

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PAULO JARDEL PEREIRA ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE EM
MEMBRANA TUBULAR DE TiO_2/Al_2O_3 DOS
CONSTITUINTES DO SISTEMA REACIONAL
HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor na área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

ORIENTADORA: TERESA MASSAKO KAKUTA RAVAGNANI

CO-ORIENTADORA: LEILA PERES

CAMPINAS – SP – BRASIL

Agosto - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Ar15a Araujo, Paulo Jardel Pereira
Avaliação da permeabilidade em membrana tubular de
TIO₂/AL₂O₃ dos constituintes do sistema reacional
heterogêneo para produção de biodiesel / Paulo Jardel
Pereira Araujo. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Teresa Massako Kakuta Ravagnani.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Separação de membranas. I. Ravagnani, Teresa
Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Assessment of tubular membrane permeability in the constituents
TIO₂/AL₂O₃ reaction heterogeneous system for the production of
biodiesel

Palavras-chave em Inglês: Membrane separation

Área de concentração: Sistema de Processos Químicos e Informática

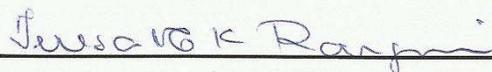
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Luiz Antonio Viotto, Elizabeth Jordão, Alberto Claudio Habert,
Roberto Rodrigues de Souza

Data da defesa: 19-08-2011

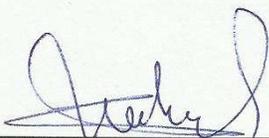
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Paulo Jardel Pereira Araújo e aprovada em 19/08/2011 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:



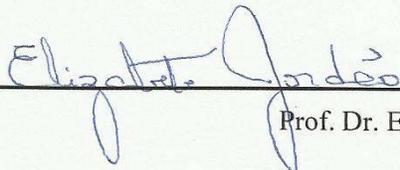
Prof^ª. Dr^ª. Teresa Massako Kakuta Ravagnani - Orientadora

(UNICAMP/ FEQ)



Prof. Dr. Alberto Claudio Habert

(UFRJ/COPPE)



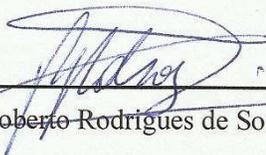
Prof. Dr. Elizabete Jordão

(UNICAMP/FEQ)



Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

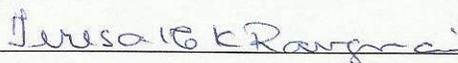
(UNICAMP/FEA)



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

(UFS /DEQ)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida pelo aluno Paulo Jardel Pereira Araújo e orientada pelo professor Doutor:



Teresa Massako Ravagnani

Prof^a. Dr^a. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

(Orientadora)

CAMPINAS – SP – BRASIL

Agosto - 2011

*Dedico este trabalho: Para honra e glória do nosso senhor Jesus
Cristo e para o Leite que hoje compõe o meu nome, minha
amada esposa instrumento de benção em minha vida, Manuela.*

"Aqueles que fazem o pior uso do seu tempo são os primeiros a reclamar de que o tempo é curto." (Jean De La Bruyere)

"As circunstâncias entre as quais você vive determinam sua reputação. A verdade em que você acredita determina seu caráter. A reputação é o que acham que você é. O caráter é o que você realmente é... A reputação é o que você tem quando chega a uma comunidade nova. O caráter é o que você tem quando vai embora... A reputação é feita em um momento. O caráter é construído em uma vida inteira... A reputação torna você rico ou pobre. O caráter torna você feliz ou infeliz... A reputação é o que os homens dizem de você junto à sua sepultura. O caráter é o que os anjos dizem de você diante de Deus." (Arnaldo Jabor)

AGRADECIMENTOS

Nenhum dever é mais importante que a gratidão, e em primeiro lugar devo agradecer a Deus, nosso senhor todo poderoso. Sem Ele, eu nada teria. Todos os meus passos nestes pouco mais de cinco anos de pós-graduação foram abençoados de diversas maneiras diferentes. Primeiro com a possibilidade de desenvolver meus estudos numa universidade tão renomada como a UNICAMP, segundo pelo corpo de professores que foram de grande influência em minha formação acadêmica, terceiro pela exemplar orientadora que esteve me apoiando todo este tempo e finalmente por ter alcançado vitórias em todos os passos que constituíram meu início de trajeto na vida acadêmica.

Agradeço especificamente a quem foi base na minha vida pessoal, minha querida hoje esposa, Manuela Souza Leite Araújo. Seu carinho, dedicação, companheirismo e atenção nos momentos mais complicados. Eu louvo a Deus por sua vida e sei que sem você meu trajeto não teria delineado caminhos de realização tanto pessoal quanto profissional, obrigado pelo amor e apoio. NEOQAV.

Agradeço a minha amada família, especificamente a minha mãe Rita e minhas segundas mães Ana de Cácia e Acácia, pelo cuidado e dedicação em minha formação moral e acadêmica, sendo instrumento chave em todas as minhas decisões que me levaram ao que sou hoje. Sem a presença e carinho de vocês não estaria delineando os objetivos da minha vida de maneira tão centrada, sou fã de vocês.

A minha nova família, Manoel e Marivalda, que com compreensão apoiaram minha vida junto a sua filha, apostando também no nosso promissor futuro juntos, nos dando suporte total no momento necessário.

Agradeço a minha excepcional orientadora Teresa Kakuta, que foi uma madrinha no meu aprendizado e formação profissional, seus exemplos de profissionalismo e ética serão lembrados para sempre em minha vida. Reitero meu agradecimento de apadrinhamento junto com seu marido, Sergio Ravagnani, obrigado pela presença e apoio em meu casamento.

Aos professores da UNICAMP que contribuíram para minha formação. Cito a minha co-orientadora Leila Peres e o professor Luiz Antônio Viotto que me apoiaram e nortearam minha tese na área de membranas. A professora Elizabete Jordão pelo apoio na área de catálise heterogênea, bem como aos alunos e profissionais que me deram suporte no seu laboratório, a

Técnica Mara e os alunos Raphael e Elisangela. Aos professores de formação acadêmica e disciplinar: Flávio Vasconcelos da Silva pelas orientações extradisciplinares; Ana Frattini Filleti e Liliane Lona pela confiança e apoio no programa de estágio docente; José Vicente pelas instruções de seminário; Artur Z. Francesconi pelas longas discussões científicas; Elias B. Tambourgi pelas conversas amigáveis e orientações em congressos; Maria Regina Maciel, pela disponibilização do HPLC que permitiu minhas análises.

Aos amigos e professores Luiz Carlos Pereira, Roberta Ceriani, Martin Aznar e Aline Carvalho, pelo apoio e amizade inegável, pelos exemplos de casal para nossa vida, pelos nossos alegres almoços de final de semana e nossos divertidos jogos de tênis.

Ao meu companheiro de laboratório Germano Possani, sempre presente e pronto para ajudar.

Agradeço ao Carlos Burgon diretor da Blinda Biodiesel e da Biokit, responsável pela configuração do painel do sistema, e pelas várias discussões de campo, contribuindo para minha visão sobre a produção de biodiesel em escala industrial.

Aos professores João Crespo (UNL), Cláudio Habert (COPPE), Roberto Rodrigues (UFS), Nehemias Curvelo (UEM) e Claudio Mudado (UFV) pelas instruções e discussões na área de membranas em todos os congressos ibero-americanos de processos de separação por membranas em que estivemos juntos.

À DESQ/FEQ/UNICAMP pelo acolhimento e pela oportunidade de desenvolver esta tese. Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), agência de fomento que concedeu a bolsa de doutorado facilitando o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Daniel pela disponibilidade em ajudar sempre que preciso, e amizade que se firmou durante o trabalho. A doutora Nívea de Lima que auxiliou em todo o processo de análises do biodiesel e aos técnicos do antigo LUC, o qual ninguém lembra o novo nome.

Meus sinceros agradecimentos a todos estes e os mais que assim contribuíram à minha formação pessoal, acadêmica e profissional.

ARIGATOU GOZAIMASHITA! ありがとう ございました!

JARDEL

“A engenharia não é um dogma... mas sim paradigmas comprobatórios.”

Jardel Araújo

RESUMO

O biodiesel além de ser biodegradável e obtido de fontes renováveis, apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes ao diesel de petróleo, não necessitando de um novo motor para utilização do mesmo. A rota química mais comumente usada para obtenção do biodiesel é a transesterificação. Nesta, pela reação de um álcool com os triacilgliceróis (TAG) presentes principalmente em óleos vegetais e gordura animal, são produzidos o biodiesel e, como produto secundário, o glicerol em grandes quantidades. A presença deste glicerol é indesejada, pois além de diminuir a produtividade do biodiesel pelo equilíbrio termodinâmico estabelecido no processo, também aumenta seu custo pelo alto tempo de decantação e/ou uso de centrífugas para remover o glicerol do biodiesel. Devido a este inconveniente, o presente trabalho propõe rota alternativa para separação do glicerol, utilizando membrana de microfiltração ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Vários sistemas foram analisados, focando a separação do glicerol, o aumento do fluxo permeado e da conversão de TAG na catálise heterogênea. Inicialmente estudou-se a permeabilidade e seletividade dos reagentes e produtos obtidos na síntese do biodiesel com a membrana, através de experimentos binários. A partir destes resultados, estabeleceu-se uma nova configuração do sistema para então analisar estes fatores em misturas compostas pelos quatro constituintes do processo através de um planejamento fatorial. Os resultados apresentados geraram modelos que descrevem com 95% de confiabilidade o coeficiente de rejeição ao glicerol e o fluxo permeado frente aos fatores analisados (nível de emulsificação, razão molar óleo/etanol e conversão de TAG). Selecionou-se então, uma melhor faixa destes fatores que resultem em um máximo de rejeição ao glicerol com máximo fluxo permeado, obtendo um resultado bastante representativo do processo que apresentou um bom fluxo permeado ($90,11\text{kg/h.m}^2$) com alta rejeição de glicerol (98,69%). Posteriormente propôs-se um estudo do processo simultâneo de reação e separação (leito fixo catalítico envolto em membrana), sendo selecionado para a reação de síntese um catalisador heterogêneo (SrO suportado em alumina), visando facilitar o processo de separação e reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos. Os resultados de conversão do TAG foram baixos, impossibilitando uma análise completa do sistema com esta configuração do ponto de vista de reação e separação concomitante.

Palavras-chave: Separação por membrana; Biodiesel; Catálise heterogênea.

ABSTRACT

In addition to being biodegradable and renewable, Biodiesel presents physicochemical properties very similar to those of petroleum-based diesel, so a new engine is not required for its use. The most commonly used chemical process for obtaining biodiesel is transesterification. In this process, through the reaction of an alcohol with triacylglycerols (TAG) present mainly in vegetable oils and animal fat, biodiesel is formed with large quantities of glycerol as a by-product. The presence of glycerol is unwanted because besides reducing the productivity of biodiesel through the thermodynamic equilibrium established in the process, it also increases the cost due to the long time for settling and/or use of centrifuges for removing the glycerol from biodiesel. Taking into account this inconvenience, this paper proposes an alternative process for the separation of glycerol, using $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ membranes. Various systems were analyzed, focusing on the separation of glycerol, the increase of the permeate flux, and the increase in the TAG productivity in heterogeneous catalysis. At first we studied the permeability and selectivity of reagents and products obtained in the biodiesel synthesis with a membrane through binary experiments. From these results a new configuration of the system was established, with subsequent analysis of the new interaction in mixtures of the four components of the process (oil, Ethanol, Biodiesel, glycerol) using a factorial design as tool. Results presented in the factorial design generated models that describe with 95% reliability the glycerol rejection coefficient and the permeate flux compared to the analyzed factors (level of emulsification, molar ratio of oil/ethanol and TAG conversion). A best range of factors that result in a maximum glycerol rejection with maximum permeate flux was selected, obtaining a fairly representative result of the process showing a good permeate flux (90.11 kg/h.m^2) with high glycerol rejection rate (98.69%). Subsequently, the study of the reaction and separation simultaneous process was proposed (fixed catalytic bed involved in a membrane) selecting an heterogeneous catalyst (SrO on alumina) to facilitate the separation process and significantly reduce the number of purification steps of products. Results of biodiesel conversion were low, preventing a full assessment of the system with this configuration considering simultaneous reaction and separation.

keywords: Membrane separation; Biodiesel; Heterogeneous catalysis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xxii
LISTA DE TABELAS.....	xxv
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO.....	2
1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ÓLEO DE PINHÃO MANSO	5
2.1.1. Tratamento da Matéria-Prima	7
2.2. ETANOL VS. METANOL.....	8
2.3. O BIODIESEL.....	9
2.4. GLICERINA - SUBPRODUTO DO BIODIESEL	11
2.5. ROTA QUÍMICA	12
2.5.1. Catálise Homogênea.....	14
2.5.2. Catálise Heterogênea.....	14
2.5.2.1. Técnicas de preparação de catalisador heterogêneo	15
2.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	16
2.6.1. Transporte Através da Membrana.....	17
2.6.2. Morfologia	18
2.6.2.1 – Membranas Porosas	18
2.6.2.2 – Membranas de Metal Denso	19

2.6.2.3 – Membranas Compostas	19
2.6.3. Medidas de seletividade em Processos de Separação com Membranas.....	20
2.6.4. Problemas Associados aos Processos de Separação por Membranas	21
2.6.5. Aplicação de Membranas no Processo de Produção de Biodiesel.....	23
CAPÍTULO 3	27
MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. REAGENTES.....	27
3.2. METODOLOGIA DE TRATAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO.....	28
3.2.1. Análise do Teor de Fosfatídeos do Óleo Bruto.....	29
3.2.2. Tratamento por Degomagem Especial	30
3.2.2.1. Etapa de condicionamento ácido	30
3.2.2.2. Etapa de remoção das gomas.....	31
3.2.2.3. Etapa de neutralização	31
3.2.3. Caracterização do Óleo de Pinhão Manso Degomado	31
3.2.3.1. Composição em ácidos graxos	32
3.2.3.2. Índice de peróxido	32
3.2.3.3. Índice de iodo	33
3.2.3.4. Índice de saponificação	34
3.2.3.5. Determinação de fosfatídeos do óleo de Pinhão Manso degomado	34
3.3. METODOLOGIA DE SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO	36
3.4. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL	37
3.4.1. Dimensionamento do Tanque de Mistura.....	39
3.4.2. Escolha da membrana.....	41

3.4. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES DAS MISTURAS BINÁRIAS	42
3.5. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES DAS MISTURAS QUATERNÁRIAS	44
3.6. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES COM REAÇÃO COM LEITO FIXO E SEPARAÇÃO CONCOMITANTE	45
3.6.1. Metodologia para análises de dinâmica de escoamento	46
3.6.2. Escolha do catalisador	48
3.6.3. Preparo do catalisador	49
CAPÍTULO 4.....	55
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1. ANÁLISES DE PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MISTURAS BINÁRIAS	55
4.1.1. Mistura 1 – Água/Etanol	56
4.1.2. Mistura 2 – Etanol/Glicerol	60
4.1.3. Mistura 3 – Glicerol/Biodiesel.....	62
4.1.4. Mistura 4 – Biodiesel/Etanol	64
4.1.5. Mistura 5 – Etanol/Óleo	65
4.1.6. Conclusões Parciais.....	68
4.2. ANÁLISES DE PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MISTURAS QUATERNÁRIAS	69
4.2.1. Planejamento Fatorial.....	69
4.2.1.1. Escolha das faixas de análise das variáveis independentes.....	70
4.2.1.2. Análise dos Efeitos	72
4.2.1.2.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol	73
4.2.1.2.2. Variável dependente: Fluxo Permeado	75

4.2.1.3. Ajuste dos Modelos.....	77
4.2.1.3.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol	77
3.4.1.3.2. Variável dependente: Fluxo permeado.....	81
4.2.1.4. Determinação das faixas ótimas para as respostas	83
4.2.1.4.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol	83
4.2.1.4.2. Variável dependente: Fluxo Permeado	86
4.2.2. Conclusões Parciais.....	88
4.3. PROPOSTA DE REAÇÃO COM LEITO FIXO CATALÍTICO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANA.....	90
4.3.1. Análise da dinâmica de escoamento do sistema com leito fixo.....	90
4.3.1.1. Avaliação da queda de pressão no leito fixo	92
4.3.2. Análises do desempenho do catalisador.....	94
4.3.3. Reação e separação.....	100
4.3.4. Conclusões Parciais.....	104
4.4. ANÁLISE DAS RESISTÊNCIAS NO FLUXO PERMEADO	105
4.4.1. Separações de misturas binárias.....	106
4.4.2. Separações de misturas quaternárias.....	108
4.4.3. Leito fixo catalítico com membrana.....	110
4.4.4. Conclusões Parciais.....	111
CAPÍTULO 5	113
CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES.....	113
5.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE A	129

CALIBRAÇÕES DOS INSTRUMENTOS	129
A1 - TERMOPARES	129
A2 – MEDIDORES DE VAZÃO	132
APÊNDICE B.....	134
CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS BINÁRIOS	134
B1 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 1 – ÁGUA/ETANOL	134
B2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 2 – ETANOL/GLICEROL.....	136
B3 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 4 – BIODIESEL/ETANOL.....	136
APÊNDICE C	138
ANÁLISE DA DINÂMICA DE ESCOAMENTO	138
ANEXO A.....	140
ESCOLHA DO CATALISADOR	140
ANEXO B.....	144
ESCOLHA DA TÉCNICA DE PREPARO DO CATALISADOR	144

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Produção do biodiesel B100 2005–2010 em m ³	10
FIGURA 2.2 – Reação de transesterificação.....	13
FIGURA 2.3 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) membrana assimétrica porosa de poli(fluoreto de vinilideno) 2000x, fonte: Thuürmer et al. (2010); (b) membrana simétrica densa de paládio 5000x, fonte: Tejos et al. (2002).....	20
FIGURA 2.4 – Princípios do reator de membrana de Dubé et al. (2007).....	24
FIGURA 3.1 – Resultados das análises do teores de fofatídeos no óleo de pinhão manso, antes e depois da degomagem.	35
FIGURA 3.2 – Sistema de produção de Biodiesel	36
FIGURA 3.3 – Sistema laboratorial construído para separação e síntese do biodiesel.....	38
FIGURA 3.4 – Dimensionamento do tanque de agitação.....	40
FIGURA 3.5 – Módulo de membrana inox utilizado no trabalho.....	42
FIGURA 3.7 – Moinho de bolas artesanal.....	51
FIGURA 3.8 – Suporte (α -alumina) com diâmetro aproximado de 2mm.	51
FIGURA 3.9 – Rotaevaporador.....	52
FIGURA 3.10– Forno.....	53
FIGURA 3.12 – Impregnação úmida sucessiva.	54
FIGURA 4.1 – (a), (c) e (e), Fluxo permeado em diferentes frações molares da mistura 1 – Água/Etanol, a 0,5 e 1,0 bar de ΔP . (b), (d) e (f), Fração molar de etanol da mistura 1 – Água/Etanol no permeado, a 0,5 e 1,0 bar de ΔP	57
FIGURA 4.2 – Fluxo permeado da mistura 1 – Água/Etanol em função da % mássica de etanol na mistura ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075m^2$, $T=65^\circ C$).	58

FIGURA 4.3 – Coeficiente de Rejeição dos constituintes da mistura 1 – Água/Etanol na membrana tubuar utilizada.	59
FIGURA 4.4 – Fluxo permeado em função da composição mássica de glicerol ao longo do tempo nos diversos experimentos ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	60
FIGURA 4.5 – Perfil do Coeficiente de Rejeição da membrana na mistura 2 – Etanol/Glicerol. ..	61
FIGURA 4.6 – Perfis de fluxo permeado em função da fração mássica de biodiesel na mistura 3 – Glicerol/Biodiesel ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).	62
FIGURA 4.7 – Coeficiente de rejeição dos constituintes da mistura 3 – Glicerol/Biodiesel ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	63
FIGURA 4.8 – Fluxo permeado em diferentes pressões transmembrana.	64
FIGURA 4.9 – Perfil do fluxo permeado nas diferentes composições da mistura 4 – Biodiesel/Etanol ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	65
FIGURA 4.10 – Coeficiente de Rejeição na mistura 4 – Biodiesel/Etanol.	66
FIGURA 4.11 – Perfil de fluxo permeado nas diferentes composições da mistura 5 – Óleo/Etanol ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	67
FIGURA 4.12 – Diagrama de pareto da resposta Y1 com os valores dos efeitos padronizados. ...	74
FIGURA 4.13 – Diagrama de pareto da resposta Y2 com os valores dos efeitos padronizados. ...	76
FIGURA 4.14 - Diagrama de pareto da resposta Y2 com os valores dos efeitos padronizados, sem considerar as interações entre os fatores.	77
FIGURA 4.15 – Valores experimentais versus Valores preditos pelo modelo para a resposta Y1. 80	
FIGURA 4.16 – Valores experimentais versus Valores preditos pelo modelo para a resposta Y2. 83	
FIGURA 4.17 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de rejeição ao glicerol em função da razão molar óleo/etanol e nível de emulsificação (a) e (b), do nível de emulsificação e conversão de TAG (c) e (d) e da razão molar óleo etanol e conversão de TAG... 84	
FIGURA 4.18 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para o fluxo permeado em função do nível de emulsificação e razão molar óleo/etanol (a) e (b), do nível de emulsificação e conversão de TAG (c) e (d) e da razão molar óleo etanol e conversão de TAG..... 87	

FIGURA 4.19 – À esquerda reação com catalisador ETS-10. À direita o óleo de milho refinado e a reação com SrO 5%.....	95
FIGURA 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador SrO 5% em massa depositado em α -alumina. a) zoom de 1000 vezes; b) zoom de 3000 vezes e c) zoom de 6000 vezes.....	96
FIGURA 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador SrO (5% + 5%) em massa depositado em α -alumina por impregnação úmida sequencial. a) zoom de 1000 vezes; b) zoom de 3000 vezes e c) zoom de 6000 vezes.....	97
FIGURA 4.22 – Detector de Energia Dispersiva de Raios-X das amostras: a) SrO 5% região com filamentos brancos apresentada na análise de MEV; b) SrO 5% região sem filamentos brancos representando a superfície com sítios livres; c) SrO (5%+5%) região com filamentos brancos apresentada na análise de MEV; d) SrO (5%+5%) região sem filamentos brancos representando a superfície com sítios livres.	98
FIGURA 4.23 – Planta em escala laboratorial para produção de biodiesel em um reator de leito fixo catalítico.....	101
FIGURA 4.24 – Amostras de óleo de milho a esquerda, retentato no meio e permeado a direita.....	102
FIGURA 5.1 – Proposta de sistema fechado para a reação e separação de todas as espécies presentes na síntese do biodiesel.	116
FIGURA A.1 – Calibração do termopar J.....	130
FIGURA A.2 – Calibração do termopar T.....	131
FIGURA A.3 – Calibração do sensor Signet 2507.....	133
FIGURA B.1 – Curva de calibração da mistura Água/Etanol.....	135
FIGURA B.2 – Curva de calibração da mistura Etanol/Glicerol.	136
FIGURA B.3 – Curva de calibração da mistura Biodiesel/Etanol.	137

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Composição percentual de alguns ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso e no óleo de milho.....	6
TABELA 3.1 – Resultados das análises do teor de fosfatídeos no $\lambda=650\text{nm}$	29
TABELA 3.2 - Resultados das análises do teor de fosfatídeos no $\lambda=830\text{nm}$	30
TABELA 3.3 – Composição média do óleo de pinhão manso.....	33
TABELA 3.4 – índice de iodo, saponificação e peróxido das amostras de óleo de pinhão manso.	34
TABELA 3.5 – Relações geométricas aplicadas no dimensionamento do tanque de agitação.	40
TABELA 3.6 – Condições adotadas na CLAE para análise do permeado.	44
TABELA 4.1 – Valores utilizados no DCC para os três fatores.	71
TABELA 4.2 – Valores codificados e respostas do coeficiente de rejeição do glicerol (Y1) e fluxo permeado estabilizado (Y2) ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	72
TABELA 4.3 – Coeficientes de regressão para a resposta Y1. ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	78
TABELA 4.4 – ANOVA para a resposta Y1 (Coeficiente de rejeição ao glicerol). ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	79
TABELA 4.5 – Coeficientes de regressão para a resposta Y2. ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	81
TABELA 4.6 – ANOVA para a resposta Y2 (Fluxo Permeado). ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).....	82
TABELA 4.7 – Experimento para determinação da queda de pressão no leito fixo.	92
TABELA 4.8 – Cálculo da queda de pressão no leito fixo.	93
TABELA 4.9 – EDX para superfície do catalisador SrO 5%.	99

TABELA 4.10 – EDX para superfície do catalisador SrO (5%+5%).....	99
TABELA 4.11 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois das análises dos sistemas binários)	107
TABELA 4.12 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois das análises dos sistemas quaternários).....	109
TABELA 4.13 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois do processo de obtenção de biodiesel via catálise heterogênea)	110
TABELA C.1 – Análise da dinâmica de escoamento.....	139
TABELA AA.1 – Listagem de catalisadores heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel. ...	141
TABELA AB.1 – Listagem de técnicas e precursores para fabricação do catalisador óxido de estrôncio.	145

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O cenário energético nacional atualmente traz preocupações ao crescimento econômico brasileiro. A alta significativa do preço da nossa principal fonte de energia – o petróleo, aos poucos gera instabilidade na economia do Brasil abrindo grandes precedentes para a pesquisa de fontes renováveis de energia.

Nesta corrida por fontes renováveis, o álcool etílico foi o primeiro a substituir parte dos combustíveis derivados de petróleo nos veículos. Sua implantação em larga escala se deu particularmente no Brasil em 1975, com o programa Pró-álcool. Este programa resultou em cerca de 10 milhões de automóveis a gasolina a menos rodando no Brasil, diminuindo a dependência do país ao petróleo importado e primordialmente reduzindo a emissão de poluentes à atmosfera. A escolha da matéria-prima, a cana-de-açúcar, foi também estratégica, tendo em vista os baixos preços do açúcar na época. Mesmo que em 1985 este programa tenha estagnado devido à grande baixa no preço do petróleo, atualmente há grandes perspectivas de elevação do consumo do álcool.

Outro combustível de fonte renovável que vem ganhando destaque é o biodiesel. Durante uma exposição mundial em Paris, em 1900, logo após o descobrimento do petróleo, um motor a diesel foi apresentado funcionando exclusivamente com óleo de amendoim. Observou-se neste que o consumo do óleo vegetal resultou em um aproveitamento do calor literalmente idêntico ao do petróleo. Historicamente, o uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos

quanto técnicos. Àquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foram considerados importantes. Porém hoje, devido à nova perspectiva de preocupação com o meio ambiente e ainda visto as oscilações frequentes do preço dos combustíveis fósseis, os combustíveis renováveis destacam-se, sendo foco de inúmeras pesquisas.

1.1. OBJETIVO

O presente trabalho objetiva a análise da aplicação de uma membrana cerâmica de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no processo de síntese do biodiesel. Para tanto propôs-se:

- Análises de permeabilidade e seletividade para as misturas binárias dos reagentes e produtos presentes na síntese do biodiesel, tendo como objetivo específico identificar possíveis interações entre o material da membrana e os constituintes das misturas, e identificar a influência do tipo de mistura formado com o processo de microfiltração adotado.
- Análises de permeabilidade e seletividade para as misturas quaternárias dos reagentes e produtos presentes na síntese do biodiesel, tendo como objetivo específico identificar que condições propiciam uma melhor permeabilidade e seletividade ao glicerol. Com a separação deste produto que é gerado em grandes quantidades no processo de síntese do biodiesel, pode-se eliminar a etapa de decantação utilizada após a síntese. Economizando em tempo e no uso de grandes tanques de decantação.
- Análises de permeabilidade, seletividade e conversão de triglicerídeos em um processo de síntese de biodiesel via catálise heterogênea, tendo como objetivo específico identificar se as condições determinadas anteriormente, as quais refletem um sistema de catálise homogênea, também se aplicam ao processo de catálise heterogênea com reação e separação concomitante do glicerol produzido.

1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Mediante a exposição do objetivo deste trabalho, será apresentada no tópico seguinte, uma base teórica de parte do material discutido nos resultados, seguindo da metodologia aplicada para desenvolvimento do mesmo e suas discussões, e uma conclusão geral do trabalho.

Na revisão bibliográfica, capítulo 2, encontra-se descrito o papel da matéria-prima na síntese do biodiesel, bem como a importância de sua caracterização. Descreve-se também a dualidade competitiva entre as rotas etílicas e metílicas e um breve relato sobre disposições do principal subproduto na produção do biodiesel, o glicerol. Um relato sobre o crescimento da produção de biodiesel no Brasil e uma comparação entre as possíveis rotas químicas deste processo, com ênfase nos catalisadores heterogêneos e suas técnicas de preparo são realizados sucintamente. Finalizando o capítulo, relatou-se sobre os métodos de avaliação nos processos de permeação por membranas, citando alguns problemas relacionados ao processo e algumas aplicações na separação dos componentes da síntese e biodiesel.

No capítulo 3 serão destacados os materiais e métodos utilizados neste trabalho, bem como uma descrição do aparato experimental utilizado. Inicialmente fez-se um relato sobre os reagentes que serão utilizados neste trabalho, especificando a pureza e em alguns casos descrevendo como o mesmo foi caracterizado e purificado. Procedeu-se então com a descrição da configuração experimental, a partir dos equipamentos projetados e/ou adquiridos, e da escolha da membrana.

O capítulo 4 descreve e discute os resultados apresentados nas análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias e quaternárias contendo os possíveis reagentes e produtos da rota etílica de síntese do biodiesel, determinando faixas ótimas de operação que garantem uma ótima separação do glicerol e um bom fluxo permeado. Com estas faixas, finalizou-se o trabalho, propondo a análise destas faixas num sistema com catálise heterogênea, configurado com um leito fixo catalítico envolto em uma membrana permseletiva.

O capítulo 5 apresenta as conclusões gerais definindo a viabilidade do uso de membranas para separação de glicerol no processo de síntese do biodiesel.

Finalizando, cita-se uma relação de todo o material de bibliográfico utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A escolha da matéria-prima para produção do biodiesel depende de fatores econômicos e geográficos. Neste contexto, dentre as matérias-primas usualmente utilizadas para este fim, pode-se citar os óleos vegetais (ex.: óleos de soja, canola, palma, caroço de algodão, girassol, pinhão-manso, coco), gorduras de origem animal (usualmente sebo) e óleo de descarte como os provenientes das frituras. Um grande ponto de exclusão ao uso de determinada matéria-prima está na disponibilidade do óleo para consumo humano. Existe uma forte vertente das pesquisas de síntese do biodiesel a partir de óleos reutilizáveis ou de óleos sem fins de consumo humano. Neste contexto, estudou-se o comportamento do óleo de pinhão manso que apresenta grande diversidade no seu plantio, alta produtividade por hectare (4080 kg/ha.ano) e não tem perfil para consumo humano.

2.1. ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Dentre as oleaginosas mais promissoras no país para a produção de biodiesel destaca-se o pinhão manso (*Jatropha curcas*), pois é de fácil cultivo e suas sementes possuem elevado teor de óleo (FREIRE et al., 2007). Em comparações feitas entre o óleo extraído do pinhão manso e o

diesel, indicaram que para gerar a mesma potência, o consumo de óleo de pinhão manso é 16,1% maior, o ruído mais suave e a emissão de fumaça semelhante (PINHÃO MANSO, 2010).

Assim como a mamona, o pinhão manso é uma espécie nativa do Brasil, pertencente à família das euforbiáceas. Apresenta uma alta resistência a estiagens, facilidade no desenvolvimento do plantio independente da fertilidade do solo, e baixa suscetibilidade a pragas e doenças (SEVERINO et. al, 2006).

Na Tabela 2.1 encontram-se as composições de ácidos graxos do óleo de pinhão manso (BICUDO et al., 2007) e do óleo de milho (BEADLE et al., 1965).

TABELA 2.1 – Composição percentual de alguns ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso e no óleo de milho.

Ácido Graxo		Oleaginosa	
		Pinhão manso	Milho
C 16:0	Palmítico	13,3 %	11,5 %
C 16:1	Palmitoléico	0,8 %	-
C 18:0	Estearico	6,4 %	2,2 %
C 18:1	Oléico	41,2 %	26,6 %
C 18:2	Linoléico	36,5 %	58,7 %
C 18:3	Linolênico	0,3 %	0,8 %

Observa-se pela Tabela 2.1 que as composições de ácidos graxos do óleo de pinhão manso e do óleo de milho são semelhantes, apresentando uma diferença básica na composição específica dos ácidos oléicos e linoléicos, porém pelas características dos dois ácidos (tamanho, massa molar) o comportamento destes é deve ser análogo no processo estudado. Os ácidos palmítico, estearico, oléico e linolênico representam 97,4% da composição do óleo de pinhão manso e 99,0% da composição do óleo de milho.

Apesar de composições similares, estes dois óleos apresentam uma grande diferença do ponto de vista de consumo. Dentre eles, o pinhão manso apresenta toxicidade para consumo humano que é atribuída à presença de curcina, ésteres diterpenos (ésteres de forbol) e, mais recentemente, foi identificada uma proteína com potencial alergênico semelhante à albumina 2S da mamona (MACIEL et al., 2009; MARTINEZ-HERRERA et al., 2006).

Esta toxicidade é proveniente dos grãos da semente de pinhão manso, e apesar da mesma ficar alojada na torta da semente após a extração do óleo, mesmo que em baixas concentrações estes agentes tóxicos impedem o uso deste óleo para consumo humano, sendo somente de interesse como matéria-prima para produção do biodiesel.

Do ponto de vista de uso dos óleos brutos em um processo de permeação por membranas, a presença de fosfatídeos provoca incrustações muitas vezes irreversíveis na parede da membrana, causando redução do fluxo permeado ao longo dos experimentos. Estes fosfatídeos são lipídios que contêm um ou mais grupos fosfatos, particularmente aqueles derivados tanto do glicerol (fosfoglicerídeos) quanto das esfingosinas (esfingolipídeos). Eles estão presentes nas gemas de ovos, na medula óssea e em sementes de vegetais.

Os fosfatídeos ou fosfolipídios (gomas) possuem propriedades anfifílicas, ou seja, apresentam em sua estrutura molecular uma parte polar e outra apolar, tendo então a propriedade de acumular-se em interfaces de dois líquidos miscíveis ou na superfície de um líquido, logo são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa. Esse processo, denominado degomagem, gera resíduos que correspondem a gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. Infelizmente o resíduo da degomagem do óleo de pinhão manso ainda não pode ser utilizado para estes fins, tendo propriedades tóxicas ao consumo humano, como discutido anteriormente.

2.1.1. Tratamento da Matéria-Prima

A degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos brutos, antecedendo as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus

sais, ácidos graxos oxidados, olímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como cálcio, silicatos e fosfatos livres.

Os tipos de degomagem utilizados atualmente compreendem uma degomagem normal, quando não há necessidade de correção de pH ou remoção de ácidos livres presentes no óleo, ou caso contrário, utiliza-se uma degomagem especial, que compreende um condicionamento ácido do óleo com posterior neutralização dos mesmo.

Atualmente, existem também estudos relacionados à aplicação de membranas no processo de degomagem dos óleos vegetais. Segundo Souza et al. (2008), a partir de uma membrana cerâmica de alumina com diâmetro de poro de $0,5 \mu\text{m}$ e área de permeação de $0,2 \text{ m}^2$, obteve-se uma retenção entre 64,7 e 93,5% dos fosfolipídios, a um fluxo de 120 kg/h.m^2 .

2.2. ETANOL VS. METANOL

Tão importante quanto o tratamento do óleo para o processo de síntese do biodiesel é a escolha de um reagente alcoólico adequado.

Para atingir-se rendimentos satisfatórios na síntese de biodiesel, deve-se utilizar no processo somente alcoóis primários, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e etc. Dentre os alcoóis utilizados na transesterificação, o metanol é o mais empregado na indústria, devido seu menor custo praticado hoje no comércio mundial e por sua cadeia curta que facilita a cinética de reação. No entanto, o etanol vem sendo fonte frequente nos estudos da síntese do biodiesel, em âmbito nacional. Isto se deve principalmente à grande disponibilidade do etanol no Brasil e aos incentivos do governo à pesquisa de biocombustíveis. Diferentemente do metanol que é produto importado pelo Brasil para atender a demanda interna, o etanol é um produto nacional, sendo hoje o Brasil líder em tecnologia de produção do etanol.

Apesar da reação de transesterificação se processar mais rapidamente (sobre as mesmas condições) utilizando o metanol, segundo Knothe et. al (2006), o biodiesel produzido a partir do etanol apresenta qualidade superior no desempenho energético em motores a diesel. Além disto, o etanol provém de fonte renovável e é atóxico, diferentemente do metanol que tem alta toxicidade

e só pode ser obtido por duas rotas inconvenientes: pela reação de gás de síntese (oriundo de combustíveis fósseis) ou pela destilação da madeira, a qual para o cenário de conservação ambiental atual é desaconselhável.

O uso destes alcoóis na síntese do biodiesel é sempre feito com excesso estequiométrico do mesmo, visando maior produtividade para o processo. Na síntese de biodiesel via rota etílica é comum o uso de razões molares óleo:etanol entre 1:6 e 1:12 as quais apresentam resultados satisfatórios. Encinar et al. estudaram a etanolise de óleo de *Cynara* variando as razões molares de óleo/etanol entre 1:3 a 1:15. As melhores taxas de conversão foram em razões molares ente 1:9 e 1:12. Sendo observado que em razões molares inferiores a 1:6 as reações foram incompletas e com baixos rendimentos. Com razão molar igual a 1:15 houve inconvenientes na etapa de separação do glicerol.

2.3. O BIODIESEL

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que consegue substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos ou estacionários.

Sua produção vem aumentando significativamente nos últimos anos, como mostra a Figura 2.1 elaborada com base nos dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010).

Observa-se um aumento consideravelmente alto ao longo dos anos. Isto reflete a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que torna obrigatório a incorporação de 2% de biodiesel (B2) ao diesel de petróleo, e posteriormente, a partir de 2013 o percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo país vai aumentar para 5% (B5), com um mercado firme de 2,4 bilhões de litros/ano. A decisão foi tomada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a resolução foi publicada no Diário Oficial da União dia 14/03/2008.

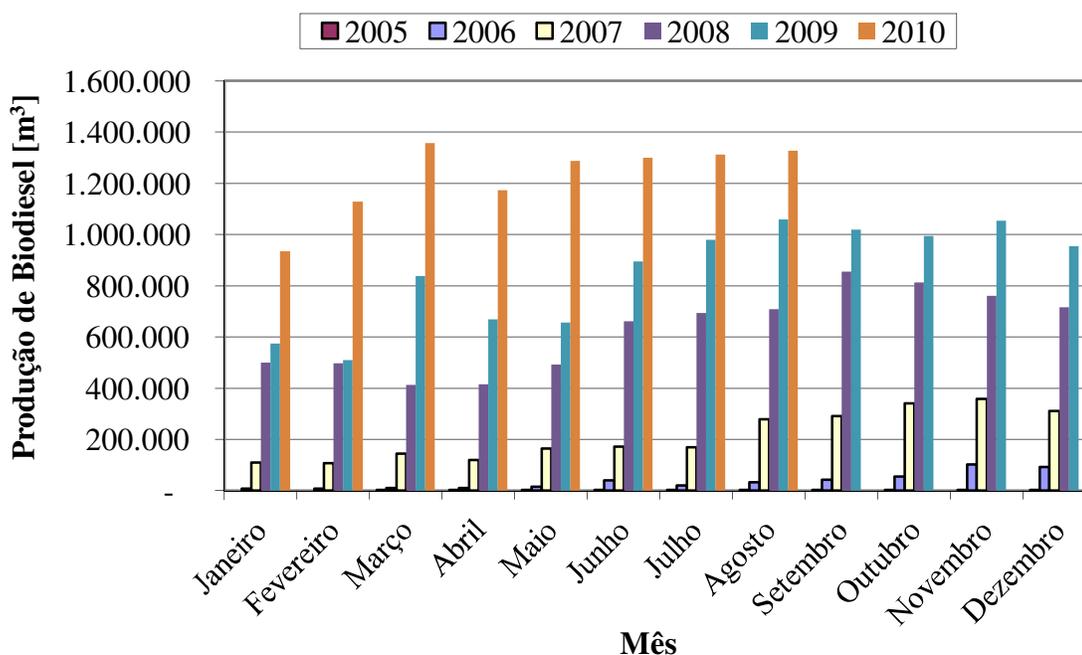


FIGURA 2.1 – Produção do biodiesel B100 2005–2010 em m³.

Segundo Yamane et al. (2001), a queima de biodiesel reduz significativamente a emissão de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e diversos outros compostos orgânicos poluentes à atmosfera terrestre. O benefício ambiental de utilizar o biodiesel é proporcional ao nível de mistura com o diesel comum. A queima do biodiesel (B100) pode reduzir em aproximadamente 78,45% as emissões de CO₂ e reduzir 15,66% em uma mistura com 20% de biodiesel adicionado ao diesel comum (B20) (Sheehan et al, 1998). Tais consequências são vantajosas do ponto de vista ambiental e econômico, mas ainda assim há relutância em sua aplicação, devido ao custo de síntese de biodiesel ainda não equiparar ao custo para obtenção dos combustíveis derivados de petróleo.

Em um ponto de vista mais abrangente sobre a viabilidade do biodiesel, existem fatores importantes que poderiam comprometer sua comercialização, mas hoje são pontos claramente positivos. Em primeiro lugar a aceitabilidade aos consumidores. A *Volvo Group Global* é um exemplo, que em 30/03/2008 liberou a utilização de uma mistura de 30% (B30) de biodiesel nos caminhões da linha “F” (FH e FM) e nos ônibus B12R e B12M (Volvo Group Global, 2008). Segundo a *Blinda Biodiesel*, a *Volvo Construction Equipment* já possui hoje caminhões

utilizando B100, combustível este proveniente de uma fábrica montada pela Blinda Biodiesel com capacidade de mais de 100 mil litros/dia.

Outro fator relacionado à viabilidade comercial do biodiesel seria a destinação ou uso devido dos produtos secundários da síntese do biodiesel. Destes, o principal inconveniente é o glicerol, gerado em grandes volumes. Porém, existem hoje diversas finalidades para o mesmo. John Elkann, vice-presidente da Fiat Italiana, citou: “o que é resíduo de custo baixo para uns, pode ser matéria-prima de grande valor econômico para outros”. E neste contexto, instalou recentemente uma planta de produção do biodiesel com capacidade de quase 1 milhão de litros/dia de biodiesel, para utilizar-se unicamente do glicerol que é forte matéria-prima na produção de polipropileno (material utilizado hoje para construção do interior de carros). Segundo John, a rota química do biodiesel é a mais econômica para produção do glicerol.

Em vista a obrigatoriedade da incorporação de mais 3% de biodiesel no diesel do petróleo e também visto ao preço do petróleo que alterna vigorosamente seu custo, tem-se hoje um cenário mundial favorável ao investimento em novas tecnologias para produção deste combustível renovável.

2.4. GLICERINA - SUBPRODUTO DO BIODIESEL

As perspectivas do glicerol (também conhecido como glicerina), em relação a sua crescente disponibilidade na síntese do biodiesel, são associadas à aplicação deste subproduto em produtos com interesse econômico. A aplicação destes elevados excedentes de glicerina, derivados da síntese do biodiesel, resulta em grandes reduções no preço do biodiesel.

Apesar de existirem diversas aplicações para esta glicerina produzida, ainda buscam-se novas aplicações de grandes volumes para glicerina no mundo. Os processos hoje utilizados para a produção de glicerol são de baixa complexidade tecnológica, basicamente são desenvolvidos por via química ou fermentativa (microbiana).

A produção por síntese microbiana predominou até que a síntese química, de subproduto do propileno, avançou em 1950. Atualmente, com o declínio na produção de polipropileno

(devido sua substituição por poliestireno), as fermentações voltaram a ocupar espaço no mercado. O mercado de volumes e preços oscilou muito na última década, entre 1995-2003, os preços oscilaram entre US\$ 1.08/ lb e US\$ 0.60/ lb, com tendência, nos últimos anos, para US\$ 1.00/ lb. As principais aplicações do glicerol atualmente são:

- Síntese de resinas, ésteres 18%
- Aplicações farmacêuticas 7%
- Uso em cosméticos 40%
- Uso alimentício 24%
- Outros 11%

A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal e higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano (BiodieselBR, 2010). Depois de fortes oscilações na década de 90, desde 2000 o mercado para glicerina voltou a crescer associado à explosão comercial do biodiesel.

No Brasil, a Lei (11.094/2005) mandatória em vigor, relacionada ao aumento da incorporação de biodiesel, garante para o país, glicerina produzida suficiente para cobrir grande parte da demanda atual.

Os constituintes da síntese do biodiesel apresentam diferentes perfis de composição no processo, dependentes de diversos fatores, sendo a maioria deles associados à rota química empregada.

2.5. ROTA QUÍMICA

O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas na síntese de biodiesel, determinam o caminho que a reação segue.

Na principal rota química aplicada atualmente para síntese do biodiesel, os triacilgliceróis (TAG: comumente chamados triglicerídeos) representam os componentes mais importantes do processo, estes encontram-se basicamente na composição de todos os óleos vegetais e gordura animal. Tais TAG são quimicamente classificados como ésteres de ácidos graxos com glicerol. Para produção do biodiesel, estes TAG são submetidos a uma reação química chamada transesterificação. Nesta reação, os TAG reagem com um álcool em presença de um catalisador para originar alquil ésteres correspondentes dos ácidos graxos. A Figura 2.2 apresenta a reação de transesterificação.

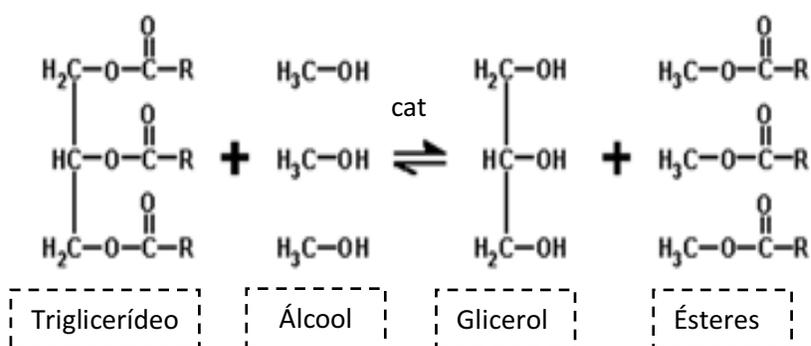


FIGURA 2.2 – Reação de transesterificação.

Outra rota química para obtenção do biodiesel é a reação de esterificação. Nesta, o ácido graxo já livre reage com o álcool formando o éster monoalquilado deste ácido graxo e água. A reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster), não tendo grande aplicabilidade desta rota para fins produtivos. A mesma é comumente utilizada como pré-tratamento do óleo vegetal para reações de transesterificação.

A transesterificação ocorre geralmente por catalise ácida, básica ou enzimática, e ainda pode ser homogênea ou heterogênea.

2.5.1. Catálise Homogênea

Nas catálises homogêneas, os catalisadores alcalinos proporcionam maior velocidade de processamento, ocorrendo, aproximadamente, 4000 vezes mais rápido do que a ácida (FORMO, 1954), e é a mais empregada comercialmente. O grande inconveniente da catálise básica é que os TAG e o álcool devem ser anidros, pois a presença de água gera ocasionalmente ácidos graxos livres e catalisa a reação de saponificação, formando sabões (WRIGHT et al., 1944). O catalisador agora em presença do sabão será consumido reduzindo sua eficiência e aumentando a viscosidade, formando assim géis e conseqüentemente dificultando a separação do glicerol.

Procurando evitar os inconvenientes citados é que se têm a catálise ácida como mais indicada do ponto de vista laboratorial (FREEDMAN et al., 1986), principalmente quando há na matéria-prima alto teor de água e/ou ácidos graxos livres. Os problemas de sua utilização estão relacionados às altas temperaturas e altas razões molares de álcool necessárias para se atingir boas conversões dos TAG.

Diferentemente da catálise básica, na catálise enzimática a presença dos ácidos graxos livres na matéria-prima é favorável ao processo, pois estes podem ser convertidos facilmente em ésteres. Kaieda et al. (2001) citaram que na cinética de transesterificação de triglicerídeos com metanol catalisada pela enzima lipase de *Rhizopus oryzae*, inicialmente os triglicerídeos são hidrolisados pela lipase em glicerídeos parciais e ácidos graxos livres, e depois ambos são sintetizados a ésteres metílicos.

As técnicas convencionais de síntese do biodiesel baseiam-se na solubilidade do catalisador no meio. Comumente na indústria, utiliza-se hidróxido de potássio ou sódio. Contudo, a remoção destes catalisadores do meio é tecnicamente difícil e acarreta custo extra ao produto final.

2.5.2. Catálise Heterogênea

Dentre as vantagens para esta rota química pode-se citar a possibilidade de se usar óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres na transesterificação, a redução significativa nos

custos de purificação do biodiesel (SUPPES et al., 2004), a corrosão propiciado nos processos homogêneos é evitada e o processo de purificação do glicerol torna-se mais fácil.

Na literatura, encontram-se vários catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos que resultam em boa produtividade de biodiesel, porém a maioria destes apresenta inconvenientes a caráter de desenvolvimento laboratorial e/ou industrial. Pode-se citar o LiNO_3 suportado em MgO ou o KNO_3 suportado em CaO , os quais apresentam boa conversão dos triglicerídeos, porém são lixiviados contaminando o biodiesel, necessitando novo processo para purificação do mesmo (MACLEOD et al., 2007). O KI suportado em Al_2O_3 também resulta em uma boa conversão, porém possui o uso limitado a sua rápida desativação (XIE and LI, 2006).

Vários autores, dentre eles pode-se citar Albuquerque et al. (2007) e Liu et al. (2007) utilizaram-se do CaO como catalisador, atingindo altas conversões (>95%) e grande estabilidade na síntese do biodiesel, porém considerando o uso de membranas adotado neste trabalho não é recomendado devido o catalisador ser utilizado na forma de pó, dificultando sua separação.

Suppes et al. (2004) estudaram diversos catalisadores heterogêneos “*pelletizados*” na alcoólise do óleo de soja com metanol, dentre estes se sobressaíram a zeólita faujasita NaX e a Titanosilicato estrutura-10 (ETS-10), apresentando a 60°C em 24h de reação, 84,2 e 80,7% de conversão respectivamente, mesmo a matéria-prima contendo aproximadamente 2,6% de ácidos graxos livres.

Gotch et al. (2008) estudaram o SrO como catalisador em pó no processo de síntese do biodiesel, sendo o mesmo obtido por calcinação do SrCO_2 a 1200°C por 5 horas. Pela distribuição do catalisador na mistura (pó) a recuperação deste catalisador foi difícil, sendo identificada uma perda de 38% no rendimento da reação após reuso do mesmo.

2.5.2.1. Técnicas de preparação de catalisador heterogêneo

Os catalisadores heterogêneos são comumente utilizados como pós, estes permitem uma superfície de contato melhor com os reagentes garantindo melhores conversões que os catalisadores em forma de *pellets*. Porém, a recuperação do catalisador em forma de pó ou a purificação do produto obtido inviabiliza comercialmente o uso desta forma de apresentação de catalisadores heterogêneos. Sendo assim, procurando evitar estes inconvenientes que existem

pesquisas voltadas a diferentes técnicas de fabricação dos catalisadores heterogêneos sob a forma de *pellets*.

Existem diversas técnicas para preparo de catalisadores heterogêneos em *pellets*, algumas se baseiam em prensas, onde o catalisador em pó sofre uma alta pressurização, sendo usado na forma condensada. Outras partem unicamente do processo de calcinação de um precursor, como no trabalho de Gotch et al. (2008) citado anteriormente, porém para uso como *pellet* este deve ser prensado ou impregnado em algum suporte. Existem também técnicas de troca iônica, co-precipitação, sol-gel e etc, mas na maioria dos casos, as técnicas mais utilizadas são as de impregnação.

As técnicas de impregnação podem ser classificadas de acordo com a quantidade de solução empregada, como impregnação a seco e úmida.

A impregnação a seco é quando o volume de solução não excede o volume dos poros do suporte, neste caso a solução contendo o precursor (ou catalisador propriamente dito) é pulverizada uniformemente na superfície do suporte.

A impregnação úmida é utilizada quando deseja-se intensificar a interação precursor-suporte (PINNA, 1998), nesta o volume de solução é bastante excedente. Procedese com a técnica deixando o suporte em contato com a solução com um tempo pré-determinado, e fixando posteriormente o catalisador por evaporação do solvente da mistura.

2.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido usados em uma grande diversidade de setores, desde a área médica e biotecnológica até a indústria química. Aplicações como a quebra de azeótropos, fracionamentos de misturas gasosas, concentração de sucos, tratamento de águas residuais e até mesmo substituição da funcionalidade do rim humano, são alguns exemplos de PSM. Estes hoje compõem uma vasta gama de processos comerciais devido às vantagens apresentadas por esta tecnologia.

Dentre as principais vantagens pode-se citar a economia de energia dos PSM, pois promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Esta vantagem energética dos PSM foi a alavanca para o crescimento desta tecnologia a partir dos anos 70, período que ocorreu a maior crise energética no Brasil (HABERT et al., 2006).

A seletividade também é uma grande vantagem dos PSM, em alguns processos industriais apresenta-se como a única alternativa de separação, mas dentre as vantagens apresentadas, a de maior destaque é a simplicidade de operação e escalonamento dos PSM. Diferentemente dos processos convencionais, os PSM são constituídos de módulos onde o fluxo permeado determinado para um sistema laboratorial é proporcional ao observado em uma planta industrial, sendo necessário somente um aumento da área da membrana ou aumento da capacidade do módulo para gerar num mesmo fluxo, mais volume de produtos permeados.

O mercado de separação por membranas é dominado pelo processo de diálise, com uma aplicação anual de mais de 1,8 bilhões de dólares registrada em 2000. Este vem sendo seguido de perto pelos processos que envolvem microfiltração que fundamentalmente aplicam-se a purificações de água e ar (HABERT et al., 2006).

2.6.1. Transporte Através da Membrana

Para garantir um bom fluxo através da membrana, devem-se admitir algumas condições que minimizem os problemas associados à permeação através da membrana. Dentre elas cita-se a velocidade tangencial como um importante fator nos PSM. Segundo Noble e Stern (2003), esta velocidade deve ser muito maior que o fluxo permeado para reduzir a formação de uma camada de polarização na parede da membrana (a ser discutido no tópico 2.6.4).

Outro fator que define o escoamento através de membrana é o gradiente de potencial químico e/ou elétrico. Este gradiente de potencial químico representa uma diferença de potencial (ddp), normalmente caracterizada como um gradiente de concentração (ou pressão parcial) ou uma diferença de pressão entre os dois lados da membrana. Na maioria dos casos este processo ocorre com a contribuição destes dois tipos de ddp, sendo o mecanismo de transporte definido pela morfologia da membrana.

2.6.2. Morfologia

Em função da aplicação a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias: simétricas ou assimétricas e dependendo das características da mistura usada no processo podem-se selecionar membranas porosas, densas ou mistas.

Os processos de catálise heterogênea apresentam desempenho maior em reatores com presença de membrana. Grande parte da literatura publicada em reatores de membrana envolve sistemas biológicos, devido às técnicas de imobilização de enzimas estarem altamente desenvolvidas e também porque membranas são o ambiente natural para muitas enzimas.

Nos processos de catálise heterogênea, a função da membrana está associada não só à separação dos produtos, mas também a suportar o catalisador. Num contexto geral, a permeabilidade da membrana e a taxa de reação do meio controlam o desempenho do reator. Esta permeabilidade é uma característica dada à membrana de acordo com sua configuração, ou seja, de acordo com a disposição dos diferentes tipos de camadas que compõe a membrana.

2.6.2.1 – Membranas Porosas

Classificam-se em três tipos dependendo do diâmetro de seus poros (d_p): as macroporosas ($d_p > 50$ nm), as mesoporosas ($50 > d_p > 2$ nm) e as microporosas ($d_p < 2$ nm) (DIXON, 2003). As macroporosas são usadas como suporte às membranas compostas, não proporcionam separação, podendo citar a α -alumina como exemplo. As membranas mesoporosas, como o vidro poroso do tipo vycor, tem baixa seletividade mas alta permeabilidade. Já as membranas microporosas por terem tamanho de poros muito pequenos, garantem alto potencial de peneiramento molecular com elevados fatores de separação. As zeolitas e sílica porosa são alguns exemplos comuns utilizados na literatura (DIXON, 2003), estas são estáveis a altas temperaturas e resistentes a ataques químicos.

Mesmo com boas permeabilidades e fatores de separação elevados, este tipo de membrana não é seletiva a uma espécie do processo, ou seja, normalmente todas as espécies têm pré-disposição a permear a membrana.

Quando se busca total permselectividade a uma espécie, é comum utilizar-se as membranas de metal denso.

2.6.2.2 – Membranas de Metal Denso

Apesar da alta permeabilidade proporcionada pelas membranas porosas, este tipo de membrana não fornece uma boa seletividade ao produto que se deseja remover da reação, sendo então removidos indesejavelmente outros produtos da reação. Para fornecer esta seletividade, utilizam-se as membranas de metal denso, que como mencionado na literatura (ASSABUMRUNGRAT et al., 2002) propiciam seletividade a espécies específicas. Em um mecanismo que envolve três etapas (SHU et al., 1991): 1 – Uma quimissorção dissociativa reversível na superfície da membrana; 2 – Uma dissolução reversível da superfície atômica da espécie nas camadas do metal; e 3 – Uma difusão da espécie na membrana. Dentre estas etapas, a difusão é a etapa limitante do processo.

Apesar da seletividade, as membranas densas têm a grande desvantagem de terem alto custo e baixa permeabilidade, tornando-a um inconveniente ao orçamento do projeto e abrindo precedente ao estudo de novos tipos de membranas, como as membranas compostas.

2.6.2.3 – Membranas Compostas

As membranas compostas combinam a alta seletividade das membranas densas, e a alta permeabilidade do suporte poroso.

Nesta configuração é comum o uso de duas camadas porosas, uma macroporosa proporcionando suporte e permeabilidade e outra microporosa responsável pelo peneiramento molecular. No final da membrana composta é disposta uma fina camada de metal denso, a qual garantirá à membrana seletividade ao componente específico que se queira permear. A membrana composta mais fina sintetizada até hoje foi de 11,7 μm , utilizando substrato de aço inoxidável poroso disponível comercialmente (MA et al., 2004).

As membranas mais comumente usadas são as assimétricas caracterizadas por possuírem uma subcamada irregular apresentando uma porosidade crescente em direção oposta à parede da membrana. Estas subcamadas favorecem um elevado fluxo permeado (comparadas às membranas densas) por apresentarem estruturas esponjosas e/ou cavidades, as quais lhe conferem elevada resistência mecânica. A Figura 2.3a apresenta a estrutura de uma membrana assimétrica poli(fluoreto de vinilideno) com características hidrofóbicas.

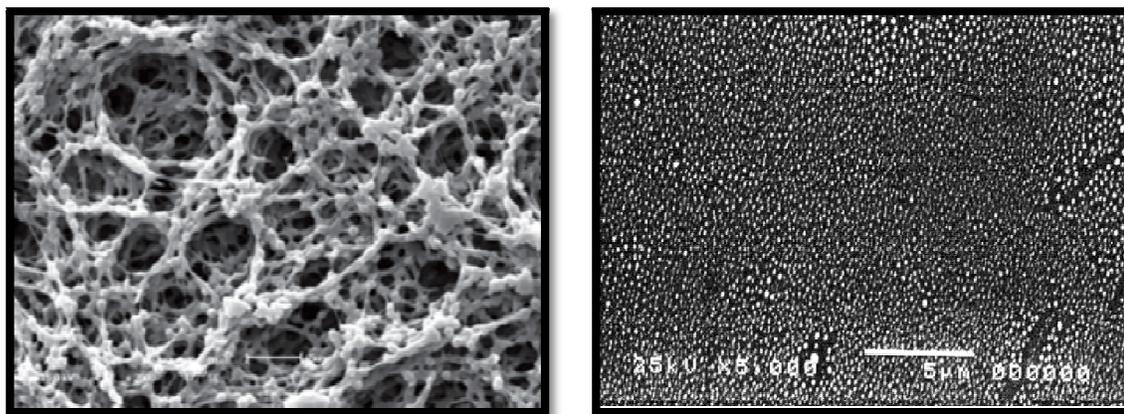


FIGURA 2.3 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) membrana assimétrica porosa de poli(fluoreto de vinilideno) 2000x, fonte: Thuürmer et al. (2010); (b) membrana simétrica densa de paládio 5000x, fonte: Tejos et al. (2002).

As membranas densas são usadas normalmente em processos de transporte facilitado, onde uma das espécies dissocia-se na parede da membrana sendo reconstituída do outro lado da membrana, um exemplo muito comum desta membrana é a de paládio, a qual é permseletiva ao hidrogênio (FIGURA 2.3b).

2.6.3. Medidas de seletividade em Processos de Separação com Membranas

Independente do tipo de membrana utilizada no processo de separação seus parâmetros de desempenho são associados às propriedades de transporte da membrana (permeabilidade da mesma) e à sua capacidade seletiva.

A capacidade seletiva ou seletividade da membrana pode ser definida de diferentes formas dependendo do tipo de processo analisado.

Em processos que utilizam membranas densas é comum utilizar-se como fator de desempenho do processo o fator de seletividade (α) ou o fator de enriquecimento (β).

O fator de enriquecimento é definido como a razão entre as concentrações da espécie mais permeável no permeado e na alimentação, este é muito aplicado pra análise de desempenho dos processos de pervaporação. O fator de seletividade é empregado em misturas binárias e é definido como a razão entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na alimentação, este é comumente usado para avaliar o desempenho dos processos que envolvem permeação gasosa.

Para processos cujo gradiente de potencial químico que define o fenômeno de transporte é a diferença de pressão entre cada lado da membrana, a seletividade da membrana a uma dada espécie é medida pelo coeficiente de rejeição (R), este relaciona a concentração da espécie na alimentação (C_0) com sua concentração no permeado (C_p), este coeficiente pode ser calculado pela equação 2.1.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Quando $R = 0$, as concentrações entre o permeado e a alimentação são iguais, ou seja, a membrana não apresenta seletividade à espécie analisada, para um $R = 1$, significa que a membrana foi capaz de rejeitar completamente a espécie analisada.

2.6.4. Problemas Associados aos Processos de Separação por Membranas

Nos processos de permeação por membranas, é comum observar-se quedas do fluxo de permeado com o tempo, o que pode indicar a ocorrência de alguns fenômenos.

Os principais fenômenos ocorrentes nestes processos são a polarização de concentração (na maioria das vezes reversível) e o entupimento total ou parcial da membrana, também conhecido como incrustação (fouling).

Segundo, Cheryan (1986), em muitos casos os efeitos da queda de fluxo referente à incrustação da membrana são confundidos com o fenômeno da queda de fluxo associado às mudanças nas propriedades da solução de alimentação, com a camada de polarização ou com a compactação da membrana. Desta forma deve-se ter cuidado e tentar diferenciar estes fenômenos a partir de sua dependência com o tempo de processo.

A camada de polarização é dependente das condições do sistema, tais como pressão, temperatura, velocidade de escoamento e etc., mas não apresenta significância com a variável tempo, enquanto que a incrustação apesar de apresentar dependência às condições do sistema, também depende do tempo de escoamento num processo de permeação.

No fenômeno de incrustação, a deposição das partículas nos poros da membrana pode ser consequência de diferentes fatores, tais como sua geometria ou interação da espécie com as paredes da membrana. Como resultado destes fatores, o fluxo permeado é reduzido, enquanto que a rejeição de partículas pode se manter constante ou aumentar, dependendo da interação dos mesmos com o material da membrana e do tamanho de partícula das espécies presentes no retentato.

Segundo Ho (1992), a incrustação na maioria dos casos tem características reversíveis, podendo ser revertido com uma limpeza apropriada da membrana, mas em casos extremos a incrustação deixa inapta a membrana, sendo necessária a substituição da mesma.

A formação de uma camada de polarização da concentração na parede da membrana é um fenômeno presente em todos os processos de permeação com membranas. A espécie com maior coeficiente de rejeição à membrana forma uma camada concentrada na parede da membrana, a qual exerce forte influência no processo de permeação dependendo das condições de escoamento no retentato e diferença de potencial aplicada na parede da membrana. Esta camada concentrada provoca um fluxo difusivo contrário à permeação, devido à concentração da espécie na parede da membrana ser maior que sua concentração no centro do retentato. Além disso, este fenômeno também promove um aumento da resistência hidrodinâmica da camada formada sobre a membrana e um aumento da pressão osmótica diminuindo a força motriz que

promove a separação. Para minimizar este fenômeno gerado pela camada polarizada é imprescindível que a velocidade de escoamento tangencial no retentato seja suficientemente alta para minimizar o acúmulo das espécies e que a diferença de potencial seja suficientemente grande para garantir a rápida permeação das espécies que chegam à parede da membrana. Segundo Habert et al. (2006), a camada de polarização leva à redução do fluxo permeado até atingir-se um equilíbrio, após isto, o fluxo não apresenta acréscimo com o aumento de pressão, e neste ponto é chamado de fluxo limitante.

2.6.5. Aplicação de Membranas no Processo de Produção de Biodiesel

Independentemente da via catalítica utilizada na síntese do biodiesel, do ponto de vista de viabilidade de produção, um dos maiores inconvenientes, como já citado, é ainda a presença de subprodutos. No processo de transesterificação (FIGURA 2.2), a presença do glicerol, principal subproduto, reduz a conversão do biodiesel devido ao estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico na reação.

Especificamente na área de biocombustíveis, a aplicação de membranas é ainda pouco significativa, e deve ser extensivamente estudada, a fim de se avaliar a possibilidade de rotas de separação mais eficientes.

Gomes et al. (2007) propuseram o uso de uma membrana tubular cerâmica de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com $0,6 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, para remoção do glicerol presente em uma mistura sintética de 90% de biodiesel e 10% de glicerol. Os resultados gerados sobre condições de 1 bar de pressão, temperatura de 60°C e fluxo $48,4 \text{ kg/h.m}^2$ apresentaram somente 0,03% de glicerol presente no biodiesel, mostrando a eficiência do processo de separação. Apesar de que segundo especificações da ANP, este resultado ainda não atende a quantidade máxima permitida de glicerina livre no biodiesel B100, que é de 0,02%. Atualmente, Gomes et al. (2010) desenvolveram novos estudos com a mistura sintética de biodiesel e glicerol, adicionando 5, 10 e 20% de etanol em massa. Os resultados mostram que para uma membrana de $0,2 \mu\text{m}$ o melhor resultado foi com a adição de 5% de etanol, apresentando um fluxo de $63,1 \text{ kg/h.m}^2$, e 99,6% de rejeição ao glicerol.

Dubé et al. (2007) propuseram um reator de membrana para produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de canola com metanol, utilizando catálises homogêneas ácida (H_2SO_4) e básica (NaOH). Sendo os TAG moléculas grandes, estas não conseguem atravessar os poros da membrana. No entanto, o biodiesel devido ao pequeno tamanho, permeia a membrana juntamente com o metanol, o glicerol e o catalisador. A Figura 2.4 apresenta este princípio de separação.

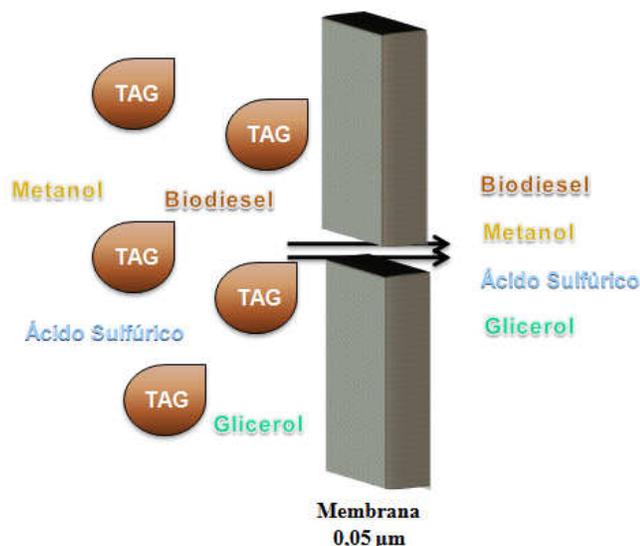


FIGURA 2.4 – Princípios do reator de membrana de Dubé et al. (2007).

Os autores indicam que devido à reversibilidade da reação de síntese do biodiesel, a remoção dos produtos (biodiesel e glicerol) promove a alteração no equilíbrio termodinâmico da reação aumentando a conversão além de evitar as reações indesejáveis. Observaram que a aplicação de alto refluxo de metanol no reator catalítico e a retirada simultânea dos produtos do meio reativo resulta em um acréscimo significativo na conversão dos TAG. Obteve-se 95% de conversão via catálise básica homogênea, com o reator envolto em membrana de carbono com diâmetro de poro de 0,05μm.

Cao et al. (2009), dando continuidade aos trabalhos de Dubé et al. (2007), realizaram experimentos de transesterificação de óleo de canola e metanol utilizando catálise básica (NaOH) e empregando-se membranas tubulares de carbono com diâmetro médio de poro de 0,05, 0,5 e 1,4 μm a temperaturas na faixa de 60 a 70°C. As frações volumétricas de metanol estudadas

em relação ao óleo na alimentação foram de 0,29 a 0,64 a uma diferença de pressão transmembrana de 1,38 bar. Os autores obtiveram a mesma conversão de reação para todos os tamanhos de poros e o biodiesel obtido foi de boa qualidade. No entanto, foi observada neste trabalho a forte influência da fração volumétrica de metanol na alimentação sobre a vazão do permeado, de modo que nenhum permeado foi identificado quando a fração de metanol foi de 0,29. Observou-se também que houve a permeação de glicerol para todos os tamanhos de poro.

Saleh et al. (2010) estudaram a remoção do glicerol livre no biodiesel oriundo da rota metílica utilizando uma membrana de poliacrilonitrila modificada com limite de retenção de 100kDa. Concluíram que no biodiesel não tratado após uma catálise homogênea, a água residual presente até 0,08% em massa de biodiesel, aumenta o tamanho da fase glicerol distribuída, facilitando sua separação. Observaram que 2g de água por litro de biodiesel já tratado apresenta melhor resultado de remoção do glicerol que a proporção utilizada atualmente (10 litros de água por litro de biodiesel já tratado). Saleh et al. (2011) estudaram a separação do glicerol livre no biodiesel utilizando uma membrana cerâmica de ultrafiltração (0,05 μ m). Com estes estudos, obtiveram após 3 horas de permeação na temperatura de 25°C, concentrações de glicerol livre atendendo às especificações impostas nos padrões internacionais (ASTM D6751 e EN14214).

Devido ao aumento de produtividade proporcionado ao processo de transesterificação pelo uso de membranas, e a possibilidade de separação do principal subproduto do processo de síntese do biodiesel, o presente trabalho propõe o estudo da permeação dos constituintes da rota etílica por uma membrana tubular assimétrica cerâmica (TiO₂/Al₂O₃), analisando o comportamento das misturas binárias e quaternárias das espécies presentes na síntese do biodiesel, frente a esta membrana. Posteriormente propõe-se testar as condições de processo desenvolvidas para catálise homogênea, em um sistema com catálise heterogênea, configurado para reação e separação concomitantemente. A metodologia utilizada encontra-se descrita a seguir.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho estudou a permeabilidade e seletividade dos diferentes constituintes da síntese etílica do biodiesel. Para tal, dividiu-se o trabalho em etapas que compreendem tais análises com misturas binárias e quaternárias. Posteriormente propôs-se uma análise do processo com catálise heterogênea e separação por membrana. Os reagentes previamente selecionados apresentam as características descritas a seguir.

3.1. REAGENTES

Para que os resultados experimentais sofram a menor interferência possível da existência de substâncias contaminantes nos reagentes, selecionou-se um dos reagentes (etanol) e um dos produtos (glicerol) para as análises sintéticas, com alta pureza, sendo os demais constituintes tratados e produzidos nos padrões que também minimizem tais interferências.

O etanol utilizado tanto nas análises sintéticas quanto no processo de síntese do biodiesel foi absoluto PA da marca Allkimia, com pureza mínima de 99,5%. O glicerol selecionado também foi PA da marca Vetec, com pureza mínima de 99,5%. Para os demais constituintes procurou-se analisar e proceder com os devidos pré-tratamentos para que os mesmos atendessem

ao padrão de concentração permitido pelo órgão regulamentador (ANP) para o cenário atual de produção do biodiesel.

Como o principal reagente do processo de síntese de biodiesel por transesterificação são os triglicerídeos, presentes em óleos e gorduras, foi dada a este uma atenção especial. O óleo selecionado para este trabalho foi o óleo de pinhão manso, *jatropha curcas*, a sua escolha foi baseada na sua adaptabilidade a diferentes climas e sua resistência às estiagens, sendo hoje no Brasil uma matéria prima com alto foco de estudo, na produção de biodiesel (NAE, 2005). Este óleo foi extraído por prensagem e doado pelo Sr. Ernst Feter, proprietário da Fazenda Paraíso/MG. Foram doadas duas amostras, as quais inicialmente foram tratadas separadamente até identificação e caracterização das mesmas.

Segundo Souza et al. (2008), o óleo bruto, de qualquer natureza, não apresenta condições aceitáveis para uso num processo de separação por membranas, devido à presença de fosfatídeos que prejudicam a funcionalidade da membrana. Sendo assim realizou-se uma degomagem especial para remoção destes fosfatídeos. Esta constitui em remover do óleo bruto os fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais o que reduz a quantidade de álcali durante a subsequente neutralização e diminui as perdas na refinação. Como descrito a seguir, determinou-se o teor de fosfatídeos presente no óleo de pinhão manso, posteriormente realizou-se o tratamento por degomagem especial deste óleo e ao final do tratamento caracterizou-se o óleo, identificando principalmente sua composição de ácidos graxos e seu novo teor de fosfatídeos, para assim coprovar a eficiência de tal tratamento.

3.2. METODOLOGIA DE TRATAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Os triglicerídeos, como principal reagente na síntese do biodiesel, deve ser o foco de interesse no processo, tornando sua análise e caracterização indispensável. O óleo de Pinhão Manso, selecionado para este trabalho, foi devidamente analisado e caracterizado identificando seu teor de fosfatídeos, com amostragem aleatória em três pontos diferenciados das amostras sendo estas então homogeneizadas, os procedimentos de análise e caracterização seguem descritos a seguir.

3.2.1. Análise do Teor de Fosfatídeos do Óleo Bruto.

A partir da amostragem, descrita anteriormente, realizaram-se ensaios em triplicata de cada uma das amostras disponíveis, sendo as Alíquotas 1, 2 e 3 provenientes da Amostra 1 e as Alíquotas 4, 5 e 6 provenientes da Amostra 2. O teor de fosfatídeos foi calculado a partir da determinação de fósforo, realizada segundo norma da "American Oil Chemists' Society" (2004), método Ca 12-55, em diferentes comprimentos de onda. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. Nestas tabelas, os ensaios brancos são referentes aos triglicerídeos isentos de fosfatídeos.

TABELA 3.1 – Resultados das análises do teor de fosfatídeos no $\lambda=650\text{nm}$.

Amostras	$\lambda = 650 \text{ nm}$				Massa da amostra (g)	
	y	x	Teor de fósforo			Fosfatídeos (ppm)
Branco1	-0,00001	0,0040				
Branco2	0,00052	0,0070				
Alíquota 1	0,04192	0,2470	0,1283	128,2955	4027,2267 \pm 10,94	3,2678
Alíquota 2	0,04175	0,2460	0,1276	127,5535		3,2732
Alíquota 3	0,04852	0,2850	0,1469	146,8737		3,3036
Alíquota 4	0,04366	0,2570	0,1403	140,2969	4289,2262 \pm 2,64	3,1120
Alíquota 5	0,05026	0,2950	0,1456	145,5718		3,4524
Alíquota 6	0,04748	0,2790	0,1431	143,0539		3,3190

TABELA 3.2 - Resultados das análises do teor de fosfatídeos no $\lambda=830\text{nm}$.

Amostras	$\lambda = 830 \text{ nm}$				Fosfatídeos (ppm)	Massa da amostra (g)
	y	x	Teor de fósforo			
Branco1	0,00035	0,0110				
Branco2	0,00023	0,0090				
Alíquota 1	0,03857	0,6660	0,1180	118,0390	3791,4689±16,2	3,2678
Alíquota 2	0,03798	0,6560	0,1160	116,0479		3,2732
Alíquota 3	0,04792	0,8250	0,1451	145,0599		3,3036
Alíquota 4	0,04204	0,7250	0,1351	135,0964	4139,5018±2,96	3,1120
Alíquota 5	0,04869	0,8380	0,1410	141,0219		3,4524
Alíquota 6	0,04575	0,7880	0,1378	137,8319		3,3190

3.2.2. Tratamento por Degomagem Especial

Constitui basicamente da remoção dos fosfatídeos (gomas hidratáveis) após ter sido efetuado um condicionamento ácido à amostra de óleo bruto, sendo posteriormente feita uma neutralização final. Estas etapas estão descritas a seguir.

3.2.2.1. Etapa de condicionamento ácido

O primeiro passo é tratar o óleo com ácido para precipitar impurezas, como os fosfatídeos não-hidratáveis e traços de metais. O óleo de pinhão manso foi então aquecido e misturado intensamente com ácido fosfórico, no reator de condicionamento, seguindo então para a degomagem.

3.2.2.2. Etapa de remoção das gomas

O óleo de pinhão manso já condicionado com ácido foi misturado com água e uma pequena quantidade de hidróxido de sódio no misturador. O óleo tratado foi então direcionado a um reator onde as gomas precipitadas foram aglomeradas. A mistura foi suavemente descarregada e seguiu para uma centrífuga onde as gomas foram separadas do óleo. Esta parte do processo também é necessária para remoção de possíveis ácidos graxos livres presentes no óleo bruto, os quais diminuem o rendimento da reação pois não são transformados em biodiesel por transesterificação alcalina (KNOTHE et. al, 2006).

3.2.2.3. Etapa de neutralização

Realizou-se uma correção de pH com ácido sulfúrico para neutralizar o hidróxido de sódio residual. Esta parte do processo de degomagem é importante, pois a curva de pH do meio sofre uma alteração muito brusca, sendo então efetuada a adição do ácido de maneira cadenciada para evitar a geração de um óleo muito ácido, o que prejudicaria o processo de transesterificação.

Após o processo de degomagem especial, o óleo foi seco sob vácuo sendo realizada uma caracterização completa do mesmo, bem como uma nova análise do teor de fosfatídeos, descritos a seguir.

3.2.3. Caracterização do Óleo de Pinhão Manso Degomado

Para caracterizar o óleo de pinhão manso já devidamente tratado, visando aferir a eficiência deste tratamento, realizaram-se análises de composição de ácidos graxos, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação e uma nova determinação de teor de fosfatídeos. Estas análises nos fornecem a qualidade do óleo necessária para obtenção de biodiesel com padrão de concentração permitido pelo órgão regulamentador (ANP).

3.2.3.1. Composição em ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada utilizando-se um cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM. Para tanto, de acordo com as normas da "American Oil Chemists' Society" (2004), utilizando o método Ce 1-62, inicialmente esterificou-se a amostra utilizando BF_3 como reagente. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados de acordo com as normas da "American Oil Chemists' Society" (2004), através do método Ce 2-66 em coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), a qual apresenta dimensões 60m, ϕ int: 0,25 mm, 0,25 μm filme. A temperatura do forno foi de 110°C por 5min, depois realizou-se uma perturbação degrau de 5°C/min da temperatura 110°C até 215°C, finalizando na temperatura de 215°C por 24min. As temperaturas do detector e do injetor foram de 280°C e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o Hélio em uma razão split de 1:50, sendo o volume de amostra injetado de 1,0 μL .

A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e a composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa como observado na Tabela 3.3.

Destacam-se os ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e secundariamente o esteárico (C18:0), sendo estes representativos para descrever a composição do óleo de pinhão manso.

3.2.3.2. Índice de peróxido

O índice de peróxido um indicador do estado inicial de oxidação, o que representa a instabilidade da amostra, identificando a partir deste índice a possibilidade de deterioração do sabor e odor do óleo. O valor máximo do índice permitido pela legislação é de 20meq.Kg⁻¹ (FÜHR et al., 2004).

TABELA 3.3 – Composição média do óleo de pinhão manso.

	Amostra 1	Amostra 2
Ácidos Graxos	Composição molar média	Composição molar média
C16:0 – Palmítico	12,72	12,73
C16:1 – Palmitoléico	0,73	0,76
C17:0	0,16	0,13
C17:1	0,03	0,06
C18:0 – Esteárico	5,80	5,56
C18:1 – Oléico	40,18	39,17
C18:2 – Linoléico	38,94	40,13
C18:3 - Linolênico	0,26	0,27
C20:0 – Araquídico	0,22	0,20
C20:1 – Gadoléico	0,15	0,11
C22:0 -	0,12	0,07
C22:1	0,51	0,58
C24:0	0,14	0,09

3.2.3.3. Índice de iodo

O valor do índice de iodo informa as quantidades de ligações insaturadas contidas no óleo. O valor limite para o índice de iodo é de 135 gI₂/100g, acima deste o biodiesel produzido é inaceitável para fins carburantes devido à tendência a formar depósitos de carbono (DANTAS et al., 2006). Na prática, esta situação pode levar a uma sensível piora na viscosidade do óleo (por quebra das ligações insaturadas) o que prejudica o seu escoamento em dias frios.

Segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (2004), utilizou-se o método Cd 1c-85 para determinação do índice de iodo, sendo este calculado a partir da composição em ácidos graxos. De acordo com o resultado apresentado na Tabela 3.4, pode-se verificar que não ocorreu nenhum processo de oxidação significativo.

3.2.3.4. Índice de saponificação

O índice de saponificação corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de óleo ou gordura. Quanto maior este índice, mais catalisador será consumido em reação paralela de saponificação, prejudicando assim o rendimento da reação. Este índice foi determinado a partir da composição em ácidos graxos seguindo o método Cd 3a-94 da American Oil Chemists' Society (2004).

Os índices de Iodo, Saponificação e Peróxido são apresentados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – índice de iodo, saponificação e peróxido das amostras de óleo de pinhão manso.

	Amostra 1	Amostra 2
I. Peróxido	4,20 (meq.Kg ⁻¹)	2,90 (meq.Kg ⁻¹)
I. Iodo	103,86 (gI ₂ /100g)	105,13 (gI ₂ /100g)
I. Saponificação	192,44 (mgKOH/100g)	192,55 (mgKOH/100g)

3.2.3.5. Determinação de fosfatídeos do óleo de Pinhão Manso degomado

Utilizando o mesmo método adotado anteriormente, determinou-se novamente o teor de fosfatídeos após a degomagem do óleo. Os resultados encontram-se na Figura 3.1.

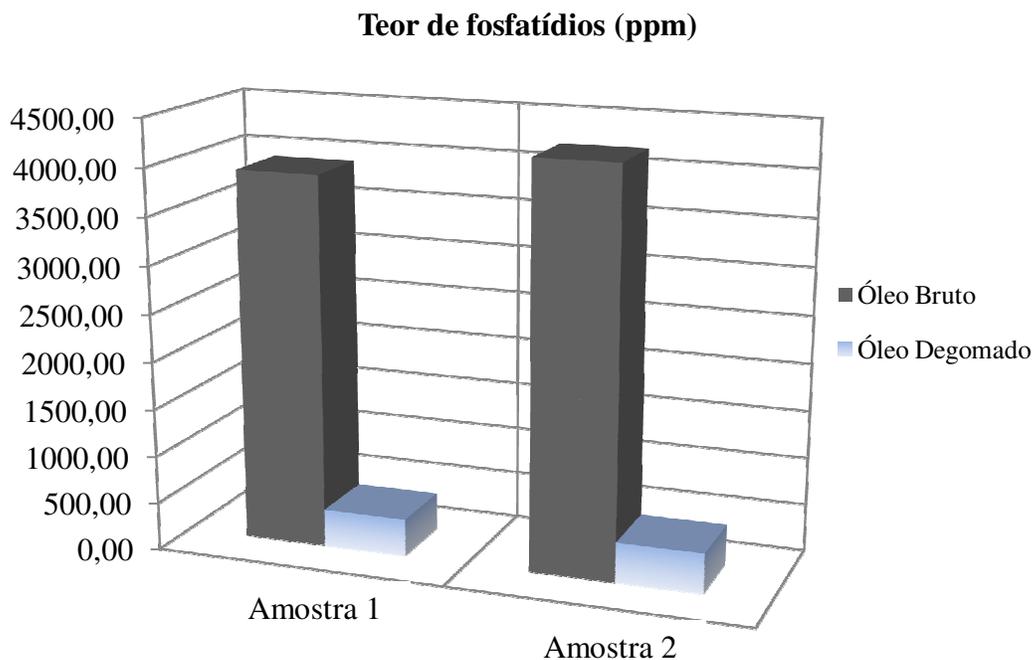


FIGURA 3.1 – Resultados das análises do teores de fosfatídios no óleo de pinhão manso, antes e depois da degomagem.

Observa-se na Figura 3.1 que em ambas as amostras houve uma enorme redução (89,99%) no teor de fosfatídios, mostrando êxito no processo de degomagem do óleo. Sendo o teor alcançado aproximadamente 400ppm, que o torna passível de ser utilizado no processo com membranas minimizando a incrustação na mesma. Baseado nas semelhantes características apresentadas pelas duas amostras optou-se por homogeneizá-las e utilizá-las como uma única amostra para todos os experimentos subsequentes.

3.3. METODOLOGIA DE SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

A partir do óleo degomado, produziu-se o biodiesel de pinhão manso por rota etílica através de uma catálise homogênea.

O equipamento utilizado (Figura 3.2) consiste em um reator de tanque agitado, com agitação com atuação pneumática e controle de temperatura.



FIGURA 3.2 – Sistema de produção de Biodiesel

A reação se processou por aproximadamente 40 minutos, a 60°C utilizando metilato de sódio como catalisador. Ao biodiesel produzido foi adicionado silicato de magnésio 0,5% em massa, continuando com agitação de 330 rpm durante 20 minutos sob temperatura de 70°C. O silicato de magnésio atua como adsorvente para eliminar traços de sabões e umidade. Em seguida o biodiesel foi filtrado a vácuo, em um filtro de 0,5 μm . O filtrado foi bombeado para uma coluna recheada com PUROLITE[®] PD 206, que é uma resina dissecante e de troca iônica

projetada para maximizar a remoção de água residual, sais, catalisadores, glicerol e sabão do biodiesel. Apesar das etapas finais do processo de purificação utilizarem agentes dissecantes, a capacidade dissecante do PUROLITE[®] PD 206 é bastante superior à do silicato de magnésio, mas devido ao alto custo da coluna PUROLITE[®] PD 206, torna-se necessário o uso de um dissecante primário, evitando a rápida saturação desta coluna.

Após o tratamento com a resina iônica do biodiesel produzido, foi realizada uma extração líquido-líquido para prever o nível de conversão em biodiesel. O teste é empírico e consiste em adotar uma amostra de volume conhecido do biodiesel produzido (3 mL) e promover sua mistura com excesso de metanol (27 mL); sendo o biodiesel bastante solúvel no metanol, este se solubilizará preferencialmente, apresentando uma mudança na cor da fase metanol (superior), e após agitação de 330 rpm e repouso da mistura, o volume inicial de 3 mL da amostra do biodiesel sofrerá um decréscimo, sendo então este decréscimo a quantidade de biodiesel presente na amostra, e o restante triglicerídeos não convertidos. Com este teste primário, observou-se que a conversão de biodiesel foi próxima de 97%, sendo então considerado que o biodiesel tem um elevado grau de pureza, permitindo seu uso nas análises de permeabilidade e seletividade deste trabalho.

3.4. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

O sistema desenvolvido para o processo de separação e produção de biodiesel, apresentado na Figura 3.3, recebeu algumas alterações no decorrer deste trabalho. Fatores como viscosidade da mistura, solubilidade dos constituintes da mistura e o caráter oxidativo das diferentes misturas, tornaram obrigatórias algumas alterações nos tipos de instrumentos utilizados.

Optou-se inicialmente por um sistema com o menor custo possível de instalação, sendo então utilizado tubulações de latão que apresentam um custo até cinco vezes menor que tubulações de inox. Observou-se que nas condições de temperatura e pressão adotadas, o

biodiesel oxidou a liga metálica que constituía as tubulações do sistema, sendo então reconfigurado o sistema com as tubulações e corpo da bomba em aço inox.

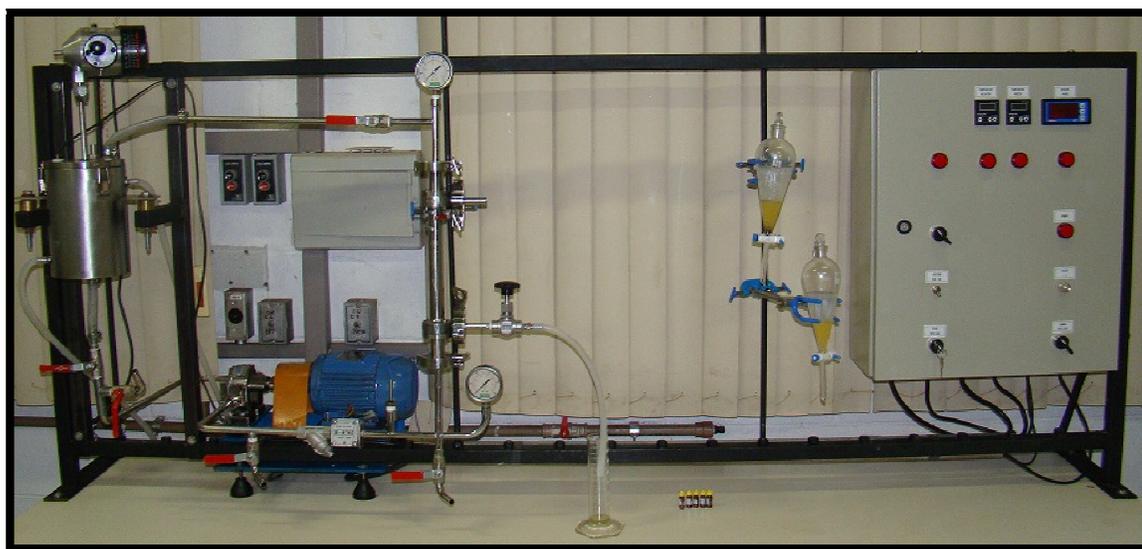


FIGURA 3.3 – Sistema laboratorial construído para separação e síntese do biodiesel.

Para medida da vazão, devido à diferença de viscosidade dos constituintes, foram necessários a utilização de três tipos de instrumentos. Inicialmente, quando os ensaios foram com o sistema água e etanol, a medida de vazão foi efetuada com um rotâmetro da Georg Fischer modelo Signet GF-4540, previamente calibrado (APÊNDICE A). Estes medidores baseiam-se na força de arraste exercida pelo fluido sobre um “flutuador” colocado dentro de um tubo cônico de material transparente. A posição de equilíbrio do “flutuador” pode ser relacionada com a vazão do fluido. Pela sua construção e princípio de funcionamento, estes medidores estão limitados a montagens na posição vertical e somente podem operar com fluidos transparentes e de baixa viscosidade. Sendo assim, ao aumentar um pouco a viscosidade no sistema (introdução do glicerol) e visando também reduzir as fortes variações de leitura propiciadas pelo rotâmetro em maiores viscosidades, utilizou-se um medidor de vazão tipo magnético da George Fischer modelo Signet 2507. Após as análises com as misturas binárias, este foi logo substituído por um medidor de vazão com corpo inox e que atendesse a faixa de viscosidade que seria estudada num processo mais complexo (mistura quaternária). Utilizou-se então um medidor de vazão de engrenagem

Flowmate Oval M-III modelo LSF45C0-M2 com corpo inox 316, acoplado a ele um indicador remoto LCT da Techmeter e a montante deste medidor montou-se um filtro tipo Y BSP com malha de mesh 200 e corpo inox 316. Este filtro foi utilizado para assegurar que não haja perturbação nas medidas e proteger as engrenagens contra partículas maiores.

Para as medidas de temperatura, utilizaram-se dois tipos de termopar, de acordo com a viabilidade e tamanho da haste do sensor. No tanque de agitação utilizou-se um termopar tipo J com haste longa, o qual é adequado para atmosferas úmidas e oxidantes. Para as medidas de temperatura nas tubulações, foi utilizado um termopar tipo T, que apesar de também ser resistente à corrosão em atmosfera úmida e oxidante é mais sensível à oxidação do cobre presente no sensor, o que reflete sua menor faixa de atuação. Foram então adquiridos os termopares do tipo T com um corpo protetor de inox. Todos estes termopares foram calibrados como apresentado no Apêndice A.

3.4.1. Dimensionamento do Tanque de Mistura

Foi feito um estudo que propiciasse uma melhor homogeneização das misturas, tendo em vista que um provável fator de análise seria a solubilidade dos constituintes das misturas. Assim, como alguns destes constituintes presentes na síntese do biodiesel apresentam alta solubilidade um no outro, e em alguns casos formam emulsões estáveis, previa-se que o tempo de contato entre estes constituintes seria um fator relevante na separação por membranas. De tal forma que projetou-se o tanque de agitação tentando atender a diversos fatores que propiciassem esta alta homogeneidade. A Tabela 3.5 mostra estes fatores em algumas relações técnicas e empíricas comumente usadas para o projeto de um tanque de agitação (NUNHEZ et al., 2007).

O agitador utilizado foi da marca Fisatom, cujas especificações também estão descritas na tabela 3.5.

O impelidor selecionado foi axial do tipo turbina com um estágio. Sendo recomendado para processos que visam transferência de massa. Seguindo as relações recomendadas (NUNHEZ et al., 2007) tem-se que a altura de líquido seria de 12 cm, o que para as demais dimensões resulta em um volume de líquidos de aproximadamente 1400 mL. Foram então considerados, a partir de cálculos de área, um volume morto e volume da câmara de sucção da

bomba de aproximadamente 250 e 120 mL, respectivamente. Com isto projetou-se o tanque de agitação com as medidas observadas na Figura 3.4. Sendo então relacionado um volume máximo de mistura de aproximadamente 1800 mL.

TABELA 3.5 – Relações geométricas aplicadas no dimensionamento do tanque de agitação.

Agitador		Tanque		Relações utilizadas	
Altura da haste	24,5 cm	Z (altura de líquido)	12,0 cm	D/T	4/9
D (Diâmetro da pá)	5,0 cm	T (diâmetro interno)	12,0 cm	Z/T	1
w (Altura da pá)	1,0 cm	C (dist. do fundo)	6,0 cm	C/T	1/2
		B (largura das chicanas)	1,09 cm	B/T	1/11
Tipo:	Turbina	> impelidor axial - 1 estágio		w/D	1/5

Fonte: NUNHEZ et al., 2007).

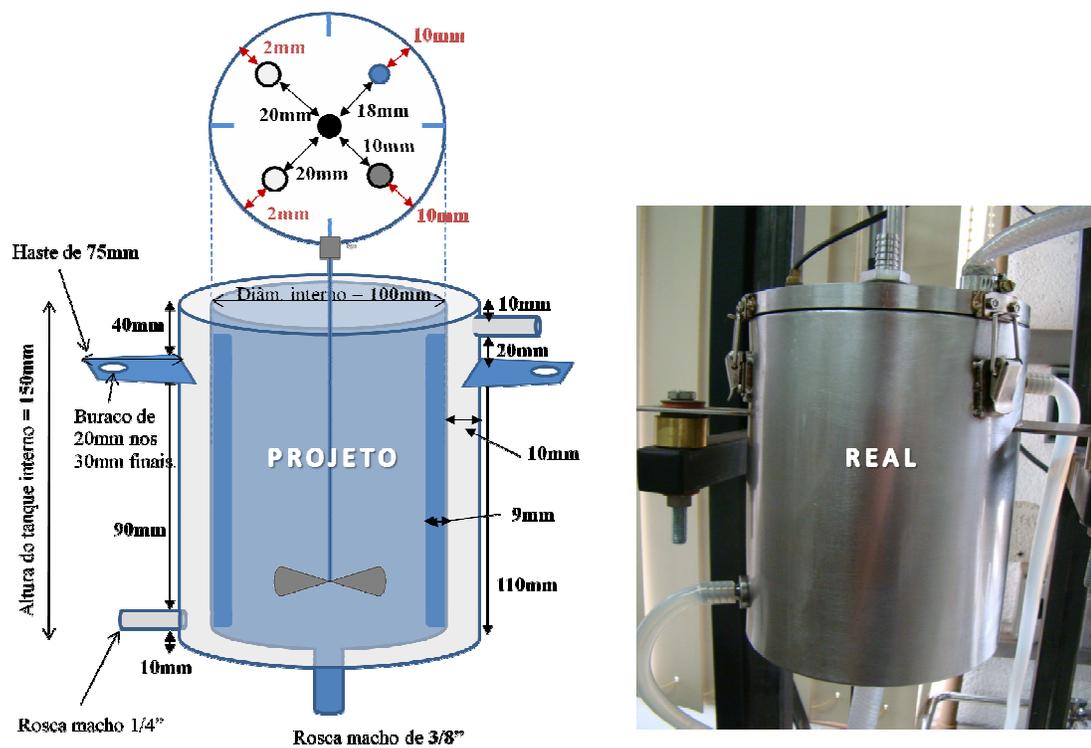


FIGURA 3.4 – Dimensionamento do tanque de agitação.

3.4.2. Escolha da membrana

Como mencionado anteriormente, existem alguns trabalhos relevantes no processo de produção e separação do biodiesel, porém, alguns deles diferem em termos de espécie retida na membrana e tamanho de poro da mesma. Segundo Dubé et. al (2007), utilizando-se uma mistura quaternária (TAG, metanol, catalisador, biodiesel e glicerol) e membranas tubulares de carbono com diâmetro médio de poro de 0,05, 0,5 e 1,4 μm (micro/ultrafiltração), só foi observado retenção de triglicerídeos. Já no trabalho de Gomes et al. (2007) que utilizaram uma mistura binária (biodiesel e glicerol) e membrana tubular cerâmica de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 0,6 μm de diâmetro de poro (microfiltração), obteve-se uma alta retenção de glicerol. A principal diferença entre os dois trabalhos é a presença do álcool, sendo assim, seria de extrema importância estudar o a influência do álcool na estabilidade das emulsões. A natureza das interações entre as espécies presentes na síntese do biodiesel é um importante fator para seleção da membrana. A estabilidade das emulsões presentes no meio podem propiciar separações mesmo em processos de microfiltração.

Visando um processo que propiciasse melhor resultado de fluxo permeado e um possível coeficiente de rejeição do glicerol, optou-se por começar os experimentos com uma membrana tubular assimétrica de microfiltração, constituída de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diâmetro de poro de 0,2 μm , diâmetros internos e externo 6 e 10 mm, respectivamente. Foram utilizados dois módulos distintos, sendo o primeiro com área de permeação de 0,0075 m^2 utilizado nas análises binárias, e o segundo com área de permeação de 0,0048 m^2 utilizado nas análises quaternárias e na catálise heterogênea com separação (FIGURA 3.5). O uso de diferentes módulos ocorreu devido à indisponibilidade para comercialização de membranas para o primeiro módulo utilizado. Ambos os módulos foram fornecidos pela ANDRITZ Separation Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.

A limpeza da membrana foi realizada entre as etapas principais do trabalho. Para tanto foi bombeado, à vazão máxima da bomba, uma solução de hidróxido de sódio 3% em massa, por 15 min, e seguindo o mesmo procedimento, utilizou-se sequencialmente uma solução de ácido nítrico 2% em massa. É importante frisar que se tomou bastante cuidado com variações bruscas de temperatura, condicionando o aquecimento a uma taxa máxima de 10°C/min e evitando uma

variação de temperatura superior a 30°C (dados do fabricante), pois poderia provocar uma ruptura da membrana.



FIGURA 3.5 – Módulo de membrana inox utilizado no trabalho.

3.4. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES DAS MISTURAS BINÁRIAS

No processo de separação dos constituintes da síntese do biodiesel, definiram-se alguns parâmetros e condições do sistema que se adequassem ao processo real de reação e separação.

O primeiro fator relacionado à separação através da membrana é a diferença de pressão entre a parede interna (lado do retentato) e externa (lado do permeado) da membrana, comumente denominado na literatura de “diferença de pressão transmembrana” e será assim denominado neste trabalho. Nesta etapa do trabalho estudaram-se duas diferentes diferenças de pressão, 0,5 e 1,0 bar, ambas representam uma diferença de potencial suficiente para promover a separação em um processo de microfiltração e com baixo custo energético para aplicação desta força diferencial. Ainda relacionado à separação adotou-se inicialmente uma velocidade tangencial de 3,0 m/s, o que segundo a literatura (CHOI et. al, 2005a, 2005b) é suficiente para minimizar a formação de incrustações.

Com os principais parâmetros de separação selecionados foram definidas condições de processo de acordo com limitações dos reagentes e da reação de síntese etílica do biodiesel. A temperatura selecionada para o processo foi de 60°C a 65°C, sendo tal escolha limitada pela temperatura mínima que permitisse uma reação heterogênea a partir do ETS10 ou do SrO, e pela

temperatura máxima que reduzisse a perda de etanol por evaporação ($T_{eb} = 73,8^{\circ}\text{C}$). O processo foi continuamente agitado a uma rotação fixa de 330 rpm e ao longo de 90 minutos foram retiradas alíquotas em intervalos de 10 minutos, de cada um dos sistemas binários.

Antes de proceder com a análise de cada uma das misturas foi construída uma curva de calibração destas misturas num refratômetro do tipo ABBÈ, apresentada no Apêndice B. O sistema para as análises binárias operou com refluxo total do retentato e permeado, retirando-se alíquotas para análise em intervalos de 10 minutos. Cada amostra retirada das diferentes misturas binárias era imediatamente analisada no refratômetro e posteriormente identificada sua composição de acordo com as curvas de calibração previamente construídas. As composições utilizadas para os gráficos de coeficiente de rejeição de todas as misturas binárias foram as composições do final do experimento (90 minutos), quando o fluxo através da membrana certamente já estava estabilizado.

Nos processos que envolvem separação por membranas de vários constituintes, é comum adotar-se um condicionamento da membrana a estes constituintes. De modo que não haja transições bruscas de concentrações (e conseqüentemente de propriedades físico-químicas) na superfície da membrana levando à formação de incrustações indesejadas ou crie uma tendenciosa camada de polarização.

As misturas a serem estudadas são:

- Mistura 1 – Água/Etanol;
- Mistura 2 – Etanol/Glicerol;
- Mistura 3 – Glicerol/Biodiesel;
- Mistura 4 – Biodiesel/Etanol;
- Mistura 5 – Etanol/Óleo.

Antes de proceder com os experimentos foi realizado um ensaio branco com etanol. Selecionou-se o etanol como branco para evitar corrosão do sistema. Os resultados destas análises serão discutidos no capítulo 4.

3.5. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES DAS MISTURAS QUATERNÁRIAS

Para as análises de permeabilidade e seletividade das misturas quaternárias, o sistema foi configurado para recirculação de todo o retentato, porém o permeado foi totalmente coletado.

O permeado coletado foi reservado em um funil de separação por 24h, sendo analisadas as composições das amostras nas duas fases, quando apresentada.

Utilizou-se um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência (CLAE), sendo a metodologia aplicada descrita por Shoenfelder (2003).

O sistema cromatográfico é constituído por uma bomba isocrática (modelo 515, Waters), um detector de índice de refração (modelo 2410, Waters) e um forno (Waters) responsável pelo aquecimento das colunas a 40°C. Foram utilizadas duas colunas tipo Phenogel de 50Å e 100Å, da marca Phenomenex, com dimensões de 7,8 x 300 mm e diâmetro de partícula de 5 µm.

Injetou-se 1 µL da amostra, sendo a análise realizada sobre as seguintes condições presentes na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Condições adotadas na CLAE para análise do permeado.

Fase móvel	THF padrão HPLC 99,5% de pureza.
Vazão da Fase móvel	1 mL/min
Tempo de análise	20 min
Temperatura de análise	40°C

A concentração mássica de cada componente (C_i) foi determinada a partir da razão entre a área do componente (A_i) e o somatório das áreas de cada pico. A equação 3.1 abaixo mostra a determinação da concentração em ésteres (X_{EE}).

$$X_{EE} = \left(\frac{A_{EE}}{A_{TG} + A_{DG} + A_{MG} + A_{EE} + A_{GL}} \right) \quad (\text{Equação 3.1})$$

Sendo os índices: EE – ésteres etílicos; TG – triglicerídeos; DG – diglicerídeos; MG – monoglicerídeos; GL – glicerol.

As condições de processo adotadas foram praticamente as mesmas comparadas às análises anteriormente efetuadas de permeabilidade e seletividade das misturas binária, exceto pelo volume reacional. Procurando diminuir as perdas por evaporação no sistema e minimizar o volume morto, foram feitas alterações no comprimento das tubulações, e juntamente com o novo módulo de membrana utilizado nesta parte do trabalho devido a restrições comerciais (área de permeação de 0,0048 m²), o volume morto no sistema sofreu redução de aproximadamente 100 mL, sendo então utilizado um volume reacional em todos os ensaios de 1700 mL.

Foi desenvolvido nesta etapa um planejamento fatorial DCC 2³ com 95% de confiabilidade sendo os resultados destas análises quaternárias discutidos no capítulo 4.

3.6. METODOLOGIA UTILIZADA NAS ANÁLISES COM REAÇÃO COM LEITO FIXO E SEPARAÇÃO CONCOMITANTE

A partir das análises de permeabilidade e seletividade das misturas quaternárias propôs-se um comparativo destas condições determinadas em um sistema configurado por um leito fixo envolto em membrana, permitindo estudar a rejeição da membrana ao glicerol frente à reação de obtenção do biodiesel via catálise heterogênea.

A escolha desta rota química foi relacionada ao fato de que a matéria-prima pode ser usada com alto teor de ácidos graxos livres e o processo se desenvolver isento de água, diminuindo a reação paralela de saponificação e facilitando o processo de recuperação do etanol. Para a fonte de triglicerídeos, optou-se pelo óleo de milho o qual é bastante similar em termos de

composição (mais de 97% de similaridade) com o óleo de pinhão manso, como visto na Tabela 2.1, sendo este então utilizado em todas as análises de catálise heterogênea.

3.6.1. Metodologia para análises de dinâmica de escoamento

Conforme descrito, o trabalho envolve diferentes etapas relacionadas ao aumento de produtividade no processo de obtenção do biodiesel pela alteração do equilíbrio termodinâmico associada à retirada do glicerol do meio reacional. Após determinar condições que melhor propiciem um alto fluxo permeado e alta rejeição ao glicerol, em um sistema homogêneo, propôs-se a análise do sistema com reação de síntese do biodiesel e separação concomitante do glicerol através de uma catálise heterogênea. Antes de proceder com tais experimentos, foram feitas análises de dinâmica de escoamento no novo sistema com leito fixo composto por recheios *inertes*, determinando condições de escoamento (vazão e perda de carga) inerentes ao mesmo.

Sendo o diâmetro do leito fixo representado pelo raio interno da membrana (6 mm), o tamanho dos *pellets inertes* foram selecionados de forma a permitir uma configuração que evite perda de catalisador por arraste e forneça uma perda de carga pequena para um escoamento em leito fixo. Sendo assim, será discutido neste tópico os ensaios de escoamento com um leito fixo inerte composto por pellets de α -alumina de 2 mm de diâmetro (este mesmo pellets será utilizado como suporte para deposição do catalisador e será descrito no item 3.6.2 seguinte), envolto com a mesma membrana de TiO_2/α -alumina utilizada no ensaio da mistura quaternária ($0,0048\text{m}^2$ e $0,2\ \mu\text{m}$ de diâmetro de poro). Pretende-se com isto, prever a dinâmica de escoamento em um leito fixo catalítico e assim determinar quais as novas configurações para o escoamento.

Tal determinação é muito importante, tendo em vista que a configuração escolhida envolve queda de pressão (no lado do retentato devido a presença do leito fixo inerente à nova configuração e conseqüentemente alteração na diferença de pressão transmembrana e na vazão de escoamento, refletindo diretamente ao fenômeno de escoamento radial e axial e aos problemas associados ao escoamento através da membrana, como incrustação ou formação de uma camada de polarização da concentração.

A α -alumina também constitui o suporte da membrana cerâmica, possibilitando uma similaridade no comportamento do escoamento dos fluídos no leito fixo e na permeação da

membrana. Basicamente as diferenças neste comportamento estão relacionadas ao mecanismo de difusão, o qual no leito fixo apresenta mecanismos de difusão molecular e fluxo viscoso e na permeação da membrana mecanismos de difusão molecular e de Knudsen.

Com a escolha do leito fixo que será utilizado como branco, faz-se necessário confinar tal leito no interior da membrana selecionada (TiO_2/α -alumina) para caracterizar um leito fixo envolto em membrana. Utilizou-se para o confinamento do leito, duas telas recortadas em forma circular e com diâmetro igual ao diâmetro externo da membrana (10mm), sendo posicionadas uma a montante e outra a jusante do retentato da membrana (FIGURA 3.6). Foram testados dois tipos de telas com diferentes mesh.



FIGURA 3.6 – Fixação do leito dentro da membrana.

Uma vez definido a forma de confinamento do leito, procedeu-se então com ensaios para determinar a porosidade do leito fixo, necessários para determinação da queda de pressão no leito. Para tanto, preencheu-se a membrana cerâmica com o suporte (α -Alumina) compactando-o ao máximo. Pesou-se o suporte que preencheu a membrana e a partir da massa específica do suporte (2,53g/mL) determinou-se o volume que este suporte ocupava no interior da membrana. E com o cálculo do volume total interno da membrana determinou-se a porosidade do meio como sendo 0,565.

Após o leito ter sido devidamente empacotado e delimitado, os ensaios utilizando etanol anidro foram realizados, aplicando as mesmas configurações utilizadas nos experimentos anteriores: frequência da bomba 40Hz, temperatura no tanque de agitação 65°C, agitação no tanque de 330rpm.

Como se pode esperar, a queda de pressão no leito é elevada, alterando significativamente a diferença de pressão transmembrana, requisitando diferentes ensaios com dois procedimentos: com e sem ajuste da diferença de pressão transmembrana.

Desta forma, para cada tipo de tela foram realizados dois ensaios (com e sem ajuste da diferença de pressão transmembrana e para comparação, ensaios sem o leito fixo também foram realizados estes dois procedimentos. Totalizou-se, portanto, 6 ensaios nesta fase do trabalho.

3.6.2. Escolha do catalisador

Apesar da catálise homogênea ser a mais utilizada na síntese de biodiesel, esta possui inúmeras desvantagens:

- A necessidade de retirar o resíduo catalítico persistente na mistura de ésteres gerada pela reação;
- A própria lavagem para retirada do catalisador residual, que constitui uma neutralização, gera uma grande quantidade de efluente, estimada em 20% de cada tonelada de biodiesel produzida;
- Além também da redução da pureza da glicerina obtida devido à ocorrência de catalisador residual em sua constituição.

Sobre este ponto de vista, decidiu-se estudar a configuração determinada para rejeição de glicerol na síntese de biodiesel em um sistema de catálise heterogênea configurado com um leito fixo catalítico envolto em um tubo microporoso (membrana).

Dentre os catalisadores heterogêneos pesquisados (Tabela AA.1, Anexo A) vários atingiram um alto nível de conversão com um tempo inferior a 3 horas de reação. Sendo esta inicialmente a filtragem utilizada, o carbonato de cálcio, carbonato de zinco, carbonato de sódio, carbonato de magnésio, carbonato de potássio, óxido de estrôncio e zeólita ETS-10, são os

catalisadores que atendem ao pré-requisito. Destaca-se o fato de que todos os carbonatos apresentam a grande vantagem de não serem afetados pela presença de ácidos graxos livres na síntese de biodiesel, pois estes esterificam automaticamente os ácidos graxos livres. Em uma comparação entre os carbonatos observou-se através da pesquisa que o carbonato de cálcio além de atingir altas conversões (~95%) em menor tempo de reação (~18min), apresenta baixa solubilidade em óleos, baixo custo e é suficientemente robusto para uso em sistemas contínuos.

Visando manter o meio reacional em fase líquida e impedir perdas de etanol por evaporação, como discutido anteriormente, admitiu-se uma temperatura de operação um pouco abaixo da temperatura de ebulição do etanol. Sendo assim, apesar dos bons resultados, o carbonato de cálcio não é uma escolha recomendada. Tendo em vista as condições adotadas para desenvolvimento da síntese de biodiesel, o óxido de estrôncio, a zeólita ETS-10, o óxido de cálcio suportado em sílica e a zeólita NaOx/Nax são os catalisadores que atendem as expectativas.

Dentre os catalisadores, selecionou-se o óxido de estrôncio por apresentar, segundo a literatura (LIU X., *et. al*, 2008), uma excelente taxa de conversão de TAG (94 a 96%) em apenas 30 minutos de reação, sendo aparentemente mais eficaz que o processo convencional homogêneo. A título comparativo utilizou-se o ETS-10, o qual foi doado pela BASF.

3.6.3. Preparo do catalisador

Definido os catalisadores que serão testados no sistema, foi feita uma nova pesquisa, agora destinada ao preparo do catalisador, tendo em vista que só havia um método para sua fabricação destinado à síntese do biodiesel. Este método constituía de uma calcinação do precursor carbonato de estrôncio a 1200°C por 5 horas, permitindo o uso do mesmo para fins catalíticos sob a forma de pó. Do ponto de vista de velocidade de reação, esta forma é a mais recomendada, pois possibilita uma alta superfície de contato entre as fases e conseqüentemente uma alta taxa de reação, porém para a finalidade do processo estudado, o uso do óxido de estrôncio sob a forma de pó deixaria o processo com a característica indesejável do processo convencional de catálise homogênea, ou seja, dificultaria a remoção e/ou reutilização deste

catalisador. Sendo assim, optou-se por aplicar técnicas de preparo de catalisadores suportados (*pellets*), de tal forma que este inconveniente fosse evitado.

Como pode ser visto na Tabela AB.1 do Anexo B, para o preparo do óxido de estrôncio mesmo que para outros fins catalíticos que não sejam os da síntese do biodiesel, a técnica mais utilizada é a impregnação úmida e o precursor mais utilizado é o nitrato de estrôncio, ainda assim, o mesmo não foi selecionado como precursor. Os dados e pesquisas de configurações para obtenção de um catalisador suportado de óxido estrôncio foram utilizados como base e foi selecionado o cloreto de estrôncio como precursor. Tal seleção se deve basicamente ao fato de que os cloretos são amplamente utilizados como precursores nos processos de impregnação úmida e os mesmos são facilmente oxidados, além de que o cloreto de estrôncio apresenta elevada solubilidade em água.

Definido o precursor, foi preparado o suporte para deposição deste precursor. Utilizou-se α -alumina, que segundo Pillai e Sahle-Demessie (2005), a impregnação de estrôncio neste suporte mostra-se bastante efetiva. A α -alumina disponível, apresentava-se em tamanhos não uniformes, sendo então necessária seleção ou uniformização destes. Para tanto, construiu-se um moinho de bolas improvisado a partir de uma tubulação de 4 polegadas de ferro preenchido com esferas de vidro e vedado com uma espessa camada de isopor em ambos os lados (FIGURA 3.7). As partículas de α -alumina foram introduzidas no moinho de bolas, sofrendo em sua operação, redução de tamanho de partículas (*pellets*). As partículas ainda visivelmente grandes foram fragmentadas com a ajuda de um martelo.

Após a fragmentação, as partículas foram classificadas por tamanho através de um peneiramento (série de peneiras 8, 9 e 10 mesh correspondentes respectivamente às aberturas de orifício de 2,38, 2,00 e 1,68 mm), sendo selecionadas somente as partículas retidas na peneira de 2 mm (FIGURA 3.8).

As partículas de α -alumina selecionadas para suporte foram secas em estufa a 110°C por aproximadamente 5 horas, garantindo um mínimo de umidade na sua superfície o que poderia ocupar sítios ativos dificultando a deposição do catalisador.



FIGURA 3.7 – Moinho de bolas artesanal.

FIGURA 3.8 – Suporte (α -alumina) com diâmetro aproximado de 2mm.

Procedeu-se então com o preparo da solução precursora visando a deposição de 5% em massa do catalisador na superfície do suporte, como é de procedimento padrão na maioria dos trabalhos com impregnação úmida (YANG and XIE, 2007). Impregnações muito inferiores a 5% em massa caracterizam em muitos casos uma subutilização dos sítios disponíveis para deposição do catalisador, e valores muito acima de 5% em massa, também prejudicam o desempenho catalítico, pois o catalisador é depositado na superfície de maneira não uniforme, e não estando associado a um sítio o mesmo é facilmente lixiviado arrastando consigo algumas partículas que

conseguiram se depositar na superfície. Apesar de valores acima de 5% em massa não serem recomendados para uma impregnação única, pode-se utilizar uma impregnação sucessiva (PILLAI and SAHLE-DEMESSIE, 2005) onde a porcentagem total impregnada ultrapasse 5% em massa de catalisador no suporte. Através de balanço estequiométrico, identificou-se que uma concentração de 0,58g/mL de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seria suficiente para garantir esta concentração de catalisador depositada.

O suporte foi submerso na solução previamente preparada de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por 12 horas sem agitação. Após este tempo, os pellets foram colocados em um rotaevaporador, sendo operado por 10 horas a 120°C , para garantir a secagem e deposição lenta do composto na superfície do suporte, como apresentado na Figura 3.9.



FIGURA 3.9 – Rotaevaporador.

Passado este tempo, o catalisador depositado no suporte foi levado a um forno para calcinação. Neste processo de acomodação e impregnação propriamente dita das partículas na superfície, o cloreto de estrôncio é convertido a óxido de estrôncio liberando gás cloro, este por sua vez é arrastado para fora do sistema por um fluxo de gás oxigênio. O processo foi conduzido por 5 horas a 450°C , o que era a temperatura limite do forno utilizado (FIGURA 3.10).

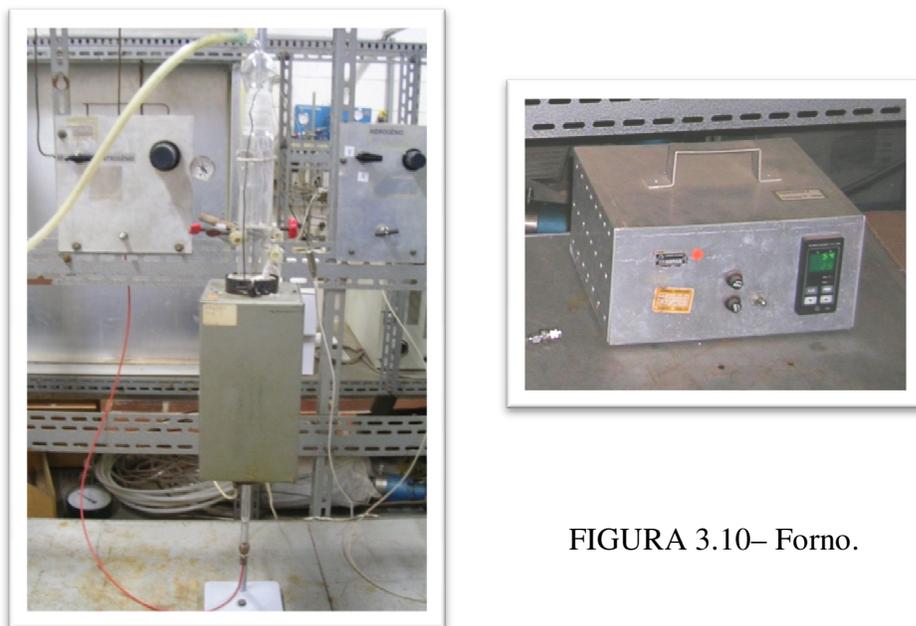


FIGURA 3.10– Forno.

A caracterização dos catalisadores foi realizada através das análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Para estas análises é necessário primeiramente o uso de um equipamento para recobrimento metálico, neste caso depositou-se ouro na superfície do catalisador através do uso de um Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 da marca VG Microtech. Depois de recoberta a superfície, as amostras foram analisadas no MEV e EDX, que constituem primariamente o mesmo equipamento, com diferenças no uso de acessórios. Utilizou-se o LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo MEV Leo 440i e modelo EDX 6070, com resolução de 10 nm. O equipamento foi configurado para uma tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 250 pA.

De posse aos resultados preliminares do MEV, foram observados que muitos sítios do suporte ainda não estavam ocupados, sendo assim, procedeu-se com uma impregnação sequencial de mais 5% de óxido de estrôncio, em parte do catalisador preparado. A técnica de impregnação envolveu agitação lenta com adição pausada da nova solução precursora de cloreto de estrôncio até homogeneização, como apresentado na Figura 3.11.

Após esta etapa, o novo catalisador seguiu o mesmo procedimento de calcinação, sendo levado ao forno (FIGURA 3.10) por 5 horas a 450°C, utilizando oxigênio como gás de arraste.

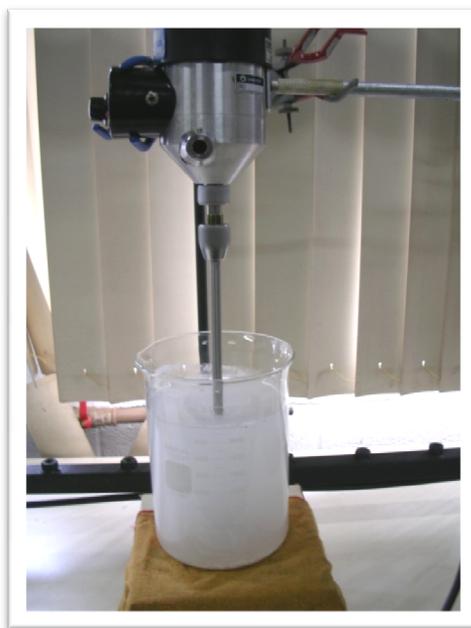


FIGURA 3.11 – Impregnação úmida sucessiva.

A fase de testes com catálise heterogênea e separação concomitante do glicerol procedeu-se com adição do etanol anidro e o óleo de milho no tanque de agitação, seguindo com a agitação por 30 minutos, sendo então a mistura bombeada para o leito fixo catalítico, composto por SrO suportado em alumina. Após duas horas de bombeamento da mistura, sendo uma hora de recirculação total sem permeação e uma hora com permeação, os lados retentato e permeado foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência como descrito anteriormente e os resultados serão discutidos no Capítulo 4.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da metodologia descrita no capítulo anterior, discuti-se a seguir os resultados para cada uma das etapas desenvolvidas neste trabalho.

4.1. ANÁLISES DE PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MISTURAS BINÁRIAS

Como descrito na metodologia, foram feitas análises de diferentes misturas binárias com os reagentes e produtos presentes na síntese do biodiesel. Os experimentos foram realizados com diferença de pressão transmembrana de 1,0 bar , área de permeação de 0,0075 m², temperatura 65°C e tempo de ensaio 90 minutos. Observa-se nestes ensaios que a diferença de pressão entre à montante e à jusante do escoamento no lado retentato pode ser desprezado. Os resultados destas análises são discutidos a seguir.

4.1.1. Mistura 1 – Água/Etanol

A primeira mistura analisada foi água/etanol. Esta mistura foi escolhida para analisar a variação do fluxo do permeado com a composição e diferença de pressão transmembrana, já que o tamanho do poro ($0,2 \mu\text{m}$) não é uma barreira para separação entre estes componentes.

Realizaram-se os ensaios de permeação da mistura 1 com água destilada e deionizada e etanol P.A., em diferentes concentrações, aumentando-se gradativamente a concentração de etanol, até atingir etanol 100% permeando a membrana. Somente nesta etapa realizou-se ensaios comparativos entre as diferenças de pressão transmembrana de 0,5 e 1,0 bar.

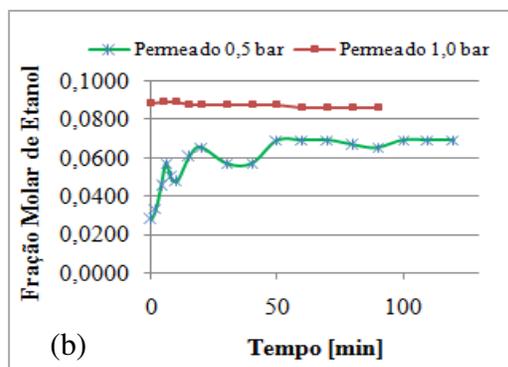
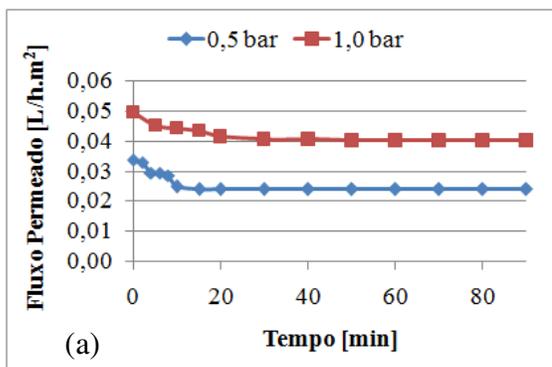
As comparações dos fluxos entre as duas diferenças de pressão transmembrana (ΔP) podem ser visualizadas na Figura 4.1.

O fluxo de permeado estabilizada em ambas as diferenças de pressão transmembrana aplicadas, sofreu um acréscimo diretamente proporcional à composição de etanol na mistura, isto deve-se primariamente à redução da viscosidade aparente. Observa-se que apesar da composição molar de etanol no permeado ser aparentemente menor para o fluxo permeado no sistema com ΔP de 0,5 bar, o que seria objeto de interesse no trabalho (retenção de glicerol), foi mais estável seu perfil de composição permeado no processo com ΔP de 1,0 bar. Estas flutuações de fração molar de etanol apresentadas no permeado são atribuídas aos erros de medidas do próprio método refratométrico. Como pode-se observar no Apêndice B, em composições molares de etanol próximas a 30%, o erro na determinação da composição é de 2%.

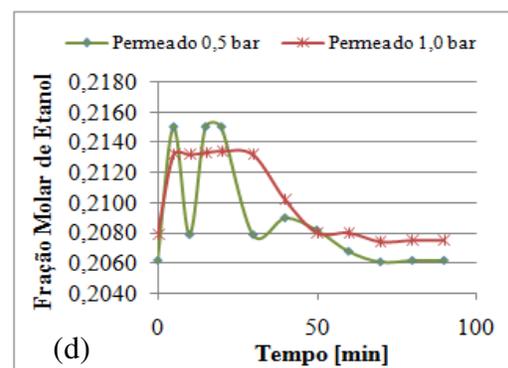
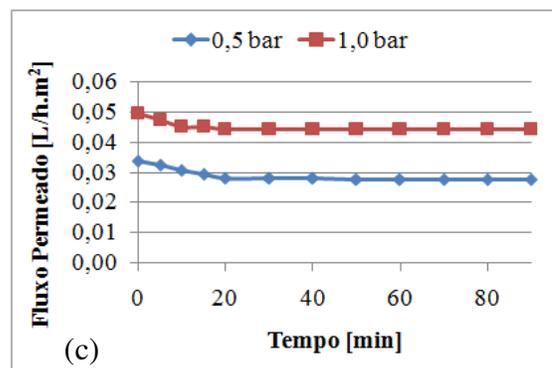
Adotou-se, para todos os experimentos seguintes deste trabalho, uma diferença de pressão transmembrana de 1,0 bar, visando uma boa permeação através da membrana.

Com isto definido, analisou-se o fluxo permeado através da membrana utilizada nesta parte do trabalho (área de permeação de $0,0075\text{m}^2$), o qual pode ser visualizado na Figura 4.2.

0,09 Etanol / 0,91 Água (Molar)



0,23 Etanol / 0,77 Água (Molar)



0,48 Etanol / 0,52 Água (Molar)

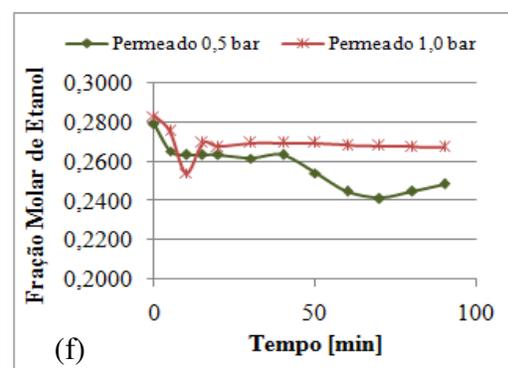
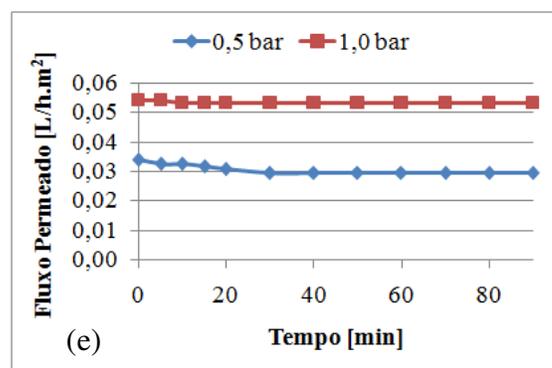


FIGURA 4.1 – (a), (c) e (e), Fluxo permeado em diferentes frações molares da mistura 1 – Água/Etanol, a 0,5 e 1,0 bar de ΔP. (b), (d) e (f), Fração molar de etanol da mistura 1 – Água/Etanol no permeado, a 0,5 e 1,0 bar de ΔP.

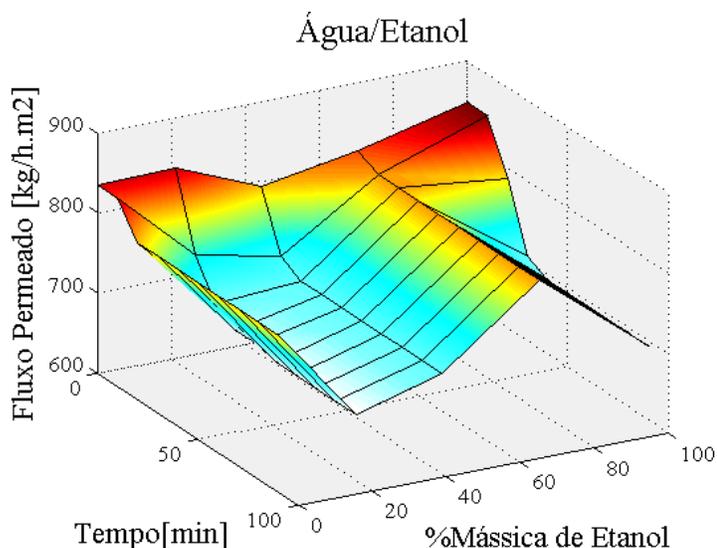


FIGURA 4.2 – Fluxo permeado da mistura 1 – Água/Etanol em função da % mássica de etanol na mistura ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Apesar dos maiores fluxos serem associados à maiores quantidade de etanol no sistema, o experimento com 100% de etanol não apresentou o melhor fluxo permeado estabilizado. Observa-se que com aproximadamente 75% de fração mássica de etanol, quase não houve queda de fluxo permeado, apresentando um valor estabilizado de $801,2 \text{ kg/h.m}^2$. Primariamente atribui-se este comportamento à interação dos constituintes propiciada pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas de etanol e água, tornando a mistura mais compacta, e facilitando assim sua permeação.

Segundo Perry et al. (1997), a 60°C (temperatura utilizada nos ensaios), a viscosidade da água é $0,5 \text{ cP}$, e aumenta com a fração de etanol de modo que a uma mistura com $40\text{mol}\%$ de etanol ($63\text{w}\%$) esta viscosidade é de $0,85 \text{ cP}$, voltando a diminuir para $0,6 \text{ cP}$ com $100\text{mol}\%$ de etanol. Este comportamento de viscosidade pode explicar as variações de fluxo observadas na Figura 4.2, sendo que quanto maior esta viscosidade menor o fluxo.

Para a análise da seletividade da membrana para esta mistura, construiu-se um gráfico do coeficiente de rejeição de cada uma das espécies presentes na mistura, segundo cálculo apresentado na Equação 2.1. Os resultados do perfil de rejeição da membrana são apresentados na Figura 4.3.

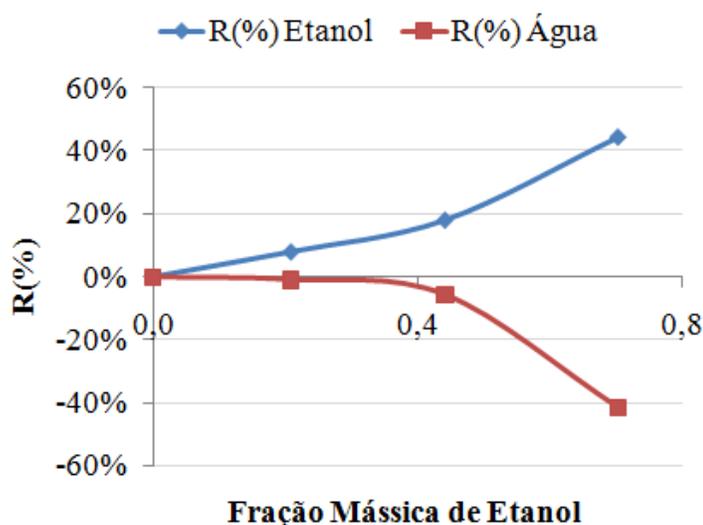


FIGURA 4.3 – Coeficiente de Rejeição dos constituintes da mistura 1 – Água/Etanol na membrana tubuar utilizada.

O coeficiente de rejeição negativo conota uma facilidade de permeação da água na membrana estudada. Observa-se que apesar do alto fluxo permeado, houve uma aparente rejeição do etanol. A possível interação entre o etanol e a alumina presente na membrana foi discutida no trabalho de Aquino (1989), onde o mesmo propôs um modelo cinético para a desidratação do etanol utilizando alumina como catalisador, o modelo considera a formação de etileno e éter diétilico, sugerindo a formação do etóxido na superfície da alumina com o desenvolvimento de um sítio de natureza ácida e outro de natureza básica. No entanto, devido ao alto valor de rejeição obtido, foi também analisada a possibilidade deste valor ser causada pela perda de etanol durante o experimento, uma vez que a equação 2.1 do coeficiente de rejeição não leva em conta a diminuição da concentração da alimentação C_0 por evaporação. Verificou-se que a concentração de etanol no retentado no tanque agitado também sofreu uma redução similar ao permeado, e portanto apesar desta interação etanol-membrana existir, atribui-se este comportamento principalmente à perda de etanol por evaporação para a temperatura utilizada no processo ($T=65^{\circ}\text{C}$).

4.1.2. Mistura 2 – Etanol/Glicerol

Dando sequência às análises de seletividade, permeabilidade e ao também importante condicionamento da membrana, realizou-se experimentos da mistura 2 – Etanol/Glicerol, alterando o teor mássico de glicerol da mistura de 0 a 85% de glicerol, sob as mesmas condições adotadas no começo deste capítulo. A escolha do limite superior de glicerol não ter sido 100%, se deve à estequiometria da reação de síntese do biodiesel nunca atingir valores acima de 50%. Contudo, resolveu-se analisar até um limite superior de glicerol de 85% mássico, devido ao procedimento de condicionamento da membrana, previamente adotado.

Na Figura 4.4 observa-se que o mesmo comportamento da mistura 1 prevalece, onde a mistura de menor viscosidade (maior quantidade de etanol) resulta no maior fluxo permeado.

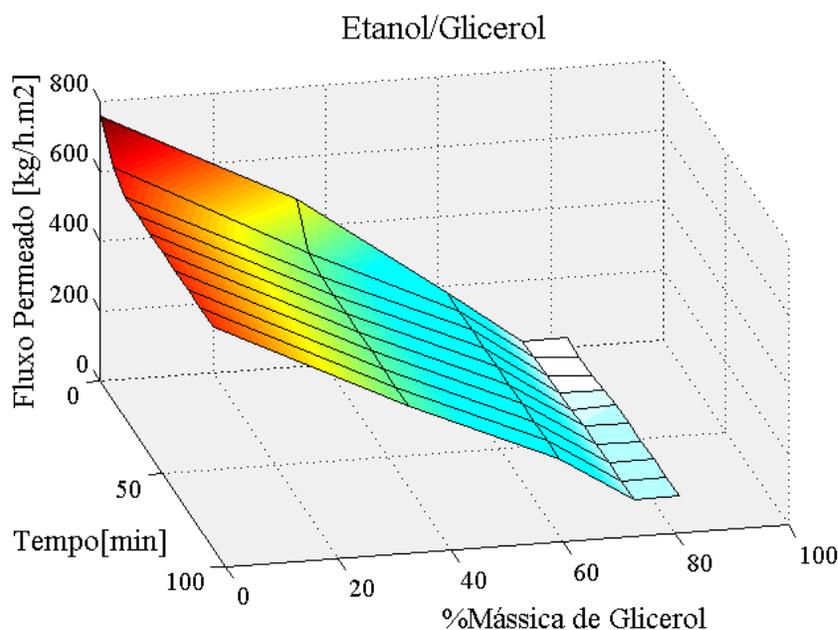


FIGURA 4.4 – Fluxo permeado em função da composição mássica de glicerol ao longo do tempo nos diversos experimentos ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Um baixo fluxo permeado é encontrado em altas concentrações de glicerol, , causado pelo aumento da viscosidade da mistura ($\mu_{\text{glicerol}} = 81,3$ cP, a 60°C). Este comportamento

transmite uma idéia de que no processo de síntese do biodiesel, à medida que a conversão de TAG aumente (produza mais subproduto, glicerol), será reduzido drasticamente o fluxo através da membrana. Observa-se também que o fluxo permeado se estabilizou mais rapidamente (aproximadamente 20 min) que a mistura 1.

Analisando o coeficiente de rejeição dos constituintes desta mistura binária, percebe-se pela Figura 4.5 que nesta mistura, não houve rejeição de glicerol. O etanol solubilizado no glicerol permitiu sua permeação e o etanol não solubilizado apresentou o mesmo comportamento do sistema anterior com um coeficiente de rejeição um pouco menor, em torno de 20%. Esta rejeição também não terá foco, pois como discutido na mistura Água/Etanol, atribui-se grande parte desta rejeição à perda de etanol por evaporação.

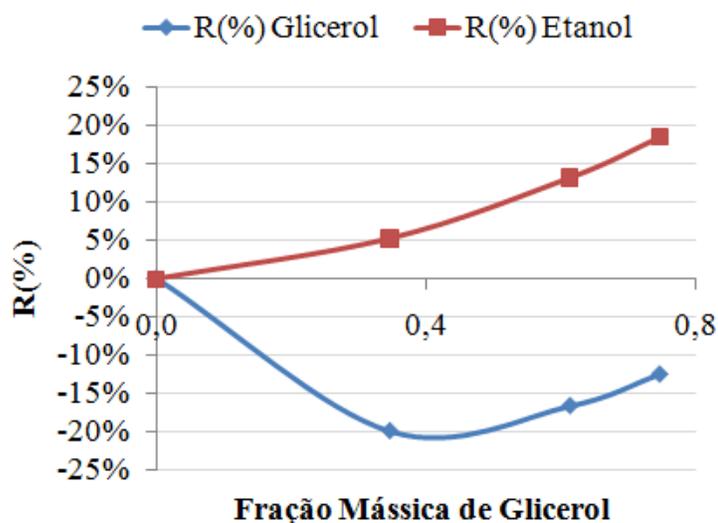


FIGURA 4.5 – Perfil do Coeficiente de Rejeição da membrana na mistura 2 – Etanol/Glicerol.

O comportamento observado nesta mistura não define a impossibilidade de se obter biodiesel sem glicerol no permeado, em um sistema quaternário as interações são mais complexas e o mecanismo de seletividade da membrana é regido por diferentes mecanismos de transporte e diferentes interações entre as espécies.

4.1.3. Mistura 3 – Glicerol/Biodiesel

Seguindo ainda com o mesmo padrão de condicionamento da membrana, procedeu-se com os experimentos aumentando a composição mássica de biodiesel num intervalo de aproximadamente 15 a 90%. Mais uma vez, baseou-se no fato de que em hipótese alguma no processo de síntese do biodiesel, a mistura Glicerol/Biodiesel ultrapassará estes limites, inferior e superior, de concentração mássica.

A Figura 4.6 mostra o fluxo permeado em função da fração mássica de biodiesel na mistura.

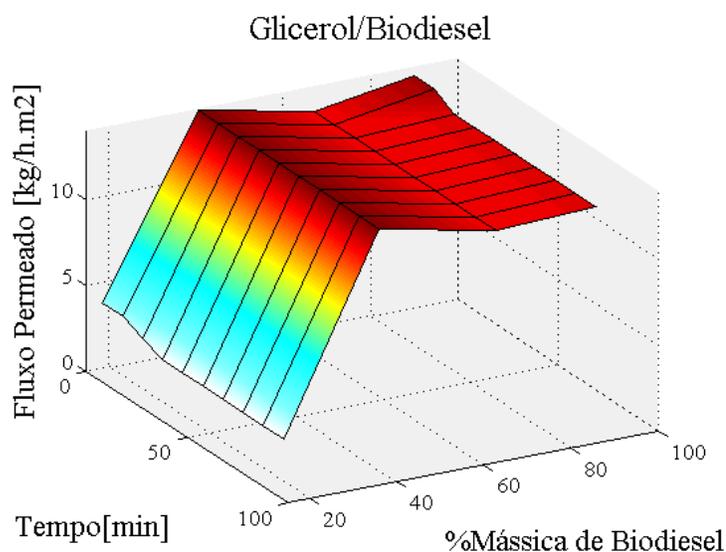


FIGURA 4.6 – Perfis de fluxo permeado em função da fração mássica de biodiesel na mistura 3 – Glicerol/Biodiesel ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Observa-se que em todos os experimentos o fluxo permeado foi estável, atingindo um valor estável em aproximadamente 30 minutos na maior composição de glicerol (15 % biodiesel), porém com um valor muito baixo ($2,8\text{ kg/h.m}^2$ estabilizado). Nas demais composições o tempo para se atingir a estabilidade foi bem menor, sendo em torno de 4 minutos no processo com maior composição de biodiesel, nestes casos, o fluxo permeado estabilizado foi de aproximadamente 13 kg/h.m^2 , o qual também é muito baixo para o sistema.

Tanto o tempo de estabilização do fluxo permeado quanto o seu baixo valor podem ser explicados pela interação das espécies entre si. O glicerol e o biodiesel formam emulsão, a qual se mostra mais estável quanto maior a quantidade do emulsificante (glicerol) e o tempo de contato entre as espécies. Logo, no ensaio com maior quantidade de emulsificante o fluxo permeado só estabilizou após a formação de uma emulsão estável (micelas com partículas superiores a $1\mu\text{m}$ (LYSSANT, 1974), que foi observada pela forte coloração branca após 30 minutos do início do experimento. E nos demais ensaios, à medida que a quantidade de emulsificante decrescia, observava-se pela cor da mistura, que micelas menores eram formadas (0,1 a $1\mu\text{m}$), permitindo que o fluxo permeado se estabilizasse mais rapidamente ou seja, nas condições do ensaio, todas as moléculas de glicerol formam micelas (100% rejeição) mas nem todas as moléculas de biodiesel, podendo permear livremente. Em todos os casos, a formação destas micelas emulsificadas, estáveis ou não, dificulta a permeação. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 4.6.

Observou-se que não houve formação de emulsão no lado permeado. Em todos os ensaios a alíquota do permeado era composta de um único componente (biodiesel), sendo construído um gráfico de coeficiente de rejeição para esta mistura (FIGURA 4.7).

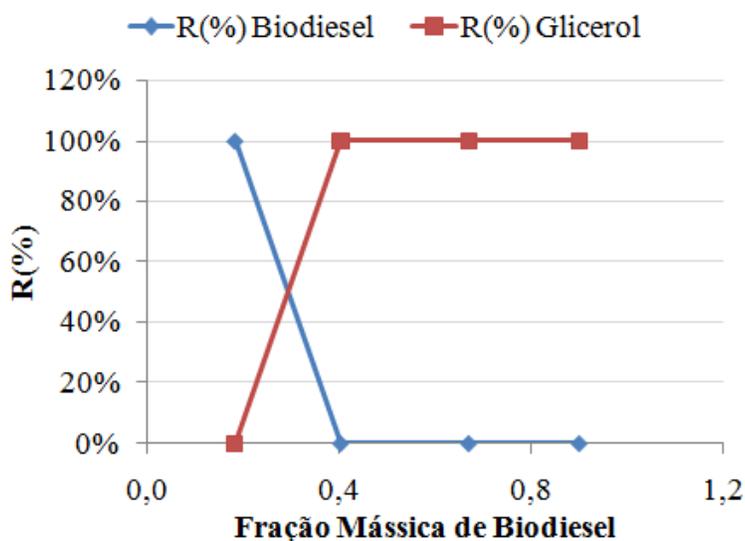


FIGURA 4.7 – Coeficiente de rejeição dos constituintes da mistura 3 – Glicerol/Biodiesel ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Para verificar o porquê deste comportamento, retirou-se então várias alíquotas do retentato, a montante e a jusante da membrana, podendo-se concluir a partir da coloração e formação de fases, que a mistura que se apresentava como uma emulsão estável a montante da membrana, se desestabilizava automaticamente após passar pela mesma (a jusante no lado retentato). A partir disto, resolveu-se fazer uma análise da diferença de pressão transmembrana, aumentando-a, para verificar se este comportamento se prolongaria. Estudaram-se as duas situações com maior quantidade de biodiesel. Os resultados podem ser observados na Figura 4.8.

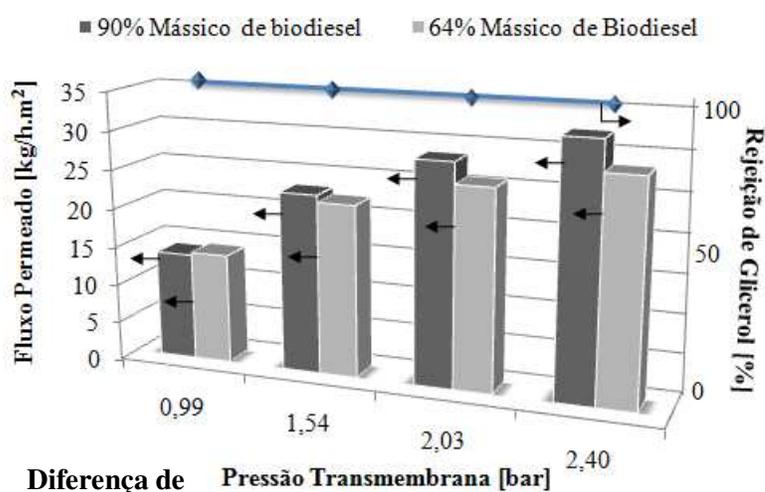


FIGURA 4.8 – Fluxo permeado em diferentes pressões transmembrana.

Observa-se pela Figura 4.8 que apesar do aumento da diferença de pressão transmembrana propiciar um aumento de fluxo permeado, o perfil de composição no permeado persistiu, sendo rejeitado 100% do glicerol no processo.

4.1.4. Mistura 4 – Biodiesel/Etanol

Sendo a mistura já previamente condicionada a estes dois componentes presentes na mistura 4, estudou-se o comportamento desta somente na região central de concentrações, compreendendo entre 0,5 e 0,75 de fração mássica de biodiesel. Os resultados de fluxo permeado estão apresentados na Figura 4.9.

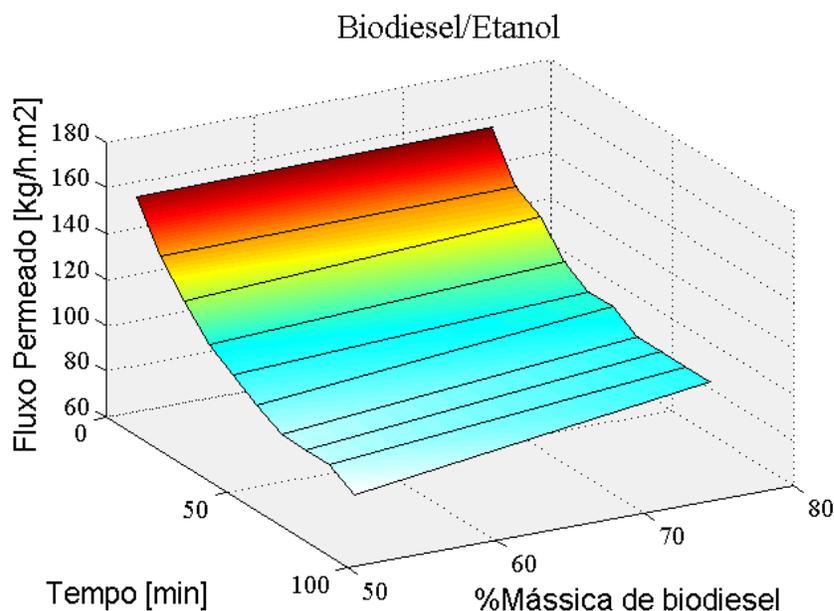


FIGURA 4.9 – Perfil do fluxo permeado nas diferentes composições da mistura 4 – Biodiesel/Etanol ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Observa-se que na mesma faixa de composição de etanol (25 a 50% mássico) a variação de fluxo permeado das misturas 2 (Etanol/Glicerol) e 4 (Biodiesel/Etanol) foi semelhante, apresentando faixas de fluxo permeado que compreendem 30 a 180 kg/h.m^2 e 80 a 160 kg/h.m^2 , respectivamente. Este comportamento reflete a total solubilidade do etanol nas espécies presentes em cada mistura.

Analisando-se o coeficiente de rejeição para os constituintes desta mistura, observa-se pela Figura 4.10, que assim como em todas as misturas contendo etanol, houve retenção do mesmo. Pelos mesmos motivos discutidos previamente, este perfil será atribuído às possíveis perdas de etanol por evaporação.

4.1.5. Mistura 5 – Etanol/Óleo

Finalizando as análises das misturas binárias, estudou-se a mistura Etanol/Óleo, mais uma vez executando o condicionamento da membrana ao novo componente (óleo de pinhão manso). Neste caso as variações de concentrações foram selecionadas de acordo com um padrão

de razão molar de etanol. No processo de síntese do biodiesel é comum o uso de etanol em excesso, na maioria dos casos, em razões molares bem acima da razão estequiométrica (1:3). Este excesso de álcool além de garantir que todos os triglicerídeos se convertam em ésteres monoalquilados (biodiesel), também acelera a reação.

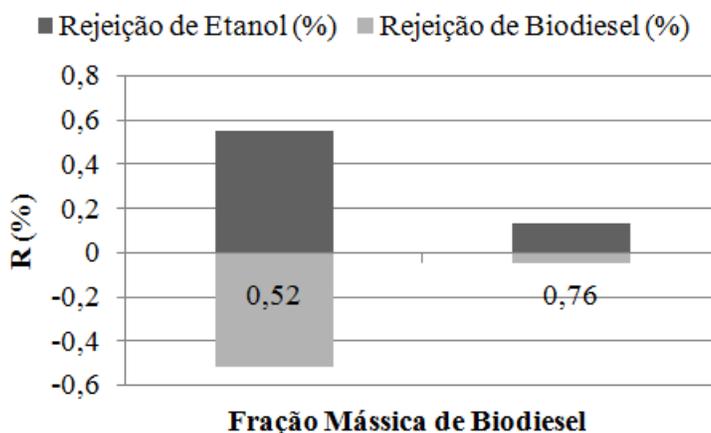


FIGURA 4.10 – Coeficiente de Rejeição na mistura 4 – Biodiesel/Etanol.

As razões molares de etanol estudadas foram 1:6, 1:9 e 1:12, o que representam frações mássica de óleo de 0,75, 0,66 e 0,6, respectivamente. Tais resultados são apresentados na Figura 4.11.

Observa-se pela Figura 4.11 que apesar de ambas formarem emulsão o fluxo permeado da mistura 5 - Óleo/Etanol foi bem maior ($41,6 \text{ kg/h.m}^2$ estabilizado) do que na mistura 3 – Glicerol/Biodiesel.

Analisando a permeação da mistura Etanol/Óleo através da membrana cerâmica estudada, não foi identificada quebra na emulsão, sendo o permeado composto por micelas semitransparentes (tamanho de partícula $0,05$ a $0,1\mu\text{m}$), consideradas como micro-emulsões (LYSSANT, 1974). Sendo assim, não foi possível identificar a composição do permeado através da análise com refratômetro.

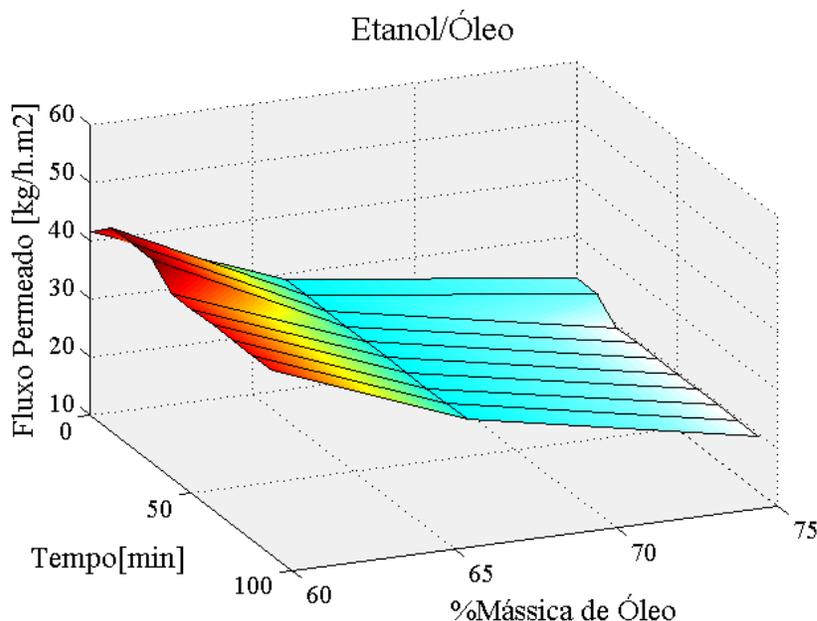


FIGURA 4.11 – Perfil de fluxo permeado nas diferentes composições da mistura 5 – Óleo/Etanol ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0075\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

As análises de permeabilidade e seletividade nas misturas contendo o óleo de pinhão manso com os demais constituintes não foram realizadas. Optou-se somente pela análise da mistura Etanol/Óleo, devido à interação do óleo com este constituinte ser a mais significativa do ponto de vista do processo de separação por membranas, ou seja, devido estes reagentes formarem emulsão e serem também os constituintes primários da síntese do biodiesel, presentes durante todo o processo.

Pelos bons resultados apresentados e descritos neste tópico, decidiu-se continuar o trabalho com o mesmo tipo de membrana, realizando limpezas periódicas e testes de fluxo permeado frente a um ensaio branco realizado no início do trabalho.

Para o ensaio branco realizado após as análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias, observou-se uma queda de 45,45% no fluxo permeado ($346,3 \text{ kg/h.m}^2$), realizou-se então uma limpeza completa da membrana como descrita no tópico 3.2.2. Após a limpeza observou-se que o fluxo foi recuperado para aproximadamente 60% ($415,7 \text{ kg/h.m}^2$) do seu valor original ($692,8 \text{ kg/h.m}^2$), sendo observado que apesar dos cuidados com as condições do processo para impedir a incrustação, este fenômeno podem ter ocorrido de forma irreversível,

ou a limpeza da membrana não foi efetuada em tempo hábil para garantir a retirada de todo material depositado na superfície. É requerida uma análise mais detalhada da influência deste fenômeno no processo estudado, o que será analisado em tópico 4.6.

Procedeu-se então com a análise quaternária na mesma membrana, realizando a cada dois ensaios um teste branco do fluxo permeado.

4.1.6. Conclusões Parciais

Através de um comparativo da presença do Etanol nas misturas analisadas, observou-se que os maiores fluxos estão associados à maior quantidade de etanol, sendo os maiores fluxos medidos no estado estacionário de $692,8 \text{ kg/h.m}^2$ e $629,8 \text{ kg/h.m}^2$, para as misturas Água/Etanol e Etanol/Glicerol, respectivamente. Tal comportamento mostra que o uso do Etanol em excesso no processo convencional de síntese do biodiesel favorece o fluxo através da membrana.

O fluxo permeado foi indiretamente proporcional à viscosidade da mistura. Este comportamento ocorreu em diferentes intensidades nas diferentes misturas. Estas diferenças estão associadas ao grau de interação entre as espécies presentes nas misturas, sendo que algumas se solubilizam mais fortemente que outras, e algumas formas emulsões mais estáveis que outras. Um exemplo deste comportamento foi a presença de glicerol que afetou diferentemente as misturas com etanol e biodiesel. Tal diferença atribui-se a formação de emulsão no sistema com biodiesel sendo a principal causa da queda de fluxo permeado observada.

Nas misturas analisadas, as diferenças apresentadas no coeficiente de rejeição se devem primordialmente ao grau de solubilidade dentre as espécies presentes em cada mistura. Em segundo plano, tem-se como fator limitante à retenção a interação do etanol com a alumina presente na membrana tubular.

Sendo a diferença de pressão transmembrana e velocidade tangencial a mesma em todas as misturas analisadas, a formação de uma camada de polarização da concentração não pode ser um fator comparativo que defina as diferenças apresentadas, apesar de acontecer em muitas misturas analisadas.

A emulsão formada na mistura 3 (Glicerol/Biodiesel) foi o fator determinante na retenção do glicerol. Quanto maior a estabilidade da emulsão, caracterizada pela mudança de tonalidade da mesma, mais alto o coeficiente de rejeição da membrana ao glicerol.

Definiu-se então como fatores representativos no processo de separação dos constituintes da rota etílica de síntese do biodiesel, a razão molar de etanol, o nível de emulsificação da mistura e a composição das diferentes espécies (relacionada à viscosidade da mistura). Estes fatores serão analisados na próxima parte do trabalho, o que compreende uma análise de permeabilidade e seletividade dos quatro constituintes da síntese do biodiesel, analisando estes fatores a partir de um planejamento fatorial que será descrito no tópico seguinte.

4.2. ANÁLISES DE PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DAS MISTURAS QUATERNÁRIAS

Como discutido no tópico anterior, os fatores importantes a se analisar no processo de permeação à membrana estudada são:

- A proporção de etanol na mistura, definida pela razão molar em excesso comumente usada nos processos de síntese de biodiesel;
- O nível de emulsificação das misturas;
- A proporção das espécies na mistura, a qual reflete o nível de conversão de TAG do processo de síntese do biodiesel.

Estes fatores serão analisados como variáveis independentes em um planejamento fatorial descrito a seguir.

4.2.1. Planejamento Fatorial

Uma análise de todas as combinações possíveis entre todos os níveis de cada fator resultaria em inúmeros ensaios desnecessários. Para este tipo de situação recomenda-se um esquema fatorial para representar estas combinações em sua totalidade ou num fator *screening*.

Os planejamentos ditos *screening* ou com delineamento experimental incompleto, são os que objetivam uma filtragem dos fatores analisados ou determinação de novas faixas ótimas para análises das variáveis independentes. Para este tipo de fatorial incompleto pode-se usar o Plackett & Burman (1946) ou o planejamento fracionado, porém para a quantidade de fatores analisados, o planejamento fracionado apresenta uma baixa resolução, não sendo recomendado. O mesmo acontece com o Plackett & Burman (PB).

Sendo o trabalho proposto analisar três fatores distintos, a melhor alternativa é o planejamento fatorial completo ou delineamento composto central rotacional (DCCR).

4.2.1.1. Escolha das faixas de análise das variáveis independentes

Definido os fatores a se analisar e o planejamento fatorial que será utilizado, procedeu-se então com a seleção e descrição das faixas de análise destes fatores.

Fez-se um planejamento fatorial 2^3 , com três repetições no ponto central. Não foram utilizados os pontos axiais, o qual só é utilizado quando há interesse em ajustar às respostas experimentais um modelo de segunda ordem (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Desta forma o planejamento proposto caracteriza-se como um delineamento composto central (DCC).

Para a razão molar de etanol selecionou-se uma faixa mínima tendo em vista os resultados apresentados nas análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias. Nestas a solubilidade do glicerol no etanol facilitou sua permeação pela membrana. A razão molar óleo/álcool não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo, mas é um dos principais fatores que influenciam no prolongamento da reação de transesterificação. Do ponto de vista prático, um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol. Sendo assim, como limite mínimo definiu-se uma razão molar de 1:5, não havendo lógica no uso de uma razão molar menor que esta, pois não haveria excesso de etanol no processo, e como limite máximo 1:9.

Na faixa analisada, referente à composição das espécies presentes na mistura, definiu-se como limites, diferentes níveis de conversão teóricos de TAG do processo de síntese do

biodiesel, prevendo qual a etapa do processo de conversão que proporcionaria maior fluxo permeado e/ou separação.

Para o nível de emulsificação definiu-se uma velocidade de agitação padrão (330 rpm) e a partir deste foram realizados ensaios para determinar em que tempo, sob esta agitação a mistura torna-se uma emulsão estável. O teste foi feito com a mistura constituída com um nível máximo de conversão teórico de TAG (100%). Observou-se que até 10 minutos a mistura ainda era constituída de micro-emulsões semitransparentes, até aproximadamente 30 minutos a mistura apresentava uma coloração azul-esbranquiçada, caracterizando um aumento das micelas da fase dispersa, e acima deste tempo a mistura apresentou uma aparência branca representando um bom nível de estabilidade da emulsão, sendo então utilizado como limite superior este tempo de agitação da mistura. A Tabela 4.1 apresenta as faixas de valores normalizados, as quais foram utilizadas no planejamento para as variáveis independentes analisadas.

TABELA 4.1 – Valores utilizados no DCC para os três fatores.

Nível de emulsificação			X1
-1	0	+1	
0 min	15 min	30 min	
Razão Molar (Óleo:Etanol)			X2
-1	0	+1	
[1:5]	[1:7]	[1:9]	
% Conversão teórica de TAG			X3
-1	0	+1	
50%	75%	100%	

No procedimento experimental, o nível de emulsificação definia o tempo que a mistura permaneceria sob agitação e após este tempo, a mistura era bombeada para o módulo de membrana.

4.2.1.2. Análise dos Efeitos

As variáveis foram analisadas de acordo com duas respostas significativas ao processo, o coeficiente de rejeição do glicerol (Y1) e o fluxo permeado (Y2) através da membrana cerâmica estudada. A Tabela 4.2 apresenta o planejamento com as respostas aos fatores analisados.

Apesar de uma maior quantidade de pontos centrais propiciar um maior grau de liberdade, tornando mais visível a variabilidade do processo, só há necessidade da adição de mais pontos centrais quando esta variabilidade apresenta-se alta nas primeiras análises, o que pode acontecer em processos com muitos fatores a se analisar. Para o presente trabalho, observa-se pela Tabela 4.2 que os pontos centrais em ambas as repostas apresentou uma pequena variação, o que indica uma boa reprodutibilidade do processo, não sendo necessário o ensaio de mais pontos centrais.

TABELA 4.2 – Valores codificados e respostas do coeficiente de rejeição do glicerol (Y1) e fluxo permeado estabilizado (Y2) ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$).

Membrana cerâmica 0,20 μm	#	X1	X2	X3	Y1	Y2 [kg/h.m ²]
	1	-1	-1	-1	100,00%	41,9
	2	+1	-1	-1	98,69%	90,1
	3	-1	+1	-1	0,00%	58,6
	4	+1	+1	-1	57,33%	87,5
	5	-1	-1	+1	100,00%	25,4
	6	+1	-1	+1	100,00%	44,1
	7	-1	+1	+1	78,74%	50,0
	8	+1	+1	+1	81,78%	73,8
	9	0	0	0	98,86%	92,6
	10	0	0	0	97,40%	94,1
11	0	0	0	97,84%	81,5	

Antes de discutir-se qualquer resultado, é importante frisar que a cada dois ensaios foi realizado o teste branco do fluxo permeado com etanol 100%, o que também servia para limpar o sistema de outros reagentes residuais do ensaio anterior. A incrustação irreversível anteriormente identificada ao final das análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias, apresentou-se constante, mostrando uma variação de fluxo permeado em todos os ensaios brancos realizados nesta etapa de 409,3 a 415,68 kg/h.m², o que corresponde a uma queda de fluxo máxima de 1,54%. Pode-se então considerar que praticamente não houve incrustação irreversível nos estudos de permeabilidade e seletividade das misturas quaternárias.

4.2.1.2.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol

Em um planejamento, primeiro define-se qual o objetivo da resposta, se é máxima ou mínima, para então analisar primariamente o comportamento do processo em relação ao comportamento desejado das variáveis. Neste processo analisado pretende-se uma máxima rejeição ao glicerol (Y1). Observa-se então pela Tabela 4.2 que atingiu-se uma rejeição máxima a glicerol em dois ensaios (5 e 6) com máxima conversão de TAG (X3 = +1) e mínima razão molar de etanol (X2 = -1), porém houve rejeição máxima em um ensaio (1) com mínima conversão teórica (X3 = -1) e mínima razão molar de etanol (X2 = -1). Pode-se então atribuir primariamente a alta rejeição de glicerol a um mínimo de etanol no sistema, mas não há possibilidade da mesma conclusão referente à conversão de TAG.

Para uma análise mais detalhada do processo, com dois níveis de interação entre os fatores analisados, procedeu-se com a análise estatística dos efeitos destes fatores à resposta máxima de coeficiente de rejeição da membrana ao glicerol. Os resultados podem ser observados no diagrama de pareto na Figura 4.12.

O diagrama de pareto é comumente usado quando é preciso estabelecer prioridades a partir de um número variado de informações e dados. Consiste em um gráfico de barras que ordena as frequências das ocorrências, permitindo dirigir nossa atenção e esforços para problemas verdadeiramente importantes, aumentando nossas chances de obtenção de bons resultados. Do

ponto de vista prático o gráfico de pareto não deve ser uma ferramenta seguida com total segurança, é imprescindível o olhar crítico com conhecimento no processo para definir realmente quais variáveis devem ou não ser eliminadas nas análises seguintes.

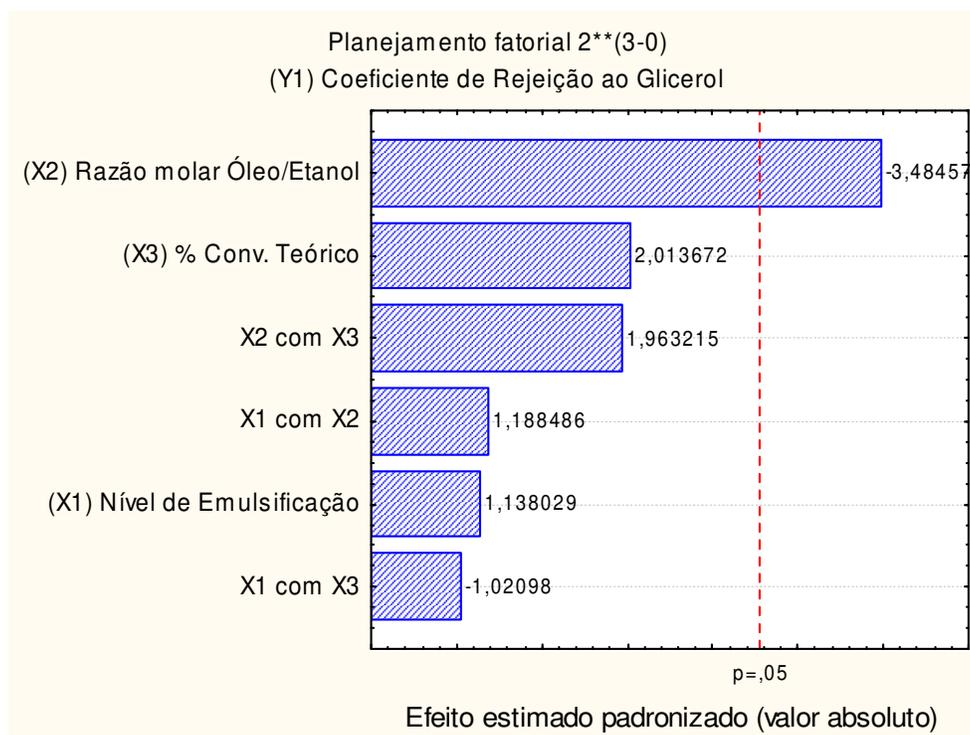


FIGURA 4.12 – Diagrama de pareto da resposta Y1 com os valores dos efeitos padronizados.

Observa-se pela Figura 4.12 que estatisticamente o nível de emulsificação e a interação deste com as demais variáveis não aparenta relevância para a rejeição da membrana ao glicerol. Porém, do ponto de vista de engenharia, sabe-se que o tamanho das partículas associado à estabilidade da emulsão do processo (discutido nas análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias) é fator determinante para uma boa seletividade da membrana. Isto pode ser observado na Tabela 4.2 nos ensaios 2, 6 e 8 com máximo nível de emulsificação ($X1 = +1$) estudado, onde obteve-se altas rejeições ao glicerol, com valores de 98,69%, 100,00% e 81,78%, respectivamente. Logo, dentre estes somente serão eliminado da análise os parâmetros de interação que envolvem o nível de emulsificação ($X1$ com $X2$ e $X1$ com $X3$).

Utilizando um raciocínio similar observa-se pela Tabela 4.2 que uma mudança nos níveis de conversão teóricos de TAG na síntese do biodiesel influencia diretamente no coeficiente

de rejeição da membrana ao glicerol. Isto pode ser visualizado nos ensaios 3 e 7 onde uma mudança nos níveis de conversão de -1 a +1, resulta em coeficientes de rejeição de 0,00% e 78,74%, respectivamente. Sendo então considerado no ajuste do modelo, este fator (X3) e sua interação com a razão molar óleo/etanol (fator mais significativo no planejamento).

4.2.1.2.2. Variável dependente: Fluxo Permeado

Analisando os efeitos dos fatores para um máximo fluxo permeado, observa-se a priori pela Tabela 4.3 que dentre os fatores analisados, o nível de emulsificação e a conversão teórica de TAG são os mais significativos. Apresentando os melhores fluxos permeados na menor conversão teórica e maior nível de emulsificação. Este comportamento pode ser explicado com o fato de que em uma baixa conversão, ainda há pouco glicerol produzido, e como discutido anteriormente, o glicerol apresenta alto coeficiente de rejeição na configuração de membrana adotada, logo sua retenção na parede da membrana provoca uma camada polarizada dificultando a transferência de massa no sentido da permeação.

Para uma análise estatística dos efeitos associados a cada um dos fatores analisados frente ao fluxo permeado, construiu-se o diagrama de pareto, que pode ser observado na Figura 4.13.

Observa-se que nenhum dos fatores apresentou significância dentro do nível de confiança admitido. Porém analisando os resultados gerados em cada ensaio (TABELA 4.2), percebe-se que em diferentes níveis todos os fatores descrevem mudanças significativas na resposta Y2. De acordo com o discutido no tópico de permeabilidade e seletividade das misturas binárias, é conclusivo que a razão molar óleo/etanol influencie o fluxo permeado, tanto pela mudança na viscosidade do sistema quando pela interação do etanol com o material da membrana estudada. O nível de emulsificação (o qual também é reflexo da conversão de TAG) também é um fator importante, pois reflete viscosidade e tamanho de partículas associadas à estabilidade da emulsão, logo, nenhum dos parâmetros será descartado para o ajuste do modelo, exceto os níveis de interação entre eles.

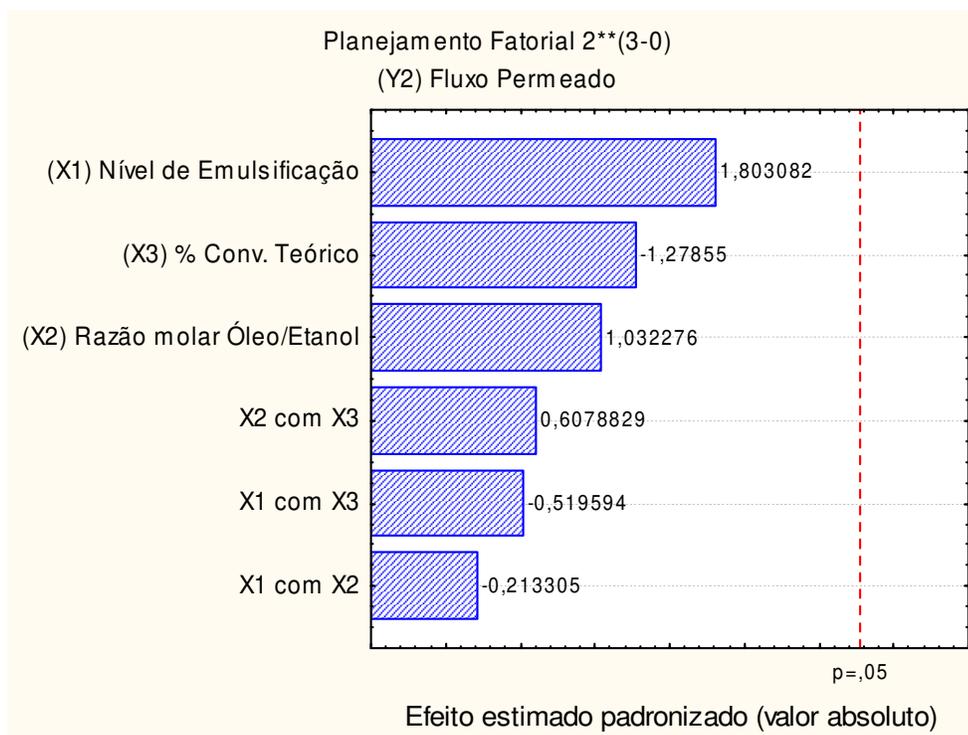


FIGURA 4.13 – Diagrama de pareto da resposta Y2 com os valores dos efeitos padronizados.

Para este caso específico, como foram descartadas todas as interações entre os fatores analisados, procedeu-se novamente com a análise dos efeitos, porém desconsiderando as interações entre eles, permitindo-se assim, a construção de um novo diagrama de pareto apresentado na Figura 4.14.

Observa-se neste novo diagrama de pareto (FIGURA 4.14) que a conversão de TAG e o nível de emulsificação apresentaram-se estatisticamente significativos. O único fator que mesmo sem considerar as interações entre eles não apresentou significância foi a razão molar óleo/etanol, mas como discutido anteriormente, este fator também será levado em consideração no ajuste do modelo.

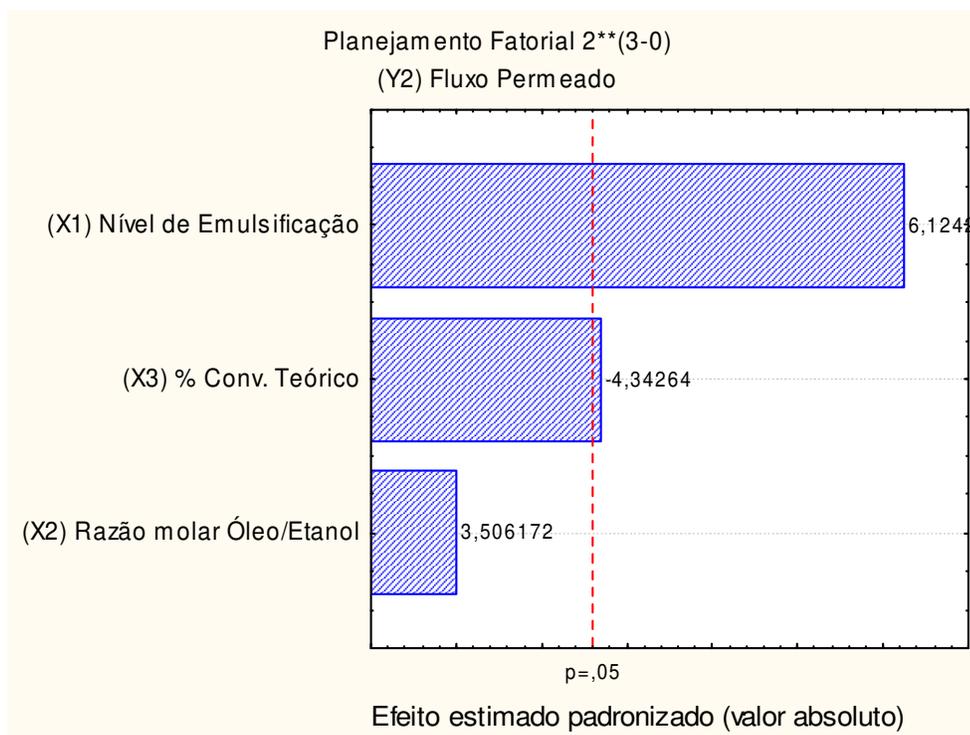


FIGURA 4.14 - Diagrama de pareto da resposta Y2 com os valores dos efeitos padronizados, sem considerar as interações entre os fatores.

4.2.1.3. Ajuste dos Modelos

Para ajuste dos modelos relacionando as variáveis dependentes (resposta) com as variáveis independentes analisadas (fatores), deve-se admitir um limite de confiança aos resultados apresentados e determinar se os dados se explicam estatisticamente e se os mesmos se ajustam ao modelo. Para um fatorial fracionado ou delineamento de PB, utiliza-se um limite de confiança de 90%, porém como foi desenvolvido um DCC neste trabalho, o limite de confiança adotado foi de 95% em todas as análises.

4.2.1.3.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.2, determinou-se os coeficientes de regressão para a resposta Y1 (Coeficiente de rejeição de glicerol), os quais são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Coeficientes de regressão para a resposta Y1. ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2, T=65^\circ\text{C}$)

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t_{calc}	Lim. Conf.	
				-95.%	+95.%
Média	0,827861	0,057380	14,42762	0.826603	1.102240
X1 - Nível de Emulsificação	0,073824	0,067284	1,09720	-0.001895	0.003702
X2 - Razão Molar Óleo/Etanol	-0,226045	0,067284	-3,35954	-0.011496	-0.005899
X3 - % Conv. Teórico	0,130627	0,067284	1,94142	-0.001747	0.003850
X2 com X3	0,127354	0,067284	1,89277	-0.000005	0.000068

Quanto maior o t_{calc} , mais estatisticamente significativo é o parâmetro do modelo. Novamente pode-se observar pela Tabela 4.3 que a variável X1 (nível de emulsificação) e suas interações com os outros fatores são menos significativos que os demais. Apesar disto, todas as variáveis foram utilizadas no modelo, devido à representatividade das mesmas ao processo de seletividade da membrana (discutido nas análises de permeabilidade e seletividade das misturas binárias) e pela segurança de ser mais recomendado utilizar-se de uma variável que não seja estatisticamente significativa do que eliminar uma variável que para o processo tenha algum efeito significativo. Se adotarmos também como critério de julgamento a comparação entre os coeficientes de regressão e seu erro padrão, observa-se que em todos os casos o coeficiente de regressão foi superior ao erro padrão, classificando cada um destes fatores apresentados na Tabela 4.3 como prováveis fatores significativos à resposta Y1 (coeficiente de rejeição ao glicerol).

Neste caso o modelo proposto com as variáveis codificadas de -1 a +1 pode ser representado pela equação 4.1.

$$Y1 = 0,827861 + 0,073824X1 - 0,226045X2 + 0,130627X3 + 0,127354X2X3 \quad (\text{Equação 4.1})$$

A partir deste, desenvolveu-se a análise de variância (ANOVA) para a resposta Y1, buscando a confiabilidade do modelo. Os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – ANOVA para a resposta Y1 (Coeficiente de rejeição ao glicerol). ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
REGRESSAO	0,7751	4	0,1938	5,35	4,53
RESIDUOS	0,2173	6	0,0362		
FALTA DE AJUSTE	0,2171	4	0,0543	965,25	19,25
ERRO PURO	0,0001	2	0,0001		
ERRO TOTAL	0,9359	10	0,0936		

A análise estatística do modelo difere-se em muitos trabalhos quanto à quantidade de vezes que o F_{calc} deve ser superior ao F_{tab} no intervalo de confiança pré-definido, mas em todos os trabalhos estatísticos considera-se que no mínimo o F_{calc} deve ser superior ao F_{tab} (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Pode-se então observar na Tabela 4.4 que o F_{calc} foi maior que o F_{tab} , este resultado significa que os dados utilizados no planejamento se explicam estatisticamente. Porém, para que eles se ajustem ao modelo o F_{calc} da falta de ajuste deve ser inferior ao seu F_{tab} , o que não foi observado neste planejamento. Devido ao valor apresentado pelo erro puro, tal resultado do F_{calc} da falta de ajuste não invalida o modelo, nem elimina o ajuste dos dados.

O erro puro é definido com base nas diferenças obtidas em cada fator ou interação e sua média, ele só pode ser calculado se houver repetições. Este tem como objetivo testar a validade do modelo e verificar se a falta de ajuste do modelo é significativa. Como observado na Tabela 4.4, o erro puro foi muito pequeno comparado ao erro total ou aos resíduos, devido a isto o F_{calc}

da falta de ajuste apresentou um valor exorbitante. Este comportamento pode se desenvolver em alguns casos onde os pontos centrais não apresentam muita variação, ou quando as respostas são provenientes de análises com alto grau de precisão. Um exemplo deste tipo de análise são as cromatográficas líquidas de alta eficiência (CLAE), que foram utilizadas neste trabalho para determinar as respostas de Y1 (Coeficiente de rejeição ao glicerol) (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Desta forma, considera-se que os dados da resposta Y1 se ajustam ao modelo proposto na equação 4.1, podendo então ser usado para prever o coeficiente de rejeição de glicerol sob qualquer valor dos fatores dentro do intervalo analisado.

A figura 4.15 apresenta os valores experimentais versus os valores preditos pelo modelo para a resposta Y1.

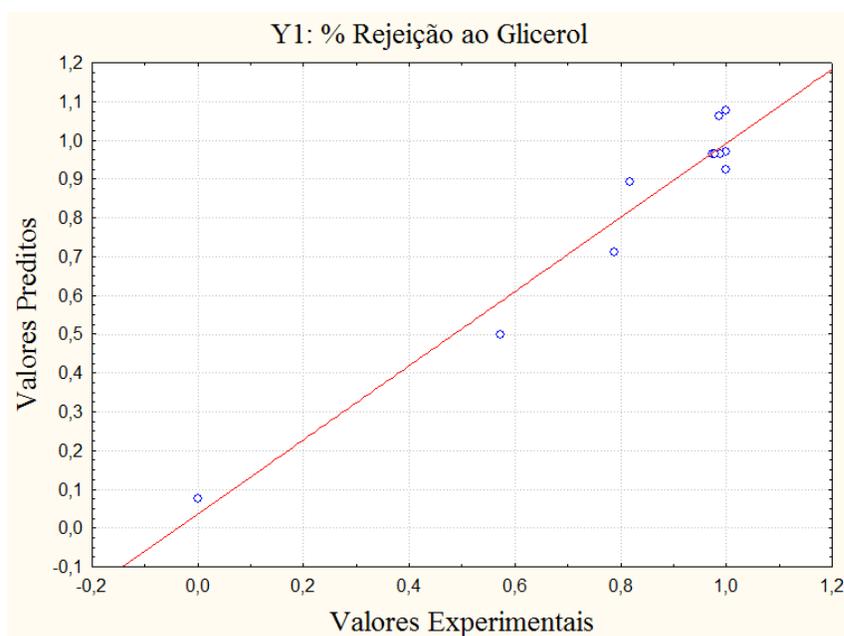


FIGURA 4.15 – Valores experimentais versus Valores preditos pelo modelo para a resposta Y1.

A partir desta figura, observa-se uma boa concordância entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo, mas mesmo assim foi realizada uma validação do modelo com uma configuração de fatores intermediária. O ensaio utilizado para validação foi com nível de emulsificação correspondente a uma agitação de 20 min, razão molar óleo/etanol 1:7, e conversão teórica de TAG igual a 85%. Esta configuração corresponde aos valores normalizados de -1 a +1

iguais a 0,33, 0,0 e 0,4, respectivamente. Substituindo tais valores no modelo adotado obtém-se um coeficiente de rejeição da membrana ao glicerol de 90,47%, o que comparado com o valor analisado por CLAE deste experimento (94,32%), apresenta um erro aproximado de 4,08%. Como este erro encontra-se dentro do nível de significância adotado ($p = 5\%$), reitera-se mais uma vez que o modelo assumido para descrever a rejeição do glicerol na membrana estudada se ajusta aos dados experimentais com um nível de 95% de confiabilidade.

3.4.1.3.2. Variável dependente: Fluxo permeado

Para a análise do fluxo permeado (resposta Y2), após a seleção dos fatores significativos para ajuste do modelo, calculou-se os coeficientes de regressão baseados nos dados apresentados na Tabela 4.2, para o nível de confiabilidade de 95% (TABELA 4.5).

Analisando os coeficientes de regressão, observa-se que todos são maiores que seu erro padrão, refletindo a significância dos efeitos dos mesmos, o que também pode ser visualizado pelos altos valores de t_{calc} dentro do limite de confiança adotado.

Desta forma, a partir dos dados calculados presentes na Tabela 4.5 pode-se gerar o modelo que se ajusta aos dados, apresentado na equação 4.2.

TABELA 4.5 – Coeficientes de regressão para a resposta Y2. ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$)

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t_{calc}	Lim. Conf.	
				-95.%	+95.%
Média	67,2913	2,0794	32,3598	58,3441	76,2384
X1 - Nível de Emulsificação	14,9333	2,4383	6,1242	4,4418	25,4248
X2 - Razão Molar Óleo/Etanol	8,5494	2,4383	3,5061	-1,9421	19,0409
X3 - % Conv.	-10,5891	2,4383	-4,3426	-21,0806	-0,0975

Teórico

$$Y_2 = 67,2913 + 14,9333X_1 + 8,5494X_2 - 10,5891X_3 \quad (\text{Equação 4.2})$$

A análise de variância do modelo pode ser visualizada na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – ANOVA para a resposta Y2 (Fluxo Permeado). ($\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
REGRESSAO	4936,3398	3	1645,4466	4,48	4,35
RESIDUOS	2570,8745	7	367,2678		
FALTA DE AJUSTE	2475,7425	5	495,1485	10,40	19,30
ERRO PURO	95,1319	2	47,5660		
ERRO TOTAL	5836,6693	10	583,6669		

Como observado na Tabela 4.6 o F_{calc} foi superior ao F_{tab} , mostrando que os dados gerados no planejamento se explicam estatisticamente, e sendo o F_{calc} da falta de ajuste superior ao F_{tab} da mesma, conclui-se que estes dados se ajustam ao modelo adotado na equação 4.2.

O mesmo ensaio, que foi utilizado para validação do modelo para coeficiente de rejeição ao glicerol, foi também usado para validação deste modelo para fluxo permeado. O ensaio como descrito anteriormente corresponde aos valores normalizados de -1 a +1 iguais a 0,33, 0,0 e 0,4 para o nível de emulsificação, razão molar óleo/etanol e nível de conversão de TAG, respectivamente. Com os dados normalizados testados no modelo ajustado na equação 4.2, obteve-se um fluxo permeado de $68,0 \text{ kg/h.m}^2$, o que corresponde a um erro de 3,54% comparado ao fluxo permeado obtido no experimento ($70,5 \text{ kg/h.m}^2$), sendo assim o resultado encontra-se dentro dos 5% de significância admitidos no planejamento fatorial. Pela Figura 4.16 que representa os valores preditos pelo modelo comparados aos valores experimentais, observa-se

que os valores experimentais encontram-se bem distribuídos em torno do modelo linear proposto, validando mais uma vez o uso do modelo para descrever o fluxo permeado no processo.

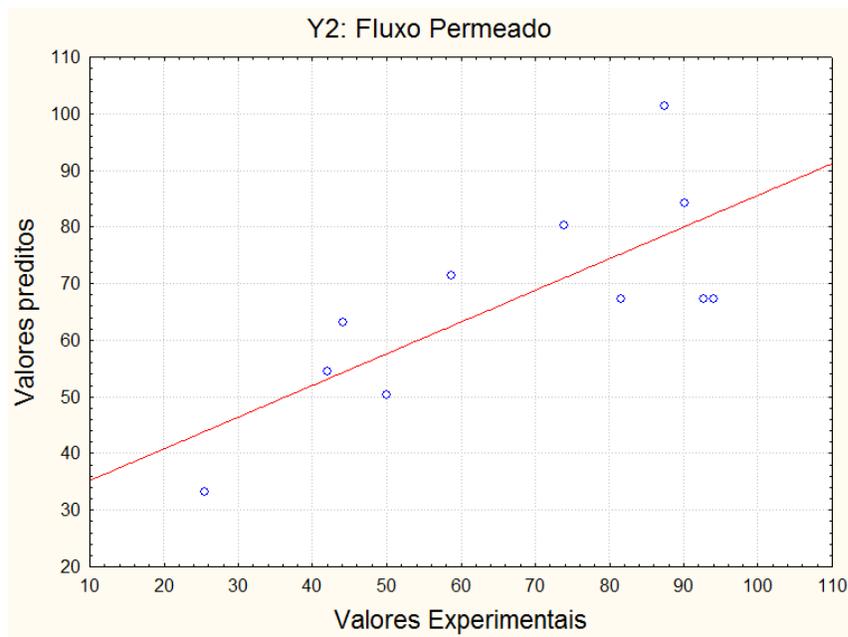


FIGURA 4.16 – Valores experimentais versus Valores preditos pelo modelo para a resposta Y2.

4.2.1.4. Determinação das faixas ótimas para as respostas

Como discutido anteriormente, os modelos foram significativos, podendo-se então a partir destes construir superfícies para cada resposta analisada.

4.2.1.4.1. Variável dependente: Coeficiente de rejeição do glicerol

A Figura 4.17 mostra as superfícies de resposta e curvas de contorno da interação entre os diferentes fatores analisados à resposta Y1 (Coeficiente de rejeição do glicerol), obtido nas condições $\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$.

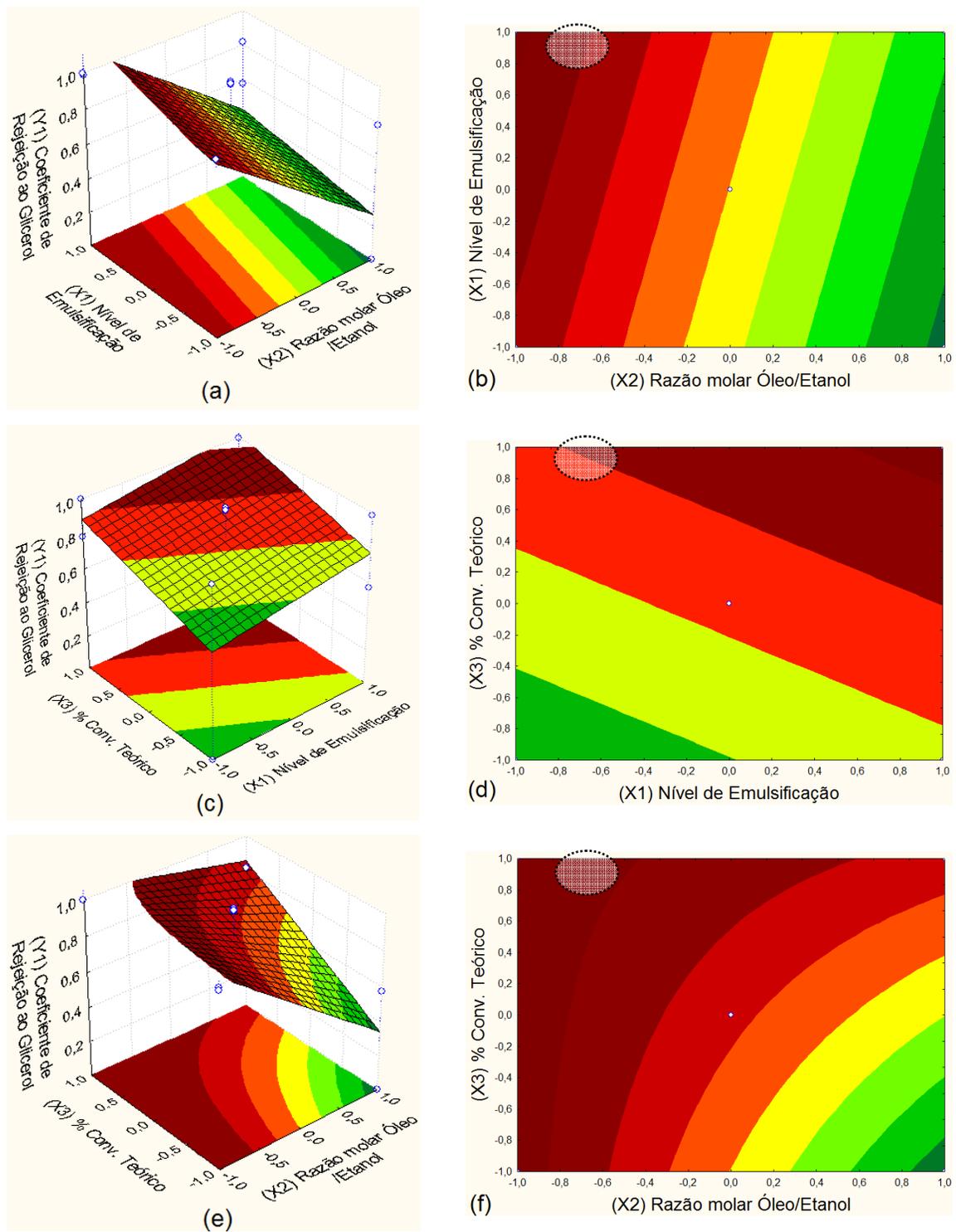


FIGURA 4.17 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para o coeficiente de rejeição ao glicerol em função da razão molar óleo/etanol e nível de emulsificação (a) e (b), do nível de emulsificação e conversão de TAG (c) e (d) e da razão molar óleo etanol e conversão de TAG.

Observa-se que os fatores analisados apresentam-se nos gráficos de forma normalizada como aplicado no modelo, de -1 a +1. Só é possível usar no modelo os fatores com seus valores padronizados, pois a resposta deste modelo aos valores reais dos fatores geraria um elevado impacto à resposta analisada pela ordem de grandeza de seus valores.

Os gráficos apresentados na Figura 4.17 representam as interações entre os fatores e sua influência ao coeficiente de rejeição da membrana ao glicerol. Cada gráfico foi construído com a resposta dos fatores dois a dois, e fixando em um nível a variável não analisada no referido gráfico.

Tendo em vista que os ensaios objetivavam um máximo de rejeição (região mais escura nos gráficos), observa-se pelas curvas de superfície que o nível de emulsificação não afeta muito o sistema quando a razão molar óleo/etanol é mínima (FIGURA 4.17a). A razão molar óleo/etanol, em qualquer ponto analisado, afeta significativamente o coeficiente de rejeição, e a conversão teórica de TAG só não afeta o sistema quando a razão molar apresenta valores baixos (FIGURA 4.17f).

As curvas de contorno definem uma faixa ótima de atuação. Sua escolha deve ser feita sobrepondo as curvas e determinando em qual área do gráfico, nas três análises, obteve-se um máximo de resposta. Observa-se então pelas Figuras 4.17 (b), (d) e (f) que a faixa destacada representa um ponto ótimo para rejeição do glicerol no processo de síntese do biodiesel.

Esta faixa corresponde a uma baixa razão molar de óleo/etanol e um alto nível de conversão de TAG, porém estas variáveis estão diretamente ligadas, sendo o excesso estequiométrico de etanol um fator que garante uma total conversão dos triglicerídeos (TAG) no processo convencional. Como teoricamente, este comportamento afeta o processo de conversão, pretende-se contornar tal problema através da alteração do equilíbrio termodinâmico imposta pela retirada do biodiesel do meio reacional, permitindo a formação dos produtos em maior velocidade.

Quanto ao nível de emulsificação, apesar deste apresentar as melhores respostas em valores mais altos, o ponto ótimo determinado não define seu valor recomendado no processo, pois neste ponto apresenta um alto valor na Figura 4.17a e um baixo valor na Figura 4.17d.

A imiscibilidade entre o óleo e o álcool produz um caráter heterogêneo à mistura. Segundo Cao et al. (2007), a mistura reacional se torna completamente miscível para

concentrações de ésteres metílicos de ácidos graxos superior a 70%, dificultando a obtenção de biodiesel de qualidade nos processos de alta conversão da reação, justificando assim o emprego de membranas para separação. Observa-se pelas figuras 4.17 (d) e (f), que nesta faixa de maior conversão do TAG, a rejeição a glicerol é alta, mostrando a eficiência da membrana não somente na separação, mas também na obtenção de melhores taxas de conversão do TAG.

4.2.1.4.2. Variável dependente: Fluxo Permeado

Com o modelo proposto na equação 4.2 já previamente validado, construiu-se os gráficos de superfície e de contorno para todos os fatores relacionados à resposta Y2 (Fluxo permeado). Como mencionado anteriormente, cada uma das interações analisadas nestes gráficos é relacionada a um ponto fixo (nível de normalização -1, 0 ou +1) da variável que não participa da análise.

A figura 4.18 apresenta as superfícies de resposta e curvas de contorno para o fluxo permeado em função do nível de emulsificação, razão molar óleo/etanol, do nível de emulsificação e conversão de TAG e da razão molar óleo etanol e conversão de TAG, obtido nas condições $\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$.

Tendo em vista que os ensaios objetivavam um máximo de fluxo permeado, observa-se pelas Figuras 4.18 (a), (c) e (e) que os melhores fluxos estão associados a uma menor conversão de TAG, o que pode ser explicado pela baixa viscosidade associada ao etanol em excesso presente no sistema, obtido nas condições $\Delta P=1,0$ bar, $A=0,0048\text{m}^2$, $T=65^\circ\text{C}$.

O nível de emulsificação, que teoricamente em seu nível máximo deveria prejudicar o fluxo permeado, comportou-se de maneira contrária, permitindo um alto fluxo quanto mais emulsificado estiver o sistema. E a razão molar óleo/etanol não apresentou influência no fluxo permeado a altos níveis de emulsificação ou baixas conversões de biodiesel, sendo que esta configuração descreve o sistema composto predominantemente dos reagentes (óleo/etanol) com estes formando uma emulsão estável, logo, neste ponto, a razão molar entre estes reagentes realmente não deve afetar o fluxo permeado.

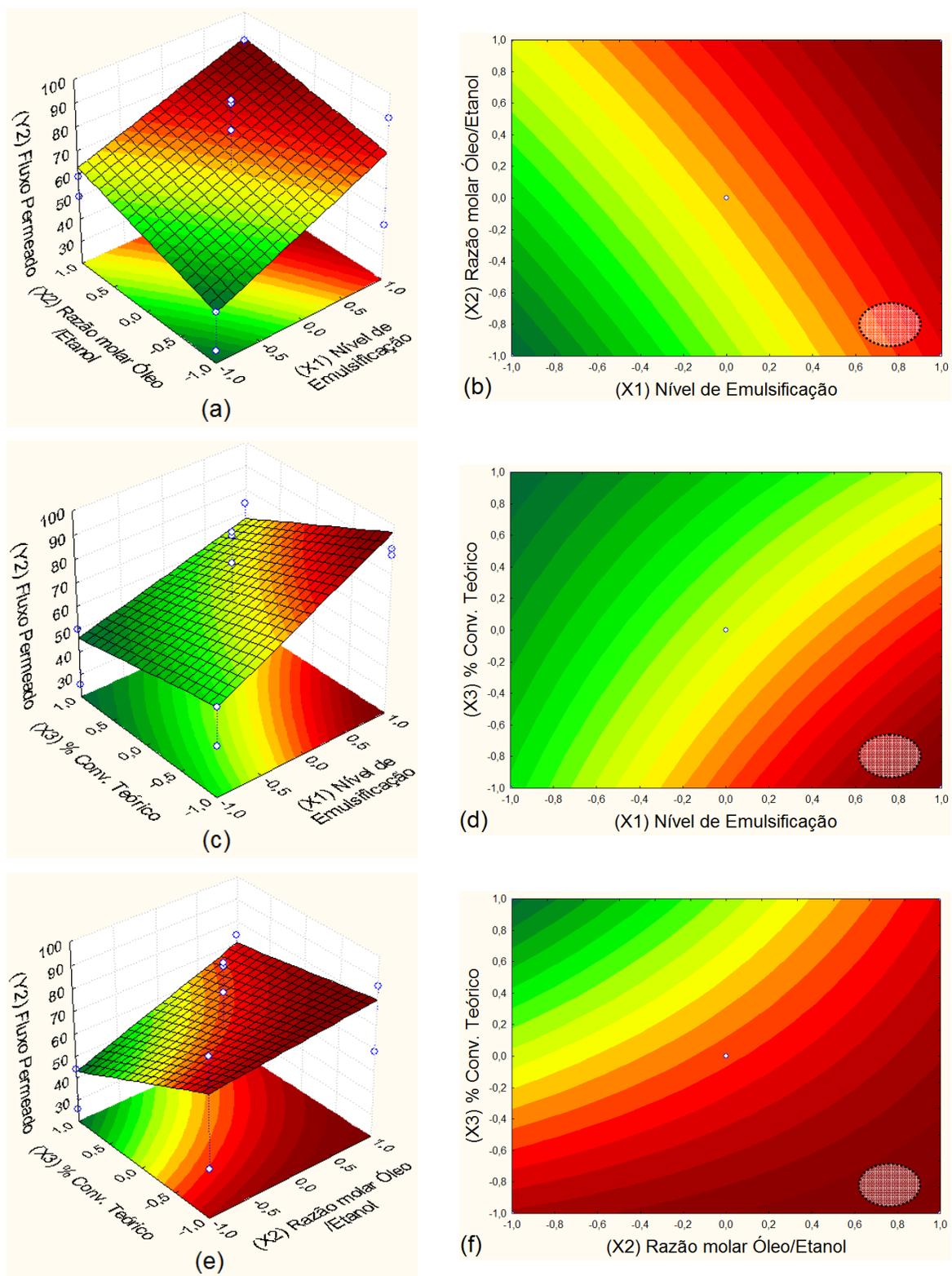


FIGURA 4.18 – Superfícies de resposta e curvas de contorno para o fluxo permeado em função do nível de emulsificação e razão molar óleo/etanol (a) e (b), do nível de emulsificação e conversão de TAG (c) e (d) e da razão molar óleo etanol e conversão de TAG

Através da sobreposição das curvas de contorno visualizadas nas Figuras 4.18 (b), (d) e (f), obtém-se uma região, destacada nas figuras, como sendo de forte impacto para alcançar-se um alto fluxo permeado. Esta região compreende um alto nível de conversão, um baixo nível de conversão de TAG e uma razão molar com pouca significância à resposta Y2 (fluxo permeado), em concordância com o diagrama de pareto (FIGURA 4.14). Porém, este comportamento não significa que a razão molar óleo/etanol seja irrelevante para o fluxo permeado, pois em situações de baixo nível de emulsificação (nível -1 normalizado) ela se mostrou significativa (FIGURA 4.18).

4.2.2. Conclusões Parciais

O planejamento fatorial com delineamento composto central (DCC), proposto nas análises de permeabilidade e seletividade das misturas quaternárias, analisou a quantidade de etanol, o nível de conversão teórico de TAG e o nível de emulsificação do sistema, gerando modelos bastante representativos para cada uma das respostas (Rejeição de glicerol e fluxo permeado)

A quantidade de etanol foi relacionada à razão molar óleo:etanol comumente usada em excesso na síntese do biodiesel. O comportamento da razão molar óleo:etanol para o fluxo permeado reflete a complexidade do sistema. Observou-se que o excesso de etanol (1:9 molar) garante um bom fluxo permeado (58 e 87,5 kg/h.m², ensaios 3 e 4 respectivamente), porém com menor retenção de glicerol (0 e 57,3%, ensaios 3 e 4 respectivamente), sendo difícil definir uma condição otimizada frente às duas respostas analisadas (Coeficiente de rejeição ao glicerol e fluxo permeado).

Apesar do nível de emulsificação que representa a estabilidade da emulsão, ser teoricamente inversamente proporcional ao fluxo permeado devido às micelas formadas bloquearem este fluxo, observou-se que em altos níveis de emulsificação foram apresentados bons fluxos de permeado (44,1, 73,89, 87,5 e 90,1 kg/h.m²). Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o gradiente de pressão aplicado através da membrana e a velocidade superficial aplicada no retentado são suficientes para diminuir o efeito da formação de uma camada polarizada de concentração, garantindo uma boa permeação.

Objetivando respostas com valores máximos, ou seja, máximo de rejeição ao glicerol e máximo fluxo permeado, obtiveram-se regiões com pontos ótimos que descrevem estes máximos.

Para o coeficiente de rejeição ao glicerol, observa-se pelas Figuras 4.17 (b), (d) e (f), que a região com melhor resposta compreende os valores codificados de nível de emulsificação, razão molar óleo:etanol e conversão de TAG, -0,7, -0,7, 1,0, respectivamente. Estes decodificados representam um tempo de agitação de 330 rpm por 4,5 minutos antes de começar a permeação, uma razão molar de óleo:etanol de 1:5,6 e um máximo de conversão de TAG.

A partir de uma observação prática do processo de síntese do biodiesel, pode-se descrever que apesar da razão molar óleo:etanol propiciar melhor rendimento à reação de síntese, esta quantidade quando muito excessiva dificulta a separação do glicerol, o que pode ser comprovado pelo modelo aplicado nas Figuras 4.17 (a) e (e), logo, esta faixa analisada apresentou um limite superior elevado para garantir uma boa separação do glicerol.

Para o fluxo permeado, observa-se pela Figura 4.18 (b), (d) e (f) que a faixa ótima normalizada compreende um nível de emulsificação de 1,0, uma razão molar óleo:etanol indefinida e uma conversão de TAG de -1,0, o que correspondem a uma agitação de 330 rpm por 30 minutos e uma conversão de TAG intermediária (50%).

Em ambos os casos o diagrama de pareto, que representa os efeitos dos fatores analisados frente às respostas obtidas, identificou baixa significância alguns fatores e na maioria das interações entre os fatores. Apesar de o diagrama ter mostrado em alguns casos exatidão em seus resultados, como na influência da razão de óleo:etanol frente ao fluxo permeado (Y2), houve também discrepâncias quanto às interações como visto nos gráficos de superfície. Estes demonstraram que o nível de emulsificação (X1) apesar de ter sido descartado pelo diagrama de pareto para a resposta Y1 (coeficiente de rejeição ao glicerol), dependendo da conversão de TAG (X3) resulta em grande variação da resposta Y1 na faixa analisada (FIGURA 4.17c). Isto reflete o efeito da interação X1 com X3, mostrando que apesar das ferramentas estatísticas serem muito funcionais para análise do comportamento do sistema, o olhar crítico do processo é vital para uma boa análise e descrição do processo. Além disto, esta variável é bastante significativa no processo de reação sendo então essencial sua análise no processo de permeação.

Analisando também a baixa significância do nível de emulsificação isoladamente, frente à resposta Y1 para o nível de confiabilidade admitido (95%), pode-se afirmar que a baixa

significância estatística não reflete que esta variável não exerce influência nesta resposta. A partir disto, conclui-se tão somente que na faixa de análise admitida para este fator, a influência das outras variáveis é superior a esta, ou que nesta faixa analisada não está compreendido o ponto ótimo que permita um máximo de rejeição da membrana ao glicerol. Se a escolha do nível de emulsificação fosse a uma faixa mais ampla, além de ser possível determinar um ponto ótimo para este fator relacionado ao coeficiente de rejeição ao glicerol, sua significância para análise (determinada pelo diagrama de pareto) poderia ser positivamente alterada.

Para os dois modelos propostos, a validação experimental e a análise de variância, determinaram que ambos os modelos descrevem significativamente as respostas (Coeficiente de rejeição ao glicerol e fluxo permeado) dentro da faixa analisada dos fatores, a um nível de confiabilidade de 95%.

4.3. PROPOSTA DE REAÇÃO COM LEITO FIXO CATALÍTICO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

Nesta etapa, foram feitas análises dos ensaios realizados no sistema configurado por um leito fixo envolto em membrana, permitindo estudar a rejeição da membrana ao glicerol frente à reação de obtenção do biodiesel via catálise heterogênea.

Conforme descrito no capítulo 3, inicialmente será analisado a dinâmica de escoamento em um leito fixo inerte (constituído de pellets de 2mm de α -alumina) envolto por membrana. Após, o leito inerte será substituído por um leito fixo catalítico (constituído por catalisadores de SrO suportados em pellets de 2mm de α -alumina).

4.3.1. Análise da dinâmica de escoamento do sistema com leito fixo

A partir da análise da dinâmica de escoamento no novo sistema com leito fixo inerte é possível determinar as condições de escoamento tais como vazão e perda de carga que estão presentes.

Os ensaios para a análise da dinâmica de escoamento no novo sistema com leito fixo foram realizados conforme descritos no capítulo anterior. Conforme mencionado, os ensaios foram conduzidos como um “branco” utilizando etanol anidro, sendo os resultados apresentados na Tabela C.1 do Apêndice C.

A partir dos ensaios com etanol anidro realizados das mesmas configurações utilizadas nos experimentos anteriores (frequência da bomba 40Hz, temperatura no tanque de agitação 65°C, agitação no tanque de 330rpm), observou-se o comportamento do sistema de escoamento frente à queda de pressão no leito fixo e à velocidade tangencial na parede da membrana é bem distinto comparado aos resultados anteriores do sistema binário e quaternário, as quais afetam diretamente o desempenho do sistema quanto à rejeição ao glicerol e quanto ao nível de fluxo permeado.

Conforme se pode observar na Tabela C.1 do Apêndice C, para cada configuração analisada, realizaram-se dois experimentos sendo o primeiro conduzido a uma queda de pressão natural do sistema proporcionada pelo leito fixo, e o segundo conduzido a uma diferença de pressão transmembrana controlada a 1 bar. A pressão do lado do retentato foi determinada pela média aritmética das pressões a montante e jusante do módulo da membrana. Os resultados experimentais mostraram que em ambos os procedimentos experimentais com o leito fixo (mesmo com telas de diferentes mesh) houve a mesma queda de pressão no lado do retentato da membrana de 1,1bar.

A vazão que sem leito fixo era de 5,1L/min, diminuiu drasticamente (sob a mesma configuração utilizada nos experimentos anteriores) para valores em torno de 1L/min para o caso da queda da pressão transmembrana não controlada. No caso do ensaio com a diferença de pressão transmembrana pré-estabelecida ($\Delta P \sim 1\text{bar}$), esta vazão ainda caiu pela metade em ambos os casos, chegando a 0,5L/min. Com este resultado não há parâmetro para escolher entre as telas testadas, porém observa-se que em termos de fluxo permeado, a tela com menor mesh (FIGURA 3.6) possibilitou o melhor fluxo permeado, chegando a aproximadamente 2500kg/m².h (considerando porosidade da membrana de 0,5). Com isto define-se a vazão no retentato em 0,5L/min, o que corresponde a uma velocidade tangencial de 0,3m/s, limitada pela dinâmica de escoamento do novo sistema. Segundo Noble e Stern (2003), esta velocidade deve ser muito maior que o fluxo permeado para evitar a formação de uma camada de polarização na parede da membrana. Para o maior fluxo permeado analisado, a velocidade de permeação foi de 0,14m/s,

apesar deste valor não ser tão menor que a velocidade tangencial no retentato, esperasse ainda ser possível diminuir os efeitos da polarização, os quais serão analisados no tópico 4.4.

4.3.1.1. Avaliação da queda de pressão no leito fixo

Para comparação e compreensão do sistema de escoamento real para síntese de biodiesel, realizou-se um estudo teórico sobre a queda de pressão que o leito fixo geraria no processo. Utilizou-se para tanto, a equação de Ergun (Equação 4.3) e dados de mistura de uma situação extrema de viscosidade no processo, tendo em vista que esta seria a hipótese que proporcionaria maior queda de pressão. Considerando-se então a maior quantidade possível de glicerol no sistema, o que caracteriza 100% de conversão de TAG, realizou-se o experimento de fluxo através do leito fixo e membrana com os volumes descritos na Tabela 4.7. Utilizaram-se os parâmetros de temperatura 65°C e diferença de pressão transmembrana de 1,0 bar, com a vazão determinada no tópico anterior (0,5L/min).

TABELA 4.7 – Experimento para determinação da queda de pressão no leito fixo.

	V_i (mL)	V_f (mL)	ρ (kg/m ³)	% mássica	% molar	η (Pa.s)
ETANOL	177,73	0,00				
ÓLEO	0,00	0,00				
BIODIESEL	1511,00	800,00	853,00	0,83	0,5936445	0,00752
GLICEROL	111,60	110,00	1261,30	0,17	0,4063555	0,06500

Sendo:

V_i – volume inicial admitido no reator considerando 100% de conversão de TAG;

V_f – volume final no retentato após 60 minutos de permeação.

ρ – densidade da espécie.

η – Viscosidade da espécie.

Transcorrido 60 minutos de experimento houve decaimento do fluxo. Permanecendo após este tempo aproximadamente metade do volume admitido no sistema no lado retentato. Este volume remanescente não possibilitaria quantidade suficiente à montante da membrana para ser impulsionado pela bomba. Neste ponto, o volume final (V_f) que permaneceu no lado retentato foi identificado como sendo o apresentado na Tabela 4.7. De posse desta composição e da velocidade de escoamento admitida ($\sim 0,3\text{m/s}$),

A partir destes dados pôde-se prever a queda de pressão no leito fixo utilizando a equação de Ergun:

$$\frac{dP^R}{dz} = -150 \frac{\eta u}{d_{cat}^2} \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} - 1,75 \frac{\rho_m u^2}{d_{cat}} \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \quad \text{(Equação 4.3)}$$

Os resultados encontram-se na Tabela 4.8. A porosidade do leito foi determinada conforme descrito no item 3.6.

TABELA 4.8 – Cálculo da queda de pressão no leito fixo.

u	0,2947	m/s	Velocidade do fluido
η	0,0181	Pa.s	Viscosidade dinâmica da mistura
d_{cat}	2,0000	mm	Diâmetro da partícula do catalisador
ε_b	0,5650		Porosidade do leito
ρ_m	982,2016	kg/m ³	Massa específica da mistura
L	0,2500	m	Comprimento do reator
dP	-0,9742	bar	

Observa-se que o resultado apresentado (0,97 bar) é similar à queda de pressão obtida experimentalmente (1,1bar), mostrando realmente que a presença do leito fixo é o maior fator

limitante do escoamento. Como a velocidade tangencial de escoamento a partir desta parte do trabalho será praticamente 10% do valor inicialmente estabelecido no trabalho, é certo que este novo comportamento do fluxo, poderá afetar sobremaneira o desempenho da membrana, ou até mesmo inutilizá-la. Para identificar quantitativamente esta influência faz-se necessário um estudo das resistências de escoamento relacionado a esta nova configuração, o qual será discutido no próximo tópico.

4.3.2. Análises do desempenho do catalisador

Com os catalisadores preparados à base de estrôncio conforme descrito no capítulo anterior e o ETS-10, foram feitas análises de reação em bancada para identificar se estes catalisadores conseguiriam converter alguma quantidade do óleo vegetal em biodiesel.

Com os três catalisadores em posse: ETS-10, 5% de SrO depositado no suporte via impregnação úmida, e 5% de SrO + 5% de SrO impregnado sequencialmente por impregnação úmida, realizaram-se as análises dos catalisadores por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), e uma análise prática de reação, para identificar qual destes catalisadores seria o adequado para ser utilizado no sistema proposto de reação catalítica heterogênea e separação concomitante do biodiesel.

Primeiramente foram realizados testes práticos de bancada dos três catalisadores diferentes, sendo os reagentes adicionados segundo resultados obtidos na análise das misturas quaternárias (razão molar Óleo:Etanol ~1:5,6 e agitação por 30 minutos antes de começar a reação) e o catalisador adicionado proporcional à massa reacional e volume de leito fixo que serão utilizados nos ensaios. O teste foi conduzido por 2 horas sendo após este tempo visualizado se houve ou não mudança na aparência do meio reacional.

O primeiro ponto importante a observar é que no teste prático de bancada diferentemente dos catalisadores à base de SrO, não houve resultado significativo para o catalisador ETS-10 (FIGURA 4.19).

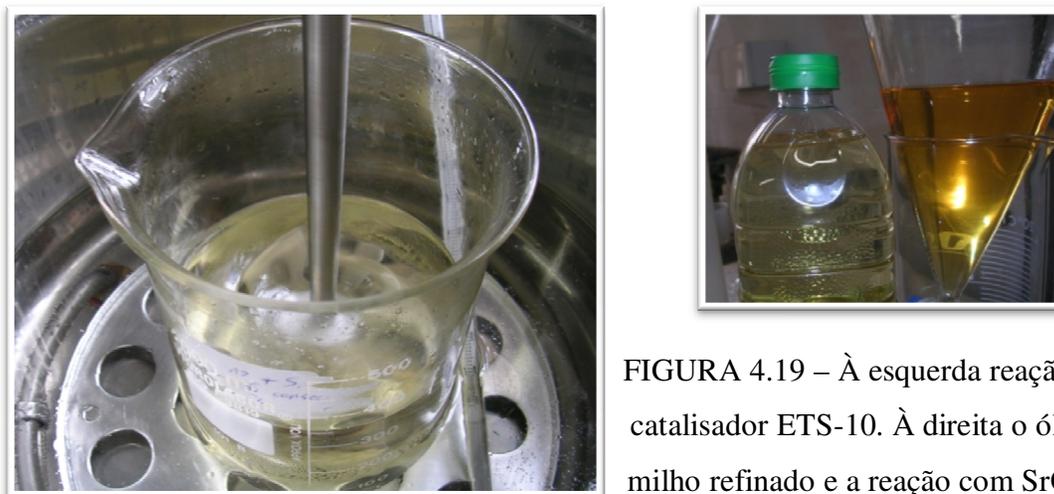


FIGURA 4.19 – À esquerda reação com catalisador ETS-10. À direita o óleo de milho refinado e a reação com SrO 5%.

Uma vez que foi utilizado no processo o óleo de milho refinado, a presença de ácido graxos já hidrolisados (livres) é mínima e segundo Suppes et al. (2004), em 2,6% de ácidos graxos livres o ETS-10 ainda resulta em elevada conversão, e somente a partir de 25% de excesso destes ácidos graxos livres a atividade catalítica do ETS-10 é inibida. Logo, atribuiu-se esta inibição do catalisador à temperatura e tempo estudados na catálise, como também ao fato de que o mesmo só havia sido testado para a rota metílica de obtenção do biodiesel. Por este motivo descartou-se o uso do ETS-10 neste trabalho.

Os resultados do MEV para os dois catalisadores a base de óxido de estrôncio encontram-se nas Figuras 4.20 e 4.21.

Observa-se pela Figura 4.20a que o catalisador não ficou igualmente distribuído na superfície do suporte, sendo este o principal motivo de ter sido realizado novo preparo de catalisador, procurando assim, antecipar problemas relacionados ao desempenho do mesmo frente à catálise do biodiesel. Pela Figura 4.20b com uma aproximação maior (3000 vezes), ainda observam-se sítios não preenchidos e também já se pode identificar que o tamanho das partículas depositadas (filamentos) aproximadamente uniformes com 1 a 2 μm de diâmetro, confirmadas pelo zoom máximo utilizado no MEV (6000x, FIGURA 4.20c). Este tamanho de partícula é considerado bom do ponto de vista de permeação, pois levando em consideração que o tamanho do poro da membrana (0,2 μm) é bastante inferior a esta partícula, caso haja uma

lixiviação do catalisador, o mesmo teria dificuldades em provocar entupimento dos poros da membrana, no máximo causaria uma *incrustação* reversível na parede da membrana.

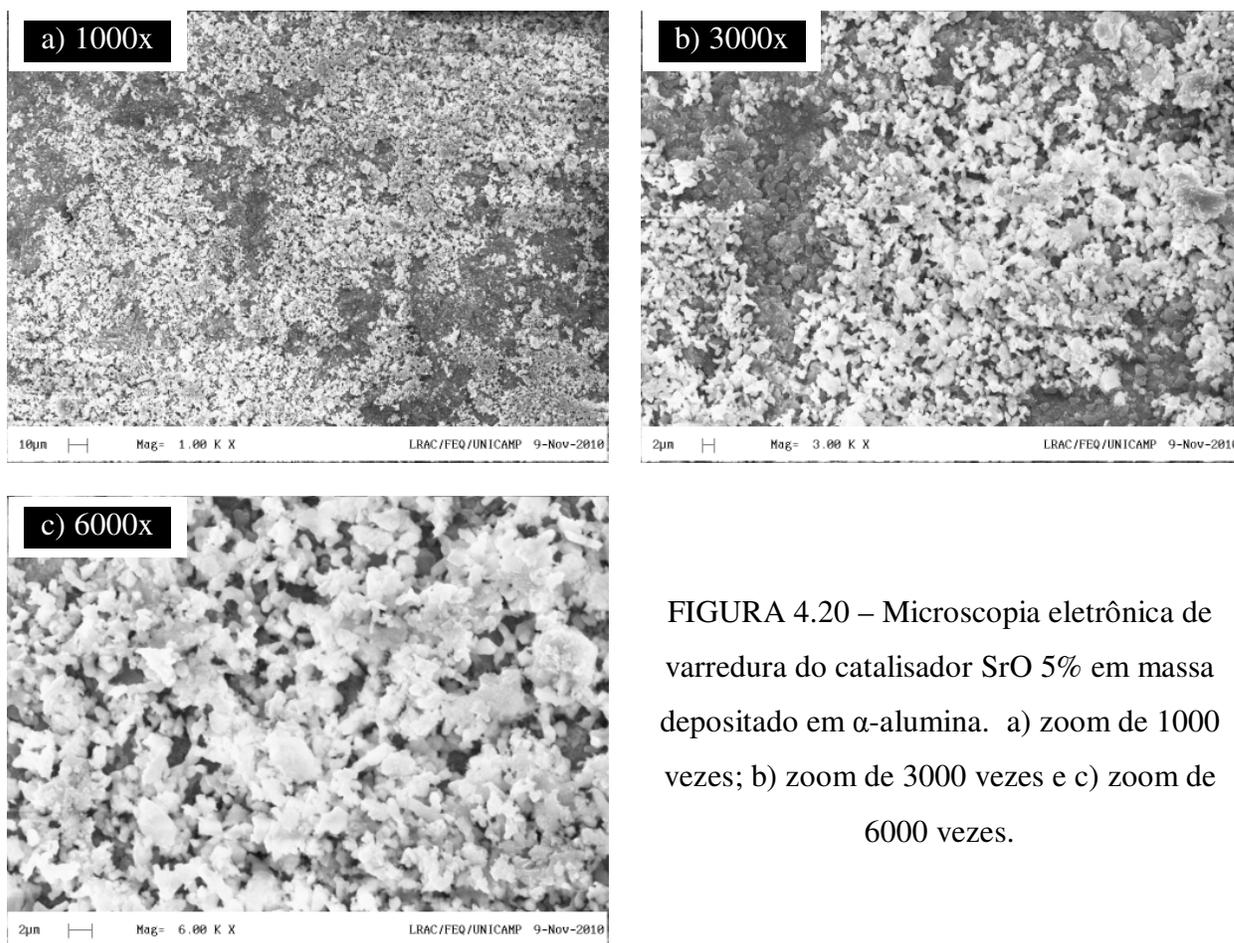


FIGURA 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador SrO 5% em massa depositado em α -alumina. a) zoom de 1000 vezes; b) zoom de 3000 vezes e c) zoom de 6000 vezes.

Através da Figura 4.20c, pode-se verificar que apesar das partículas depositadas não estarem distribuídas em toda a superfície do suporte, nas áreas onde há incidência do catalisador, o mesmo encontra-se distribuído de forma uniforme, o que não pôde ser visualizado no catalisador SrO (5% + 5%). Observa-se pela Figura 4.21a que, apesar deste catalisador ter sido preparado sequencialmente após o SrO 5% já ter sido preparado, sua deposição não foi como esperado. Com uma aproximação maior (FIGURA 4.21b) vê-se muitos sítios desocupados e a forma das partículas depositadas mais pontiaguda, apresentando indícios de que uma substância diferente estaria depositada nesta superfície. Com a aproximação máxima (Figura 4.21c), observa-se que no SrO (5% + 5%) houve uma deposição desorganizada, havendo formação

inclusive de várias camadas depositadas. Esta configuração (deposição em multicamadas desorganizadas ou aglomeradas) facilita uma possível lixiviação do catalisador depositado, podendo vir a diminuir muito sua atividade catalítica, além de contaminar os produtos da reação de síntese do biodiesel.

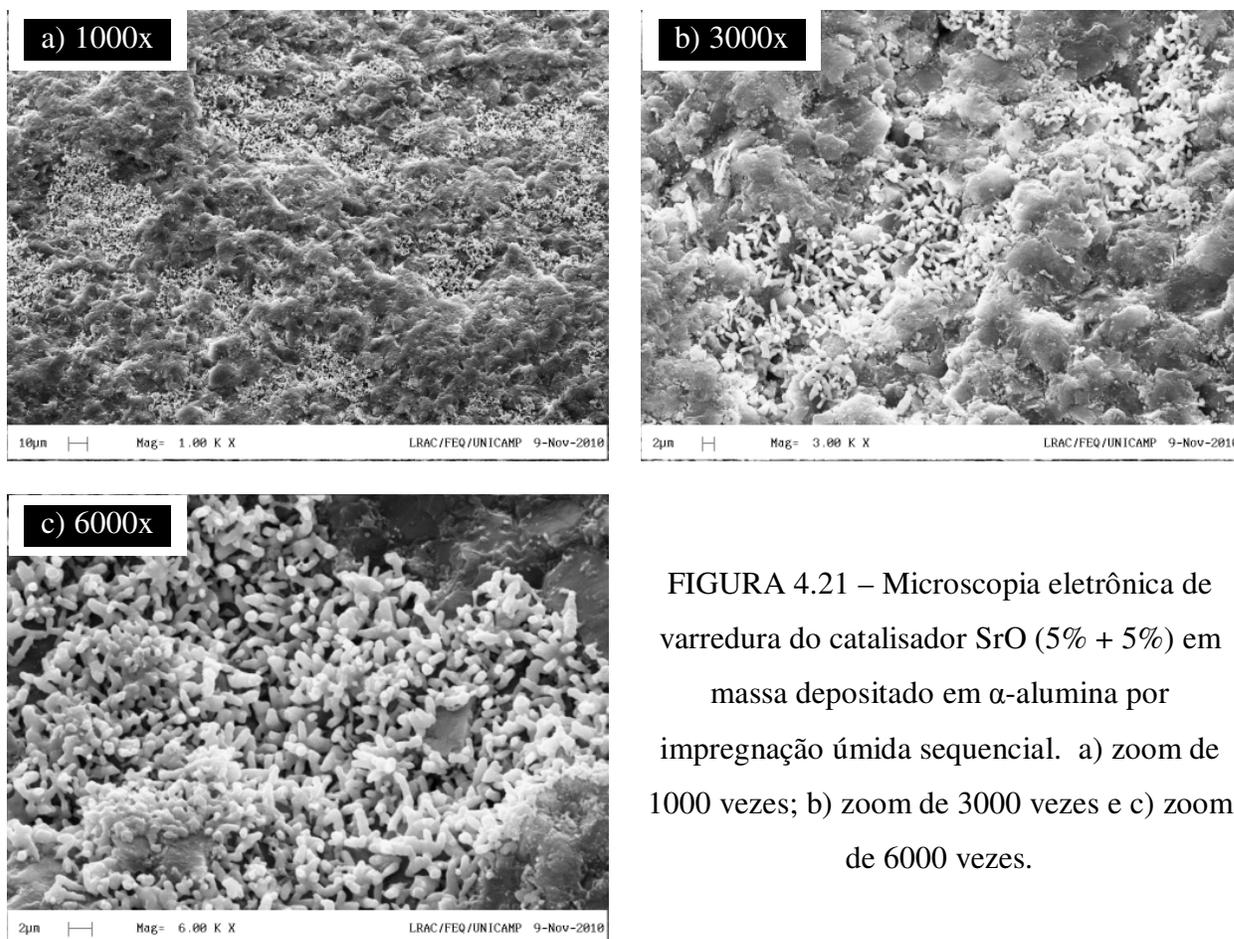


FIGURA 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador SrO (5% + 5%) em massa depositado em α -alumina por impregnação úmida sequencial. a) zoom de 1000 vezes; b) zoom de 3000 vezes e c) zoom de 6000 vezes.

Para verificarmos a composição depositada em cada tipo de catalisador, foi utilizado o Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Neste verificou-se se houve conversão total do precursor ou se o catalisador ainda encontra-se contaminado por outras espécies dispersas. Os resultados destas análises de EDX são apresentadas na Figura 4.22.

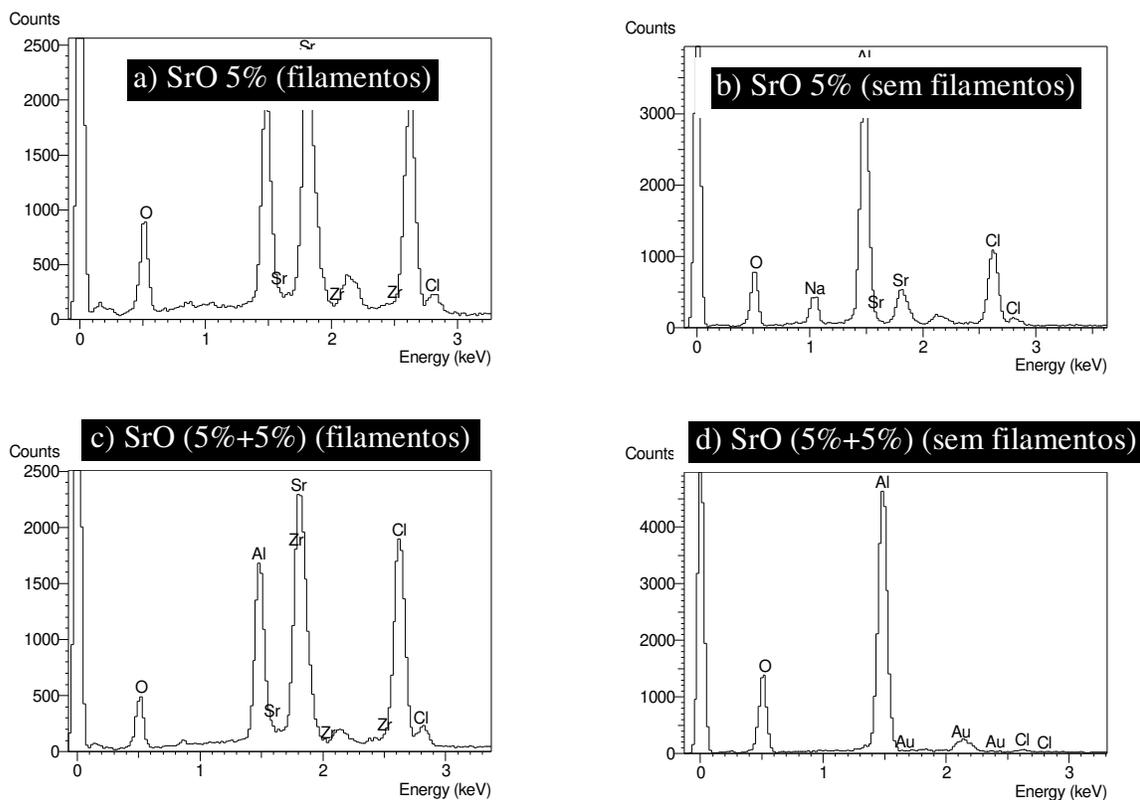


FIGURA 4.22 – Detector de Energia Dispersiva de Raios-X das amostras: a) SrO 5% região com filamentos brancos apresentada na análise de MEV; b) SrO 5% região sem filamentos brancos representando a superfície com sítios livres; c) SrO (5%+5%) região com filamentos brancos apresentada na análise de MEV; d) SrO (5%+5%) região sem filamentos brancos representando a superfície com sítios livres.

Pelas análises de EDX apresentadas na Figura 4.22a e 4.22c, observa-se que nas regiões claras (com filamentos), em ambos os catalisadores, a presença de estrôncio é grande, porém sempre associada ao cloro. Percebe-se então, que há ainda bastante cloreto de estrôncio não convertido, o que pode-se atribuir à temperatura utilizada no forno (450°C) não ter sido suficiente para total conversão do cloreto de estrôncio. Na região escura (FIGURA 4.22b) do catalisador SrO 5%, observou-se uma pequena quantidade de estrôncio também associada ao cloro, porém o que se esperava para o catalisador SrO (5%+5%) não ocorreu. Pela Figura 4.22d, vê-se que não houve nenhum estrôncio depositado, o que caracteriza uma lixiviação do estrôncio já previamente depositado na primeira calcinação. Tal lixiviação também permitiu a retirada de um agente

contaminante (Sódio) presente no primeiro catalisador, como pode-se observar pela alteração nas Figura 4.22b e 4.22d.

As composições na superfície dos catalisadores também foram contabilizadas por EDX na maior abrangência possível da superfície (menor zoom – 1000x), este procedimento foi adotado para contemplar a região com filamentos e sem filamentos, dando um resultado mais geral das partículas depositadas. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.9 e 4.10.

TABELA 4.9 – EDX para superfície do catalisador SrO 5%.

Espécie	Espectro	Elemento	Atômico
	Tipo	%	%
O	ED	36,95	54,60
Na	ED	5,35	5,50
Al	ED	30,69	26,89
Cl	ED	14,41	9,61
Sr	ED	12,60	3,40
Total		100,00	100,00

TABELA 4.10 – EDX para superfície do catalisador SrO (5%+5%).

Espécie	Espectro	Elemento	Atômico
	Tipo	%	%
O	ED	52,52	66,85
Al	ED	41,36	31,21
Cl	ED	1,49	0,86
Sr	ED	4,63	1,08
Total		100,00	100,00

Apesar de não ser exatamente o objeto de interesse, a espécie estrôncio sob a forma atômica apresentou-se em maior quantidade no catalisador SrO 5% (3,4% em massa depositado na superfície). Este estrôncio pode ser considerado como material catalítico inutilizado do ponto de vista da catálise do biodiesel.

A espécie de interesse é o SrO, porém, foi identificado uma grande presença de cloro na superfície do catalisador em forma de elemento, não sendo possível associar ao SrO toda a composição (12,6% e 4,63%) de estrôncio em forma de elemento presente nas superfícies dos catalisadores SrO 5% e SrO (5%+5%) (TABELAS 4.9 e 4.10). Todavia, pela alta presença de oxigênio no meio, é possível admitir que boa parte do estrôncio depositado sob a forma de elemento seja o SrO. Pela diferença considerável de fração mássica de estrôncio (sob a forma de elemento) apresentada entre os dois catalisadores, e também devido à deposição mais uniforme apresentada no catalisador SrO 5%, este foi selecionado para fazer parte do sistema de leito fixo com membrana proposto neste trabalho.

4.3.3. Reação e separação

Definido o catalisador, procedeu-se com o teste das condições determinadas neste trabalho, que garantem um máximo de rejeição da membrana ao glicerol com o melhor fluxo permeado (Razão molar Óleo:Etanol ~1:5,6 e agitação por 30 minutos antes de iniciar a permeação). O objetivo deste teste é identificar se o comportamento estudado no planejamento fatorial realizado para as misturas quaternárias, permanece inalterado do ponto de vista de retenção do glicerol, na síntese do biodiesel por catálise heterogênea.

Esta etapa consiste em adicionar previamente o etanol anidro e o óleo de milho no tanque de agitação, procedendo com a agitação por 30 minutos, sendo então a mistura bombeada para o leito fixo catalítico, composto por SrO suportado em alumina, promovendo a reação e separação concomitante no processo. A configuração experimental pode ser visualizada na Figura 4.23.

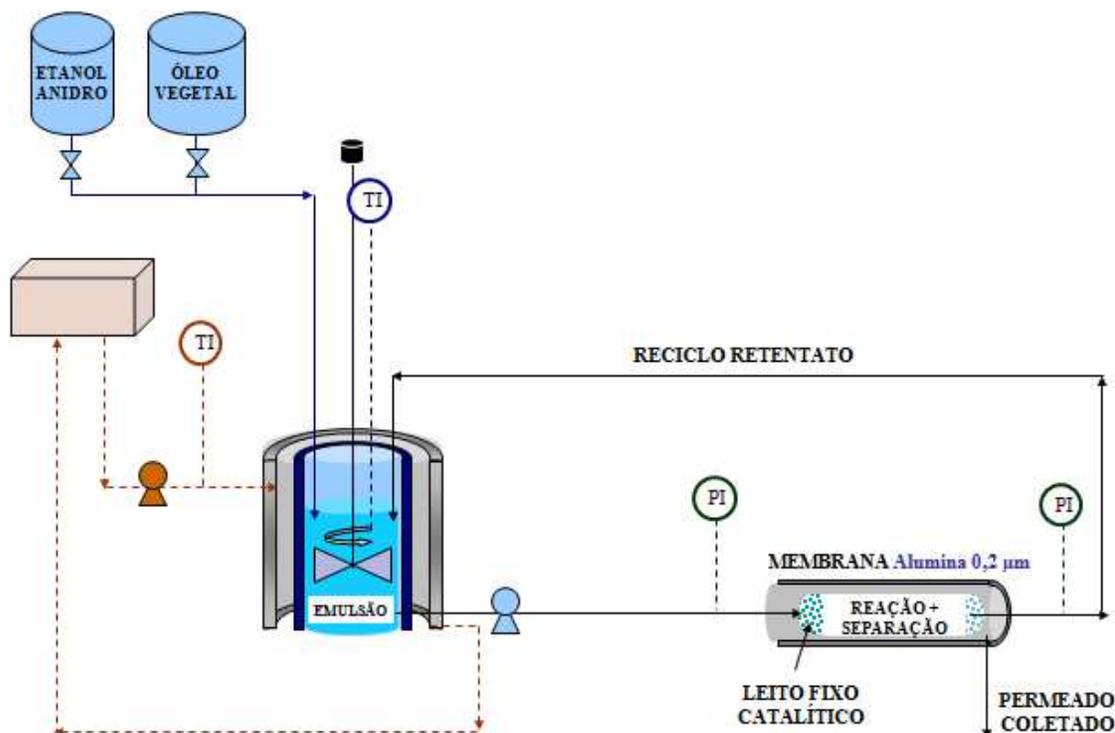


FIGURA 4.23 – Planta em escala laboratorial para produção de biodiesel em um reator de leito fixo catalítico.

Visando um maior contato entre os reagentes e o catalisador depositado no recheio tubular, procedeu-se com a recirculação dos mesmos no retentato por uma hora, para após esta etapa abrir o permeado e coletá-lo por mais uma hora, sendo também foi medido o fluxo do permeado. Retirou-se então uma amostra do retentato e permeado no início e no final da permeação, sendo analisada a fase superior e inferior de ambos.

As amostras de retentato e permeado passada as duas horas de experimento, podem ser visualizadas na Figura 4.24.

Observa-se uma tonalidade densa no tubo de ensaio (meio), com micelas brancas caracterizando uma forte emulsão, formada principalmente pela emulsão de etanol e óleo, e partes de glicerol suspensas. O becker à direita mostra uma tonalidade mais alaranjada, característica de ésteres oléicos e linoléicos (constituem mais de 80% da composição de ácidos graxos do óleo de milho). Neste observa-se a ausência de emulsão, o que deve-se a quebra da emulsão propiciada pela permeação à membrana, ou seja, mesmo que haja formação de uma emulsão dos produtos (glicerol e biodiesel), a qual é mais estável que a emulsão dos reagentes

(etanol e óleo), a mesma sofre quebra no processo de permeação, possibilitando a separação dos constituintes, como mostrado anteriormente.

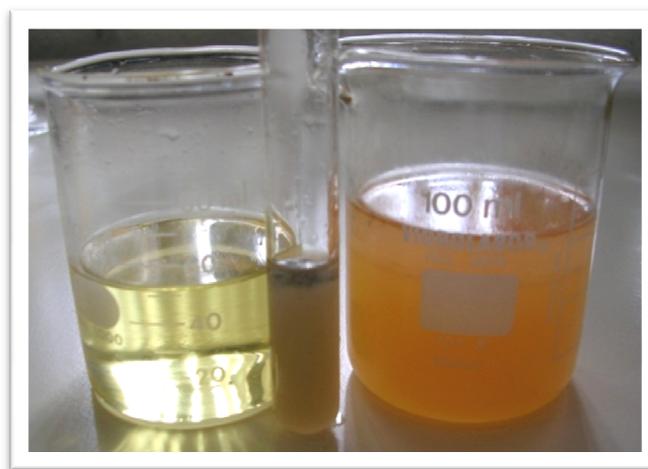


FIGURA 4.24 – Amostras de óleo de milho a esquerda, retentato no meio e permeado a direita.

Para quantificar o observado e definir frações reais das espécies no lado retentato e permeado, foram realizadas análises destas amostras com um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). A partir destes resultados determinou-se a conversão dos triglicerídeos e a rejeição ao glicerol.

A conversão foi calculada segundo a equação 4.4 e a rejeição ao glicerol segundo equação 2.1.

————— (Equação 4.4)

sendo TG a concentração de triglicerídeos na amostra, e os índices “i” e “f” representando início e final do processo, respectivamente.

Na primeira hora de recirculação sem permeação, atingiu-se uma conversão de TAG bem abaixo da esperada, aproximadamente 17,81%. Após mais uma hora recirculando os reagentes no leito fixo, permitindo-se nesta fase a permeação pela membrana, a conversão aumentou para 31,56%, apesar deste aumento, a conversão alcançada ainda não é significativa para se considerar uma catálise heterogênea do biodiesel com o catalisador desenvolvido (SrO 5%). É importante analisar também que durante a primeira hora de recirculação dos reagentes, apesar do fluxo permeado ter sido travado, a câmara do lado permeado é inevitavelmente preenchida, contendo neste caso maior fração de etanol, pois o mesmo tem preferência da permeação no sistema binário Óleo/Etanol. Levando-se em consideração que o volume da câmara de permeado para o módulo utilizado é de 75 mL, observa-se que dos 475 mL de etanol inicialmente adicionados ao sistema, boa parte não participa da reação, diminuindo a relação molar Óleo/Etanol no lado retentato de 1:6 para 1:4,7 aproximadamente, consequentemente prejudicando a taxa de conversão de triglicerídeos. É importante também frisar que não houve recirculação do permeado devido sua baixa vazão, sendo insuficiente a quantidade para alcançar novamente o tanque de mistura.

A conversão calculada em si descreve quanto de triglicerídeo consegue ser convertido em ésteres etílicos, este baixo valor alcançado é refletido no fluxo permeado, o qual também teve valores abaixo do esperado (57,87 kg/h.m²). Como discutido no planejamento fatorial das análises quaternárias, em baixas conversões o fluxo permeado é baixo e a rejeição ao glicerol também não é satisfatória.

É difícil discutir a rejeição do glicerol neste processo de reação e separação concomitante, tendo em vista que a concentração do glicerol varia constantemente no processo, e sua concentração de alimentação é zero. É possível fazer uma analogia ao processo matemático de discretização de pontos, onde o ponto anterior seria considerado o ponto de concentração inicial do glicerol, mas isso aumentaria consideravelmente o custo associado às análises, sendo necessária realizá-las ponto a ponto em uma linha de tempo até atingir o tempo de reação determinado. Determinou-se então que em um instante de tempo “t”, a rejeição ao glicerol seria calculada utilizando a concentração no retentato como concentração de alimentação, mesmo com esta concentração variando a todo o tempo devido à reação de síntese. Esta aproximação nos permite determinar o coeficiente de rejeição ao glicerol passada as duas horas de reação, como sendo 70,70%. Apesar deste coeficiente de rejeição ser numericamente alto, este ainda não

valida o uso da membrana para implementação industrial nesta configuração de processo, tendo em vista que o biodiesel permeado não atenderia às especificações impostas pelo órgão regulamentador (ANP).

Para verificar se as condições do processo interferiram na determinação das frações e conseqüentemente no coeficiente de rejeição do glicerol e na conversão de triglicerídeos, determinou-se qual a taxa de perda de etanol por evaporação. Esta análise é cabível tendo em vista que, apesar da preocupação em manter a temperatura do processo (65°C) abaixo do ponto de ebulição do etanol (78,4°C), na temperatura utilizada o etanol já começa a formar bolhas e não sendo o sistema totalmente fechado, pode haver perda do etanol no meio. Dependendo da quantidade perdida, os cálculos para determinação das frações mássicas não levando em conta o etanol evaporado provocariam conclusões erradas. Observou-se após as duas horas de experimento uma perda aproximada de 3,7% em massa do etanol, a qual não deve afetar significativamente os resultados apresentados, sendo então desconsiderada.

4.3.4. Conclusões Parciais

Nesta nova configuração, o mecanismo de difusão não acontece predominantemente de forma molecular, a ele está associado um fluxo viscoso no próprio leito fixo e as contribuições relativas aos fenômenos reativos e de adsorção na superfície do catalisador. A perda de carga gerada pelo leito fixo reduziu a velocidade tangencial de escoamento no retentato em 90%, isto afetou sobremaneira o fluxo permeado, permitindo fluxos maiores através da membrana, mas prejudicando a seletividade da membrana. A membrana apresentou somente 70% de rejeição ao glicerol. Este comportamento também pode ser atribuído à baixa conversão de triglicerídeos, a qual segundo planejamento fatorial realizado nas análises quaternárias, é um fator que influencia o coeficiente de rejeição, apresentando melhores rejeições em maiores conversões.

Dentre os catalisadores analisados o SrO 5%, mostrou-se o mais promissor pelas análises de MEV e EDX, apresentando uma boa distribuição na superfície do catalisador e uma tonalidade aparentemente boa do biodiesel produzido. Esta observação foi contradita com os resultados de conversão insatisfatórios apresentados (31,56%). A mudança de coloração observada nas amostras de permeado foram a priori parcialmente atribuídas à oxidação do óleo

de milho utilizado nesta etapa do trabalho, porém, segundo SOUZA *et al.* (2008), o óleo de milho apresenta alta estabilidade oxidativa pela presença de tocoferóis e tocotrienóis, o que nos permite eliminar a possibilidade da coloração gerada ao final da síntese ter sido atribuída à exposição do óleo por 2 horas a temperatura de 60°C. Associa-se então esta baixa conversão a má deposição do catalisador, permitindo a perda do mesmo por lixiviação, ou a baixa conversão de cloreto de estrôncio em óxido de estrôncio, observado pela alta presença de cloro na superfície do catalisador.

Conforme previsto na análise de permeação do sistema quaternário, quando o processo ainda apresenta baixa conversão ($X_3 = 50\%$, mínima conversão analisada), este comportamento gera forte influência negativa no grau de rejeição da membrana ao glicerol, o que acontece na conversão máxima apresentada para as análises via catálise heterogênea (31,56%). Pelo exposto, vê-se que o uso de membranas para purificação do biodiesel só tem aplicabilidade em processos catalíticos com altas conversões, seria necessário estudar a cinética da reação com este catalisador para se atingir melhores resultados, porém este estudo não estava no escopo da tese, sendo então sugestão para desenvolvimento futuro desta linha de pesquisa.

4.4. ANÁLISE DAS RESISTÊNCIAS NO FLUXO PERMEADO

Em todo estudo relacionado à permeação por membranas é importante determinar que fatores influenciaram no seu desempenho, tanto os que influenciam diretamente como a queda de pressão e a velocidade de escoamento tangencial, quanto os que influenciam indiretamente, como os fenômenos que prejudicam o fluxo permeado. Tais fenômenos são a formação de uma camada de polarização da concentração das espécies na parede da membrana e a incrustação da membrana, ambos são responsáveis pelo decaimento do fluxo inclusive em alguns casos inutilizando a membrana.

Para estudar a influência destes fenômenos no processo determinaram-se quais as resistências associadas ao processo estudado em cada etapa do trabalho, e assim foi identificado dentre elas qual regia o fluxo permeado.

Segundo Cheryan (1998), a resistência total (R) de um fluxo pode ser definida por:

$$R = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde ΔP é a diferença de pressão entre as paredes interna e externa da membrana, j o fluxo permeado e μ a viscosidade do permeado.

A resistência total ao escoamento através da membrana engloba principalmente três fatores:

- A resistência da própria membrana, associada ao diâmetro de poro, porosidade, tortuosidade e outros aspectos de fabricação da própria membrana;
- A resistência imposta pela formação de uma camada polarizada na superfície da membrana;
- A resistência gerada pela incrustação, associada às condições adotadas no processo e às características dos constituintes permeantes.

4.4.1. Separações de misturas binárias

Como discutido anteriormente, esta etapa no trabalho contemplou a separação de misturas binárias compostas por espécies presentes na síntese do biodiesel via rota etílica, em diferentes proporções seguindo um padrão de condicionamento da membrana a cada nova espécie, sob condições de processo previamente selecionadas.

No início das análises com etanol (após condicionar a membrana ao mesmo, partindo da sua mistura binária com água), realizaram-se experimentos em branco para determinar este fluxo permeado de etanol como sendo padrão comparativo para o desempenho da membrana. A partir destes valores de fluxo permeado, diferença de pressão entre as paredes interna e externa da membrana utilizada no processo e da viscosidade do etanol, pôde-se através da Equação 4.5 determinar a resistência ao escoamento da membrana. O resultado pode ser observado na Tabela 4.11.

A resistência total do sistema foi determinada pela equação 4.6, sendo os dados de fluxo permeado, viscosidade e diferença de pressão transmembrana, os valores obtidos no último experimento das análises binárias, imediatamente antes de se realizar a limpeza da membrana.

Após a limpeza da membrana, a qual foi realizada ao final de cada etapa do trabalho (como discutido anteriormente), realizou-se um novo ensaio em branco com o etanol, medindo-se novamente o fluxo permeado do etanol e permitindo então calcular uma nova resistência imposta ao escoamento através da membrana. A nova resistência reflete a resistência da membrana e a resistência devido à incrustação, sendo então calculada através da equação descrita abaixo, a qual é similar a equação 4.5:

$$R_f = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu} - R_m \quad (\text{Equação 4.6})$$

TABELA 4.11 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois das análises dos sistemas binários)

ΔP [Pa]	Q [mL/min]	j [m ³ /m ² .s]	μ [Pa.s]	Tipo de Resistência	R [m ⁻¹]	R%
100000	3	1,0610E-05	0,008746	Resistência total (R)	107.10 ¹⁰	100,00%
95000	110	0,0003890	0,000833	Resistência da membrana (R_m)	29,3.10 ¹⁰	27,20%
92000	100	0,0003536	0,000833	Resistência devido à incrustação (R_f)	1,91.10 ¹⁰	1,78%
				Resistência da camada polarizada (R_p)	76,5.10 ¹⁰	71,02%

Sendo:

ΔP - diferença de pressão transmembrana aplicada;

Q a vazão do permeado;

j o fluxo permeado;

μ a viscosidade do permeado.

Para determinação da resistência da camada polarizada (R_p), parte-se do princípio de que a resistência total R descreve um somatório da resistência da membrana (R_m), da resistência devido à incrustação (R_f) e da resistência da camada polarizada (R_p). Ou seja, conhecendo-se as demais pode-se então determinar matematicamente a resistência da camada polarizada através desta relação direta.

Com todas as resistências determinadas podemos verificar através da Tabela 4.11 que mesmo com o largo diâmetro de poro da membrana ($0,2\mu\text{m}$), a resistência intrínseca da membrana representou 27,2% da resistência total do sistema, mostrando uma boa influência no fluxo permeado.

A resistência devido à incrustação foi muito baixa mostrando a eficiência do processo de limpeza realizado. O fator que mais limita o escoamento é a camada de polarização que é muito mais forte em sistemas mais viscosos. Apesar de ser inerente ao processo de escoamento tangencial, como mencionado, deve ter seu efeito minimizado a fim de maximizar o fluxo permeado. Para tanto, deve-se compreender tais influências no processo compostos por todas as espécies presentes no meio reacional da síntese do biodiesel, o que será analisado a seguir.

4.4.2. Separações de misturas quaternárias

Para a segunda etapa do trabalho, compreendendo o estudo do sistema de permeação quaternário, realizou-se a mesma análise de resistências do escoamento.

Como a configuração física do sistema não foi alterada, a resistência intrínseca da membrana continuou a mesma, porém, a resistência total do sistema foi alterada, devido à nova característica do fluido permeado, o qual é constituído por quatro espécies, que apresentam entre si diferentes níveis de interação molecular. Esta resistência total foi então calculada utilizando os dados do último experimento de análise quaternária.

Mesmo que nesta etapa de separações das misturas quaternárias tenham sido realizadas limpezas periódicas a cada dois ensaios, para seguir o padrão utilizado no tópico anterior, a resistência devido à incrustação foi calculada utilizando os dados de permeação do etanol somente depois de finalizados todos os experimentos de separações quaternárias. Os dados de resistências são apresentados na Tabela 4.12.

Observa-se que a distribuição de resistências se mantém ao padrão observado nas análises binárias, sendo a maior resistência ao fluxo permeado associada à formação de uma camada polarizada. Nesta houve um breve aumento da sua influência (aproximadamente 10%), o que se deve principalmente à forte natureza de ligação das espécies, visualizada pela formação de emulsões estáveis, com micelas grandes (brancas), as quais dificultam a permeação. É importante salientar que a resistência devido à incrustação foi insignificante, a qual se pode associar ao processo de limpeza que foi realizado com maior frequência entre os ensaios.

TABELA 4.12 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois das análises dos sistemas quaternários)

ΔP [Pa]	Q [mL/min]	j [m ³ /m ² .s]	μ [Pa.s]	Tipo de Resistência	R [m ⁻¹]	R%
100000	2,83	1,00E-05	0,006507	Resistência total (R)	154.10 ¹⁰	100,00%
95000	110	0,0003890	0,000833	Resistência da membrana (R_m)	29,3.10 ¹⁰	19,09%
97500	110	0,0003890	0,000833	Resistência devido à incrustação (R_f)	0,77.10 ¹⁰	0,50%
				Resistência da camada polarizada (R_p)	123.10 ¹⁰	80,41%

Este comportamento estudado é característico do processo de escoamento em meio fluido através do lado retentato de uma membrana. Neste caso, o mecanismo de difusão predominante no retentato ainda é o da difusão molecular, porém a partir do momento que as condições físicas de escoamento sofrem alterações, como a presença de um leito fixo, muda-se completamente a dinâmica de escoamento, como será analisado no tópico seguinte.

4.4.3. Leito fixo catalítico com membrana

O processo de catálise heterogênea em si altera completamente a dinâmica de escoamento do processo. A análise das resistências sofre uma grande interferência, tendo em vista que a presença do leito fixo aumenta o tempo de residência no retentato e em uma mesma diferença de potencial aplicada através da membrana, certamente tende a permitir um maior fluxo permeado. Com isto, faz-se necessário um novo cálculo para resistência de escoamento da membrana, o qual engloba a resistência ao fluxo permeado e a própria resistência ao escoamento no leito fixo. Este comportamento conota macroscopicamente um novo tipo de membrana, composto por uma camada “macroporosa” (leito fixo), e neste contexto, uma camada “microporosa” representada pela própria membrana.

Determinou-se então o novo cálculo da resistência da membrana segundo equação 4.5. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 – Cálculo das resistências no processo de permeação estudado (antes e depois do processo de obtenção de biodiesel via catálise heterogênea)

ΔP [Pa]	Q [mL/min]	j [m ³ /m ² .s]	μ [Pa.s]	Tipo de Resistência	R [m ⁻¹]	R%
100000	2,6	9,19E-06	0,03891	Resistência total (R)	27,9.10 ¹⁰	100,00%
97500	250	0,000884	0,000833	Resistência da membrana (R_m)	13,2.10 ¹⁰	47,37%
97500	210	0,000742	0,000833	Resistência devido à incrustação (R_f)	2,52.10 ¹⁰	9,02%
				Resistência da camada polarizada (R_p)	12,1.10 ¹⁰	43,60%

Observa-se pela Tabela 4.13 que a nova dinâmica de escoamento do sistema permite um fluxo permeado superior a duas vezes o fluxo observado no processo sem leito fixo, isto reflete na resistência da membrana do novo sistema, caindo este valor à metade. Tal comportamento afeta toda a distribuição de resistências ao fluxo permeado.

A resistência total também sofreu uma grande queda e apesar da camada de polarização ainda exercer forte influência, ela não é mais dominante. Divide-se sua influência com a da própria dinâmica de escoamento proporcionada pelo leito fixo com membrana cerâmica. Outro fator a se destacar é que apesar dos procedimentos de limpeza nas outras análises garantir uma baixa influência devido à incrustação, nesta nova configuração houve aumento da resistência devido à incrustação, passando a ser responsável por mais de 9% da perda de fluxo identificada. Pode-se atribuir este fenômeno a uma possível lixiviação do catalisador depositado na superfície do suporte que compõe o leito fixo, sendo que este após lixiviado deposita-se na superfície da membrana ou até mesmo nos interstícios dos poros, aumentando a resistência ao fluxo permeado.

4.4.4. Conclusões Parciais

Como visto, a contribuição da membrana na resistência ao escoamento foi significativa, apresentando valores altos para uma membrana com $0,2\mu\text{m}$ de diâmetro de poro, mostrando que mesmo neste processo de permeação macroporoso, interações entre a alumina e o etanol (AQUINO, 1989), bem como uma pequena camada polarizada inerente a todos os processos de escoamento tangencial (HABERT *et. al*, 2006) influenciam diretamente no processo de permeação. Esta influência da membrana mostrou-se mais significativa (47,37%) nos ensaios envolvendo o sistema de escoamento em leito fixo catalítico envolto em membrana, isto se deve à nova dinâmica de escoamento apresentada, adicionando à resistência de escoamento radial (no sentido de permear a membrana) a própria resistência gerada pela difusão no leito fixo.

A resistência total variou entre $2,79.10^{11} \text{ m}^{-1}$ e $1,54.10^{12} \text{ m}^{-1}$, sendo esta variação normal, e atribuída às diferentes configurações de sistema utilizadas, bem como seus diferentes mecanismos de difusão.

Observou-se que a formação de incrustações foi minimizada, devido às condições adotadas de temperatura, vazão no retentato e diferença de pressão entre as paredes interna e

externa da membrana, como também devido ao processo de limpeza da membrana, o qual se mostrou eficaz.

Dentre as resistências analisadas a que mais influenciou em todo o processo foi a formação de uma camada polarizada de concentração, sendo responsável por 70 a 80% da resistência total nos sistemas sem leito fixo, os quais conotam um sistema de separação oriundo de uma catálise homogênea. Para o sistema com leito fixo catalítico (catálise heterogênea), este valor caiu para pouco mais de 40%, mostrando que nesta configuração a uma redução da influência da camada polarizada de concentração. Atribui-se este comportamento a um aumento significativo da resistência ao escoamento no sentido radial, a qual está agora associada a uma resistência imposta pelo leito fixo, situado a montante da parede da membrana.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES

Em todas as reações de síntese o rendimento da reação é limitado pelo equilíbrio termodinâmico estabelecido no processo. Na síntese do biodiesel a separação entre os constituintes além de promover uma melhora na produtividade da reação, ainda pode gerar economias ao processo pela substituição da etapa de decantação utilizada atualmente nas indústrias. Visando tal separação, neste trabalho foram estudadas diversas misturas de caráter binário e quaternário, prevendo a permeação dos constituintes da rota etílica de síntese do biodiesel através de uma membrana cerâmica de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com $0,2 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro e área de permeação de $0,0048 \text{ m}^2$.

Em todas as misturas binárias a presença de etanol afetou o fluxo permeado e a retenção dos constituintes da mistura, de acordo com a composição da mesma.

As misturas emulsificadas propiciaram menores fluxos permeado. No caso do glicerol/biodiesel, houve a formação de micelas em toda a faixa de composição estudada e obteve-se o menor fluxo dentre todas as misturas binárias ($\sim 13 \text{ kg/h.m}^2$), este comportamento atribui-se à rejeição total ao glicerol observada nas análises, com isto a membrana propiciou a esta mistura uma diminuição no tamanho das micelas da emulsão formada. Mesmo aplicando-se uma diferença de pressão transmembrana de 2,4 bar, ainda assim houve a diminuição do tamanho das micelas, propiciando também um melhor fluxo do biodiesel permeado (32 kg/h.m^2).

Nas separações das misturas quaternárias (óleo/etanol/biodiesel/glicerol) analisou-se através de um planejamento fatorial, o nível de emulsificação da mistura, a quantidade de etanol

na mesma e as composições na mistura relacionadas ao grau de conversão de TAG no processo convencional.

Melhores rejeições ao glicerol (78,7 a 100%) foram identificadas quando já houve toda a conversão de TAG (100%). Sendo assim, conclui-se que seria recomendado permitir a permeação somente após uma alta conversão ter sido atingida.

Dentre as condições analisadas o ponto ótimo para promover uma excelente rejeição ao glicerol difere-se do ponto ótimo que propicia um elevado fluxo permeado. Analisando-se então estas duas respostas do ponto de vista prioritário à rejeição ao glicerol, define-se neste trabalho que a configuração que representa um bom coeficiente de rejeição ao glicerol e um bom fluxo permeado compreende: uma agitação uniforme do processo a 330 rpm por aproximadamente 5 minutos, o que provavelmente só aumentará o contato entre as espécies (óleo/etanol) iniciando o processo de emulsificação; uma razão molar de óleo:etanol de aproximadamente 1:6; e proceder com a permeação após atingir-se o máximo de conversão possível propiciado pelo catalisador.

É possível de se predizer com 95% de confiabilidade, através das equações obtidas, qual a concentração recomendada de etanol de modo que permita uma fração de glicerol no biodiesel permeado segundo limitações impostas pelo órgão regulamentador (ANP). Porém, não significa que é possível convergir com facilidade para este valor, tendo em vista a quantidade de variáveis independentes e suas limitações físicas no processo. Além disso, observou-se que não houve rejeição desta membrana aos triglicerídeos presentes no óleo de pinhão manso. Em suma, o estudo de separação da mistura quaternária traduz o comportamento de uma planta real de produção de biodiesel, onde a membrana proposta, operando sob as condições de processo descritas no trabalho, garante uma alta separação do glicerol. Sendo assim, os custos de fabricação dos tanques de decantação utilizados atualmente na indústria ao final da síntese de biodiesel, e o tempo gasto para proceder tal separação, podem ser substituídos ou minimizados pela aplicação de um processo de separação por membranas ao final da síntese.

No sistema de catálise heterogênea utilizado como teste das condições determinadas na separação sintética, o leito fixo catalítico gerou uma grande alteração no comportamento do fluxo na direção radial (sentido de permeação da membrana), propiciando maior resistência ao escoamento nesta direção. Mesmo sendo o catalisador utilizado (SrO 5%) promissor segundo as análises de MEV e EDX, os resultados de conversão de triglicerídeos foram baixos (31,56%),

refletindo no coeficiente de rejeição do glicerol (~70%). Tal conversão pode ser associada à perda de catalisador por lixiviação ou à quantidade insuficiente de óxido de estrôncio depositado na superfície do catalisador.

Do ponto de vista de reação e separação concomitante, os resultados referentes a um sistema homogêneo não são satisfatórios para aplicação direta no início do processo, tendo em vista que os triglicerídeos não apresentaram seletividade à membrana estudada, ou seja, a configuração proposta só pode ser aplicada na parte do processo onde a catálise já encontra-se bem desenvolvida (máxima conversão possível alcançada). Porém há possibilidades do emprego direto deste sistema na síntese do biodiesel sendo adotada posteriormente uma nova etapa de separação como discutido no tópico seguinte.

5.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O procedimento adotado inicialmente com recirculação de uma hora sem permeação caracteriza esta etapa como batelada. Apesar da produção atual do biodiesel desenvolver-se desta forma, a proposta inicial deste trabalho era um processo contínuo de produção, mas para tanto seria necessário um estudo mais detalhado do sistema, focando principalmente no aumento de conversão dos triglicerídeos, ou seja, seguindo a linha de raciocínio adotada neste trabalho, os resultados apresentados de reação e separação simultânea com catálise heterogênea precisam se aprofundar mais em nível de conhecimento da cinética da reação.

Para o processo de produção convencional de síntese do biodiesel (catálise homogênea), o estudo e pesquisas bibliográficas realizadas no decorrer deste trabalho permitem-nos propor um grande projeto de estudo para um sistema fechado de produção de biodiesel com recuperação das espécies em diferentes etapas, o qual pode ser observado na Figura 5.1.

ETAPA 1 – O óleo vegetal bruto passaria por uma membrana de alumina 0,05 μm a uma velocidade tangencial de 2,4 m/s gerando um fluxo de 120 kg/h.m² a 40°C constituído de um óleo com 23 mg/kg (SOUZA et al., 2008).

ETAPA 2 – O óleo vegetal agora degomado segue para o tanque onde é adicionado a ele etanol em uma proporção molar de 1:6 aproximadamente, e esta mistura sofre uma agitação de 330 rpm por aproximadamente 5 minutos, neste tempo não houve tempo suficiente para formação de emulsão, somente promove-se a homogeneização da mistura. Seguindo esta para uma membrana de alumina 0,2 μm , sendo nesta etapa retido como subproduto no retentado o glicerol presente na mistura e o permeado a um fluxo de aproximadamente 90 kg/h.m² a 60°C, segue para a ETAPA 3 (Referente a este trabalho).

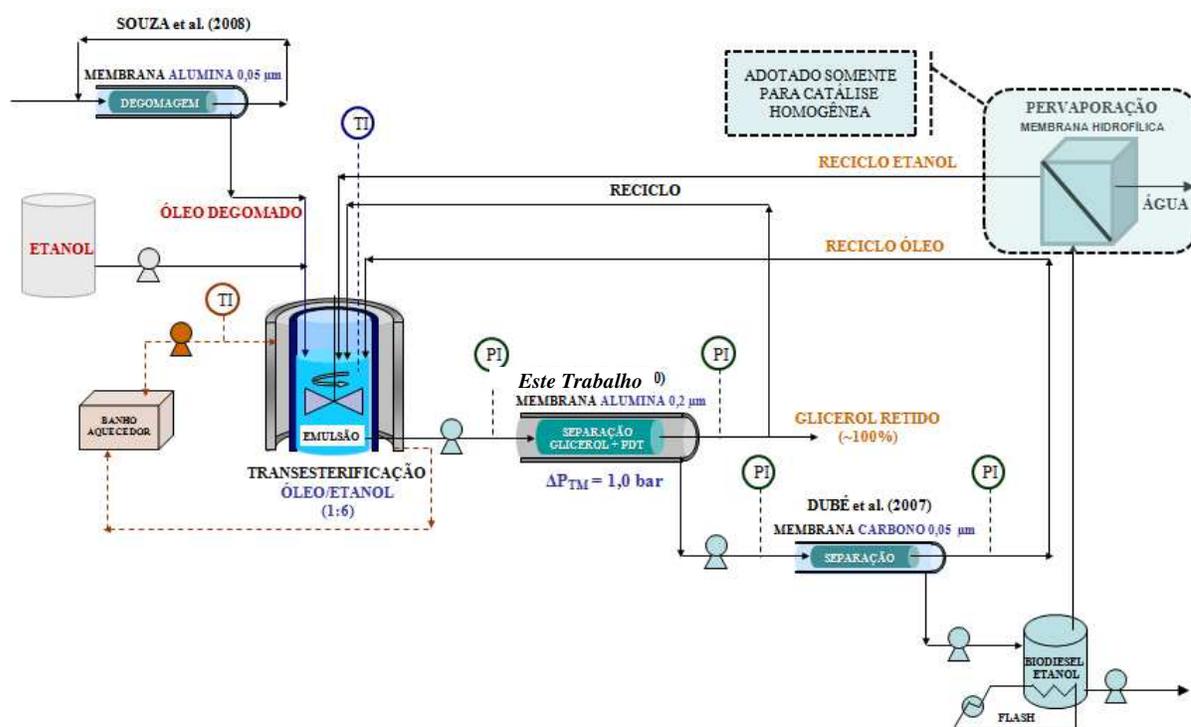


FIGURA 5.1 – Proposta de sistema fechado para a reação e separação de todas as espécies presentes na síntese do biodiesel.

ETAPA 3 - O permeado consistindo basicamente de triglicerídeos, biodiesel e etanol, seriam então direcionados para uma membrana de carbono com 0,05 μm , retendo os triglicerídeos do meio reacional na síntese do biodiesel. Após esta etapa, o retentado constituído primordialmente de triglicerídeos não convertidos seria retornado como alimentação da ETAPA 2, e o permeado segue para ETAPA 4 (DUBÉ et al., 2007).

ETAPA 4 – Nesta a mistura de biodiesel e etanol proveniente do permeado da etapa anterior segue dois passos distintos dependendo do tipo de catálise utilizada no trabalho. Para catálise heterogênea, o etanol anidro utilizado inicialmente não contém água em sua constituição então a mistura deve passar por um processo de evaporação flash, recuperando o etanol para ser usado como alimentação na ETAPA 2 e gerando o produto de interesse, biodiesel, em condições adequadas para uso em motores diesel. Para a catálise homogênea, mesmo utilizando o etanol anidro na ETAPA 2, a água presente no catalisador formará fortes ligações de hidrogênio com o etanol, e devido ao seu ponto de azeotropia será necessário um novo processo de separação por membranas. Recomenda-se então a pervaporação para recuperação deste etanol ao final do processo de evaporação flash, utilizando uma membrana hidrofílica a base de Poli (N-vinil2-pirrolidona funcionalizada).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE M. C. G., JIMÉNEZ-URBISTONDO I., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ J., MÉRIDA-ROBLES J., MORENO-TOST R., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E., JIMÉNEZ-LÓPEZ A., AZEVEDO D. C. S., CAVALCANTE Jr. C. L. and MAIRELES-TORRES P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 334, 35-43, 2008.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS), *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*. 3 Ed., Washington, 2004.

AQUINO A. D., *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina*. Campinas: Faculdade de engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 1989, 58p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química.

ASSABUMRUNGRAT, S., SUKSOMBOON, K., PRASERTHDAM, P., TAGAWA, T. and GOTO, S., Simulation of a palladium membrane reactor for dehydrogenation of ethylbenzene, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35 (2002), 263-273.

Barril do petróleo cai para US\$ 130, Folha Online. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u404540.shtml>>. Acesso em: 22 de maio de 2008.

BEADLE, J. B., JUST, D. E., MORGAN, R. E. and REINERS, R. A. Composition of corn oil. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 42, 90, 1965.

BICUDO, T. C., FREIRE, L. M., ALBUQUERQUE, A. R., DANTAS, M. B., VASCONCELOS, A. F., ROSENHAIM, R., SANTOS, I. M. G. e SOUZA, A. G. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. vol. 1. Brasília/DF, 2007.

BiodieselBR, Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/index.htm>>. Acesso em: 04 de dezembro de 2010.

Blinda Biodiesel, Disponível em: <<http://www.blinda.com/biodiesel/index.htm>>. Acesso em: 20 de abril de 2008.

CAO, P., TREMBLAY, A. Y. and DUBÉ, M. A. Kinetics of Canola Oil Transesterification in a Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (5), 2533–2541, 2009.

CHERYAN, Munir. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing, 369p, 1986.

CHOI H., ZHANG K., DIONYSIOU D. D., OERTHER D. B. and SORIAL G. A. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for waste water treatment. *Separation and Purification Technology*, 45, 68–78, 2005a.

CHOI H., ZHANG K., DIONYSIOU D. D., OERTHER D. B. and SORIAL G. A. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *Journal of Membrane Science*, 248, 189–199, 2005b.

- DANTAS, H. J., CANDEIA, R. A., CONCEIÇÃO, M. M., SILVA, M. C. D., SANTOS, I. M. G. e SOUZA, A. G., Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Brasília/DF, 2006.
- DUBÉ, M. A., TREMBLAY, A. Y. and LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource Technology*, 98, 639-647, 2007.
- DIXON, A.G., Recent research in catalytic inorganic membrane reactor, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 1 (2003), Review R6, 1-35.
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ, J. J., and TEJEDOR A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy & Fuels*, vol. 16, n. 2, 443-450, 2002.
- FORMO, M. W., Ester reactions of fatty materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 548-559 (1954).
- FREEDMAN, B., KWOLEK, W.F. and PRYDE, E.H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1370-1375, 1986, *apud* IBETO, C.N., OFOEFULE, A.U. and EZUGWU, H.C. Analytical Methods for Quality Assessment of Biodiesel from Animal and Vegetable Oils, *Trends in Applied Sciences Research*, 6, 537-553. 2011.
- FREIRE, L. M. S., ALBUQUERQUE, A. R., BICUDO, T. C., ROSENHAIM, R., SILVA, M. C. D., SANTOS, I. M. G. e SOUZA, A.G. Estudo Espectroscópico e Comportamento Reológico do Óleo e do Biodiesel Etanólico Obtido do Pinhão Manso (*Jatropha curcas*), In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília/DF, 2007.

- FÜHR, J., BERNARDI, T. L. e ZAMBIAZI, R. C., Estabilidade oxidativa de óleos com diferente conteúdos em pigmentos, In: XIII Congresso de Iniciação Científica e VI Encontro da Pós-Graduação, Pelotas/RS, 2004.
- FURUTA S., MATSUHASHI H. and ARATAB K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy*, 30, 870–873, 2006.
- GERIS, R., SANTOS, N. A. C., AMARAL, B. A., MAIA, I. S., CASTRO, V. D. e CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, vol. 30, n. 5, 1369-1373, 2007.
- GOMES, M. C. S., PEREIRA, N. C. e BARROS, S. T. D., Separação de biodiesel e glicerina por microfiltração em membrana cerâmica. Livro de Resumos do XXXIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2007.
- GOMES, M. C. S., PEREIRA, N. C. and BARROS, S. T. D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 352, 271–276, 2010.
- GOTCH A. J., REEDER A. J. and MCCORMICK A. Study of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Journal of undergraduate chemistry research*, vol. 4, 58, 2008.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P. e NOBREGA, R., Processos de separação por membranas, E-papers serviços editoriais, Rio de Janeiro, 2006.

- HO, W.S. Winston and SIRKAR, Kamalesh K. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 453p.
- KAIEDA, M., SAMUKAWA, T., MATSUMOTO, T., BAN, K., KONDO, A., SHIMADA, Y., NODA, H., NOMOTO, F., OHTSUKA, K., IZUMOTO, E. and FUKUDA, H. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent. *J. Biosci. Bioeng.*, 88, 627-631, 1999.
- KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J. e RAMOS, L. P. (Tradução). Manual do Biodiesel, Editora Blucher, 1ª Edição Traduzida, 2006.
- LIU X., HE H., WANG Y., ZHU S. and PIAO X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87, 216-221, 2008.
- LIU X., HE H., WANG Y. and ZHU S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catalysis Communications*, 8, 1107–1111, 2007.
- LYSSANT, K., *Emulsions and Emulsions Technology; Surfact science series*, vol. 6, New York, 1974.
- MA, Y. H., AKIS, B. C., AYTURK, M. E., GUAZZONE, F., ENGWALL, E. E., and MARDILOVICH, I. P., Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004), 2936-2945.

- MACIEL, F. M., LABERTY, M. A., OLIVEIRA, N. D., FELIX, S. P., SOARES, A. M. S., VERICIMO, M. A., and MACHADO, O. L. T. A new 2S albumin from *Jatropha Curcas* L., seeds and assessment of its allergenic properties. *Peptides*, New York, 2009.
- MACLEOD C. S., HARVEY, A. P., LEE, A. F. and WILSON K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, vol. 135, n. 5, 63-70, 2008.
- MARTINEZ-HERRERA, J., SIDDHURAJU, P., FRANCIS, G., DAVILA-ORTIZ, G. and BECKER, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. From Mexico. *Food Chemistry*, London, vol. 96, 80-89, 2006.
- NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. *Biocombustíveis*. Brasília, NAE, Secretaria de comunicação de governo e gestão estratégica, n. 2. Janeiro, 2005.
- NOBLE, R. D. and STERN, S. A. *Membrane separations technology: Principles and applications*, third impression, Elsevier, Netherlands, 2003.
- NUNHEZ, J. R., JOAQUIM Jr, C. F., CEKINSKI, E. and URENHA, L. C. *Agitação e mistura na indústria*, 2007.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W. and MALONEY, J. O., *Chemical Engineer's Handbook*, 7th edition, New York, NY:McGraw-Hill, 1997.
- PILLAI U. R., SAHLE-DEMESSIE E. and Strontium as an efficient promoter for supported palladium hydrogenation catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 281, 31-38, 2005.

PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas*) – Uma planta de futuro. Disponível em <http://www.pinhaomanso.com.br>, acesso em 08 de novembro de 2010.

PINNA F. Supported metal catalysts preparation. *Catal today*, 41, 137, 1998.

PLACKETT, R. L. and BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*. London, vol. 33, 305–325, 1946.

Produção de Biodiesel – B100 por produtor, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acesso em: 04 de maio de 2008.

RODRIGUES, M. I. e IEMMA A. F. Planejamento de experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1ª edição, Casa do pão editora, Campinas/SP, 2005.

SALEHA, J., TREMBLAY, A. Y., DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, 89(9), 2260-2266, 2010.

SALEHA, J., DUBÉ, M. A., and TREMBLAY, A. Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *Fuel Processing Technology*, 92(7), 1305-1310, 2011.

SENAI.DN/RJ – Método e Ferramentas da Qualidade – Rio de Janeiro, 1999.

- SEVERINO, L. S.; VALE, L. S. e BELTRÃO, N. E. M. Método para medição da área foliar do pinhão manso. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. v. 1. Brasília/DF, 2006.
- SHEEHAN, J., CAMOBRESCO, V., DUFFIELD, J., GRABOSKI, M. and SHAPOURI, H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles, Report of National Renewable Energy Laboratory (NREL) and US-Department of Energy (DOE), Task No. BF886002, May 1998.
- SCHOENFELDER, W. Determination of Monoglycerides, Diglycerides, Triglycerides and Glycerol in Fats by Means of Gel Permeation Chromatography. *Eur. J. Lip. Sci. and Technol.*, 105, 45, 2003.
- SHU, J., GRANDJEAN, B. P. A., VAN NESTEN, A. and KALIAGUINE, S., Catalytic palladium-based membrane reactors: A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036.
- SOUZA, M. P., PETRUS, J. C. C., GONÇALVES, L. A. G. and VIOTTO, L. A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. *Journal of Food Engineering*, 86, 557–564, 2008.
- STRATHMANN, H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *Aiche Journal*, vol. 47, n. 5, 1077-1087, 2000.
- SUPPES G. J., DASARI M. A., DOSKOCIL E. J., MANKDY P. J. and GOFFM. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257, 213-223, 2004.

- SUPPES G. J., BOCKWINKEL K., LUCAS S., BOTTS J. B., MASON M. H. and HEPPERT J. A., Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, no. 2, 139-146, 2001.
- TEJOS, M., SCHREBLER, R. and DÍAZ, F., del VALLE M. A. Preparation of palladium thin films and their usefulness as modified electrodes. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 47, 113-121, 2002.
- THÜRMER, M. B., POLETTO, P., MARCOLIN, M., FERREIRA, D. G., and ZENI, M. Preparation and characterization of asymmetric membranes of poly (vinylidene fluoride) supported in polyester - I: effect of heat treatment in the properties of membranes. *Polímeros*, vol. 20, n. 3, 2010.
- Volvo libera 30% de biodiesel em caminhões da linha F e nos ônibus B12R e B12M. Volvo Group Global. Disponível em: <<http://www.volvo.com>>. Acesso em: 12 de Maio de 2008.
- WRIGHT, H. J., SEGUR, J. B., CLARK, H. V., COBURA, S. K., LANGDON, E. E. and DUPUIS, R. N. A report on ester interchange. *Oil Soap*, 21, 145-148, 1944.
- XIE, W. and LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 255, 1-9, 2006.
- YAMANE, K., UETA, A., and SHIMAMOTO, Y. Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. *Proc. 5th Int. Symp. On Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001)*. Nagoya, 402-409, 2001.

YANG Z. and XIE W., Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals, *Fuel Processing Technology*, 88 (6), 631-638, 2007.

APÊNDICE A

CALIBRAÇÕES DOS INSTRUMENTOS

Neste apêndice serão descritas as curvas de calibração dos diferentes instrumentos de medida utilizados neste trabalho.

A1 - TERMOPARES

Foram utilizados dois tipos de termopares neste trabalho:

- Tipo J

Apresenta uma faixa de atuação entre -40 a 750 °C. A utilização do tipo J acima dos 760 °C leva a uma transformação magnética abrupta que lhe estraga a calibração. Constitui-se de um termoelemento positivo (JP) de Ferro (99,5%) e um termoelemento negativo (JN) de Cobre (55%) e Níquel (45%), também chamado constantan.

Pela configuração apresentada, este termopar pode ser usado no trabalho desenvolvido, sendo necessário somente construir-se uma curva de calibração. Tal curva foi feita com termômetros de precisão, sendo apresentada na Figura A.1 a seguir.

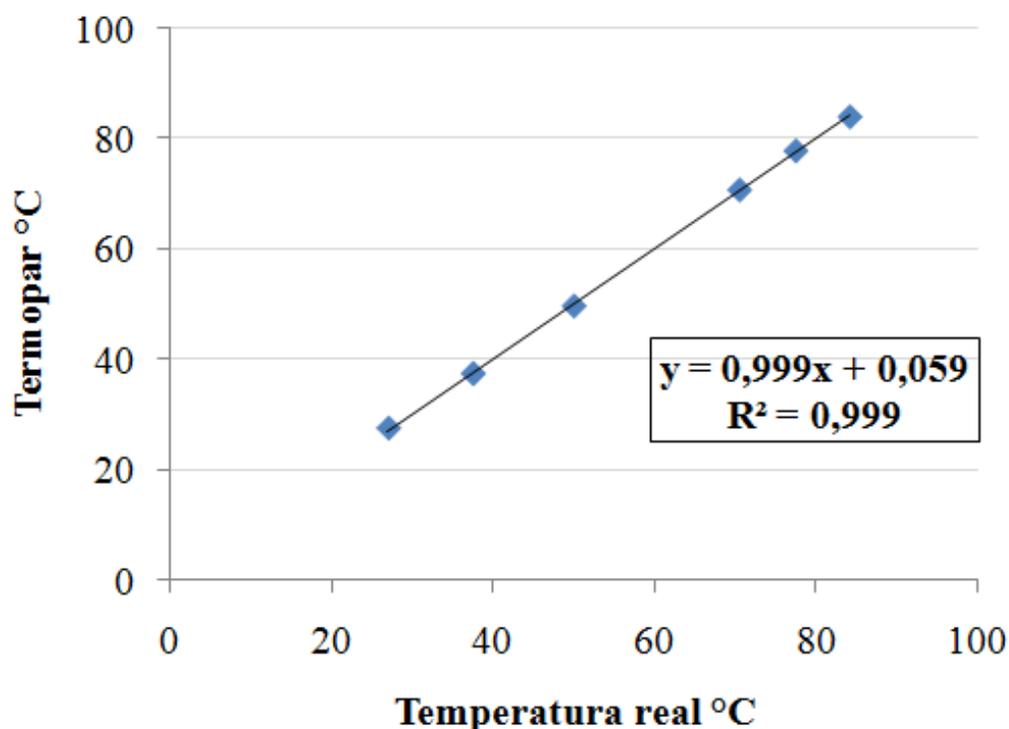


FIGURA A.1 – Calibração do termopar J.

Observa-se pela Figura A.1 que a leitura deste termopar apresentou exatidão, confirmada pelo coeficiente de regressão linear com valor aproximadamente igual a 1. Sendo utilizado este termopar no tanque de agitação. Tal exatidão contribui para que no local de aquecimento (tanque de agitação do sistema) a temperatura não atinja valores fora da faixa admitida no estudo, o que poderia prejudicar o desempenho do processo de separação e/ou reação, por permitir a evaporação do etanol.

- Tipo T

É o termopar mais indicado para medições na gama dos -270 °C a 400 °C. Apresenta um termoelemento positivo (TP) constituído de cobre (100%) e um termoelemento negativo (TN), constituído de uma liga composta de cobre (55%) e níquel (45%), também denominada constantan.

Para a pequena faixa de temperatura admitida no processo de síntese do biodiesel, este termopar também pode ser utilizado, sendo necessário proceder-se com a calibração do equipamento, como vê-se na Figura A.2 a seguir.

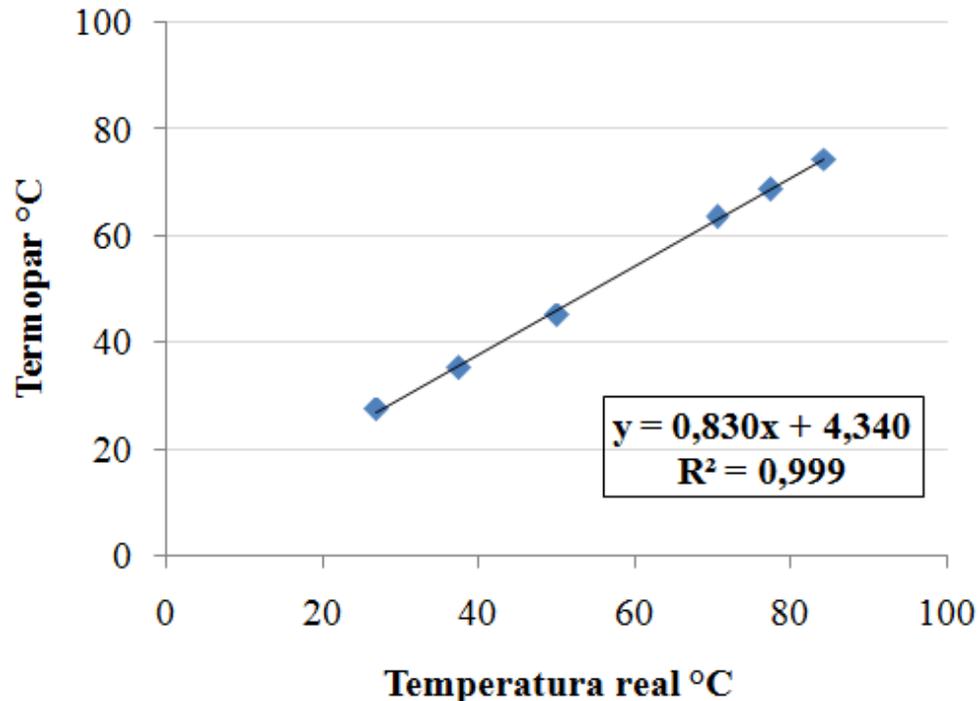


FIGURA A.2 – Calibração do termopar T.

Observa-se pela Figura A.2 um pequeno deslocamento do centro na regressão linear dos dados, isto pode ser observado comparando a temperatura lida nos termopares usados (J e T) dentro da faixa de temperatura admitida no trabalho (60 a 65°C). Para uma leitura real nesta faixa de temperatura o termopar J apresenta uma faixa de leitura 60,00 a 64,99°C enquanto que o termopar T de 54,14 a 58,29°C. O termopar T, constituído primordialmente de cobre no corpo do

seu sensor, foi então utilizado a montante da membrana, sendo este adquirido com uma proteção de inox no seu corpo para evitar as corrosões observadas no início dos experimentos de permeabilidade e seletividade das misturas binárias.

A2 – MEDIDORES DE VAZÃO

Foram utilizados três tipos de medidores:

- Rotâmetro

Para a mistura Água/Etanol utilizou-se um rotâmetro da Signet modelo GF4540, com flutuador inox. As medidas foram calibradas com uma proveta graduada e cronômetro. Tal calibração levou em consideração a densidade da mistura, temperatura e pressão aplicadas na mesma. Dentro do intervalo de 0 a 100 visualizado no rotâmetro a variação de vazão lida atingia valores entre 0,1 e 9,4 mL/min, para a temperatura utilizada no trabalho (60°C).

- Medidor de vazão magnético e de engrenagem

Para misturas mais viscosas, alterou-se o medidor de vazão do sistema para um do tipo magnético da George Fischer modelo Signet 2507, utilizado em conjunto com um controlador da George Fischer modelo Signet 8580. A Figura A.3 apresenta a calibração do medidor Signet 2507.

Apesar do medidor Signet 2507 ser recomendado para líquidos opacos e semitransparentes, sendo muito útil para as misturas analisadas neste trabalho, o mesmo ainda não apresenta faixa de atuação de viscosidade suficiente para atender todas as possíveis viscosidades das misturas analisadas, sendo assim utilizou-se um medidor de vazão de engrenagem Flowmate Oval M-III modelo LSF45C0-M2 com corpo inox 316, acoplado a um indicador remoto LCT da Techmeter, este medidor foi adquirido já previamente calibrado para o sistema analisado (óleo/etanol/biodiesel/glicerol).

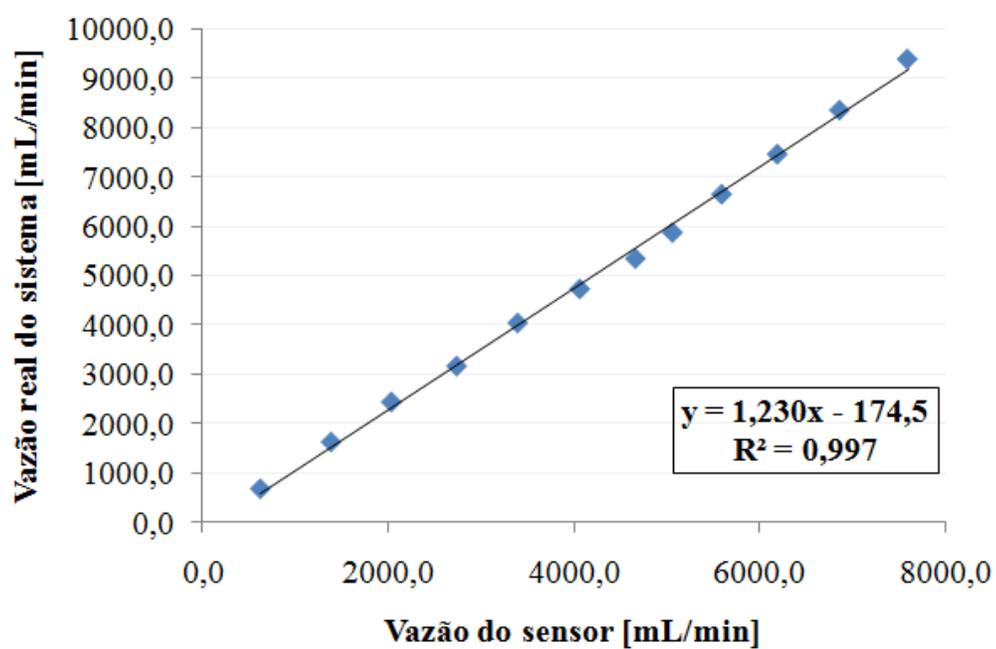


FIGURA A.3 – Calibração do sensor Signet 2507.

APÊNDICE B

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS BINÁRIOS

Para determinação da fração molar dos constituintes presentes em cada mistura binária, foi utilizado um refratômetro do tipo ABBÈ. As misturas em frações mássicas de 0 a 1 foram medidas no refratômetro e a partir destes dados foi construída uma curva de calibração para cada mistura.

B1 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 1 – ÁGUA/ETANOL

Dentre as misturas analisadas esta é a que apresenta maior dificuldade de análise. Forma-se nestas, ligações de hidrogênio, as quais dão um caráter azeotrópico à mistura. Em certas faixas de concentração as ligações entre a água e o etanol apresentam alta sensibilidade ao índice de refração, ou seja, as ligações são tão fortes que qualquer alteração na concentração resulta em um alto declive da curva de calibração. A Figura B.1 apresenta a curva de calibração para o sistema água/etanol. Observam-se alterações no perfil de acordo com a concentração de etanol na mistura, sendo difícil descrever o perfil com uma única regressão polinomial de ordem

simples. De tal forma os perfis devem ser descritos em diferentes faixas de concentração. Destacou-se como exemplo a fração molar de etanol na faixa de 0 a 0,35 (área escura destacada na Figura B.1) sendo possível descrever o comportamento de concentração da mistura através de uma regressão linear apresentada na equação 7.1. Nestas condições, o erro na determinação da composição é em torno de 2%. Acima desta concentração, a solução deve ser diluída com água na proporção de 1:1 vol. O índice de refração da solução diluída é medida e a concentração da solução concentrada é obtida através de um balanço de massa. Este procedimento resulta em um erro em torno de 4% molar.

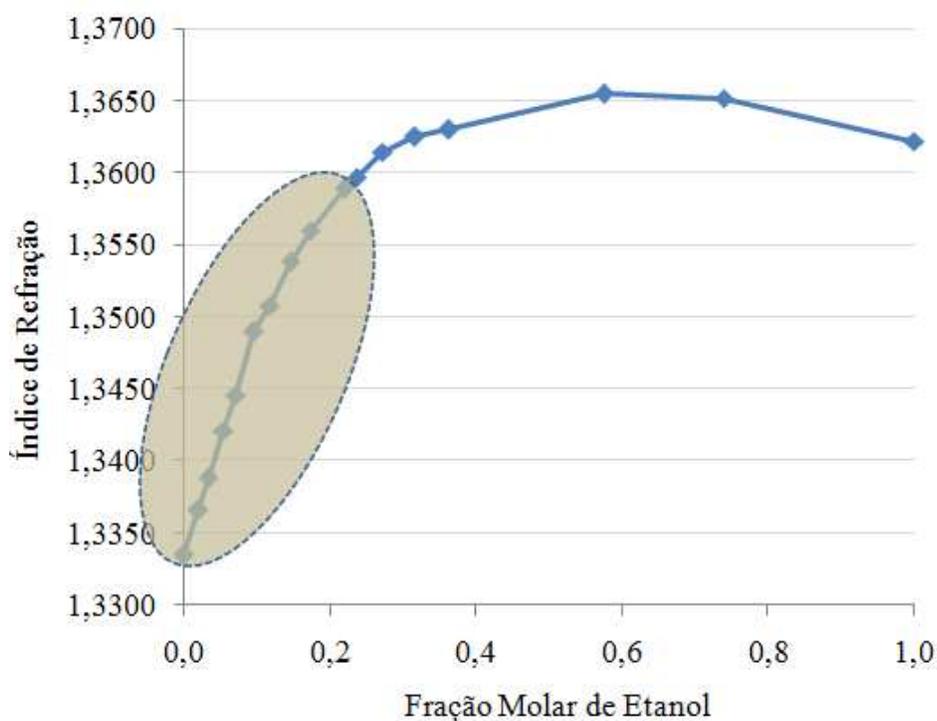


FIGURA B.1 – Curva de calibração da mistura Água/Etanol.

$$y = -0,302x^2 + 0,184x + 1,333 \quad R^2 = 0,998 \quad (\text{Equação 7.1})$$

B2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 2 – ETANOL/GLICEROL

O glicerol apresenta boa miscibilidade com o etanol, o que traduz estabilidade para a solução formada por estes constituintes. Observa-se pela Figura B.2 que o perfil de índice de refração da mistura nas diferentes concentrações analisadas é linear.

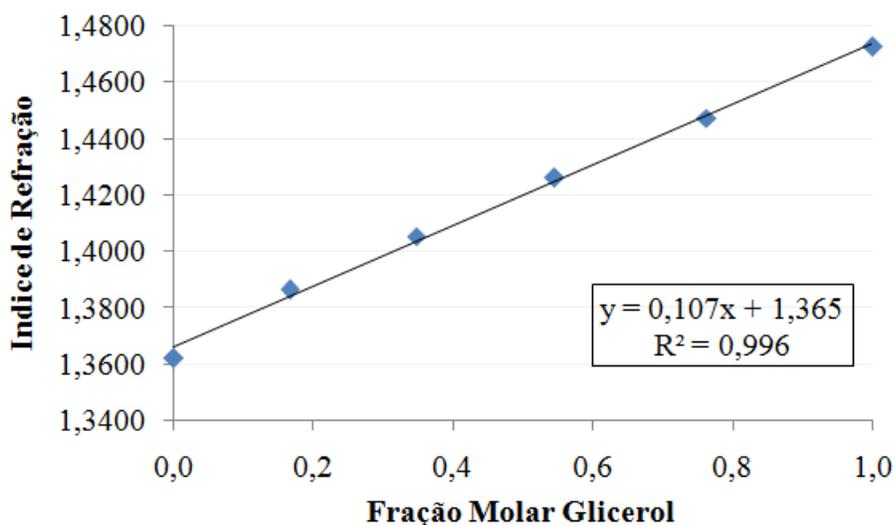


FIGURA B.2 – Curva de calibração da mistura Etanol/Glicerol.

Seguindo o condicionamento descrito no trabalho, a próxima mistura analisada (Mistura 3 - Glicerol/Biodiesel) não é solúvel, apresentando somente uma característica de emulsão influenciada pela concentração das espécies na mistura.

B3 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A MISTURA 4 – BIODIESEL/ETANOL

Apesar da miscibilidade dos componentes desta mistura, o perfil de concentração versus o índice de refração foi um pouco irregular. Como pode-se observar na Figura B.3 o perfil se comporta como um polinômio de 3º Grau.

Esta diferença aparente no perfil entre as mistura Biodiesel/Etanol e Etanol/Glicerol, reflete a diferença de miscibilidade das misturas, sendo o etanol mais miscível no biodiesel do que no glicerol.

A mistura 5 – Etanol/Óleo, analisada neste trabalho, apresenta comportamento semelhante à Mistura 3 - Glicerol/Biodiesel, ou seja, um forte caráter emulsificante influenciado pela concentração das espécies na mistura. De tal forma que não é possível determinar-se a composição destas misturas através de análise por refratometria.

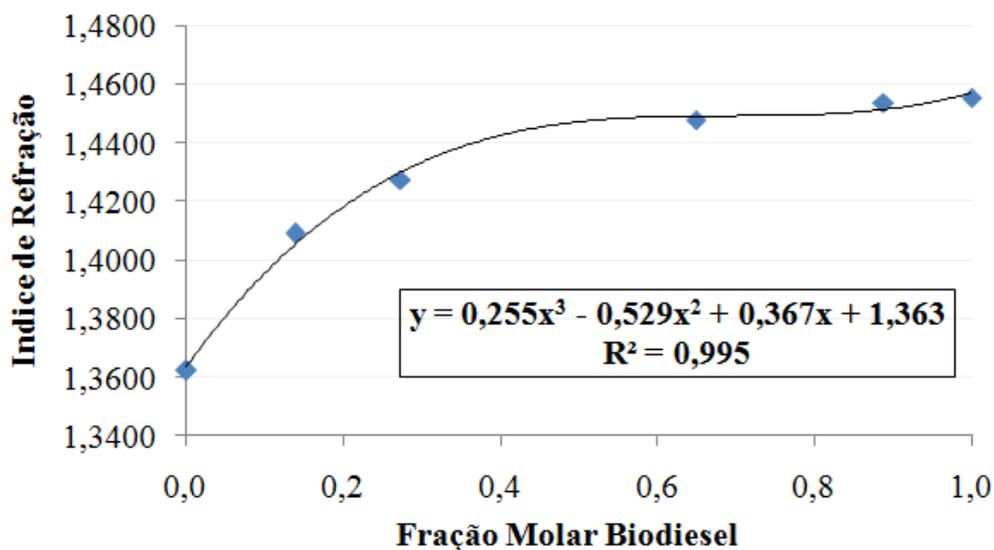


FIGURA B.3 – Curva de calibração da mistura Biodiesel/Etanol.

APÊNDICE C

ANÁLISE DA DINÂMICA DE ESCOAMENTO

Desenvolvendo-se uma análise superficial do escoamento no sistema proposto na parte final do trabalho, compreendendo um leito fixo inerte envolto em membrana cerâmica, conseguiu-se definir uma velocidade superficial de escoamento a partir de uma diferença de potencial delimitada ao processo de escoamento através da membrana. Os resultados e discussões para tal encontram-se discutidos no trabalho (Tópico 4.3.1) e são baseados na Tabela C.1.

TABELA C.1 – Análise da dinâmica de escoamento.

	Leito fixo inerte ($d_{me}=2mm$) + tela inox menor mesh		Leito fixo inerte 2mm ($d_{me}=2mm$) + tela inox maior mesh		Sem leito fixo	
	1ª situação: S/C	2ª situação: C/C	1ª situação: S/C	2ª situação: C/C	1ª situação: S/C	2ª situação: C/C
Vazão retentato (L/min)	1,02	0,51	0,89	0,50	5,10	1,30
ddp - ΔP (bar)	1,10	1,15 à montante 0,80 à jusante	1,10	1,15 à montante 0,80 à jusante	0,0	1,00 à montante 0,95 à jusante
Vazão permeado (mL/min)	130,0	250,0	110,0	215,0	7,0	110,0
Fluxo permeado (L/m².h)	3310,42	6366,20	2801,13	5474,93	178,25	2801,13

d_{me} - diâmetro médio equivalente;

ΔP - diferença de pressão transmembrana.

S/C - controle apenas da pressão a montante (natural)

C/C - controle de ambas as pressões à montante e à jusante

ANEXO A

ESCOLHA DO CATALISADOR

Na catálise heterogênea, a massa catalítica fica suportada em sólidos não se dissolvendo nos reagentes durante a reação. Desta forma, não necessitam ser separados da fase reacional após a síntese, evitando custos associados a estas operações e a geração de águas residuais, ainda podendo ser reciclados e reutilizados.

É de extrema importância a escolha correta do catalisador para a síntese do biodiesel, sendo assim, fez-se uma pesquisa detalhada sobre os catalisadores heterogêneos mais empregados ou que deram melhores resultados de conversão e dentre eles foi selecionado o que mais se adequava à configuração admitida no processo. Os catalisadores encontram-se listados na Tabela AA.1.

TABELA AA.1 – Listagem de catalisadores heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel.

Catalisador	Álcool	Óleo	Temp. (°C)	Tempo	Conversão	Reutilizável?	Acidez / Basicidade	Autor (et. al)	Ano
CaCO ₃	DEG	Soja	210	2,0 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
CaCO ₃	Glicerol	Soja	210	2,5 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
CaO	Glicerol	Soja	210	2,5 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
Na ₂ CO ₃	DEG	Soja	210	2,0 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
ZnCO ₃	TEG	Soja	210	2,0 a 2,5 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
MgCO ₃	DEG	Soja	210	2,0 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
K ₂ CO ₃	DEG	Soja	210	2,0 h	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
CaCO ₃	Glicerol	Soja	200	18 min	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001
CaCO ₃	Etanol	Soja	260	18 min	> 95%	Sim + Semanas	Básico	Suppes G. J.	2001

DEG – Dietilenoglicol; TEG- Trietilenoglicol

Continuação da TABELA AA.1 – Listagem de catalisadores heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel.

Catalisador	Álcool	Óleo	Temp.	Tempo	Conversão	Reutilizável?	Acidez / Basicidade	Autor (<i>et. al</i>)	Ano
Oxido de Estroncio	Metanol	Soja	65°C	30 min	94 - 96%	Sim / + 10x	Básico	Liu X.	2008
Zeolita ETS-10	Metanol	Soja	100°C	3 h	92%	Sim	Básico	Suppes G. J.	2004
Zeolita ETS-10	Metanol	Soja	60°C	24 h	80%	Sim	Básico	Suppes G. J.	2004
CaO sup. Sílica	EtilButirato + Metanol	Girassol	60°C	5 h	> 95%		Básico	Albuquerque M. C. G.	2008
TiO ₂ /ZrO ₂	Metanol	Soja	250°C	20 h	85% e +95%	Sim / 100 h contínuas	Ácido	Furuta S.	2006
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	Metanol	Soja	250°C	20 h	80% e +95%	Sim / 100 h contínuas	Ácido	Furuta S.	2006
WZA	Metanol	Soja	250°C	20 h	89% e +95%	Sim / 100 h contínuas	Ácido	Furuta S.	2006
K ₂ O/ZrO ₂	Metanol	Soja	250°C	20 h	27% e +95%	Sim / 100 h	Ácido	Furuta S.	2006

Continuação da TABELA AA.1 – Listagem de catalisadores heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel.

Catalisador	Álcool	Óleo	Temp.	Tempo	Conversão	Reutilizável?	Acidez / Basicidade	Autor (<i>et. al</i>)	Ano
zeolita 3(NaOx/NaX)	Metanol	Soja	120°C	24h	94,10%	Sim	Básico	Suppes G. J.	2004
zeolita 3(NaOx/NaX)	Metanol	Soja	60°C	24h	84,20%	Sim	Básico	Suppes G. J.	2004

ANEXO B

ESCOLHA DA TÉCNICA DE PREPARO DO CATALISADOR

Mesmo com toda a pesquisa de precursor para obtenção de um catalisador à base de óxido de estrôncio, nenhum destes foi utilizado. Porém sua pesquisa foi importante para o estudo das técnicas de preparo, bem como os tempos e temperaturas necessários para transformar o precursor no material desejado.

A listagem das técnicas de preparo e configurações das mesmas encontram-se descritas na Tabela AB.1.

TABELA AB.1 – Listagem de técnicas e precursores para fabricação do catalisador óxido de estrôncio.

Catalisador	Técnica	Precursor	Suporte	Secagem		Calcinação/ Redução		Autor	Ano
				Temp. [°C]	Tempo [h]	Temp. [°C]	Tempo [h]		
	Preparo								
Óxido de estrôncio	Impregnação úmida	3M Sr(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃	~250	até secar	800	6	GOTCH et. al	2008
Óxido de estrôncio	Impregnação úmida	2.5mmol Sr(NO ₃) ₂ / g	ZnO	120	noite toda	600	5	Yang e Xie	2007
Óxido de estrôncio	Impregnação úmida	2.5mmol Sr(NO ₃) ₂ / g	gama-Al ₂ O ₃	120	noite toda	600	5	Yang e Xie	2007
Óxido de estrôncio	Calcinação	SrCO ₃				1200	5	Liu et. al	2007
Estrôncio	Impregnação simultânea	Sr(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃	110	noite toda	450	5	Pillai e Demessie	2005
Estrôncio	Impregnação sequencial	Sr(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃	110	noite toda	450	5	Pillai e Demessie	2005