



# Avaliação de uma planta de obtenção de ômega 6

Danielle Boareto Medeiros

Ivo Strada de Oliveira Neto

## **Projeto Final de Curso**

Orientador

Prof<sup>ª</sup>. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

**Setembro de 2012**

# AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA DE OBTENÇÃO DE ÔMEGA 6

*Danielle Boareto Medeiros*

*Ivo Strada de Oliveira Neto*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Eduardo Augusto Reif de Paula, Eng.

---

Karen Signori Pereira, D.Sc.

---

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Orientado por:

---

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2012

Medeiros, Danielle Boareto.

Oliveira, Ivo Strada.

Avaliação de uma planta de obtenção de ômega 6. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xii, 75 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientador: Silvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Ômega 6. 2. Processos de Separação. 3. Simulação. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Silvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Avaliação de uma planta de obtenção de ômega 6.

“Quero melhorar ainda mais. Sinto necessidade de fazer melhor, sempre melhor.  
Quando acho que cheguei ao ponto máximo, descubro que é possível superá-lo.”

*Ayrton Senna*

## **AGRADECIMENTOS**

### ***Danielle Boareto Medeiros***

Agradeço à minha família, mãe, pai, por todo o esforço realizado durante toda a minha formação acadêmica, à minha irmã pela ajuda e carinho e ao meu namorado pelo apoio, ajuda e motivação para concluir a graduação.

### ***Ivo Strada de Oliveira Neto***

Agradeço à minha mãe e à minha namorada pelo apoio incondicional ao longo desta árdua caminhada.

## **AGRADECIMENTOS EM COMUM**

Agradecemos à professora Silvia pela calma, paciência e sabedoria ao longo não apenas do projeto, mas de nossas recentes vidas acadêmicas.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

## **AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA DE OBTENÇÃO DE ÔMEGA 6**

Danielle Boareto Medeiros

Ivo Strada de Oliveira Neto

Setembro, 2012

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc

O ômega 6 é uma molécula de ácido graxo que proporciona benefícios à saúde do homem. Acredita-se que seu consumo associado a hábitos de vida saudáveis, pode diminuir os riscos de hipertensão, melhorar a vasomotricidade da circulação sanguínea, melhorar a coagulação e atuar no combate à inflamação. Tal molécula é um ácido graxo essencial, isto é, não é sintetizado pelo organismo do homem, fazendo com que sua principal fonte de obtenção seja através da ingestão diária. Neste trabalho o ácido foi obtido com elevado teor a partir de uma série de etapas sequenciais simuladas no software Unisim da Honeywell. Primeiramente, a corrente alimentada na planta, composta por um biodiesel proveniente de óleo de soja, passa por uma etapa de separação promovida por colunas de destilação em série. O passo seguinte consiste na hidrólise não catalítica a altas temperaturas, conduzida em reatores CSTR em série, capaz de fornecer o ômega 6. A última etapa é a purificação do produto gerado no reator. As propriedades termodinâmicas dos ésteres carboxílicos, que o software Unisim / Honeywell não possuía em seu banco de dados, foram estimadas utilizando a teoria de contribuição de grupos, proposta por Constantinou e Gani.

## Sumário

Capítulo I- Introdução .....	2
I.1 Objetivo .....	4
I.2 - Motivação .....	4
Capítulo II - Revisão Bibliográfica .....	5
II.1 - Óleo de Soja .....	5
II.2 - O óleo de soja no Brasil .....	6
II.3 - Biodiesel.....	9
II.4 - Ômega 6 .....	11
II.5- Rotas para a obtenção do ômega 6 .....	13
II.6- Colunas de Destilação .....	15
II.7 - Reatores CSTR.....	16
Capítulo III – Metodologia.....	20
III.1 Introdução .....	20
III.1.1 - Estimativa de Parâmetros Termodinâmicos.....	20
III.1.2 - Estimativa de Parâmetros Cinéticos.....	26
III.2 - Modelos utilizados na Simulação .....	29
III.3 - Componentes adicionados ao UNISIM.....	30
III.4 - Descrição da Planta Proposta.....	31
III.4.1 - Diagrama de Blocos.....	31
III.4.2 - Etapa de Separação .....	32
III.4.3 - Etapa de Obtenção do ômega 6.....	37
III.4.4 - Etapa de Purificação .....	40
Capítulo IV - Resultados e Discussão .....	42
IV.1 - Fluxograma do Processo.....	42
IV.2 - Colunas de Destilação.....	43
IV.3 - Reatores CSTR em série .....	50
IV.4 - Tanque de Separação de Fases .....	59
Capítulo V - Conclusão .....	63
Referências Bibliográficas .....	65

## Lista de Figuras

Figura II.1- Distribuição da cadeia de produção da soja.....	6
Figura II.2- Esquema Reacional da Transesterificação.....	10
Figura II.3- Ácido Oleico ( $\omega$ -9). Ligação dupla no carbono 9.....	12
Figura II.4- Ácido Linoleico ( $\omega$ -6). Ligações duplas nos carbonos 6 e 8. ....	12
Figura II.5- Ácido Linolênico ( $\omega$ -3). Ligações duplas nos carbonos 3, 5 e 7. ....	12
Figura III.1- Variação da energia de ativação com o n° de carbonos.....	26
Figura III.2- Variação da constante pré-exponencial com o n° de carbonos. ....	27
Figura III.3- Diagrama de Blocos proposto da planta de obtenção de ômega 6. ....	31
Figura III.4- Diagrama da etapa de Separação.....	32
Figura III.5- Diagrama de blocos da etapa de obtenção.....	37
Figura III.6- Reação obtenção ômega 6. ....	38
Figura III.7- Diagrama de blocos da etapa de purificação. ....	40
Figura IV.1- Visão geral da planta proposta para obtenção do ômega 6. ....	42
Figura IV.2- Coluna de destilação T-100.....	43
Figura IV.3- Coluna de destilação T-101.....	46
Figura IV.4- Reator CSTR Isotérmico CSTR-100.....	50
Figura IV.5- Variação da Pressão com a Conversão no reator de hidrólise.....	52
Figura IV.6- Reator CSTR Isotérmico CSTR-101.....	56
Figura IV.7- Diferencial de pressão no tanque V-101. ....	60



## Lista de Tabelas

Tabela II.1- Características físicas e químicas do óleo de soja. ....	8
Tabela II.2- Características de referência típicas dos óleos vegetais. ....	8
Tabela II.3- Composição de referência dos óleos vegetais em termos de ácidos graxo.....	9
Tabela III.1- Contribuição termodinâmica dos grupos de primeira ordem. ....	22
Tabela III.2- Quantificação dos grupos de primeira ordem. ....	22
Tabela III.3- Contribuição termodinâmica dos grupos de segunda ordem. ....	23
Tabela III.4- Quantificação dos grupos de segunda ordem. ....	23
Tabela III.5- Valores estimados para os ésteres metílicos relacionados. ....	24
Tabela III.6- Comparação entre os valores estimados com os dados da literatura.....	25
Tabela III.7- Valores experimentais da energia de ativação e constante pré-exponencial.....	26
Tabela III.8- Resultados das estimativas dos parâmetros cinéticos. ....	27
Tabela III.9- Componentes e suas propriedades estimadas.....	30
Tabela III.10- Composição molar do biodiesel de óleo de soja .....	32
Tabela III.11- Desvio observado na volatilidade do linoleato de metila.....	34
Tabela III.12- Condições da carga na coluna T-100. ....	35
Tabela III.13- Principais parâmetros operacionais da coluna T-100.....	35
Tabela III.14- Parâmetros operacionais da coluna T-101. ....	36
Tabela III.15- Principais características da reação de obtenção do ômega 6. ....	37
Tabela III.16- Parâmetros operacionais dos reatores CSTR-100 e CSTR-101. ....	40
Tabela III.17- Principais parâmetros operacionais do tanque V-101. ....	41
Tabela IV.1- Corrente de entrada da planta de obtenção de ômega 6 proposta. ....	42
Tabela IV.2- Perfis de temperatura e pressão na coluna T-100 .....	43
Tabela IV.3- Frações Molares das Correntes entrada, topo e fundo da coluna T100. ....	44
Tabela IV.4- Resultados obtidos com a coluna T-100. ....	45
Tabela IV.5- Perfis de temperatura e pressão na coluna T-101 .....	46
Tabela IV.6- Frações molares das correntes da coluna T-101. ....	47
Tabela IV.7- Resultados obtidos com na coluna T-101 .....	48
Tabela IV.8- Simulação de uma única coluna para total separação do LM. ....	49
Tabela IV.9- Condições operacionais das correntes envolvidas, reator CSTR-100.....	50
Tabela IV.10- Variação da conversão com a pressão do reator. ....	51
Tabela IV.11- Frações molares das correntes do CSTR-100. ....	53
Tabela IV.12- Dados obtidos para o CSTR-100. ....	54
Tabela IV.13- Vazões molares das correntes envolvidas, do reator CSTR-101. ....	56
Tabela IV.14- Frações molares das correntes do CSTR-101. ....	57
Tabela IV.15- Dados obtidos do reator CSTR-101.....	58
Tabela IV.16- Vazões molares nas correntes envolvidas, tanque V-101. ....	59
Tabela IV.17- Frações molares das correntes do tanque V-101.....	60
Tabela IV.18- Resultados obtidos no Dados do tanque de separação V-101.....	61
Tabela IV.19- Corrente de saída da planta de obtenção de ômega 6 proposta.....	62

## Capítulo I- Introdução

O homem busca através da alimentação os componentes básicos para a manutenção das diversas vias metabólicas que o mantêm vivo. Entretanto nem sempre o homem é capaz de ingerir estes nutrientes em doses consideradas ideais. Com base nisso, diversas empresas se propõem a produzir e disponibilizar no mercado formas alternativas de prover aquilo que deixamos de ingerir diretamente dos alimentos.

Assim, uma grande diversidade de suplementos alimentares são disponibilizados no mercado e aceitos pelos órgãos fiscalizadores responsáveis. Boa parte desses produtos é comercializada em cápsulas capazes de fornecerem uma quantidade definida de proteínas, vitaminas e sais minerais.

Com o desenvolvimento deste tipo de indústria, observou-se uma intensificação nas pesquisas de alimentos benéficos ao ser humano. Uma vez identificada uma substância que comprovadamente traz benefícios à saúde, ainda que a longo prazo, a sociedade passa a aceitar alimentos e produtos ricos em tais substâncias. Um exemplo típico é a molécula de ômega 6.

Muitos estudos foram conduzidos na determinação do real efeito do ômega 6 no ser humano. Há mais de 70 anos pesquisadores utilizam uma variedade de técnicas para entender o efeito dessa molécula no organismo e pesquisas recentes mostram seus benefícios à saúde. Acredita-se que seu consumo, associado a hábitos de vida saudáveis, como a prática de exercícios físicos regulares, pode prevenir a obesidade, impedir a ocorrência de mudanças degenerativas nas paredes arteriais, melhorar a circulação sanguínea e agir como agente anticancerígeno (Wang et al., 2011).

O ômega 6, também chamado de ácido linoleico, é uma substância considerada como essencial ao homem, por não ser sintetizada pelo organismo. Faz-se necessária a ingestão de ômega 6 através da alimentação em quantidades satisfatórias para a correta manutenção do metabolismo humano. Ele é encontrado de forma natural em grande parte dos alimentos consumidos diariamente, como por exemplo a carne bovina.

O consumo médio de ômega 6 pela população é estimado em 1g diário por indivíduo. Entretanto, o consumo diário recomendado é de aproximadamente 3g para que sejam

atingidas as quantidades mínimas recomendadas. Assim, há uma necessidade por fontes concentradas de ômega 6 que sejam pobres em gordura saturada (Yettella et al., 2011).

Atualmente, diversas empresas, como a Nutrila Age® comercializam ômega 6 em cápsulas, com o objetivo de auxiliar no emagrecimento. Outras empresas utilizam o ômega 6 como diferencial em sua estratégia de vendas. A empresa Sadia®, por exemplo, apresenta em seu site uma breve explicação sobre os benefícios do ômega 3 e 6 à saúde e relata que tais compostos podem ser encontrados em um de seus produtos, a margarina Becel, porém não apresenta a composição de ômega 6 presente no produto impossibilitando assim a quantificação do total de ácido linoleico ingerido por equivalente massa do alimento. Esta estratégia de marketing é seguida por diversas empresas como a Vitabalb Inc®, Universal® e Reflex Inc®. Todas elas omitem o percentual mássico de ômega 6 em seus produtos.

Um número muito elevado de empresas utilizam o ácido linoleico para adição do mesmo em seus produtos justificando a busca de novas rotas para a produção de ômega 6. Assim, rotas alternativas e financeiramente mais atrativas podem ser propostas e investigadas.

Os óleos vegetais são compostos de ácidos graxos encontrados na forma de triglicerídeos que são moléculas maiores, formadas pela associação de três ácidos graxos distintos. Há ainda um pequeno percentual de ácidos graxos livres, ou seja, que não compõem a molécula de triglicerídeo. Então, para a obtenção do ácido linoleico, é necessário separar os ácidos graxos das moléculas de triglicerídeo.

Uma das maneiras de obter-se os ácidos graxos é a partir da reação de transesterificação seguida de uma reação de hidrólise. A transesterificação gera ésteres correspondentes ao álcool utilizado nos reagentes, ou seja, são formados ésteres metílicos ou etílicos. Assim, diversas etapas devem ser empregadas para obtenção do ômega 6 através de uma rota química que transforme os ésteres gerados em ácidos graxos. Este estudo analisou, justamente, essa forma de obtenção do ômega 6, ainda não explorada na literatura. Ao longo do presente trabalho foram revistos os conceitos fundamentais referentes às substâncias envolvidas e os processos de transformação e separação empregados. Com o objetivo de propor uma metodologia para a obtenção do ômega 6.

Foi proposta a metodologia e realizada a simulação no software Unisim da Honeywell, obtendo-se uma sequencia de etapas em escala industrial capaz de fornecer o composto de interesse, o ômega 6.

## **I.1 Objetivo**

Propor e avaliar uma planta de obtenção de um produto de elevado teor de ômega 6 a partir do biodiesel de soja obtido pela transesterificação do óleo vegetal com metanol, seguido da hidrólise dos ésteres conduzida à alta temperatura, sem a presença de catalisadores. Simular esta planta idealizada no software Unisim / Honeywell.

## **I.2 - Motivação**

Conforme indicado por Yettella et al., 2011, o consumo diário de ácido linoleico através da alimentação está bem abaixo do valor recomendado. Este déficit em ácido linoleico pode ser eliminado através da ingestão de complementos alimentares contendo ômega 6 ou até mesmo de alimentos tradicionais enriquecidos nesta substância. Isso justifica o interesse por parte de diversas empresas em disponibilizar no mercado produtos a base de ômega 6. O aumento da demanda por ácido linoleico para o oferecimento de novos complementos alimentares, bem como a inserção de ômega 6 em alimentos já consumidos diariamente são possíveis somente a partir da disponibilização no mercado dessa substância em elevados teores de pureza.

Assim, a previsão do comportamento de uma planta de obtenção de ômega 6, bem como dos parâmetros operacionais e teores finais passa a ser de grande interesse industrial e da comunidade acadêmica.

## Capítulo II - Revisão Bibliográfica

### II.1 - Óleo de Soja

O consumo de óleos vegetais tem aumentado no mundo todo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Embora tenham algumas especificidades no que se referem às características químicas, os óleos vegetais, substituem as gorduras animais de forma eficiente. A maior parte desses óleos é utilizada para a alimentação humana e em processos industriais, por exemplo, na produção do biodiesel.

A produção mundial de óleos vegetais aumentou aproximadamente 400% entre 1974/75 e 2006/07, passando de 25,7 milhões de toneladas para 123,1 milhões de toneladas. (USDA, *United States Department of Agriculture*). O óleo de soja obtido do processamento do grão de soja, cientificamente conhecido como “*Glycine max (L.) Merr*” é o mais consumido mundialmente.

Óleos vegetais são componentes majoritários da dieta humana, equivalendo até 25% da média calórica consumida. São formados basicamente por ácidos graxos de cadeia saturada e insaturada. Tais substâncias estão diretamente relacionadas à saúde humana através dos níveis de LDL (*Low Density Lipoprotein*) e HDL (*High Density Lipoprotein*) no sangue.

Sabe-se que as lipoproteínas de baixa densidade, LDL, são consideradas prejudiciais à saúde, pois promovem a coagulação e o entupimento vascular, enquanto que as lipoproteínas de alta densidade, HDL são consideradas benéficas à saúde, pois podem prevenir a formação de tais acúmulos nas artérias.

Segundo ZAMBLAZI et al., 2007, altos níveis de saturação são desejados para elevar a estabilidade do óleo, porém, nutricionalmente eles tornam-se indesejáveis, pois altos níveis de ácidos graxos saturados são frequentemente considerados como responsáveis por elevar o LDL, favorecendo o surgimento de doenças cardiovasculares.

Os ácidos graxos predominantes em óleos vegetais e gorduras são compostos saturados e insaturados com cadeia alifática não ramificada, e cadeia carbônica variando de 16 a 18 átomos. Uma quantidade inferior de ácidos graxos pode estar presente em uma

mesma fonte vegetal, incluindo uma pequena quantidade de cadeias ramificadas, cíclicas e cadeias carbônicas ímpares não ramificadas (ZAMBIAZI et al., 2007).

## II.2 - O óleo de soja no Brasil

O consumo de óleos vegetais no Brasil chega a de 3,72 milhões de toneladas/ano. O óleo de soja é responsável por 86% desse total (USDA, “United States Department of Agriculture”).

O Brasil apresenta alto potencial de produção desse óleo, sendo o segundo maior produtor de soja no mundo, com 27% da produção mundial. O maior produtor é os EUA. A safra de 2010/2011 ocupou uma área de 24,2 milhões de hectares, o equivalente a uma produção de 67,9 toneladas de soja (EMBRAPA, 2011).

A produção de soja para fins energéticos como produção de biodiesel não compete com a produção do farelo, utilizado majoritariamente na nutrição humana e como ração animal, pois a partir do grão, é possível obter o óleo e o farelo de soja.

A figura II.1 ilustra as possíveis utilizações do grão da soja, e mostra que a extração do óleo é feita em paralelo à produção de farelo, que é exportado ou utilizado no mercado interno.

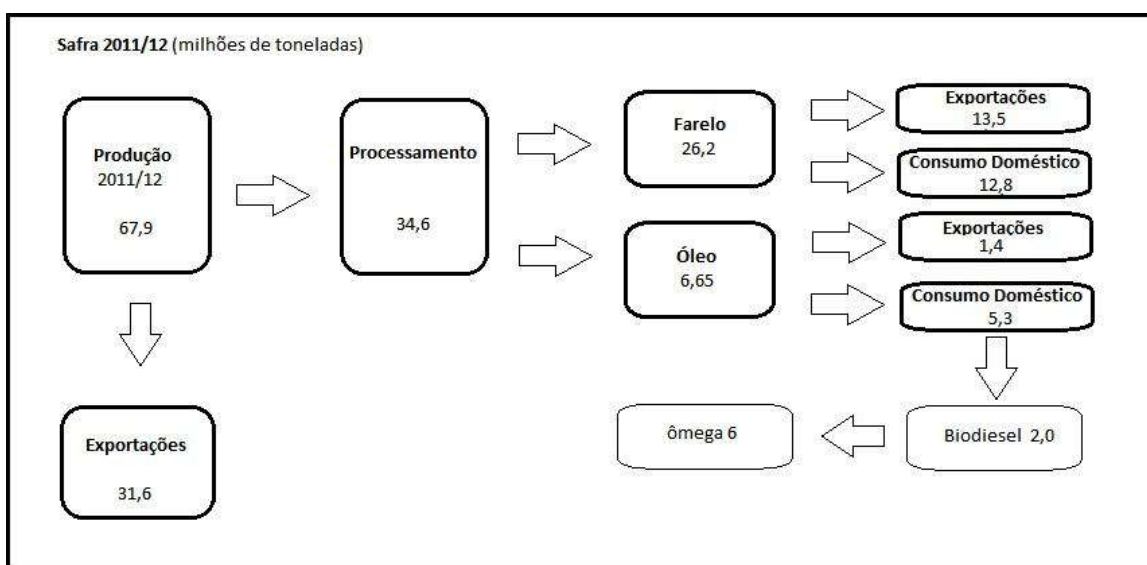


Figura II.1- Distribuição da cadeia de produção da soja  
Fonte: Adaptado de ABIOVE\*, Palestra grupo pesquisa soja ago/2011.

\* ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais).

Estão envolvidos no plantio da leguminosa mais de 216 mil produtores pequenos, médios e grandes, espalhados em 15 estados, dentre eles, o Tocantins Maranhão, Piauí, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. O setor gera cerca de 1,5 milhão de empregos diretos e indiretos (CONAB, 2011).

A produção do óleo cresce conforme aumenta o plantio da leguminosa. No Brasil existem vários incentivos para a produção e comercialização do óleo de soja que pode ser produzido nas seguintes qualidades: bruto, refinado comestível, refinado industrial.

O governo brasileiro incentiva a produção deste óleo vegetal. A redução tributária para o óleo de soja chega a 68%, quando o grão é cultivado pela agricultura familiar em qualquer região do país (site ABIOVE).

Dependendo da origem do grão, devido a efeitos sazonais e outros, verifica-se uma variação na composição do óleo extraído, conforme tabela II.1. Considerando-se a necessidade de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer os óleos e gorduras vegetais, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento disponibiliza em o ANEXO 1, da instrução normativa nº 49, diversas tabelas para caracterização dos óleos.

Os principais parâmetros indicados de referência do óleo de soja encontram-se na tabela II.2, e a composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja está na tabela II.3.

Tabela II.1- Características físicas e químicas de óleos vegetais

<b>Composição g/100g</b>						
<b>Óleos Vegetais</b>		<b>Algodão</b>	<b>Canola</b>	<b>Girassol</b>	<b>Milho</b>	<b>Soja</b>
Ácido Oleico	C18:1	14,7- 21,7	51,0- 70,0	14,0- 39,4	20,0- 42,2	17,0-30,0
Ác. Linoleico	C18:2	46,6- 58,2	15,0- 30,0	48,3- 74,0	34,0- 65,6	48,0- 59,0
Ác. Linolênico	C18:3	<0,4	5,0- 14,0	<0,3	2,0	3,5- 8,0

Fonte: Valores de Referência: RDC N°270, de 22/09/2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução normativa n° 49, 22/12/2006, ANEXO 1

Tabela II.2- Características de referência típicas do óleo de soja.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor de Referência</b>
Densidade relativa	0,919- 0,925 (20°C/20°C)
Índice de refração ( $n_D^{40}$ )	1,466 - 1,470
Índice de saponificação	189 - 195
Índice de iodo (Wijs)	124- 139
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,5
Acidez, g de ácido oleico/100g	> 0,20- 0,60
Índice de peróxido, meq/kg	2,5- 5,0

Fonte: Valores de Referência: RDC N°270, de 22/09/2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução normativa n° 49, 22/12/2006, ANEXO 1



Tabela II.3- Composição de referência dos óleos vegetais em termos de ácidos graxo

<b>Ácido graxo</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>g/100g</b>
C < 14	-	< 0,1
C 14:0	mirístico	< 0,5
C 16:0	palmítico	8,0 – 13,5
C 16:1	palmitoléico	< 0,2
C 18:0	esteárico	2,0- 5,4
C 18:1	oleico	17,0 - 30,0
C 18:2	linoléico	48,0 - 59,0
C 18:3	linolênico	3,50 - 8,0
C 20:0	Araquídico	0,1- 0,6
C 20:1	Eicosenóico	0,5
C 22:0	Behênico	0,3

Fonte: Valores de Referência: RDC N°270, de 22/09/2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução normativa n° 49, 22/12/2006, ANEXO 1

### **II.3 - Biodiesel**

O Biodiesel vem se tornando tema comum na academia, congressos e discussões científicas, por complementar o uso de diesel de petróleo, tornando o combustível ambientalmente correto.

O Brasil vem evoluindo consideravelmente nesse setor por apresentar grande disponibilidade dos recursos necessários à realização deste processo. Sua importância no mercado internacional de produção de biodiesel vem crescendo a cada ano. Em 2008, a capacidade instalada era de 1,2 bilhões de litros, aumentando para 3,7 bilhões de litros em janeiro de 2009 (ANP, 2010).

O biodiesel pode ser usado continuamente em misturas de diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

No Brasil, a importância do biodiesel vem aumentando a cada ano. Em 2008, ocorreu o início da obrigatoriedade de mistura do diesel convencional com 2% em volume de biodiesel. Em janeiro de 2010 o diesel convencional passou a ser distribuído nos postos com 5% de biodiesel incorporado na sua composição (ANP, 2010). Apesar de não haver um cronograma específico por parte da ANP com relação a anúncios de novos aumentos na proporção biodiesel-diesel, há uma grande expectativa pela manutenção de sucessivas atualizações da mistura comercializada no Brasil.

A reação de obtenção do biodiesel é a transesterificação, que consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, acelerada por um catalisador.

No presente trabalho foi utilizado um biodiesel proveniente da reação de óleo de soja com metanol. Dessa reação também se obtém a glicerina, que pode ser empregada na fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos. Há dezenas de espécies vegetais no Brasil das quais se podem produzir o biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol “*Helianthus annuus*”, babaçu “*Orrbignya speciosa* Mart. Barb. Rodr”, amendoim “*Arachis hypogaea* L. “, pinhão manso “*Jatropha curcas* L.”, soja “*Glycine max* L. Merr”, entre outras.

Durante o processo de transesterificação, a molécula de triglicerídeo reage com o álcool dando origem à glicerina e o éster metílico, no caso de reação com o metanol.

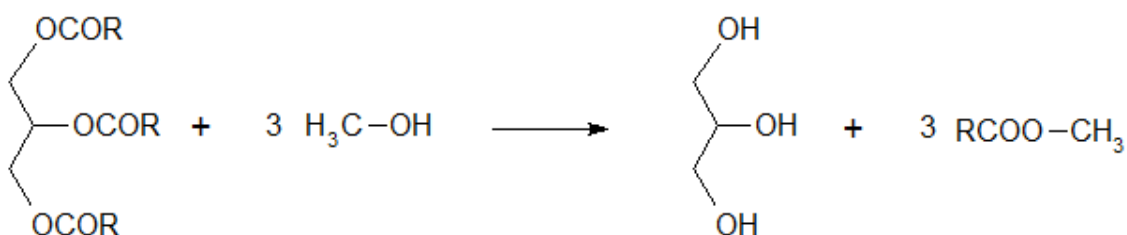


Figura II.2- Esquema Reacional da Transesterificação.

Após essa transformação, ao contrário de óleo vegetal, o biodiesel demonstra propriedades de combustão muito semelhantes às do óleo diesel de petróleo.

## II.4 - Ômega 6

Os ácidos graxos podem estar na forma saturada, monoinsaturada ou poli-insaturada. Os ácidos graxos insaturados são classificados em séries conhecidas como ômega ( $\omega$ ), sendo o  $\omega$ -9 considerado não essencial ao homem e, o  $\omega$ -3 e o  $\omega$ -6 considerados ácidos graxos essenciais, pois não são sintetizados pelos mamíferos. Desta forma, eles precisam ser obtidos na dieta alimentar conforme descrito por ASSIESA et al., 2004.

A letra grega  $\omega$  (ômega) é usada para designar o primeiro carbono da cadeia a formar uma dupla ligação, contado do lado oposto ao grupo funcional carboxílico. Baseado nessa nomenclatura, os ácidos graxos poli-insaturados são denominados como  $\omega$ -3 quando a primeira dupla ligação está posicionada entre o carbono 3 e o carbono 4, em relação ao carbono ômega (C -  $\omega$ );  $\omega$ -6 quando a primeira dupla ligação está posicionada entre o carbono 6 e o carbono 7 e  $\omega$ -9 quando a primeira dupla está posicionada entre o carbono 9 e o carbono 10. (SOLOMONS & FRYHLE, 2003).

Os mamíferos são incapazes de aumentar o grau de insaturação do ácido oleico (C18:1 n-9), ou seja, o aumento de uma ligação dupla entre a sua dupla ligação localizada centralmente no grupamento carbônico e o terminal metila. Em outras palavras, os mamíferos não conseguem produzir o ômega 3 e o ômega 6 a partir do ácido oleico. Por serem necessários ao metabolismo, eles passam então a serem considerados ácidos graxos essenciais (Brown, 2005).

O termo mais comumente associado ao  $\omega$ -6 na literatura especializada é ácido linoleico. Os  $\omega$ -3 e  $\omega$ -g 9 são identificados como ácido linolênico e ácido oleico, respectivamente. O ômega 6 apresenta duas duplas ligações separadas apenas por um átomo de carbono. Esta característica estrutural possibilita diversas conformações espaciais e de posição, ou seja, origina isômeros constitucionais, diferentes compostos que possuem a mesma fórmula molecular, porém conectividade diferente entre um ou mais átomos, bem como estereoisômeros, moléculas idênticas inclusive na forma com a qual os átomos se ligam, mas que possuem arranjos espaciais distintos.

De acordo com Banni, 2002, o ácido linoleico ( $\omega$ 6) é tratado na literatura como uma das possíveis formas do Ácido Linoleico Conjugado (“CLA” “Conjugated linoleic acid”). O CLA consiste em uma coleção de isômeros geométricos e de posição do ácido octadecadienóico, com conjugação das duplas ligações da faixa 6,8 até 12,14. Para cada isômero de posição existem quatro possíveis pares de isômeros (i.e. cis, trans; trans,cis;

cis,cis; e trans,trans). Existem, desta forma, 28 isômeros possíveis. Leite e outros alimentos consumidos diariamente são boas fontes de CLA devido à habilidade única das bactérias ruminais de converter o ácido linoleico em CLA via isomerase enzimática.

O ácido oleico,  $\omega$ 9, também tem grande destaque em artigos da área de alimentos e saúde, possuindo aplicações semelhantes ao ômega 6. Diferentemente do ômega 6, o ômega 9 possui somente uma ligação dupla no nono carbono (Kaneko et al., 2011). As estruturas dos ácidos são mostradas nas figuras a seguir.

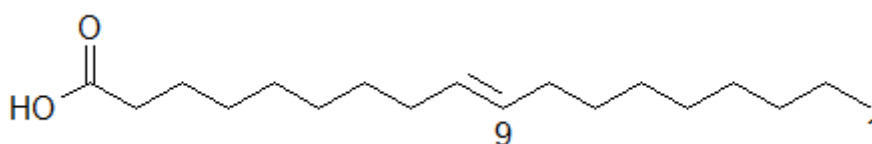


Figura II.3- Ácido Oleico ( $\omega$ -9). Ligação dupla no carbono 9.

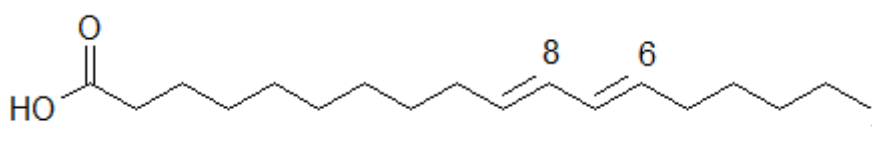


Figura II.4- Ácido Linoleico ( $\omega$ -6). Ligações duplas nos carbonos 6 e 8.

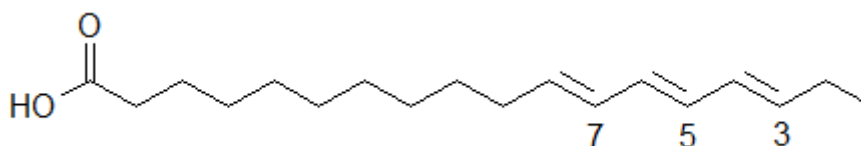


Figura II.5- Ácido Linolênico ( $\omega$ -3). Ligações duplas nos carbonos 3, 5 e 7.

Nos óleos vegetais comercializados, dificilmente os ácidos graxos estão em sua forma livre. Geralmente, os fabricantes de óleo de cozinha buscam justamente a redução total dos ácidos graxos livres. Estes são considerados um problema por prejudicarem a aparência e odor do óleo. O ensaio que os quantifica é chamado de Acidez Total do óleo. Óleos vegetais quando expostos a altas temperaturas por períodos prolongados tendem a ter sua acidez aumentada. Dessa forma, fica fácil perceber quando um óleo vegetal foi utilizado muitas vezes devido a sua coloração mais escura e seu odor característico (Yettella, 2011).

Todavia, podemos encontrar com grande facilidade na literatura a composição dos óleos vegetais em função dos ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeo

Para obter a composição do óleo vegetal em termo de seus ácidos graxos é necessário, portanto removê-lo da molécula de triglicerídeo. Uma das formas mais utilizadas é a reação de transesterificação, que dá origem ao glicerol e uma grande variedade de ésteres metílicos, supondo uma reação com metanol (CAVALCANTE, 2010).

## **II.5- Rotas para a obtenção do ômega 6**

Para a obtenção do ômega 6 a partir de óleos vegetais é necessário o emprego de algum tipo de transformação química capaz de promover a liberação dos ácidos graxos presentes na estrutura de triglicerídeos.

Holliday; King and Lis (1997), estudaram a obtenção de ácidos graxos a partir de óleos vegetais. Os autores realizaram a hidrólise utilizando como solvente a água em condições sub e supercríticas com objetivo de propor em futuros estudos um processo contínuo de obtenção da mistura de ácidos graxos livres.

A água é um solvente ambientalmente correto e tanto nas condições supercríticas quanto subcríticas possui um grande poder de solubilização de solutos polares e apolares, sendo portanto uma alternativa muito interessante aos solventes orgânicos que são tóxicos, inflamáveis e que geralmente levam à contaminação do produto final com o próprio solvente.

A reação de hidrólise de óleos vegetais ou gorduras é uma importante opção para a indústria oleoquímica. Na pesquisa desenvolvida por Holliday; King and Lis (1997), foram testados o óleo de coco, o óleo de linhaça e o óleo de soja sendo realizada a reação de hidrólise nas condições de temperatura de 250 °C a 375 °C e condições de alta pressão. No reator de hidrólise a razão água / óleo manteve-se em 2/1. Foram realizadas cerca de 40 reações de hidrólise e os autores verificaram que o tempo de residência, a razão de solvente / óleo e as condições em que é realizada a reação são parâmetros importantes para a otimização do processo. Os pesquisadores concluíram que usando a água em condições supercríticas, embora a reação de hidrólise seja bastante rápida,

cerca de 15-20 minutos, o óleo vegetal, nessas condições, tem alta possibilidade de degradação.

O óleo de soja, de acordo com este estudo, degradou usando a água em condições supercríticas na reação de hidrólise, ou seja, quando a reação de hidrólise ocorre em condições de alta pressão e temperatura. O mesmo não ocorre com água em condições subcríticas, isto é, faixa de temperatura e pressão abaixo de seu ponto crítico. Nesse caso foi relatada uma conversão de 97%.

Jain, V.P.; Proctor, A. and Lall, R.(2006) propuseram uma rota simples de produção de óleo de soja com altos níveis em ácido linoleico conjugado (CLA) sem uso de altos níveis de energia, enzimas caras ou fermentação microbiana. Óleo de soja com cerca de 20% de CLA foi obtido neste estudo, em escala piloto, por fotoisomerização simples do óleo de soja usando um catalisador de iodo a 20 °C. Esta rota é importante para a obtenção de óleos vegetais ricos em ácido linoleico com uso direto na alimentação como fonte rica em ômega 6. Contudo, tal rota não é capaz de fornecer uma solução acerca da obtenção de ácido linoleico como produto de alto teor. Um estudo adicional ao desenvolvido por Jain et al. (2006), seria a extração supercrítica do ômega 6 com dióxido de carbono do ômega 6 obtido pelo processo de fotoirradiação proposto. As condições supercríticas do CO<sub>2</sub> são mais brandas do que as da água e, por isso, espera-se que a degradação do óleo vegetal será minimizada podendo até mesmo não ser observada a exemplo do que ocorre com a água em condições subcríticas.

Uma possível alternativa abordada no presente trabalho para a produção de ômega 6 é a utilização do produto da reação de transesterificação de óleos vegetais, ricos em triglicerídeos, com álcool metílico ou etílico para a realização de uma reação de hidrólise capaz de produzir finalmente os ácidos graxos livres. Antes da realização da reação de hidrólise, é interessante considerar a separação do éster de interesse de modo a reduzir os custos associados às demais etapas.

Esta rota de obtenção proposta utiliza condições operacionais mais brandas que uma possível extração supercrítica com CO<sub>2</sub> de uma mistura resultante da hidrólise do óleo vegetal. Além disso, uma grande quantidade de dados não disponíveis na literatura referentes à extração supercrítica teriam que ser obtidos experimentalmente.

A forma de obtenção do ômega 6 escolhida, portanto, compreende a separação de uma mistura de ésteres metílicos conhecida como biodiesel, proveniente da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, por destilação e sua posterior hidrólise não catalítica em altas temperaturas.

## **II.6- Colunas de Destilação**

Segundo Wankat (2007) a coluna de destilação é um dos equipamentos de separação mais empregados na indústria química. Apesar da sua larga utilização, deve-se ter uma maior atenção com o sistema de controle de colunas de destilação, pois na maioria das indústrias de transformação, 80% dos custos operacionais energéticos se concentram nesta etapa.

A quantidade de calor que é transferida pelo refulvedor e pelo condensador, a composição da carga e a razão de refluxo, são parâmetros que influenciam na operação ótima da coluna. A destilação é uma operação de separação baseada na diferença de volatilidade e envolve uma grande quantidade de energia. Trata-se então de uma operação de transferência de calor e massa destinada à separação de um ou mais componentes de uma mistura (WANKAT, 2007).

O dimensionamento da coluna avalia a altura, o diâmetro, o número de estágios, e a fluidodinâmica das fases, além de cálculos termodinâmicos e de transferência de massa. O projeto de uma coluna de destilação é baseado no ponto de ebulição e na composição dos componentes da mistura a ser separada. Desta forma, as características da coluna são determinadas pelas relações de equilíbrio líquido-vapor da mistura, pois a concentração de vapor de um componente depende de sua concentração no líquido, da pressão e também da concentração dos outros componentes. Consequentemente grande parte da pesquisa da dinâmica, estabilidade e controle de coluna de destilação fundamentam-se em dados termodinâmicos do processo. O desenvolvimento do modelo da coluna auxilia no entendimento dos fenômenos que ocorrem no processo de destilação e no conhecimento das variáveis relevantes do processo.

## II.7 - Reatores CSTR

A transformação química de matérias primas em produtos de interesse comercial está presente em uma infinidade de processos químicos. O local onde as reações químicas ocorrem é chamado de “reator químico” (Fogler, 2002).

Existem diversos tipos de reatores, a citar: CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*), Reator em Batelada, PFR (*Plug Flow Reactor*), Reator de Leito Fluidizado, dentre outros. Cada reator possui suas particularidades operacionais e um mesmo elemento em comum, a transformação de um ou mais reagentes em produtos de interesse com ou sem a geração de subprodutos (Fogler, 2002).

A cinética química é a ciência que estuda as taxas com as quais as reações químicas ocorrem. Toda reação química possui uma energia de ativação definida. Para que um composto A reaja com um composto B gerando C e D, é necessário fornecer ao meio reacional energia. Geralmente, esta energia é fornecida sob a forma de calor (Fogler, 2002).

Uma vez atingida a energia mínima necessária para a ocorrência de uma reação, os compostos de um dado meio reacional se chocarão e reagirão através de inúmeros mecanismos químicos para a formação dos produtos. Muitas vezes, são formados intermediários químicos, estruturas instáveis de vida curta, mas necessárias para a formação do produto final (Fogler, 2002).

Uma vez encerrada a reação, atinge-se um novo patamar energético que pode ser maior ou menor que o inicial. Assim, as reações classificam-se como endotérmicas ou exotérmicas quando elas resultam em produtos com patamar energético menor ou maior, respectivamente (Fogler, 2002).

A energia de ativação (EA) pode ser vista como uma barreira energética que dificulta a ocorrência da reação. Quanto menor for a EA, menor será o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico, isto é, um estado químico do meio reacional no qual não se observam variações finitas de composição de produtos e reagentes. Por outro lado, altas EA resultam em um tempo elevado para se atingir o equilíbrio químico.

Para reduzir a EA pode-se utilizar catalisadores que são compostos químicos em solução ou sólidos dotados de superfícies de contato contendo sítios ativos, reduzindo assim o tempo que uma dada reação leva para atingir o equilíbrio.



Em escala industrial, o reator CSTR é um dos mais amplamente empregados para a realização de transformações químicas. O mesmo consiste em um tanque dotado de agitadores cuja potência é tal que garante uma mistura contínua e homogênea de todo o conteúdo do tanque. Reactores CSTR são operados em regime estacionário, assim, não são observadas variações nas vazões de entrada e saída, nas temperaturas reacionais, tão pouco no grau de conversão de reagente em produtos (Fogler, 2002).

Assim, o reator CSTR é um reator de volume constante, sem acúmulo de massa com correntes de entrada e saída. Nele há um sistema de agitação vigoroso a ponto de garantir que não haja variação na concentração de cada espécie dentro do tanque. Dessa forma, a taxa de reação é constante ao longo de todo o volume do reator (Fogler, 2002).

O grau de conversão de A ( $X_A$ ) é uma medida da quantidade de componente consumida numa dada reação. Ele é um parâmetro comumente usado nas equações de projeto de reatores por estar diretamente ligado à eficiência do processo.

$$X_A = \frac{CA_0 - CA}{CA_0} \quad (1)$$

Onde,

$CA_0$ : concentração do composto A antes de entrar no reator,

$CA$ : concentração do composto A na saída do reator.

De acordo com Fogler (2002) o tempo espacial ( $\tau$ ) é o tempo necessário para se processar um volume de reator considerando-se o fluido nas condições de entrada. O tempo que leva para o fluido entrar completamente no reator. Quanto maior o tempo espacial, maior será o volume do reator requerido.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

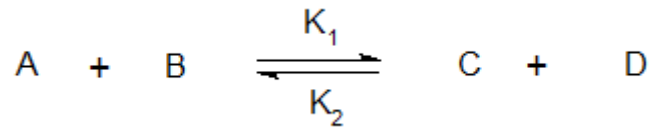
Onde,

$V$ : volume do reator;

$Q$ : vazão volumétrica da corrente de alimentação no regime estacionário;

A taxa de reação é determinada para cada reação, de acordo com a estequiometria, concentração, ordem de reação e dos demais parâmetros cinéticos.

Seja, por exemplo, a reação descrita a seguir:



$$(-r_A) = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (3)$$

$$k_1 = k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (4)$$

$$k_2 = k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (5)$$

Onde,

$C_A, C_B, C_C$  e  $C_D$ : concentrações dos compostos A, B, C e D, respectivamente,

$K_{01}$  e  $E_1$ : constantes pré-exponencial e a energia de ativação para a reação direta,

$K_{02}$  e  $E_2$ : constantes pré-exponencial e a energia de ativação para a reação indireta,

$R$ : constante universal dos gases,

$T$ : temperatura na qual a reação se desenvolve,

$(-r_A)$ : taxa com a qual o componente A é consumido.

Efetuando-se o seguinte balanço de massa por componente no reator CSTR, considerando as hipóteses de regime permanente, e da taxa de consumo de reagentes constante em todo o volume do reator, tem-se (Fogler, 2002):

$$F_{A0} - F_A - \int (-r_A) dv = \frac{dC_A}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (7)$$

$$F_{A0} - F_A - (-r_A) \cdot V = 0$$

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (8)$$

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A)$$

$$(-r_A) \cdot V = F_{A0} \cdot X_A$$

Então:

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{(-r_A)} \quad (9)$$

Onde,

$F_{A0}$ : vazão molar do componente A que entra no reator,

$X_A$ : grau de conversão do componente A em C e D,

$(-r_A)$ : taxa de consumo do componente A.

V : volume do reator

## **Capítulo III – Metodologia**

### **III.1 Introdução**

O simulador Unisim/Honeywell neste projeto possui em seu banco de dados a maior parte das substâncias envolvidas no trabalho. Entretanto, algumas substâncias não possuem seus parâmetros termodinâmicos no banco de dados do software. Além destes, há também a necessidade de se obter, ainda que através de estimativas, os parâmetros cinéticos das reações envolvidas no processo de obtenção de ômega 6.

#### **III.1.1 - Estimativa de Parâmetros Termodinâmicos**

A estimativa dos valores de temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e volume crítico ( $V_c$ ) foi realizada para as substâncias que não pertenciam ao banco de dados do software. Com um desses parâmetros e com o peso molecular da substância, o simulador utilizado efetua a estimativa dos demais parâmetros.

Para a estimativa das propriedades críticas das substâncias foi usado o método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (C & G), baseado nos grupos UNIFAC. O método de C&G prevê ainda contribuições de 2ª ordem capazes de fornecer ao método a possibilidade de distinguir moléculas com fórmulas moleculares semelhantes, como no caso de isômeros, estruturas de ressonância, dentre outros.

As equações do método de C & G são as seguintes (Prausnitz, 2001):

$$Tb_i := 204.359 \ln \left[ \sum_{k=0}^3 (N_{k,i} \cdot tb1k_k) + W \cdot \sum_{j=0}^0 (M_{j,i} \cdot tb2j_j) \right] \quad (10)$$

$$Tc_i := 181.128 \ln \left[ \sum_{k=0}^3 (N_{k,i} \cdot tc1k_k) + W \cdot \sum_{j=0}^0 (M_{j,i} \cdot tc2j_j) \right] \quad (11)$$

$$Pc_i := \left[ \sum_{k=0}^3 (N_{k,i} \cdot pc1k_k) + W \cdot \sum_{j=0}^0 (M_{j,i} \cdot pc2j_j) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.370 \quad (12)$$

$$Vc_i := -0.00435 + \sum_{k=0}^3 (N_{k,i} \cdot vc1k_k) + W \cdot \sum_{j=0}^0 (M_{j,i} \cdot vc2j_j) \quad (13)$$

Onde,

i: índice que identifica cada composto calculado

j: índice que identifica o tipo de fonte de desvio de comportamento de segunda ordem

k: índice que identifica a contribuição de grupo de primeira ordem

N: número de ocorrências dos grupos de primeira ordem (k) para cada éster presente na mistura (i)

M: número de contribuições de segunda ordem

W: igual a 0 quando não existem contribuições de segunda ordem e 1 quando existem contribuições de segunda ordem.

tb1k, tc1k, pc1k e vc1k: contribuições individuais de primeira ordem tabeladas para o método de C & G.

tb2j, tc2j, pc2j e vc2j: contribuições individuais de segunda ordem tabeladas para o método de C & G.

A tabela III.1 resume os grupos de primeira ordem identificados nos ésteres metílicos bem como suas respectivas contribuições.

Tabela III.1- Contribuição termodinâmica dos grupos de primeira ordem.

k	Grupo	tb1k	tc1k	pc1k	vc1k
0	CH <sub>3</sub> -	0,8894	1,6781	0,0199	0,0750
1	- CH <sub>2</sub> -	0,9225	3,4920	0,0106	0,0558
2	- CH = CH -	1,8433	7,3691	0,0179	0,0954
3	- CH <sub>3</sub> COOH	3,6360	12,5965	0,0290	0,1589

A tabela III.2 registra o número de ocorrências ( $N_{k,i}$ ) dos grupos de primeira ordem para cada éster presente na mistura. O índice i representa os ésteres (linhas) e o índice k representa o tipo de contribuição (coluna).

Tabela III.2- Quantificação dos grupos de primeira ordem.

Éster Metílico	CH <sub>3</sub> -	- CH <sub>2</sub> -	- CH = CH -	- CH <sub>3</sub> COOH
C13:0	1	10	0	1
C15:0	1	12	0	1
C17:0	1	14	0	1
C17:1	1	12	1	1
C19:0	1	16	0	1
C19:1	1	14	1	1
C19:2	1	12	2	1
C19:3	1	10	3	1
C21:0	1	18	0	1
C21:1	1	16	1	1
C23:0	1	20	0	1
C23:1	1	18	1	1
C25:0	1	22	0	1

O único grupo de segunda ordem presente nos compostos cujos parâmetros foram estimados foi o -CH=CH-CH=CH- onde se observa o efeito de ressonância dos pares de elétrons devido à presença de duplas ligações conjugadas. As contribuições para esse grupo encontram-se na tabela III.3.

Tabela III.3- Contribuição termodinâmica dos grupos de segunda ordem.

<b>j</b>	<b>Grupo</b>	<b>tf2j</b>	<b>tb2j</b>	<b>tc2j</b>	<b>pc2j</b>	<b>vc2j</b>
0	-CH=CH-CH=CH-	1,9913	0,1589	0,4402	0,004186	-0,00781

Tabela III.4- Quantificação dos grupos de segunda ordem.

<b>Éster Metílico</b>	<b>-CH=CH-CH=CH-</b>
C13:0	0
C15:0	0
C17:0	0
C17:1	0
C19:0	0
C19:1	0
C19:2	1
C19:3	2
C21:0	0
C21:1	0
C23:0	0
C23:1	0
C25:0	0

Os valores estimados das propriedades dos ésteres metílicos foram obtidos e colocados na tabela III.5.

Tabela III.5- Valores estimados para os ésteres metílicos relacionados.

<b>i</b>	<b>Ésteres metílicos</b>	<b>Fórmula</b>	<b>T<sub>b</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub>(°C)</b>	<b>P<sub>c</sub>(bar)</b>	<b>V<sub>c</sub> (m<sup>3</sup>/kmol)</b>
0	Laurato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	262,509	432,506	16,735	0,788
1	Miristato	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	288,239	456,551	14,468	0,899
2	Palmitato	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	311,089	477,775	12,668	1,011
3	Palmitoleato	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	312,923	480,126	12,601	0,987
4	Estearato	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	331,639	496,77	11,215	1,122
5	Oleato	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	333,298	498,889	11,160	1,098
6	Linoleato	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	334,944	500,983	11,106	1,074
7	Linolenato	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	336,577	503,053	11,053	1,050
8	Araquidato	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	350,311	513,962	10,025	1,234
9	Gadoleato	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	351,825	515,89	9,980	1,210
10	Behenato	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	367,418	529,662	9,039	1,346
11	Erucato	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	368,811	531,43	9,001	1,322
12	Lignocerato	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	383,203	544,109	8,212	1,457

A partir dos resultados da tabela III.5 foi feita a estimativa dos parâmetros termodinâmicos correspondentes ao biodiesel como um todo. Para isso, efetuou-se uma média ponderada das propriedades tomando-se como peso a fração molar de cada componente.

Segundo Yuan et al. (2005), devido à semelhança estrutural entre os compostos da tabela acima, pode-se considerar que a mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos resulta em uma solução com comportamento próximo ao ideal. Assim, as propriedades termodinâmicas da mistura que compõem o biodiesel podem ser calculadas através das equações (14), (15), (16) e (17).



$$Tb_{bio} = \sum_{i=0}^{12} x_i T b_i \quad (14)$$

$$Tc_{bio} = \sum_{i=0}^{12} x_i T c_i \quad (15)$$

$$Pc_{bio} = \sum_{i=0}^{12} x_i P c_i \quad (16)$$

$$Vc_{bio} = \sum_{i=0}^{12} x_i V c_i \quad (17)$$

Os valores estimados foram comparados aos valores experimentais obtidos por Goodrum, 2002, para Tb e com os valores estimados por Yuan et al. (2003), para Tc, Pc e Vc para a mistura resultante no biodiesel metílico proveniente de óleo de soja. Os erros relativos encontrados para a temperatura normal de ebulição (Tb), temperatura crítica (Tc), pressão crítica (Pc) e volume crítico (Vc) foram, respectivamente, 3,2%, 2,4%, 4,2% e 0,31% e encontram-se dispostos na tabela III.6. Vale ressaltar que os valores obtidos na literatura são para a mistura de ésteres metílicos que compõem o biodiesel. Dados individuais para alguns ésteres não foram encontrados conforme explicado anteriormente, justificando assim a estimativa destes.

Tabela III.6- Comparação entre os valores estimados com os dados da literatura.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor de Referência</b>	<b>Valor Calculado</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
Tb (°C)	347,67*	327,60	3,2
Tc (°C)	485,57**	493,44	-2,4
Pc (bar)	12,08**	11,57	4,2
Vc (m <sup>3</sup> /kmol)	1,082**	1,079	-0,31

\* Valor experimental obtido a 1 atm por Goodrum.

\*\* Valor estimado por Yuan

Os valores obtidos mostraram-se adequados para a utilização no simulador, principalmente os referentes à Tb, os quais variaram em apenas 3,2% do valor real

obtido experimentalmente. De fato, a única propriedade termodinâmica utilizada na simulação foi a temperatura normal de ebulição.

### III.1.2 - Estimativa de Parâmetros Cinéticos

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os dados obtidos por Khuwijitjaru et al. (2003) onde é possível encontrar valores de energia de ativação (EA) e da constante pré-exponencial ( $K_0$ ) segundo o modelo cinético de Arrhenius, referentes à reação de hidrólise não catalisada para diversos ésteres metílicos, etílicos, propílicos e butílicos de cadeia saturada, isto é, sem ligações duplas ou triplas.

Com os dados fornecidos por Khuwijitjaru et al. (2003), foi possível efetuar uma regressão polinomial cúbica para determinar EA e  $K_0$  do estearato de metila (EM).

Tabela III.7- Valores experimentais da energia de ativação e constante pré-exponencial.

Nº de C	EA (kJ/mol)	$K_0$ (s <sup>-1</sup> )
9	56,25	300
13	60,625	600
15	65,00	1750
17	71,25	5500

Fonte: Khuwijitjaru et al. (2003).

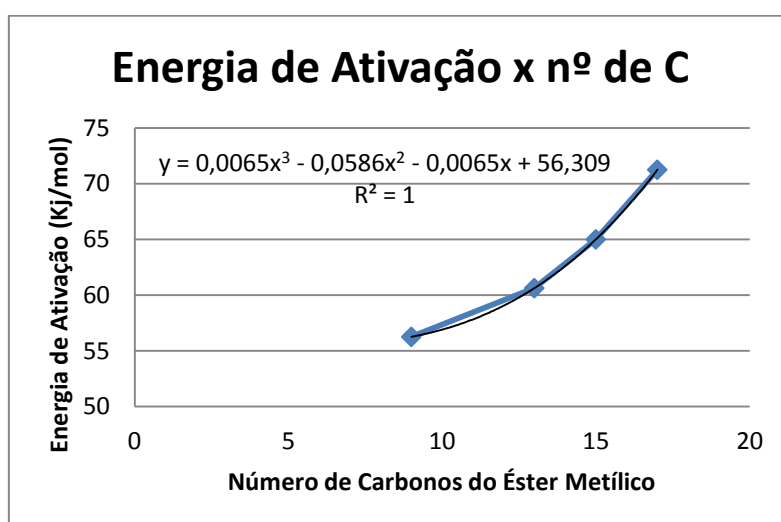


Figura III.1- Variação da energia de ativação com o nº de carbonos.

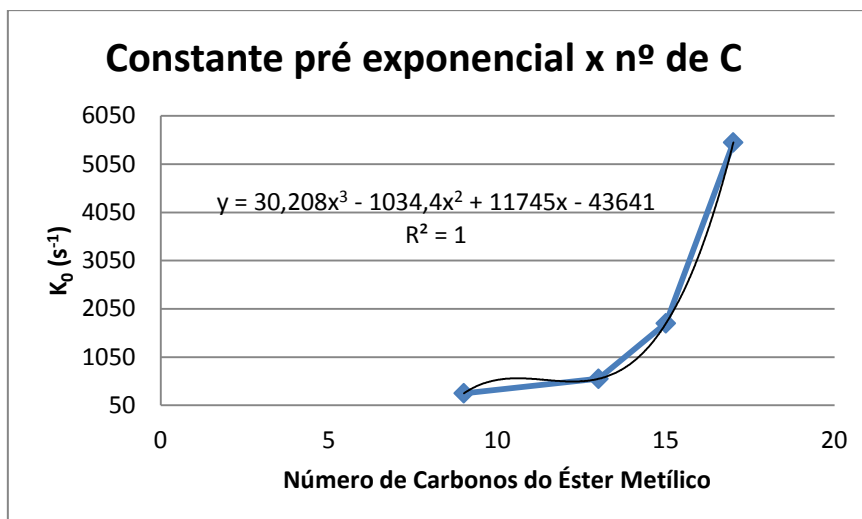


Figura III.2- Variação da constante pré-exponencial com o nº de carbonos.

Nos gráficos apresentados, a curva azul é formada pelos pontos experimentais obtidos por Khuwijitjaru et al. (2003), enquanto a preta é a linha de tendência calculada pelo Microsoft Excel.

As equações para a EA e  $K_0$  obtidas são mostradas a seguir:

$$EA = 0,0065n^3 - 0,0586n^2 - 0,0065n + 56309 \quad (18)$$

$$K_0 = 30208n^3 - 1034,4n^2 + 11475n - 43641 \quad (19)$$

$n$ : número de átomos de carbono

Tabela III.8- Resultados das estimativas dos parâmetros cinéticos.

<b>Éster Metílico</b>	<b>Número de Carbonos</b>	<b>Energia de Ativação (kJ/mol)</b>	<b>Constante Pré-Exponencial (<math>K_0</math>) (<math>s^{-1}</math>)</b>
Octanoato de metila	9	56,242	299,2
Laurato de metila	13	60,602	597,4
Miristato de metila	15	64,964	1746,0
Palmitato de metila	17	71,198	5494,0
Esterato de metila	19	79,614	13290,0
Gadoleato de metila	21	90,526	26590,0

As equações (18) e (19) possibilitaram estimar os parâmetros cinéticos do estearato de metila (EM), o qual possui o mesmo número de carbonos do linoleato de metila (LM). Para se chegar ao valor de EA e  $K_0$  do LM, foi necessário aplicar correções relativas ao número de insaturações uma vez que o LM possui duas ligações duplas, enquanto que o EM é um éster metílico saturado.

Comparando-se os dados obtidos por Changi et al. (2011) e Khuwijitjaru et al. (2003), foi possível estimar que a energia de ativação aumenta cerca de 3,294 KJ/mol a cada aumento de insaturação e que a constante pré-exponencial cai pela metade (1,999 vezes menor) a cada nova dupla ligação.

Estas correções representam apenas estimativas feitas a partir da analogia com os resultados experimentais obtidos por Khuwijitjaru et al. (2003) e Changi et al. (2011). Não há dúvidas que um estudo experimental completo se faz necessário para a obtenção de valores precisos de  $K_0$  e EA.

Erros grosseiros no valor da EA resultam na previsão de reatores maiores ou menores que o necessário. Pequenas variações da EA possuem grande impacto no grau de conversão e no tempo espacial demandado para obter o mesmo percentual de linoleato de metila na saída do reator.

A partir da energia de ativação calculada para o estearato de metila, 79,614 KJ/mol, soma-se a correção de 3,294 KJ/mol duas vezes de forma a descrever da melhor forma possível a presença de duas ligações duplas na molécula de linoleato de metila. O mesmo argumento é empregado para a correção do valor obtido para a constante pré-exponencial, dividindo o valor obtido para o EM duas vezes por 1,999.

Finalmente, com base nas estimativas expostas acima, chega-se aos valores de EA e  $K_0$  para o linoleato de metila, EA = 86,202 KJ/mol e  $K_0 = 3,327 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Esses foram os valores utilizados para a simulação da reação no presente trabalho.

### III.2 - Modelos utilizados na Simulação

A simulação da unidade foi realizada no software Unisim / Honeywell. Para o tratamento termodinâmico das moléculas de ésteres metílicos bem como dos ácidos carboxílicos escolheu-se o modelo de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), disponível no simulador.

O modelo PRSV é uma modificação dupla da equação de estado de Peng-Robson que estende a aplicação do método original de Peng-Robinson para sistemas com moderada não idealidade. Essa equação de estado se apresenta de forma a descrever curvas de pressão de vapor de substâncias puras e misturas com mais precisão que o método de Peng-Robson, especialmente para valores baixos de pressão de vapor. Ela está estendida de forma a lidar eficientemente com sistemas não ideais dando resultados tão bons quanto aqueles obtidos usando funções de energia livre de Gibbs em excesso como as equações de Wilson, NRTL ou UNIQUAC.

As vantagens em se usar a equação PRSV são:

- Ela possui a capacidade de prever mais adequadamente o comportamento de fases de sistemas formados por hidrocarbonetos;
- Ela pode ser estendida para lidar com sistemas não ideais com precisões tão boas quanto às calculadas através dos modelos tradicionais de coeficiente de atividade.

As desvantagens de se usar a equação PRSV são:

- Tempo computacional elevado;
- Maior número de parâmetros necessários.

### III.3 - Componentes adicionados ao UNISIM

Alguns dos componentes presentes no biodiesel não estavam contemplados no banco de dados do programa. Desta forma, foram adicionados os compostos listados na tabela III.9 no simulador com as respectivas propriedades estimadas de acordo com a tabela III.5.

Tabela III.9- Componentes e suas propriedades estimadas.

<b>Componentes</b>	<b>Massa Molecular (g/gmol)</b>	<b>Temperatura normal de Ebulição - Tb (°C)</b>
Palmitoleato de metila	268,43	312,92
Linolenato de metila	292,46	336,58
Gadoleato de metila	324,54	351,82
Behenato de metila	354,61	367,42
Erucato de metila	352,59	368,81
Lignocerato de metila	382,66	383,20

A partir dos dados listados na Tabela III.9, o simulador estima as demais propriedades. Os valores das massas molares são facilmente obtidos, de acordo com a fórmula química da espécie. A temperatura normal de ebulição foi estimada através do método de C&G. É importante notar que nenhum dos componentes acima, inseridos manualmente no UNISIM, estavam em percentuais elevados no biodiesel. Desta forma, podemos supor que a estimativa dos parâmetros para esses componentes terá um impacto pequeno nos resultados da simulação.

### III.4 - Descrição da Planta Proposta

Apresentam-se a seguir os parâmetros operacionais utilizados na simulação bem como a justificativa para a adoção das etapas propostas.

#### III.4.1 - Diagrama de Blocos

A figura III.3 representa de forma simplificada as etapas que serão discutidas.

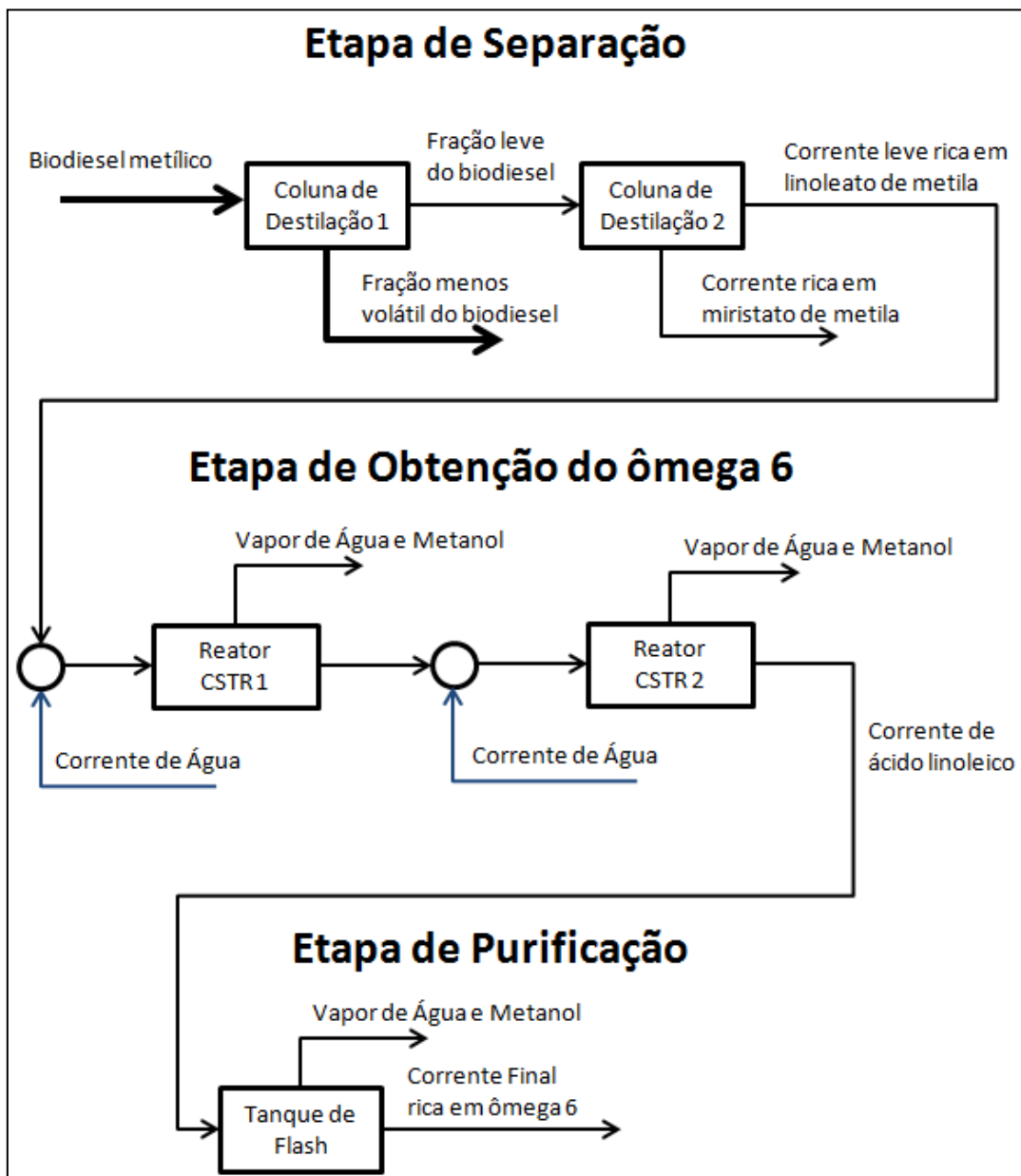


Figura III.3- Diagrama de Blocos proposto da planta de obtenção de ômega 6.

### III.4.2 - Etapa de Separação

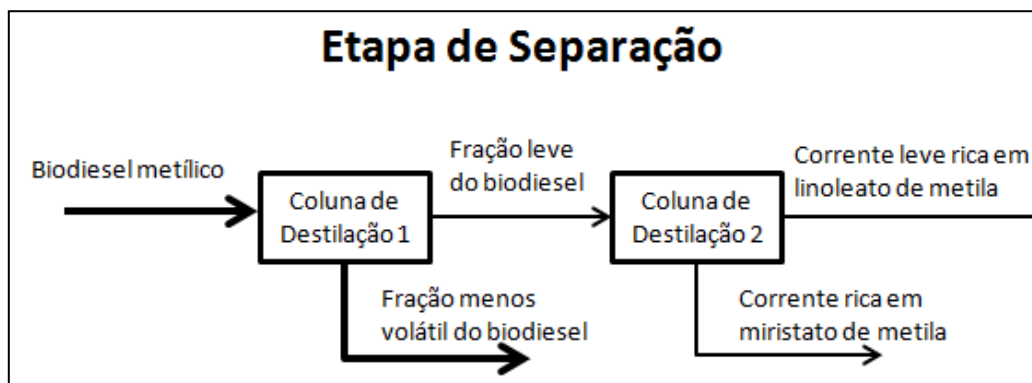


Figura III.4- Diagrama da etapa de Separação.

A planta de obtenção de ômega 6 proposta parte de uma corrente de biodiesel com composição molar conhecida e descrita pela tabela III.10. Este biodiesel é proveniente da reação de transesterificação com metanol, por isso refere-se à matriz como metílica.

Tabela III.10- Composição molar do biodiesel de óleo de soja

Éster Metílico	Fração Molar
Laurato	0,00081
Miristato	0,13237
Palmitato	0,00064
Palmitoleato	0,03048
Estearato	0,22990
Oleato	0,54170
Linoleato	0,05429
Linolenato	0,00277
Araquidato	0,00150
Gadoleato	0,00285
Behenato	0,00049
Erucato	0,00123
Lignocerato	0,00098

Fonte: Cavalcante (2010)



O linoleato de metila da tabela acima não é o ômega-6 e sim um éster metílico derivado do mesmo. Para a obtenção do ácido linoleico é necessário obter uma corrente rica em linoleato de metila para então efetuar a hidrólise da mesma.

Efetuar uma transformação química em uma corrente pobre no reagente representaria um forte aumento nos custos fixos e operacionais, uma vez que as demais substâncias também sofreriam a reação de hidrólise que se deseja empregar, por estarem em elevada concentração. Por isso, faz-se necessário o emprego de operações unitárias capazes de separarem o composto de interesse dos demais.

Em virtude de o biodiesel utilizado possuir uma pequena fração molar de linoleato de metila teremos uma baixa vazão molar de ácido linoleico gerada no processo de sua obtenção. Para a aplicação industrial, é sugerido que sejam usadas fontes ricas em linoleato de metila. A fração de linoleato de metila varia dependendo da origem do biodiesel e da matriz gerada (metílica ou etílica) precisando ser analisada caso a caso.

Para a separação do linoleato de metila foi considerado, inicialmente, duas opções: extração e destilação. Contudo, a hipótese da extração é abandonada devido à similaridade entre os componentes da mistura. Alguns dos componentes diferenciam-se apenas por um grupo  $\text{CH}_2$  a mais enquanto outras moléculas diferenciam-se somente pelo número de ligações duplas. Desta forma, torna-se difícil selecionar um solvente que seja tão seletivo a ponto de solubilizar o linoleato de metila e não o oleato de metila, por exemplo.

A princípio, a destilação pode parecer igualmente difícil, devido à semelhança estrutural e da massa molecular dos componentes presentes na mistura. Porém, ao realizar a análise dos pontos normais de ebulição dos ésteres metílicos, percebe-se que há sim uma diferença considerável de volatilidade entre eles.

Em ordem decrescente de volatilidade: Laurato de Metila (C13:0) > Linoleato de Metila (C19:2) > Miristato de Metila (C15:0) > Palmitoleato de Metila (C17:1) > Palmitato de Metila (C17:0) > Linolenato de Metila (C19:3) > Oleato de Metila (C19:1) > Estearato de Metila (C19:0) > Araquidato de Metila (C21:0) > Gadoleato de Metila (C21:1) > Behenato de Metila (C23:0) > Erucato de Metila (C23:1) > Lignocerato de Metila (C25:0).

A ordem sugere, então, que o aumento no grau de insaturação e a redução da massa molecular tendem a aumentar a volatilidade do éster. Porém, o linoleato de metila, composto de interesse, apresenta um desvio em relação aos demais ésteres, demonstrando uma volatilidade elevada. Este desvio vem sendo observado em trabalhos da área, como descrito por Lopes (2007) e está devidamente registrado no banco de dados do Unisim.

Os dados do linoleato de metila não foram estimados, os mesmos encontram-se inseridos e prontos para uso no simulador como pode ser observado na tabela III.11, extraída diretamente do programa.

Tabela III.11- Desvio observado na volatilidade do linoleato de metila.

<b>Éster Metílico</b>	<b>Massa Molecular(g/gmol)</b>	<b>Tb (°C)</b>
Laurato de Metila	214,3	266,87
Linoleato de Metila	294,5	278,17
Miristato de Metila	242,4	296,97
Oleato de Metila	296,5	343,87

Fonte: Unisim/Honeywell

Em virtude do que foi exposto anteriormente, para a obtenção de uma corrente rica em linoleato de metila, passa a ser uma boa estratégia o uso de duas colunas de separação. A primeira para que os componentes mais pesados sejam separados no fundo, dando origem a uma corrente de topo mais rica em linoleato. E uma segunda coluna, de menor porte, capaz de separar o linoleato de metila do miristato de metila, ambos presentes na corrente de topo da primeira coluna em elevadas frações molares.

#### **III.4.2.1 - Coluna de Destilação T-100**

A coluna de destilação T-100 é o primeiro equipamento empregado na etapa de separação. Suas principais características encontram-se descritas abaixo:

- Alimentação de líquido (fração vaporizada nula,  $\beta = 0$ );
- Pratos perfurados distribuídos ao longo da coluna para ocorrência da transferência de massa;

- Condensador total;
- Refervedor parcial;
- Refluxo externo de topo: líquido saturado;
- Refluxo de fundo totalmente vaporizado.

Nas tabelas III.12 e III.13 estão descritos os principais parâmetros adotados na corrente de alimentação e da coluna de destilação T-100, respectivamente. A composição do biodiesel encontra-se na tabela III.10.

Tabela III.12- Condições da carga da coluna T-100 adotadas.

<b>Corrente de Alimentação</b>	
Nome da Corrente <sup>1</sup>	Biodiesel de Óleo de Soja
Fração Vaporizada ( $\beta$ )	0
Temperatura (°C)	26,87
Pressão (mbar)	100
Vazão Molar (kgmol/h)	100
Vazão Mássica (kg/h)	28904
Fração molar de linoleato de metila	0,0543

<sup>1</sup> Conforme figura IV.1

Tabela III.13- Principais parâmetros operacionais da coluna T-100.

<b>Coluna T-100</b>	<b>Valor</b>
Número de Estágios	10
Estágio de Carga	5
Pressão do Refervedor (mbar)	150
Pressão do Condensador (mbar)	80
Temperatura do Refervedor (°C)	259,10
Temperatura do Condensador (°C)	196,40
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	100
Vazão Mássica na Alimentação(kg/h)	28904
Razão de Refluxo	4
Recuperação de LM no Topo (%)	90
Fração Molar de LM na alimentação	0,0543

Obtém-se com a coluna T-100 uma corrente com uma baixa vazão contendo 90% de todo o linoleato de metila alimentado. Esta opção torna-se válida uma vez que o linoleato de metila é o componente mais volátil da mistura, com exceção do laurato de metila cuja fração molar é inferior a 0,1%.

Os parâmetros obtidos para a operação da coluna T-100, bem como dos demais equipamentos provém da simulação sucessiva de diversos cenários de forma a encontrar aqueles que possibilitam que o programa convirja e atenda aos limites de temperatura abordados no presente trabalho.

#### III.4.2.2 - Coluna de Destilação T-101

A segunda coluna, T-101, cuja capacidade é consideravelmente menor do que a da primeira, em virtude da vazão reduzida da alimentação, tem como objetivo aumentar a concentração na corrente de linoleato que seguirá para os reatores. Suas condições operacionais encontram-se na tabela III.14. O produto de fundo desta coluna é rico em miristato de metila.

Tabela III.14- Parâmetros operacionais da coluna T-101.

<b>Coluna T-101</b>	<b>Valor</b>
Número de Estágios	10
Estágio de Carga	5
Pressão do Refervedor (mbar)	400
Pressão do Condensador (mbar)	300
Temperatura do Refervedor (°C)	255,4
Temperatura do Condensador (°C)	231,0
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	6,474
Vazão Mássica na Alimentação(kg/h)	1822
Razão de Refluxo	4
Recuperação de LM no Topo (%)	95%
Fração Molar de LM na alimentação <sup>1</sup>	0,7552

<sup>1</sup> O valor de 0,7552 encontra-se descrito na seção de resultados, item IV.2. Ele é referente ao resultado da separação empregada na coluna T-100.

### III.4.3 - Etapa de Obtenção do ômega 6

A reação de hidrólise do linoleato de metila, conduzida à alta temperatura, em meio homogêneo e sem a presença de catalisadores é sintetizada na figura III.5 .

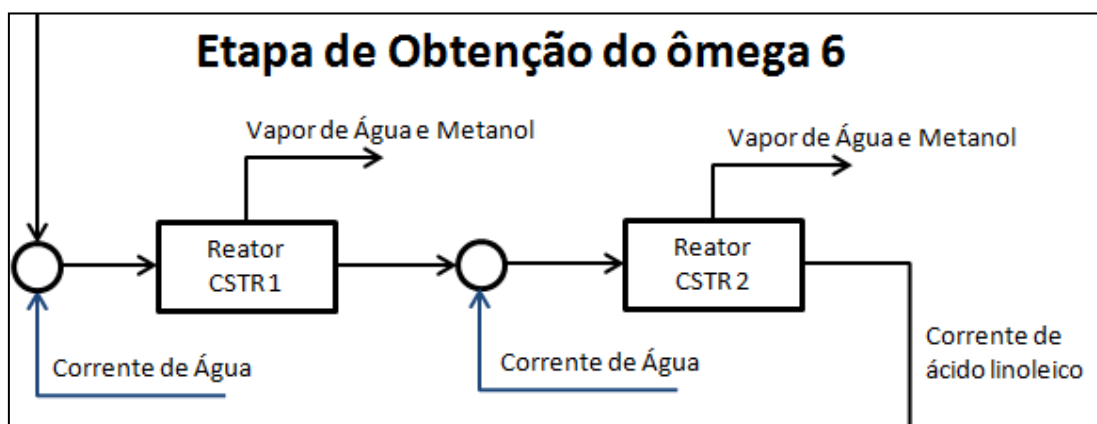


Figura III.5- Diagrama de blocos da etapa de obtenção

A corrente com elevada concentração de ômega 6 é enviada para um reator CSTR, onde acontece a reação de conversão do linoleato de metila em ácido linoleico. As principais características desta reação estão listadas abaixo.

Tabela III.15- Principais características da reação de obtenção do ômega 6.

<b>Característica</b>	<b>Tipo/Valor</b>
Tipo de Reação	Hidrólise
Reagente	Linoleato de Metila
Estequiometria	1:1
Estado físico p/ ocorrência da reação	Líquido
Catalisador / Solvente	Não utilizado
Reversibilidade	Reação reversível
Temperatura empregada	290 °C
Produto	Ácido Linoleico
Subproduto	Metanol

A planta que está sendo proposta, neste trabalho, opera em regime contínuo. Foram empregados dois reatores CSTR isotérmicos em série nos quais ocorre a reação de hidrólise não catalítica a altas temperaturas, descrita, a seguir:

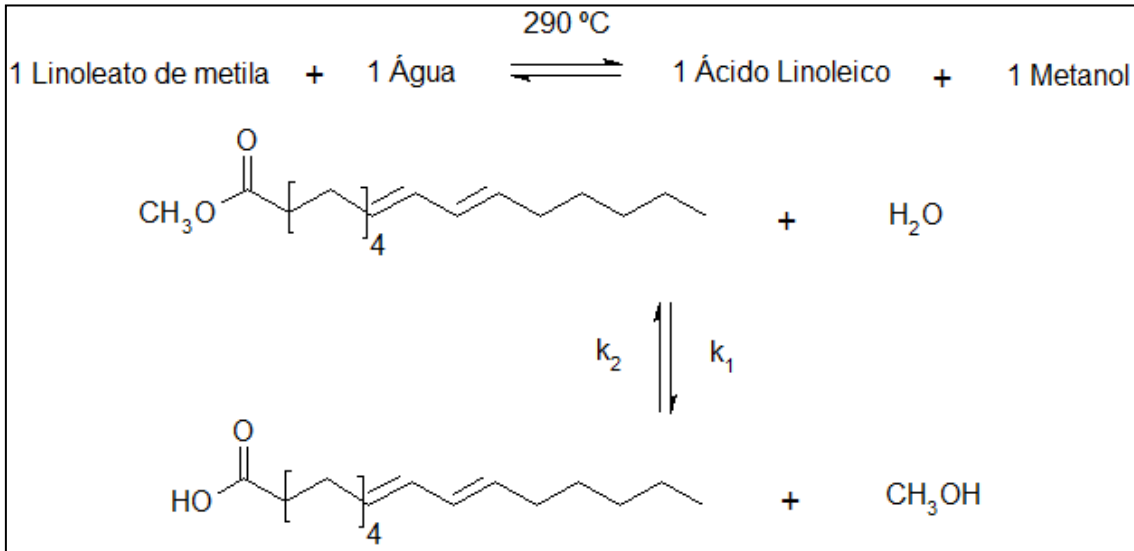


Figura III.6- Reação obtenção ômega 6.

Para a reação acima, a equação da taxa pode ser escrita da seguinte forma:

$$(-r_{LM}) = k_1 C_{LM} C_W - k_2 C_{AL} C_{MeOH} \quad (20)$$

$$k_1 = k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (21)$$

$$k_2 = k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (22)$$

Onde,

$C_{LM}$ : concentração do linoleato de metila

$C_W$ : concentração da água

$C_{AL}$ : concentração do ácido linoleico

$C_{MeOH}$ : concentração de metanol

$K_{01}$  e  $E_1$ : constante pré-exponencial e a energia de ativação para a reação direta (hidrólise)

$K_{02}$  e  $E_2$ : constante pré-exponencial e a energia de ativação para a reação indireta (esterificação)

R : constante universal dos gases

T: temperatura na qual a reação se desenvolve

$(-r_{LM})$ : taxa de consumo de linoleato de metila

Para a obtenção do modelo da taxa de consumo de LM foi feita a hipótese de reação elementar, ou seja, os expoentes das concentrações no modelo de taxa são os coeficientes estequiométricos da reação. Além disso, considerou-se que a temperatura influencia a taxa de reação química conforme modelo exponencial de Arrhenius.

Os reatores foram mantidos à temperatura constante de 290 °C. Esta foi a temperatura mais alta empregada na planta proposta. Este valor está dentro da faixa de trabalho dos ácidos graxos, os quais são degradados em temperaturas elevadas. Em todos os estudos encontrados na literatura, a hidrólise não catalítica à altas temperaturas foi conduzida em faixas de temperatura de até 290 °C , Changi, et al. (2011), Khuwijitjaru et al. (2003). Segundo Holliday, et al. (1997), o ácido linoleico mantém-se estável em temperaturas de até 290 °C. Acima desse valor, principalmente a partir de 350 °C, ocorre a decomposição do ácido através de reações de pirólise e polimerização.

Na simulação, considerou-se que a corrente de entrada no reator CSTR-100 possui excesso de água, garantindo que o LM seja reagente limitante. A previsão do número de moléculas de água e de LM na fase líquida depende não apenas da vazão de água acrescentada ao processo como também do equilíbrio líquido vapor nas condições reacionais.

As demais reações de hidrólise foram negligenciadas em virtude das baixas frações molares dos demais ésteres metílicos e pelo fato de não haver concorrência por moléculas de água, uma vez que as mesmas encontram-se em excesso.

Na tabela III.16 encontram-se as principais características dos reatores CSTR simulados.

Tabela III.16- Parâmetros operacionais dos reatores CSTR-100 e CSTR-101.

Reatores CSTR-100 e CSTR-101	Valor
Pressão	35 bar
Delta de Pressão	0 bar
Temperatura do Reator	290 °C
Volume Total	10 m <sup>3</sup>
Percentual de Líquido no Reator	85%

#### III.4.4 - Etapa de Purificação

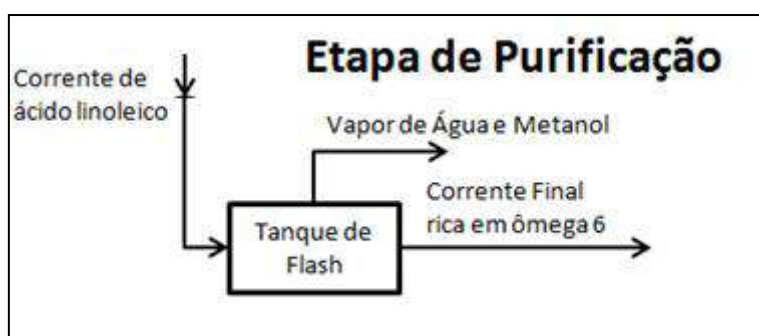


Figura III.7- Diagrama de blocos da etapa de purificação.

A última etapa proposta consiste numa despressurização da corrente de ácido linoleico obtida em um Flash, com a finalidade de expandir a corrente. Como na etapa anterior aplicou-se uma pressão elevada para manter a água no estado líquido, pode-se usar a estratégia inversa para separar as moléculas residuais de água da mistura obtida.

Da mesma forma, o metanol não permanecerá em solução a uma pressão próxima da atmosférica e com temperatura elevada. O ácido linoleico, cujo ponto de ebulição está bem acima dos 290 °C, nessas condições, não se vaporiza.



Assim o tanque V-101, com condições operacionais mostradas na tabela III.14, foi usado para purificar a corrente de produto obtida na reator anterior.

Tabela III.17- Principais parâmetros operacionais do tanque V-101.

<b>Tanque V-101</b>	<b>Valor</b>
Volume Total	10 m <sup>3</sup>
Percentual de Líquido no Tanque	50%
Pressão na Alimentação	35 bar
Pressão nas Correntes de Saída	1 bar
Temperatura na Alimentação	288 °C

## Capítulo IV - Resultados e Discussão

O fluxograma do processo, os parâmetros operacionais e os resultados obtidos na etapa de simulação são apresentados e discutidos nas seções a seguir.

### IV.1 - Fluxograma do Processo

Com base nas análises realizadas foi proposto o fluxograma ilustrado na figura IV.1. A tabela IV.1 detalha a corrente de alimentação da planta.

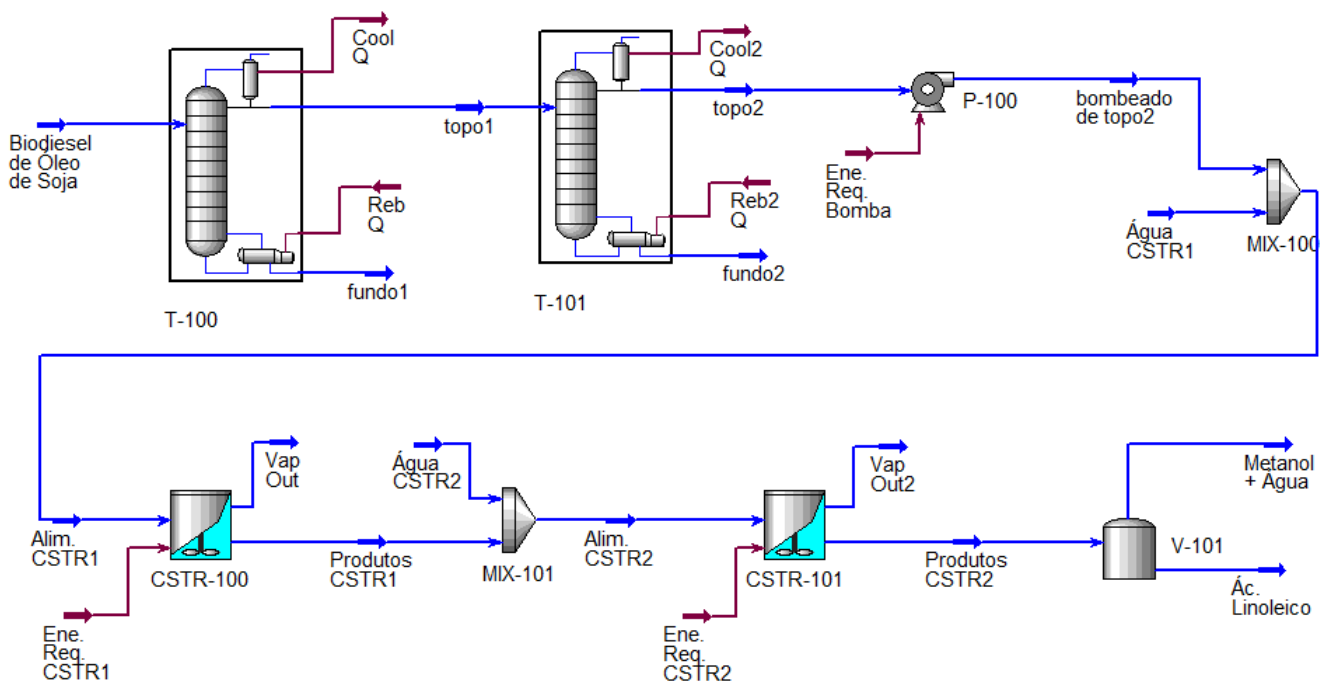


Figura IV.1- Visão geral da planta proposta para obtenção do ômega 6.

Tabela IV.1- Corrente de entrada da planta de obtenção de ômega 6 proposta.

Corrente de Alimentação	
Nome da Corrente	Biodiesel de Óleo de Soja
Fração Vaporizada ( $\beta$ )	0
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	26,87
Pressão (mbar)	100
Vazão Molar (kgmol/h)	100
Fração molar de linoleato de metila	0,0543

## IV.2 - Colunas de Destilação

A figura IV.2 , extraída diretamente do Unisim, representa de forma esquemática a coluna T-100 utilizada.

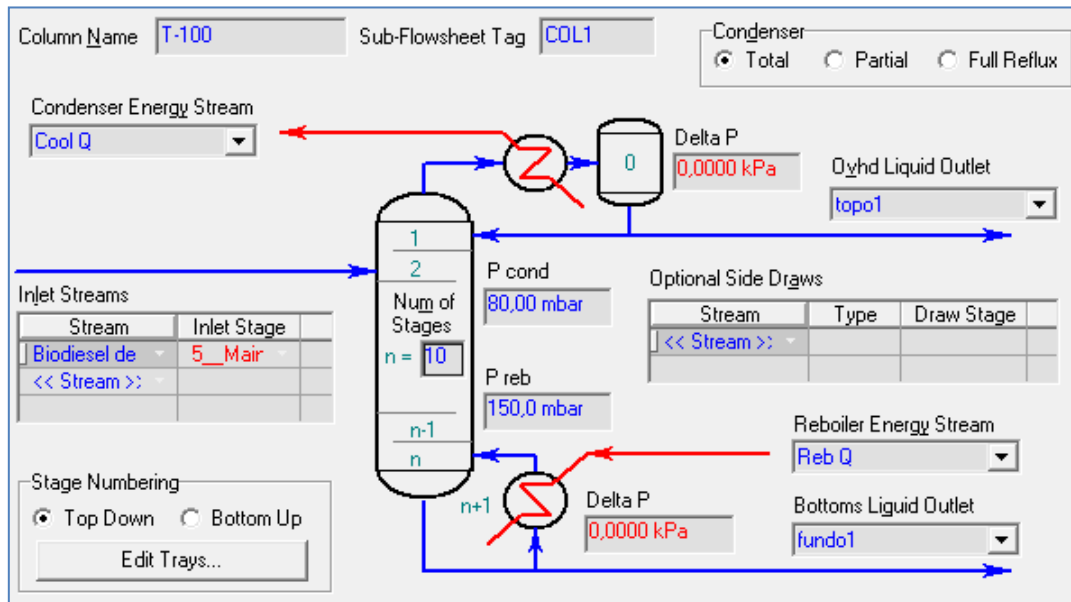


Figura IV.2- Coluna de destilação T-100.

Os perfis de temperatura e pressão da coluna T-100 encontram-se na tabela IV.2.

Tabela IV.2- Perfis de temperatura e pressão na coluna T-100.

Estágio	Pressão (mbar)	Temperatura (°C)
Condensador	80,00	196,4
1	80,00	197,35
2	87,78	200,72
3	95,56	204,19
4	103,33	208,77
5	111,11	217,97
6	118,89	221,52
7	126,67	225,33
8	134,44	229,95
9	142,22	236,93
10	150,00	247,87
Refervedor	150,00	259,08

Utilizaram-se pressões absolutas baixas, consideradas vácuo industrial, a fim de promover o equilíbrio líquido vapor entre os componentes da mistura sem que a temperatura da coluna atingisse valores acima de 290 °C, mantendo-se assim dentro da faixa de segurança observada por Holliday, 1997, para essas substâncias, embora o uso de pressões próximas a 100 mbar possam elevar os custos operacionais do equipamento.

Na primeira coluna, T-100, o objetivo foi efetuar um corte na mistura de modo a separar a fração leve, desde o componente mais volátil até o linoleato de metila, da fração de compostos mais pesados que o linoleato de metila, ou seja, é feito o corte no linoleato de metila. Os resultados obtidos neste equipamento encontram-se nas tabelas IV.3 e IV.4.

Tabela IV.3- Frações Molares das Correntes entrada, topo e fundo da coluna T100.

<b>Éster metílico</b>	<b>Fração molar alimentada</b>	<b>Fração molar no topo</b>	<b>Fração molar no fundo</b>
Laurato	0,0008	0,0124	0,0000
Miristato	0,1324	0,2232	0,1261
Palmitato	0,0006	0,0000	0,0007
Palmitoleato	0,0305	0,0084	0,0320
Estearato	0,2299	0,0000	0,2458
Oleato	0,5417	0,0000	0,5792
<b>Linoleato</b>	<b>0,0543</b>	<b>0,7552</b>	<b>0,0058</b>
Linolenato	0,0028	0,0000	0,0030
Araquidato	0,0015	0,0007	0,0016
Gadoleato	0,0028	0,0000	0,0030
Behenato	0,0005	0,0000	0,0005
Erucato	0,0012	0,0000	0,0013
Lignocerato	0,0010	0,0000	0,0010
Água	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Linoleico	0,0000	0,0000	0,0000
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela IV.4- Resultados obtidos com a coluna T-100.

<b>Coluna T-100</b>	<b>Valor</b>
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	100
Vazão Molar no Topo (kgmol/h)	6,471
Vazão Molar no Fundo (kgmol/h)	93,53
Fração Molar de LM na alimentação	0,0543
Fração Molar de LM no topo	0,7552
Fração Molar de LM no fundo	0,0058

Os resultados obtidos demonstram que o linoleato de metila (LM) foi separado dos componentes mais pesados da mistura. A baixa vazão molar de topo foi uma consequência do corte efetuado.

Em virtude do pequeno percentual de LM na alimentação, verifica-se que apenas 6,5% do total de mols que entram na coluna T-100 saem pelo topo. Com a elevada quantidade de mols de oleato de metila (OM) presente na alimentação, é possível antecipar que mais de 50% dos mols que entram na coluna T-100 serão retirados no fundo, em virtude de o LM possuir uma volatilidade consideravelmente superior a do OM. O estearato de metila e o miristato de metila também são retirados no fundo em grande quantidade. Assim, o número de mols da corrente de destilado é de cerca de 6,5% do que é alimentado na coluna.

De acordo com essas condições a corrente de topo é rica em miristato de metila (MM) que possui uma volatilidade semelhante ao LM. Ainda assim o LM apresenta uma maior volatilidade, possibilitando a separação desses ésteres através de uma segunda coluna de destilação, T-101.

Se o corte fosse feito na fração mais leve que o linoleato de metila, seriam necessárias duas colunas de destilação de alta capacidade ao invés de uma de alta capacidade e outra de tamanho reduzido, justificando assim a escolha feita.

Na segunda coluna, o objetivo é separar o LM do MM. O miristato de metila é menos volátil que o linoleato de metila, apesar de possuir um menor número de carbonos. Isto ocorre porque o LM apresenta duas duplas ligações conjugadas enquanto o MM é um composto saturado. Com isso, o LM deve ser retirado no topo e, por isso, especificou-se

uma recuperação molar de LM no topo de 95%. A figura IV.3 , extraída diretamente do Unisim, representa de forma esquemática a coluna T-101 utilizada.

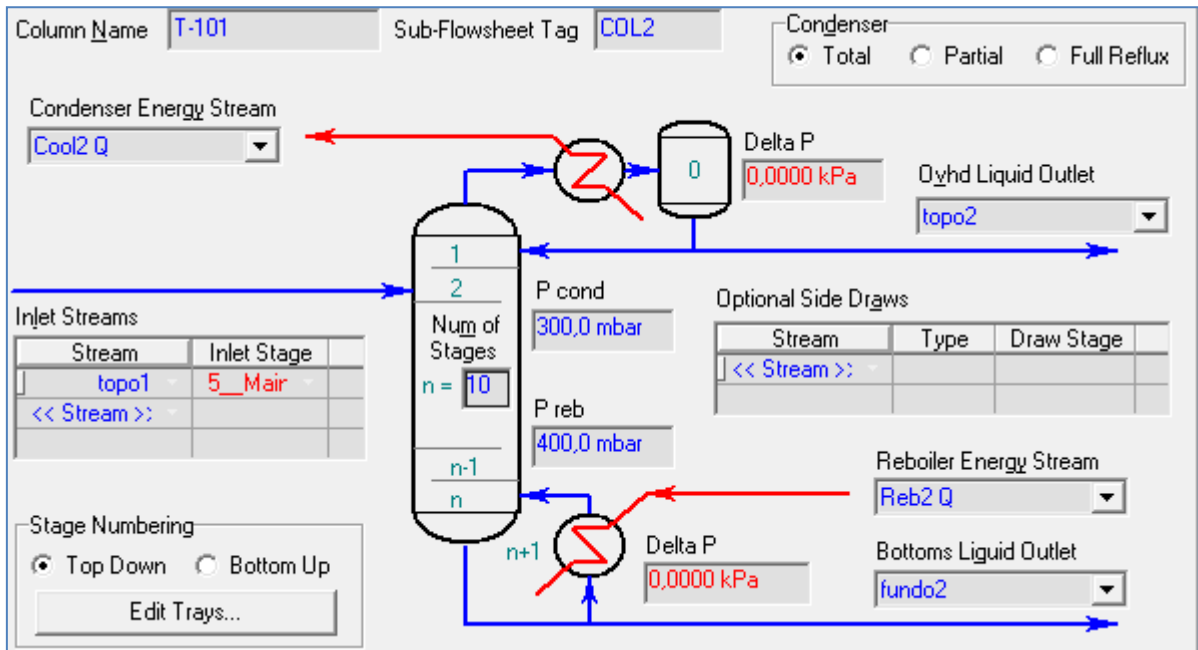


Figura IV.3- Coluna de destilação T-101.

Tabela IV.5- Perfis de temperatura e pressão na coluna T-101

<b>Estágio</b>	<b>Pressão (mbar)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Condensador	300,00	231,01
1	300,00	231,47
2	311,11	233,12
3	322,22	234,85
4	333,33	236,68
5	344,44	238,61
6	355,56	240,85
7	366,67	243,51
8	377,78	246,57
9	388,89	249,88
10	400,00	253,17
Refrervedor	400,00	255,20

Assim como na coluna anterior, o perfil de temperatura da coluna de destilação T-101 manteve-se abaixo da faixa na qual os ácidos graxos passam a ser degradados, conforme tabela IV.5. Os resultados obtidos neste equipamento encontram-se nas tabelas IV.6 e IV.7.

Tabela IV.6- Frações molares das correntes da coluna T-101.

<b>Éster metílico</b>	<b>Fração molar alimentada</b>	<b>Fração molar no topo</b>	<b>Fração molar no fundo</b>
Laurato	0,0124	0,0162	0,0002
Miristato	0,2232	0,0445	0,8025
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000
Palmitoleato	0,0084	0,0003	0,0345
Estearato	0,0000	0,0000	0,0001
Oleato	0,0000	0,0000	0,0002
<b>Linoleato</b>	<b>0,7552</b>	<b>0,9389</b>	<b>0,1599</b>
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0001
Araquidato	0,0007	0,0001	0,0026
Gadoleato	0,0000	0,0000	0,0000
Behenato	0,0000	0,0000	0,0000
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Linoleico	0,0000	0,0000	0,0000
Metanol	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela IV.7- Resultados obtidos com na coluna T-101

<b>Coluna T-101</b>	<b>Valor</b>
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	6,471
Vazão Molar no Topo (kgmol/h)	4,945
Vazão Molar no Fundo (kgmol/h)	1,526
Vazão Mássica na Alimentação (kg/h)	1822
Vazão Mássica no Topo (kg/h)	1438
Vazão Mássica no Fundo (kg/h)	384,3
Fração Molar de LM na alimentação	0,7552
Fração Molar de LM no topo	0,9389
Fração Molar de LM no fundo	0,1599

Com o emprego de duas colunas de destilação operando a baixas pressões foi possível obter uma corrente rica em LM com baixas vazões. Pode-se esperar, entretanto, que as dimensões da segunda coluna sejam sensivelmente menores que as da primeira coluna em virtude da vazão de entrada da coluna T-100 ser 15 vezes maior que da coluna T-101.

A proximidade dos pontos de ebulição entre o LM e o MM foi o fator preponderante na dificuldade de separação desses componentes. Nas condições operacionais da coluna, número de estágios e razão de refluxo não foi possível separar completamente as duas substâncias sem que o número de estágios necessários aumentasse rapidamente. Este fato foi confirmado através de simulações, aumentando-se o número de estágio até que fosse possível recuperar 100% do linoleato de metila no topo e uma quantidade desprezível de miristato também no topo. Os resultados encontram-se resumidos na tabela IV.8.



Tabela IV.8- Simulação de uma única coluna para total separação do LM.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Número de Estágios	50
Estágio de Carga	25
Pressão do Refervedor (mbar)	1000
Pressão do Condensador (mbar)	500
Temperatura do Refervedor (°C)	<b>332,6</b>
Temperatura do Condensador (°C)	247,1
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	100
Razão de Refluxo	4
Recuperação de LM no Topo (%)	100
Fração Molar de LM na alimentação	0,0543
Vazão Molar na Alimentação (kgmol/h)	100
Vazão Molar no Topo (kgmol/h)	5,541
Vazão Molar no Fundo (kgmol/h)	94,46
Fração Molar de LM na alimentação	0,0543
Fração Molar de LM no topo	0,9836
Fração Molar de LM no fundo	0,0000

A partir dos resultados obtidos é possível perceber que o número de estágios necessários aumenta consideravelmente conforme comentado anteriormente. Não foi possível fazer com que a simulação convergisse em valores baixos de pressão, conseqüentemente, valores mais elevados de temperatura precisaram ser utilizados.

A temperatura no fundo da coluna ultrapassou os 300 °C, tornando a operação sob tais condições pouco recomendada em virtude da termossensibilidade dos compostos presentes na mistura. Mesmo assim, não foi possível evitar que traços de miristato fossem retirados pelo topo, contudo, a fração molar de MM não ultrapassou 0,0002, o equivalente a 0,00769% de recuperação de MM no topo.

O uso de pressões mais elevadas na coluna faz com que as temperaturas de fundo e topo aumentem consideravelmente, elevando assim os riscos de degradação dos ácidos graxos. Este fato acarreta a obrigatoriedade de uso de pressões baixíssimas, da ordem de  $10^{-1}$  bar. Pressões ainda mais baixas, além de pouco realistas do ponto de vista de vácuo

industrial, promovem a volatilização de todas as moléculas, reduzindo a eficiência da separação.

### IV.3 - Reatores CSTR em série

Nesta etapa promove-se a conversão de linoleato de metila em ácido linoleico, objetivo do presente trabalho através da reação de hidrólise a 290 °C sem a presença de catalisador. A água é inserida em excesso no processo através de pontos de mistura.

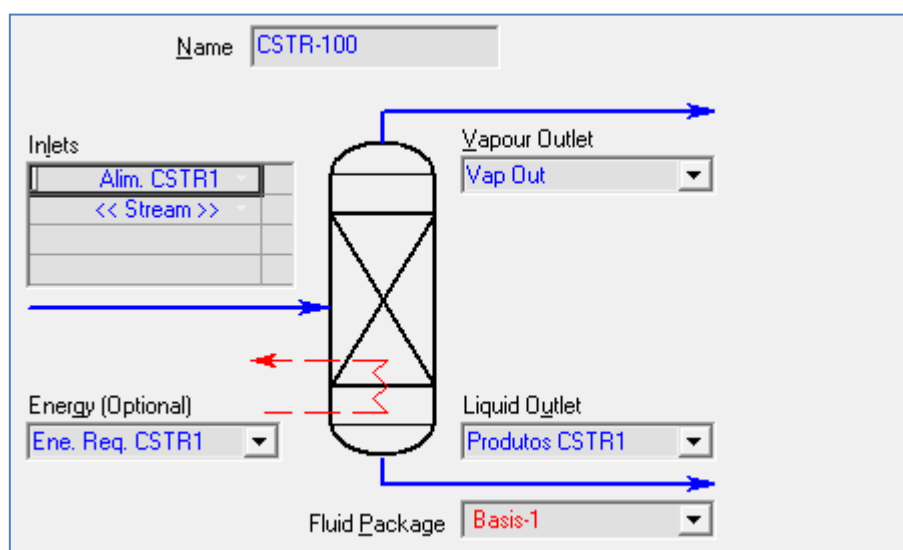


Figura IV.4- Reator CSTR Isotérmico CSTR-100.

A corrente vermelha da Figura IV.4 indica que está sendo oferecido ao sistema a energia necessária para manter o meio reacional a 290 °C. As demais condições operacionais encontram-se descritas na tabela IV.9.

Tabela IV.9- Condições operacionais das correntes envolvidas, reator CSTR-100.

	<b>Alimentação CSTR1</b>	<b>Produto CSTR1</b>	<b>Saída Vapor</b>
Temperatura (°C)	254,6	290	290
Pressão (bar)	35	35	35
Fluxo Molar (kgmol/h)	20,94	8,50	12,45
Fluxo Mássico (kg/h)	1726,37	1398,33	328,11

A determinação da pressão ideal de trabalho deu-se através da análise da variação do percentual de conversão com a pressão. A tabela IV.10 resume os resultados obtidos.

Tabela IV.10- Variação da conversão com a pressão do reator.

<b>Pressão (bar)</b>	<b>Conversão</b>	<b>Razão (n°moles H<sub>2</sub>O/ n°moles LM)</b>
1	0,00	0,03
2	0,00	0,05
5	30,52	0,12
10	53,32	0,25
16	67,67	0,44
18	70,80	0,50
20	73,53	0,57
30	82,47	0,97
<b>35</b>	<b>85,24</b>	<b>1,20</b>
40	87,36	1,47

A pressão do meio reacional escolhida foi de 35 bar. Este valor possibilita atender às exigências reacionais ao mesmo tempo em que conduz a simulação a bons valores de conversão.

A pressão de 30 bar não poderia ter sido escolhida uma vez que o número de moles de água na fase líquida a esta pressão não se iguala ao de linoleato de metila. Além disso, deve-se manter um excesso de água no meio reacional para evitar a competição de moléculas de água na reação de hidrólise por parte dos demais ésteres metílicos presentes em menor concentração.

Por outro lado, 40 bar de pressão faz com que um maior excesso de moléculas de água seja observado na reação. Este aumento não se reflete em fortes ganhos de conversão. A variação do grau de conversão de 20 bar para 30 bar foi de 8,94% e de apenas 4,89% de 30 para 40 bar. A figura IV.5 evidencia esta observação. Para valores elevados de pressão, acima de 30 bar, não se verifica um aumento sensível no grau de conversão. Tais resultados podem ser explicados pelo excesso de água na reação. A partir de 30 a 35 bar a razão H<sub>2</sub>O/LM ultrapassa o valor de 1 para 1. Valores ainda maiores apenas intensificam tal proporção.

Assim, pressões mais elevadas do que 35 bar não são desejadas por possibilitarem que mais moles de metanol mantenham-se em fase líquida após a reação de hidrólise, prejudicando a hipótese de reação irreversível.

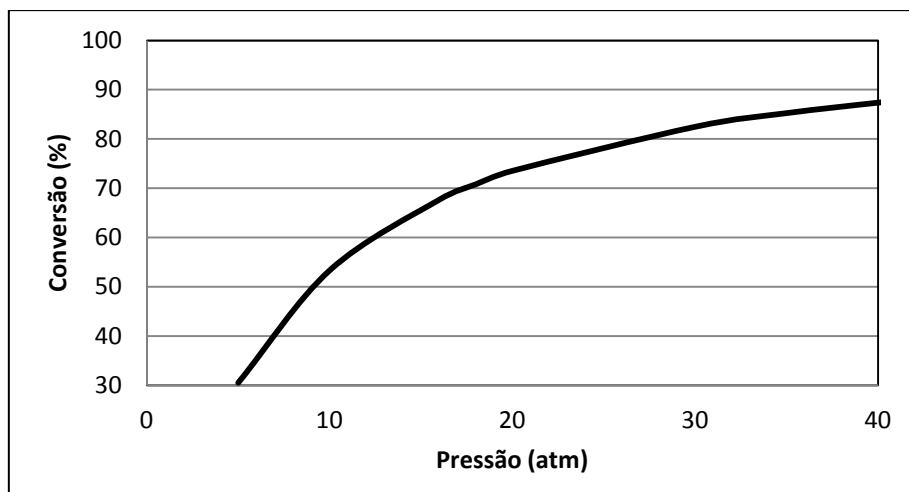


Figura IV.5- Variação da Pressão com a Conversão no reator de hidrólise.

A tabela IV.12 informa os resultados da simulação da hidrólise do linoleato de metila nas condições especificadas pela tabela IV.19.

Conforme exposto anteriormente, empregou-se excesso de água de modo a garantir que os demais ésteres, presentes em pequena quantidade, não interferissem na conversão de LM em ômega 6.

A corrente de produtos do CSTR 100 possui uma quantidade reduzida de água em comparação com a alimentação. Com isso, alguns ésteres acabam tendo seu percentual molar aumentado.

Tabela IV.11- Frações molares das correntes do CSTR-100.

<b>Componentes</b>	<b>Alimentação CSTR 100</b>	<b>Produtos CSTR 100</b>	<b>Saída de Vapor</b>
Laurato	0,0038	0,0080	0,0010
Miristato	0,0105	0,0235	0,0016
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000
Palmitoleato	0,0001	0,0002	0,0000
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000
Oleato	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Linoleato</b>	<b>0,2217</b>	<b>0,0701</b>	<b>0,0072</b>
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000
Araquidato	0,0000	0,0001	0,0000
Gadoleato	0,0000	0,0000	0,0000
Behenato	0,0000	0,0000	0,0000
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,7639	0,3298	0,7423
<b>Ácido Linoleico</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,4521</b>	<b>0,0093</b>
Metanol	0,0000	0,1163	0,2385

Os principais resultados obtidos pela simulação do reator CSTR-100 encontram-se listados na tabela IV.12.

Tabela IV.12- Dados obtidos para o CSTR-100.

<b>Reator CSTR-100</b>	<b>Valor</b>
Vazão molar na alimentação (kgmol/h)	20,94
Conversão de LM em AL (%)	85,24
Fração Molar de LM na alimentação	0,2217
Fração Molar de H <sub>2</sub> O na alimentação	0,7639
Vazão molar de topo (kgmol/h)	12,45
Fração Molar de LM no topo	0,0072
Fração Molar de H <sub>2</sub> O no topo	0,7423
Fração Molar de MeOH no topo	0,2385
Fração Molar de AL no topo	0,4521
Vazão molar de fundo (kgmol/h)	8,50
Fração Molar de LM no fundo	0,0701
Fração Molar de H <sub>2</sub> O no fundo	0,3298
Fração Molar de MeOH no fundo	0,1163
Fração Molar de AL no fundo	0,4521

A corrente de topo é formada pela fase vapor rica nos componentes mais voláteis do meio reacional, o metanol e a água. Na corrente de fundo, líquida, percebe-se que uma pequena quantidade de metanol permanece em solução.

Isto sugere que a reação reversa, no sentido de formação do linoleato de metila ocorre, ainda que em pequena extensão. Não foi possível encontrar na literatura dados suficientes para propor uma estimativa razoável dos parâmetros cinéticos da reação de esterificação do ácido linoleico com metanol. Todavia, Changi et al. (2011), fornece resultados estatísticos para os parâmetros cinéticos da reação de esterificação do ácido oleico com o etanol. Apesar de esta não ser exatamente a reação reversa observada nos reatores CSTR-100 e CSTR-101, buscou-se nesse trabalho avaliar a influência que a reação reversa teria sobre a conversão.

Assim, simulou-se a reação de obtenção do ômega 6 com os mesmos parâmetros descritos na tabela IV.9 porém, considerando a reversibilidade da reação. Para esta simulação, utilizou-se os dados de Changi et al. (2011), para a reação reversa, com as mesmas correções propostas para os parâmetros cinéticos da reação de hidrólise. Os resultados obtidos nessa simulação adicional para o grau de conversão, fração molar de ômega 6 e concentração de metanol no CSTR-100 foram, respectivamente, 79,38%, 0,4249 e 0,1081.

Desta forma, pode-se perceber que ainda que a fração molar de metanol residual formada na corrente que deixa o reator CSTR-100 não seja tão baixa a ponto de se desconsiderar a reversibilidade da reação, os resultados obtidos não sofrem uma mudança acentuada. A fração molar de ômega 6 no fundo, por exemplo, é reduzida em apenas 6% passando de 0,4521 para 0,4249.

Em virtude da pequena variação na fração mássica do composto de interesse e na incerteza dos dados utilizados, optou-se por considerar que somente a reação direta é observada como consequência do baixo percentual molar de metanol e da contínua remoção do mesmo na corrente de vapor no topo do reator.

Segundo o princípio de Le Chatelier, a diminuição da concentração de uma substância desloca o equilíbrio no sentido da sua formação. Dessa forma, o metanol formado na reação de hidrólise é vaporizado e removido do meio reacional continuamente, contribuindo então para o avanço da reação no sentido de formação do ômega 6.

A partir da tabela IV.11, é possível verificar que, nas condições do meio reacional, a reação de hidrólise sem a presença de catalisador possui um rendimento razoável, porém, insuficiente. Assim, um segundo reator pode ser uma opção.

Uma quantidade considerável de linoleato de metila não convertido é observada. Um segundo reator tem como objetivo reduzir o percentual de linoleato de metila ainda presente. A fração molar da água na corrente líquida diminui, consideravelmente, após a reação e é necessária a sua reposição antes do segundo reator, esta adição é realizada com um misturador de correntes. O segundo reator CSTR é fundamental para a obtenção da corrente rica em ômega 6. Foi utilizado um reator idêntico ao primeiro sendo adicionada uma corrente de água suficiente para garantir o excesso deste

reagente. Também, emprega-se uma corrente quente necessária para fornecer ao sistema a energia para manter o meio reacional a 290 °C.

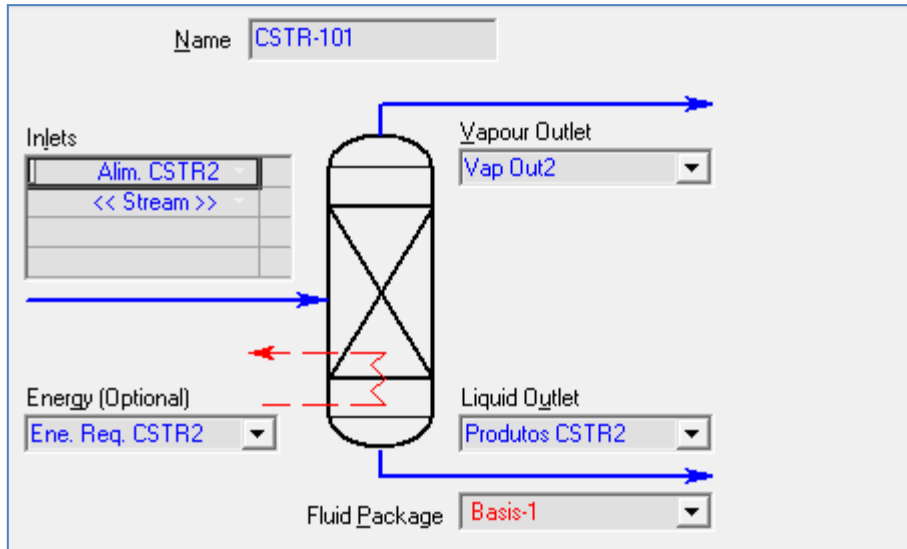


Figura IV.6- Reator CSTR Isotérmico CSTR-101.

Na figura IV.6, é possível notar que o rendimento da reação foi semelhante ao observado no reator CSTR-100. As tabelas IV.13, 14 e 15, descrevem a operação e resultados do segundo reator, o CSTR-101.

Tabela IV.13- Vazões molares das correntes envolvidas, do reator CSTR-101.

	<b>Alimentação CSTR 2</b>	<b>Produto CSTR 2</b>	<b>Saída Vapor</b>
Temperatura (°C)	287,95	289,95	289,95
Pressão (bar)	35	35	35
Fluxo Molar (kgmol/h)	14,50	8,28	6,22
Fluxo Mássico (kg/h)	1506,42	1360,21	146,22



Tabela IV.14- Frações molares das correntes do CSTR-101.

Componentes	Alimentação CSTR 2	Produtos CSTR 2	Saída de Vapor
Laurato	0,0047	0,0075	0,0009
Miristato	0,0138	0,0230	0,0015
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000
Palmitoleato	0,0001	0,0002	0,0000
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000
Oleato	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Linoleato</b>	<b>0,0411</b>	<b>0,0081</b>	<b>0,0008</b>
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000
Araquidato	0,0000	0,0001	0,0000
Gadoleato	0,0000	0,0000	0,0000
Behenato	0,0000	0,0000	0,0000
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,6072	0,3698	0,8390
<b>Ácido Linoleico</b>	<b>0,2650</b>	<b>0,5196</b>	<b>0,0102</b>
Metanol	0,0682	0,0717	0,1476

Tabela IV.15- Dados obtidos do reator CSTR-101.

<b>Reator CSTR-101</b>	<b>Valor</b>
Vazão molar na alimentação (kgmol/h)	14,5
Conversão de LM em AL	87,86%
Fração Molar de LM na alimentação	0,0411
Fração Molar de H <sub>2</sub> O na alimentação	0,6072
Vazão molar de topo (kgmol/h)	6,22
Fração Molar de LM no topo	0,0008
Fração Molar de H <sub>2</sub> O no topo	0,8390
Fração Molar de MeOH no topo	0,1476
Fração Molar de AL no topo	0,0102
Vazão molar de fundo (kgmol/h)	8,28
Fração Molar de LM no fundo	0,0081
Fração Molar de H <sub>2</sub> O no fundo	0,3698
Fração Molar de MeOH no fundo	0,0717
Fração Molar de AL no fundo	0,5196

Com uma conversão de mais de 87,86% do linoleato de metila residual, podemos considerar que o rendimento combinado dos reatores é satisfatório, cerca de 98%. A diferença no percentual de conversão entre os dois reatores pode ser atribuída ao fato de as frações molares alimentadas nos mesmos serem diferentes.

No primeiro reator, CSTR-100, 85,24% do linoleato de metila é convertido em ácido linoleico. Dos 14,76% restantes, 87,86% são convertidos em ômega 6 no reator CSTR-101. Assim, apenas 2% de LM inicial permanecem sem reagir.

De acordo com os valores das composições molares da corrente de fundo fica claro que é necessário realizar a purificação da corrente uma vez que a principal impureza, a água, está presente em grande quantidades e possui uma volatilidade razoavelmente superior a do produto de interesse.

Analisando a tabela IV.14 pode-se verificar que os principais contaminantes verificados na saída do reator CSRT-101 foram o linoleato de metila não reagido, miristato de

metila e seu ácido correspondente, cuja volatilidade é semelhante ao linoleato de metila, bem como água e metanol em quantidades muito reduzidas.

A reação é conduzida isotermicamente a 290°C em ambos os reatores, com uma pressão de 35 bars. Nestas condições, o metanol formado está principalmente na fase vapor sendo continuamente retirado no topo do reator. É necessário que a água permaneça na fase líquida para que a reação de hidrólise ocorra. Ou seja, a 290 °C e 35 bars, um percentual elevado de moléculas da água mantém-se na fase líquida.

#### IV.4 - Tanque de Separação de Fases

A etapa final é a purificação da corrente de produto obtida que é realizada empregando um tanque de separação, ou seja, um flash onde a pressão é reduzida de 35 bars para 1 bar fazendo com que ocorra uma queda da temperatura devido a expansão ocorrida. Os parâmetros operacionais e resultados obtidos nessa etapa estão nas tabelas IV.17, 18 e 19.

Tabela IV.16- Vazões molares nas correntes envolvidas, tanque V-101.

Parâmetro	Produtos CSTR2	Ácido Linoleico	Metanol + Água
Temperatura (°C)	289,93	269,23	269,23
Pressão (bar)	35	1	1
Fluxo Molar (kgmol/h)	8,28	4,21	4,07
Fluxo Mássico (kg/h)	1360,21	1158,27	201,94

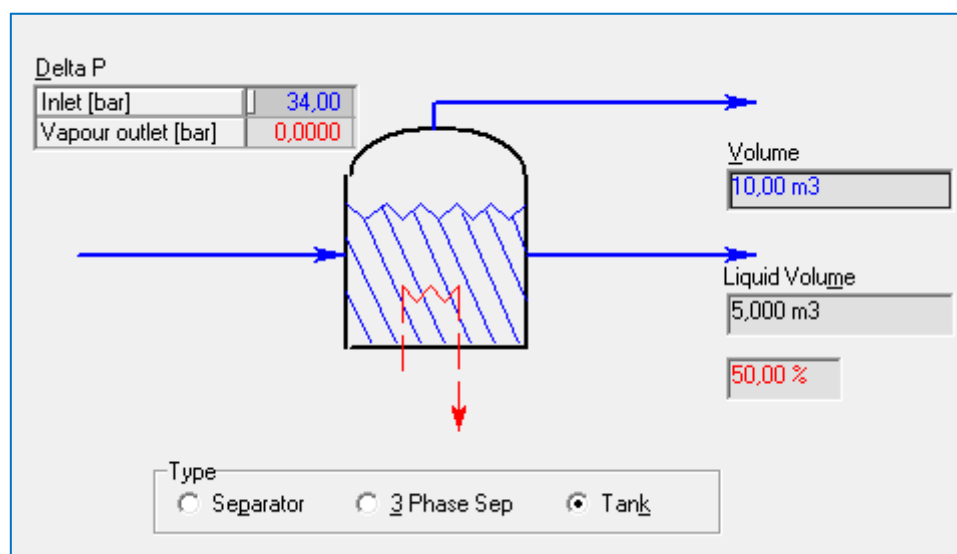


Figura IV.7- Diferencial de pressão no tanque V-101.

Tabela IV.17- Frações molares das correntes do tanque V-101.

<b>Componentes</b>	<b>Produtos CSTR2</b>	<b>Ácido Linoleico</b>	<b>Metanol+Água</b>
Laurato	0,0075	0,0072	0,0079
Miristato	0,0230	0,0299	0,0159
Palmitato	0,0000	0,0000	0,0000
Palmitoleato	0,0002	0,0002	0,0001
Estearato	0,0000	0,0000	0,0000
Oleato	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Linoleato</b>	<b>0,0081</b>	<b>0,0085</b>	<b>0,0077</b>
Linolenato	0,0000	0,0000	0,0000
Araquidato	0,0001	0,0001	0,0000
Gadoleato	0,0000	0,0000	0,0000
Behenato	0,0000	0,0000	0,0000
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,3698	0,0118	0,7402
<b>Ácido Linoleico</b>	<b>0,5196</b>	<b>0,9397</b>	<b>0,0850</b>
Metanol	0,0717	0,0027	0,1431

Tabela IV.18- Resultados obtidos no Dados do tanque de separação V-101.

<b>Tanque de Separação de Fases V-101</b>	
Vazão molar da alimentação (kgmol/h)	8,28
Vazão mássica na alimentação (kg/h)	1360,21
Fração molar de ác. linoleico na alimentação	0,5196
Fração molar de metanol na alimentação	0,0717
Fração molar de água na alimentação	0,3698
Vazão molar da corrente líquida (kgmol/h)	4,21
Vazão mássica na corrente líquida (kg/h)	1158,27
Fração molar de ác. linoleico na corrente líquida	0,9397
Fração molar de metanol na corrente líquida	0,0027
Fração molar de água na corrente líquida	0,0118
Vazão molar da corrente vaporizada (kgmol/h)	4,07
Vazão mássica da corrente vaporizada (kg/h)	201,94
Fração molar de ác. linoleico na corrente vaporizada	0,0850
Fração molar de metanol na corrente vaporizada	0,1431
Fração molar de água na corrente vaporizada	0,7402

Com a despressurização, as moléculas de água e metanol residuais são forçadas a deixar a fase líquida, aumentando assim a fração molar de ácido linoleico de 0,5196 para 0,9397. A fração molar de água cai de cerca de 0,3698 para 0,0118, justificando assim a etapa proposta. Além disso, é importante ressaltar que os traços de metanol devem ser eliminados da corrente final para aplicação direta na indústria.

Analisou-se ainda o efeito do grau de despressurização na pureza do ômega 6. Deltas de pressão menores, ou seja, pressões finais acima de 1 bar, resultaram em um percentual menor de AL, enquanto que com pressões abaixo de 1 bar foi obtido um pequeno aumento na fração molar de ácido linoleico, incapaz de justificar os gastos extras com esta operação.

As condições e parâmetros da corrente rica em ácido linoleico foram detalhados na tabela IV.19. A corrente final encontra-se liquefeita e dentro de uma faixa de temperatura que não impõe risco quanto à degradação do ácido graxo em virtude da exposição ao calor.

Tabela IV.19- Corrente de saída da planta de obtenção de ômega 6 proposta.

<b>Planta de Obtenção de ômega 6</b>	
Nome da Corrente	Ácido Linoleico
Fração Vaporizada ( $\beta$ )	0
Temperatura (°C)	269,3
Pressão (bar)	1
Vazão Molar (kgmol/h)	4,209
Vazão Mássica (kg/h)	1158
Fração molar de Ác. Linoleico	0,9397

A vazão molar obtida de 4,209 kgmol/h representa apenas 4,21% do total de mols alimentado na primeira coluna de destilação. Destes 4,209 kgmol/h, 3,955 kgmol/h são de ômega 6. Considerando-se que para a carga da planta proposta de 100 kgmol/h, apenas 5,43 kgmol/h eram referentes ao ácido linoleico pode-se concluir que o rendimento final da planta foi de 72,84% de ômega 6.

## Capítulo V - Conclusão

- i. A separação dos ésteres metílicos, a reação para a formação do ácido graxo e a purificação para obtenção do ômega 6 foram realizadas, conforme o fluxograma proposto. As condições de operação usadas em todos os equipamentos da unidade simulada, não foram severas. Todas as etapas propostas foram as necessárias para a obtenção do ômega 6 de elevado teor.
- ii. De acordo com Cavalcante, 2010, o biodiesel do óleo de dendê bem como o biodiesel do óleo de soja com matriz etílica apresentam maior teor de linoleato de metila e seriam indicados para serem a matéria prima de uma unidade industrial obtenção de ômega 6. Como a soja é a oleaginosa mais abundante no Brasil, foi escolhido o biodiesel resultante desta semente. O teor de 5,43% do linoleato de metila presente no biodiesel de soja resultou em uma quantidade de 3,955 kgmol/h de ômega 6 para uma vazão de 100 kgmol/h de biodiesel usado na simulação da unidade proposta.
- iii. Um fator importante é a baixa volatilidade apresentada pelos ésteres formados na reação de esterificação óleo de soja, o que torna a separação na primeira coluna de destilação proposta um pouco mais complexa, pois é necessário operar com vácuo industrial para que a temperatura de operação não ultrapasse 300 °C em virtude da grande sensibilidade térmica dos ésteres.
- iv. Na segunda coluna de destilação, a corrente de alimentação contém basicamente dois componentes, o linoleato de metila (C19:2) e o miristato de metila (C15:0). Embora esses dois ésteres apresentem número de carbonos semelhantes, a diferença de volatilidade entre eles é devido ao grau de insaturação. O número de estágios das colunas simuladas para a obtenção de um produto com um teor razoável foi igual a 10.
- v. Os reatores CSTR isotérmicos em série empregados possibilitaram a conversão de 98% do linoleato separado, com a reação de hidrólise conduzida a 290°C e um tempo de residência de 5,2 horas no CSTR-100 e 6,8 horas no CSTR-101.
- vi. O presente estudo pode ser aprimorado a partir da integração energética da planta simulada, reduzindo o custo de utilidades. Uma avaliação com relação à viabilidade da planta e da sustentabilidade do processo de obtenção do ômega 6 são necessários para este estudo.

vii. O rendimento encontrado para a unidade simulada foi de 72,84%, indicando ser uma unidade viável. Para fundamentar este estudo preliminar uma avaliação econômica se faz necessária.



## Referências Bibliográficas

ASSIESA J., LOKA A., BOCKTINGA C.L., WEVERLINGB G.J., LIEVERSEC R., VISSERD I. ABELINGE N.G.G.M., DURANE M., SCHENEA A.H. **Fatty acids and homocysteine levels in patients with recurrent depression: an explorative pilot study. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, 2004, v.70, p.349–356.2004.

BANNI, S. **Conjugated linoleic acid metabolism**. *Current Opinion in Lipidology*, 2002, 13:261-266.

BROWN J. E. **A critical review of methods used to estimate linoleic acid  $\Delta 6$ -desaturation ex vivo and in vivo**. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2005, v.107, p. 119–134.

CARBERRY J. J., PETERS M. S., SCHOWALTER W. R., WEI J. **Design of Equilibrium Stage Processes**. 1st Ed. New York: McGRAW-HILL, 1963, p. 150-151.

CAVALCANTE R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. Dissertação de Mestrado. UFRJ, 2010, cap.3.2, p. 36.

CHANGI S., PINNARAT T., E. SAVAGE P. **Modeling Hydrolysis and Esterification Kinetics for Biofuel Processes**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50, p. 3206–3211.

CHRISTIE, W.W. **Gas chromatography and lipids: a practical guide**. Ayr, Scotland: The Oil Press,1992.

EUNJOO, H.K. **Linoleic acid hydroperoxide induced peroxidation of endothelial cell phospholipids and cytotoxicity**. *Free Radical Biological Medicine*, 1994, v.17, n.4, p.285-295.

GOODRUM J. W. **Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow**. *Biomass and Bioenergy*, 2002, v. 22 p. 205 – 211.

HOLLIDAY R. L., KING J. W., LIST G. R. **Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, v. 36, p. 932-935.

JAIN V. P., PROCTOR A., LALL R. **Pilot-Scale Production of Conjugated Linoleic Acid-Rich Soy Oil by Photoirradiation.** Journal of food science, 2008, v. 73, n° 4, p.183.

KANEKO F., PI F., IWAHASHI M., SUZUKI M., OZAKI Y. **Solid-State Low Temperature - Middle Temperature Phase Transition of Linoleic Acid Studied by FTIR Spectroscopy.** The Journal of Physical Chemistry B 2011, 115, 6289–6295.

KHUWIJITJARU P., FUJII T., ADACHI S., KIMURA Y., MATSUNO R. **Kinetics on the hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water.** Chemical Engineering Journal, 2004, v. 99 p. 1–4.

LOPES, J.C.A. **Previsão dos pontos de turvação do Biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007, cap. 2.3.4, p.54- 55.

POLING B. E., PRAUSNITZ J. M., CONNELL J. P. **The Properties of Gases and Liquids.** 5th Ed. New York: McGRAW-HILL, 2001, p. 2.4-2.9. 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry.** 8th ed. New York: Wiley, 2003. P. 1344.

YETTELLA R. R., CASTRODALE C. **Oxidative Stability of Conjugated Linoleic Acid Rich Soy Oil.** J Am Oil Chem Soc. 2011.

YUAN W., HANSEN A. C. ZHANG Q. **Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels.** Fuel, 2005, v. 84 p. 943–950.

YUAN W., HANSEN A. C. ZHANG Q. **Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling.** American Society of Agricultural Engineers, 2003, v. 46(6) p. 1487-1493.

ZAMBIAZI, R. C., PRZYBYLSKI, R. **Fatty Acid Composition of Vegetable oils and fats;** B.CEPPA, Curitiba, 2007, v. 25, n. 1, p. 111-120.

Site:<http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=%C3%B3leo-de-soja> - Acessado em 2/02/2012

Site:<http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=%C3%B3leo-de-soja> - Acessado em 2/02/2012

Site: [http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op\\_page=54&cod\\_pai=38](http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=54&cod_pai=38) - Acessado em 2/02/2012

Site:[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12\\_03\\_14\\_08\\_54\\_16\\_canola\\_fevereiro2012.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_03_14_08_54_16_canola_fevereiro2012.pdf) - Acessado em 2/02/2012