utilizados neste tipo de operação são: coluna de desidratação (Coluna A) , decantador e coluna de recuperação do arrastador (Coluna P), conforme ilustrado na Figura 1.3 (MOURA, 2003).

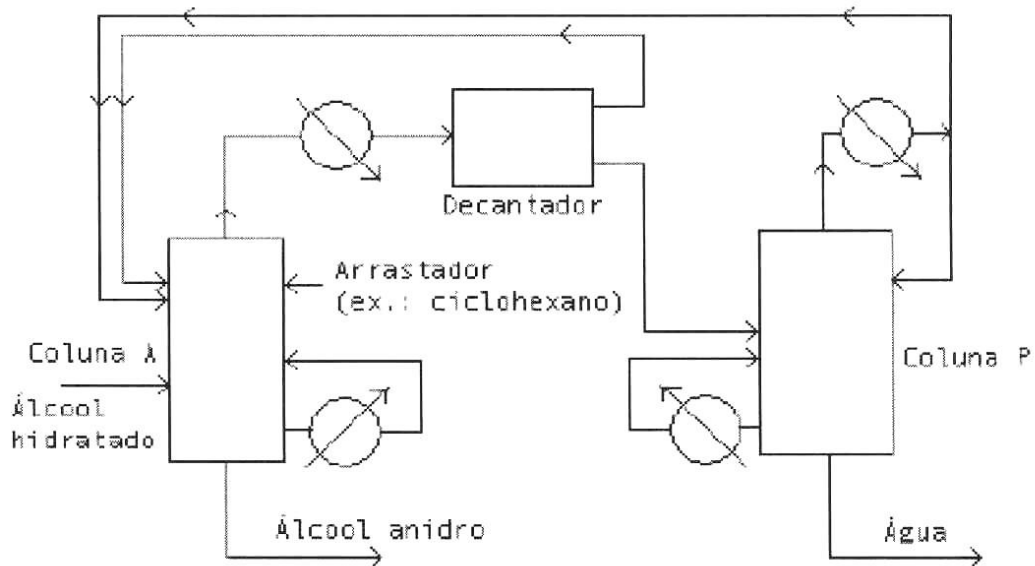


Figura 1.3 – Fluxograma de destilação azeotrópica
Adaptado de: MOURA, 2003.

Na coluna A, o arrastador, por exemplo, o ciclohexano, é adicionado no topo. Este produto tem a capacidade de formar uma mistura azeotrópica ternária, ciclohexano-água-álcool, com ponto de ebulição inferior ao do álcool anidro. Por causa desse ponto de ebulição inferior, a mistura azeotrópica vai para o topo da coluna. O álcool anidro é retirado do fundo da coluna com aproximadamente 99,7^o GL (SALVAGNINI 1984).

A mistura azeotrópica ciclohexano-água-álcool retirada do topo é condensada e encaminhada a um decantador instalado na parte superior do topo da coluna A, onde se formam duas fases: uma superior, rica em ciclohexano, que retorna à coluna, e outra inferior, rica em água, que é enviada à coluna P. A coluna P faz a recuperação do ciclohexano presente na água (GENTRY; KUMAR; WRIGTH-WYTCHERLEY, 2003).

A destilação azeotrópica foi basicamente o único processo empregado pelas usinas no início do Pró-álcool. Desde então, a maior alteração que esse processo sofreu foi a troca do agente desidradante; por determinação do governo, o benzeno foi substituído pelo ciclohexano, que permanece em uso até hoje (MORET, 2006).

A peneira molecular, processo mais recente e mais moderno, em substituição ao agente desidratante, utiliza sólidos com poros muito pequenos para absorver a água. O álcool hidratado é vaporizado e passa a vapor através de um conjunto desses sólidos. Como as moléculas de vapor são menores que as de etanol, elas penetram nessa estrutura porosa e ficam presas ali (ABIQUIM, 2006).

Ambos os processos apresentam vantagens e desvantagens. A destilação azeotrópica é mais vantajosa em termos de investimento, pois o custo dos equipamentos é baixo. Seu ponto negativo é o fato de consumir muito vapor – ou seja, muita energia. A peneira molecular consome menos energia, embora seja um processo caro em função do uso dos sólidos porosos, que são importados (GOMIDE, 1988).

1.3.6 Destilação Extrativa

O Brasil hoje é considerado como um dos maiores produtores de álcool e de açúcar do mundo – ganhando a disputa com grandes concorrentes como os Estados Unidos e a Índia. No auge do Pró-álcool, na década de 70, apesar do grande interesse de pesquisas na área de destilação alcoólica, a eficiência do produto causou discussões, desconforto, principalmente aos proprietários de automóveis, uma vez que o combustível usado apresentava maior volume de água, o que acabava ocasionando danos ao motor (BUENO, 2006).

Posteriormente, com o desenvolvimento dos estudos utilizando destilação extrativa para desidratação do etanol, surgiram novas perspectivas para produção do álcool anidro no Brasil (MEIRELLES, 2006).

Tecnicamente, a destilação extrativa é um processo de purificação no qual se usa um solvente para melhorar a eficiência de separação, com o aumento da volatilidade de um ou mais componentes. Quanto ao uso de um solvente, é semelhante à destilação azeotrópica, embora na destilação extrativa não ocorra formação de mistura ou misturas azeotrópicas (KALIL; MAUGERI; RODRIGUES, 2000).

A destilação extrativa utiliza grandes quantidades de solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura. O solvente altera os coeficientes de atividade da fase líquida da mistura, tornando a volatilidade relativa dos componentes de interesse mais favorável. O ponto de entrada do solvente deve ser acima do de alimentação

e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma que uma concentração apreciável de solvente é mantida em todos os pratos da coluna. A retirada do solvente ocorre no fundo da coluna, sem provocar a formação de um novo azeótropo, pois o solvente tem apenas a função de quebrar o azeótropo existente (BRITO, 1997).

Na seleção do solvente para um processo de destilação extrativa, alguns pré-requisitos devem ser satisfeitos (HOLFELDER, 2000):

- a) o solvente deve ter um baixo calor latente, já que parte do mesmo será vaporizado no refeedor;
- b) deve ser termicamente estável;
- c) não deve reagir com os outros componentes da mistura em que está sendo adicionado;
- d) deve ser de fácil obtenção e economicamente viável;
- e) não deve ser corrosivo;
- f) não deve ser tóxico e;
- g) deve ser de fácil separação dos componentes da mistura.

A escolha do melhor agente extrativo para separação de uma mistura binária deve ser feita através da análise do mapa de composição residual da mistura ternária resultante (FREITAS; FREDO, 2005). Uma estrutura simples desses mapas pode ser obtida com o conhecimento das composições dos azeótropos presentes, de suas temperaturas e das temperaturas de ebulição dos componentes puros presentes.

Tavares *et al.* , (2004), fizeram um estudo sobre a busca dos melhores agentes extrativos para a separação por destilação azeotrópica da mistura etanol-água com esses mapas simplificados. Os bons agentes extrativos são aqueles com alto ponto de ebulição e que não formam fronteiras de destilação e nem adicionam novos azeótropos à mistura. Fazem parte deste grupo o ácido acético, o 2-amino-etanol, o etileno glicol, o meso-2,3-butanodiol e a morfina. Segundo os autores, somente o ácido acético e o etilenoglicol são utilizados atualmente em escala industrial, sendo que o etileno é mais vantajoso que o ácido no que diz respeito à separação na coluna do agente extrativo, pois apresenta uma menor volatilidade relativa em relação à água.

A destilação extrativa consome menos energia do que a destilação azeotrópica para produzir o mesmo volume de álcool anidro, uma vez que a desidratação do álcool é realizada pelo monoetilenoglicol (MEG), o qual reduz a volatilidade do álcool presente, ficando preso na fase líquida, e esse vapor é posteriormente convertido em líquido novamente. Como praticamente todo processo se transforma em álcool anidro, o consumo de energia torna-se menor quando comparado ao consumo de energia da destilação azeotrópica. Outro ponto positivo é a conservação do MEG. A taxa de perda desse agente é

de 0,2 L/m³ de álcool, comparada com a taxa do ciclohexano usado como agente desidratante na destilação azeotrópica, o qual é cinco vezes maior (GATES; KATZER; SCHUIT, 1979).

Atualmente, a desidratação do etanol com fins carburante é um dos processos mais utilizados no mundo. As razões pelas quais o etanol é convertido em composto oxigenado de maior demanda se encontra em suas propriedades físico-químicas e em que por ser um composto proveniente de matéria prima biológica renovável, garantindo a sustentabilidade econômica e ambiental do processo (STUPIELLO, 2003).

Convencionalmente a destilação extrativa usa duas colunas de destilação para separar o binário água-etanol. A primeira é chamada coluna extrativa e produz etanol puro no topo. A segunda é chamada coluna de recuperação e separa a mistura água-etanol conduzindo para a primeira coluna. O solvente é colocado e reciclado para a primeira coluna (MEIRELLES, 1992).

Uma das técnicas mais utilizadas na indústria é a destilação extrativa. Os baixos consumos energéticos que acarreta esta operação (BARBA, 1985; BATISTA, 1997; BLACK, 1972; LIGERO, 2003) acompanhados dos competentes custos de investimentos iniciais e de operação (TRINDADE, 2003), faz da destilação extrativa uma tecnologia atrativa para desidratar o etanol.

A destilação extrativa é uma técnica utilizada para separar misturas binárias azeotrópicas, em que se adiciona um agente de separação o solvente cuja característica principal é que não apresente formação de azeótropo com nenhum dos componentes da mistura a separar (BLACK, 1980).

O solvente altera de maneira conveniente as volatilidades relativas dos componentes da mistura, por tal razão deve tender baixar a volatilidade, para assegurar sua permanência na fase líquida; adicionalmente, garantirá o contato com a mistura ao longo de toda coluna, devendo ter um ponto de ebulição superior aos dos componentes a separar e deve ser adicionado na parte superior da coluna (CHIANESE; ZINNAMOSCA, 1990).

A destilação extrativa será estudada e aplicada na desidratação e recuperação completa do etanol. A vantagem que apresenta esta técnica sobre a destilação azeotrópica, utilizada por muito tempo, é que o etanol obtido na coluna traga o agente de separação, o que amplia sua utilidade a produtos alimentícios e farmacêuticos. No entanto, as características do agente de separação faz com que sua recuperação seja menos dispendiosa e restringida que a destilação azeotrópica. Uma grande variedade de solventes que modificam a forma da curva de equilíbrio líquido-vapor e eliminam o azeótropo tem sido

avaliados, entre os quais se encontram alguns glicóis, aminas, fenóis, hidrofóbicos, parafinas, terpenos e outros (LEE, 1985).

Na desidratação do álcool hidratado, o solvente funciona como uma terceira substância dentro da coluna de desidratação (as outras duas substâncias são o álcool anidro e a água). A fase solvente mistura-se melhor com a água e juntos escoam para o fundo da coluna porque a mistura dos dois é menos volátil do que o álcool (FOUST, *et al.*, 1982). O processo pode ser ilustrado na Figura 1.4.

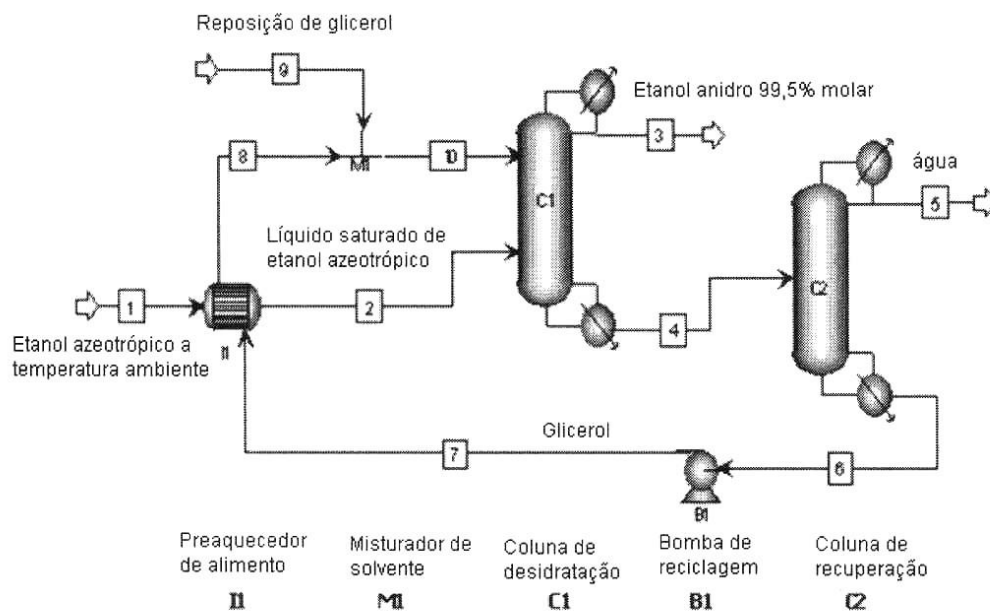


Figura 1.4 - Fluxograma de destilação extrativa
Adaptado de: BLACK, 1980.

1.3.7 Utilização do vácuo

1.3.7.1 Histórico

O termo “vácuo” tem sua origem no latim e significa “vazio” (DUSHMAN, 1962). Os egípcios e os chineses obtiveram o vácuo por meio de foles quando supriam de ar os fornos para fundição. Na antiga Roma e na antiga Alexandria era através de vácuo que bombeavam água das minas. Foi no período renascentista, contudo, com os trabalhos

pioneiros de Galileu e de seu seguidor Torricelli que a obtenção do vácuo tornou-se uma tarefa científica. Foram notáveis os trabalhos de Torricelli sobre a medição da pressão atmosférica utilizando tubos preenchidos com água ou mercúrio. O espaço vazio acima da coluna de mercúrio (barômetro) foi identificado pelo cientista como sendo uma região de vácuo absoluto e isto ocorreu em 1643, um ano após a morte de Galileu. Atualmente sabe-se que rigorosamente falando tem-se a pressão de vapor de mercúrio no espaço acima da coluna de mercúrio (PIRANI; YARWOOD, 1961). Contemporâneos de Galileu também estudaram sobre o vácuo, entre eles temos Bacon, Pascal e Descartes, sendo que seus trabalhos influenciaram filosoficamente por vários anos o pensamento ocidental.

Um fato muito importante sobre o desenvolvimento da tecnologia do vácuo foi a famosa experiência dos hemisférios de Magdeburg, realizada em 1650 por Otto von Guericke (HABLANIAN, 1990). Muitos atribuem a von Guericke o pioneirismo na construção da bomba de vácuo, necessária para evacuar o ar dos volumes dos hemisférios.

A tecnologia do vácuo começou a ter crescimento científico com as primeiras construções de tubos para descargas elétricas em gases. Ocorreu neste período um intenso "círculo virtuoso", ou seja, a física desenvolveu-se muito com os estudos dos gases ionizados, dando início à física atômica, e era preciso produzir pressões mais baixas nos arranjos experimentais, trazendo um enorme progresso à tecnologia do vácuo (HABLANIAN, 1990).

A moderna tecnologia do vácuo teve início em 1906, com os trabalhos pioneiros de Gaede, com a invenção da primeira bomba rotativa de mercúrio e em seguida selada a óleo, com algumas características que permanecem até hoje nas bombas mecânicas de pré-vácuo (KOZANOGLU, *et al.*, 2003). Em 1911 Gaede projetou a primeira bomba de arraste molecular, ponto de partida para as modernas bombas turbomoleculares e também para as bombas turbomoleculares-drag. Entre 1914 e 1916, Gaede, Langmuir e Borikov projetaram independentemente a bomba difusora de mercúrio, conseguindo atingir pressões e 10⁻⁶ mbar. Desta forma, surgiu o alto-vácuo como se conhece hoje. As bombas difusoras foram intensamente estudadas por Hablanian, na segunda metade do século XX, que introduziu inúmeras melhorias nesta bomba de alto-vácuo e também em métodos experimentais para a medição de velocidade de bombeamento.

No campo da medição de vácuo o ponto de partida foi o trabalho de Torricelli, com o uso da coluna de mercúrio. Muito tempo depois, McLeod inventou em 1874 o manômetro, que leva o seu nome, e que era capaz de medir pressões de até 10⁻⁴ mbar. Até o início dos anos 80 do século XX, o manômetro McLeod foi usado como padrão primário em baixas pressões. Em 1909 Pirani desenvolveu o manômetro com resistência elétrica e em 1916,

Buckley inventou o manômetro de ionização dos gases. Continuando a evolução, muitas áreas da física e da engenharia exigiram cada vez mais sofisticações na área de vácuo (LAFFERTY, 1998).

A Física Nuclear, a indústria de tubos eletrônicos, a Física de Plasmas, e mais recentemente as atividades de pesquisa e industriais em microeletrônica têm dado um grande impulso à tecnologia do vácuo. Atualmente consegue-se atingir pressões da ordem de 10-12 mbar em sistemas de alto-vácuo, envolvendo instalações com aceleradores de partículas elementares, anéis de armazenamento de elétrons, prótons e anti-prótons e, ainda, na fabricação de semicondutores. Em condições extremas e bastante particulares conseguiu-se obter pressões da ordem de 10-14 mbar (STECKELMACHER; HOLLAND, 1999).

O objetivo principal da aplicação do vácuo é alterar a atmosfera em um recipiente, tendo-se a partir daí a alteração da pressão como também a alteração da composição da mistura gasosa original. Para se ter uma melhor compreensão dos processos realizados a vácuo, pode-se relacionar os fenômenos físicos que ocorrem com a variação da pressão. Pode-se, ainda, fazer uma classificação das aplicações da tecnologia do vácuo de acordo com a mudança de propriedades físicas dos gases em baixas pressões. Apresenta-se a seguir uma classificação relacionada com a física relativa à variação de pressão de gases e vapores (LAFFERTY, 1998):

- Situação física de baixa pressão - onde se tem principal objetivo a criação de uma diferença de pressão entre os meios interno e externo à câmara de vácuo. Pode-se usar este efeito para deformar, carregar, fixar, transportar, coletar, limpar, freiar, sustentar, suspender e separar.

- Situação física de baixa densidade molecular – neste caso tem-se três principais objetivos a serem alcançados:

. remover os gases quimicamente ativos da câmara de vácuo, evitando-se reações químicas (principalmente as oxidações), empacotar em atmosferas inertes, fundir, tratar metais e encapsular produtos;

. remover os gases e vapores dissolvidos em materiais, secando produtos em temperatura ambiente, em baixa ou em altas temperaturas, degaseificar, liofilizar e remover líquido e vapor em materiais sólidos e;

. diminuir a transferência de energia entre meios, obtendo-se efeitos como isolamento térmico, isolamento elétrico, ou isolamento do meio externo para criar um meio diferente.

- Situação física de grandes caminhos livres médios – para evitar, ou pelo menos minimizar, o número de colisões atômicas e moleculares entre si, ou de feixes de partículas com a atmosfera dentro do recipiente contendo vácuo (tubos de raios-X, cinescópios, fotocélulas, válvulas, aceleradores de partículas, espectrômetros de massa, espectroscópios ópticos, feixes de elétrons para máquinas de solda, microscópios eletrônicos, evaporadoras para filmes finos, anéis de armazenamento de partículas, indústria de microeletrônica e separadores de isótopos).

- Situação física de longos tempos para a formação de uma monocamada – cujo objetivo principal é o de conseguir superfícies limpas, com poucos gases adsorvidos, podendo-se criar superfícies preparadas para o estudo e aplicação em adesão, emissão de elétrons (alteração da função trabalho), variação do coeficiente de atrito, estudos em física de superfícies, dopagem de materiais e estudo do comportamento no espaço sideral.

De um modo geral pode-se classificar as aplicações do vácuo em função das diferentes necessidades impostas pela indústria, pela pesquisa tecnológica e ainda pela pesquisa científica. Há algumas particularidades nos processos a vácuo no setor industrial em relação àqueles utilizados na pesquisa como, por exemplo, as grandes dimensões dos sistemas de vácuo e as enormes quantidades de gases e vapores a serem bombeados. Dentre as características mais marcantes dos processos a vácuo no setor industrial, e talvez a que mais chame a atenção, seja aquela de buscar a realização do processo em um menor tempo possível, visando a minimização dos custos de fabricação (PERRY; GREEN; MOLONY, 1997).

Do ponto de vista de princípios físicos e a instrumentação necessária, existem poucas diferenças entre as particularidades do vácuo utilizado na pesquisa tecnológica e na pesquisa científica. É possível identificar uma série de instrumentos analíticos junto à câmara de vácuo na pesquisa científica que são os mesmos que aqueles usados na pesquisa tecnológica, como por exemplo, os necessários para o controle e medição precisa de variáveis como pressão total, temperatura, pressão parcial dos gases e vapores, bombas de vácuo, entre outras (DeMUTH; WATSON, 1986).

A otimização energética tem sido um fator estratégico no desenvolvimento de equipamentos, sistemas e plantas industriais para unidades produtoras de etanol. Para novas instalações ou para as já existentes, o projeto para destilarias, desidratadoras ou para concentração de vinhaça leva em conta as condições de vapor e pressão disponíveis na

planta. Essa otimização abre caminhos para tecnologias como o sistema de destilação à vácuo que apresenta melhor eficiência energética quando comparado às colunas convencionais (PERRY; GREEN; MOLONY, 1997).

A questão da economia de vapor tem sido um aspecto decisivo para a escolha do processo de desidratação de etanol. A peneira molecular e o mono etileno glicol (MEG) possuem baixos consumos e otimizam significativamente o balanço energético de uma planta industrial, aumentando o potencial de cogeração de energia elétrica. A economia de vapor é um dos fatores que tem contribuído para abrir as portas para uma nova tecnologia de desidratação alcoólica (ARAÚJO, 2007).

A destilação a vácuo pode ocupar um espaço maior nas unidades produtoras devido ao aumento de interesse pela eficiência energética. O vácuo é uma ferramenta para se conseguir uma escala térmica, que possibilite o aproveitamento do calor restante do processo. Na destilaria, esse sistema pode ter uma relação custo-benefício interessante dependendo de cada situação (RODRIGUES, 2006).

1.3.7.2 Cálculos em Tecnologia do Vácuo

Os cálculos em tecnologia do vácuo são geralmente realizados com modelos consideravelmente simplificados. Esses cálculos são geralmente realizados para especificar bombas de vácuo a fim de se alcançar uma dada pressão de trabalho. Entretanto existem situações que necessitam de mais detalhes para os projetos. No primeiro tipo de situação, tem-se os sistemas de vácuo de pequeno ou médio porte; nestes casos, em geral não se tem a necessidade de conhecer os detalhes do processo de bombeamento, precisando-se apenas dimensionar a capacidade das bombas de vácuo, a partir da identificação da quantidade de gases e vapores que deverão ser bombeados. No segundo tipo de situação, geralmente em escala industrial, devem ser considerados os detalhes relativos às fontes de gases e vapores, a dependência da velocidade de bombeamento das bombas de vácuo com relação à pressão, os valores das condutâncias em função do regime de escoamento dos gases e, ainda, os tipos de gases e vapores envolvidos no processo de bombeamento (STECKELMACHER; HOLLAND 1999).

Um sistema de vácuo básico compõe-se normalmente como o esquema mostrado pela Figura 1.5: uma câmara de vácuo, uma linha para escoamento dos gases e vapores e uma bomba de vácuo (CHEN; TIEN, 1973).

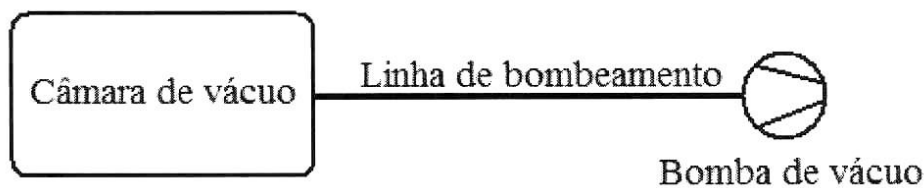


Figura 1.5 – Componentes básicos de um sistema de vácuo

Há sistemas de vácuo nos quais se podem encontrar bombas de vácuo localizadas imediatamente após a câmara de vácuo e até mesmo dentro delas e, ainda, sistemas de vácuo nos quais a câmara de vácuo confunde-se com a tubulação, ou seja, a região de interesse é praticamente tubular. Existe, portanto, sistemas de vácuo de interesse nos quais não se encontra uma demarcação nítida entre os três componentes básicos mencionados. Como exemplo pode-se citar câmaras de vácuo utilizadas nas linhas de luz dos aceleradores síncrotrons, em que parte das bombas de vácuo encontra-se no interior da própria câmara de vácuo.

Uma das principais equações a ser utilizada é a do processo de bombeamento (PIRANI, 1961):

$$V_{CV} \frac{dp_{CV}(t)}{dt} = S_{ef} p_{CV}(t) + \sum_{i=1}^n Q_i \quad (1.2)$$

Em que:

V_{CV} - volume da câmara de vácuo

$p_{CV}(t)$ - função pressão na câmara de vácuo

S_{ef} - velocidade efetiva de bombeamento

$\sum_{i=1}^n Q_i$ - soma das quantidades das possíveis fontes gasosas do sistema de vácuo multiplicada por kT , também denominada de *throughput*

As diversas fontes de gases e vapores podem ser explicitadas da seguinte forma (DUHSMAN, 1962):

$$Q_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n Q_i = Q_{VR} + Q_{VV} + Q_{Vap} + Q_{Sub} + Q_{Deg} + Q_{Perm} + Q_{FBV} + Q_{GP} + Q_{IC} \quad (1.3)$$

Em que:

Q_{VR} - vazamento real

Q_{VV} - vazamento virtual

Q_{Vap} - vaporização

Q_{Sub} - sublimação

Q_{Deg} - degaseificação

Q_{Perm} - permeação

Q_{FBV} - fonte gasosa da bomba de vácuo

Q_{GP} - gases e vapores do processo

Q_{IC} - injeção controlada

A velocidade efetiva de bombeamento, S_{ef} , é função da condutância total, C_{Total} , e da velocidade de bombeamento da bomba de vácuo, S_{BV} , conforme mostra a Equação 3.

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{1}{S_{BV}} + \frac{1}{C_{Total}} \quad (1.4)$$

ou

$$S_{ef} = \frac{S_{BV} \cdot C_{Total}}{S_{BV} + C_{Total}} \quad (1.5)$$

A velocidade da bomba de vácuo é geralmente função da pressão e o valor da condutância depende do regime de escoamento dos gases, que depende da pressão, exceto no regime de escoamento molecular. Dessa forma, a velocidade efetiva de bombeamento geralmente é uma função não linear da pressão. Resolvendo a Equação .1.2, com a imposição da condição inicial $p_{CV}(0) = p_0$, encontra-se a evolução temporal da pressão na câmara de vácuo, $p_{CV}(t) = p_{CV}$.

Para concluir um projeto de um sistema de bombeamento de vácuo tem-se imposto ao valor da pressão final na câmara um valor constante (DEGASPERI, 2006). Neste caso, na Equação 1.2 a derivada da função temporal da pressão na câmara de vácuo será igual a zero, depois de certo intervalo de tempo, ou seja, a pressão atingirá um valor final constante. Assim,

$$\frac{dp_{Final}}{dt} = 0 \quad (1.6)$$

ou,

$$S_{ef} \cdot p_{Final} + \sum_{i=1}^n Q_i = 0 \quad (1.7)$$

ou ainda,

$$S_{ef} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{p_{Final}} \quad (1.8)$$

Com auxílio da determinação da condutância total da linha de bombeamento, calcula-se a velocidade de bombeamento, utilizando a Equação 1.8.

$$\frac{1}{S_{BV}} = \frac{1}{S_{ef}} + \frac{1}{C_{Total}} \quad (1.9)$$

ou

$$S_{BV} = \frac{S_{ef} \cdot C_{Total}}{C_{Total} + S_{ef}} \quad (1.10)$$

Quando o sistema de bombeamento de gases e vapores não é suficiente para atingir a pressão final pretendida, simplesmente acrescenta-se uma ou mais bombas de vácuo.

1.3.8 Referências

ABIQUIM – Associação da Indústria Química Brasileira. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, 2006.

ARAÚJO, E. R. M. **Avaliação de Novas Configurações da Destilação Extrativa para Obtenção do Etanol Anidro**. Dissertação de Mestrado, 250 p. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

ASLAN, N. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables of a Multi-Gravity Separator for coal cleaning. **Fuel**, Volume 86, Issues 5-6, 769-776, March-April 2007,

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Recuperação de Elementos de Zeólitas Desativadas. **Bol. Téc. Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 46, p. 351 – 365, jul./dez, 2003.

ALVAREZ, V. A.; TERENCEZI, A.; KENNY, J. M. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n.10, p. 1907-1914, 2004.

ANANDAN, A.; KUMAR, G. K. A.; GHOSH, J.; RAMACHANDRA, K. S. Effect of different physical and chemical treatments on detoxification of castor cake. **Animal Feed Science and Technology**, v. 120, p. 159 – 168, 2005.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Resolução n. 30, de 10 de setembro de 2004. **Regulamento Técnico**, n. 04/2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. (ed.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2001, 350p.

BARBA, D.; BRANDINI, V.; Di GIACOMO, G. **Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation**. Theoretical evaluation and experimental check, *Chemical Engineering Science*, V. 40, No. 12, 1985, pp. 2287-2292.

BIEGLE, L. T.; GROSSMANN, E. I.; WESTER BERG, A. W. 1997. **"Separating Azeotropic Mixture"** in **Sistematic Methods of Chemical Process Design**. New Jersey: Prentice Hall.

BOM, J. H. **Solubilização das proteínas da mamona por enzimas proteolíticas**. 1977. 136p. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro.

BLACK, C. **Distillation modeling ethanol recovery and dehydration process for ethanol and gasohol**. Chemical Engineering Progress, vol. 76, 1980, pp. 78-85.

BRITO, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. PhD Thesis, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, 1997.

BUENO, R. **Notícias da Inovação Unicamp**, Nov. 2006. Disponível em: <<http://www.inovação.unicamp.br/report/news-destilaçãoextrativa.shtml>>. Acesso em: 21.04.2008.

BUNGAY, H. R. Confessions of a bioenergy advocate. **Tends Biotechnol**, n. 22, p. 67 – 71, 2004.

CAETANO, T. **Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel**. 2003. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CALDEIRA, A.; MOTA, C. **Reações de conversão de Glicerina a intermediário petroquímicos**. I Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/rede_documentos.htm>. Acesso em: 23 fev. 2007.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Transactions of the ASE. Vol. 44(6): p. 1429-1436, 2001.

CARVALHO, M. E. A. **Estudos para obtenção de concentrados de proteínas da mamona desintoxicados e desalergenizados**. 1978. 78p. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro.

COPPENS, M. O.; FROMENT, G. F. Fractal Aspects In The Catalytic Reforming Of Naphtha. **Chemical Engineering Science**. Vol. 51, No. 10, pp. 2283-2292, Great Britain, 1996.

COSTA, H. M. **Efeito do óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 46-50, 2004.

CHEN, C. K.; TIEN, C. L. Conductance of Packed Spheres in Vacuum. **Journal of Heat Transfer**. 302-308, 1973.

CHENIASE, A.; ZINNAMOSCA, F. **Ethanol dehydration by azetropic distillation with mixed solvent entrainer**. The Chemical Engineering Journal, vol.43, 1990, pp. 59-65.

DEGASPERI, F. T. **Contribuições para análise, cálculo e modelagem para sistemas de vácuo**. Tese de Doutorado, 366 p. Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas, 2006.

DeMUTH, S. F; WATSON, J. S. Prediction of Flow Rates through an Orifice at Pressures Corresponding to the Transition between Molecular and Isentropic Flow. **J. Vac. Sci. Technol.** A4 : 344-347, 1986.

DINIZ, G. **Glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações**. Entrevista a Luiz Pereira Ramos (CEPESQ-UFPR). *Ciência hoje Online*, 19 out. 2005. Disponível em: <<http://www.cienciahojeuol.com.br/Panel/matéria/vie/3973>>. Acesso em: 19 fev. 2007.

DUSHMAN, S. **Scientific Foundations of Vacuum Technique**, 2ª Edition, New York: John Wiley and Sons Inc, 1962.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ADERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2ª ed. Editora, Guanabara Dois, 1982.

FREITAS, M. de. **Amazônia e desenvolvimento sustentável- Um diálogo que todos os brasileiros deveriam ter**. Colaboração de Walter Esteves de Castro Junior. Ed. Vozes. RJ, Petrópolis, 2004.

FREITAS, S. M.; FREDO, C. E. Biodiesel a base de óleo de mamona: algumas considerações. **Revista informações econômicas**, São Paulo, v. 35, n. 1, jan., 2005.

GATES, B. C., KATZER, J. R., SCHUIT, G. C. **Chemistry of Catalytic Processes**. New York: McGraw-Hill, 1979.

GENTRY, J.; KUMAR, S.; WRIGTH-WYTCHERLEY, R. **Extractive Distillation Applied**. Houston, GTC Technology, Texas. IN: **AIChE Spring Meeting**, New Orleans, CA. 2003. Disponível em: <<http://Kolmetz.com/pdf/extractive-applied.pdf>>. Acesso em 06. abr. 08.

GERPEN, V. J. **Biodiesel processing e production**. Fuel processing technology, 25 jun. 2005. V. 86, p. 1097-1107.

GERVAJIO, G. C. **Fatty Acids and Derivatives From Coconut Oil**. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6.a ed. John wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <http://www.mediawiley.com/products_data/excerpt/68/04713854/1385468.pdf>. Acesso em: 10. abr. 2007.

GOMIDE, R. Operações unitárias, **Operações de Transferência de Massa**, v. 4, p. 448, editora São Paulo, 1988.

GOULD, F. R. 1972. **Extractive and azeotropic Distillation**. Washiington: American Chemical Society. [Tassios D. P. Rapid screening of Extrative Distillation Solvent. Predictive and Experimental techniques].

HABLANIAN, M. H. **Hight Vacuum Technology**: a practical guide. New York: Marcel Decker Inc., 1990.

HOLFELDER. M. G. A.; STECK M.; KOMOR. E.; SEIFERT. K. **Ricinine in phloemsap of *Ricinus communis***. Phytochemistry. Phytochemistry, v. 47, n. 8, p. 1461-1998, 2000.

IZIQUE, C. Nova fronteira. **Revista pesquisa FAPESP**, ed. Online. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/index.php?art=3491&bd=1&pg=1&g=>>> acesso em: 21.04.2008.

JANZING, B. **Glycerin ist Kein Abfall**. Taz, Berlim, Alemanha. 20 nov. 2004, n. 159, p. 31, disponível em: <<http://www.taz.de//pt/2004/11/20/a0301.1/text.ges,1>>. Acessado em 05/05/2006.

KALIL, S. J.; MAUGERI, F.; RODRIGUES, M. I. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design na optimization. **Process Biochemistry**, 35: 539-550, 2000.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**, Fourth Edition, 1947. V. 8, p. 359-395.

KNORTHE, G.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. **Implicações ambientais do Biodiesel**. Manual de Biodiesel, Ed. Edgard Blucher, 2006.

KOHL, S. **Ethanol 101-7: Dehydration**, set. 2006. Disponível em: <<http://www.ethanol.org/documents/Ethanol101.7.pdf>>. Acesso em 06 de fevereiro de 2006.

KOZANOGLU, B.; WELTI, J.; GARCÍA, D.; SANTOS, J. P. Hydrodynamics of large particle fluidization in reduced pressure operations: an experimental study. **Powder Technology**. Vol. 125, pp. 55-60, 2002.

LAFFERTY, J. M. **Foundations of Vacuum Science and Technology**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

LEE, J. W.; KO, Y. C.; JUNG, Y. K.; LEE, K. S.; YOON, E. S. **Modeling and Simulation Study on a Naphtha Reforming Unit with a Catalyst Circulation and Regeneration System**. Elsevier Science Ltd, Vol. 21, Suppl., pp. S1105-S1110, Great Britain, 1997.

LÍGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K.. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing**, 42, 543-552, 2003.

MARILLER, C. **Destilación y rectificación de los líquidos industriales**. Buenos Aires, 1950. 530 p.

McCOY, M., Glycerin Surplus – Plants are closing, and new uses for the chemical are found. **Chemical & Engineering News**. V. 84, n. 6, 7-14, 2006.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification** – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica**. FEA/UNICAMP, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/arquivos/biodiesel.pdf>>.

MME-MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Brasil e a Futura Matriz Energética**, 2006. (Palestra proferida na Câmara de Comércio Americana, 04 de dez. 2006). Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 04 fev. 2007.

MORET, A. D.; RODRIGUES, L. O. **Critérios e Indicadores de Sustentabilidade Para Bioenergia**. Fórum Brasileiro de ONGs e Movimentos Sociais (FBOMS), 2006. Disponível em: <http://www.fboms.org.br/gtenergia/bioenergia.pdf>.

MORET, A. S., Desafios ao Setor Elétrico de Rondônia, como a biomassa sustentável Pode contribuir para o aumento da oferta de eletricidade: O caso dos resíduos agrícolas. In: **IV Congresso Brasileiro de Planejamento Energético**. Itajubá, março, 2004b.

MORET, A. S.; SEVÁ, F., A. O. Geração descentralizada: suas limitações, suas oportunidades e suas adversidades nos pólos madeireiros de Rondônia. **IX Congresso Brasileiro de Energia**, IV Seminário Latino Americano de Energia. Maio, 2002, Rio de Janeiro.

MOTTOLA, A. C.; MACKEY, B.; HERRING, V. Castor meal antigen deactivation-pilot plant steam process. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 48, set. p. 510-513, 1971.

MOURA, L. G. **Modelagem empírica de coluna de destilação utilizando redes neurais de wavelets para otimização e controle de processos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology**, New York: Wiley, 2002.

NARESH, P.; BRIAN, H. **Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities**, ASABE-American Society of Agricultural and Biological Engineers (Annual International Meeting Portland, Oregon, 9 dez. 2006). Disponível em: <www.webpages.uidaho.edu/asabeo66223.pdf>. Acesso em: 04 fev. 2007.

National Research Council. **Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories**. Washington, DC: National Academy Press, 1981. p. 107.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel – uma experiência de desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: IVIG/COPPE/UFRJ, 14p. 2002. Disponível na internet em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/arquivos/biodiesel.pdf>>. Acesso em 06. marc. 07.

PAGANS, E.; BARRENA, R.; FONT, X.; SANCHEZ, A. **Ammonia emissions from the composting of different organic wastes**. Dependency on process temperature. Chemosphere, In Press, Correctede Proof. Disponível online 8 ago. 2005.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineer's handbook**. 7th Edition. New York: McGraw Hill, 1997. [Seader, J. D., Jeffrey, J. S., Scott, D.B. Enhanced Distillation].

RAMCHANDRAN, S.; RHINEHART, R. R. **A very simple structure for neural network control of distillation**. Process control, v. 5, n.2, p. 115-128, 1995.

PIRANI, M.; YARWOOD, J. **Principles of Vacuum Engineering**. 2nd ed., New York: Reinhold Publishing Co., 1961.

ROBRA, S.; ANDRADE, L. F. C.; CRUZ, R. S.; ALMEIDA, R. S. N. J. A, **Compostagem de glicerina residual com resíduos orgânicos e lodo de esgoto**, Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia, 2003.

RODRIGUES, R. A. F. et al. Otimização do processo de extração e isolamento do antimalárico artemisinina a partir de *Artemisia annua* L. **Quím. Nova.** v. 29, n. 2, pp. 368-372, 2006.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamentos de experimentos e otimização de processos:** uma estratégia seqüencial de planejamento. ^a ed, Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SALVAGNINI, W. M. **Montagem de coluna experimental de Destilação e Elaboração de Métodos para Determinação da Eficiência de Prato.** 1984. v. 1. Dissertação de Mestrado, em Engenharia Química. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1984.

Seader, J. D.; Henley, E. J. **Separation Process Principles.** 2a. ed., New York: John Wiley & Sons, 2005.

SILVA, A. A. R., **Aspectos Estacionário e Dinâmico de uma Destilação Azeotrópica não Convencional.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande/UFCG, 2002.

STECKELMACHER, W.; HOLLAND, L. Fifty years of advances in vacuum science and technology. **J. Phys. E: Sci. Instrum.** 6 948-951, 1999.

STUPIELLO, J. **Aspectos técnicos para tener em cuenta em las etapas de fermentacion y destilatinón em La producci ón de alcohol.** Memorias Seminário de Alcohol Carburante, Cali, Colombia. Junio de 2003.

TAVARES, M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMÍNIO, I. S.; SOLCI, M. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5039 – 5044, 2004.

TAVORA, F. J. A. F. **A cultura da mamona.** Fortaleza: Empresa de Pesquisa Agrapecuária do Ceará, 1982, 111p.

TEIXEIRA, A. C. **“Interferências em Coluna de Destilação Multicomponente”**, Relatório final de Bolsista Aluno, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

TEÓFILO, F. R.; FERREIRA, M. M. Quimiometria: planilha eletrônica para cálculos de planejamentos de experimentais, um tutorial. **Química Nova**, vol. 29, No. 2, 338-350, 2006.

TORRES, A. C., **A importância dos co-produtos para a viabilidade técnica e econômica da cadeia produtiva do biodiesel**. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 31 de agosto a 1 de setembro. V. 2, p. 3 -7, 2006.

TRINDADE, S. **The Basis For a Sustainable World Fuel Ethanol Market**. Memórias., Seminario de Alcohol Carburante. Cali, Colombia,. Junio de 2003.

WILKIE, A. C.; SMITH, P. H. An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 103 – 109, 2004.

ZHONG, R.; ZHANTING, D. **Extractive Distillation with Salt in Solvent**. Disponível em: <<http://www.chemeng.tsinghua.edu.cn/research/divisions/distillation/paper/alcohol.doc>>.

Acesso em 06 fev. 06.

CAPÍTULO 2

Definição das Condições Ótimas para Destilação Extrativa da Mistura Bioetanol-Água Utilizando a Bioglicerina

Fernando Luiz Gomes da Silva¹, Leonie Asfora Sarubbo², e Valdemir Alexandre dos Santos^{2,*}

¹*Programa de Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE*

²*Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE*

* *Autor para correspondência: Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Católica de Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa vista, CEP: 50050-900, Recife-PE; Phone: +55-81-21194083; Fax: +55-81-21194044; E-mail: vas@unicap.br*

Título resumido: Destilação Extrativa da Mistura Bioetanol-Água

Artigo Submetido ao Periódico: Environmental Engineering Science

Resumo

A destilação extrativa utilizando a glicerina como solvente para o processo de desidratação do etanol, pode ser considerada como uma importante aplicação de glicerina – principal subproduto do processo de obtenção do biodiesel por transesterificação. Para estudo das condições operacionais adequadas foi utilizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), aplicado a duas variáveis independentes (grau de vácuo e fração molar glicerina/água) e dois níveis. A análise das superfícies de resposta obtidas com auxílio do software Statistica®, da StatSoft, indicou que a fração molar é o único fator responsável pela eficiência de extração, enquanto que o grau de vácuo garante a não produção da acroleína. Dessa forma as condições operacionais adequadas, etanol desidratado (99,8 GL), apontam para um grau de vácuo em torno de 38 mm Hg e uma fração molar de alimentação do solvente acima de 0,4.

Palavras-chave: bioetanol; DCCR; etanol desidratado; subproduto do biodiesel

Abstract

The extractive distillation using glycerin as a solvent for the process of dehydration of ethanol can be considered as an important application of glycerin - main byproduct of the process of biodiesel obtaining by transesterification. To study the suitable operating conditions a central composite rotatable design (CCRD) was used, applied to two independent variables (degree of vacuum and molar fraction glycerin / water) and two levels. The analysis of the response surfaces obtained using the software Statistica®, StatSoft's, indicated that the molar fraction is the only factor responsible for the efficiency of extraction, while the degree of vacuum guarantee the absence of acrolein. Thus the appropriate operating conditions, dehydrated ethanol (99.8 Gay Lussac), show a degree of vacuum of about 38 mm Hg and a molar fraction of the solvent injection above 0.4.

Key words: bioethanol; CCRD; ethanol dehydrated; by-product of biodiesel

Introdução

O Brasil, por suas extensões territoriais e tradição agrícola, possui grande potencial de produção do biodiesel, já que figura entre os maiores produtores mundiais de óleos vegetais e de etanol. Para cada tipo de clima, solo e região há sempre uma espécie vegetal que pode ser convertida em matéria-prima para a produção de biodiesel ou outros combustíveis renováveis (Meirelles, 2004).

A "regionalização" de insumos contribui não só para alavancar o status do país como futura potência na produção de biocombustíveis, mas também promove o desenvolvimento de comunidades e pequenos produtores, como no Nordeste, onde a plantação de mamona é fonte de renda para famílias de agricultores (Motta, 2004). Na região Norte, a plantação de várias espécies de palmeiras é abundante. Entre elas, o dendezeiro, capaz de produzir até 5 mil kg de óleo por hectare anualmente. No Maranhão e no Pará, destaca-se a produção do babaçu, que produz uma espécie de coco, cujo óleo da amêndoa é rica fonte para produção de biodiesel. Contudo, ainda que o Brasil apresente um grande potencial de produção e consumo de biodiesel, alguns entraves existem e precisam ser superados. Parente (2003) cita como possíveis dificuldades o preço do biodiesel, quando comparado ao do óleo diesel derivado do petróleo.

O óleo diesel no Brasil é um dos mais baratos do mundo, especialmente se comparado aos preços das demais frações do petróleo. A isenção dos impostos para a cadeia produtiva do biodiesel seria então uma providência imprescindível. Ressalta-se que em todo o mundo a produção e o consumo de biodiesel tem sido isentado das taxas e impostos. Outro entrave refere-se à burocracia que tem sido imposta às questões dos combustíveis. Segundo Parente (2003), a oferta de matérias-primas parece ser outra dificuldade para a implementação de um programa de produção extensiva de biodiesel. O caminho deve ser o de organizar os sistemas de produção de modo a garantir preços justos

e seguros para os agricultores. Como o crescimento da tendência de substituir os combustíveis fósseis tem encorajado o uso de biocombustíveis semelhantes ao biodiesel e ao etanol. Como o glicerol é um co-produto do processo de produção do biodiesel, é compreensível que esta substância tenha sua utilização investigada na busca de usos mais nobres (Marra e Motta, 2004).

O bioetanol é obtido da fermentação da glicose a uma concentração de cerca de 8 % (base mássica). Daí torna-se necessária a elevação de sua concentração até 93 %, de modo a se produzir o combustível denominado etanol hidratado (DIAS *et al.*, 2007). Em países como o Brasil o etanol é utilizado nos motores a álcool com a graduação de 96 GL. A graduação 96 GL, (GL = graus Gay Lussac) indica que há 96 % de álcool, e os outros 4% são água. Esta mistura com água não é má fé dos usineiros. É que é a máxima pureza conseguida para o álcool através de destilação comum, pois nesta proporção, forma-se uma mistura azeotrópica, ou seja, o ponto de ebulição do álcool 96 GL é menor do que o da água. Na gasolina brasileira, acrescenta-se álcool anidro (quase sem água, 99,8% de pureza) que é obtido por um tratamento com ciclohexano ou peneiras moleculares, as quais absorvem a água e deixam o álcool passar (Mariller, 1950).

Atualmente, no Brasil, os processos mais comuns utilizados na desidratação do etanol são a adsorção em peneiras moleculares, destilação azeotrópica com ciclohexano e destilação extrativa com monoetilenoglicol (Aslan, 2007). A glicerina foi utilizada como solvente de processo de absorção para produção de etanol anidro, porém seu alto consumo de energia e a necessidade de complexos mecanismos de automação para o processo forçou a adoção de novas tecnologias e o referido processo foi abandonado (Oliveira, 2007).

Considerando o aumento na disponibilidade do glicerol como co-produto do processo de produção de biodiesel, seu uso como solvente para destilação extrativa da mistura azeotrópica bioetanol-água (Ligero e Ravagnani, 2003), foi investigado neste trabalho. Neste processo, realizado com auxílio de duas colunas, a primeira é chamada de coluna extrativa e a segunda de coluna de recuperação e separa a água do solvente, permitindo o retorno

deste último para a primeira coluna. Antes de ser recirculado para a primeira coluna o solvente é resfriado. Em recentes estudos a proposta é a existência de uma única coluna. A água pura pode ser obtida pelo lado, o etanol é obtido pelo topo da coluna, enquanto o solvente é retirado pela base (Brito, 1997).

A glicerina pode ser usada como solvente para a destilação extrativa da mistura etanol-água, eliminando o azeótropo pela modificação do equilíbrio vapor-líquido da mistura, aumentando a diferença de volatilidade entre os compostos (Kozanoglu *et al.*, 2002). Contudo, a glicerina decompõe-se termicamente a 280 °C (abaixo de seu ponto de ebulição à pressão atmosférica) em acroleína. A acroleína é muito tóxica e deve-se, por isso, evitar tal condição de operação a qualquer custo. Dessa forma, a destilação da glicerina deve ser realizada sob atmosfera de vácuo (National Research Council, 1981).

Neste trabalho foram realizados experimentos com auxílio de um delineamento composto central rotativo para identificação de condições operacionais adequadas à destilação extrativa da mistura azeotrópica bioetanol-água. Etanol comercial (93 %) foi desidratado a diferentes frações molares glicerina/água e diferentes graus de vácuo. As análises das superfícies de resposta indicaram a existência de uma região de condições ótimas (Naresh, 2007).

Material e Métodos

Descrição da aparelhagem experimental

A aparelhagem de destilação da mistura etanol-água-glicerina foi montada no laboratório de Química da Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP). A aparelhagem constou de um arranjo básico utilizado em laboratório, acrescido de um sistema para obtenção de uma atmosfera de vácuo para o processo. A mistura etanol-água-glicerina era

colocada em um balão de destilação de 500 mL e aquecida em banho de areia para retirada do etanol em forma de vapor. A temperatura de destilação era mantida de forma homogênea e constante com auxílio do banho de areia e de um termostato regulado para manter a temperatura do banho. A pressão de operação era mantida em nível de segurança, abaixo da pressão atmosférica e por meio de uma bomba de vácuo, para evitar a degradação térmica da glicerina, a qual acima de a 280 °C e a 1 atm desintegra-se formando acroleína (Young, 2003). A temperatura dos vapores de etanol era monitorada com auxílio de um termômetro de bulbo de Hg e o grau de vácuo por um manômetro de coluna líquida, de mercúrio. Os vapores de etanol eram resfriados e condensados, sendo recolhidos com auxílio do balão de fundo chato. Um Kitassato era utilizado para como recipiente de conexão entre o recipiente de coleta do destilado e a bomba de vácuo. Também conectada ao Kitassato havia uma válvula de agulha com função de quebra-vácuo. Para vácuos menores a regulagem da abertura da válvula permitia a entrada de ar no sistema reduzindo o grau de vácuo. Para vácuos maiores a válvula agulha era regulada para reduzir a entrada de ar atmosférico no sistema (Figs. 1 e 2).

Planejamento fatorial dos experimentos

A escolha de um planejamento fatorial adequado é função direta do número de fatores a serem estudados, da disponibilidade de matéria-prima, do número de ensaios que têm viabilidade de serem realizados e do custo desses ensaios (Rodrigues e lemma, 2005). Contudo existe um número mínimo de experimentos a serem realizado para que a discussão dos resultados e a interpretação estatística não fiquem comprometidas. No caso de 2 (presente estudo) ou 3 variáveis independentes recomenda-se um delineamento composto central rotacional (DCCR). Para 4 fatores pode-se fazer opção por um DCCR ou inicialmente um planejamento fracionário do tipo 2^{4-1} , como uma investigação inicial em

relação aos efeitos das variáveis independentes estudadas sobre as respostas desejadas. Cinco fatores resultam em um número elevado de ensaios ($2^5 + 10$ pontos axiais + 3 repetições no ponto central). Neste caso, o processo ainda está longe das condições otimizadas, não compensando investir diretamente num planejamento fatorial completo.

O ajuste das respostas experimentais a um modelo de segunda ordem, o qual tem a forma:

$$y = \beta_0 + \sum_j \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 + e \quad (1)$$

é uma das vantagens do uso de um DCCR. Em geral, num DCCR com dois níveis originais, tem-se 2^K pontos fatoriais + $2 \cdot K$ pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais (Aslan, 2007; Montgomery e Bettencourt JR, 1977).

Há várias possibilidades para a escolha dos níveis nos pontos axiais. Neste trabalho foram utilizados pontos axiais do tipo $\pm \alpha$ (Rodrigues e Lemma, 2005), em que:

$$\alpha = (2^K)^{1/4} \quad (2)$$

Alguns valores para α são mostrados na Tabela 1. O valor de cada variável codificada pode ser estimado de acordo com a Equação 3:

$$c_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\delta} \quad (3)$$

Em que:

c_i - valor codificado da variável independente no nível i

x_i - valor médio da variável independente no nível i

\bar{x} - valor médio da variável independente no ponto central

δ - espaçamento entre as variáveis independentes

No caso das condições experimentais deste trabalho, utilizou-se um delineamento composto central rotacional para duas variáveis – pressão de trabalho e razão molar entre a glicerina e a alimentação. A Tabela 2 apresenta os valores dos fatores correspondente aos valores desses mesmos fatores codificados.

A realização dos experimentos foi feita com álcool anidro comercial, a 93 % (GL). Foram então realizados os seguintes cálculos para as determinações das composições de todos os constituintes:

- Número de moles de etanol para o valor da graduação alcoólica em GL (v/v %):

$$n_{\text{Água}} = \left[\frac{[100 - \text{GL}]}{100} \cdot \rho_{\text{Água}} \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot \frac{1}{M_{\text{Água}}} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \text{ moles} \quad (4)$$

Em que:

$n_{\text{Água}}$ - número de moles de água, moles

[GL] – grau Gay-Lussac, ou volume de etanol por volume de água, %

$\rho_{\text{Água}}$ - massa específica da água, kg/L

$M_{\text{Água}}$ - massa molecular da água, kg/mol

- Volume de Glicerina para n_{Etanol} moles de etanol:

$$V_{\text{Glicerina}} = f_{\text{molar G/A}} n_{\text{água}} \text{ mol } M_{\text{Glicerina}} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \frac{1}{\rho_{\text{Glicerina}}} \frac{\text{L}}{\text{kg}} \text{ Litros (5)}$$

$V_{\text{Glicerina}}$ - volume de glicerina, L

$f_{\text{molar G/A}}$ - fração molar glicerina/água, -

$\rho_{\text{Glicerina}}$ - massa específica da glicerina, kg/L

$M_{\text{Glicerina}}$ - massa molecular da glicerina, kg/mol

O cálculo do número de moles de água para 1 litro de etanol comercial (93 GL) apresentou o resultado de 0,015935 moles. Este valor foi duplicado, uma vez que o volume do balão de destilação era de 500 mL, obtendo-se um volume de 0,256 L de glicerina para uma fração molar Glicerina/Água de 0,11. A Tabela 4 apresenta os valores correspondentes de fração molar Glicerina/água e respectivos volumes de glicerina, para um volume constante de 2 L de etanol comercial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do planejamento do tipo DCCR, aplicado aos experimentos gerou a matriz de delineamento e resposta, mostrada pela Tabela 5.

Os resultados foram analisados com auxílio do Software STATISTICA, da StatSoft®, Versão 7.0. A análise de variância foi aplicada e os parâmetros dessa análise são apresentados pela Tabela 6.

Os parâmetros da análise de variância mostram que os termos linear e quadrático relativos aos efeitos da fração molar glicerina/água e o termo quadrático da pressão (cor vermelha) apresentaram-se abaixo do limite de confiança recomendado ($p < 0,05$) para integrarem o modelo estatístico de previsão do grau alcoólico do produto final (etanol desidratado), com base nas condições operacionais da destilação extrativa proposta. Nessa mesma tabela, entretanto, o parâmetro falta de ajuste (também em cor vermelha) indica que os termos não recomendados pela ANOVA para inclusão no modelo de regressão podem ser incluídos neste modelo sem variações consideráveis do valor do grau alcoólico, em relação ao modelo sem a presença dos termos: linear da pressão e de interação pressão e fração molar glicerina/água. A Tabela 7 apresenta os coeficientes de regressão obtidos para o modelo estatístico obtido. Nota-se nessa tabela que apenas o termo de interação não foi recomendado para compor o modelo de regressão (cor vermelha). O diagrama de Pareto relativo ao modelo de regressão (Figura 3) mostra que os termos de interação dos fatores do delineamento e linear de pressão apresentam-se consideravelmente próximos do valor aceitável para p .

O modelo de simulação obtido envolveu então todos os termos lineares e quadráticos da pressão (x_1) e da fração molar (x_2). Dessa forma pode-se apresentar o modelo de regressão de forma genérica como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{21} x_1 x_2 \quad (6)$$

Ou seja, dentro do limite dos níveis investigados:

$$GA = 70,477467 + 1,069332 * (P) - 0,012890 * (P)^2 + 41,962693 * (FM) - 30,517578 * (FM)^2 - 0,031250 * (P) * (FM) \quad (7)$$

A Figura 4 apresenta um gráfico tridimensional do teor alcoólico do etanol obtido por destilação extrativa em função da pressão (grau de vácuo) e fração molar glicerina-água. Observa-se a menor influência da pressão, ou grau de vácuo, no valor do teor alcoólico do etanol obtido pela destilação extrativa. Por outro lado, existe uma influência bastante notada do valor da fração molar da glicerina/água no resultado final da destilação. Identifica-se, então, que as condições operacionais em que a fração molar atinge um valor acima de 0,4 são as que mais devem aproximar-se das condições ideais de operação.

A projeção dos níveis do gráfico obtido pela Figura 4 encontra-se bem destacado na Figura 5. Este tipo de resultado auxilia na análise do grau de interação entre os diferentes fatores ou variáveis independentes. Assim, nota-se pelo considerável paralelismo das curvas de níveis que não existe uma interação considerável entre os fatores grau de vácuo e fração molar do delineamento adotado.

A Figura 6 confronta os dados gerados pelo modelo estatístico de simulação da variável dependente grau alcoólico do etanol e os valores experimentais obtidos pelo planejamento do tipo DCCR.

Conclusões

As respostas ao Delineamento Composto Central Rotacional proposto gerou um modelo estatístico em forma de polinômio com as variáveis independentes, ou fatores propostos pelo DCCR, tendo como variável dependente o teor alcoólico do etanol

desidratado. A análise de variância realizada em intervalo de confiança de 95 % ($p = 0,05$) validou experimentalmente todos os termos envolvendo a fração molar glicerina-água e a pressão.

A superfície de resposta dada pelo modelo, colocada em um gráfico tridimensional, permitiu:

- observar que o grau de vácuo tem menor influência nas condições operacionais, entretanto, deve ser mantido em torno das condições ótimas indicadas pelo modelo, para evitar uma possível degradação da glicerina com formação de acroleína;
- observar uma área de previsão de condições operacionais otimizadas;
- obter um modelo de simulação para gerar um banco de dados operacionais que poderão ser utilizados numa previsão precisa de condições ótimas com auxílio de softwares comerciais de simulação de processos (Aspen-Hysys, por exemplo).

Como sugestões de futuros trabalhos os dados experimentais gerados poderão servir de base para a simulação computacional do referido processo em diferentes configurações, tais como uma única ou duas colunas de destilação, além de se fazer um estudo voltado para a viabilidade econômica/energética dessas configurações.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Agência Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e pela Universidade Católica de Pernambuco, Brasil.

Referências

- Aslan, N. (2007) Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling the influence of some operating variables of a Multi-Gravity Separator for coal cleaning. *Fuel*, 86, 5-6, 769.
- Brito, R. P. (1997). Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. *PhD Thesis*, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, 1997.
- Dias, M.O.S., Mateus, F.A.D., Maciel, M.R.W., Rossell, C.E.V., and Maciel Filho, R. (2007). Anhydrous bioethanol production in one side stream distillation column using bioglycerol as solvent. In: *Proceedings of the V Workshop Internacional Brasil - Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa*, Campinas, Brasil.
- Henika, R.G. (1972). Simple and effective system for use with response surface methodology. *Cereal Sci, Today*, 17, 10, 309.
- Holfelder. M.G.A., Steck, M., Komor. E., and Seifert. K. (2000). Ricinine in phloem sap of *Ricinus communis*. *Phytochem.*, 47, 8, 1461, 2000.

- Kalil, S. J., Maugeri, F., and Rodrigues, M.I. (2000). Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design na optimization. *Process Biochem.*, 35,539.
- Kozanoglu, B., Welti, J., García, D., and Santos, J.P. (2002). Hydrodynamics of large particle fluidization in reduced pressure operations: an experimental study. *Powder Technol.* 125, 55.
- Lafferty, J.M. (1998). *Foundations of Vacuum Science and Technology*. New York: John Wiley & Sons.
- Lígero, E.L., and Ravagnani, T.M.K. (2003). Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Eng. Proc.*, 42, 543.
- Marra, A. P., and Motta, N. (2004). Agência Brasil. *Programa de Biodiesel estabelece benefícios fiscais e financiamentos diferenciados*. 07/12/2004. <http://www.biodieselbrasil.com.br/clip2004/dezembro/clipping-071204.htm> (07 Dec. 2004).
- Mariller, C. (1950). *Destilación y rectificación de los líquidos industriales*. Buenos Aires, 530 p.

Meirelles, F. de S. (2004). *O Biodiesel no Brasil e os seus Impactos sobre a Agricultura*. Federação da Agricultura do Estado de São Paulo. <http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/eco2f.htm> (04 Dec. 2004).

Motta, N. Agência Brasil. *Presidente Lula lança Programa Nacional de incentivo ao Biodiesel*. 07/12/2004. <http://www.biodieselbrasil.com.br/clip2004/dezembro/clipping-071204.htm> (07 Dec. 2004).

Montgomery, D.C., and Bettencourt JR, V. M. (1977). Multiple response surface methods in computer simulation. *Simulation*, 29, 4, 113.

Myers, R.H., and Montgomery, D.C. (2002). *Response surface methodology*, New York: Wiley.

Naresh, P., Brian, H. (2007). *Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities*, ASABE-American Society of Agricultural and Biological Engineers (Annual International Meeting Portland, Oregon, 9 dez. 2006). Disponível em: <www.webpages.uidaho.edu/asabeo66223.pdf>. Acesso em: 04 fev. 2007.

National Research Council. (1981). *Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories*. Washington: National Academy Press, p. 107.

Oliveira, L.B., and Costa, A.O da. (2002). *Biodiesel – uma experiência de desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: IVIG/COPPE/UFRJ, 14p. 2002.

Disponível na internet em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/arquivos/biodiesel.pdf>>.

Acesso em 06. marc. 07.

Perry, R.H., Green, D.W., and Molony, J.D. (1997). *Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition, New York: McGraw-Hill.

Pirani, M., and Yarwood, J. (1961). *Principles of Vacuum Engineering*. 2nd ed., New York: Reinhold Publishing Co..

Rodrigues, R.A.F. et al. (2006). Otimização do processo de extração e isolamento do antimalárico artemisinina a partir de *Artemisia annua* L. *Química Nova*, 29, 2, 368, 2006.

Rodrigues, M.I., and lemma, A.F. (2005). *Planejamentos de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento*. Campinas: Casa do Pão Editora.

Steckelmacher, W., and Holland, L. (1999). Fifty years of advances in vacuum science and technology. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 6 ,948.

Teófilo, F. R., and Ferreira, M.M. (2006). Quimiometria: planilha eletrônica para cálculos de planejamentos de experimentais, um tutorial. *Química Nova*, 29, 2, 338.

Young, J.A. CLIP(2003). Glycerol. *Journal of Chemical Education*. 2003, 80, 25.

TABELAS

TABELA 1. Alguns valores de α para diferentes valores de K

K	2	3	4	5	6
α	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,0000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

TABELA 2. Valores das variáveis para o DCCR adotado

Fatores\Níveis	-1,41	-1	0	1	1,41
Pressão absoluta cmHg	32	34	38	42	44
Fração molar glicerina /água na alimentação	0,11	0,18	0,34	0,50	0,57

TABELA 3. Matriz de planejamento resultante da aplicação de um DCCR apresentando a configuração das variáveis codificadas

Experimento	Grau de Vácuo	Fração molar Glicerina/Água
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	-1,41	0
10	1,41	0
11	0	-1,41
12	0	1,41

TABELA 4. Volume de glicerina para atender ao DCCR

Fração molar Glicerina/Etanol	Número de moles	
	de Glicerina correspondentes 10^{-4}	Volume de glicerina, L para 400 mL de Etanol (93 GL)
0,11	4,27	0,012
0,18	6,99	0,020
0,34	1,32	0,039
0,50	1,94	0,057
0,57	2,21	0,065

TABELA 5. Matriz de planejamento das variáveis codificadas e dependente resultante do DCCR utilizado

Experimento	Grau de vácuo	Razão Glicerina/Alimentação	Grau Alcoólico (GL)
1	-1	-1	95,70
2	+1	-1	99,60
3	-1	+1	96,40
4	+1	+1	99,50
5	-1,41	0	99,60
6	+1,41	0	98,80
7	0	-1,41	96,30
8	0	+1,41	99,80
9	0	0	99,20
10	0	0	99,00
11	0	0	99,30
12	0	0	99,30

TABELA 6. Análise de variância dos dados experimentais

Efeito		Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
(1) Pressão (L)		0,03529	1	0,03529	1,76 47	0,27605
P	(Q)	0,27225	1	0,27225	13,6 12	0,03453
(2) Fração molar (L)		17,84956	1	17,84956	892, 48	0,00008
FM	(Q)	3,90625	1	3,90625	195, 31	0,00079
1L x 2L		0,16000	1	0,16000	8,00 00	0,06628
Falta de ajuste		2,26140	3	0,75380	37,6 90	0,00699
Erro puro		0,06000	3	0,02000		
Total		24,28917	11			

TABELA 7. Parâmetros sobre a regressão do modelo estatístico

Efeito	Coeficientes		Erro			
	de regressão	puro	t(3)	p	-95%	+95%
Termo independente	70,4775	5,275625	13,3591	0,000907	53,6881	87,2669
(1) Pressão (L)	1,0693	0,268468	3,9831	0,028321	0,2149	1,9237
P (Q)	-0,0129	0,003494	-3,6895	0,034528	-0,0240	-0,0018
(2) Fração molar (L)	41,9627	4,464247	9,3997	0,002551	27,7555	56,1699
FM (Q)	-30,5176	2,183660	-13,9754	0,000793	-37,4670	-23,5682
1L x 2L	0,16000	0,110485	-2,8284	0,066276	-0,6641	0,0391

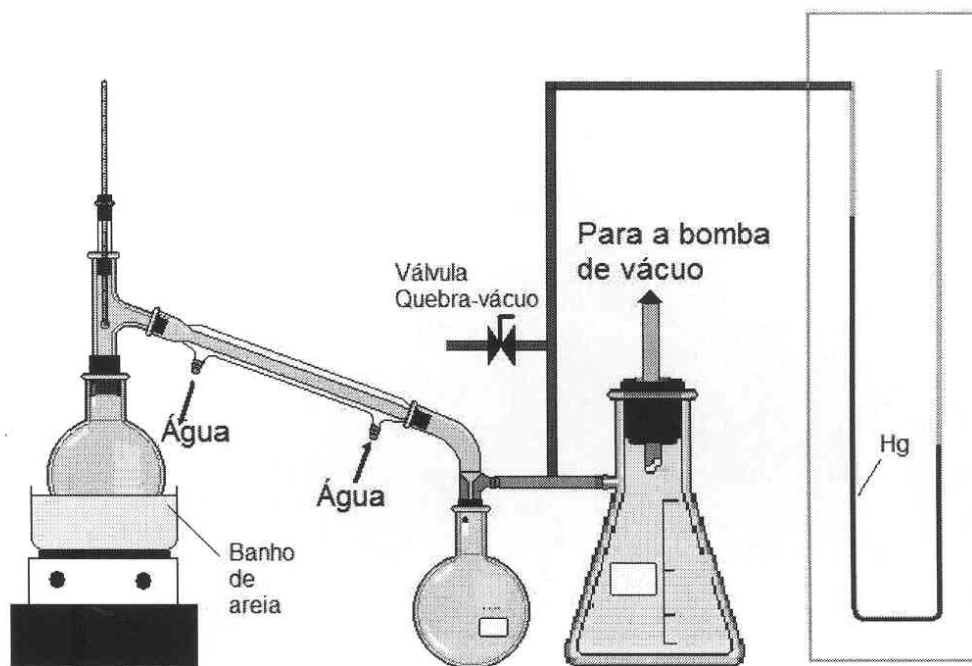


FIG. 1. Esquema com componentes do arranjo experimental

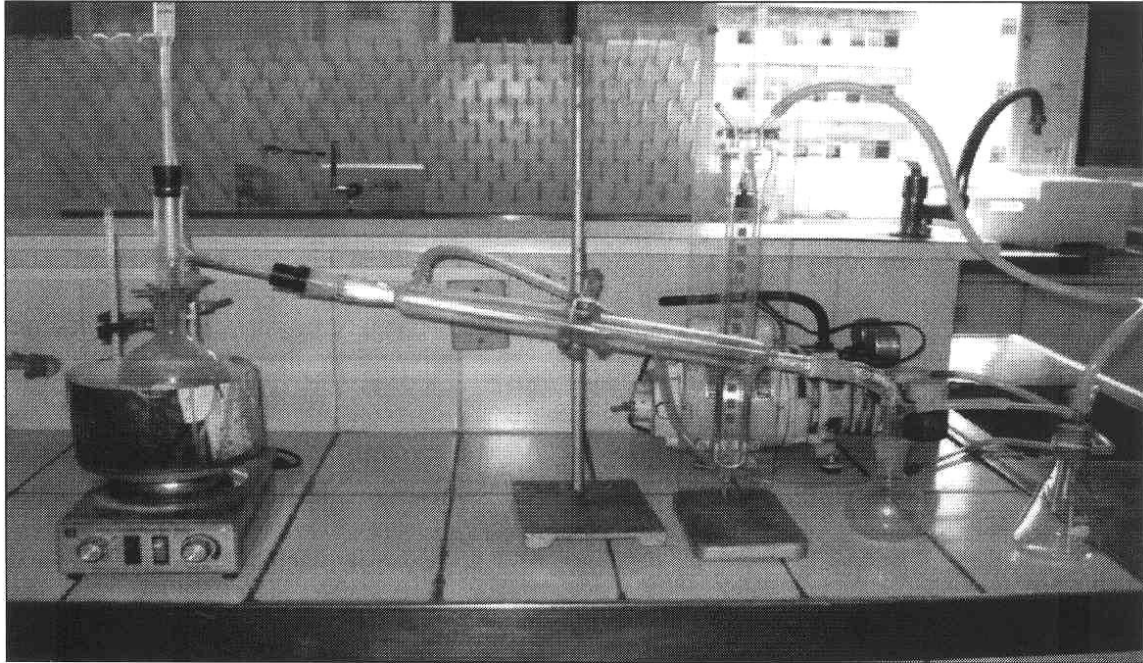


FIG. 2. Fotografia do arranjo experimental

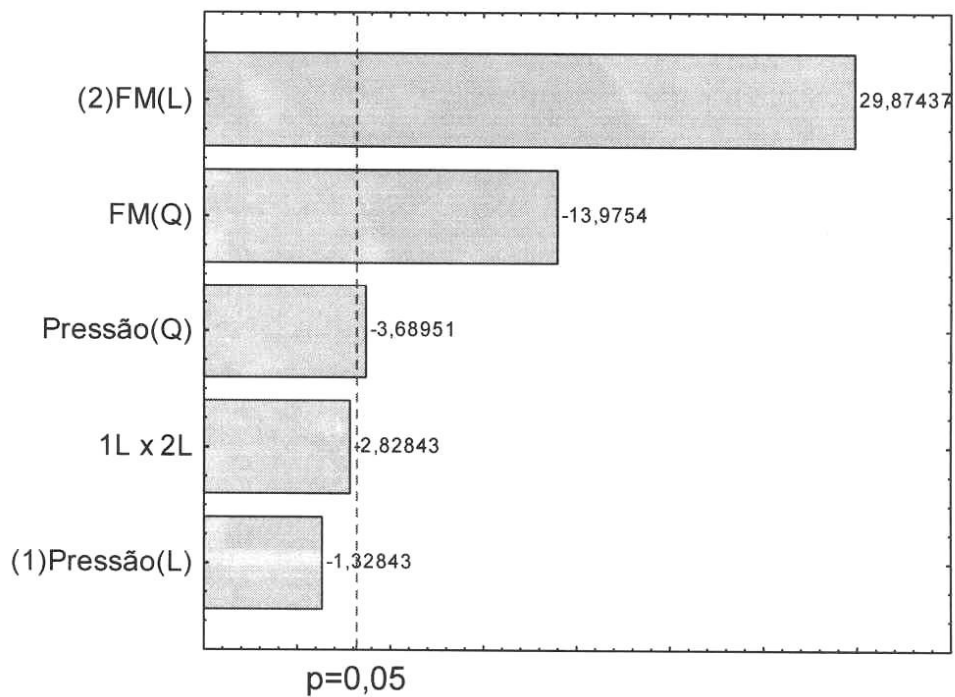


FIG.3. Diagrama de Pareto dos termos do modelo estatístico

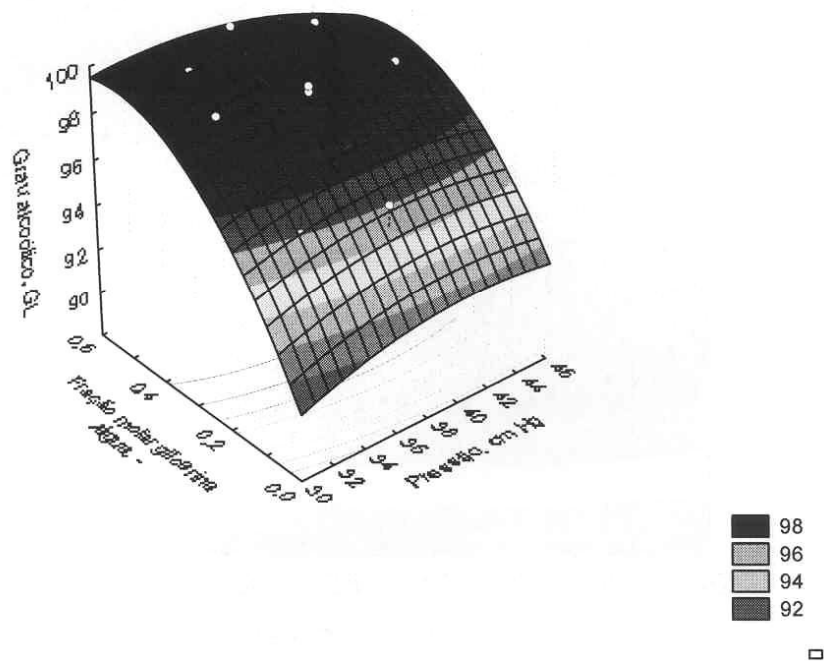


FIG.4. Gráfico da dependência do grau alcoólico do produto final com os fatores do DCCR

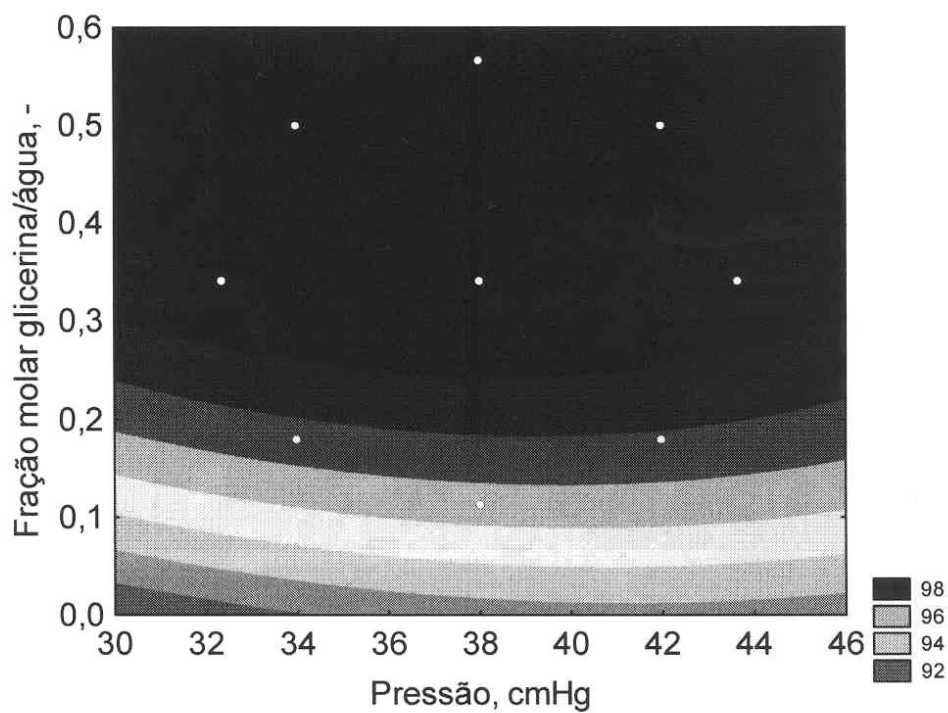


FIG.5. Curvas de níveis

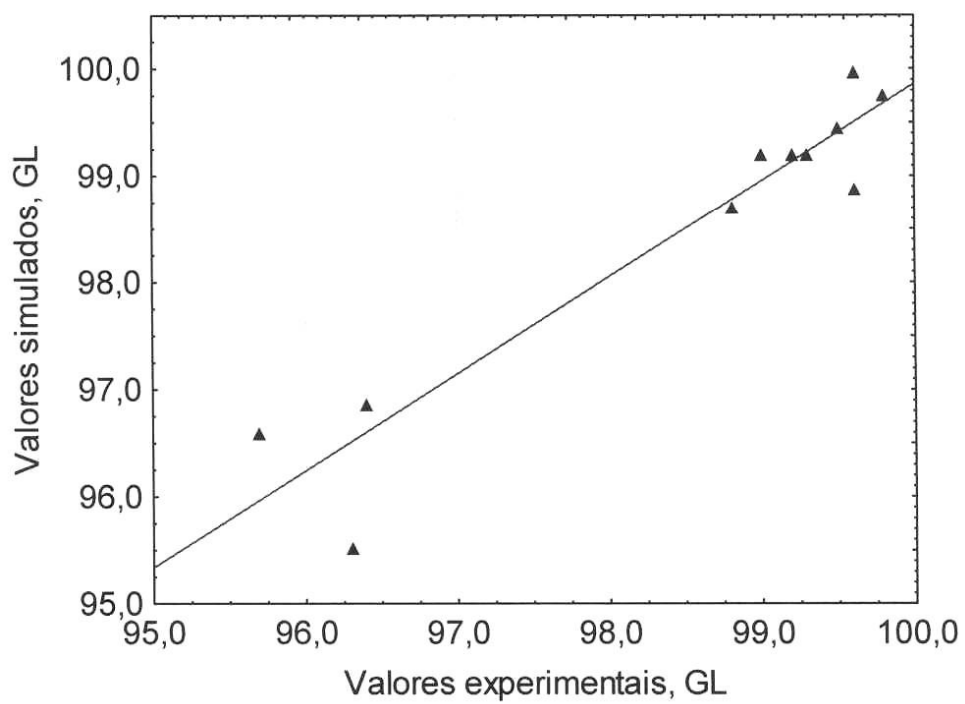


FIG.6. Comparação entre valores simulados e experimentais

Environmental Engineering Science

ISSN: 1092-8758 • Monthly • Online ISSN: 1557-9018

SUBSCRIBE General. *Environmental Engineering Science* publishes refereed, full length papers, shorter communications, review papers, and letters to the editor. All contributions should conform to the aims and scope of the Journal. The Editors welcome contributions on new topics that fall within the broad scope of environmental engineering science. Papers should be complete and authoritative accounts of work which has special significance and must be presented clearly and concisely. Shorter communications deal with new ideas and specific points rather than developing a theme, and should not exceed the equivalent of 2,000 words including illustrations and tables. Review papers are commissioned by the Editor. Authors wishing to submit a review paper should contact the Editor; letters to the Editors are of two kinds: letters commenting on work published in the Journal should be sent to the Editor; letters concerned with novel and particularly interesting concepts, or giving advance results that will subsequently be reported fully in a paper should be sent to the appropriate Editor in the same way as a paper. EES highly recommends your submission to be edited by English speaking colleagues to ensure important research work is not declined due to improper use of the written English language.

Submission of Work

Only contributions not submitted or published elsewhere can be accepted for review. Furthermore, authors must agree not to submit elsewhere a paper submitted to and accepted by *Environmental Engineering Science*. Authors should refer to an Editor

if they are in doubt about what constitutes publication elsewhere. Authors are responsible for the originality of their texts. Authors are encouraged to submit the names and addresses of five potential referees when they submit.

Manuscripts must be submitted online using the following URL:

<http://mc.manuscriptcentral.com/environmental>

Manuscript Submission and Copyright Agreement Form

The Copyright Agreement form (available from website at http://www.liebertpub.com/media/content/transfer_of_copyright.pdf) should be submitted once your paper has been accepted for publication. Manuscripts cannot be published without this form. The corresponding author is responsible for obtaining signatures of coauthors. Authors not permitted to release copyright must still return the form signed under the statement of the reason for not releasing the copyright. Upon acceptance of your paper, please fax the Copyright Agreement form to 914-740-2108.

Format

All papers should be typed, double-spaced and in English. Submit the original with illustrations and tables. Figures must be in high resolution (at least 300 DPI for photographs and 1200 DPI for illustrations) tiff or eps files. Color art must be saved as CMYK--not RGB. A legend should be supplied for each illustration, and all legends numbered consecutively and provided (double spaced). Avoid submitting Powerpoint files.

Manuscripts may be edited for clarity and grammar. The title page should include the authors' names and affiliations, the source of a work or study (if any), a list of keywords, and a running title of about 45 characters. **We require the full mailing address and contact information (telephone, fax, and E-mail address) for EACH author listed on your paper. Please include the address(es) either on the title page of your paper or on a separate sheet. Please also indicate the corresponding author.** The second page should consist of an abstract of no more than 250 words, which should be self-explanatory without reference to the text. A list of key words should be included on this page. The papers should follow this format: abstract, introduction, experimental protocols, results, discussion, summaries, acknowledgements, references. Number pages consecutively. At the end of the paper, give the name and address of the individual to whom correspondence should be directed including phone number, fax number, and E-mail address. Please follow the requested style to avoid delays in publication. Consult an issue of the Journal for exact format.

Tables and Illustrations

Prepare each table with its title in a separate file. Use Arabic numerals to number tables. Remember each table must stand alone-i.e., contain all necessary information in the caption, and the table itself must be understood independently of the text. Details of experimental conditions should be included in the table footnotes. Information that appears in the text should not be repeated in tables, and tables should not contain data that can be given in the text in one or two sentences.

Figures should be numbered in the order cited in the text. Images should not show the name of a manufacturer. **Please keep in mind that the figures will be reduced, so please do not submit large figures/graphs that contain small type, as the text within the figure will not be readable after reduction.**

Please follow these guidelines for submitting figures:

- Do **NOT** embed art files into a Word or PDF document.
- Line illustrations should be submitted at 900 dpi.
- Halftones and color should be submitted at a minimum of 300 dpi.
- Save as either TIFF or EPS files.
- **Color art must be saved as CYMK - not RGB.**
- Black and White art must be submitted as grayscale – **not RGB.**
- Do **NOT** submit PowerPoint, PDF, Bitmap or Excel files.

Please name your artwork files with the submitting authors name i.e. SmithFig1.tif, SmithTable2.tif etc. Label figures and tables inside the files in addition to naming the file with the figure or table number. (ie: When figures or table files are opened, the figure or table number should appear inside the file.) **Authors who do not follow these guidelines may have their submission returned to them without being reviewed.**

In order to expedite your submission as quickly and efficiently as possible we ask that all artwork be checked using Digital Expert before submitting. This is a free tool that will ensure that you prepare and submit quality digital materials suitable for print.

Go to <http://dx.sheridan.com> to check your image files.

You will be given directions on how to correct any files which do not pass.

ADDITIONAL INFORMATION ABOUT ART FILES

Converting Word or Excel files: Perhaps the best and easiest way to convert Word or Excel files into a format which is suitable for print is to scan them using the below guidelines:

- All files should be scanned at 100% size.
- 300 dpi
- Final color mode: cmyk
- save file as: .tif or .eps

If you need directions on how to **convert a Power Point** slide to acceptable format go to <http://www.liebertpub.com/MEDIA/pdf/ppconvert.pdf>

Illustrations can be printed in color with a subsidy from the author and are encouraged. Contact the publisher for details.

Disclosure Statement

Immediately following the *Acknowledgments* section, include a section entitled "Author Disclosure Statement." In this portion of the paper, authors must disclose any commercial associations that might create a conflict of interest in connection with submitted manuscripts. This statement should include appropriate information for EACH author, thereby representing that competing financial interests of all authors have been appropriately disclosed according to the policy of the Journal. It is important that all conflicts of interest, whether they are actual or potential, be disclosed. This information will remain confidential while the paper is being reviewed and will not influence the editorial decision.

Please see the Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals at <http://www.icmje.org/index.html#conflicts> for further guidance.

If no conflicts exist, the authors must state "No competing financial interests exist."

References

References should be presented in the following style:

Journal titles:

La France, P. and Grasso, D. (1995). Trajectory modeling of non-brownian particle flotation using an extended Derjagain-Landau-Verwey-Overbeek approach. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1346.

Books:

Weber, W.J. Jr. and DiGiano, F.A. (1996). *Process Dynamics in Environmental Systems*. New York: John Wiley & Sons.

Book Chapters:

Sposito, G. (1993). Surface complexation of metals by natural colloids. In J.A. Marinsky and Y. Marcus, Eds., *Ion Exchange and Solvent Extraction*. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 211.

Proceedings:

Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Ermilova, L.P., and Gorshkov, A.I. (1973). New data on iron oxides in the weathering zone. In J.M. Serratosa and A. Sanchez, Eds., *Proceedings of the International Clay Conference*. Division de Ciencias C.S.I.C., Madrid, pp. 333-341.

Reference citations are not permitted in the abstract of a paper. Authors are responsible for the accuracy of the references, and are reminded that inaccurate

references are highly frustrating to the reader, the cited author, and indexing services.

Permissions

The author must obtain permission to reproduce figures, tables and, text from previously published material. Written permission must be obtained from the original copyright holder (generally the publisher, not the author or editor) of the journal or book concerned. An appropriate credit line should be included in the figure legend or table footnote, and full publication information should be included in the reference list. Written permission must be obtained from the author of any unpublished material cited from other laboratories, and should accompany the manuscript.

Reprints

Reprints may be ordered by using the special reprint order form that will accompany page proofs. Reprints ordered after publication will be charged at a substantially higher rate.

Publisher

The Journal is published by Mary Ann Liebert, Inc., 140 Huguenot Street, 3rd Floor, New Rochelle, NY 10801-5215. Telephone (914) 740-2100; fax (914) 740-2101; e-mail: info@liebertpub.com on-line: www.liebertpub.com