HENDERSON IVAN QUINTERO PEREZ

# "DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA PURIFICAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES VIA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE"

**CAMPINAS**
**2012**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**HENDERSON IVAN QUINTERO PEREZ**

# "DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA PURIFICAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES VIA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE"

**Orientador(a):** Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

**Co-Orientador**: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Dr. Cesar Benedito Batistella

Tese de doutorado apresentada à faculdade de engenharia química da Unicamp para obtenção do título de doutor em engenharia química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO HENDERSON IVAN QUINTERO PEREZ, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL.**

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – FEQ/UNICAMP

***Campinas***
***2012***

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

Q45d

Quintero Perez, Henderson Ivan
Desenvolvimento e avaliação de metodologias para purificação de biolubrificantes via destilação molecular de filme descendente. / Henderson Ivan Quintero Perez. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel
Coorientador: Cesar Benedito Batistella
Coorientador: Rubens Maciel Filho.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

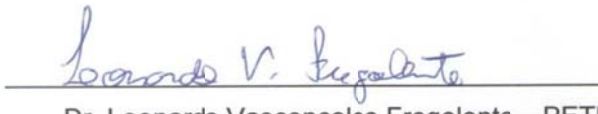
1. Lubrificação e lubrificantes. 2. Destilação molecular. 3. Materiais biodegradáveis. 4. Propriedades físico - químicas. 5. Simulação de processos. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Batistella, Cesar Benedito. III. Maciel Filho, Rubens. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Título em Inglês: Development and evaluation of biolubricants purification methodologies through falling film molecular distillation
Palavras-chave em Inglês: Lubrication and lubricants, Molecular distillation, Biodegradable materials, Properties pysical-chemical, Process Simulation
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Doutor em Engenharia Química
Banca examinadora: Maria Adelina Santos Araujo, Gisele Gonçalves Bortoleto, Leonardo Vasconcelos Fregolente, Cibelem Iribarrem Benites
Data da defesa: 27-07-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

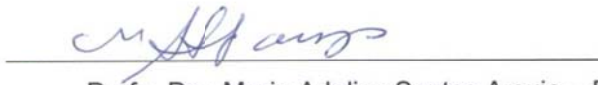
Tese de doutorado defendida por Henderson Ivan Quintero Perez e aprovada em 27 de Julho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – FEQ/UNICAMP

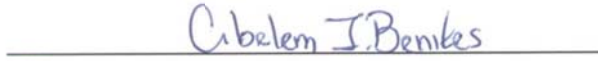
Profa. Dra. Gisele Gonçalves Bortoleto – FATEC



Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente – PETROBRÁS/REPLAN



Profa. Dra. Maria Adelina Santos Araujo – PETROBRÁS/UP



Dra. Cibelem Irabarrem Benites – FEQ/UNICAMP

*“A Deus e aos meus Pais, pelo amor e pela força que sempre deram para alcançar meus sonhos, a minha sobrinha e Irmã por serem a luz e alegria da nossa família e a minha amada Lia, pelo amor e pelo apoio incondicional com muito carinho”*

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por iluminar meu caminho, por me dar as forças necessárias para afrontar todos os desafios da vida e por permitir tornar meus sonhos em realidades.

Aos meus pais Pedro e Carmen por serem os grandes tesouros da minha vida, por me dar o maior exemplo de amor e de união e pelo imenso carinho, apoio e compreensão.

A minha irmã e minha sobrinha por seu grande apoio e amor, por todas aquelas palavras de afeto que nunca faltaram quando mais precisei ouvi-las.

Aos meus familiares que sempre me deram apoio, amor e respeito durante todo meu desenvolvimento pessoal e professional.

A minha adorada Lia por sua compreensão, imenso carinho e confiança. Por ser meu complemento ideal e por trabalhar forte do meu lado para juntos realizar nossos sonhos.

Aos professores Rubens Maciel Filho y Maria Regina Wolf Maciel pela orientação, apoio, motivação e pela maravilhosa oportunidade de trabalhar e aprender junto deles. Agradeço em forma especial pelo grande incentivo, otimismo e carinho recebido de parte deles.

Ao doutor Cesar Batistella pela coorientação desta tese, pela valiosa ajuda e sugestões no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Laura Garzon, Julian Gonzalez, Marcio Sabino, Marcele Passos, Ruben Ramirez, Ferney Silva, Luisa Rios, Natalia Parada, Yurany Camacho, Laura Plazas, Oscar Celis e Guillermo Rueda por serem pessoas que me ensinaram o verdadeiro significado da amizade, obrigado pela força e pelo apoio no Brasil e na distancia.

Aos membros da banca examinadora da tese pelas valiosas indicações e aportes para o enriquecimento deste trabalho.

A Dra Cibelem e ao Dr Viktor pela amizade e pelos sábios conselhos no momento que mais precisei, obrigado também pela confiança e o carinho que me deram.

Agradeço à Dra. Edinara Adelaide Boss por seu apoio e linda amizade, obrigado por todas as nossas valiosas conversações no laboratório e por seus oportunos e desinteressados aportes para a realização do meu trabalho.

A Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos pela ajuda e suporte, agradeço muito também pela amizade, carinho e apoio.

Aos Colegas do LOPCA/LDPS pela companhia e excelente convivência no trabalho, me sinto abençoado por ter conhecido pessoas maravilhosas como vocês: Leonardo, Erivan, Rodrigo, Milene, Edvaldo, Ana Paula, Milena, Melina, Nadson, Betânia, Delba, Cleyson, Mario, Elenise, Erika, Nivea, Anderson, Ingrid, Bruno, Evandro.....Muito obrigado por fazer parte desta experiência única e inesquecível.

Aos meus colegas colombianos na Unicamp pela amizade, união e por me permitir fazer parte da linda família que construímos longe de nosso país, obrigado meus caros amigos. Em geral, agradeço a todos os que me deram sua amizade e contribuíram na realização deste trabalho.

A PETROBRAS pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta tese e especialmente ao Engenheiro Adriano Soares de Oliveira pelo apoio e valiosas sugestões.

*"Quando vos invoquei, vós me respondentes;*
*Fizestes crescer a força de minha alma".*

SALMOS 138:3

## RESUMO

O desenvolvimento de biolubrificantes vem sendo estimulado na indústria e na pesquisa, visando diminuir os danos ambientais causados por vazamentos inevitáveis em equipamentos ou motores com utilização principalmente na agricultura e sistemas náuticos. Os biolubrificantes, derivados de óleos vegetais são produtos de grande interesse pela sua elevada biodegradabilidade, além de serem provenientes de fontes renováveis e abundantes na natureza. Atualmente, no Brasil, vem sendo utilizado o óleo de mamona como matéria prima base na síntese de biolubrificantes por ser um produto com valor comercial aceitável e ser abundante na região do nordeste do país e por ter viscosidade e lubricidade adequada para seu uso em lubrificantes sintéticos. No entanto, o óleo de mamona apresenta algumas desvantagens de ordem técnica para a produção de ésteres biolubrificantes pela dificuldade na purificação do próprio éster e na separação dos coprodutos, especialmente quando a reação de transesterificação é feita via catálise alcalina. Visando contornar esses problemas, neste trabalho foram desenvolvidas e avaliadas metodologias de purificação via destilação molecular de filme descendente de um éster biolubrificante produzido por transesterificação do óleo de mamona e álcool isoamílico. Por meio da análise estatística da influência das variáveis operacionais do processo de purificação do biolubrificante foi identificado que é possível obter uma corrente de destilado com teor de éster acima de 97% e um rendimento de éster no destilado de 92% pode ser atingido usando-se temperatura do evaporador de 185°C, temperatura do condensador em 60°C e vazão de alimentação de 10,8 mL/min, quando o processo de separação foi precedido de um primeiro estágio de destilação a vácuo para isolar os componentes mais voláteis. O biolubrificante obtido apresentou valores adequados de viscosidade e índice de viscosidade além de valores do ponto de fulgor e ponto de fluidez promissores para usos em formulas lubrificantes ou como fluido hidráulico. Uma modelagem fenomenológica simplificada do processo de destilação molecular foi implementada no modulo *Aspen Custom Modeler* (ACM) do software *Aspen Tech*® versão 7.3, e simulações do processo de purificação de biolubrificantes com análises de sensibilidade das variáveis operacionais foram desenvolvidas para avaliar o rendimento do processo e a pureza do biolubrificante.

**Palavras Chave**: Biolubrificante, Destilação Molecular, Simulação de processos, Analises térmicas, viscosidade, Reologia.

## ABSTRACT

The development of biolubricants has been stimulated in both industrial and academic environments, aiming to reduce the environmental damage caused by inevitable leakage of mineral lubricating oils in equipment or engines, principally used in agriculture and nautical systems. The biolubricants derived from vegetable oils are products of great interest for their high biodegradability, and because they are from renewable resources and abundant in nature. Currently, in Brazil, castor oil has been used as raw material in biolubricant synthesis, as it is a product with acceptable commercial value, abundant in the northeastern region of the country and with adequate viscosity and lubricity for use in synthetic lubricants. However, castor oil has some technical drawbacks for biolubricant production, such as the difficulty in the ester and co-products separation and purification, especially when the transesterification reaction is done by alkaline catalysts. In order to solve these problems, in this work, purification methodologies through falling film molecular distillation of an ester biolubricant produced by transesterification reaction of castor oil and isoamyl alcohol were developed and evaluated. Through statistical analysis of the biolubricant purification process, it was observed that is possible to obtain an distillate stream containing ester above 97% m/m and distillate ester yield of 92% can be achieved using evaporator temperature of 185°C, condenser temperature of 60°C and flow rate of 10,8 mL / min, when the separation process was preceded by a first stage of vacuum distillation for isolate of the most volatile compounds. The obtained biolubricant showed to have suitable values of viscosity and viscosity index and also the values of flash point and pour point were promising for use in formulate lubricants or hydraulic fluid. Simplified phenomenological modeling of molecular distillation process was implemented in the *Aspen Custom Modeler* (ACM) from *Aspen Tech® 7.3 software* and simulations of the molecular distillation process with sensitivity analyses of the operating variables were developed to evaluate the process yield and the biolubricant purity.

Keywords: Biolubricant, Molecular Distillation, Process simulation, Thermal Analyses, Viscosity index, Rheology

SUMÁRIO

CAPÍTULO I ..... 1

1. Introdução e Objetivos ..... 1

1.1. INTRODUÇÃO ..... 1
1.2. OBJETIVOS ..... 5
1.3. ESTRUTURA DA TESE ..... 6

CAPITULO II ..... 9

2. Revisão Bibliográfica ..... 9

2.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES ..... 12
2.2. BIOLUBRIFICANTE ..... 20
2.2.1. Vantagens dos Biolubrificantes ..... 22
2.2.2. Desvantagens dos Biolubrificantes ..... 22
2.3. SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES ..... 23
2.3.1. Ésteres ..... 23
2.3.2. Estolides ..... 31
2.4. MATÉRIAS PRIMAS USADAS NA SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES. ..... 32
2.4.1. Óleo de mamona ..... 34
2.4.2. Álcool Isoamílico ..... 38
2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS BIOLUBRIFICANTES. ..... 40
2.5.1. Análises Térmicas ..... 44
2.5.2. Propriedades Reológicas ..... 47
2.6. PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS E COPRODUTOS GERADOS NA SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES. ..... 48
2.6.1. Destilação Molecular ..... 50
2.7. OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS ..... 54
2.7.1. Planejamento Experimental ..... 54
2.7.2. Simulação em engenharia de processos ..... 57
2.8. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO ..... 61

CAPITULO III ..... 63

3. Materiais e Métodos ..... 63

3.1. MATÉRIAS PRIMAS ..... 63
3.2. PRODUÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE DE ÓLEO DE MAMONA ..... 64
3.3. PURIFICAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE VIA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE ..... 65
3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS ..... 71
3.4.1. Densidade e viscosidade ..... 71

3.4.2. Índice de viscosidade ..... 72
3.4.3. Solubilidade ..... 73
3.4.4. Ponto de Fulgor ..... 74
3.4.5. Ponto de fluidez ..... 74
3.4.6. Temperatura de Inicio de Oxidação (OOT) ..... 75
3.4.7. Ácidos Graxos Livres e Índice de Acidez ..... 76
3.4.8. Teor de água ..... 76
3.4.9. Composição de ácidos graxos no óleo de mamona ..... 78
3.4.10. Composição de Acilgliceróis ..... 79
3.4.11. Estudo Reológico ..... 81
3.5. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE DESTILAÇÃO MOLECULAR USANDO O MODULO "ASPEN CUSTOM MODELER®" ..... 82
3.6. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO ..... 84

CAPITULO IV ..... 87

4. Destilação Molecular Aplicada À Purificação do Biolubrificante ..... 87

4.1. PURIFICAÇÃO DO ÉSTER BIOLUBRIFICANTE - METODOLOGIA 1 ..... 88
4.1.1. Recuperação de Álcool isoamílico ..... 89
4.1.2. Recuperação de Glicerina ..... 94
4.1.3. Purificação do Éster Biolubrificante ..... 98
4.2. PURIFICAÇÃO DO ÉSTER BIOLUBRIFICANTE - METODOLOGIA 2 ..... 99
4.2.1. Planejamento Experimental Completo $2^2$ ..... 100
4.2.2. Planejamento Experimental Completo $2^3$ ..... 104
4.2.3. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e avaliação das condições operacionais por Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). ..... 109
4.3. DESENVOLVIMENTO DA PLANTA PILOTO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE INSTALADA NA LUBNOR/PETROBRAS. ..... 129
4.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO ..... 131

CAPITULO V ..... 133

5. Simulação do Processo de Destilação Molecular Aplicado À Purificação de Biolubrificantes. .. 133

5.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE ..... 133
5.1.1. Perfil de velocidade do filme líquido. ..... 134
5.1.2. Perfil de concentração na camada liquida. ..... 135
5.1.3. Taxa de evaporação da superfície liquida sob vácuo ..... 136
5.1.4. Perfil de temperatura na camada liquida ..... 137

5.2. PROGRAMAÇÃO E SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (DEST-BIOLUB) NA LINGUAGEM ACM ..... 138
5.2.1. Validação da Unidade de Destilação Molecular (DEST-BIOLUB) Programada no Modulo ACM ..... 144
5.3. SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA PURIFICAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE DE ÓLEO DE MAMONA. ..... 148
5.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO ..... 155

CAPÍTULO VI ..... 157

6. Caracterização Físico – Química e Avaliação das Propriedades Térmicas e de Transporte do Biolubrificante. ..... 157

6.1. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE MAMONA ..... 157
6.2. CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DOS ÓLEOS BÁSICOS ..... 159
6.2.1. Densidade e Viscosidade ..... 159
6.2.2. Índice de viscosidade ..... 160
6.2.3. Solubilidade e Determinação de Parâmetros de Solubilidade de Hansen. ..... 163
6.2.4. Estimativa do Ponto de Fulgor Usando TG/DTG ..... 167
6.2.5. Ponto de fluidez ..... 170
6.2.6. Temperatura de Inicio de Oxidação (OOT) ..... 173
6.3. CARACTERÍSTICAS LIGADAS À PURIFICAÇÃO DO LUBRIFICANTE ..... 175
6.3.1. Índice de acidez ..... 175
6.3.2. Teor de Agua. ..... 176
6.4. ESTUDO REOLÓGICO ..... 177
6.5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO ..... 185

CAPITULO VII ..... 187

7. Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros ..... 187

7.1. CONCLUSÕES ..... 187
7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... 191

# LISTA DE FIGURAS

**Figura 2.1:** Reação de esterificação..... 27
**Figura 2.2:** Etapas da reação de transesterificação..... 28
**Figura 2.3:** Esquema da síntese de ésteres de "*estolide"* de ácido oleico. ..... 31
**Figura 2.4:** Estrutura Química do Acido Ricinoléico..... 35
**Figura 2.5:** Estrutura Química do Álcool isoamílico $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ ..... 38
**Figura 2.6:** Fotografia do destilador molecular em escala piloto – LUBNOR/PETROBRAS. ..... 52

**Figura 3.1:** Fotografia do destilador molecular de filme descendente UIC-KDL 5 presente no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) ..... 66
**Figura 3.2:** Fotografia detalhada das superfícies de evaporação e condensação do destilador molecular de filme descendente UIC KCL 5 do LDPS. ..... 68
**Figura 3.3:** Diagrama de blocos das etapas de separação estudadas na purificação do biolubrificante. ..... 70
**Figura 3.4:** Fotografia do viscosímetro Stabinger, modelo SVM 3000 do LDPS. ..... 71
**Figura 3.5:** Cromatógrafo VISCOTEK **GPC** / SEC TDA MaxTM pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP ..... 79
**Figura 3.6:** Cromatograma do produto da reação de transesterificação. ..... 81
**Figura 3.7:** Fluxograma da sequência de ações para o desenvolvimento das simulações. ..... 83
**Figura 3.8:** Fluxograma do processo de implementação da unidade simulada de Destilação Molecular (DEST-BIOLUB). ..... 84

**Figura 4.1:** Fluxograma do processo de síntese e purificação do éster biolubrificante. ..... 88
**Figura 4.2:** Fotografias das correntes do destilador na etapa de recuperação do álcool isoamílico: ..... 92
**Figura 4.3:** Cromatograma da corrente de destilado no estagio de recuperação de álcool. ..... 93
**Figura 4.4:** Porcentagem de álcool recuperado em cada teste de evaporação ao vácuo ..... 93
**Figura 4.5:** Curva de calibração da vazão na bomba dosadora do destilador molecular. ..... 95
**Figura 4.6:** Porcentagem de glicerina destilada por destilação molecular no segundo estágio de separação – Metodologia I. ..... 97
**Figura 4.7:** (A) Fotografia dos coletores do destilado e resíduo do teste exploratório de destilação de éster e glicerina - (B) Fases éster e glicerina presentes no destilado. ..... 100
**Figura 4.8:** Gráfico de Pareto dos efeitos principais no planejamento completo $2^2$ sobre RED(%). ..... 102
**Figura 4.9:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. ..... 103
**Figura 4.10:** Cromatograma da corrente de destilado no ensaio 4 do planejamento completo $2^3$ 106

**Figura 4.11:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis no planejamento completo $2^3$ sobre o RED (%) ..... 107
**Figura 4.12:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis no planejamento completo $2^3$ sobre a relação Destilado-Resíduo (D/R) ..... 108
**Figura 4.13:** Amostras coletadas das correntes de destilado nos experimentos do DCCR. ..... 110
**Figura 4.14:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis sobre o RED(%) - DCCR. ..... 115
**Figura 4.15:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação – DCCR. ..... 117
**Figura 4.16:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e do condensador - DCCR. ..... 118
**Figura 4.17:** Superfície de resposta do RED (%) em função da vazão de alimentação e da temperatura do condensador - DCCR. ..... 119
**Figura 4.18:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis sobre a relação D/R - DCCR. ..... 122
**Figura 4.19:** Superfície de resposta da relação D/R em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador – DCCR. ..... 124
**Figura 4.20:** Superfície de resposta da relação D/R em função da temperatura do condensador e do evaporador – DCCR. ..... 125
**Figura 4.21:** Superfície de resposta da relação D/R em função da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação – DCCR ..... 126
**Figura 4.22:** Perfis das variáveis operacionais em função dos valores desejados das variáveis respostas ..... 127
**Figura 4.23:** Fotografia da unidade piloto de purificação de biolubrificantes: Destilador molecular, unidade de evaporação ao vácuo e utilidades. ..... 130

**Figura 5.1:** Perfil de composição molar de propilenoglicol no filme liquido ..... 145
**Figura 5.2:** Perfil de temperatura no filme liquido – DM de Propilenoglicol ..... 146
**Figura 5.3:** Perfil de temperatura no filme líquido - AMYRICIN. ..... 150
**Figura 5.4:** Perfil de composição molar de AMYRICIN ..... 150
**Figura 5.5:** *Flowsheet* do processo de purificação do AMYRICIN usado em ASPEN PLUS® ..... 151
**Figura 5.6:** Composição da mistura alimentada ao evaporador flash ajustada na tela do *ASPEN PLUS V7.3*® ..... 152
**Figura 5.7:** Composição molar da mistura alimentada à unidade simulada de destilação molecular ..... 153
**Figura 5.8:** Análise de sensibilidade da relação D/F com a variação da temperatura no evaporador. ..... 154
**Figura 5.9**: Análise de sensibilidade da fração molar de AMYRICIN com a variação da temperatura no evaporador. ..... 154

**Figura 6.1:** Alíquota de Biodiesel metílico de vários óleos vegetais ..... 161
**Figura 6.2:** Fotografia das misturas biolubrificante/(Óleo básico lubrificante Neutro). ..... 163
**Figura 6.3:** Representação gráfica da esfera de solubilidade de Hansen para o biolubrificante de mamona..... 167
**Figura 6.4:** Curva TG/DTG do óleo de mamona. ..... 168
**Figura 6.5:** Curva TG/DTG do éster biolubrificante..... 169
**Figura 6.6:** Curva TG/DTG do Biodiesel de mamona (Éster etílico). ..... 170
**Figura 6.7:** Temperatura de fusão do óleo de mamona bruto em atmosfera inerte (Nitrogênio). . 171
**Figura 6.8:** Temperatura de fusão do éster biolubrificante em atmosfera inerte (Nitrogênio). ..... 172
**Figura 6.9:** Temperatura de fusão do biodiesel etílico de mamona em atmosfera inerte (Nitrogênio). ..... 172
**Figura 6.10:** Temperatura de início de oxidação do óleo de mamona em atmosfera de ar sintético ..... 174
**Figura 6.11:** Temperatura de início de oxidação do éster biolubrificante em atmosfera de ar sintético. ..... 174
**Figura 6.12:** Temperatura de início de oxidação do biodiesel de mamona em atmosfera de ar sintético ..... 175
**Figura 6.13:** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o óleo de mamona, na faixa de 25 – 100ºC. ..... 178
**Figura 6.14:** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo de mamona, na faixa de 100 – 300ºC. ..... 178
**Figura 6.15:** Viscosidade em função da temperatura para o óleo de mamona ..... 181
**Figura 6.16:** Tensão de cisalhamento *vs.* taxa de cisalhamento para o éster biolubrificante, na faixa de 25 ºC – 200ºC ..... 181
**Figura 6.17:** Tensão de cisalhamento *vs.* taxa de cisalhamento para o biodiesel etílico de mamona, na faixa de 25 ºC – 200ºC ..... 182
**Figura 6.18:** Viscosidade em função da temperatura para o éster biolubrificante..... 184
**Figura 6.19:** Viscosidade em função da temperatura para o biodiesel de mamona..... 184

# LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1:** Classificação API dos grupos de óleos básicos minerais. ..... 14
**Tabela 2.2:** Tabela Geral de Análise de Variância (ANOVA)..... 55

**Tabela 3.1:** Propriedades físicas do óleo de mamona comercial..... 63
**Tabela 3.2:** Condições de operação na reação de transesterificação para produção do biolubrificante de óleo de mamona. ..... 65
**Tabela 3.3:** Propriedades físicas dos componentes da mistura reacional resultante da transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico..... 69

**Tabela 4.1:** Condições operacionais do DM testadas na recuperação de álcool isoamílico. ..... 89
**Tabela 4.2:** Resultados dos testes de recuperação do álcool por destilação ao vácuo. ..... 91
**Tabela 4.3:** Condições de operação no DM para os testes de recuperação de Glicerina..... 96
**Tabela 4.4:** Composição da corrente de destilado nos testes de recuperação de glicerina..... 96
**Tabela 4.5:** Composição do Alimento (Corrente rica em éster) – Estagio de purificação do éster . 98
**Tabela 4.6:** Condições de operação no DM para purificação do éster. ..... 98
**Tabela 4.7:** Composição do Destilado – Estagio de purificação do éster..... 99
**Tabela 4.8:** Faixa das variáveis estudadas no planejamento completo $2^2$ com pontos centrais... 100
**Tabela 4.9:** Variáveis reais e codificadas no planejamento completo $2^2$ com pontos centrais..... 101
**Tabela 4.10:** RED (%) em cada experimento do planejamento completo $2^2$ ..... 101
**Tabela 4.11:** Efeitos das variáveis sobre a porcentagem de rendimento de éster no destilado.... 102
**Tabela 4.12:** Faixa das variáveis estudadas no planejamento completo $2^3$ com pontos centrais. 104
**Tabela 4.13:** Valores codificados e reais das variáveis no planejamento Completo $2^3$ ..... 105
**Tabela 4.14:** Valores das variáveis respostas para os ensaios do planejamento $2^3$ completo..... 106
**Tabela 4.15:** Faixa das variáveis estudadas no DCCR..... 109
**Tabela 4.16:** Variáveis codificadas e reais no Delineamento Composto Central Rotacional $2^3$ .... 110
**Tabela 4.17:** Valores das variáveis respostas para cada ensaio do DCCR. ..... 111
**Tabela 4.18:** Área normalizada (%) para cada componente na corrente de destilado no DCCR. 112
**Tabela 4.19:** Calculo da porcentagem de rendimento de éster no destilado (%RED) em todos os ensaios do DCCR. ..... 113
**Tabela 4.20:** Efeitos das variáveis de operação do DM sobre o RED (%) - DCCR. ..... 114
**Tabela 4.21:** Coeficientes de regressão dos efeitos significativos sobre o RED (%) - DCCR..... 115
**Tabela 4.22:** Tabela ANOVA completa para validação do modelo estatístico (RED(%)) - DCCR 116
**Tabela 4.23:** Massas de destilado e resíduo para todos os ensaios do DCCR..... 120
**Tabela 4.24:** Efeitos das variáveis sobre a relação Destilado/Resíduo (D/R) - DCCR..... 121
**Tabela 4.25:** Coeficientes de regressão dos efeitos significativos sobre a relação D/R - DCCR.. 122

**Tabela 4.26:** Tabela ANOVA completa para validação do modelo estatístico (D/R) - DCCR ..... 123
**Tabela 4.27:** Composição do destilado após decantação da glicerina – Ensaio 5 do DCCR. ..... 128

**Tabela 5.1**: Desvio das respostas calculadas na unidade simulada (DEST-BIOLUB). ..... 147
**Tabela 5.2:** Propriedades usadas para definir os *pseudocomponentes* em *ASPEN PROPERTIES®*. ..... 149

**Tabela 6.1:** Composição de ácidos graxos do óleo de mamona obtida por análise de cromatografia gasosa..... 158
**Tabela 6.2:** Tipos de ácidos graxos presentes no óleo de mamona..... 158
**Tabela 6.3:** Valores de densidade e viscosidade cinemática..... 159
**Tabela 6.4:** Viscosidade e Índice de viscosidade (IV) do biodiesel de vários óleos vegetais 161
**Tabela 6.5:** Índice de viscosidade..... 162
**Tabela 6.6:** Resultados de solubilidade para o biolubrificante de mamona, óleo neutro básico e suas frações no grupo de solventes estudados..... 164
**Tabela 6.7:** Parâmetros de solubilidade de Hansen para o biolubrificante de mamona, óleo neutro básico e suas frações..... 166
**Tabela 6.8:** Ponto de fulgor..... 167
**Tabela 6.9:** Ponto de fluidez..... 170
**Tabela 6.10:** Ponto de início de oxidação..... 173
**Tabela 6.11:** Índice de acidez..... 176
**Tabela 6.12:** Umidade por Karl Fischer..... 176
**Tabela 6.13:** Viscosidade dinâmica do óleo de mamona (25-300ºC)..... 179
**Tabela 6.14:** Viscosidade do biolubrificante e do biodiesel de mamona na faixa de 25 ºC – 200ºC..... 182
**Tabela 6.15:** Energia de ativação de fluxo e coeficientes empíricos B,C e D..... 183

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### *1.1. Introdução*

O desenvolvimento de lubrificantes alternativos vem crescendo no mundo todo, devido à preocupação com os danos causados pelos vazamentos dos óleos lubrificantes básicos de origem mineral, principalmente no solo e na água (Mohamad *et al.*, 2012) e pelos descartes inadequados. Pesquisas desenvolvidas por Piyush *et al* em 2007, Yao *et al* em 2010 e Mohamad *et al* em 2012 na busca de novas moléculas biodegradáveis a partir de fontes renováveis, encontraram os biolubrificantes como potenciais substitutos para os óleos minerais, principalmente por eles possuírem adequadas propriedades para garantir o bom desempenho dos motores, como: alto índice de viscosidade, volatilidade baixa, boa lubricidade e também por serem bons agentes extensores para fluidos aditivos.

O biolubrificante é um lubrificante formulado com óleos básicos obtidos a partir de fontes renováveis, e tem como principal característica ser biodegradável e não agressivo para os seres humanos e para o ambiente. Os óleos vegetais estão se tornando um importante recurso na síntese de biolubrificantes por se tratarem de fontes renováveis e disponíveis podendo ser usados em aplicações lubrificantes em forma direta ou em misturas com lubrificantes minerais, mas principalmente são usados na síntese de ésteres alquílicos de ácidos graxos usados como bases lubrificantes sintéticas em fórmulas lubrificantes (Masjuki *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de biolubrificantes e biocombustiveis vem crescendo devido à estrita regulação governamental principalmente em países europeus e a maior sensibilização por parte da população em conservar o ambiente livre das poluições e descartes inadequados, visto que estes produtos além de

biodegradáveis contribuem com a diminuição de emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos e tem elevada biodegradabilidade (Masjuki *et al*, 1999).

A escolha das matérias primas a serem usadas na síntese de produtos biolubrificantes deve levar em conta alguns aspectos socioeconômicos, dentre eles: usar moléculas abundantes na natureza, de valor comercial aceitável para o produto final, que sejam reativas, com cinética adequada e, naturalmente, que atendam critérios de viscosidade e estabilidade dos produtos lubrificantes, além de serem biodegradáveis e não tóxicos.

Na síntese de biolubrificantes, o uso do óleo de mamona vem crescendo, devido às características funcionais da estrutura química do ácido ricinoléico, o qual apresenta 3 oxigênios em sua molécula e o grupo hidroxila (OH) no carbono 12, que proporcionam ao óleo boa lubricidade e alta viscosidade, propriedades que são transferidas para o éster formado (Biolubrificante). Além disso, o óleo é totalmente solúvel em todos os tipos de álcool, demonstrando, assim, ser um óleo vegetal com grande potencial para aplicação como matéria prima na síntese de produtos biolubrificantes via esterificação ou transesterificação (Di Hua. e Bin, 2006).

No Brasil o uso do óleo de mamona como matéria prima base na síntese de produtos biolubrificantes obedece, principalmente, a uma razão socioeconômica, por ser extraído de uma planta que não é comestível, logo não compete com a produção de alimentos e que, além disso, é abundante e facilmente cultivável nas regiões áridas do nordeste do país. No entanto, os aspectos técnicos também são relevantes na escolha deste óleo como matéria prima, já que é reconhecido que o biodiesel de óleo de mamona embora tenha alguns problemas pelo baixo índice de cetano, apresenta características inerentes em relação principalmente, à viscosidade e a presença do grupo hidroxila na molécula do óleo que contribui para a formação de um éster com alto poder lubrificante o qual indica que os

ésteres de óleo de mamona podem ser usados como bons precursores de produtos biolubrificantes.

O óleo de mamona apresenta algumas desvantagens para a produção de ésteres pela dificuldade na purificação do próprio éster e a separação dos coprodutos, principalmente quando a reação ocorre via catálise alcalina. Este fato é atribuído à maior viscosidade e solubilidade da mistura reacional produzida, devido à presença do grupo hidroxila na cadeia graxa de todos os componentes da mistura.

A destilação molecular é uma técnica de alta eficiência na separação de sistemas multicomponentes e conduzida em condições adequadas permite isolar o componente desejado com alto rendimento e pureza, fato este pretendido na produção de produtos biolubrificantes. Na purificação de produtos termicamente sensíveis e materiais de alta massa molar, a destilação molecular apresentou vantagens em relação a outras técnicas de separação por se tratar de um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixas temperaturas que não promovem a degradação dos componentes no processo e que descarta a necessidade de solventes ou componentes estranhos que comprometam a pureza e as propriedades físico-químicas do produto ou a biodegradabilidade no caso dos biolubrificantes. Todavia, a destilação molecular é um processo que exige de preparação, porque pequenas variações nas condições de processo resultam em grandes alterações das correntes emergentes (Batistella e Maciel, 1996).

Neste trabalho, foram desenvolvidas e avaliadas metodologias para a purificação de biolubrificantes derivados de óleo de mamona via destilação molecular de filme descendente. As melhores condições de operação foram obtidas por meio de planejamentos experimentais analisando-se a influência das principais variáveis operacionais sobre o rendimento do processo e a pureza do biolubrificante obtido na corrente de destilado. Uma modelagem simplificada do

processo foi implementada no módulo *Aspen Custom Modeler* (ACM) do software *Aspen Tech*® versão 7.3 e simulações do processo com análises de sensibilidade das variáveis foram desenvolvidas para avaliar as faixas de operação no processo de separação de sistemas binários.

Os estudos de purificação via processo de destilação molecular de filme descendente desenvolvidos nesta tese foram aplicados na separação da mistura reacional que vem da transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico e que contem em maior proporção o éster biolubrificante sintetizado. Sendo assim neste trabalho foram usadas as condições mais favoráveis em termos de conversão para a reação de síntese por transesterificação obtidas no trabalho de mestrado titulado “Produção de biolubrificante para usos especiais” (Quintero, 2009).

A caracterização do biolubrificante purificado no estudo experimental foi realizada avaliando-se propriedades físicas e químicas como: teor de agua, índice de acidez, densidade, viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, além de análises de propriedades térmicas como o ponto de inicio de oxidação e propriedades de escoamento associadas ao comportamento reológico.

## *1.2. Objetivos*

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver e avaliar metodologias para purificação de produtos biolubrificantes via destilação molecular de filme descendente em escala laboratorial para viabilizar avanço no desenvolvimento e otimização do processo de produção e de purificação de biolubrificantes a ser implementado na empresa de lubrificantes do nordeste LUBNOR/PETROBRAS.

O projeto inclui alguns objetivos específicos, tais como:

**I.1**.Desenvolver a metodologia de separação dos produtos e coprodutos provenientes da síntese de um óleo básico lubrificante biodegradável de óleo de mamona.

**I.2**.Encontrar as melhores condições de operação no processo de purificação do éster biolubrificante via destilação molecular de filme descendente.

**I.3** Acompanhar o desenvolvimento da planta piloto de destilação molecular para purificação de biolubrificante, projetada para operar nas instalações da LUBNOR/PETROBRAS em Fortaleza/Ceará.

**I.4.** Implementar uma modelagem simplificada do processo de destilação molecular no módulo *Aspen Custom Modeler* (ACM) do software *Aspen Tech*® versão 7.3 e realizar simulações do processo de purificação de biolubrificantes.

**I.5.** Realizar a caracterização físico-química, incluindo a avaliação de propriedades térmicas e as propriedades de escoamento e fluidez do éster biolubrificante (Isoamil Ricinoleato) usado como teste na purificação, visando avaliar sua qualidade e desempenho.

### *1.3. Estrutura da Tese*

Esta tese está dividida em sete capítulos estruturados em ordem sequencial de acordo com o conteúdo, como é apresentado a seguir:

O Capítulo 1 contém uma breve introdução na qual são descritos alguns tópicos diretamente relacionados ao estado da arte em relação ao: desenvolvimento dos biolubrificantes; a relevância do uso do óleo de mamona como matéria prima na síntese de biolubrificantes; e a relevância do uso da destilação molecular na separação deste tipo de produto, justificando a importância do desenvolvimento deste trabalho. Os objetivos do trabalho também são apresentados no referido capítulo, assim como uma breve descrição da estrutura da tese.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos assuntos de maior importância para o desenvolvimento e entendimento da proposta do trabalho, tais como processos químicos utilizados na síntese e purificação de biolubrificantes e informação detalhada das matérias primas usadas na síntese do éster biolubrificante de óleo de mamona usado como estudo de caso na purificação. Também é apresentada a descrição das principais propriedades e técnicas de análise utilizadas na caracterização de produtos lubrificantes.

Os métodos e procedimentos operacionais utilizados na determinação das propriedades para biolubrificantes e óleos vegetais são mostrados no Capítulo 3. Neste capítulo, também é explicada brevemente a metodologia de síntese e purificação do biolubrificante empregada neste trabalho.

No Capítulo 4 são mostradas e avaliadas as metodologias de purificação do biolubrificante e recuperação dos coprodutos via destilação molecular. O tratamento estatístico dos resultados experimentais de rendimento do processo e

da pureza do produto obtido são apresentados e discutidos neste capítulo também.

O Capítulo 5 apresenta a descrição da modelagem simplificada usada para simular o processo de destilação molecular. A unidade virtual desenvolvida é avaliada com o estudo de caso da separação de uma mistura binária e, posteriormente, são mostrados os resultados da simulação da destilação molecular da mistura que inclui o éster biolubrificante (Isoamil Ricinoleato) purificado experimentalmente.

No Capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos da caracterização do óleo de mamona e do biolubrificante de alta pureza pela determinação de parâmetros físico–químicos, aplicação de técnicas de análise térmo–oxidativas e estudo reológico.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 7.

# CAPITULO II

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O lubrificante é uma substância usada para reduzir o atrito, remover calor e limitar o desgaste das superfícies móveis das maquinas em geral. Atualmente, existe uma ampla faixa de lubrificantes utilizados que variam de acordo com a sua composição, já que diferentes óleos básicos, principalmente minerais, sintéticos, refinados ou vegetais são empregados. Destes, os óleos básicos minerais são os mais usados comercialmente, consistindo, em especial, de hidrocarbonetos, embora também apresentem baixos teores de enxofre e nitrogênio em sua constituição (Haus et al, 2004).

Devido à natureza não biodegradável dos óleos minerais, estes representam uma constante ameaça para o ambiente e precisam de maior cuidado no descarte (Adhvaryu *et al*, 2005). Diante disso, há uma constante preocupação sobre a viabilidade futura dos lubrificantes de base mineral, uma vez que milhares de toneladas de lubrificantes são despejados no ambiente por vazamentos e eliminação descuidada. Assim, dois grandes focos na indústria dos lubrificantes ganharam destaque ultimamente: a procura de matérias primas renováveis e a síntese de produtos totalmente biodegradáveis e não tóxicos, como os biolubrificantes (Willing, 2001).

O desenvolvimento dos biolubrificantes originou-se com o foco na formulação de produtos baseados em óleos vegetais puros. Dez anos depois, foi amplificado o uso de ésteres sintéticos, os quais, também provêm de um recurso renovável (*European Union Eco-labelling Board (EUEB)*, 2004).

Dentre os grandes desafios para a produção de biolubrificantes, cita-se a tecnologia industrial relacionada a produtos e processos a partir de matérias graxas, como óleos vegetais, ceras, etc. O principal foco da pesquisa, nesta área,

refere-se ao desenvolvimento de processos para a produção de biolubrificantes com viscosidade e faixa de temperatura de fluidez do produto adequadas. Sabe-se que os lubrificantes à base de óleo vegetal apresentam excelentes propriedades, como alto índice de viscosidade, baixa volatilidade, boa lubricidade, proporcionam aumento da durabilidade dos componentes e, além disso, são bons agentes extensores para aditivos, o que os tornam preferidos para ser aplicados em motores e maquinas industriais. Acrescenta-se, ainda, vantagens como reduzida toxicidade e elevada biodegradabilidade. Por outro lado, apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa, devido à presença de insaturações na sua molécula (Becker e Knorr,1996 ).

Os óleos vegetais estão presentes na natureza principalmente na forma de triacilgliceróis os quais, dependendo da planta, do cultivo, da estação e das condições de crescimento, possuem composição variada de ácidos graxos (Gunstone *et al*, 2004). Um dos parâmetros mais importantes que afeta as propriedades físicas e químicas de qualquer óleo vegetal é a estrutura química, especificamente, o grau de insaturação das cadeias desses ácidos graxos e o comprimento da cadeia de carbonos (Salimon *et al*., 2012). Além, disso, é válido destacar que o principal requisito dos biolubrificantes é a estabilidade nas condições de uso. Devido a isto, vários ésteres simples, derivados de ácidos graxos, são eliminados por apresentarem baixa estabilidade, visto que, algumas propriedades dos ácidos graxos, presentes nos óleos vegetais convencionais, limitam seu uso em síntese de biolubrificantes. Cadeias longas destes ácidos podem não ter a viscosidade adequada ou ser sólidos nas faixas de temperatura usadas para os produtos finais. Ainda, a presença das duplas ligações, apesar de melhorar o ponto de fluidez, introduz baixa estabilidade oxidativa na molécula, especialmente os típicos ácidos graxos poli-insaturados, os quais são encontrados na maioria dos óleos vegetais. No entanto, os óleos vegetais podem ter excelente lubricidade e índice de viscosidade (Erhan *et al*, 2006). Ésteres ramificados ou monoinsaturados, como os oleatos ou ricinoleatos, também podem apresentar

estabilidade oxidativa e pontos de fluidez aceitáveis para várias aplicações lubrificantes (Yao *et al*, 2008).

Na síntese de óleos básicos lubrificantes, o uso do óleo de mamona representa um potencial, devido às características funcionais da estrutura química do ácido ricinoléico, o qual fornece melhor desempenho nas propriedades finais dos produtos, sendo o principal ácido graxo do óleo. A reação de isomerização e extensão da cadeia carbônica do ácido ricinoléico melhora as propriedades de lubricidade e viscosidade além do ponto de fluidez do óleo, demonstrando, assim, ser um óleo à base vegetal, com grande potencial para aplicação como lubrificante (Di Hua T. e Bin Y, 2004).

Resultados promissores foram encontrados em testes de viscosidade, ponto de fluidez e na avaliação de proteção contra desgaste e atrito, para vários ésteres ricinoleatos, sintetizados com diversos tipos de álcoois e poliálcoois. Foi observado que o aumento do tamanho da cadeia do álcool e a modificação química por acetilação, do grupo hidroxila do ácido ricinoléico, contribuem para o aumento da viscosidade, e do índice de viscosidade da molécula de éster sintetizada, além de melhorar as propriedades a baixas temperaturas (Yao *et al*, 2010).

O constante incremento do consumo de produtos favoráveis ecologicamente, como os biolubrificantes, tem ocorrido como resultado da estrita regulamentação governamental e da maior sensibilidade por parte da população, a fim de conservar o ambiente livre de contaminações. Pode-se dizer que o biolubrificante tem como ponto especial o fato de possuir um nicho de mercado específico, diretamente associado às atividades agrícolas, porém, o uso de óleos vegetais em produtos biosintéticos depende do preço do mercado, com destaque para o óleo de mamona por se tratar de um óleo não comestível que não compete com o mercado de abastecimento de alimentos, portanto, é de grande interesse. O desenvolvimento de novos produtos eficientes e viáveis ambientalmente pode

implicar em alto valor agregado e maior potencial industrial a estes recursos, limitando, desta forma, a dependência dos recursos não renováveis, como o petróleo e seus derivados (Schuster 2008).

## *2.1. Óleos Lubrificantes*

Os lubrificantes são produtos comerciais, usualmente preparados por meio da mistura de óleos básicos minerais e aditivos. Os últimos são usados para modificar as propriedades do óleo básico e em geral os óleos lubrificantes são utilizados para reduzir o atrito e o desgaste de engrenagens e peças, desde um delicado mecanismo de relógio, até os pesados mancais de navios e máquinas industriais (Lima *et al.*, 2003).

Os primeiros óleos básicos lubrificantes, usados pelos humanos, foram graxas vegetais e animais. No século XIX, triacilgliceróis naturais foram substituídos por óleos básicos minerais, provenientes do petróleo. Mas, em algumas aplicações lubrificantes, certos desempenhos padrão são requeridos e não podem ser atingidos pelos óleos minerais convencionais. Por isso, processos alternativos foram criados para produção destes óleos básicos, tentando diminuir tais deficiências, estender a durabilidade do produto e diminuir o impacto ambiental.

Os óleos lubrificantes comerciais estão constituídos por óleos básicos e aditivos, os quais são descritos a seguir:

**A) Lubrificantes Básicos (Óleos Básicos):** São o principal constituinte do óleo lubrificante acabado, podendo ser de origem mineral, vegetal ou sintético. Os óleos básicos minerais são produzidos a partir do refino de frações da destilação ao vácuo de petróleo. Podem ser classificados em naftênicos e parafínicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante na sua composição.

Acrescenta-se, ainda que, as moléculas destes óleos possuem de 20 até 50 átomos, em média, por molécula, e suas cadeias podem ser do tipo parafínicas (alcanos de cadeia linear ou ramificada), naftênicas (Cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticas (alquil benzenos, principalmente).

Os óleos base parafínicos têm alto ponto de fluidez e bom índice de viscosidade. No seu refino, a etapa de desparafinização é muito importante, embora sempre necessite de etapas de desaromatização posteriores. Em muitas aplicações é necessário o uso aditivos para reduzir o ponto de congelamento, com o objetivo de retardar a formação dos cristais que obstruem o fluxo, garantindo, assim, a fluidez do produto em temperaturas de operação negativas (Carreteiro e Moura, 1998).

Os óleos base naftênicos possuem níveis mais altos de carbonos em cadeias cíclicas em relação aos parafínicos. Os cortes de petróleos naftênicos têm níveis baixos de parafinas lineares e somente são desparafinados. Para estes óleos, em alguns casos, o ponto de cristalização pode atingir -51ºC. Por outro lado, têm baixos índices de viscosidade, dificultando, assim, o uso em formulações de fluidos para motores. Diante disto, estes óleos são mais usados em formulações especiais de fluidos de corte, isolamento e transformadores elétricos (Carreteiro e Moura, 1998).

Quanto à classificação dos óleos lubrificantes para motores a diesel e gasolina, existem três entidades importantes envolvidas: SAE (*Society of Automotive Engineers*). A classificação SAE foi a primeira para lubrificantes automotivos e ela define graus de viscosidade, mas não considera os requisitos de desempenho. Possui uma classificação para óleos de motor e outra específica para óleos de transmissão. Os números que aparecem na classificação SAE, seguidos ou não da letra W (Winter), são referentes a números sequencias relacionados aos valores de viscosidades em determinada temperatura. Quanto maior o número, maior a viscosidade e, consequentemente, o óleo suporta

maiores temperaturas. SAE (2011). ASTM (American Society for Testing Materiais) estabelece normas para todos os produtos derivados de petróleo e API (*American Petroleum Institute*) elaborou especificações que definem níveis de desempenho e qualidade a serem atendidos pelos óleos lubrificantes. A classificação API possui duas letras. A primeira letra sendo "S", por exemplo, significa *Service Station*, para carros de passeio. A segunda letra se refere ao desempenho em si; API (2011). (Carreteiro e Moura,1998).

A Tabela 2.1 mostra a classificação que dá suporte à tabela de critérios de intercambiabilidade de lubrificantes básicos em formulações lubrificantes, segundo classificação dos óleos básicos minerais da *American Petroleum Institute* (API). Os óleos básicos biodegradáveis estão inclusos no grupo V, de acordo a sua composição e propriedades, sendo que este grupo de básicos não são usados em formulas lubrificantes automotivas.

**Tabela 2.1:** Classificação API dos grupos de óleos básicos minerais.

| Categoria | Saturação[1] | Enxofre[2] | Índice de Viscosidade[3] |
|---|---|---|---|
| **Grupo I** | <90 | >0,03 | 80-120 |
| **Grupo II** | ≥90 | ≤0,03 | 80-120 |
| **Grupo III** | ≥90 | ≤0,03 | >120 |
| **Grupo IV** | Polialfaoleofinas | | |
| **Grupo V** | Outros óleos base não inclusos nos grupos I, II, III e IV | | |

Fonte: Silva, 2011
[1]ASTM D2007
[2]ASTM D2622
[3]ASTM D2270

**B) Lubrificantes Acabados:** De forma geral estão constituídos de óleos lubrificantes Básicos e aditivos. Contêm a seguinte proporção: óleos básicos (≥ 85%), pacote de aditivos (15%) (Haus, 2004). Particularmente em casos de formulações de óleos *multigrau* são usados melhoradores do índice de viscosidade dentro do pacote de aditivos.

O desempenho dos lubrificantes é avaliado pela redução no atrito, pela resistência à oxidação, minimização de formação de depósitos e pelas habilidades para evitar a corrosão e o desgaste dos componentes metálicos das maquinas. O principal problema dos lubrificantes reside na degradação e contaminação pelos produtos derivados da combustão, sendo que as principais causas de um mau funcionamento no motor, relacionadas à qualidade lubrificante, são devido à formação de depósitos. Isto ocorre quando o poder de dispersão do lubrificante não é adequado para manter os contaminantes em suspensão; quando há aumento da viscosidade devido à presença de fuligem, à degradação oxidativa e à presença de produtos insolúveis em suspensão, derivados da queima incompleta de combustível; além do alto consumo ou volatilização e da corrosão ou desgaste, devido aos ataques sobre as superfícies metálicas, causados por ácidos orgânicos ou ácidos sulfúricos derivados da combustão de compostos de enxofre.

Os aditivos mencionados na classificação de lubrificantes acabados são substâncias químicas que melhoram as propriedades dos óleos básicos ou que conferem aos lubrificantes básicos propriedades adicionais, como resistência à oxidação, detergência, dispersância, proteção contra ferrugem e corrosão, resistência à extrema pressão e formação de espuma, melhor índice de viscosidade, maior adesividade entre outras (LUBRI-NORTE, 1997).

Existem diversos aditivos disponíveis no mercado, entretanto, o desempenho adquirido vem da soma de compatibilidades destes aditivos com os óleos básicos e do balanço de formulação. Existem aditivos para melhorar as propriedades dos óleos básicos e aditivos para conferir propriedades que os básicos não possuem. Os tipos de aditivos existentes e suas funções principais são descritas a seguir (Syed, 2003):

- **Estabilizadores/Agentes de controle de depósitos.**

Esta classe de aditivos controla a formação de depósitos. Estes aditivos atuam como inibidores da oxidação quebrando os precursores de formação de depósitos nos lubrificantes minimizando a quantidade de depósitos. Dentre este tipo de aditivos encontram-se os antioxidantes, dispersantes e detergentes.

***Antioxidantes:*** são compostos utilizados para controlar a decomposição oxidativa dos lubrificantes e aditivos. Todos os lubrificantes, pelo fato de estar baseados em hidrocarbonetos, são susceptíveis à oxidação. Cada tipo de óleo básico, mineral, vegetal ou sintético, têm um ponto máximo, a partir do qual, estabilizadores ou inibidores de oxidação são necessários para retardar a oxidação. Em termos de estabilidade oxidativa, os óleos sintéticos são os mais estáveis, os óleos básicos vegetais são os menos estáveis e a estabilidade dos óleos básicos minerais esta em um ponto intermediaria entre os dois.

***Dispersantes:*** Os dispersantes eliminam a interação entre resinas e partículas de fuligem, associando-as preferencialmente pela sua polaridade e ao mesmo tempo mantendo estas partículas suspensas no meio lubrificante. Estes aditivos Impedem a formação de depósitos a partir dos produtos da combustão e oxidação, mantendo-os suspensos e dispersos no próprio lubrificante, sendo, em seguida, removidos por filtros ou quando há troca do óleo.

***Detergentes:*** Desempenham funções similares aos dispersantes. Eles Previnem os metais de ataques, já que possuem a habilidade para neutralizar os subprodutos ácidos da combustão e a oxidação mantendo as superfícies metálicas livres de depósitos. Os detergentes são sais metálicas ou ácidos orgânicos que contem uma funcionalidade polar na superfície ativa e um grupo de hidrocarboneto oleófilo com apropriado número de átomos de carbono para assegurar boa solubilidade no óleo.

- **Agentes formadores de filmes.**

Esta classe de aditivos aumenta a durabilidade do filme lubrificante ou a forma química do filme sobre a superfície metálica. Este tipo de aditivos estão conformados principalmente por modificadores de fricção, agentes anti-desgaste e inibidores de corrosão.

***Modificadores de fricção:*** São moléculas compridas com um grupo terminal polar e com uma cadeia lineal não polar de hidrocarbonetos. Os grupos terminais polares fisicamente são adsorvidos sobre as superfícies metálicas ou reagem com esta, em quanto as cadeias de hidrocarbonetos aderem-se ao lubrificante. Estas cadeias associam se uma à outra e ao lubrificante para formar fortes filmes lubrificantes. Estes aditivos geralmente atuam diminuindo o coeficiente de fricção, permitindo assim maior economia de combustível e controle do desgaste.

***Agentes anti-desgaste:*** A maioria destes aditivos contem enxofre, cloro, fosforo, boro ou combinação destes componentes. Os aditivos anti-desgaste e os agentes de pressão extrema, funcionam por decomposição térmica e formação de produtos que reagem com a superfície metálica para formar uma camada protetora solida e assim proteger as superfícies metálicas contra desgastes e prevenir a obstrução de equipamentos.

***Anticorrosivos:*** Estes aditivos previnem a corrosão e ferrugem nas partes metálicas que estão em contato com o lubrificante. Esta classe de aditivos estão conformadas por neutralizadores de ácidos e formadores de filmes. Os agentes neutralizadores de ácidos são aditivos que neutralizam os materiais ácidos agressivos e os torna inócuos. Os agentes formadores de filmes aderem se à superfície metálica formando um filme protetor impenetrável. Os tipos mais comuns de compostos químicos usados para inibir a corrosão de metais ferrosos incluem, polietoxilados, sulfonatos ácidos ou básicos, fosfatos, alcanolaminas y aminas poliméricas.

- **Aditivos Poliméricos.**

Esta classe de aditivos alteram as propriedades físicas como a viscosidade e o ponto de fluidez, melhorando e conferindo propriedades que os básicos não possuem. Materiais com estruturas poliméricas são componentes chaves nas formulas de lubrificantes de alto desempenho e podem incluso ser usados como matéria prima dos óleos básicos sintéticos. Os aditivos usados neste grupo são os modificadores de viscosidade, abaixadores de ponto de fluidez, emulsificantes, desemulsificantes e antiespumantes.

***Modificadores de viscosidade:*** São polímeros com massa molar media entre 10000 g/mol e 150000 g/mol, embora os mais frequentemente usados sejam aqueles com massas molares medias entre 10000 g/mol e 20000 g/mol. Estes aditivos minimizam a taxa de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e são adicionados em óleos de viscosidade baixa para melhorar suas características de lubricidade em temperaturas altas. Com o efeito destes aditivos é estendida a faixa de operação dos óleos básicos a temperaturas mais altas sem afetar o comportamento em temperaturas baixas.

***Abaixadores do ponto de fluidez:*** A maioria de estes aditivos são polímeros orgânicos que reduzem a tendência ao congelamento, permitindo que o lubrificante tenha fluidez em temperaturas mais baixas. Os abaixadores de ponto de fluidez são usados em formulas lubrificantes em níveis de 1% ou menos, contudo existe uma concentração ótima que permite a maior eficiência.

***Emulsificantes:*** Promovem a mistura de agua e óleo para formar emulsões. Visto que alguns lubrificantes hidráulicos e metalúrgicos são de tipo emulsão, no entanto existem também os ***desemulsificantes,*** que promovem a separação de agua limpa dos óleos contaminados com agua.

***Antiespumantes:*** Previnem a formação continua de espuma nos lubrificantes em condições de agitação severa, pois óleos agitados tendem a formar espuma e esta atinge o sistema de lubrificação.

Encontram se também no mercado outros aditivos que desempenham diversas funções; ao exemplo dos ***corantes*** que são usados para codificar os óleos e os combustíveis pela cor, os ***biocidas*** que previnem a degradação de lubrificantes com alto conteúdo aquoso na base, pelos ataques microbianos e os ***acopladores*** que ajudam a estabilizar micro emulsões agua/compostos orgânicos.

O uso de aditivos se faz necessário para conformar produtos de alto desempenho. Portanto, projetar um lubrificante que consiga funcionar bem em todas as situações e tenha mínimos problemas no seu desempenho, é um trabalho cuidadoso que envolve uma avaliação das propriedades do óleo base e dos aditivos (Syed, 2003).

Por outro lado, existem os óleos base sintéticos, os quais são produzidos através de reações químicas. Aproximadamente, 80% dos lubrificantes sintéticos, usados no mercado mundial, estão conformados por 45% de polialfaoleofinas, 25% de ésteres e 10 % de poliglicol (Murphy et al., 2002). Estes óleos sintéticos, em geral, apresentam vantagens sobre os óleos base mineral, devido à melhor estabilidade térmica e oxidativa, melhores propriedades a baixas temperaturas e, também, menor volatilidade. Porém, trata-se de óleos base com elevado custo no mercado. Contudo, em aplicações que requerem alto nível de biodegradabilidade, os mesmos devem ser usados.

Embora somente 1% do petróleo consumido seja usado em formulações lubrificantes, a maior parte destes produtos é depositada no ambiente sem nenhum tratamento. Além disso, a poluição do óleo mineral é extremamente alta, já que 1 litro de óleo mineral contamina 1 milhão de litros de água para consumo humano (Ravasio *et al.*, 2002). Segundo estatísticas, somente 10-50% dos

lubrificantes usados no mercado mundial são reutilizados. O restante, o qual representa milhões de toneladas, é disposto irreversivelmente ao ambiente, por meio de vazamentos, emulsões água-óleo e exaustão de gases. Alguns destes componentes são carcinogênicos e resistentes à biodegradação, representando, assim, uma séria ameaça ao ambiente. Logo, uma das soluções para mudar esta situação é a substituição dos óleos minerais por lubrificantes sintéticos biodegradáveis chamados biolubrificantes.

### *2.2. Biolubrificante*

O termo biolubrificante, aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para os ambientes aquáticos e terrestres (TOTAL PORTUGAL/Departamento E-Business, 2009). Uma substância é chamada biodegradável quando esta se decompõe pelo processo biológico natural em terra carbonosa, água e dióxido de carbono, no período máximo de um ano (Whitby, 2005). Em geral, a biodegradabilidade é a tendência do lubrificante a ser metabolizado por microrganismos. Quando este processo é completo, quer dizer essencialmente que o lubrificante retornou à natureza, mas quando a decomposição é parcial, indica que um ou mais compostos do lubrificante não são biodegradáveis (Cavalcanti, 2011).

Os produtos denominados biodegradáveis, normalmente, são baseados em óleos vegetais, embora também possam ser formulados a partir de ésteres sintéticos, os quais podem ser parcialmente derivados de recursos renováveis. Na formulação de biolubrificantes são, comumente, usados óleos vegetais modificados geneticamente para alto conteúdo oléico, como óleo de girassol e óleo de canola, na procura de produtos com alta estabilidade oxidativa; obviamente, durante a formulação do biolubrificante os aditivos usados também devem ser biodegradáveis e devem ter toxicidade baixa (*Interactive European Network for Industrial Crops and Applications*, 2004). No entanto, os ácidos graxos

são específicos para cada planta, variando sua composição em relação à composição de triacilgliceróis. Os ácidos graxos, encontrados nos óleos vegetais naturais, são diferenciados pelo comprimento das cadeias de carbono e pela quantidade de ligações insaturadas que estão presentes em sua estrutura. Triacilgliceróis naturais são altamente biodegradáveis e eficientes como lubrificantes, mas sua estabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica é limitada. Diante disso, os óleos vegetais são utilizados somente em aplicações com baixo nível de exigência em relação à estabilidade térmica, como desmoldantes de concreto e óleo para correntes de motosserras.

Os biolubrificantes devem ser a prioridade em todas as aplicações que possam apresentar um risco para o ambiente, como no caso dos produtos de lubrificação com perda total, óleos para as correntes de motosserras ou óleos dos motores a 2 tempos e também no caso dos lubrificantes sujeitos a eventuais derrames acidentais, como os óleos hidráulicos; principalmente aqueles usados em certos ambientes como os rios, as montanhas, a agricultura e a floresta, onde a preservação é um critério fundamental (TOTAL PORTUGAL/Departamento E-Business, 2009).

O alto preço dos biolubrificantes, especialmente daqueles a partir de óleos básicos sintéticos, é uma significativa restrição para o seu desenvolvimento. Geralmente, são 1,5 a 5 vezes mais caros que os lubrificantes convencionais. Então, a economia e o balanço ambiental devem ser avaliados em conjunto, a fim de obter a melhor alternativa. Porém, isso pode tornar-se uma vantagem, uma vez que, a rentabilidade do uso dos óleos vegetais como matérias primas irá aumentar, dado que os biolubrificantes podem alcançar um valor maior no mercado, em relação, por exemplo, ao biodiesel.

### *2.2.1. Vantagens dos Biolubrificantes*

As vantagens do uso destes fluidos lubrificantes, além da biodegradabilidade e reduzida toxicidade, são a boa lubricidade devido à polaridade da molécula e o elevado índice de viscosidade devido à presença das ligações e a linearidade da molécula, o qual significa que a viscosidade não varia significativamente com a temperatura, como acontece nos lubrificantes à base de óleo mineral. Isto se apresenta como uma vantagem, ao se desejar lubrificantes para utilização em amplas faixas de temperatura. Em geral os ésteres biolubrificantes são excelentes substitutos para os óleos básicos minerais, os quais possuem em media somente 20% de biodegradabilidade. Associa-se, também, o elevado ponto de fulgor e as baixas emissões, visto que, os ésteres têm ponto de ebulição em intervalos de temperatura mais altos e são compostos totalmente livres de aromáticos. Logo, apresentam diminuição das perdas por evaporação e prevenção do risco de poluição ao ambiente. Os ésteres orgânicos vêm apresentando um crescente interesse na indústria dos óleos base lubrificante (Lal and Carrick, 1994).

### *2.2.2. Desvantagens dos Biolubrificantes*

A principal desvantagem dos biolubrificantes é a instabilidade térmica e oxidativa, já que a maioria dos óleos vegetais usados na síntese destes produtos apresentam ligações duplas na molécula do ácido graxo. As duplas ligações são especialmente reativas e reagem muito rápido com o oxigênio do ar, enquanto o átomo de hidrogênio β é facilmente eliminado da estrutura molecular. Isto resulta na quebra da molécula do éster em olefinas e ácidos. Outra forte debilidade dos ésteres é a tendência a sofrer hidrólise em presença da água.

Alguns ésteres biolubrificantes, ainda, apresentam outras desvantagens relacionadas à limitação de desempenho a baixas temperaturas pelo alto ponto de fluidez ou baixa viscosidade. Alguns tipos de ésteres usados na formulação dos

biolubrificantes também são facilmente emulsionaveis e diminuem a proteção contra a corrosão. Contudo, este fato pode ser resolvido pela adição de cossolventes, tais como aditivos sintéticos ou biopolímeros, que melhoram a estabilidade térmica e oxidativa, além das propriedades em temperaturas baixas (*Interactive European Network for Industrial Crops and Applications*, 2004). No entanto, o uso destes aditivos pode comprometer a biodegradabilidade, a toxicidade e o custo do produto. Assim, a manipulação na síntese química destes compostos atrelado aos crescentes esforços para desenvolver aditivos biodegradáveis, apresenta-se como alternativa para superar tais desvantagens.

## *2.3. Síntese de biolubrificantes*

O desenvolvimento de novas moléculas com propriedades lubrificantes, biodegradáveis e não tóxicas, é um assunto relativamente novo no entorno científico. Várias pesquisas têm sido feitas nos últimos anos, relacionadas à produção de lubrificantes sintéticos por várias vias, que incluem principalmente ésteres, poliolesteres e *estolides* de óleos vegetais.

### *2.3.1. Ésteres*

Ésteres representam, hoje em dia, somente 0,8% do mercado mundial de lubrificantes. No entanto, enquanto o consumo de lubrificantes encontra-se estagnado, o consumo de óleos sintéticos tem aumentado em 10% por ano. Este crescimento está relacionado a razões de desempenho e às mudanças nas leis ambientais de vários países Europeos, principalmente na Alemanha. Os ésteres têm um baixo impacto ambiental e sua metabolização é feita em etapas: hidrólise da função éster, β-oxidação dos hidrocarbonetos de cadeia longa e, por fim, o ataque oxidativo aos núcleos aromáticos (Silva, 2011).

Os efeitos mais fortes do grupo éster sobre as propriedades físicas do biolubrificante são a diminuição da volatilidade e o incremento no ponto de evaporação. Isto é devido ao forte momento dipolar provocado pelas forças de London, as quais mantêm as moléculas ésteres juntas. O grupo éster também afeta outras propriedades, como a estabilidade térmica, oxidativa, a solubilidade, a lubricidade e a biodegradabilidade. Alguns ésteres conformados, principalmente com poliálcoois, produzem uma camada nas superfícies metálicas, a qual atua como proteção ao desgaste, devido aos átomos de oxigênio presentes na estrutura da molécula (Ponnekanti, 2012).

As propriedades físico-químicas mais importantes avaliadas para seu uso em produtos lubrificantes são: a viscosidade, o índice de viscosidade, o ponto de fluidez, a lubricidade, a estabilidade térmica e oxidativa e a solubilidade em outros compostos. Os principais ésteres usados como biolubrificantes são: os diésteres, ftalatos, trimetalatos e poliolésteres. Estes últimos, os poliolésteres, são formados por poliálcoois, contendo um átomo de carbono quaternário, como o trimetilpropano, neopentilglicol e pentaeritritol. Esta classe de compostos é muito estável, tendo em vista a ausência do hidrogênio secundário sobre a posição β e a presença do átomo de carbono quaternário central (Wagner et al, 2001).

Em alguns aspectos, os ésteres são bastante semelhantes aos polialfaolefinos (PAOs), hidrocarbonetos sintéticos mais comumente conhecidos e utilizados que são compostos altamente estaveis, mas têm baixa biodegradabilidade e lubricidade e alem disso não possui poder detergente. Tal como os PAOs, os ésteres são sintetizados a partir de matérias-primas relativamente puras e simples, para produzir estruturas moleculares pré-determinadas, concebidas, especificamente, para a lubrificação de alto desempenho. Ambos os tipos de matérias-primas de base sintética utilizados na produção de PAO's e esteres, são hidrocarbonetos essencialmente ramificados, que exibem estabilidade térmica e oxidativa, têm índices elevados de viscosidade e não apresentam as indesejáveis e instáveis impurezas que se encontram nos

óleos convencionais, derivados do petróleo (Brown, 1997). A principal diferença estrutural entre os ésteres e os PAOs reside na presença de múltiplos agrupamentos de ésteres (COOR), que conferem polaridade às moléculas. Esta polaridade afeta a maneira como os ésteres se comportam enquanto lubrificantes, das seguintes formas:

**Volatilidade:** A polaridade das moléculas de ésteres faz com que as mesmas se atraiam entre si, e esta atração intermolecular requer mais energia (calor) para que os ésteres passem do estado líquido para o estado gasoso. Por conseguinte, para uma dada massa molar ou viscosidade, os ésteres apresentarão uma menor pressão de vapor, o que se traduz num ponto de fulgor mais elevado e numa volatilidade mais baixa para o lubrificante. Em termos gerais, quanto mais agrupamentos de ésteres existirem num éster específico, maior será o seu ponto de fulgor e mais baixa será a sua volatilidade.

**Lubricidade:** A polaridade também faz com que as moléculas do éster sejam atraídas por superfícies metálicas, carregadas positivamente. Como resultado, as moléculas tendem a alinhar-se na superfície metálica, criando uma película, a qual requer energia adicional (carga) para ser penetrada. O resultado é uma película mais forte, o que se traduz numa maior lubricidade e menor consumo de energia nas aplicações de lubrificação.

**Detergência/Capacidade de dispersão:** A natureza polar dos ésteres os torna bons solventes e dispersantes quando se trata de um producto muito estavel. Isto permite aos ésteres solubilizar ou dispersar produtos de degradação de óleos, os quais podem, de outro modo, acumular-se sob a forma de verniz ou óleo espesso e sujo, e traduz-se num funcionamento mais limpo e numa otimização da solubilidade do aditivo no lubrificante final.

**Biodegradabilidade:** Embora alguns esters sejam estáveis químicamente, a ligação entre os ésteres proporciona um local vulnerável para os microorganismos

iniciarem o trabalho de biodegradação da molécula do éster. Isto se traduz em velocidades de biodegradação muito altas para os lubrificantes à base de ésteres e permite que sejam formulados produtos favoráveis ao ambiente.

Diferentes tipos de ésteres são usados como lubrificantes dependendo da aplicação do produto, comumente são usados ésteres simples, mas para aplicações de alto desempenho são também usados ésteres complexos como os poliolesteres ou diesteres. Os diésteres são compostos de ácidos dicarboxílicos, como o ácido adípico, esterificado com álcoois produzidos a partir das frações hidroxiladas de petróleo. A sua massa molar é suficientemente alta para que não ocorram os problemas de volatilidade e suas ligações éster outorgam um grande poder de solubilidade. Os fragmentos ramificados no álcool permitem obter bom desempenho do produto em temperaturas baixas. Adicionalmente as suas ligações éster, não estão estericamente impedidas para restringir a decomposição hidrolítica e apresentam uma crescente demanda como óleos básicos para fluidos hidráulicos biodegradáveis, com intervalos de drenagem estendida e, além do mais, são misturados com PAOs em várias formulações de lubrificantes sintéticos, com excelentes propriedades. Estes produtos são ótimos lubrificantes biodegradáveis para compressores e turbinas (McTurk, 1953).

Os poliolésteres são compostos constituídos por ácidos graxos ligados a álcoois, os quais não contêm o átomo de hidrogênio no carbono β. Quando o ácido graxo é saturado, ele transfere alta estabilidade oxidativa, alta estabilidade hidrolítica, boas propriedades de desempenho e relativamente uma alta biodegradabilidade, embora devido à massa molar do poliolésteres, frequentemente, origine um produto de viscosidade elevada. Dentro da rota de poliolésteres manufaturados, atualmente existentes, alguns contêm insaturações, como é o caso dos poliol oleatos, que são polióis utilizados em aplicações de baixa viscosidade. No entanto, a presença de duplas ligações no ácido carboxílico, também resulta em baixa estabilidade oxidativa. Por outro lado, existem polióis de alto desempenho, mas com níveis insatisfatórios de biodegradabilidade e, então, a

estrutura química principal dos poliolésteres deve ser avaliada com antecedência, considerando a aplicação lubrificante em particular (Smith, 1962).

Os ésteres ou poliolésteres podem ser sintetizados por esterificação ou transesterificação dos ácidos graxos ou dos triacilgliceróis. A esterificação ocorre com ácidos graxos livres, contidos em óleos vegetais, gordura animal ou óleos residuais de frituras. O processo consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo, formando éster e água (Figura 2.1). Geralmente, ocorre sob aquecimento e na presença de catalisadores ácidos. Essa reação é reversível e atinge o equilíbrio quando existe um excesso de reagentes. A hidrólise é a reação inversa e, assim, como a reação de transesterificação, a esterificação ocorre mais rapidamente quando são utilizados álcoois de baixa massa molar, uma vez que a presença de grupos volumosos reduz a velocidade de reação (Morrison e Boyd, 1990).

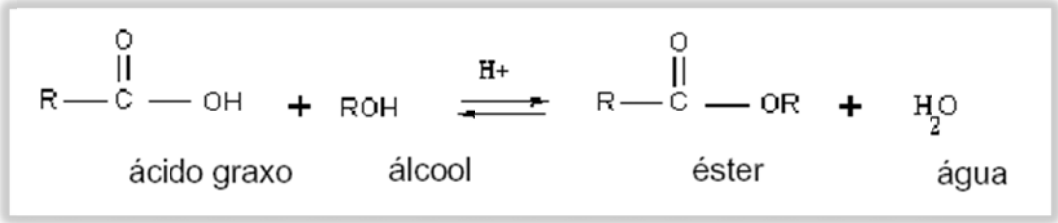



**Figura 2.1:** Reação de esterificação

Os ésteres também podem ser sintetizados através de reações de transesterificação, sendo que para se chegar à reação geral neste processo, acontecem outras reações consecutivas e reversíveis. O primeiro passo é a conversão de triacilgliceróis em diacilgliceróis, depois os diacilgliceróis são convertidos em monoacilgliceróis e os monoacilgliceróis em glicerol, produzindo uma molécula de éster alquílico em cada etapa (Figura 2.2). Neste processo, o equilíbrio é deslocado no sentido dos produtos, permitindo que o álcool colocado em excesso seja destilado da mistura reacional.

A transesterificação é uma reação de um triacilglicerol com um álcool, na presença de um catalisador, tendo como produto, um éster, e um coproduto, o glicerol. Para que haja um bom rendimento da reação, ou seja, maior produção de ésteres, são necessários 3 moles de álcool para 1 mol de triacilglicerol, a fim de se ter um rendimento de 3 moles de ésteres para 1 mol de glicerol. Os álcoois mais utilizados em reações de transesterificação são metanol, etanol, propanol, butanol. O metanol e o etanol são usados com maior frequência para produção de biodiesel, por causa de seu baixo custo e por oferecer maiores vantagens físicas e químicas ao processo (Fukuda *et al*, 2001).

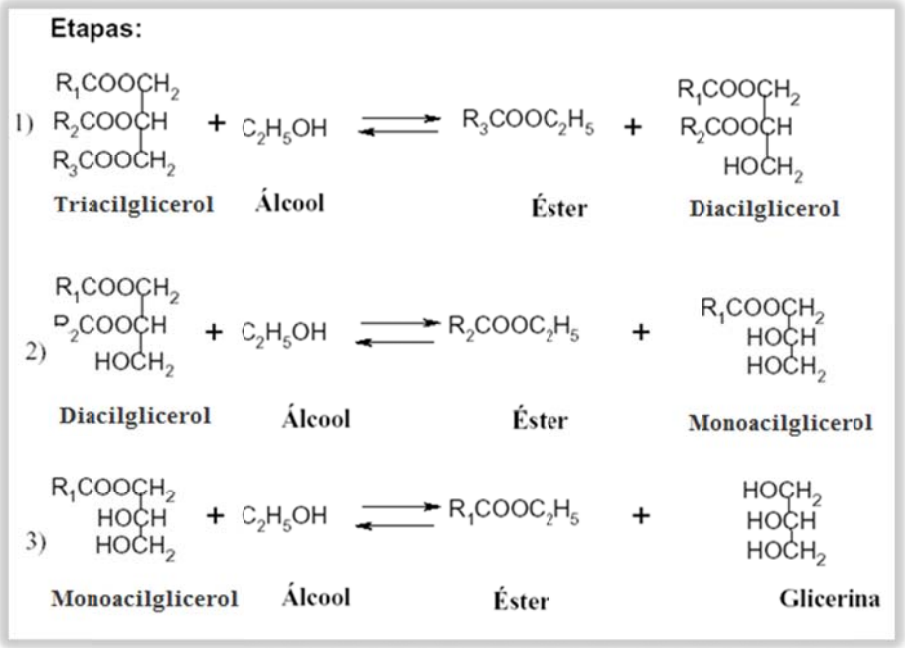



**Figura 2.2:** Etapas da reação de transesterificação

A reação de transesterificação é acelerada por catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos, bases ou enzimas. Tais catalisadores têm como inconveniente a necessidade de purificação dos produtos éster e glicerina, para retirada do catalisador e a impossibilidade de seu reaproveitamento após a reação. Os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados após a reação e são facilmente removidos, tornando a etapa de purificação dos produtos mais simples. Além disso, esses catalisadores não

produzem sabões mediante saponificação dos ácidos graxos livres e triacilgliceróis. Assim, podem ser utilizados em matérias primas com alta acidez. Dos catalizadores homogêneos, os catalisadores básicos são os mais utilizados, inclusive em escala industrial, pois são menos corrosivos para os equipamentos industriais (Barnwal e Sharma, 2005) e proporcionam uma maior conversão em menor tempo, comparados aos catalisadores ácidos. Os catalisadores básicos não podem ser utilizados para matéria prima com acidez superior a 1mg KOH/g de amostra, porque são consumidos pelos ácidos graxos livres, formando sabões, o que dificulta a separação entre a glicerina e o éster. No entanto, a catálise básica pode ser utilizada para matérias primas com alta acidez, caso os ácidos graxos livres sejam esterificados, mediante catálise ácida. Em seguida, os triacilgliceróis devem ser transesterificados com uma base (Canakci e Gerpen, 2001). A catálise enzimática tem como inconveniente a utilização de solventes orgânicos, podendo haver insolubilidade desses solventes com os triacilgliceróis e, consequentemente, redução da efetividade do catalisador. Uma vantagem é que esse catalisador permite a obtenção de bons resultados, utilizando álcoois de cadeia longa e, além disso, não altera a acidez dos produtos. A enzimologia moderna tem conseguido melhorar o desenvolvimento e aplicação de lipases como catalisadores, acrescentando que novas técnicas de imobilização tornam possível utilizar enzimas em processos industriais, da mesma maneira que são usados os catalisadores clássicos em reações homogêneas. Por exemplo, os ésteres produzidos de ácidos graxos de cadeia longa (12-20 átomos de Carbono) e álcoois de cadeia curta (3-8 átomos de carbono), usando catálise enzimática, geralmente vêm sendo usados nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e detergentes. Os ésteres preparados da reação entre ácidos graxos com álcoois, ambos de cadeia longa (12-20 átomos de carbono), também têm importantes aplicações como plásticos e lubrificantes.

Tanto a catálise química quanto a enzimática podem ser usadas na síntese de biolubrificantes. As reações quimicamente catalisadas ocorrem em altas temperaturas, geralmente superiores a 150ºC, com o uso de catalisadores

homogêneos ou heterogêneos, de natureza básica ou ácida (Abreu *et al.*, 2004). A catálise enzimática ocorre em temperaturas mais baixas, entre 30ºC e 70ºC, usando, geralmente, lipases. Vários destes microrganismos já foram estudados em reações de transesterificação de óleos vegetais, dentre eles, a *cándida rugosa*, *chromobacterium viscosum, rhizomucor miehei*, *pseudômonas flourescens e cándida antárctica*. Foram alcançados altos rendimentos na reação, usando *cândida rugosa* como catalisador (Castro *et al*, 2004).

Outra variável interessante da reação enzimática de transesterificação é a quantidade de álcool a ser adicionada, já que, na reação com catálise química, acrescenta-se uma quantidade considerável de álcool em excesso, para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, diferente do que acontece na catálise enzimática, onde são obtidas altas conversões com taxas molares de 1:3. Pelo contrário, a literatura mostra que o excesso de álcool, superior a 1:6, causa inibição da atividade enzimática. Outra interessante característica deste tipo de reação aplica-se diretamente na transesterificação dos óleos vegetais, pois estas reações têm a glicerina como coproduto, o qual, de acordo com vários autores, pode ser absorvido pela superfície enzimática, causando inatividade catalítica (Dossat, 2002). A principal desvantagem desta via é o alto custo em escala industrial, devido ao alto valor das enzimas. Contudo, o desenvolvimento de novos biocatalisadores, mais robustos, com o uso de técnicas de biologia molecular ou imobilização de enzimas, pode fazer estes processos mais competitivos industrialmente, nos próximos anos (Silva, 2011).

No geral, a síntese de ésteres biolubrificantes pode ser desenvolvida usando catálise química ou enzimática, no entanto, os parâmetros de catálise escolhidos devem estar baseados no conhecimento de cada uma das limitações. Assim, embora a catálise básica apresente vantagens sobre a catálise enzimática, visto seu baixo custo relacionado à maior viabilidade em processos em grande escala, esta, também apresenta algumas desvantagens, como: baixa seletividade catalítica com várias reações em paralelo, corrosão devido à natureza do

catalisador e condições operacionais mais severas, necessitando de elevado consumo de energia para obter conversões mais altas.

### *2.3.2. Estolides*

A produção de *estolides*, a partir de óleos vegetais, como óleo de mamona e "*Lesquerella Fendleri*", por modificações químicas, é uma das rotas mais utilizadas e estudadas (Erhan *et al*, 2006). Estólides são materiais biosintéticos que podem ajudar a diminuir a dependência dos óleos minerais e as emissões do efeito estufa. Estes compostos têm sido encontrados na natureza e sintetizados no laboratório, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos, em novas culturas industriais (Cermak e Isbell, 2001).

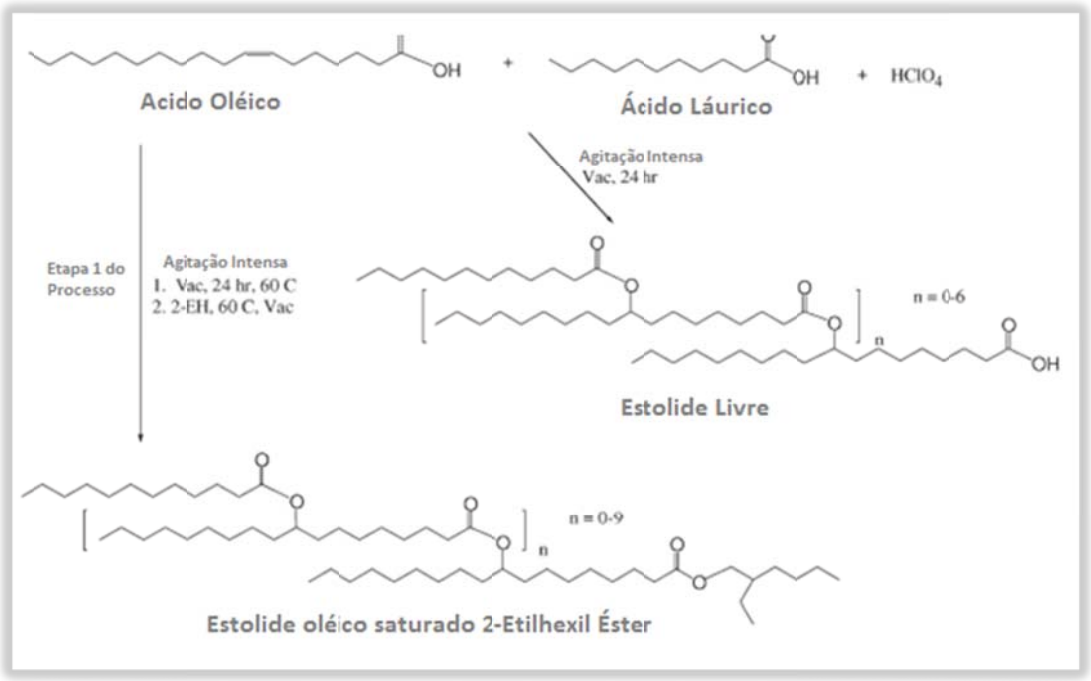



**Figura 2.3:** Esquema da síntese de ésteres de "*estolide"* de ácido oleico.
*Fonte:* Imagem adaptada de Salimon, 2011.

Os *estolides* são um tipo de éster originado pela formação de um carbocátion no lugar da insaturação do ácido graxo, que, posteriormente, sofre adição

nucleofílica por outro ácido graxo, com ou sem migração do carbocátion ao longo da cadeia, para formar uma ligação éster (Figura 2.3). Estas ligações éster são usadas para ajudar a caracterizar a estrutura do estólide a partir do numero de estolide (EN, *Estolide Number*), o qual esta definido como o valor medio de acidos graxos adicionados ao acido graxo base.

Na ultima década, Cermak e Isbell desenvolveram uma rota de *estolides* saturados, na qual, o ácido oléico e os ácidos graxos livres saturados, variando entre butíricos e esteáricos, foram tratados com 0,4 equivalente gramas de ácido perclórico, a 45 ºC e 55ºC, com objetivo de produzir *estolides* complexos, como o 2-etilhexil éster *estolide* oléico saturado (O-EST-2EHs). Os ácidos graxos de cadeia curta, como o ácido butírico e hexanóico, forneceram materiais com maior grau de oligomerização do que o ácido esteárico. Estes *estolides* saturados de ácidos graxos mostraram diferenças significativas em função de suas propriedades físicas, quando em temperaturas baixas. Foi observado para os 2-ethilhexil *estolides* ésteres, pontos de fluidez de -36ºC e ponto de congelamento em -41ºC, eliminando, desta forma, os problemas associados com o uso de óleos vegetais em fluidos funcionais, além disso, a viscosidade dos mono-estolides metil ésteres saturados mostrou um incremento a 40ºC e 100ºC com o incremento na cadeia do acido saturado para complementar o acido base (Cermak e Isbell 2009).

### *2.4. Matérias Primas usadas na síntese de biolubrificantes.*

Na formulação de biolubrificantes, vem-se utilizando diversos óleos vegetais, pois são matérias primas ricas em triacilgliceróis, que são compostos com estruturas químicas de interesse para a produção de biolubrificantes, estes transferem boas propriedades de lubricidade e alto índice de viscosidade ao éster sintetizado. Vários estudos têm sido feitos na produção de biolubrificantes, a partir de diversos óleos vegetais, já que cada um tem uma composição diferente em termos de ácidos graxos, diferenciando os grupos ésteres formados no processo

de transesterificação. Reações de epoxidação e esterificação para produzir triésteres de ácido oléico também têm sido usadas, encontrando moléculas com boas propriedades lubrificantes e determinando a influência das variáveis na estrutura química sobre as propriedades finais do produto (Salimon *et al.*, 2011).

Hafizah e Salimon (2011) utilizaram o óleo de *Jathropa curcas* e o trimetilolpropano para sintetizar um biolubrificante, via catálise química. Foi encontrado um produto com excelente viscosidade e ponto de fluidez. Ainda, o uso do óleo de girassol, palma e outros óleos vegetais, com alto conteúdo de ácido oléico, têm sido estudados na formulação dos biolubrificantes. Na síntese de ésteres, baseados no ácido ricinoléico, com diferentes tipos de álcool, foram encontradas moléculas apresentando bom desempenho a baixas temperaturas, alto índice de viscosidade e boa proteção ao desgaste dos componentes. Além do mais, foi analisada a influência da estrutura química dos álcoois nas principais propriedades do biolubrificante (Yao *et al.*, 2010).

Atualmente, no Brasil, pesquisas na síntese de produtos biolubrificantes, baseados em óleo de mamona estão sendo realizadas no centro de pesquisas de PETROBRAS (CENPES) e também nas unidades da BSBIOS empresa de biocombustíveis do Rio Grande do Sul, onde vem se desenvolvendo estes produtos a partir da soja, canola e linhaça. Nos Laboratórios de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da UNICAMP vem se desenvolvendo pesquisas na área dos biolubrificantes com óleo de mamona e esta sendo estudada a destilação molecular como método de purificação destes produtos. O objetivo é aproveitar a abundância destes recursos em regiões específicas do país e agregar valor a estas matérias primas.

### *2.4.1. Óleo de mamona*

O óleo de mamona é um líquido viscoso (viscosidade de 500 - 800 cP a 25°C), sendo o único éster de poliol encontrado na natureza e extraído da semente para ser utilizado. É um triacilglicerol presente em teores de 40 a 50%, na semente da planta, cientificamente denominada *Ricinus communis L*, que é encontrada em regiões tropicais e subtropicais, abundantes no Brasil.

No óleo de mamona, quase 90% do ácido graxo presente na molécula do triacilglicerol, é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico). Os 10% restante são constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente os ácidos oléicos (3,5%) e linoléicos (4,5%). Em média, o óleo de mamona é constituído por, aproximadamente, 69,8% de triacilglicerol do ácido ricinoléico (funcionalidade = 3), 26,7% de diacilglicerol do acido ricinoleico (funcionalidade = 2) e 3,5% de monoacilglicerol do ácido ricinoléico (funcionalidade = 1). Portanto, a funcionalidade média do óleo de mamona é aproximadamente 2,7. O valor de hidroxilas é da ordem de 163 mg de KOH/g para o produto (Ogunniyi, 2005).

As propriedades físicas e químicas do óleo de mamona, assim como dos outros óleos vegetais, variam de acordo com o método de extração. Mas, em geral, este óleo, apresenta um baixo valor de acidez, um baixo índice de iodo e quando extraído por prensagem a frio do grão, possui um valor ligeiramente maior de índice de saponificação, do que quando extraído por solvente. Além disso, o óleo de mamona apresenta um pouco de coloração e contém inúmeras aplicações.

A aplicabilidade do óleo de mamona está relacionada à sua composição química. Conforme já comentado anteriormente, é formado, predominantemente, pelo ácido ricinoléico (Figura 2.4) o qual inclui na sua molécula três pontos de funcionalidade, que são: (1) o grupo carboxílico, fornecendo a posibilidade de esterificação; (2) um único ponto de insaturação, o qual pode ser alterado com

hidrogenação, epoxidação ou vulcanização; e (3) um grupo hidroxila no carbono 12, o qual pode ser acetilado ou alcoxilado, permite a formação de estolides e, também, pode ser removido por desidratação, com objetivo de aumentar o grau de insaturação do composto, gerando óleo semi-seco. Tais características estruturais e funcionais, não somente conferem ao óleo de mamona elevada viscosidade e miscibilidade em álcool, mas, ainda, ativam a molécula tornando-a mais reativa (Ogunniyi, 2005).

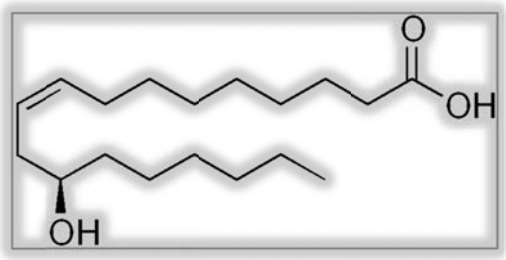



**Figura 2.4:** Estrutura Química do Acido Ricinoléico

Embora o óleo de mamona não seja comestível, ele é mais versátil do que os outros óleos vegetais. Contudo, o fato de ser um óleo vegetal não comestível representa uma vantagem frente a questão de sustentabilidade altamente discutida na atualidade. Devido à sua estrutura única é amplamente usado como matéria prima para muitos produtos da indústria química, tais como, resinas, revestimentos, tintas e lubrificantes, principalmente.

Em função da funcionalidade do grupo hidroxila, este óleo é bom para ser usado em reações de isocianato, na fabricação de elastômeros de poliuretana, adesivos e revestimentos, redes interpenetrantes de poliuretanas, espumas de poliuretana e produção de ácido sebácico. O ácido sebácico é um dicarboxílico (10 carbonos), manufaturado por aquecimento do óleo de mamona com compostos alcalinos, a temperaturas aproximadas a 250°C. Este tratamento resulta na saponificação do óleo de mamona, formando glicerol e acido ricinoleico, o qual logo é clivado formando o álcool caprílico

e o ácido sebácico. Os ésteres deste ácido são usados como plastificantes para resinas vinílicas e na manufatura de sebacato de dioctilo, um lubrificante específico usado muito no passado nos aviões a jato e motores de combustão resfriados (Ogunniyi, 2005).

Uma importante característica da união do hidrogênio do grupo hidroxila, no ácido ricinoléico é que este confere alta viscosidade ao óleo de mamona. Esta propriedade adiciona ao óleo boas características na hora de ser usado como componente em misturas lubrificantes e fluidos hidráulicos (Kirk-othmer, 1979). Entre outras aplicações deste óleo, encontram-se usos como matéria prima na indústria de cosméticos, secativos, indústria açucareira, graxas, têxtil, ceras domésticas, tintas e resinas, plastificantes e de tratamento de couro. Além dessas aplicações, o craqueamento catalítico do ácido ricinoléico forma o heptaldeído e o ácido undecilênico. O ácido undecilênico é a matéria prima do rilsan que é utilizado na fabricação de Nylon 11. O heptaldeído, por sua vez, é utilizado na indústria de perfumes e alimentos.

Produtos, como o biodiesel do óleo de mamona, apresentam características inerentes em relação, principalmente, à viscosidade o qual vem se presentando como uma restrição deste produto ante os padrões de qualidade exigidos pela agencia nacional de petróleo, gás e biocombustíveis. No entanto esta particularidade pode ser aproveitada usando os ésteres derivados do óleo de mamona em produtos usados como lubrificantes. A maior viscosidade do biodiesel de mamona é atribuída à presença de um maior teor de hidroxiácidos no óleo de mamona, cuja ocorrência se reflete em outras propriedades coligativas, como a densidade e a viscosidade do óleo vegetal (Ramos, 1999). Além disso, a presença de um grupo hidroxila no óleo de mamona contribui para a formação de um éster com alto poder lubrificante, para aplicação como óleo básico lubrificante. Contudo os ésteres e polímeros derivados do óleo de mamona se apresentam como excelentes candidatos a serem usados como aditivos nos óleos básicos lubrificantes minerais (Goodrum e Geller, 2004).

O uso do óleo vegetal como lubrificante tem sido amplamente difundido, sobretudo, em algumas situações específicas, em que os óleos minerais tornam-se menos eficientes. Isto pode ser associado no caso de certos equipamentos, como mancais ou engrenagens sujeitos ao esfriamento e contato com a água determinando, portanto, a necessidade de lubrificação com produtos a exemplo do óleo de mamona, em que o grupo hidroxílico no derivado ricinoléico, confere alta capacidade de aderência às superfícies umedecidas. O óleo de mamona apresenta um ponto de fluidez, em torno de - 30°C e outras qualidades tais como, resistência ao escoamento e viscosidade elevada, o qual permite seu uso como lubrificante de turbinas de aeronaves ou de motores, que operam em regiões geladas. Suas características físico-químicas, por outro lado, favorecem a utilização como fluido hidráulico em maquinas industriais, não atacando a borracha, metais ou plásticos, sendo, estas, as aplicações mais importantes do óleo de mamona no Brasil.

A conversão de ésteres etílicos aumenta com a relação molar etanol:óleo de mamona, independente da temperatura da reação. O óleo de mamona precisa de um grande excesso de álcool para atingir altas conversões de ésteres, no processo de etanólise alcalina. Contudo, a porcentagem de catalisador afeta, principalmente, a conversão de ésteres, independente da temperatura da reação, obtendo a quantidade ótima de catalisador entre 0,8% e 1,2% e conversões até 93,78% (Silva *et a*l., 2006).

A transesterificação do óleo de mamona com metanol produz o monoéster metilricinoleato, o qual é o principal constituinte do biodiesel de mamona. A transesterificação deste componente com álcoois superiores (trimetilpropanol, pentaeritritol ou neo-pentilglicol) permite a produção de poliolésteres, os quais são importantes precursores de óleos base lubrificantes sintéticos. O alto grau de ramificações, neste produto, melhora o ponto de fluidez, aumenta a estabilidade hidrolítica, mas, diminui o índice de viscosidade (Silva, 2011). No que se refere à linearidade da cadeia, verifica-se o oposto, acrescentando, ainda, que a presença

das duplas ligações fornece níveis maiores de insaturação, originando menor estabilidade oxidativa e ponto de fluidez mais baixo (Wagner *et al.*, 2001). De qualquer forma os óleos básicos lubrificantes sintetizados a partir destes álcoois superiores e de outros óleos vegetais já são encontrados no mercado mundial e apresentam bom desempenho.

### *2.4.2. Álcool Isoamílico*

O álcool isoamílico é um dos isômeros do álcool amílico, sendo um álcool com molécula de cadeia ramificada (Figura 2.5). É um líquido incolor de densidade 0,8247 g/cm$^3$ (0°C) e com ponto de ebulição normal de 131,6 °C. Além disso, é levemente solúvel em água e facilmente solúvel em outros álcoois, éter clorofórmio e benzeno. Vale ressaltar, ainda, um cheiro muito característico e desagradável, com acentuada ardência ao paladar. Quando perfeitamente puro, não é venenoso, no entanto, esta característica é marcante quando o produto é impuro.

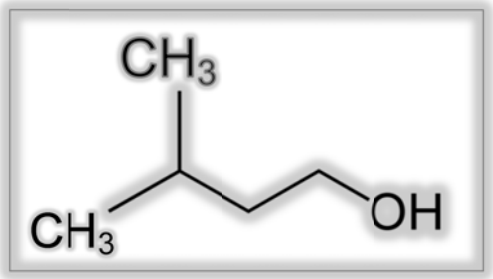



**Figura 2.5:** Estrutura Química do Álcool isoamílico $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

O álcool isoamílico é o principal subproduto do óleo fúsel, o qual também é um subproduto gerado durante a produção do álcool por fermentação e, posterior, destilação. A qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado durante a produção de álcool depende do tipo e método de preparação de massa usada na fermentação, condições do meio dos produtos da fermentação e método de remoção do óleo fúsel. Este subproduto é removido durante o processo de retificação do álcool. Os rendimentos de óleo fúsel obtidos numa planta comercial podem variar entre 1L e

11L /1000L de álcool produzido, dependendo do substrato usado, substâncias nitrogenadas adicionadas e das condições de fermentação e destilação (Patil *et al*, 2002).

O óleo fúsel é uma mistura de álcoois com composição média de 10 % de etanol, 13 % de n-propanol, 15 % de i-butanol, 51 % de álcool isoamílico, 11 % de diversos álcoois e água. Na atualidade, o óleo fúsel é usualmente queimado para completar a demanda de energia das destilarias. Pesquisas têm sido feitas para utilizá-lo como aditivo, a fim de aumentar o número de octanagem da gasolina ou para produção de sabores naturais e lubrificantes (Welsh e Williams, 1989; Özgülsün e Karaosmanoglu, 2000).

Özgülsün *et al* em 2000, no desenvolvimento de um biolubrificante pela esterificação do ácido oléico, com uma fração do óleo fúsel (conteúdo de álcool isoamílico, 54% v/v), encontrou que as variáveis que afetam a conversão e a taxa de reação são: a relação molar dos reagentes, a temperatura, o tipo e a quantidade de catalisador e, além disso, a remoção de produtos da mistura reacional. Para atingir 97,3 % de conversão, depois de 60 min, o trabalho referido identificou a temperatura ótima de reação em 90°C, com relação molar de 1:2 (ácido:álcool) e 1,25 % de ácido sulfúrico como catalisador.

O álcool isoamílico pode ser separado da mistura de álcoois do óleo fúsel, usando-se colunas de destilação especiais para misturas multicomponentes. Frações com ponto de ebulição acima de 117°C (ricas em álcool isoamílico, com temperatura de ebulição de aproximadamente 130°C) são coletadas e novamente destiladas, obtendo-se o álcool isoamílico por destilação, com pureza de 99,74%. Para reduzir o conteúdo de água no óleo fúsel, foi usada peneira molecular em experimentos prévios (Güvenç *et al*., 2007).

A descrição das matérias primas, óleo de mamona e álcool isoamílico apresentada nos itens anteriores, foi adaptada de Quintero (2009), dissertação de

mestrado, pois este trabalho trata-se de uma complementação e aprofundamento do assunto e na realização desta tese foi produzido o biolubrificante usando estas matérias primas e as condições determinadas no referido trabalho, com o intuito de desenvolver e otimizar o processo de purificação deste produto usando a destilação molecular.

### *2.5. Propriedades físicas e químicas dos Biolubrificantes.*

Os lubrificantes podem ser feitos com complexas fórmulas, consistindo de 70-90% de óleo básico misturado com aditivos funcionais para modificar as propriedades. Os ésteres biolubrificantes apresentam propriedades variáveis, dependendo do comprimento e do grau de insaturação do ácido graxo que constitui a matéria prima e do tipo de álcool usado na sua síntese. As principais propriedades avaliadas como requisitos básicos para garantir o bom desempenho destes produtos estão classificadas e descritas a seguir (Thomas *et al*, 2003, Hubertus e Andreas, 2003)

- Características típicas dos óleos básicos:

**Viscosidade:** É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido. Esta é a principal propriedade dos fluidos lubrificantes, uma vez que a mesma está diretamente relacionada à formação do filme lubrificante. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia do éster (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de insaturação. Os biolubrificantes devem ter uma viscosidade compatível com as formulações para as quais eles são utilizados. O ensaio empregado para determinar esta propriedade esta referenciado na norma ASTM D445.

**Índice de viscosidade:** Indica a variação da viscosidade do óleo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, menor a variação da

viscosidade com a temperatura (Sala, 2000). Esta propriedade é medida conforme o método descrito na norma ASTM D227.

**Ponto de fluidez (*Pour Point*):** É a temperatura mais baixa na qual um lubrificante pode fluir sob ação da gravidade. Em temperaturas inferiores a esta, o biolubrificante cessa o movimento e, então, deixa de ter fácil escoamento. Isto é um problema significativo dos fluidos de lubrificação, sendo, portanto, um parâmetro fundamental a ser controlado, a fim de avaliar o desempenho operacional do óleo, quando submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. O método ASTM D97 é comumente empregado para determinar esta propriedade.

**Estabilidade Oxidativa**: A maioria dos óleos vegetais é insaturada e isso outorga uma tendência de serem menos estáveis à oxidação do que os óleos minerais. Baixas quantidades de antioxidantes (0,1-0,2%) são efetivas em formulações usadas em óleos básicos minerais, mas os biolubrificantes precisam de uma maior quantidade destes antioxidantes para prevenir a oxidação (1-5%). O teste para determinar a temperatura inicial de oxidação (*Oxidation Onset Temperature* (OOT)), de acordo com a norma ASTM E2009-08 usando a técnica de calorimetria exploratória diferencial DSC, é comumente usado para óleos vegetais e biolubrificantes.

**Ponto de fulgor:** É a temperatura acima da qual uma substância desprende vapor suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte de calor externa. O ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida. Se o lubrificante tem um baixo valor de ponto de fulgor, ele representa um risco no seu manuseio, transporte, armazenagem e utilização. O método usado para determinar esta propriedade é o método ASTM D93, contudo a termogravimetria tem sido utilizada recentemente como ferramenta útil para o calculo do ponto de fulgor em lubrificantes e combustíveis.

Nos óleos básicos é estudada também a lubricidade para determinar o uso final do lubrificante. Tal propriedade não pode ser diretamente medida. Logo, são realizados testes para quantificar o desempenho de um lubrificante. Isto é feito através da determinação de quanto desgaste é causado a uma superfície, por um dado objeto indutor de atrito, em um determinado período de tempo. Outros fatores, tais como, o tamanho da superfície, a temperatura e a pressão são também especificados. Quanto maior o risco e o desgaste, pior a lubricidade. Para o calculo desta característica são comumente usados equipamentos de alta frequência para determinar a umidade relativa, o filme e a fricção em cada teste.

- Características ligadas à purificação do lubrificante:

**Índice de acidez:** É o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos em um grama de óleo ou gordura (Gunstone, 1997). A determinação do índice de acidez nos óleos vegetais e nos biolubrificantes obtidos a partir deles é de suma importância por ser indicativo da eficiência na etapa de purificação. Isto porque sua presença induz a corrosão de metais e afeta a estabilidade térmica, estabilidade hidrolítica, a resistência ao fogo e o comportamento da volatilidade. Esta propriedade pode ser determinada usando o método AOCS Ca 5a – 40.

**Índice de iodo:** É definido como a quantidade de iodo consumido por 100 gramas de óleo. Baseia-se no fato de que o iodo e outros halogênios são adicionados à dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. Este teste revela o grau de insaturação do biolubrificante. A presença de insaturação na cadeia do éster (biolubrificante) tem influência na estabilidade térmica e oxidativa, importantes parâmetros de funcionalidade do produto. O índice de iodo pode ser determinado pelo método EN 14111 ou pelo método de Margosches.

**Resíduo de catalisador:** É a quantidade de catalisador que permanece aderida ao produto da reação. Tais resíduos afetam a cor do éster produzido,

aumentam o atrito e a formação de insolúveis, induzem a formação de sabão e, também, reduzem a estabilidade oxidativa e térmica do biolubrificante (Özgülsün *et al*., 2000; Sala, 2000).

**Corrosão:** Os biolubrificantes ou os lubrificantes minerais não devem ser corrosivos, pois podem afetar os materiais metálicos que compõem as partes do motor. Diante disto, estes fluidos devem apresentar um nível de corrosão máximo 1B no teste ASTM 130.

- Característica especifica dos produtos biodegradáveis:

**Biodegradabilidade:** Muitos óleos vegetais e ésteres sintéticos são inerentemente biodegradáveis. Isto significa que eles não são permanentes e facilmente sofrem mudanças físicas ou químicas como resultado da decomposição por microrganismos presentes no meio ambiente. Contudo, para várias aplicações, os biolubrificantes devem ser rapidamente biodegradáveis. O teste CEC L-33-T-82, é um dos métodos mais usados para medir a biodegradabilidade dos mesmos. Para considerar um lubrificante biodegradável, este deve apresentar um resultado maior do que 67% no teste CEC (Silva, 2011).

As propriedades físicas, térmicas e de escoamento de óleos vegetais e fluidos lubrificantes, vêm sendo determinadas por técnicas de analises térmicas encontrando resultados satisfatórios e bem ajustados aos reportados nos procedimentos usados convencionalmente segundo as normas ASTM para determinar propriedades como a estabilidade oxidativa, o ponto de fulgor e o ponto de fluidez (Quinchia *et al*, 2011., Eychenne *et al.*, 1998., Govindapillai, 2009). Neste trabalho foram usadas técnicas de analise térmicas TG/DTG e DSC baseados em procedimentos referenciados na literatura, com o propósito de determinar as propriedades físicas e de escoamento como o ponto de inicio de oxidação, ponto de fulgor e ponto de fluidez, no óleo de mamona e no éster biolubrificante purificado. Os produtos foram também submetidos a um estudo

reológico para determinar o tipo de fluxo e o comportamento da viscosidade numa faixa amplia de temperatura em relação aos esforços de tensão aplicados.

### *2.5.1. Análises Térmicas*

O termo análise térmica é usado, frequentemente, para descrever as técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura. As técnicas mais utilizadas das análises térmicas são: Termogravimetria (TG – *Thermogravimetry*), Termogravimetria Derivada (DTG – *Derivative Thermogravimetry*), Análise Térmica Diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), Análise Termomecânica (TMA – *Thermomechanical Analysis*) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA – *Dynamic Mechanical Analysis*) (Hatakeyama *et al.*, 1999).

As vantagens da análise térmica sobre outros métodos analíticos podem ser resumidas abaixo:

- A amostra pode ser estudada sobre uma grande faixa de temperatura usando vários *softwares* específicos.
- Quase todos os tipos de amostra (sólido, líquido ou gel) podem ser utilizados, usando uma variedade de cadinhos ou outros tipos de reservatórios de amostras.
- Utiliza quantidades muito pequenas de amostra (0,1 µL – 10 mg).
- A atmosfera na qual a amostra vai ser submetida pode ser escolhida.
- O tempo requerido para fazer um teste varia de minutos a várias horas.

A conformação geral dos instrumentos utilizados na análise térmica consiste, basicamente, em um sensor da propriedade física, um forno com controle de atmosfera, um programador de temperatura e um dispositivo de gravação. Os

instrumentos modernos são conectados, geralmente, a um computador (estação de trabalho), que realiza a operação do equipamento, controlando a escala de temperatura, taxa de aquecimento e refrigeração, fluxo do gás de arraste e armazenamento de dados.

#### 2.5.1.1. *Termogravimetria (TG) /Termogravimetria Derivada (DTG)*

A Termogravimetria é uma técnica de analise térmica que examina a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura. Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob diferentes condições, já que as características de mudança de massa de um material são fortemente influenciadas pela massa, o volume e o estado físico da amostra, além da natureza do suporte, o tipo de atmosfera e a pressão usada na câmara da amostra.

Uma termobalança é usada para determinar as curvas e examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. No entanto, as reações sobrepostas são às vezes difíceis de resolver e, em alguns casos, a definição pode ser melhorada com a modificação de alguns parâmetros como: a vazão de gás na amostra, mudança para um cadinho diferente ou variação da razão de aquecimento. Sendo que, frequentemente, é indesejável alterar condições experimentais já otimizadas e, neste caso, as reações sobrepostas podem ser mais claramente resolvidas traçando uma curva derivada da Termogravimetria (DTG).

Na DTG a mudança de massa em relação à temperatura (dm/dT) é traçada em função da temperatura ou do tempo. Um pico na curva da DTG ocorre quando a taxa da mudança de massa é máxima, sendo esta analise interpretada pelo pico de temperatura máxima e pelo pico da temperatura inicial. A área sob uma curva DTG é proporcional à mudança de massa e a altura do pico da variação da temperatura naquela mudança de massa.

### 2.5.1.2. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida entre a amostra e um material de referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura (Conceição, 2004 e Silva, 2005).

Há dois tipos de sistemas de DSC que, normalmente, são utilizados: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor (Ionashiro *e Giolito*). No DSC por compensação de potência, as temperaturas da amostra e da referência são controladas independentemente, usando fornos separados e idênticos. Neste caso, as temperaturas da amostra e da referência são idênticas, variando a potência na entrada dos dois fornos. A energia requerida para fazer isto é medida pela variação da entalpia ou de calor na amostra relativo à referência, com o qual pode ser incluso determinado o calor especifico da amostra estudada.

No DSC por fluxo de calor, a amostra e a referência são conectadas por um disco de metal. O conjunto é incluído em um único forno. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência) é proporcional à diferença nos fluxos de calor, ΔΦ, entre a amostra, $\Phi_A$, e a referência, $\Phi_R$, sendo representada pela Equação 1 (Bernal *et al*. 2002):

$$\Delta\emptyset = \emptyset_A - \emptyset_R = -k.\Delta T \qquad \text{Equação (1)}$$

Um processo endotérmico na amostra gera um ΔT< 0 e ΔΦ > 0, ou seja, flui calor do disco para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante *K* deve ser determinada por calibração, usando-se padrões com uma constante física conhecida, por exemplo, entalpia de fusão (BERNAL *et al.*, 2002).

Determinando a diferencia do fluxo calorifico entre a amostra e referencia ΔT, os calorímetros DSC podem medir a quantidade de calor liberado ou absorvido nas mudanças de fase. O resultado de um experimento de DSC esta representado com uma curva de fluxo de calor em função da temperatura o do tempo, que inclui os efeitos térmicos associados as reações exotérmicas ou endotérmicas representados com picos positivos ou negativos dependendo da configuração do equipamento utilizado. A área sob a curva que representa o efeito térmico serve para determinar a entalpia de mudança de estado numa determinada amostra. Usando esta técnica é possível caracterizar processos como a fusão ou a cristalização e ainda estudar reações químicas como a oxidação (Pungor, 1995).

### *2.5.2. Propriedades Reológicas*

A reologia é definida como o estudo da mudança na forma e no fluxo da matéria, abrangendo elasticidade, viscosidade e plasticidade. As propriedades de fluxo são, usualmente, ilustradas através dos gráficos da tensão de cisalhamento e/ou da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Com o estudo das propriedades reológicas é possível determinar o tipo de fluido que representa o óleo de mamona bruto e os ésteres derivados deste óleo, e com base neste estudo serão determinados modelos matemáticos para descrever a variação da viscosidade com temperatura é a taxa de cisalhamento.

A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independente da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema seria não newtoniano. Um sistema pseudoplástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto que, no sistema dilatante, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Em um sistema tixotrópico, a viscosidade diminuirá se o sistema for mantido sob uma taxa de cisalhamento constante. Na reopexia, ocorre o efeito contrário, ou seja, a viscosidade aumenta caso o sistema seja mantido constante (Nikumbh *et al*., 1991).

A viscosidade é a propriedade mais importante a ser avaliada em um produto lubrificante, podendo ser determinada por meio do estudo das propriedades reológicas. Com este estudo, é possível observar como o regime de fluxo, em diversas condições de temperatura e cisalhamento, afeta a viscosidade, a fim de estabelecer correlações que permitam predizer o comportamento do produto em diversas condições de funcionamento.

## *2.6. Purificação dos produtos e coprodutos gerados na síntese de Biolubrificantes.*

Independentemente da via usada para a síntese de produtos éster, estes processos sempre geram uma quantidade de coprodutos significativa e, ainda, a mistura reacional final contém reagentes remanescentes, os quais foram colocados inicialmente em excesso e não reagiram. Isto faz com que sejam usadas diferentes técnicas de isolamento do produto desejado, para obter a maior pureza possível. Técnicas básicas de separação como a destilação simples, evaporação *flash*, decantação, lavagem ou filtração são as mais comumente usadas nos processos industriais, mas o tipo de processo utilizado depende da natureza e das propriedades químicas das matérias primas usadas, assim como dos produtos gerados.

No caso específico do óleo de mamona, o grupo hidroxila no ácido ricinoléico adiciona estabilidade extra ao óleo, impedindo a formação dos hidro-peróxidos. A presença deste grupo atribui ao óleo vegetal características incomuns, a exemplo, viscosidade elevada e maior solubilidade em álcoois, decorrentes das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxilas (Ogunniyi, 2005). Esta última característica tem sido responsável por uma das grandes dificuldades encontradas na produção de biodiesel, pela transesterificação do óleo de mamona. Esta dificuldade é a separação da glicerina e do álcool do biodiesel, de forma a atender as especificações da Resolução 042/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás

Natural e Biocombustíveis, uma vez que, a compatibilidade química e solubilidade destes componentes dificultam a separação dos componentes puros.

Processos químicos e operações unitárias são utilizados nos processos de separação, visando obter maior eficiência e pureza. No entanto, várias destas técnicas usadas atualmente, como a extração por solventes, a neutralização *in situ* e as peneiras moleculares, são de alto custo e modificam as características físico – químicas dos compostos pela aplicação de solventes e por uso de altas temperaturas de operação.

Diferentes métodos de separação da mistura reacional proveniente da reação de transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico para produção do éster biolubrificante foram avaliados por Quintero em 2009. Usando o tratamento convencional para purificação de biodiesel, encontrou-se dificuldade na recuperação de álcool isoamílico por rotaevaporação, além disso, o uso de água ácidulada no processo de lavagem do produto aumentou notoriamente o índice de acidez e a umidade, aumentando assim, as etapas de purificação, o tempo e os custos do processo. A neutralização *in situ* com ácido sulfúrico após o processo de transesterificação é uma técnica efetiva para isolar os ésteres, mas, leva à formação de ácidos graxos livres que aumentam significativamente a acidez do biolubrificante, a qual ficou em 1,2 (mg KOH/g) após várias etapas de lavagem. Para diminuir a acidez do biolubrificante os ácidos graxos foram esterificados usando catálise ácida; após este tratamento o índice de acidez variou entre 0,5% e 0,8 % dependendo das condições experimentais.

A destilação molecular mostra-se como uma interessante alternativa. Esta técnica trata de um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, consequentemente, baixas temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alta massa molar, bem como para aquelas termicamente sensíveis (Erciyes *et al*., 1987).

### *2.6.1. Destilação Molecular*

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si, a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido, praticamente, não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada), com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,01 mmHg a 0,001 mmHg. Na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e a convecção devido à ebulição não existe, como ocorre na destilação convencional. Em razão desta característica e, considerando-se que a alta viscosidade e as massas molares elevadas dificultam a difusão (Perry e Chilton, 1980), a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige o uso de um destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos.

- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. Geralmente, o tubo interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; destilação centrífuga.

Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras e/ou bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo, constituído, normalmente, por dois ou mais estágios que incluem uma bomba mecânica e uma bomba difusora para atingir altos níveis de vácuo (Batistella, 1996).

Neste projeto, foi avaliada experimentalmente a influência das condições operacionais na unidade de destilação em escala laboratorial UIC KDL 5, pertencente aos Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), na separação e purificação do éster biolubrificante de óleo de mamona usado como caso estudo neste trabalho. Por fim, foram encontradas as melhores condições operacionais para atingir alta eficiência na separação da mistura reacional, proveniente do reator em batelada utilizado para a produção.

#### 2.6.1.1. *Destilador Molecular de Filme Descendente*

Este equipamento possibilita a distribuição da carga num filme líquido e seu sistema de coordenadas. As partes principais do destilador são, um evaporador e um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos. A distância entre as paredes do evaporador e do condensador é de 2 cm a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de $10^{-2}$ mmHg a $10^{-3}$ mmHg. O evaporador é

aquecido internamente por um fluido quente, enquanto que o condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento. As dimensões principais desse equipamento são de 10 cm a 30 cm de altura e diâmetro entre 4 e 8 cm em escala laboratorial e até 80 cm de altura, com diâmetros entre 8 cm e 20 cm em escala piloto (Figura 2.6).

**Figura 2.6:** Fotografia do destilador molecular em escala piloto – LUBNOR/PETROBRAS.

O líquido a ser destilado é transportado de um tanque reservatório até um pré-aquecedor, onde atinge a temperatura de alimentação necessária. A seguir, o líquido é submetido a uma desgaseificação numa câmara anterior ao destilador. Finalmente, é alimentado na parte superior do evaporador. A taxa de alimentação do líquido a ser destilado é controlada por uma bomba dosadora.

O princípio de operação é como se segue: uma bomba de engrenagem de vazão constante alimenta a amostra sobre um prato giratório de distribuição de líquido. Em seguida, a força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador, a qual está aquecida. A gravidade, por sua vez, faz com que o líquido flua para baixo, onde o sistema de agitação redistribui

constantemente a amostra como um filme muito fino na parede de evaporador. Os componentes mais voláteis do material da alimentação vaporizam da superfície deste filme fino e condensam no condensador disposto internamente. O destilado e o resíduo são coletados separadamente como é mostrado no desenho esquemático da Figura 2.7.

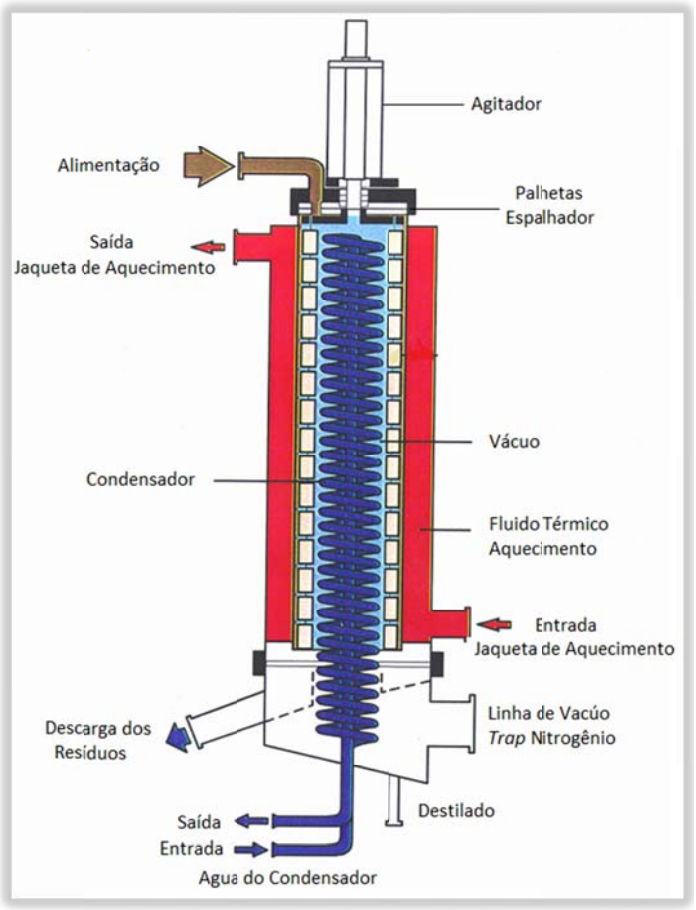



**Figura 2.7:** Desenho esquemático do destilador molecular de filme descendente UIC –KDL 5

Uma característica especial da destilação molecular, como havia sido mencionado anteriormente, é o fato de o processo poder ser realizado a pressões abaixo de 0,001 mbar absoluto. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme torna possível um tempo de residência muito curto na superfície do evaporador aquecido, menos

de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que as frações podem ser destiladas sem atingir a temperatura de decomposição dos materiais (Batistella,1996).

## *2.7. Otimização de Processos*

Otimizar um processo é encontrar as condições mais favoráveis para atingir o máximo de eficiência, minimizando o consumo energético e os recursos utilizados. Todos os processos são influenciados pelas condições de operação e pelos parâmetros de projeto dos equipamentos utilizados. Por isso, diversas técnicas de otimização matemática, estatística ou computacional são comumente usadas para determinar pontos ótimos de operação. Tais técnicas estão baseadas, principalmente, em tratamentos estatísticos, probabilísticos ou determinísticos de dados experimentais e modelos matemáticos. O projeto de experimentos e as análises de sensibilidade das variáveis de processo, em simuladores, são técnicas que oferecem boas alternativas de análise e proveem resultados satisfatórios que incluem modelos descritivos e faixas operacionais ótimas.

### *2.7.1. Planejamento Experimental*

A utilização do planejamento experimental permite a redução do número de experimentos ou repetições, assim como melhora a qualidade da informação obtida a partir dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e, consequentemente, do tempo e do custo final. As técnicas de planejamento são utilizadas para elucidar as seguintes questões (Box, 1978):

a) como uma resposta é afetada sobre uma região de interesse por um dado conjunto de variáveis de entrada (fatores).

b) quais fatores e níveis de entrada resultarão num produto dentro das especificações desejadas.

c) quais valores das variáveis de entrada levarão à melhor resposta específica e como é a superfície de resposta próxima a este ponto.

A análise de variância (ANOVA) é um método utilizado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo obtido. O método ANOVA está descrito na Tabela 2.2 (Barros Neto *et al*, 2007).

**Tabela 2.2:** Tabela Geral de Análise de Variância (ANOVA)

| Fonte de variação | Soma Quadrática | NGL | Média Quadrática |
|---|---|---|---|
| Regressão | $SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p-1$ | $MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$ |
| Resíduos | $SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$ | $n-p$ | $MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$ |
| Falta de ajuste | $SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$ | $m-p$ | $MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$ |
| Erro puro | $SQ_{Ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$ | $n-m$ | $MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$ |
| Total | $SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y})^2$ | $n-1$ | |
| % de Variação explicada | $\frac{SQ_R}{SQ_T}$ | | |
| % Máxima de variação explicável | $\frac{SQ_T - SQ_{Ep}}{SQ_T}$ | | |

Sendo que:

$\hat{y}$: É o valor da variável de resposta predito pelo modelo.

$\bar{y}$: É o valor médio experimental da variável de resposta.

$y_i$: São os valores da variável de resposta experimental

$\overline{y_i}$: São os valores médios da variável de resposta obtidos em cada combinação de níveis da matriz de planejamento.

$n$: É o número total de experimentos.

$p$: É o número de parâmetros do modelo.

$m$: É o número de combinações de níveis diferentes na matriz de planejamento.

*NGL:* número de graus de liberdade.

$SQ_R = \sum\left(\hat{y}_i - \overline{y}\right)^2$ : Soma quadrática da regressão. Representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

$SQ_r = \sum\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2$ : Soma quadrática residual. Representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

$SQ_{FAJ} = \sum\left(\hat{y}_i - \overline{y}_i\right)^2$ : Soma quadrática devida à falta de ajuste (FAJ). Fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

$SQ_{EP} = \sum\left(y_i - \overline{y}_i\right)^2$ : Soma quadrática devida ao erro puro (EP). Fornece a medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado.

$SQ_T = \sum\left(y_i - \overline{y}\right)^2$ : Soma quadrática total (Soma quadrática devida à regressão+ Soma quadrática residual). Representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

$MQ$: Quando se divide as somas quadráticas apresentadas até aqui, pelos respectivos números de graus de liberdade (NGL), obtém-se as médias quadráticas (MQ), cujos valores serão utilizados para avaliar a qualidade do modelo ajustado.

O modelo estatístico obtido deve ser sempre avaliado levando em conta que nem sempre uma regressão dada como significativa pelo $F_{calculado}$ é útil para realizar previsões. Uma regra prática que pode ser empregada é considerar a regressão como útil, para fins de previsão, se o valor de $F_{calculado}$ for entre 5 e 10 vezes, maior que o valor do $F_{Tabelado}$, no nível de confiança escolhido.

### *2.7.2. Simulação em engenharia de processos*

A simulação é uma atividade fundamental na engenharia química e de processos. A seguinte definição expressa as características essenciais: "*Simulação é um processo de projeto de um modelo operacional de um sistema. A condução de experimentos, baseados neste modelo, tem a finalidade de proporcionar um melhor entendimento do comportamento do sistema ou de avaliar estratégias alternativas para o desenvolvimento ou operação do mesmo. O modelo deve ser capaz de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema modelados com uma precisão aceitável"* (Thome,1993).

A principal atividade de simulação em engenharia de processos é o "*flowsheeting*", que é o uso de computadores para a execução de balanços de massa e energia em estado estacionário, dimensionamento e cálculo de custos para um processo químico. A revolução atual em tecnologia da informação, assim, como também, os impressionantes progressos em modelagem e simulação, tem um impacto significativo em engenharia de processos. Contudo, houve o surgimento de um novo paradigma, no qual a simulação envolve todas as etapas do ciclo de vida de um processo, partindo da "idéia", passando pelos experimentos de laboratório e processos de *scale up*, até o processo de projeto e operação da planta (Dimian, 2006).

#### 2.7.2.1. *Integração de ferramentas de simulação*

A simulação computacional inclui, hoje, praticamente todas as atividades referentes aos processos de engenharia. Simulação de processos é uma atividade chave, mas não é a única. Outras ferramentas computacionais são necessárias para tomar vantagem desta. Algumas ferramentas de natureza conceitual podem ser situadas antes da simulação, como análises termodinâmicas ou caracterização de matérias primas e produtos. Outras podem ser situadas depois, como projetos detalhados de unidades e análises econômicas.

Atualmente, existem diversos programas de simulação de processos, que outorgam aos engenheiros a possibilidade de avaliar inúmeras condições de operação e parâmetros de projeto, além de integrar facilmente as ferramentas numéricas de otimização. Isto possibilita incluir o uso de configurações ou modelagem personalizada em módulos próprios, permitindo, desta forma, obter resultados mais realísticos e conclusivos. Neste trabalho, foram utilizados o simulador Aspen Plus® V7.3 e o módulo de operações personalizado *Aspen Custom Modeler*, para descrever e avaliar o processo de destilação molecular de filme descendente de produtos biolubrificantes.

#### 2.7.2.2. *ASPEN PLUS®*

O simulador ASPEN PLUS® resolve grande parte dos problemas críticos de engenharia, juntamente com os problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de vida de um processo químico, tal como, o projeto de um novo processo, a pesquisa de efeitos de uma unidade de processo ou a otimização das operações de um processo completo. As potencialidades deste simulador de processos permite aos engenheiros predizer o comportamento de um processo, usando relações básicas de engenharia, tais como, balanços de massa e energia, equilíbrio de fases química e cinética das reações.

O ASPEN PLUS® possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo que estão sendo montadas, bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos pelo usuário, o que possibilita uma melhor compreensão do processo que está sendo projetado.

O simulador dispõe de um grande número de modelos de propriedades físicas, dados e métodos de estimativa, os quais são aplicáveis aos processos onde se assume comportamento ideal, assim como os processos com misturas não ideais. Também faz uma análise de convergência, que analisa automaticamente e sugere cortes ótimos no fluxo, acrescentando, ainda, métodos matemáticos de convergência e a sequência de solução para maior parte dos processos simulados com recirculação de dados.

O ASPEN PLUS® é capaz de fazer uma análise de sensibilidade para gerar convenientemente as tabelas e os gráficos. Estes resultados mostram como o desempenho do processo varia em função de mudanças realizadas nas especificações do equipamento e nas condições de operação selecionadas. A partir das especificações de projeto, o simulador calcula condições de operação ou parâmetros de equipamentos, com o intuito de encontrar o desempenho desejado. Além disso, pode determinar as condições operacionais que maximizarão qualquer função objetivo especificada, incluindo o rendimento de produção do processo, o uso de energia, pureza dos fluxos e a economia do processo. Promove, ainda, um ajuste do modelo do processo aos dados reais da planta para assegurar uma representação exata, validando a planta real.

#### 2.7.2.3. *Simulação com ASPEN CUSTOM MODELER® (ACM)*

O modulo *Aspen Custom Modeler® (Acm),* do *software* de simulação *Aspen Tech® V7.3*, é uma ferramenta desenvolvida para criar, editar e utilizar modelos

próprios em unidades de processos. Esta ferramenta permite desenvolver simulações em estado estacionário e dinâmico, além de exportar os modelos ou diagramas de fluxo a outros módulos do software, como ASPEN PLUS® e ASPEN DYNAMICS®. A implementação desta ferramenta abre a possibilidade de simular novos processos em ASPEN PLUS®, com modelos simples e complexos, que não se encontram disponíveis na base de dados do simulador, potencializando, assim, os benefícios que oferece o *software*.

- *Estrutura básica de programação no ACM*

Os códigos de programação na linguagem ACM incluem várias etapas descritas a seguir:

1. Declarar as variáveis usadas na modelagem e associá-las aos tipos de variáveis inclusas no módulo ACM.
   <variable name> as <variable type>
2. Utilizar portas de entrada e saída de dados dependendo do tipo de variáveis utilizadas na modelagem.
   <port name> as <Input or Output> <port type>
3. Declarar os sub-modelos ou sub-rotinas utilizadas no programa.
   <submodel name> as <model type>
4. Escrever as equações algébricas ou diferenciais incluídas na modelagem
   <equation name> : <expression1> = <expression2>
5. Ligar procedimentos presentes nas livrarias para cálculos específicos, quando necessário.
   Call (<output argument list>) = <procedure name> (<input argument list>)
6. END

## *2.8. Conclusões do capítulo*

A síntese de ésteres via transesterificação de óleos vegetais usando catálise homogênea foi encontrada na literatura como uma rota efetiva e de baixo custo para produção de biolubrificantes em escala industrial. Além disso, a informação recopilada das matérias primas mostrou que o uso de óleo de mamona e álcool isoamílico representa uma grande vantagem comercial, social e técnica na síntese de produtos lubrificantes. Contudo, a purificação dos ésteres lubrificantes derivados do óleo de mamona deve ser realizada com técnicas de separação que evitem a degradação térmica e o uso de solventes no processo, como o caso da destilação molecular de filme descendente que permitiria recuperar os coprodutos e purificar o éster biolubrificante sem afetar suas propriedades físicas e químicas.

A destilação molecular foi encontrada por vários autores como uma operação viável tecnicamente na separação de produtos provenientes da mistura reacional produzida no processo de transesterificação de óleos vegetais, incluso com possibilidade de ser usada em processos de produção de biolubrificantes derivados de óleo de mamona, embora as condições operacionais usadas no processo de separação podem ser avaliadas usando técnicas estatísticas e de simulação, a fim de determinar procedimentos que permitam maximizar a recuperação e a pureza do produto biolubrificante.

# CAPITULO III

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo inclui a descrição dos materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento desta tese. Inicialmente, são descritas as especificações das matérias primas utilizadas para sintetizar o éster biolubrificante e os reagentes usados nos métodos analíticos. O procedimento usado para a produção no reator em batelada, com capacidade de um litro, e a metodologia usada na purificação, também são explicadas detalhadamente. Finalmente, são referenciados os métodos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química, análise térmica e reológica do biolubrificante.

## *3.1. Matérias primas*

Na síntese do biolubrificante foi utilizado óleo de mamona comercial, fornecido pela CAMPESTRE Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA. A Tabela 3.1 apresenta as características descritas no laudo técnico (Anexo 1), conforme mostrado a seguir.

**Tabela 3.1:** Propriedades físicas do óleo de mamona comercial.

| ÍNDICES | UNIDADES | VALORES DE REFERÊNCIA | RESULTADOS DO LOTE |
|---|---|---|---|
| Massa Específica (25 $^{o}$C) | g/cm$^3$ | 0,945 - 0,965 | 0,950 |
| Índice de Iodo | g $I_2$/100g | 81 - 91 | 86 |
| Índice de Saponificação | mg KOH/g | 176 - 187 | 182 |
| Umidade | % | < 0,375 | 0,10 |
| Hidroxila | mg KOH/g | 160 - 168 | 162 |
| Acidez | % | < 1,00 | 0,35 |
| Cor | Gardner | ----- | 5 |
| Índice de Refração (25 $^{o}$C) | ------ | 1,473 - 1,477 | 1,49 |

Fonte: Laudo de análise – Qualidade Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.
Valores de Referência: *Chemical And Physical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes. AOCS.*

Na reação foi utilizado também álcool isoamílico (Iso (3-metil 1-butanol)) com 98,5% de pureza, adquirido da empresa brasileira VETEC Química fina. Hidróxido de Potássio (KOH) foi utilizado como catalisador com 95% m/m.

### *3.2. Produção do biolubrificante de óleo de mamona*

Neste trabalho, foi feita a transesterificação do óleo de mamona com álcool isoamílico, em presença de KOH como catalisador básico conforme procedimento e condições descritas em Quintero (2009) quem concluiu que a concentração de catalisador tem a maior influência na conversão a ésteres na reação de óleo de mamona e álcool isoamílico, podendo ser obtidas conversões superiores a 92%, utilizando concentração de KOH entre 1,5% e 2,1%. Já o estudo do efeito da relação molar álcool: óleo de mamona mostrou que, utilizando razão molar igual ou superior a 15:1, com temperatura de reação de 65ºC, podem ser atingidas conversões superiores a 93 % em 1 hora de reação.

Para as reações desenvolvidas neste trabalho foi utilizado um reator em batelada, com capacidade de 1L, com jaqueta de aquecimento e agitação mecânica, com capacidade máxima de 1000 rpm. Foram utilizados 300 g de óleo de mamona para cada batelada. Este óleo foi aquecido até a temperatura de 65ºC, dentro do próprio módulo reator. Paralelamente, foi pesada a quantidade de álcool isoamílico de acordo com a razão molar de 15:1. Em seguida, 6 g de catalisador foram diluídos no álcool isoamílico, usando manta de aquecimento com agitação magnética para manter a mistura nas condições de reação. Ao ser diluído por completo, o mesmo foi adicionado ao reator previamente aquecido, junto com o óleo, a fim de iniciar a reação. Após uma hora, a agitação foi interrompida e a mistura foi retirada do reator e resfriada naturalmente, finalizando a reação.

As condições de operação utilizadas nas bateladas de produção do biolubrificante via reação de transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico, são mostradas na Tabela 3.2 a seguir.

**Tabela 3.2:** Condições de operação na reação de transesterificação para produção do biolubrificante de óleo de mamona.

| Variável | Condição |
|---|---|
| Tipo de catalisador | Básico (KOH) |
| Temperatura da reação | 65ºC |
| Razão Molar álcool:óleo | 15:1 |
| % m/m de catalisador (KOH) | 2,0% |
| Tempo de Reação | 60 min |
| Agitação | 500 rpm |

O produto final da reação foi pesado depois de cada batelada para fazer o seguimento do balanço de massa no processo e uma amostra de aproximadamente 0,1 mL foi retirada é analisada por cromatografia de exclusão de tamanho GPC-SEC a fim de determinar à composição da mistura reacional e assim realizar o calculo da conversão.

## *3.3. Purificação do biolubrificante via destilação molecular de filme descendente*

O equipamento de destilação molecular de filme descendente, utilizado nos experimentos de purificação, foi o modelo KDL 5 da UIC-GmbH. Este equipamento pertence ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), UNICAMP (Figura 3.1).

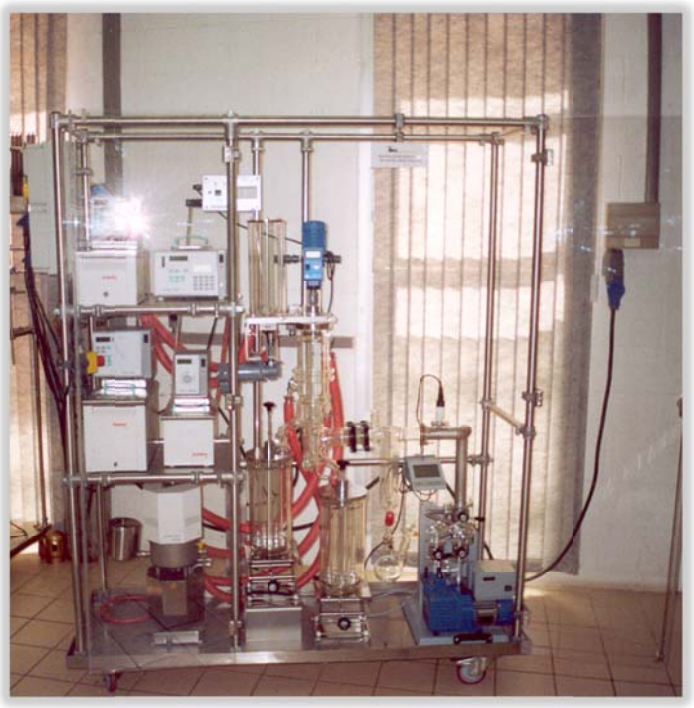


**Figura 3.1:** Fotografia do destilador molecular de filme descendente UIC-KDL 5 presente no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)

As principais características técnicas de acordo com o fabricante e descritas em Santos 2005 são mostradas a seguir:

- Capacidade de operação: 0,3 a 1,5 kg/h
- **Evaporador**

Área do evaporador: 0,048 $m^2$

Diâmetro do evaporador: 10 cm

Altura do evaporador: 23 cm

Temperatura do evaporador: 50 $^oC$ a 300 $^oC$

Rotação do sistema de agitação: (I) 72 rpm a 600 rpm e (II) 288 rpm a 2400 rpm (60 Hz).

- **Condensador**

Área do condensador: 0,065 $m^2$

Temperatura do condensador: 0 $^oC$ a 100 $^oC$

- **Sistemas de aquecimento**

Temperatura de alimentação: 40 $^{o}$C a 200 $^{o}$C

Temperatura da saída de resíduo: 40 $^{o}$C a 200 $^{o}$C

- **Sistema de vácuo**

Composto por uma bomba mecânica de dois estágios e uma difusora, válvulas e "*trap" ( Armadilha fria de nitrogênio que condensa todos os vapores evitando que estes contaminem a amostra ou que os voláteis prejudiquem o funcionamento da bomba de vácuo).*

Pressão de operação: 0,001 mmHg

- **Centro de controle**

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento térmico do evaporador com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico do condensador com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico da saída de resíduo com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico da alimentação com controle de temperatura

Controle de rotação das pás de agitação do evaporador

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador (bomba dosadora)

Neste processo, a mistura proveniente da reação de transesterificação da produção do éster biolubrificante é colocada no reservatório de alimentação, localizado acima do destilador. Este reservatório está dotado com jaqueta de aquecimento para levá-lo até a temperatura de alimentação desejada. O sistema de agitação é ligado e as condições operacionais são estabelecidas colocando os valores escolhidos de temperatura nos controladores do banho térmico, com líquido térmico, a fim de aquecer a superfície de evaporação e o banho térmico de água que pertence à unidade de resfriamento do condensador (Figura 3.2).

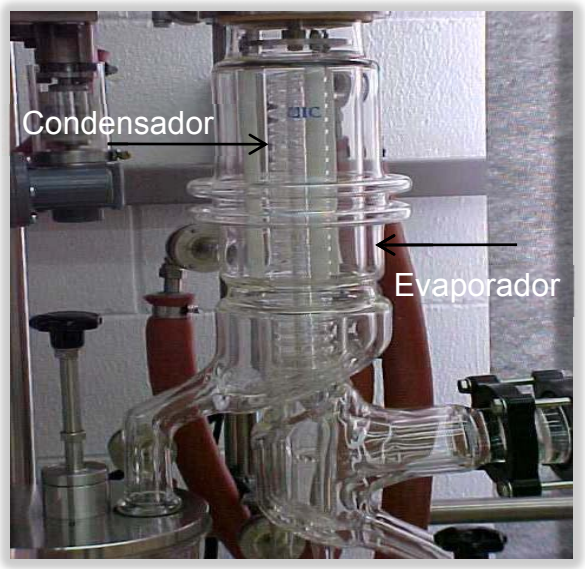



**Figura 3.2:** Fotografia detalhada das superfícies de evaporação e condensação do destilador molecular de filme descendente UIC KCL 5 do LDPS.
*Fonte: Adaptado de Santos, 2005.*

O sistema de coleta das correntes de resíduo e destilado deve ser fechado para acionar o sistema de vácuo. Para isto, a válvula micrométrica é fechada e a bomba mecânica é ligada com o intuito do sistema atingir níveis de vácuo da ordem de 0,01 mbar. Posteriormente, a bomba difusora é ligada para que o sistema adquira o nível máximo de vácuo (μbar), antes de começar o processo. O controlador de fluxo é calibrado previamente e a vazão é ajustada antes de acionar a bomba dosadora. Finalmente a bomba dosadora é ligada e o processo começa com o filme escorregando sobre o prato de distribuição giratório, no qual a força centrífuga distribui o material uniforme e constantemente sobre a superfície interna do evaporador e a gravidade torna-se responsável em direcionar o fluxo para baixo até a extremidade inferior, em forma de um filme muito fino na parede, onde é parcialmente vaporizado. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilado seja a máxima possível.

Na parte inferior do equipamento existem dois carrosséis contendo os cilindros coletores, um para o destilado e outro para o resíduo. Cada carrossel consiste de 6 cilindros, os quais podem ser posicionados e movidos pelo operador

sem interromper o processo de destilação. Assim as correntes de destilado e resíduo são conduzidas separadamente aos recipientes coletores e isto facilita a operação, pois não há necessidade de quebra do vácuo a cada coleta.

Para estabelecer a metodologia de separação dos componentes da mistura reacional, é necessário conhecer algumas propriedades dos compostos que são de influência relevante no processo de destilação molecular, tais como, o ponto de ebulição e a massa molar dos componentes (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3:** Propriedades físicas dos componentes da mistura reacional resultante da transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico

| Componente | Massa molar (g/mol) | Fórmula molecular | Ponto de ebulição (ºC) (101 KPa) |
|---|---|---|---|
| Álcool Isoamílico | 88,1700 | $C_5H_{11}OH$ | 131,6 |
| Glicerina | 92,0776 | $C_3H_8O_3$ | 290,0 |
| Isoamil éster | 368,5936 | $C_{23}H_{44}O_3$ | 460,0 |
| Monoricinoleina | 372,5393 | $C_{21}H_{40}O_5$ | 520,5 |
| Diricinoleina | 652,9847 | $C_{39}H_{72}O_7$ | 728,4 |
| Triricinoleina | 933,4302 | $C_{57}H_{104}O_9$ | 879,2 |

Fonte: CHEMNET (2012)

A metodologia de separação do produto biolubrificante foi feita em vários ciclos de destilação, pois o sistema inicial da mistura é multicomponente e inclui voláteis. Inicialmente, foram estudadas as condições para separar o álcool colocado em excesso na reação, utilizando uma destilação ao vácuo no próprio equipamento de destilação molecular, sem usar a bomba difusora. Em seguida, para a mistura sem álcool foram estudadas duas metodologias de purificação via destilação molecular, a primeira usando etapas separadas para isolar, a priori, a glicerina e, finalmente, o éster biolubrificante, e uma segunda metodologia via etapa única, tendo como objetivo, separar os ésteres e a glicerina dos compostos mais pesados: mono, di e triacilgliceróis com posterior recuperação da glicerina por decantação (Figura 3.3).

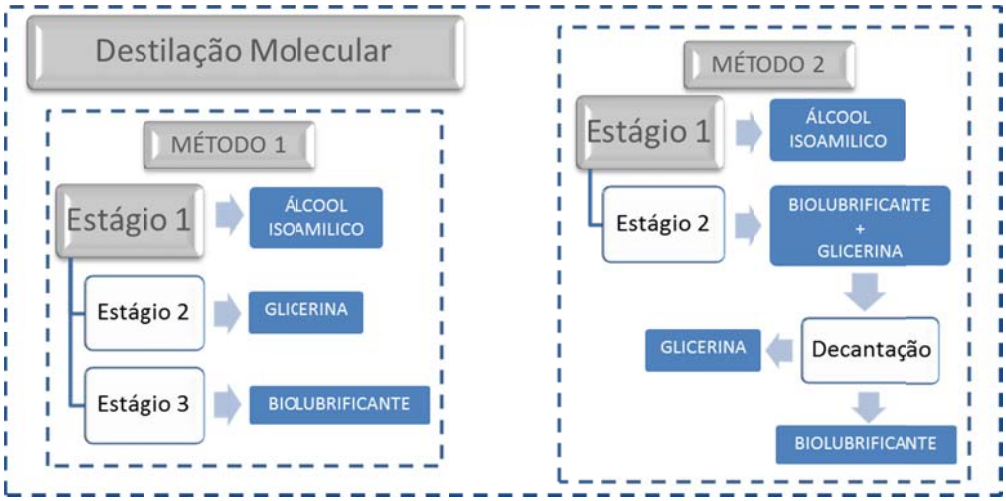



**Figura 3.3:** Diagrama de blocos das etapas de separação estudadas na purificação do biolubrificante.

Os cortes de destilado e resíduo foram pesados em todos os experimentos de destilação molecular realizados e amostras foram tomadas para posterior analise por cromatografia de exclusão de tamanho GPC-SEC. A composição das correntes de destilado e resíduo foi calculada como a porcentagem de área normalizada dos picos obtidos para cada componente na analise por cromatografia. A fim de determinar as condições do processo que permitem obter a maior separação de ésteres com alta pureza na corrente de destilado foi calculado também a percentagem de rendimento de ésteres no destilado conforme a equação 2.

$$RED\,(\%) = \frac{Rendimento\ Experimental}{Rendimento\ Teórico}\,x100 = \frac{D.(X_{ED})}{F.(X_{EA})} \qquad \text{Equação (2)}$$

Onde:

RED (%) = Porcentagem de rendimento de ésteres no destilado

D = Massa do Destilado (g)

F = Massa do Alimento (g)

$X_{ED}$ = Conteúdo de ésteres no destilado (% Área Normalizada)

$X_{EA}$ = Conteúdo de ésteres no alimento (% Área Normalizada)

## *3.4. Métodos Analíticos*

Foram utilizados vários equipamentos e métodos de avaliação descritos a seguir, incluindo normas ASTM e AOCS para a caracterização físico-química e o estudo reológico das matérias primas e dos produtos ésteres estudados. Propriedades como: a temperatura de inicio de oxidação, o ponto de fluidez e o ponto de fulgor, foram determinados por procedimentos padrão encontrados na literatura e em normas ASTM, usando equipamentos de DSC e TGA.

- Equipamentos e métodos utilizados para determinar as propriedades físicas típicas nos óleos vegetais e lubrificantes:

### *3.4.1. Densidade e viscosidade*

A determinação da densidade, viscosidades cinemática e dinâmica e o calculo do índice de viscosidade foram feitas no viscosímetro Stabinger (Rotacional), modelo SVM 3000 da marca Anton Paar (Figura 3.4). Como é visto na literatura e especificado em seu manual, este equipamento utiliza o método ASTM D7042, equivalente ao ASTM D445, para efetuar as medições da viscosidade cinemática e o método ASTM D40 para medir a densidade. Este equipamento é composto de uma célula de viscosidade e de densidade, possibilitando obter valores de viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade, a diferentes temperaturas.

**Figura 3.4:** Fotografia do viscosímetro Stabinger, modelo SVM 3000 do LDPS.

O equipamento funciona da seguinte forma: coloca-se a amostra de óleo em um tubo termostatizado, que gira a uma velocidade constante. Assim, determina-se a viscosidade dinâmica. Em seguida, a amostra passa para outra célula, também termostatizada, à mesma temperatura usada no cálculo da viscosidade dinâmica. Então, determina-se a densidade relativa. Dividindo-se o valor encontrado na viscosidade dinâmica pelo valor da densidade relativa (Equação 3), obtém-se o valor da viscosidade cinemática (utilizando o Método 1 para óleos ainda não usados de acordo com ASTM D 7042).

$$v = \frac{\eta}{\rho}.10^3 \qquad \text{Equação (3)}$$

Onde:

η = viscosidade dinâmica, mPa.s,

ρ = massa específica, kg/m$^3$ (determinada à mesma temperatura da viscosidade dinâmica).

*v* = viscosidade dinâmica, mm$^2$/s.

### *3.4.2. Índice de viscosidade*

O equipamento tem programados 10 métodos, conforme a amostra analisada e os resultados desejados. O método 7 do *software* ajusta-se bem às especificações do óleo vegetal e também ao biolubrificante. Ou seja, gera resultados do índice de viscosidade da amostra, além da viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica em 40°C e 100°C e o valor de densidade em 20ºC.

Obtendo-se as medidas das viscosidades cinemáticas a 40 °C e a 100 °C, é calculado o índice de viscosidade a partir destes resultados. (Método 7 de acordo com ASTM 2270). De uma maneira simplificada, esse cálculo é feito como demonstrado abaixo ( Equação 4):

$$IV = [(L - U) / (L - H)] \times 100$$ Equação (4)

Onde:

*H* : viscosidade a 40 ºC de um óleo de IV=100, de viscosidade a 100 ºC, igual a do óleo em análise ($mm^2/s$)

*L* : viscosidade a 40ºC de um óleo de IV=0, de viscosidade a 100ºC, igual a do óleo em análise ($mm^2/s$)

*U* : viscosidade a 40ºC do óleo em análise ($mm^2/s$)

### *3.4.3. Solubilidade*

Foi realizado um estudo de solubilidade do biolubrificante de mamona em óleo lubrificante básico mineral neutro da PETROBRAS, em diferentes proporções, visando determinar a viabilidade do uso do éster em formulações de produtos semi-sintéticos e também conhecer a afinidade do produto com um grupo de componentes comumente presentes nos processos de combustão e oxidação que ocorrem nos motores de dois tempos.

Para realizar o experimento foram preparadas soluções de concentração 10% v/v dos produtos e as misturas analisadas com todos os solventes usados como referências. As soluções foram preparadas usando 0,5 ml de biolubrificante, óleo básico ou misturas (20%,40%,60%) e 4,5 mL de solvente puro. Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora horizontal com controlador de temperatura, o qual permite manter a temperatura em 25ºC. Estes tubos permaneceram em agitação por 24 horas em 8,5 rotações por minuto (rpm). Depois da agitação, os tubos foram mantidos em repouso no próprio banho por 6 dias. As misturas foram catalogadas como solúveis (S) quando se observou boa solubilidade e insolúveis (I) quando não se observou solubilidade entre os componentes.

### *3.4.4. Ponto de Fulgor*

Segundo estudos de análise do comportamento térmico para produtos biolubrificantes, o ponto de início de perda de massa das amostras, determinado por análise termogravimétrica (TG/DTG), foi compatível com o ponto de fulgor determinado pela norma ASTM D-92. Logo o uso desta técnica de analise térmico mostrou ser um potencial substituto para o método padrão que determina o ponto de fulgor, norma ASTM D-92 (Eychenne *et al.*, 1998).

As curvas TG/DTG foram obtidas para determinar o comportamento térmico o e ponto de fulgor do óleo de mamona bruto, além do biodiesel e biolubrificante de óleo de mamona. As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas no analisador térmico SHIMADZU TGA – 50, pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP – DTF). Utilizou-se método não isotérmico, razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e intervalo de temperatura de 28ºC – 600°C. As análises foram realizadas em cadinho de alumina com massas de 10 mg ± 0,5 mg.

### *3.4.5. Ponto de fluidez*

Govindapillai e colaboradores em 2009 usou os métodos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para estudar o comportamento de cristalização e fusão de vários óleos vegetais, com diferentes composições de ácidos graxos. Tal técnica demonstrou ser a ferramenta ideal para analisar as propriedades dos óleos vegetais em baixas temperaturas.

Os experimentos para determinar o ponto de fluidez via DSC foram feitos no DSC modelo 2920 *Modulated* pertencente ao laboratorio de caracterização de materiais da FEQ-UNICAMP. Cadinhos de alumínio furados, com 10 ± 0,5 mg de amostra, foram cuidadosamente pesados e colocados no forno, juntamente com o

cadinho de referência. Foi utilizado um método de análise dinâmica com taxa de aquecimento de 10ºC/min e ar sintético como gás de arraste. Inicialmente, a amostra foi aquecida até 50ºC, nesta taxa. Em seguida, manteve-se a amostra sob isoterma de 1 minuto, para homogeneizar ou dissolver todo o material. Depois, o sistema foi resfriado até -50ºC, à taxa constante de 10ºC/min, mantendo-se, novamente, uma isoterma, a esta temperatura, por 1 min. A partir daí, iniciou-se a etapa de aquecimento, sob taxa de 10°C/min, até atingir uma temperatura final de 50ºC. As análises foram feitas em duplicata, tendo como propósito, determinar o ponto de cristalização na etapa de resfriamento e o ponto de fusão no ciclo de aquecimento, para cada uma das amostras.

### *3.4.6. Temperatura de Inicio de Oxidação (OOT)*

A estabilidade oxidativa tem sido correlacionada com a temperatura de inicio de oxidação (Quinchia *et al*, 2011). O comportamento oxidativo das amostras foi analisado usando o teste de temperatura inicial da oxidação (*Oxidation Onset Temperature* (OOT)). Este teste foi desenvolvido conforme norma ASTM E 2009-08, utilizando um calorímetro exploratório diferencial (*Differential Scanning Calorimetry - DSC)* modelo 2920 *Modulated* pertencente ao laboratorio de caracterização de materiais da FEQ-UNICAMP, usando o método não isotérmico de análises, razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de oxigênio com fluxo de 130 mL/min e intervalo de temperatura de 28 – 400 °C. As análises foram realizadas em cadinho de alumínio furado, com massas de 10mg ± 0,5 mg. OOT foi obtida mediante *software* interno do equipamento, conforme a norma ASTM E 2009-08.

- Equipamentos e métodos utilizados para determinar as propriedades ligadas à pureza e composição dos óleos vegetais e lubrificantes:

### *3.4.7. Ácidos Graxos Livres e Índice de Acidez*

Para a análise de ácidos graxos livres foi utilizado o método AOCS Ca 5a – 40. Primeiro, estimou-se a faixa da porcentagem de ácidos graxos livres entre 0,2 – 1,0 % , de acordo com a literatura e o laudo técnico do óleo e então, foi preciso usar 28,2 gramas de amostra correspondente a 1/10 parte da massa do acido oleico, 50 ml de álcool etílico e solução 0,1 N de hidróxido de sódio (NaOH) segundo as especificações do método.

A amostra foi dissolvida em álcool etílico, previamente neutralizado com a solução de NaOH. Posteriormente, a amostra foi titulada com a mesma solução básica, calculando-se a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) em conteúdo de ácido oléico, conforme a equação 5.

$$\%\ AGL_{(Oléico)} = \frac{mL\ de\ Alcali \times N \times 0{,}0282}{massa\ de\ amostra\ (g)} \times 100 \qquad \text{Equação (5)}$$

Para converter o valor da resposta no valor total de acidez, multiplica-se por 1,99. Nesta equação, os mL de álcali representam o volume de hidróxido de sódio utilizado e N corresponde à normalidade do hidróxido. A constante 28,2 corresponde a massa molar do acido oleico, depois de ser dividida por 1000 para o ajuste do valor da normalidade a mol/mL.

### *3.4.8. Teor de água*

Para o cálculo da umidade foi utilizado o método introduzido por Karl Fischer, o qual é considerado extremamente simples, conveniente e preciso, por determinar água em suas várias formas, tais como, absorvida, cristalizada ou ocluída.

O reagente de Karl Fischer em sua forma original é composto por iodo, óxido de enxofre IV, piridina e metanol, sendo que o iodo e a água são consumidos na razão 1:1. Existem vários tipos de reagente de Karl Fischer, então, é necessário saber os componentes e, aproximadamente, a quantidade de água da amostra com intuito de fazer uma seleção correta. Independentemente do reagente utilizado, ele é considerado muito dessecante. Logo, o aparelho usado para colocar e liberar o reagente, bem como o frasco de titulação, foram desenvolvidos com o objetivo de proteger tanto o reagente como a amostra de um contato maior com o ar. Diante disto, foi necessária a utilização de um agitador magnético para misturar o conteúdo do frasco durante a titulação.

Neste trabalho, a determinação de água foi realizada pela titulação potenciométrica, a qual possui uma maior sensibilidade e reprodutibilidade em relação à titulação colorimétrica, devido à quantidade de água prevista nas amostras. A titulação volumétrica possui três passos importantes:

- Liberação do reagente titulante de Karl Fischer, contendo iodo dentro do frasco de titulação, através de uma bureta com enchimento por pressão;
- Detecção do ponto final da titulação usando um eletrodo de platina;
- Cálculo do ponto final baseado no volume gasto de reagente de Karl Fischer.

O *software* do aparelho de Karl Fischer utilizado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. Os cálculos são realizados conforme a equação 6 e 7.

$$A\ (\%\ m/m) = \frac{V_x F}{m_x 10}$$ Equação (6)

$$F = \frac{mg_{agua}}{mL_{KF}}$$ Equação (7)

Onde:

*V* = mL da solução de Karl Fischer,

*F* = Fator de correção da solução de Karl Fischer

*m* = Massa em gramas da água.

### *3.4.9. Composição de ácidos graxos no óleo de mamona*

A composição de ácidos graxos no óleo de mamona foi determinada segundo o método AOCS 5 Ce 1f-96, através de analise de cromatografia gasosa, usando o cromatógrafo da marca Varian Star 3600 CX, com sistema acoplado a um detector FID (Flame Ionization Detection). Foi utilizada uma coluna capilar D23 (*50% cyanopropyl-phenyl e 50% dimethyl polysiloxane*) com 0,32 mm de diâmetro interno, 25 m de comprimento e 0,25 µm de espessura e com pressão de 10 psi. Hidrogeno (99,99%) numa vazão aproximada de 23 mL/min foi utilizado como gás de arrastre e nitrogênio (99,99%) a 20 mL/min usado como gás auxiliar.

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos que compõem o óleo de mamona foram preparados pela transesterificação de 100 g de óleo e metanol. Hidróxido de sódio (1%) foi usado como catalizador. Aproximadamente 1 µL de amostra foi injetada e as temperaturas do injetor e o detector foram definidas em 250ºC e 300ºC respectivamente. O forno foi aquecido com rampa de aquecimento de temperatura inicial de 50ºC até 180ºC numa taxa de aquecimento de 10ºC/min, mantendo a temperatura em 180ºC por 5 minutos antes de aquecer até 240ºC numa taxa de aquecimento de 5ºC/min. Os picos dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção de uma mistura padrão e as porcentagens de área dos picos foi calculado por normalização direta.

### *3.4.10. Composição de Acilgliceróis*

Cromatografia de permeação em gel (GPC – *Gel Permeation Chromatography*), ou de exclusão por tamanho (SEC-*Size Exclusion Chromatography*), foi utilizada para separar e identificar os diferentes tipos de componentes nas misturas reacionais e nas correntes do destilado e do resíduo, oriundas das destilações. O modo de separação desta técnica baseia-se no tamanho dos compostos a serem analisados e não, necessariamente, na massa molar. Porém, como estes dois parâmetros (tamanho e massa molar) geralmente são diretamente proporcionais, a massa molar dos constituintes da amostra é usualmente o parâmetro mais importante a ser considerado. De forma mais precisa, o mecanismo de separação baseia-se no raio hidrodinâmico das moléculas, ou seja, no "tamanho efetivo das moléculas em solução". Logo, é importante levar em conta os efeitos de distensão das cadeias moleculares, quando o material está em solução. O sistema cromatográfico empregado é constituído por fase móvel (THF), bomba, sistema de injeção, coluna, detector e sistema de aquisição de dados (Figura 3.5).

**Figura 3.5:** Cromatógrafo VISCOTEK **GPC** / SEC TDA MaxTM pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP

Os componentes são separados pela injeção da amostra na coluna. Os diferentes componentes da amostra passam através da coluna a diferentes taxas, devido à diferença dos seus comportamentos de partição entre a fase líquida móvel e a fase estacionária. As bombas fornecem alta pressão constantemente, sem pulsações, e podem ser programadas para mudar a composição do solvente durante o andamento da separação.

Foi utilizado o método de preparação proposto por Shoenfelder (2003), o qual consiste em uma técnica própria para análises de acilgliceróis (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e do glicerol). Esta técnica foi adaptada para análises de ésteres, pois o pico de ésteres pode ser visualizado entre os tempos de retenção dos monoglicerídeos e o glicerol. As colunas utilizadas e propostas pelo método foram: 1 X Phenogel, 5 μm 100 Angstrons e 1 X Phenogel, 5 μm 50 Angstrons. Utilizou-se um detector de índice de refração, uma fase móvel com tetrahidrofurano(THF) grau HPLC, sob fluxo de 0,8 mL / min, a 40°C e a amostra foi preparada mediante diluição de 100mg desta em 10 mL do solvente THF.

Os componentes do produto da reação como os triacilgliceróis (TG), diacilgliceróis (DG), monoacilgliceróis (MG), ésteres (EE) e o glicerol (GL) foram identificados em diferentes tempos e volume de retenção (Figura 3.6). Ressalta-se que, foi considerada como uma área, apenas a somatória dos triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, visto que não era de interesse neste estudo quantificar os acilgliceróis por separado. Ainda ocorre uma particularidade, pois parte dos monoacilgliceróis do acido ricinoléico são identificados no pico dos ésteres por eles terem tamanhos moleculares muito próximos, fazendo com que a área determinada para os ésteres tenha uma pequena contribuição de monoacilgliceróis que não é possível quantificar.

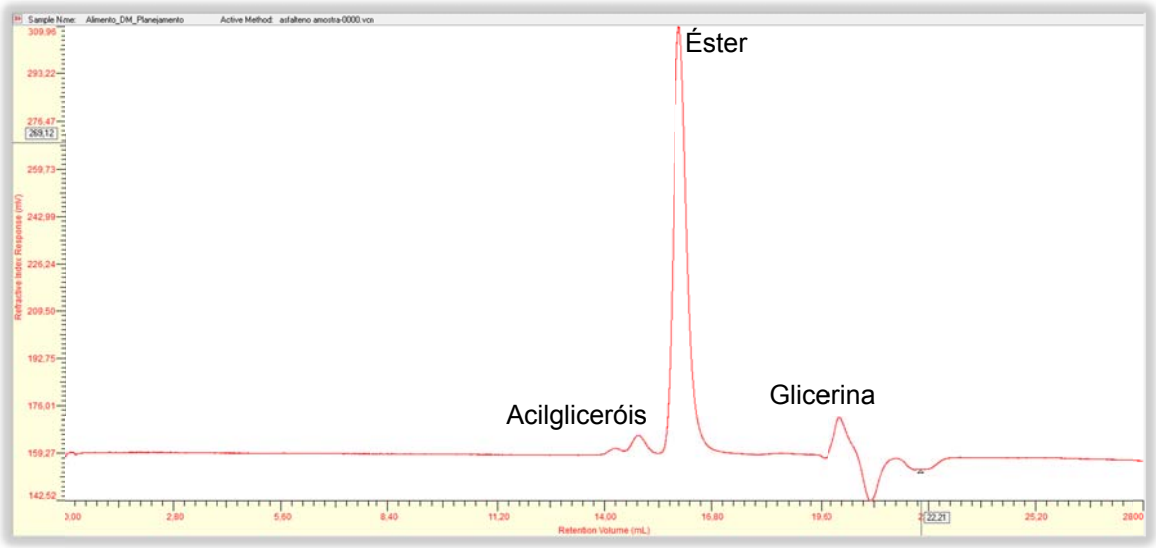



**Figura 3.6:** Cromatograma do produto da reação de transesterificação.

Realizou-se uma normalização de área para estabelecer a conversão a éster, de acordo com a Equação 8.

$$Y = \frac{A_{iE}}{A_{TG+DG+MG}+A_{GL}+A_{iE}} \text{ x } 100 \qquad \text{Equação (8)}$$

### *3.4.11. Estudo Reológico*

Neste estudo, foi avaliado o comportamento reológico do óleo de mamona, assim como os ésteres etílicos e isoamílicos deste mesmo óleo. Foram feitos testes a diferentes temperaturas, em taxas de cisalhamento variáveis, com objetivos de avaliar o comportamento da viscosidade nestas condições e comparar os produtos ésteres estudados.

A viscosidade foi determinada medindo-se a resistência ao escoamento (Equação 9). A tensão de cisalhamento ($\tau$) é proporcional à taxa de cisalhamento ($dy/dt$), ou seja:

$$\tau = \eta \frac{dy}{dt}$$ Equação (9)

A constante de proporcionalidade, η, é denominada de coeficiente de viscosidade. Além disso, foi identificado o tipo de fluido no qual se encaixa cada uma das amostras. Sendo que, um fluido é dito Newtoniano, se a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta, respectivamente (Lucena e Soares, 2003).

### *3.5. Modelagem e simulação da unidade de destilação molecular usando o modulo "Aspen Custom Modeler®"*

A modelagem do processo foi baseada nas equações de transporte, as quais descrevem o processo que ocorre na película de evaporação, usando as equações matemáticas dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia. Esta modelagem matemática foi programada na linguagem ACM (*Aspen Custom Modeler*) e resolvida usando o método das diferenças finitas de segunda ordem, com ponto central (CFD2). Isso permitiu a resolução do sistema de equações diferenciais, com um passo de integração ajustado automaticamente pelo *software*.

Inicialmente, este trabalho mostra o uso do modelo obtido para analisar a influência de vários parâmetros operativos sobre a concentração molar do componente mais volátil e sobre a eficiência da separação, para um sistema binário Glicerina-Propilenoglicol. Este sistema foi escolhido como referência devido à presença de dados experimentais e computacionais na literatura, sobre seu processo de separação via destilação molecular (Martinello, 2003). Além disso, são compostos incluídos na base de dados do ASPEN PLUS V7.3, o que facilita o uso do modelo neste *software*. Posteriormente a esta etapa, foram

inseridos na base de dados os compostos de interesse na separação: mono, di e triacilgliceróis do óleo de mamona. O isoamil éster e a glicerina foram adicionados em última etapa para, assim, desenvolver simulações com o grupo de compostos associados na produção de biolubrificantes. O propósito foi avaliar as condições do processo com planejamentos computacionais e análise de sensibilidade das variáveis no próprio ASPEN PLUS. O fluxograma da sequência de atividades da simulação é mostrado na Figura 3.7, a seguir.

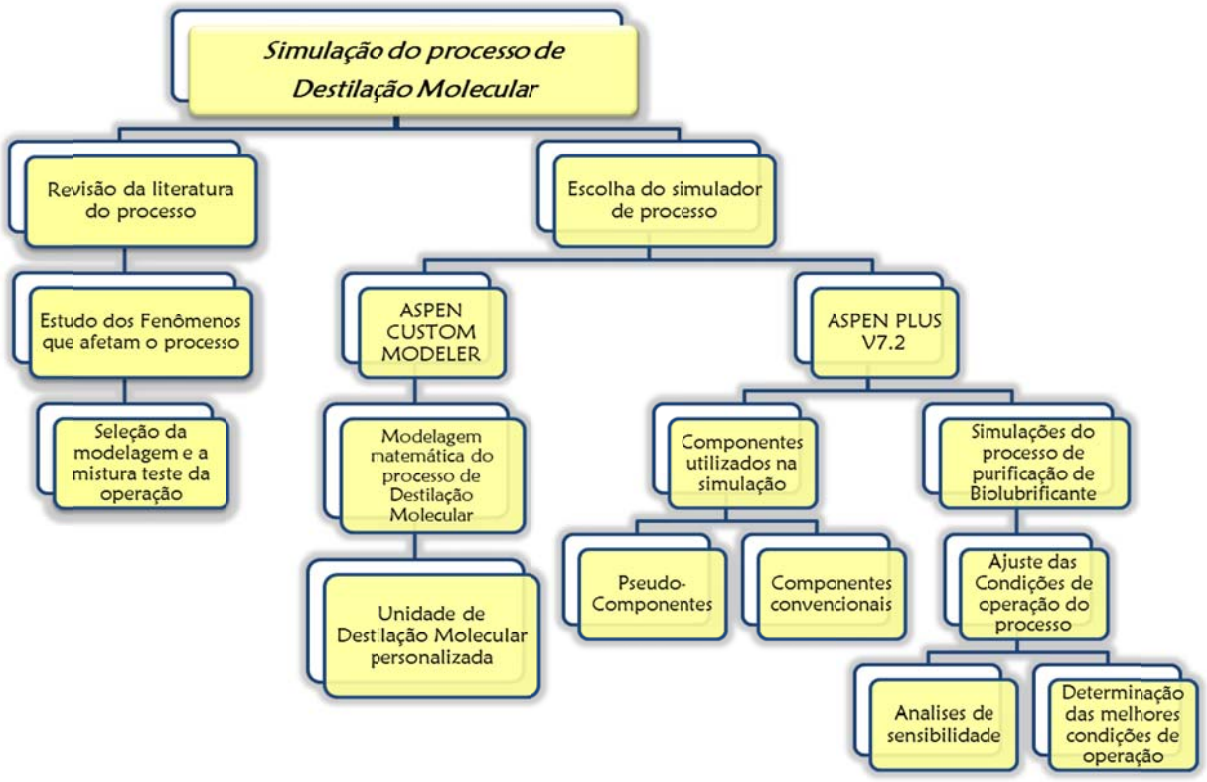



**Figura 3.7:** Fluxograma da sequência de ações para o desenvolvimento das simulações.

Com a finalidade de construir a unidade de destilação molecular, compatível com o simulador ASPEN PLUS®, foram desenvolvidas 4 etapas, como descrito a seguir. A Figura 3.8 ilustra um esquema do processo utilizado para a construção desta unidade.

1. Desenvolvimento e teste da unidade DEST-BIOLUB, que resolve o modelo matemático da destilação molecular, na linguagem ASPEN CUSTOM MODELER. Esta linguagem é compatível com o simulador ASPEN PLUS®.
2. Ajuste da estrutura de programação da unidade (DEST-BIOLUB), criando uma interface para a vinculação das entradas e saídas do modelo desenvolvido, a fim de obter a interação com o simulador ASPEN-PLUS®.
3. Exportação e instalação da unidade (DEST-BIOLUB) compilada e ligada como uma DLL (*Dynamic Library Link*), para sua disponibilização no ambiente de simulação do ASPEN PLUS®.
4. Uso da unidade (DEST-BIOLUB) no ambiente de simulação no ASPEN PLUS®.

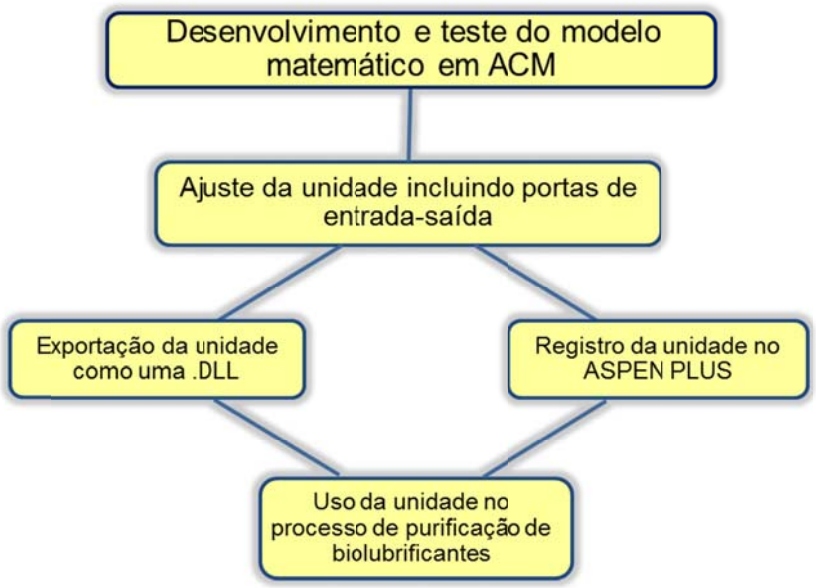



**Figura 3.8:** Fluxograma do processo de implementação da unidade simulada de Destilação Molecular (DEST-BIOLUB).

## *3.6. Conclusões do Capítulo*

Foram identificadas e estudadas as matérias primas e os reagentes usados na síntese e purificação do biolubrificante de mamona e na determinação das

propriedades físicas e químicas do produto, incluindo: óleo de mamona comercial e álcool isoamílico, além de solventes e reagentes de alta pureza usados nas analises, como o caso do tetrahidrofurano, álcool etílico e metílico, solução Karl Fisher e hidróxido de potássio. O conhecimento das propriedades físicas e químicas das matérias primas, além do procedimento operacional e das condições usadas na síntese do biolubrificante contribui com o desenvolvimento das metodologias de separação e purificação do biolubrificante e os coprodutos via destilação molecular, visto que as condições testadas serão determinadas em base a propriedades especificas dos componentes da mistura como são: o ponto de ebulição, ponto de fluidez e a viscosidade principalmente.

Os equipamentos de analise a serem usados na caracterização dos produtos como são: DSC, TG/DTG, reômetro, Titulador potenciométrico Karl Fischer e Viscosímetro SVM 3000, foram definidos e estudados. Também as características técnicas do equipamento do destilador molecular UIC KDL5 e seu procedimento de operação padrão ofereceram informação importante para determinar as faixas de operação das variáveis e as metodologias experimentais ou computacionais aplicadas no processo de purificação.

Os métodos de analise foram determinados em base a normas AOCS e ASTM estabelecidas para calculo de algumas propriedades, e foram incluídas técnicas de análises termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) as quais são indicadas como fonte confiável no cálculo das propriedades térmicas e físicas dos óleos vegetais, biocombustíveis e fluidos lubrificantes, visto que resultados satisfatórios e correlacionados com desvios razoáveis aos valores determinados pelos métodos convencionais referenciados em normas ASTM, foram encontrados por Eychenne em 1998 para determinação do ponto de fulgor e por Govindapillai em 2008 para determinar o ponto de fluidez.

# CAPITULO IV

## 4. DESTILAÇÃO MOLECULAR APLICADA À PURIFICAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE

A destilação molecular de filme descendente (DM) foi aplicada a fim de separar os produtos da reação de transesterificação do óleo de mamona e álcool isoamílico para a produção do éster biolubrificante. A mistura reacional resultante do processo de transesterificação está constituída, principalmente, por isoamil ésteres do óleo de mamona e glicerina, que são os produtos finais da reação. Além disto, a mistura reacional inclui também mono e diacilgliceróis, resultantes das reações intermediárias, junto com triacilgliceróis e álcool isoamílico que não reagiram.

Para realizar os testes preliminares de purificação e estudar as variáveis operacionais do processo de destilação molecular, via planejamento experimental, foram preparadas várias bateladas de reação de transesterificação, conforme o procedimento explicado no item 3.2. Foi identificada uma pequena diminuição na conversão em relação à obtida no trabalho desenvolvido por Quintero em 2009, fato este atribuído ao uso de um reator de maior escala (1 Litro) e ao aumento na massa de reativos utilizados na reação. Também pelo fato do óleo de mamona e o álcool isoamílico usados serem de lotes de produção diferentes aos utilizados no referido estudo, apresentam-se leves alterações nas propriedades físico-químicas destes reativos que causam pequenas mudanças na conversão.

Para isolar o éster biolubrificante da mistura reacional, foram testadas duas metodologias conforme ilustrado no esquema geral do processo na Figura 4.1. Em cada experimento foram pesadas e analisadas por cromatografia as correntes coletadas no destilado e no resíduo. A composição das correntes e a porcentagem de rendimento de ésteres no destilado foram calculadas conforme aos procedimentos descritos no item 3.2 e 3.3.

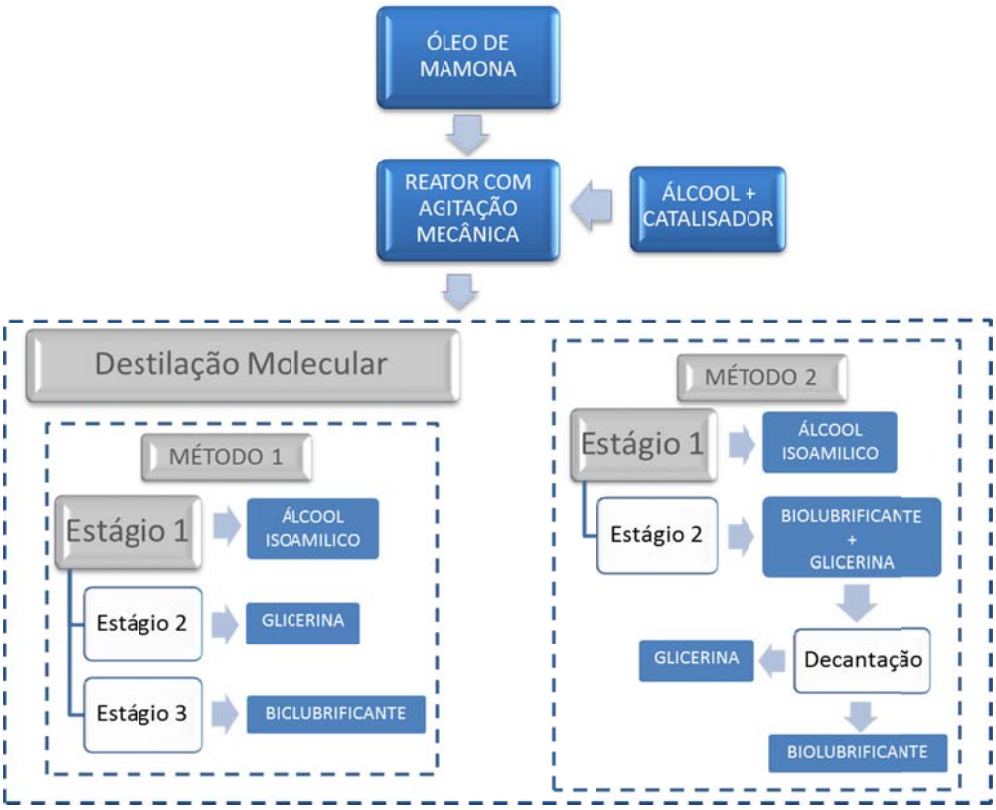



**Figura 4.1:** Fluxograma do processo de síntese e purificação do éster biolubrificante.

### *4.1. Purificação do Éster Biolubrificante - Metodologia 1*

Como foi ilustrado na figura 4.1, a primeira metodologia de purificação do éster inicia com um primer estagio de destilação a vácuo no próprio equipamento de destilação molecular para recuperação do álcool isoamílico e continua com um segundo estagio de destilação molecular para isolar a glicerina, ambos desenvolvidos em condições ótimas para isolar estes produtos com o maior rendimento e pureza. O éster biolubrificante e purificado aplicando um terceiro estágio de destilação molecular na mistura livre de álcool e glicerina nas condições apropriadas para isolar o éster dos acilgliceróis.

### *4.1.1. Recuperação de Álcool isoamílico*

O álcool isoamílico é o componente mais volátil da mistura reacional e pode ser isolado para ser novamente aproveitado como reagente na reação, por isso, inicialmente, foi desenvolvida uma etapa de recuperação deste componente num processo de destilação a vácuo, no próprio equipamento de destilação molecular. Nesta etapa de remoção do álcool, a vazão de alimentação foi fixada em 10 mL/min, a agitação do espalhador foi fixada em 350 rpm e foram testadas várias condições operacionais de temperatura do evaporador, temperatura do condensador e vácuo utilizado no equipamento (Tabela 4.1), a fim de obter o maior rendimento de recuperação de álcool isoamílico colocado em excesso nas bateladas de reação preparadas conforme o procedimento descrito no item 3.2.

**Tabela 4.1:** Condições operacionais do DM testadas na recuperação de álcool isoamílico.

| **Parâmetros** | **Condições de Processo** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Teste 1 | Teste 2 | Teste 3 | Teste 4 | Teste 5 |
| **Temperatura do evaporador** (°C) | 70 | 90 | 70 | 100 | 90 |
| **Temperatura do condensador** (°C) | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| **Pressão do sistema** (mbar) | 30 | 1 | 5 | 5 | 5 |

A porcentagem de rendimento de álcool no destilado foi analisada em cada teste. Os resultados são reportados na Tabela 4.2, sendo a porcentagem de rendimento da recuperação de álcool avaliada pela relação da quantidade de álcool obtida na corrente de destilado e a quantidade de álcool presente na mistura inicial alimentada ao destilador (Equação 10).

$$RAID\,(\%) = \frac{Rendimento\ Experimental}{Rendimento\ Teórico}\,x100 = \frac{AID(g)}{AIA(g)}\,x100 \qquad \text{Equação (10)}$$

Onde:

$RAID$ (%) = Porcentagem de rendimento de álcool isoamílico no destilado

$AID$ = Massa de álcool isoamílico obtida no destilado (g)

$AIA$ = Massa de álcool isoamílico alimentada na mistura reacional (g)

Para todos os testes, o álcool isoamílico total alimentado ao destilador foi assumido como o álcool isoamílico colocado em excesso na reação de transesterificação e foi calculado conforme a Equação 11. A partir da razão molar Álcool:Óleo foi determinado o numero de moles e a massa correspondente de álcool isoamílico usadas na reação, como se mostra a seguir:

Moles de óleo de mamona usadas na reação:

$$\approx 928 \left({}^{g}/_{mol}\right) \longrightarrow 1 \text{ mol de óleo de mamona}$$
$$300\text{g de óleo de mamona} \longrightarrow 0{,}323 \text{ moles de óleo de mamona}$$

Moles de álcool isoamílico necessários na reação, (Razão molar (3:1)):

$$1 \text{ mol de óleo de mamona} \longrightarrow 3 \text{ moles de álcool isoamílico}$$
$$0{,}323 \text{ moles de óleo de mamona} \longrightarrow 0{,}97 \text{ moles de álcool isoamílico}$$

Massa de álcool isoamílico necessário na reação (AIN):

$$1 \text{ mol de álcool isoamílico} \longrightarrow 88{,}17 \left({}^{g}/_{mol}\right)$$
$$0{,}97 \text{ moles de álcool isoamílico} \longrightarrow 85{,}52 \text{ g de álcool isoamílico}$$

Moles de álcool isoamílico usados na reação, (Razão molar (15:1)):

$$1 \text{ mol de óleo de mamona} \longrightarrow 15 \text{ moles de álcool isoamílico}$$
$$0{,}325 \text{ moles de óleo de mamona} \longrightarrow 4{,}84 \text{ moles de álcool isoamílico}$$

Massa de álcool isoamílico total usado na reação (AITU):

$$1 \text{ mol de álcool isoamílico} \longrightarrow 88{,}17 \left({}^{g}/_{mol}\right)$$
$$4{,}84 \text{ moles de álcool isoamílico} \longrightarrow 426{,}70 \text{ g de álcool isoamílico}$$

Massa de álcool isoamílico em excesso na reação (AIE):

$$AIE\,(g) = AITU\,(g) - AIN\,(g) \qquad \text{Equação (11)}$$

$$AIE\,(g) = 426{,}7\,(g) - 85{,}52\,(g)$$

$$AIA\,(g) = 341{,}2\,(g)$$

**Tabela 4.2:** Resultados dos testes de recuperação do álcool por destilação ao vácuo.

| Parâmetros (g) | Massas Coletadas (g) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Teste 1 | Teste 2** | Teste 3 | Teste 4 | Teste 5 |
| ***AIA*** | 341,20 | 341,20 | 341,20 | 341,20 | 341,20 |
| ***AID*** | 220,35 | -- | 275,30 | 286,26 | 318,51 |
| ***RAID (%)*** | 64,60 | -- | 80,70 | 83,90 | 93,40 |
| ***AItrap**** | -- | -- | -- | 46,00 | 15,45 |
| ***RAItrap (%)*** | | | | 13,48 | 4,52 |

**AItrap: Álcool Isoamilico condensado no trap de nitrogênio do destilador molecular.*
***Teste 2: Grande quantidade de álcool para o "trap", por tanto o teste não foi executado até o final e não foram reportados resultados, embora foi importante reportar este evento nesta tabela para reconhecer as condições que geram esta situação.*

Sob as condições de operação da destilação a vácuo, usadas no primeiro teste, foi observada baixa porcentagem de rendimento na recuperação do álcool no destilado, pois uma grande quantidade do reagente ficou ainda no resíduo, em solução com o resto dos componentes e somente um 64,6 % do álcool foi recuperado na corrente de destilado como se mostra na Tabela 4.2.

No teste 2 foi ajustada uma maior temperatura e pressão de operação. A taxa de evaporação foi muito alta e uma grande quantidade de álcool foi para o *trap* de nitrogênio líquido, que protege o sistema de vácuo. Este fato foi atribuído principalmente ao nível de vácuo alcançado neste teste, por isto, o teste foi interrompido sem destilar o total da mistura alimentada e não foram reportados resultados.

As condições de operação foram ajustadas no teste 3, diminuindo a temperatura do evaporador e aumentando a pressão (Tabela 4.1). Nestas condições, o álcool evaporado saiu pela corrente do destilado e não foi acumulado no *trap*, mas, ainda, com baixa porcentagem de rendimento, pois não foi obtida a quantidade esperada de álcool no destilado.

O teste 4 foi feito visando aumentar o rendimento de recuperação de álcool no destilado. Para tanto, a temperatura de evaporação foi aumentada mantendo-se o nível de vácuo usado no teste três. Este teste se mostrou bastante efetivo, pois a quantidade de álcool separado da mistura corresponde a 97,38% do álcool alimentado. Entretanto, nesta temperatura, uma quantidade considerável de álcool (13,48 %) foi para o *trap* de nitrogênio, o que é indesejável visando a proteção do sistema de vácuo e a reutilização do álcool recuperado.

A temperatura de evaporação foi diminuída até 90°C no teste 5 e as demais condições foram mantidas iguais ao teste 4 conforme mostrado na Tabela 4.1, tentando controlar a evaporação do álcool e recuperar a maior parte dele na corrente de destilado, sem comprometer as bombas de vácuo. A porcentagem de rendimento de álcool no destilado (RAID) foi aumentada sob estas condições, isolando 93,40% do álcool alimentado na corrente do destilado. Logo, tais condições foram admitidas como as melhores para recuperar o álcool colocado em excesso na reação de transesterificação. A Figura 4.2 mostra uma imagem das correntes de destilado e de resíduo obtidas para este teste no estágio de separação do álcool. Pode se observar na fotografia (B) que a cor clara presente no álcool destilado indica que sob estas condições a separação ocorreu sem arrastre de material pesado.

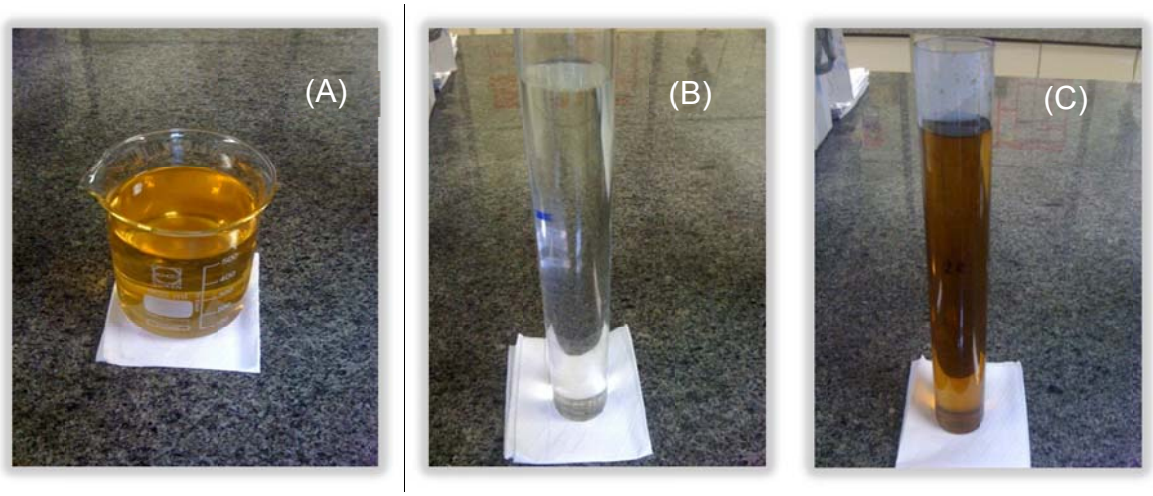



**Figura 4.2:** Fotografias das correntes do destilador na etapa de recuperação do álcool isoamílico: (A) mistura reacional – alimentação; (B) álcool recuperado - destilado; (C) resíduo sem álcool.

A análise de cromatografia GPC foi feita para determinar a pureza do álcool recuperado na corrente de destilado, obtendo 97,24 % de álcool isoamílico segundo normalização de área do cromatograma da corrente de destilado no teste 5 (Figura 4.3).

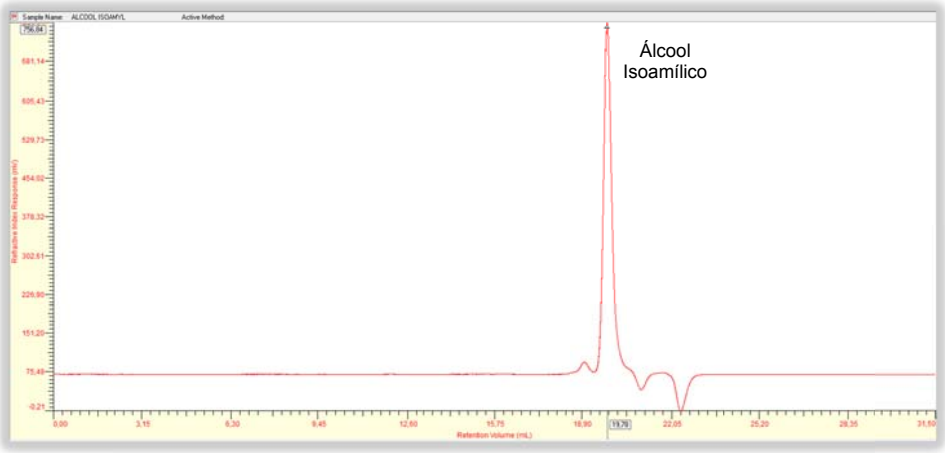



**Figura 4.3:** Cromatograma da corrente de destilado no estagio de recuperação de álcool.

Na Figura 4.4 é feita uma análise comparativa das porcentagens de recuperação do álcool na corrente de destilado para cada teste. Pode-se observar que, as condições de pressão e temperatura de evaporação estabelecidas no teste 5 permitem obter a maior percentagem de recuperação de álcool isoamílico na corrente de destilado.

**Figura 4.4:** Porcentagem de álcool recuperado em cada teste de evaporação ao vácuo

Nas melhores condições operacionais é recuperado 93,4% do álcool alimentado com pureza de 97,24% conforme análise cromatográfica mostrada na Figura 4.3. Este fato salienta a importância deste estágio, pois o álcool pode ser usado novamente como reagente no processo de produção, sendo reciclado ao reator viabilizando assim, o uso de excesso deste reagente na reação de transesterificação.

Depois de ajustadas as condições para uma boa recuperação do álcool da mistura, foi retirado todo o álcool das bateladas preparadas nestas condições a fim de utilizar a mistura livre de álcool como alimentação nos próximos testes. Inicialmente foram feitos testes para implementar uma nova etapa de recuperação da glicerina, a fim de obtê-la com bom rendimento e pureza na corrente do destilado. Como foi mostrado na Tabela 3.3, este composto tem o ponto de ebulição em 290°C a 1 atmosfera de pressão. Diante disto, foi ajustada e fixada uma pressão menor do que na etapa anterior de recuperação de álcool, para garantir o nível de vácuo adequado para definir uma temperatura do evaporador que proporcionasse boa separação sem degradação dos componentes.

### *4.1.2. Recuperação de Glicerina*

Como foi mostrado no item 3.3, o equipamento está dotado com uma bomba dosadora para regular a vazão de alimentação ao processo, contendo controlador de velocidade rotacional. Por isto, foi necessário fazer a calibração da vazão da mistura livre de álcool alimentada ao destilador. Neste procedimento, foram ajustadas velocidades de rotação do equipamento entre 200 rpm e 600 rpm para determinar a vazão volumétrica em mL/min, correspondente a cada velocidade. Os testes foram feitos usando 5 minutos de fluxo em cada velocidade, cuja curva de calibração obtida e a equação de ajuste dos valores são mostradas na Figura 4.5, a seguir.

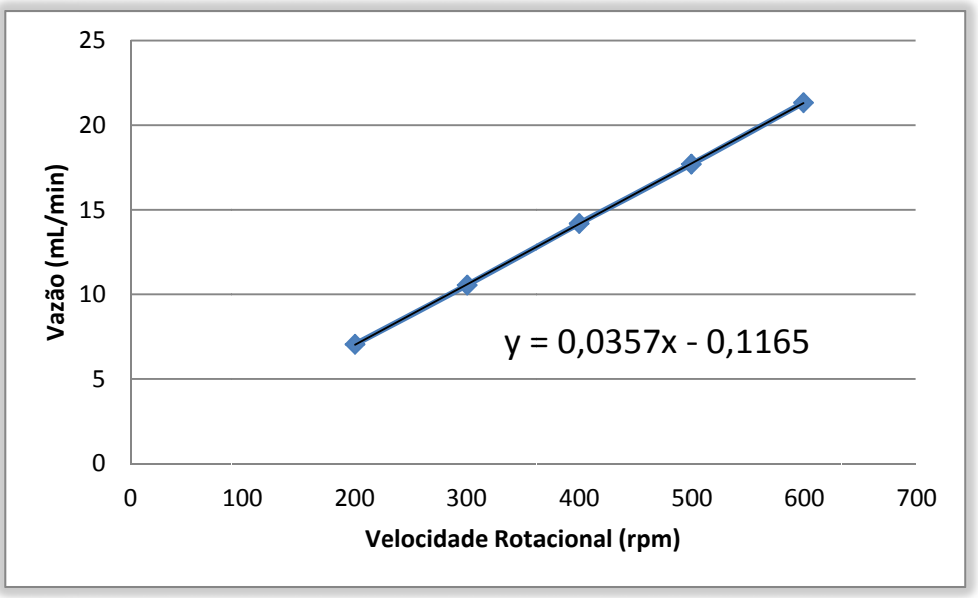



**Figura 4.5:** Curva de calibração da vazão na bomba dosadora do destilador molecular.

A mistura utilizada nos testes de recuperação da glicerina foi proveniente da corrente dos resíduos, na etapa de recuperação do álcool. Esta mistura foi analisada por cromatografia de permeação (GPC) para determinar a proporção inicial de cada componente na alimentação. Conforme o método explicado no item 3.4.10 foi calculada a composição por meio das porcentagens de área normalizada de cada componente da mistura, que correspondeu a 5,39 % de Acilgliceróis (TAG+DAG+MAG), 87,21% de éster e 7,40 % de Glicerina.

Primeiramente, foi realizado um teste nas seguintes condições de operação: agitação de 350 rpm, temperatura do evaporador 100°C, temperatura do condensador 20°C. Vazão de 10 mL/min e pressão de 5 x $10^{-2}$ mbar. Nestas condições, ocorreu uma particularidade, pois a temperatura do condensador não permitiu o fluxo contínuo da glicerina, já que este composto tem o seu ponto de fluidez de aproximadamente 19°C. Sendo assim, o teste foi interrompido porque não foi observado fluxo no destilado e a temperatura do condensador foi ajustada para 50°C, com o objetivo de garantir a fluidez da glicerina. Fixando esta condição de temperatura no condensador, foram testadas três temperaturas na superfície

de evaporação, mantendo-se as demais condições de operação constantes, como visualizado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Condições de operação no DM para os testes de recuperação de Glicerina.

| | |
|---|---|
| Agitação | 350 rpm |
| Vazão de alimentação | 10 mL/min |
| Pressão do sistema | $5 \times 10^{-2}$ mbar |
| Temperatura do condensador | 50ºC |
| Temperatura do Evaporador | |
| $T_{EVA}$ – Teste 1 | 95ºC |
| $T_{EVA}$ – Teste 2 | 130ºC |
| $T_{EVA}$ – Teste 3 | 110ºC |

Cada teste foi feito com 100 g de amostra alimentada, que em proporção deveriam conter 7,4 g de glicerina. Nos três testes foi obtida uma corrente de destilado com alto conteúdo de glicerina, conforme os resultados das análises cromatográficas apresentados para cada teste na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Composição da corrente de destilado nos testes de recuperação de glicerina

| **Componentes** | **Teste 1** Destilado (3,26 g) | | **Teste 2** Destilado (14,56 g) | | **Teste 3** Destilado (8,25 g) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Área (%) | Massa (g) | Área (%) | Massa (g) | Área (%) | Massa (g) |
| **Acilgliceróis** | nd | - | nd | - | nd | - |
| **Ester** | 7,79 | 0,26 | 52,49 | 7,49 | 14,91 | 1,23 |
| **Glicerol** | 92,21 | 3,00 | 48,51 | 7,07 | 85,09 | 7,02 |

*nd: não detectado

No teste 1 foi observado fluxo continuo no destilado, mas a massa obtida nesta corrente foi somente de 3,26 g com 92,21% de glicerina segundo a analise cromatográfica, o qual indica que a quantidade recuperada de glicerina não corresponde à massa total esperada.

A temperatura do evaporador foi aumentada para 130°C no teste 2, tentando aumentar a recuperação de glicerina. Mas, nestas condições, a corrente de destilado obtida também obteve alto conteúdo de éster, fato indesejado. A massa da corrente de destilado correspondeu a 14,56 g. Observou-se de acordo com a Tabela 4.4 que a glicerina foi recuperada quase totalmente (7,06 g), embora nestas condições, o destilado também contenha uma quantidade considerável dos ésteres presentes na mistura.

A temperatura da superfície de evaporação foi diminuída até 110°C para o teste 3. Nestas condições, a glicerina foi recuperada e a porção de éster destilada junto foi baixa. A massa da corrente de destilado foi de 8,25 g e contém 7,02 g correspondentes a 94,86% da glicerina total alimentada na mistura reacional e o restante corresponde a uma quantidade de éster destilada na mesma corrente que não foi significativa. Estas condições foram admitidas como as mais favoráveis para recuperar a glicerina da mistura, de acordo com a comparação com os outros testes, como se observa na Figura 4.6.

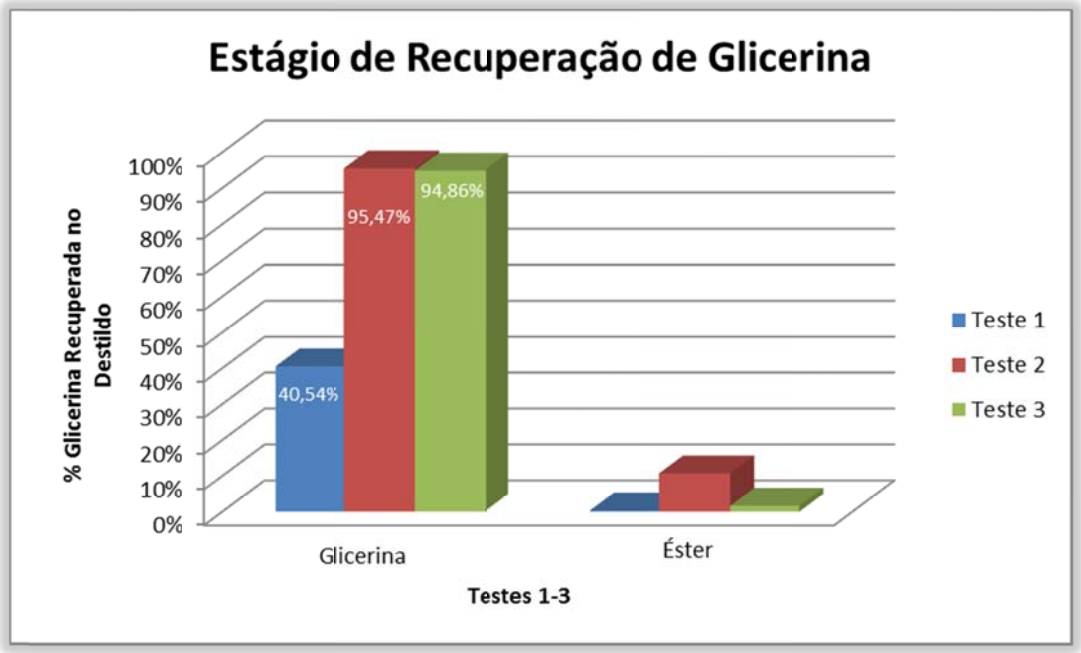



**Figura 4.6:** Porcentagem de glicerina destilada por destilação molecular no segundo estágio de separação – Metodologia I.

### *4.1.3. Purificação do Éster Biolubrificante*

Depois de terem sido isolados a glicerina e o álcool da mistura nas etapas anteriores, o resíduo rico em éster (Tabela 4.5) foi destilado novamente, a fim de isolar o produto biolubrificante com a maior pureza possível.

**Tabela 4.5:** Composição do Alimento (Corrente rica em éster) – Estagio de purificação do éster

| Componente | Área normalizada (%) | Massa (g) |
|---|---|---|
| **Acilgliceróis** | 14,11% | 14,11 g |
| **Éster** | 85,16 % | 85,16 g |
| **Glicerol** | 0,73 % | 0,73 g |

Este teste foi desenvolvido utilizando 100 g de amostra, em condições operacionais ajustadas com base nos resultados mais satisfatórios encontrados em testes preliminares. Estas condições são mostradas na Tabela 4.6, salientando que neste estágio é usado o máximo nível de vácuo gerado pela ação conjunta da bomba mecânica e a bomba difusora do sistema.

**Tabela 4.6:** Condições de operação no DM para purificação do éster.

| Agitação | 350 rpm |
|---|---|
| **Temperatura do evaporador** | 160 ºC |
| **Temperatura do condensador** | 50 ºC |
| **Vazão de alimentação** | 10 mL/min |
| **Pressão do sistema** | 1 x $10^{-3}$ mbar |

Um total de 64,25 g foi obtido na corrente de destilado e por análise cromatográfica, caracterizou-se o conteúdo desta corrente (Tabela 4.7).

**Tabela 4.7:** Composição do Destilado – Estagio de purificação do éster

| Componente | Área normalizada (%) | Massa (g) |
|---|---|---|
| **Acilglicerol** | 1,32 % | 0,848 g |
| **Éster** | 97,74 % | 62,77 g |
| **Glicerol** | 0,94 % | 0,604 g |

Embora com este teste tenha sido possível obter uma alta concentração do produto na corrente do destilado ainda uma quantidade significativa de éster ficou no resíduo, já que somente é alcançada uma porcentagem de rendimento de 62,77% de éster no destilado (Equação 2). Para ajustar as condições operacionais, visando obter o maior rendimento e a maior pureza na separação, foram executados planejamentos experimentais na segunda metodologia estudada com o propósito de analisar conjuntamente a influência das variáveis operacionais sobre as respostas mencionadas.

## *4.2. Purificação do Éster Biolubrificante - Metodologia 2*

Conforme mostrado na figura 4.1, uma segunda metodologia de purificação do éster foi implementada, iniciando com um primer estagio de destilação a vácuo para recuperação do álcool isoamílico seguida de um único estágio de destilação molecular para isolar no destilado a glicerina e o éster juntos, com subsequente decantação natural e separação entre os dois componentes, já que foi observado em testes exploratórios e no estagio de recuperação da glicerina que nos casos em que os produtos, éster e glicerina, foram isolados juntos na corrente de destilado ocorreu separação espontânea das fases (Figura 4.7 (B)). Baseados neste fato foram realizados planejamentos experimentais para encontrar as melhores condições operacionais do processo de separação dos dois componentes em um único estágio de destilação molecular que atendam o maior rendimento e pureza de éster após a decantação, pretendendo assim diminuir uma etapa de destilação molecular no processo geral, reduzindo o gasto energético e o tempo de operação do processo.

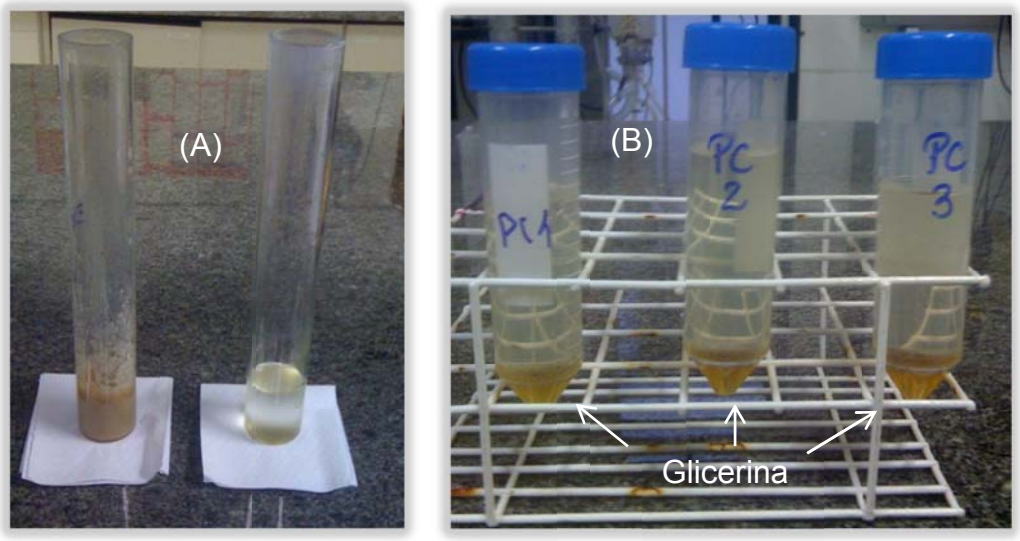



**Figura 4.7:** (A) Fotografia dos coletores do destilado e resíduo do teste exploratório de destilação de éster e glicerina - (B) Fases éster e glicerina presentes no destilado.

### *4.2.1. Planejamento Experimental Completo $2^2$*

Inicialmente, foi realizado um planejamento experimental completo $2^2$ com pontos centrais, para analisar a influência da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação na separação dos componentes. A Tabela 4.8 e 4.9 mostram os níveis e os valores reais e codificados nos quais as variáveis foram estudadas. A mistura alimentada nos testes do planejamento foi submetida previamente à etapa de recuperação do álcool nas condições encontradas, como as melhores para a etapa no item 4.1.1.

**Tabela 4.8:** Faixa das variáveis estudadas no planejamento completo $2^2$ com pontos centrais

| Variáveis | Níveis | | |
|---|---|---|---|
| | (-) 1 | 0 | (+) 1 |
| Temperatura do evaporador ($T_{EVA}$) | 145 ºC | 152,5 ºC | 160 ºC |
| Vazão de alimentação ($Ø_{ALIM}$)* | 7 mL/min | 8,8 mL/min | 10,5 mL/min |

*$Ø_{ALIM}$ = Vazão volumétrica de alimentação

**Tabela 4.9:** Variáveis reais e codificadas no planejamento completo $2^2$ com pontos centrais

| Ensaios | | Variáveis Codificadas | | Variáveis Reais | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{Evaporador}$ | $\Phi_{Alimentação}$ | $T_{Evaporador}$ (ºC) | $\Phi_{Alimentação}$ (mL/min) |
| $2^2$ Completo | 1 | -1 | -1 | 145 | 7 |
| | 2 | +1 | -1 | 160 | 7 |
| | 3 | -1 | +1 | 145 | 10,5 |
| | 4 | +1 | +1 | 160 | 10,5 |
| Pontos Centrais | 5 | 0 | 0 | 152,5 | 8,8 |
| | 6 | 0 | 0 | 152,5 | 8,8 |
| | 7 | 0 | 0 | 152,5 | 8,8 |

Os testes foram feitos usando-se 5 minutos de processo, como base de análises. Assim, as massas de alimentação foram calculadas com o uso da equação que descreve a curva de calibração da bomba dosadora, segundo o fluxo volumétrico de alimentação usado em cada teste e a densidade da mistura reacional livre de álcool alimentada ao destilador, correspondente a 0,916 g/mL.

Para obter as melhores condições de separação no processo foi usada a porcentagem de rendimento de éster recuperado no destilado (% RED), como variável de resposta com o intuito de realizar o tratamento estatístico dos dados (Tabela 4.10). As bateladas usadas neste primeiro planejamento atingiram conversões médias de 87,8% em éster, conforme análises de cromatografia líquida (GPC).

**Tabela 4.10:** RED (%) em cada experimento do planejamento completo $2^2$

| Ensaio | Alimentação (g) | Destilado (g) | % Área de éster no destilado | Éster no Destilado (g) | RED (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 32 | 12,55 | 89,92 | 11,28 | 40,16 |
| 2 | 32 | 22,40 | 92,17 | 20,65 | 73,48 |
| 3 | 48,1 | 17,09 | 86,91 | 14,85 | 35,16 |
| 4 | 48,1 | 29,07 | 89,21 | 25,93 | 61,40 |
| 5 | 40,3 | 18,92 | 91,34 | 17,28 | 48,84 |
| 6 | 40,3 | 19,34 | 90,02 | 17,40 | 49,20 |
| 7 | 40,3 | 19,21 | 89,25 | 17,14 | 48,45 |

- *Efeito das variáveis Operacionais:*

Os efeitos principais e de interação de primeira ordem das duas variáveis de operação estudadas, com níveis de confiança de 95 %, são mostrados na Tabela 4.11. Segundo o valor-*p* pode-se observar que as duas variáveis estudadas e a interação entre elas são estatisticamente significativas.

**Tabela 4.11:** Efeitos das variáveis sobre a porcentagem de rendimento de éster no destilado.

| Fator | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | Valor-p | .-95% Limite de confiança. | .+95% Limite de confiança. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Média | 52,44250 | 0,190000 | 276,0132 | 0,000013 | 51,6250 | 53,26000 |
| Curvatura | -7,42500 | 0,580460 | -12,7916 | 0,006056 | -9,9225 | -4,92748 |
| (1)$T_{Evaporador}$ (ºC)(L) | 29,70500 | 0,380000 | 78,1711 | 0,000164 | 28,0700 | 31,34001 |
| (2)Ø $_{Alimentação}$ (mL/min)(L)) | -8,53500 | 0,380000 | -22,4605 | 0,001976 | -10,1700 | -6,89999 |
| (1)(L)x(2)(L) | -3,51500 | 0,380000 | -9,2500 | 0,011486 | -5,1500 | -1,87999 |

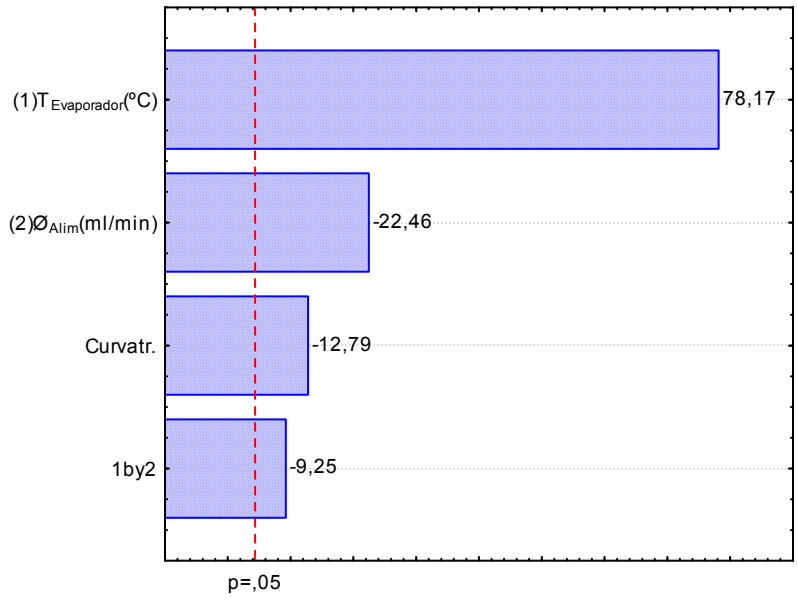



**Figura 4.8:** Gráfico de Pareto dos efeitos principais no planejamento completo $2^2$ sobre (%)RED.

No gráfico de Pareto (Figura 4.8), é possível visualizar mais nitidamente a influência dos efeitos. O efeito da temperatura do evaporador é o efeito predominante e influencia diretamente a variável de resposta. A vazão de alimentação apresenta um efeito menos acentuado sobre a variável de resposta, mas a influência é invertida, ou seja, um aumento na vazão de alimentação representará uma diminuição na porcentagem de éster no destilado.

Segundo a tabela dos efeitos e o gráfico de Pareto sobre a influência das variáveis, verifica-se que a curvatura (efeito não linear de uma determinada variável) também apresenta um efeito significativo. Isto sugere que as faixas das variáveis estudadas devem ser ampliadas para encontrar a zona ótima de operação que permita atingir o valor máximo da variável resposta.

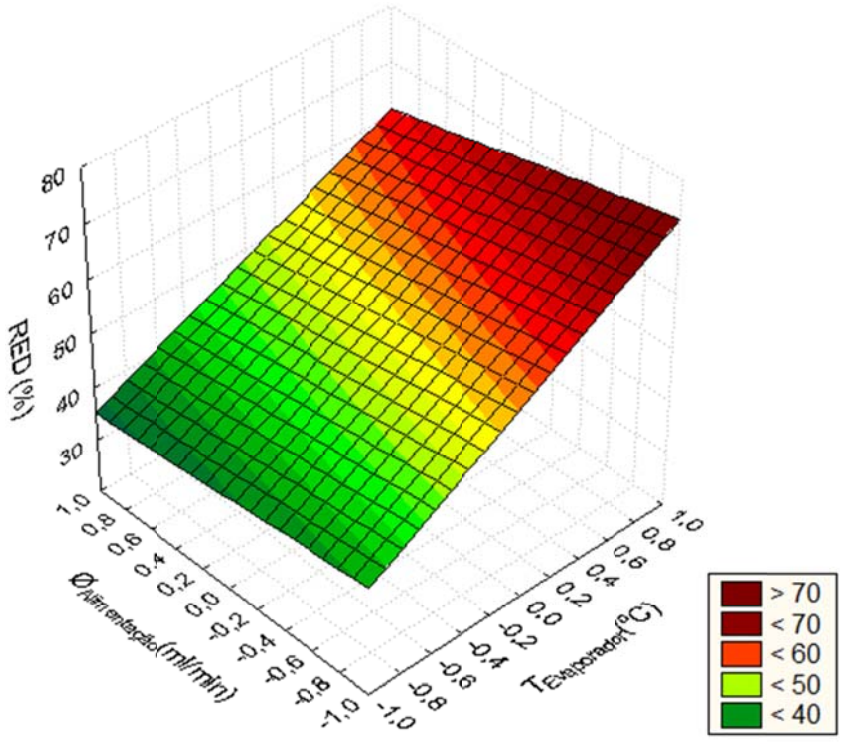



**Figura 4.9:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação.

Por análise da superfície de resposta gerada para o planejamento completo $2^2$ (Figura 4.9), observou-se que o valor máximo da recuperação de éster foi atingido no limite superior (+1) da faixa de temperatura de evaporador estudada, usando a menor vazão de alimentação (-1).

Visando obter um modelo bem ajustado aos dados experimentais e encontrar as faixas de operação que permitam alcançar a maior eficiência do processo, foi desenvolvido um novo planejamento experimental, incluindo agora, a temperatura do condensador como variável de operação analisada. Além disso, foram ampliadas as faixas estudadas da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

### *4.2.2. Planejamento Experimental Completo $2^3$*

Baseados nos experimentos preliminares e no planejamento fatorial $2^2$ descrito anteriormente foram ampliadas as faixas de estudo das variáveis operacionais analisadas no processo e foi acrescentado o estudo da influência da temperatura no condensador no rendimento de éster no destilado, a fim de executar um novo planejamento completo $2^3$ para obter melhores resultados e ampliar o analise do efeito das variáveis operacionais e suas interações. Os níveis das variáveis estudadas e seus valores codificados e reais no planejamento são mostrados na Tabela 4.12 e Tabela 4.13 mostradas a seguir.

**Tabela 4.12:** Faixa das variáveis estudadas no planejamento completo $2^3$ com pontos centrais

| Variáveis | Níveis | | |
|---|---|---|---|
| | (-) 1 | 0 | (+) 1 |
| Temperatura do Evaporador ($X_1$) | 145ºC | 160ºC | 175ºC |
| Temperatura do Condensador ($X_2$) | 50ºC | 60ºC | 70ºC |
| Vazão de alimentação ($X_3$) | 10 mL/min | 15 mL/min | 20 mL/min |

**Tabela 4.13:** Valores codificados e reais das variáveis no planejamento Completo $2^3$

| Ensaios | | Variáveis Codificadas | | | Variáveis Reais | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $T_{evaporador}$(°C) | $T_{condensador}$(°C) | $Ø_{alim}$ (mL/min) |
| 2^3 Completo | 1 | -1 | -1 | -1 | 145 | 50 | 10 |
| | 2 | -1 | -1 | 1 | 145 | 50 | 20 |
| | 3 | -1 | 1 | -1 | 145 | 70 | 10 |
| | 4 | -1 | 1 | 1 | 145 | 70 | 20 |
| | 5 | 1 | -1 | -1 | 175 | 50 | 10 |
| | 6 | 1 | -1 | 1 | 175 | 50 | 20 |
| | 7 | 1 | 1 | -1 | 175 | 70 | 10 |
| | 8 | 1 | 1 | 1 | 175 | 70 | 20 |
| Pontos Centrais | 9 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |
| | 10 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |
| | 11 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |

Para este planejamento, foram avaliadas a porcentagem de rendimento de éster recuperado no destilado (% RED) e a relação destilado/resíduo do processo como variáveis respostas. A composição da corrente de destilado foi calculada em base à porcentagem de área normalizada de cada componente determinada através de análise cromatográfica (GPC). A análise destas respostas foi realizada, calculando-se os valores necessários e conhecendo que foram alimentadas 80 gramas da mistura reacional livre de álcool para cada ensaio (Tabela 4.19).

Nos cromatogramas obtidos das diferentes correntes de destilado nos testes do planejamento foi identificada uma variação na composição do corte destilado, sendo que a maior diferença é observada na porcentagem de área do pico da glicerina, causando assim uma variação na porcentagem de composição de éster no destilado como pode ser observado na Tabela 4.14.

Na Figura 4.10 é mostrado um exemplo do cromatograma obtido da análise da corrente de destilado no ensaio 9 do planejamento.

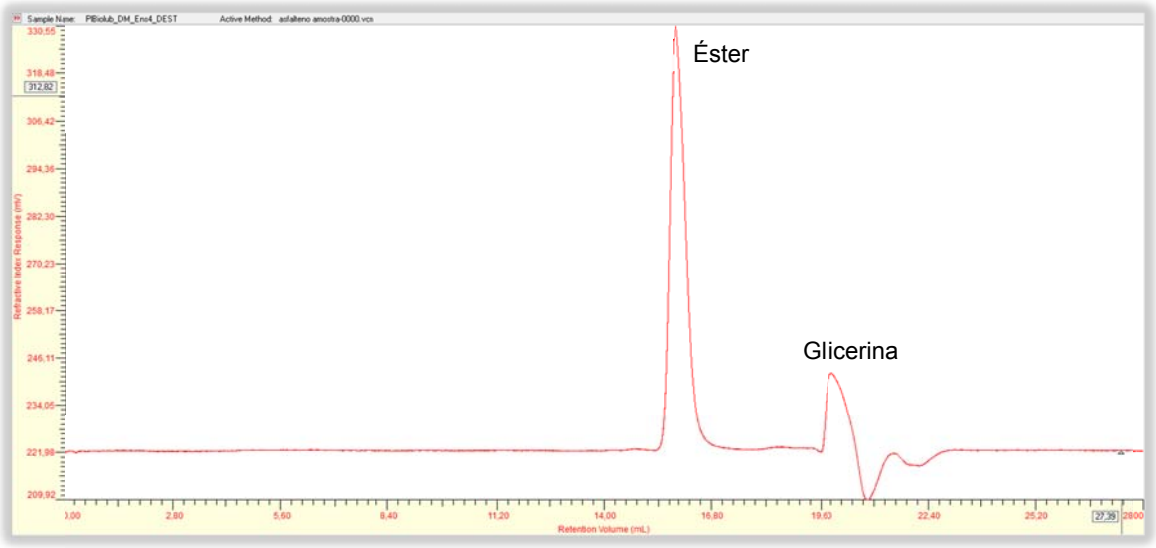



**Figura 4.10:** Cromatograma da corrente de destilado no ensaio 4 do planejamento completo $2^3$

A Tabela 4.14 a seguir mostra as variáveis respostas para cada ensaio do planejamento e, a partir destes dados, foi feito o tratamento estatístico. Os resultados para as duas variáveis respostas nos ensaios feitos no ponto central mostraram boa repetitividade.

**Tabela 4.14:** Valores das variáveis respostas para os ensaios do planejamento $2^3$ completo

| Ensaios | | Variáveis Independentes | | | Composição % éster * | Variáveis Respostas | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{EVA}$(°C) | $T_{COND}$(°C) | $Ø_{ALIM}$ (mL/min) | | RED (%) | D/R |
| 2^3 Completo | 1 | 145 | 50 | 10 | 94,26 | 43,72 | 0,70 |
| | 2 | 145 | 50 | 20 | 88,17 | 28,81 | 0,35 |
| | 3 | 145 | 70 | 10 | 89,73 | 34,71 | 0,52 |
| | 4 | 145 | 70 | 20 | 82,70 | 23,56 | 0,34 |
| | 5 | 175 | 50 | 10 | 90,63 | 87,26 | 5,73 |
| | 6 | 175 | 50 | 20 | 94,35 | 71,44 | 2,03 |
| | 7 | 175 | 70 | 10 | 93,98 | 83,74 | 3,74 |
| | 8 | 175 | 70 | 20 | 94,22 | 62,41 | 1,45 |
| Pontos Centrais | 9 | 160 | 60 | 15 | 93,58 | 56,90 | 1,19 |
| | 10 | 160 | 60 | 15 | 94,92 | 56,16 | 1,12 |
| | 11 | 160 | 60 | 15 | 93,69 | 57,96 | 1,24 |

* Composição do destilado calculada por % de área normalizada nos cromatogramas.

- *Efeitos das variáveis operacionais.*

Para as duas variáveis respostas mostradas na Tabela 4.14, foi feita a análise dos efeitos com nível de confiança de 95%. Nas análises foram incluídas as interações de terceira ordem e o teste de curvatura, para determinar se o mais apropriado seria avaliar as variáveis em pontos axiais com o delineamento composto central rotacional (DCCR).

No caso da porcentagem de rendimento de éster recuperada na corrente de destilado (% RED), foi observado, a um nível de confiança de 95%, que o efeito da curvatura é significativo (Figura 4.11), o que justifica o uso do DCCR para a obtenção de um modelo quadrático que descreva melhor o comportamento desta variável resposta.

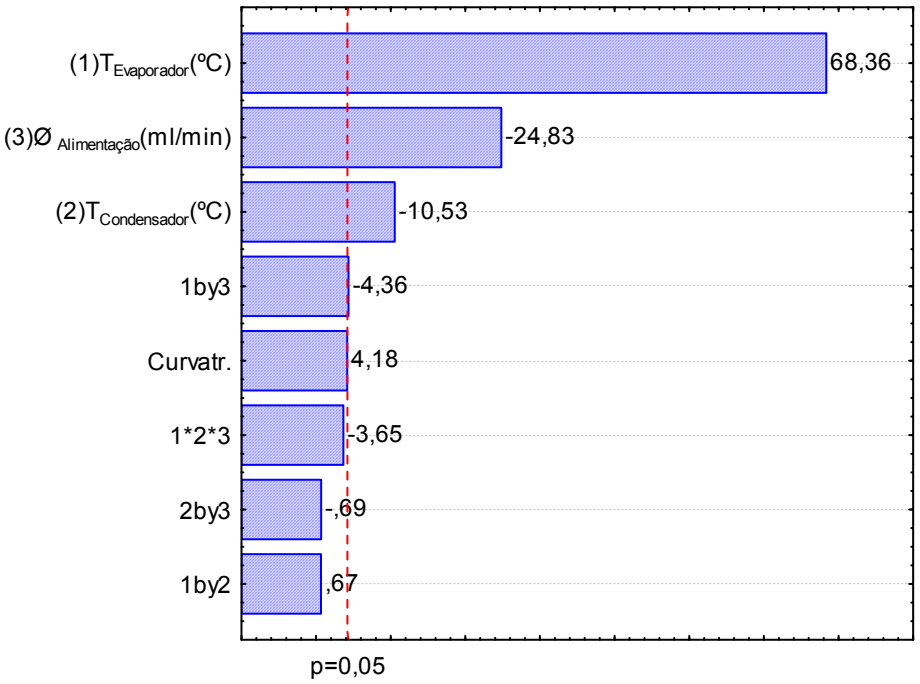



**Figura 4.11:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis no planejamento completo $2^3$ sobre o RED (%)

Os efeitos das variáveis operacionais sobre a relação destilado-resíduo (D/R) são mostrados na Figura 4.12. Pode-se observar que, para esta resposta, todos

os efeitos resultam significativos, incluindo o efeito da significância do efeito não linear de uma determinada variável (Curvatura). Isto indica que devem ser avaliadas as variáveis operacionais nos pontos axiais, a fim de determinar as melhores zonas de operação por meio do DCCR.

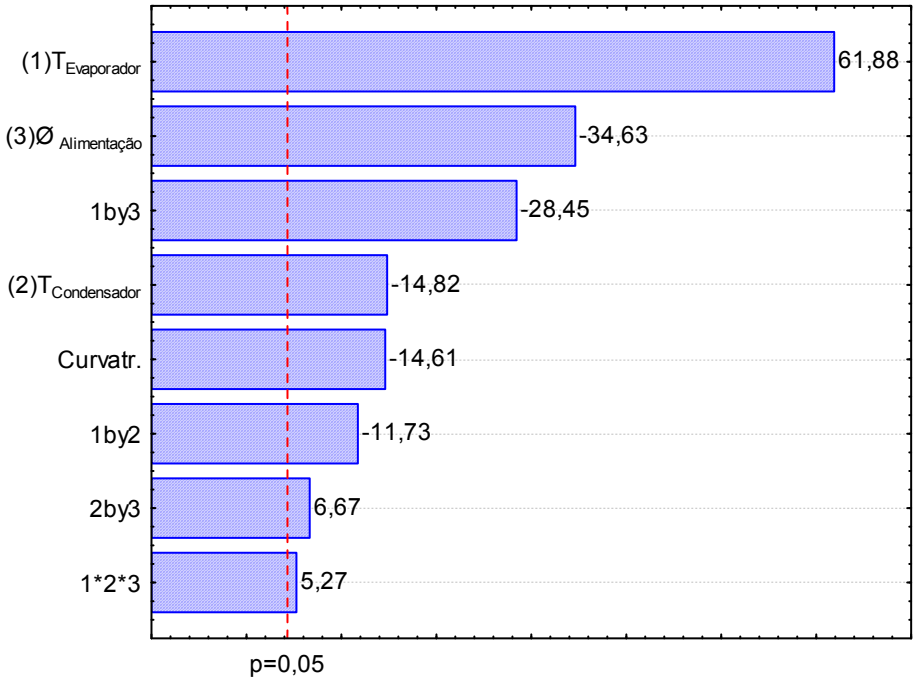



**Figura 4.12:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis no planejamento completo $2^3$ sobre a relação Destilado-Resíduo (D/R)

Na Figura 4.12 é identificado também o efeito da temperatura do condensador como um efeito significativo no *Split Ratio (D/R),* esta significância está associada ao tempo de escoamento da glicerina na corrente de destilado que é influenciado fortemente pela variação de viscosidade deste componente com a temperatura, já que quanto menor a temperatura mais viscosa é a glicerina e maior o tempo de escoamento deste componente.

### *4.2.3. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e avaliação das condições operacionais por Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).*

Segundo o observado no planejamento completo $2^3$ realizado, a curvatura apresenta efeito significativo sobre as respostas estudadas, justificando, desta forma, o uso do delineamento composto central rotacional, como estratégia de avaliação das melhores condições de operação no processo de destilação molecular. No DCCR o ponto central e os níveis (1) e (-1) foram mantidos no lugar. No entanto, foram adicionados os pontos axiais para cada variável de operação, como visualizado na Tabela 4.15 a seguir.

**Tabela 4.15:** Faixa das variáveis estudadas no DCCR

| Níveis | Variáveis independentes | | |
|---|---|---|---|
| | $T_{EVAPORADOR}$ (°C) ($X_1$) | $T_{CONDENSADOR}$ (ºC) ($X_2$) | $Ø_{ALIM}$ (mL/min) ($X_3$) |
| (-) α | 134,8 | 43,2 | 6,6 |
| (-) 1 | 145 | 50 | 10 |
| 0 | 160 | 60 | 15 |
| (+) 1 | 175 | 70 | 20 |
| (+) α | 185,2 | 76,8 | 23,4 |

As variáveis codificadas e reais do DCCR, incluindo os pontos axiais, são mostradas na Tabela 4.16. A porcentagem de éster recuperado no destilado e a relação destilado/resíduo foram analisadas fazendo-se os balanços de massa no processo. A pureza do éster na corrente de destilado foi calculada pela análise cromatográfica GPC, das amostras coletadas na corrente de destilado para cada teste (Figura 4.13).

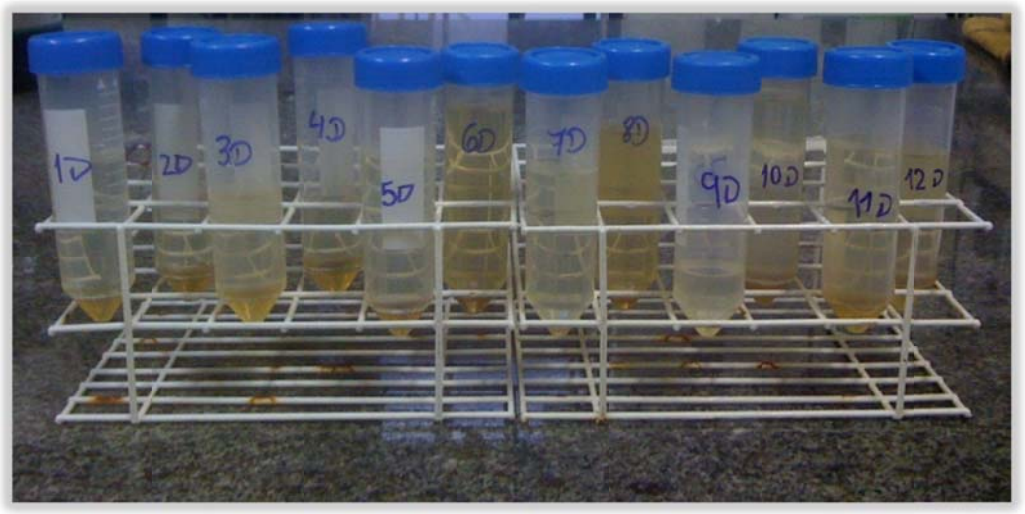



**Figura 4.13:** Amostras coletadas das correntes de destilado nos experimentos do DCCR.

**Tabela 4.16:** Variáveis codificadas e reais no Delineamento Composto Central Rotacional $2^3$

| Ensaios | | Variáveis Codificadas | | | Variáveis Reais | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $T_{EVAPORADOR}$(ºC) | $T_{CONDENSADOR}$(ºC) | $Ø_{ALIM}$ (mL/min) |
| $2^3$ Completo | 1 | -1 | -1 | -1 | 145 | 50 | 10 |
| | 2 | -1 | -1 | 1 | 145 | 50 | 20 |
| | 3 | -1 | 1 | -1 | 145 | 70 | 10 |
| | 4 | -1 | 1 | 1 | 145 | 70 | 20 |
| | 5 | 1 | -1 | -1 | 175 | 50 | 10 |
| | 6 | 1 | -1 | 1 | 175 | 50 | 20 |
| | 7 | 1 | 1 | -1 | 175 | 70 | 10 |
| | 8 | 1 | 1 | 1 | 175 | 70 | 20 |
| Pontos axiais | 9 | -1,68 | 0 | 0 | 134,8 | 60 | 15 |
| | 10 | 1,68 | 0 | 0 | 185,2 | 60 | 15 |
| | 11 | 0 | -1,68 | 0 | 160 | 43,2 | 15 |
| | 12 | 0 | 1,68 | 0 | 160 | 76,8 | 15 |
| | 13 | 0 | 0 | -1,68 | 160 | 60 | 6,6 |
| | 14 | 0 | 0 | 1,68 | 160 | 60 | 23,4 |
| Pontos Centrais | 15 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |
| | 16 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |
| | 17 | 0 | 0 | 0 | 160 | 60 | 15 |

A Tabela 4.17 mostra as variáveis respostas para cada ensaio do DCCR e, a partir destes dados, foi gerado o modelo estatístico e as superfícies da porcentagem RED e a relação D/R em função das variáveis operacionais.

**Tabela 4.17:** Valores das variáveis respostas para cada ensaio do DCCR.

| Ensaios | | Variáveis Respostas | |
|---|---|---|---|
| | | % RED* | D/R |
| $2^3$ Completo | 1 | 43,72 | 0,70 |
| | 2 | 28,81 | 0,35 |
| | 3 | 34,71 | 0,52 |
| | 4 | 23,56 | 0,34 |
| | 5 | 87,26 | 5,73 |
| | 6 | 71,44 | 2,03 |
| | 7 | 83,74 | 3,74 |
| | 8 | 62,41 | 1,45 |
| Pontos axiais | 9 | 14,54 | 0,21 |
| | 10 | 77,36 | 4,07 |
| | 11 | 52,46 | 1,06 |
| | 12 | 48,31 | 0,96 |
| | 13 | 66,60 | 2,33 |
| | 14 | 38,18 | 0,63 |
| Pontos Centrais | 15 | 56,90 | 1,19 |
| | 16 | 56,16 | 1,12 |
| | 17 | 57,96 | 1,24 |

*%RED: Porcentagem de rendimento de éster na corrente de destilado

#### 4.2.3.1. *Análise Estatística sobre a Porcentagem de Rendimento de Éster na Corrente de Destilado (RED (%)).*

O cálculo da porcentagem de rendimento de éster no destilado foi feito em base a relação da quantidade teórica de éster alimentada e a quantidade real de éster recuperada na corrente de destilado experimentalmente. Os resultados de composição da corrente de destilado obtidos para todos os ensaios do

planejamento estão baseados na normalização de área das curvas cromatográficas, geradas nas análises de GPC, conforme explicado no item 3.4.10. Na Tabela 4.18 são mostradas as porcentagens de área normalizada calculadas no software do cromatografo y utilizadas nos cálculos para determinar a massa de éster no destilado e posteriormente a %RED (Tabela 4.19).

**Tabela 4.18:** Área normalizada (%) para cada componente na corrente de destilado no DCCR.

| ENSAIO | % AREAS (Área Normalizada) | | |
|---|---|---|---|
| | ACILGLICEROIS | ESTER | GLICERINA |
| Ensaio_1 | 0,40 | 94,26 | 5,33 |
| Ensaio_2 | 0,30 | 88,17 | 11,53 |
| Ensaio_3 | 0,22 | 89,73 | 10,05 |
| Ensaio_4 | 0,21 | 82,70 | 17,09 |
| Ensaio_5 | 0,40 | 90,63 | 8,97 |
| Ensaio_6 | 0,78 | 94,35 | 4,87 |
| Ensaio_7 | 0,52 | 93,98 | 5,50 |
| Ensaio_8 | 0,94 | 94,22 | 4,84 |
| Ensaio_9 | 0,31 | 76,50 | 23,19 |
| Ensaio_10 | 0,30 | 87,89 | 11,81 |
| Ensaio_11 | 0,90 | 93,23 | 5,87 |
| Ensaio_12 | 0,59 | 93,45 | 5,97 |
| Ensaio_13 | 0,42 | 88,99 | 10,59 |
| Ensaio_14 | 0,54 | 92,40 | 7,06 |
| Ensaio_15_PC_1 | 1,04 | 93,58 | 5,39 |
| Ensaio_16_PC_2 | 0,55 | 94,92 | 4,53 |
| Ensaio_17_PC_3 | 0,47 | 93,69 | 5,84 |

Embora a máxima pureza de éster no destilado obtida correspondesse a 94,92% nas condições operacionais aplicada no ensaio 16 (PC_2), é importante salientar que a pureza do produto final aumenta até uma composição final de éster entre 97% y 98% depois a decantação da fração de glicerina presente na mistura.

Conhecendo que o processo de decantação natural da glicerina decorre em um produto final de alta pureza foi realizada a analise dos efeitos das variáveis operacionais a traves de tratamentos estatísticos visando encontrar as condições que permitiram maximizar a porcentagem de rendimento de éster no destilado.

A análise desta resposta foi realizada, calculando-se a porcentagem de rendimento de éster no destilado em base a 80 gramas de mistura reacional livre de álcool alimentada em cada ensaio conforme é mostrado na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19:** Calculo da porcentagem de rendimento de éster no destilado (%RED) em todos os ensaios do DCCR.

| Ensaio | Alimentação (g) | % Éster Alimentação * | Éster Alimentação (g) | Destilado (g) | % Éster Destilado * | Éster Destilado (g) | % RED |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 80 | 87,21 | 69,77 | 32,36 | 94,26 | 30,50 | 43,72 |
| **2** | 80 | 87,21 | 69,77 | 22,8 | 88,17 | 20,10 | 28,81 |
| **3** | 80 | 87,21 | 69,77 | 26,99 | 89,73 | 24,22 | 34,71 |
| **4** | 80 | 87,21 | 69,77 | 19,88 | 82,70 | 16,44 | 23,56 |
| **5** | 80 | 87,21 | 69,77 | 67,17 | 90,63 | 60,88 | 87,26 |
| **6** | 80 | 87,21 | 69,77 | 52,83 | 94,35 | 49,85 | 71,44 |
| **7** | 80 | 87,21 | 69,77 | 62,17 | 93,98 | 58,43 | 83,74 |
| **8** | 80 | 87,21 | 69,77 | 46,21 | 94,22 | 43,54 | 62,41 |
| **9** | 80 | 87,21 | 69,77 | 13,26 | 76,50 | 10,14 | 14,54 |
| **10** | 80 | 87,21 | 69,77 | 61,41 | 87,89 | 53,97 | 77,36 |
| **11** | 80 | 87,21 | 69,77 | 39,26 | 93,23 | 36,60 | 52,46 |
| **12** | 80 | 87,21 | 69,77 | 36,07 | 93,45 | 33,71 | 48,31 |
| **13** | 80 | 87,21 | 69,77 | 52,22 | 88,99 | 46,47 | 66,60 |
| **14** | 80 | 87,21 | 69,77 | 28,83 | 92,40 | 26,64 | 38,18 |
| **15** | 80 | 87,21 | 69,77 | 42,42 | 93,58 | 39,70 | 56,90 |
| **16** | 80 | 87,21 | 69,77 | 41,28 | 94,92 | 39,18 | 56,16 |
| **17** | 80 | 87,21 | 69,77 | 43,16 | 93,69 | 40,44 | 57,96 |

*porcentagem de éster na composição calculada pela % de área normalizada.

No ensaio 5 foi observada o maior rendimento de éster no destilado, com valor de 87,26% usando 175ºC no evaporador do sistema, 50ºC no condensador e vazão de alimentação de 10 mL/min. A composição de éster na corrente de destilado no mesmo ensaio foi calculada em 90,63% segundo a porcentagem de área normalizada encontrada no analise de cromatografia. No entanto este valor aumenta notoriamente depois de uma hora de decantação da glicerina na mistura, obtendo um produto final com pureza em valores próximos a 98% de éster.

Em relação ao efeito das variáveis operacionais, na Tabela 4.20 são demonstrados todos os efeitos lineares e quadráticos das variáveis operacionais

estudadas e suas interações, a níveis de confiança de 95%. Segundo os *p*-valor, pode-se observar que o efeito quadrático da temperatura do condensador e a vazão de alimentação não são estatisticamente significativos, assim como as interações de segunda ordem da temperatura do condensador com a temperatura do evaporador e a vazão da alimentação.

**Tabela 4.20:** Efeitos das variáveis de operação do DM sobre o RED (%) - DCCR.

| Fator | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | p-valor | .-95% Limite de confiança | .+95% Limite de confiança |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Média | 56,6436 | 2,667251 | 21,23669 | 0,000000 | 50,3365 | 62,9506 |
| (1)$T_{Evaporador}$(°C)(L) | 40,9779 | 2,506593 | 16,34804 | 0,000001 | 35,0507 | 46,9050 |
| $T_{Evaporador}$(°C)(Q) | -5,4446 | 2,761457 | -1,97164 | 0,089275 | -11,9744 | 1,0852 |
| (2)$T_{Condensador}$(°C)(L) | -4,9516 | 2,506593 | -1,97544 | 0,088776 | -10,8788 | 0,9755 |
| $T_{Condensador}$(°C)(Q) | -2,3019 | 2,761457 | -0,83358 | 0,432038 | -8,8317 | 4,2279 |
| (3)Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(L)) | -16,2634 | 2,506593 | -6,48826 | 0,000338 | -22,1906 | -10,3363 |
| Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(Q) | -0,8811 | 2,761457 | -0,31908 | 0,758978 | -7,4109 | 5,6487 |
| (1)(L)x(2)(L) | 0,4275 | 3,273576 | 0,13059 | 0,899773 | -7,3133 | 8,1683 |
| (1)(L)x(3)(L) | -2,7725 | 3,273576 | -0,84693 | 0,425038 | -10,5133 | 4,9683 |
| (2)(L)x(3)(L) | -0,4425 | 3,273576 | -0,13517 | 0,896280 | -8,1833 | 7,2983 |

No gráfico de Pareto (Figura 4.14), é observada, mais claramente, a influência dos efeitos das variáveis. O efeito linear da temperatura do evaporador indica uma influência direta sobre a variável resposta, sendo o efeito predominante como era esperado, já que a temperatura do evaporador afeta diretamente a taxa de evaporação no filme liquido, pois tem forte influencia na pressão de vapor, a densidade e a viscosidade dos componentes. A vazão de alimentação também apresenta um efeito marcante sobre a variável resposta, mas a influência é invertida. Ou seja, um aumento na vazão de alimentação representará uma diminuição na porcentagem de rendimento de éster no destilado nas mesmas condições de temperatura de evaporador e condensador devido a um menor tempo de residência do filme liquido no destilador o qual causa uma menor evaporação do componente mais volátil.

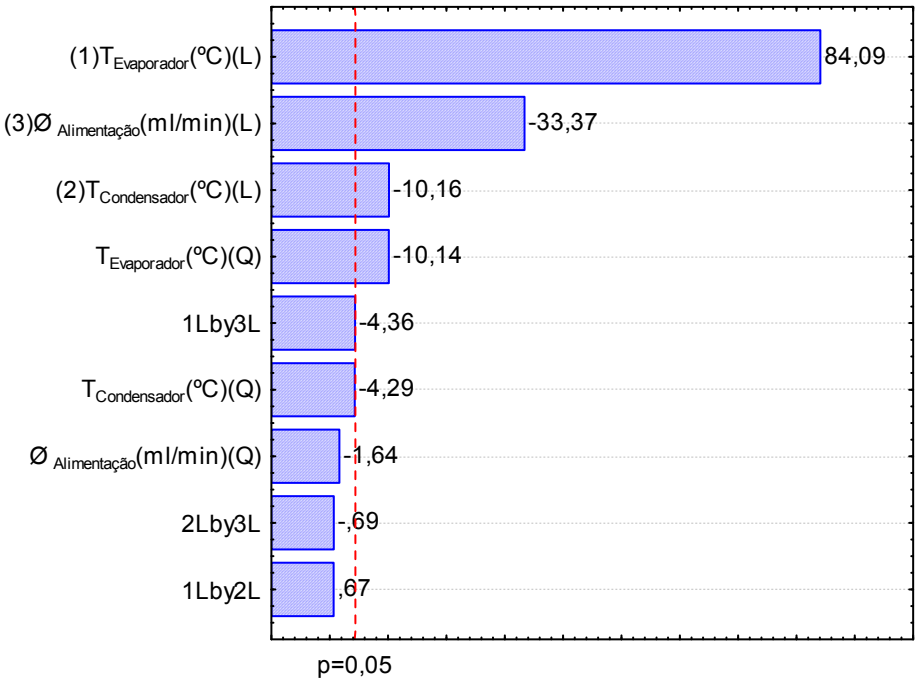



**Figura 4.14:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis sobre o RED (%) - DCCR.

Para gerar o modelo estatístico, que representa o comportamento da variável resposta, foram calculados os coeficientes de regressão. Para tanto, foram ignorados os efeitos das variáveis não significativas (Tabela 4.21).

**Tabela 4.21:** Coeficientes de regressão dos efeitos significativos sobre o RED (%) - DCCR.

| Fator | Coeficientes de Regressão | Erro Padrão | t(2) | p-valor | .-95% Limite de confiança | .+95% Limite de confiança |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Média | -437,142 | 30,16194 | -14,4932 | 0,004727 | -566,918 | -307,366 |
| (1)$T_{Evaporador}$(°C)(L) | 5,000 | 0,36132 | 13,8385 | 0,005181 | 3,446 | 6,555 |
| $T_{Evaporador}$(°C)(Q) | -0,010 | 0,00111 | -9,4483 | 0,011017 | -0,015 | -0,006 |
| (2)$T_{Condensador}$(°C)(L) | -0,248 | 0,02437 | -10,1609 | 0,009547 | -0,352 | -0,143 |
| (3)Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(L)) | 1,331 | 0,68061 | 1,9556 | 0,189685 | -1,597 | 4,259 |
| (1)(L)x(3)(L) | -0,018 | 0,00424 | -4,3563 | 0,048864 | -0,037 | -0,000 |

Foi obtido um modelo quadrático em função das três variáveis operacionais estudadas, como mostrado a seguir. O modelo foi obtido a partir dos coeficientes de regressão e a validação foi feita com uso da análise de variância (ANOVA),

(Tabela 4.22). A Tabela de análise de variância do planejamento estatístico indica que a variação explicada pelo modelo ($R^2$) corresponde a 97,62%, logo, o modelo se ajusta bem às respostas encontradas experimentalmente. A porcentagem máxima de variação explicada foi de 99,97%, confirmando que o modelo tem um bom ajuste dos valores preditos da porcentagem de éster recuperado na corrente de destilado, em qualquer condição operacional das variáveis usadas no processo de destilação molecular, aplicado à purificação do biolubrificante estudado.

Modelo (Variáveis Reais):

$$Y = -437{,}142 + 5(T_{EVA}) - 0{,}248(T_{CON}) + 1{,}331(\phi_{ALIM}) - 0{,}010(T_{EVA})^2 - 0{,}018(T_{EVA})(\phi_{ALIM})$$

Onde:

$T_{CON}$ = Temperatura do Condensador(°C)

$\emptyset_{ALIM}$ =Vazão Volumétrica de alimentação (mL/min)

$T_{EVA}$ = Temperatura do Evaporador (°C)

**Tabela 4.22:** Tabela ANOVA completa para validação do modelo estatístico (RED(%)) - DCCR

| ***Fonte de variação*** | ***Soma Quadrática*** | ***N° de g.l*** | ***Média Quadrática*** |
|---|---|---|---|
| *Regressão* | *6801,634* | 5 | *1360,327* |
| *Resíduos* | *165,805* | 11 | *15,073* |
| *Falta de Ajuste* | *164,185* | 9 | *18,243* |
| *Erro puro* | *1,620* | 2 | *0,810* |
| *Total* | *6967,439* | 16 | |
| *% de variação explicada: 97,620* | | | |
| *% máxima de variação explicável: 99,977* | | | |

O modelo estará bem ajustado se a relação $MQ_R$ / $MQ_r$ (Média Quadrática da regressão / Média Quadrática dos resíduos) for, no mínimo, 5 vezes maior que $F_{p-1,n-p,}$. Para este caso, tem-se:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{1360,327}{15,073} = 90,2482 \gg > \left[F_{p\text{-}1,n\text{-}p} = F_{5,11} = 3,204\right] \qquad \text{Equação (12)}$$

Como é observado na Equação 12, em nível de confiança de 95%, o valor de $F_{5,11}$ (Tabela de pontos de porcentagem da distribuição F) é 3,204. Verifica-se, então, que o valor do $F_{calculado}$, correspondente a 90,248, cumpre a regra, cujo valor é 28,2 vezes maior que o $F_{Tabelado.}$ Isto indica que o modelo de 2ª ordem obtido é estatisticamente significativo e preditivo para determinar a porcentagem de rendimento de éster na corrente de destilado, no processo de destilação molecular aplicado à purificação do biolubrificante estudado.

Foram geradas as superfícies de resposta baseadas no modelo estatístico obtido. O objetivo foi definir as condições de temperatura do evaporador e do condensador, junto à vazão de alimentação, que atingissem a melhor porcentagem de rendimento de éster na corrente do destilado.

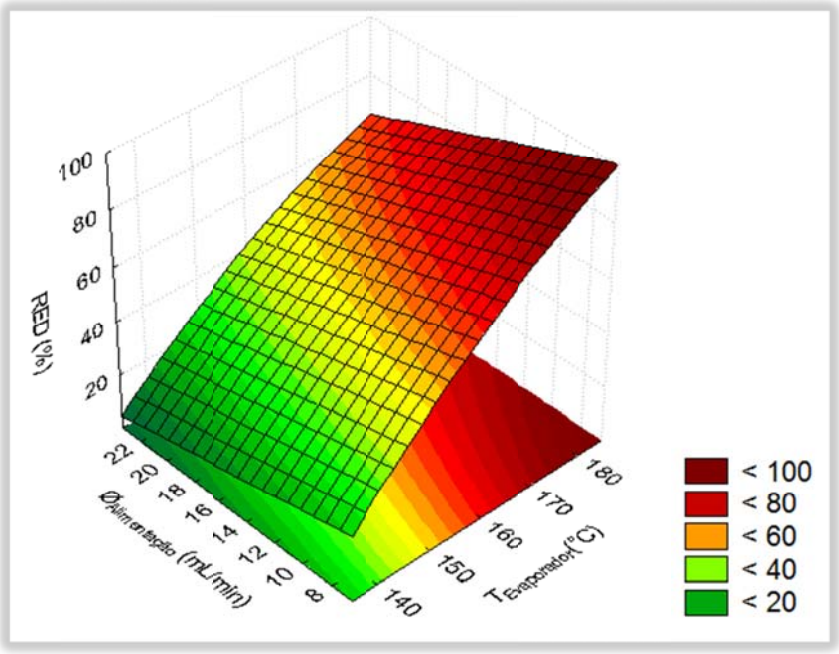



**Figura 4.15:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação – DCCR.

Na Figura 4.15, observa-se que a temperatura do evaporador tem a maior influência sobre a variável de resposta, indicando que é possível atingir uma recuperação de éster acima de 80%, utilizando temperatura de evaporador de 170°C e vazão de alimentação de 10 mL/min. A vazão de alimentação tem influência relevante na variável resposta, mas seu efeito é inverso. Um aumento no fluxo corresponderia à diminuição na porcentagem de éster recuperado, nas mesmas condições de temperatura de evaporação.

Na análise do comportamento da variável resposta, em função da variação da temperatura de condensador, foi observada que a variação na temperatura do condensador não representa nenhuma influência na porcentagem final de éster recuperado, pois o comportamento da superfície de resposta somente é afetado pela alteração da temperatura de evaporador ou pela vazão de alimentação, como se observa na Figura 4.16 e Figura 4.17, respectivamente.

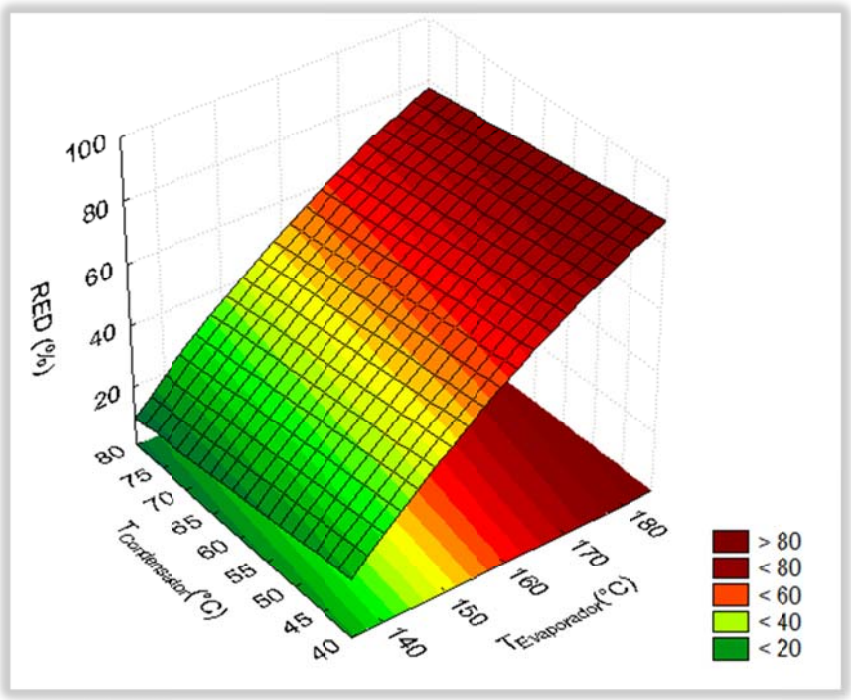



**Figura 4.16:** Superfície de resposta do RED (%) em função da temperatura do evaporador e do condensador - DCCR.

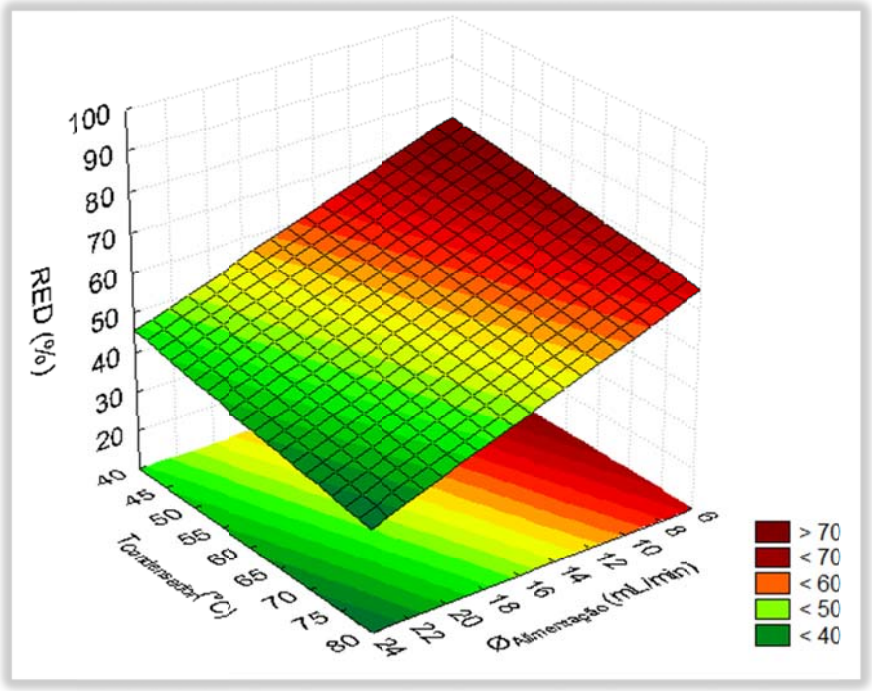



**Figura 4.17:** Superfície de resposta do RED (%) em função da vazão de alimentação e da temperatura do condensador - DCCR.

### 4.2.3.2. *Análise Estatística sobre a Relação Destilado/Resíduo (D/R) do Processo.*

Visando ajustar as condições operacionais que permitissem o maior rendimento do processo, visto que a corrente de interesse é o destilado, foi utilizada a também a relação destilado-resíduo (D/R) do processo de destilação molecular como resposta para analisar a influência das variáveis operacionais. As massas obtidas para todas as correntes de destilado e resíduo em todos os ensaios do planejamento estão apresentadas na Tabela 4.23.

A relação destilado/resíduo - D/R *(Split Ratio)* foi calculada em base as massas das correntes de destilado e do resíduo para cada ensaio, a variação deste parâmetro esta compreendida na faixa de 0,34 a 5,73 para este caso especifico de separação. Como a corrente de interesse é o destilado por ser a

corrente rica em éster, valores altos do *Split ratio* são pretendidos para viabilizar o rendimento global do processo. No ensaio 5 foi identificado o maior valor desta relação em 5,73 o qual indica que as condições desse ensaio fornecem maior quantidade mássica na corrente de destilado. No entanto esta resposta deve ser confrontada com o rendimento de éster no destilado para o mesmo ensaio.

**Tabela 4.23:** Massas de destilado e resíduo para todos os ensaios do DCCR

| Ensaio | Massa das correntes | | | Resposta |
|---|---|---|---|---|
| | Alimentação (g) | Destilado (g) | Residuo (g) | D/R |
| Ensaio_1 | 80 | 32,36 | 46,13 | 0,70 |
| Ensaio_2 | 80 | 22,8 | 65,29 | 0,35 |
| Ensaio_3 | 80 | 26,99 | 52 | 0,52 |
| Ensaio_4 | 80 | 19,88 | 59,11 | 0,34 |
| Ensaio_5 | 80 | 67,17 | 11,72 | 5,73 |
| Ensaio_6 | 80 | 52,83 | 26,06 | 2,03 |
| Ensaio_7 | 80 | 62,17 | 16,62 | 3,74 |
| Ensaio_8 | 80 | 46,21 | 31,88 | 1,45 |
| Ensaio_9 | 80 | 13,26 | 62,11 | 0,21 |
| Ensaio_10 | 80 | 61,41 | 15,07 | 4,07 |
| Ensaio_11 | 80 | 39,26 | 37,09 | 1,06 |
| Ensaio_12 | 80 | 36,07 | 37,43 | 0,96 |
| Ensaio_13 | 80 | 52,22 | 22,38 | 2,33 |
| Ensaio_14 | 80 | 28,83 | 45,91 | 0,63 |
| Ensaio_15_PC_1 | 80 | 42,42 | 35,67 | 1,19 |
| Ensaio_16_PC_2 | 80 | 41,28 | 36,81 | 1,12 |
| Ensaio_17_PC_3 | 80 | 43,16 | 34,93 | 1,24 |

Na Tabela 4.24, demonstram-se todos os efeitos lineares e quadráticos das variáveis, em níveis de confiança de 95 %. Segundo o valor-p, pode-se observar que o efeito quadrático da temperatura do condensador é o único efeito não significativo sobre a variável de resposta estudada. Os efeitos lineares e quadráticos das demais variáveis apresentaram-se estatisticamente significativos.

**Tabela 4.24:** Efeitos das variáveis sobre a relação Destilado/Resíduo (D/R) - DCCR

| Fator | Efeitos | Erro Padrão | t(2) | p-valor | .-95% Limite de confiança | .+95% Limite de confiança |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Média | 1,16390 | 0,034728 | 33,5148 | 0,000889 | 1,01448 | 1,31332 |
| (1)$T_{Evaporador}$(°C)(L) | 2,56871 | 0,032636 | 78,7076 | 0,000161 | 2,42829 | 2,70914 |
| $T_{Evaporador}$(°C)(Q) | 0,80800 | 0,035955 | 22,4727 | 0,001974 | 0,65330 | 0,96270 |
| (2)$T_{Condensador}$(°C)(L) | -0,42917 | 0,032636 | -13,1503 | 0,005733 | -0,56960 | -0,28875 |
| $T_{Condensador}$(°C)(Q) | 0,00726 | 0,035955 | 0,2019 | 0,858671 | -0,14744 | 0,16196 |
| (3)Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(L)) | -1,37430 | 0,032636 | -42,1096 | 0,000563 | -1,51472 | -1,23387 |
| Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(Q) | 0,34031 | 0,035955 | 9,4650 | 0,010979 | 0,18561 | 0,49501 |
| (1)(L)x(2)(L) | -0,59500 | 0,042622 | -13,9598 | 0,005092 | -0,77839 | -0,41161 |
| (1)(L)x(3)(L) | -1,36500 | 0,042622 | -32,0254 | 0,000974 | -1,54839 | -1,18161 |
| (2)(L)x(3)(L) | 0,39500 | 0,042622 | 9,2674 | 0,011444 | 0,21161 | 0,57839 |

No gráfico de Pareto (Figura 4.18), pode-se visualizar, mais nitidamente, a influência dos efeitos de cada variável estudada. O efeito linear da temperatura do evaporador indica uma influência direta sobre a variável de resposta, sendo o efeito predominante. Já a vazão de alimentação também apresenta um efeito acentuado sobre a variável de resposta, porém, a influência é invertida. Ou seja, um aumento na vazão de alimentação representará uma diminuição na relação destilado /resíduo. O efeito linear da temperatura do condensador apresenta efeito invertido sobre a variável de resposta, mas sem ter uma influência muito alta no processo.

Para gerar o modelo estatístico, que representa o comportamento da variável resposta, foram calculados os coeficientes de regressão. Para tanto, ignorou-se o efeito quadrático da temperatura do condensador, o qual é o único efeito não significativo (Tabela 4.25).

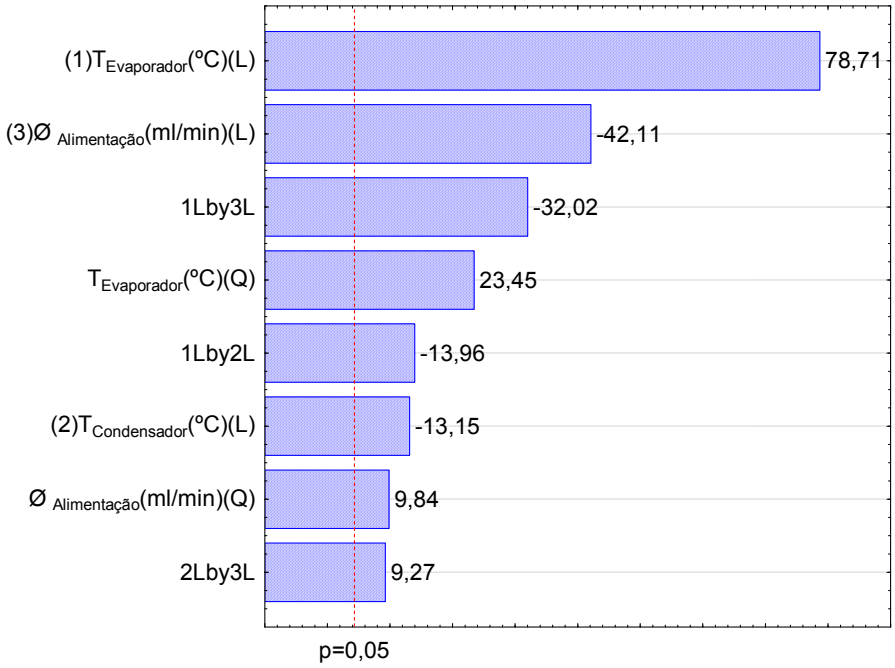



**Figura 4.18:** Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis sobre a relação D/R - DCCR.

**Tabela 4.25:** Coeficientes de regressão dos efeitos significativos sobre a relação D/R - DCCR.

| Fator | Coeficientes de Regressão | Erro Padrão | t(2) | p-valor | .-95% Limite de cnf | .+95% Limite de cnf |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Média | 0,858900 | 2,535085 | 0,3388 | 0,767021 | -10,0487 | 11,76649 |
| (1)$T_{Evaporador}$(°C)(L) | -0,231932 | 0,026250 | -8,8354 | 0,012569 | -0,3449 | -0,11899 |
| $T_{Evaporador}$(°C)(Q) | 0,001791 | 0,000076 | 23,4523 | 0,001813 | 0,0015 | 0,00212 |
| (2)$T_{Condensador}$(°C)(L) | 0,236625 | 0,023670 | 9,9967 | 0,009859 | 0,1348 | 0,33847 |
| (3)Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(L)) | 0,878667 | 0,056184 | 15,6390 | 0,004064 | 0,6369 | 1,12041 |
| Ø $_{Alimentação}$(mL/min)(Q) | 0,006763 | 0,000687 | 9,8416 | 0,010167 | 0,0038 | 0,00972 |
| (1)(L)x(2)(L) | -0,001983 | 0,000142 | -13,9598 | 0,005092 | -0,0026 | -0,00137 |
| (1)(L)x(3)(L) | -0,009100 | 0,000284 | -32,0254 | 0,000974 | -0,0103 | -0,00788 |
| (2)(L)x(3)(L) | 0,003950 | 0,000426 | 9,2674 | 0,011444 | 0,0021 | 0,00578 |

Foi obtido um modelo quadrático em função das três variáveis operacionais estudadas, como mostrado a seguir. O modelo foi obtido a partir dos coeficientes de regressão e a validação foi feita através da análise de variância (Tabela 4.26).

Modelo (Variáveis Reais):

$$Y = 0{,}8589 - 0{,}2319(T_{EVA}) + 0{,}2366(T_{CON}) + 0{,}8786(\phi_{ALIM}) + 0{,}0018(T_{EVA})^2 + 0{,}0068(\phi_{ALIM})^2 - 0{,}0020(T_{EVA})(T_{CON}) - 0{,}0091(T_{EVA})(\phi_{ALIM}) + 0{,}0039(T_{CON})(\phi_{ALIM})$$

Onde:

$T_{CON} = \text{Temperatura do Condensador}(°\text{C})$

$\emptyset_{\text{ALIM}} = \text{Vazão Volumetrica de alimentação } (\text{mL}/\text{min})$

$T_{EVA} = \text{Temperatura do Evaporador } (°\text{C})$

A Tabela de análise de variância (ANOVA) do planejamento estatístico indica que a variação explicada pelo modelo ($R^2$) corresponde a 96,57%, logo, o modelo se ajusta bem às respostas encontradas experimentalmente. A porcentagem máxima de variação explicada foi de 99,98%, confirmando que o modelo é adequado para predizer a relação D/R (*Split Ratio*), em qualquer condição operacional das variáveis usadas no processo de destilação molecular, aplicado à purificação do biolubrificante estudado.

**Tabela 4.26:** Tabela ANOVA completa para validação do modelo estatístico (D/R) - DCCR

| ***Fonte de variação*** | ***Soma Quadrática*** | ***N° de g.l*** | ***Média Quadrática*** |
|---|---|---|---|
| *Regressão* | *36,402* | *8* | *4,550* |
| *Resíduos* | *1,292* | *8* | *0,161* |
| *Falta de Ajuste* | *1,284* | *6* | *0,214* |
| *Erro puro* | *0,007* | *2* | *0,004* |
| *Total* | *37,694* | *16* | |
| *% de variação explicada: 96,573* | | | |
| *% máxima de variação explicável: 99,981* | | | |

O modelo estará bem ajustado se a relação $MQ_R$ / $MQ_r$ (Média Quadrática da regressão / Média Quadrática dos resíduos) for no mínimo 5 vezes maior que $F_{p-1,n-p,}$. Para este caso, temos :

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{36,402}{1,292} = 28,183 \gg > \left[F_{p\text{-}1,n\text{-}p} = F_{8,8} = 3,4381\right] \quad \text{Equação (13)}$$

Como é observado na Equação 13, em nível de confiança de 95%, o valor de $F_{8,8}$ (Tabela de pontos de porcentagem da distribuição F) é 3,4381. Verifica-se, então, que o valor do $F_{calculado}$ , correspondente a 28,183, cumpre a regra, cujo valor é 8,2 vezes maior que o $F_{Tabelado.}$ Isto confirma que o modelo de 2ª ordem obtido é estatisticamente significativo e preditivo para determinar a relação destilado/resíduo, no processo de destilação molecular aplicado à purificação do biolubrificante estudado. Foram geradas as superfícies de resposta baseadas no modelo estatístico obtido, visando definir as condições de temperatura do evaporador e condensador e a vazão de alimentação que possibilitasse obter a maior relação Destilado – Resíduo (D/R) no processo.

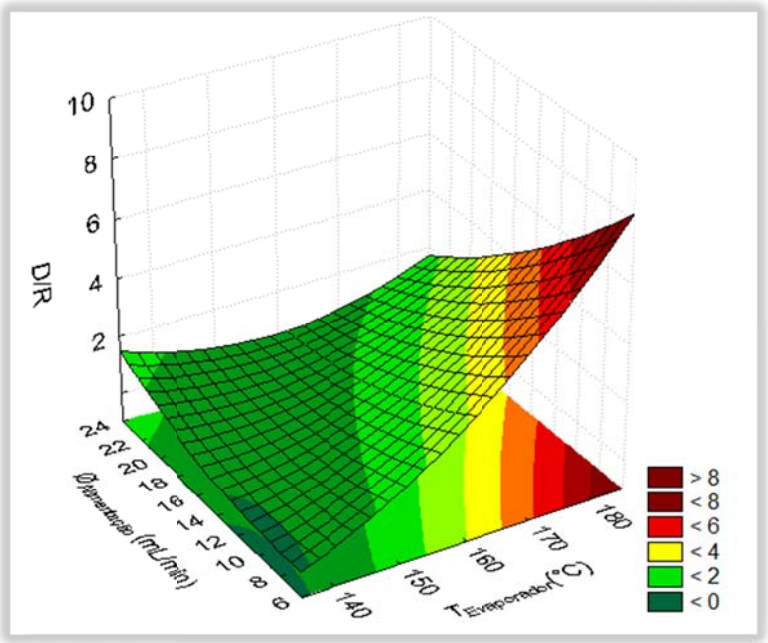



**Figura 4.19:** Superfície de resposta da relação D/R em função da vazão de alimentação e da temperatura do evaporador – DCCR.

Na Figura 4.19, observa-se que a maior relação D/R é alcançada usando temperatura do evaporador acima de 180°C e vazão de alimentação mínima. Pode-se observar que a vazão de alimentação tem influência relevante na variável

de resposta, quando há interação com temperaturas mais altas do evaporador. Isto demonstra que um aumento no fluxo de alimentação corresponderia à diminuição na relação D/R do processo.

Foi observado que a variação na temperatura do condensador tem influência invertida na relação D/R, pois o comportamento da superfície de resposta é afetado por mudanças nesta variável. Operando-se em temperaturas mais baixas do condensador, é alcançada a maior eficiência do processo, juntamente com a temperatura do evaporador acima de 180°C, como se observa na Figura 4.20 a seguir.

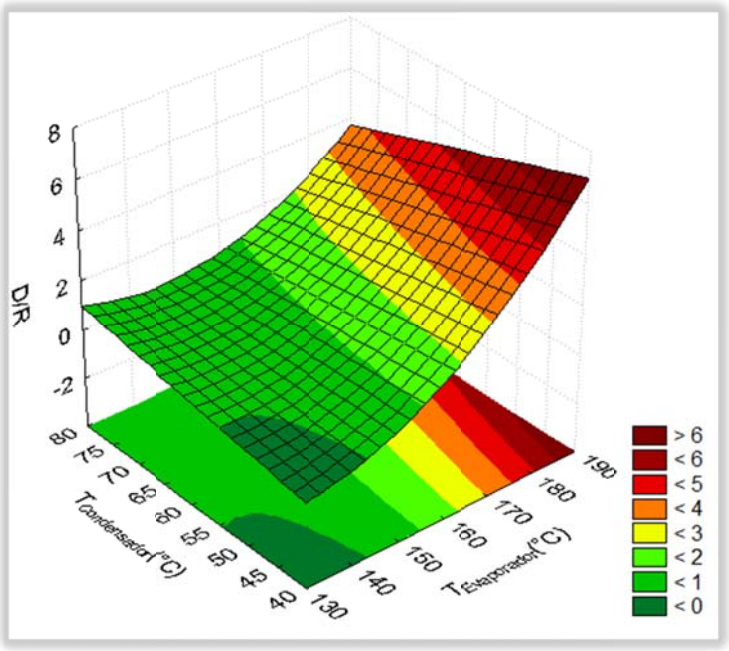



**Figura 4.20:** Superfície de resposta da relação D/R em função da temperatura do condensador e do evaporador – DCCR.

Na Figura 4.21, observa-se que na interação da temperatura do condensador com a vazão de alimentação, a relação D/R atinge os níveis mais altos, quando a operação de destilação molecular é feita com vazão de alimentação e temperatura de condensador no limite inferior das faixas estudadas. Também é identificado, nesta análise de superfície de resposta, que a vazão de alimentação tem efeito predominante sobre a relação D/R, embora a temperatura

do condensador tenha um forte efeito quando a operação se faz em fluxos de alimentação mínimos.

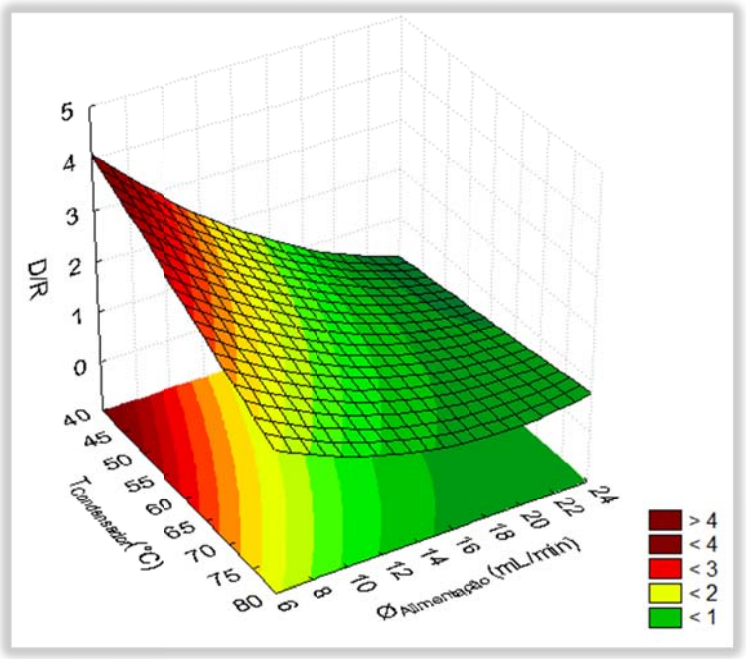



**Figura 4.21:** Superfície de resposta da relação D/R em função da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação – DCCR.

#### 4.2.3.3. *Análise dos valores desejados das respostas usando os perfis estatísticos das variáveis operacionais do processo.*

O Statistica 7 usa as funções *Desirability* para fazer otimização simultânea de várias variáveis de resposta para um determinado processo. A abordagem geral consiste em converter primeiro cada resposta $y_i$ em uma função individual *Deserability* $d_i$ que varia em uma faixa de $0 \leq d_i \leq 1$. Se a resposta for aquela que se quer, $d_i = 1$ e se a resposta estiver fora da região aceitável $d_i = 0$. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a *Deserability* global que tem a forma da equação 14 mostrada a seguir (Calado e Montgomery, 2003).

$$D = (d_1.d_2.d_3 \ldots d_m)^{1/\mathrm{m}} \qquad \text{Equação (14)}$$

Nesta análise, foi possível confrontar a influência das três variáveis operacionais avaliadas no planejamento estatístico sobre as duas variáveis respostas analisadas individualmente. Nas análises estatísticas de valores desejados, foram ajustadas as respostas desejadas como 100 % dos valores máximos porcentagem de rendimento de éster na corrente de destilado, e 100% dos valores máximos da relação de *Split Ratio* do processo D/R não havendo interesse em valores intermédios ou mínimos destas respostas.

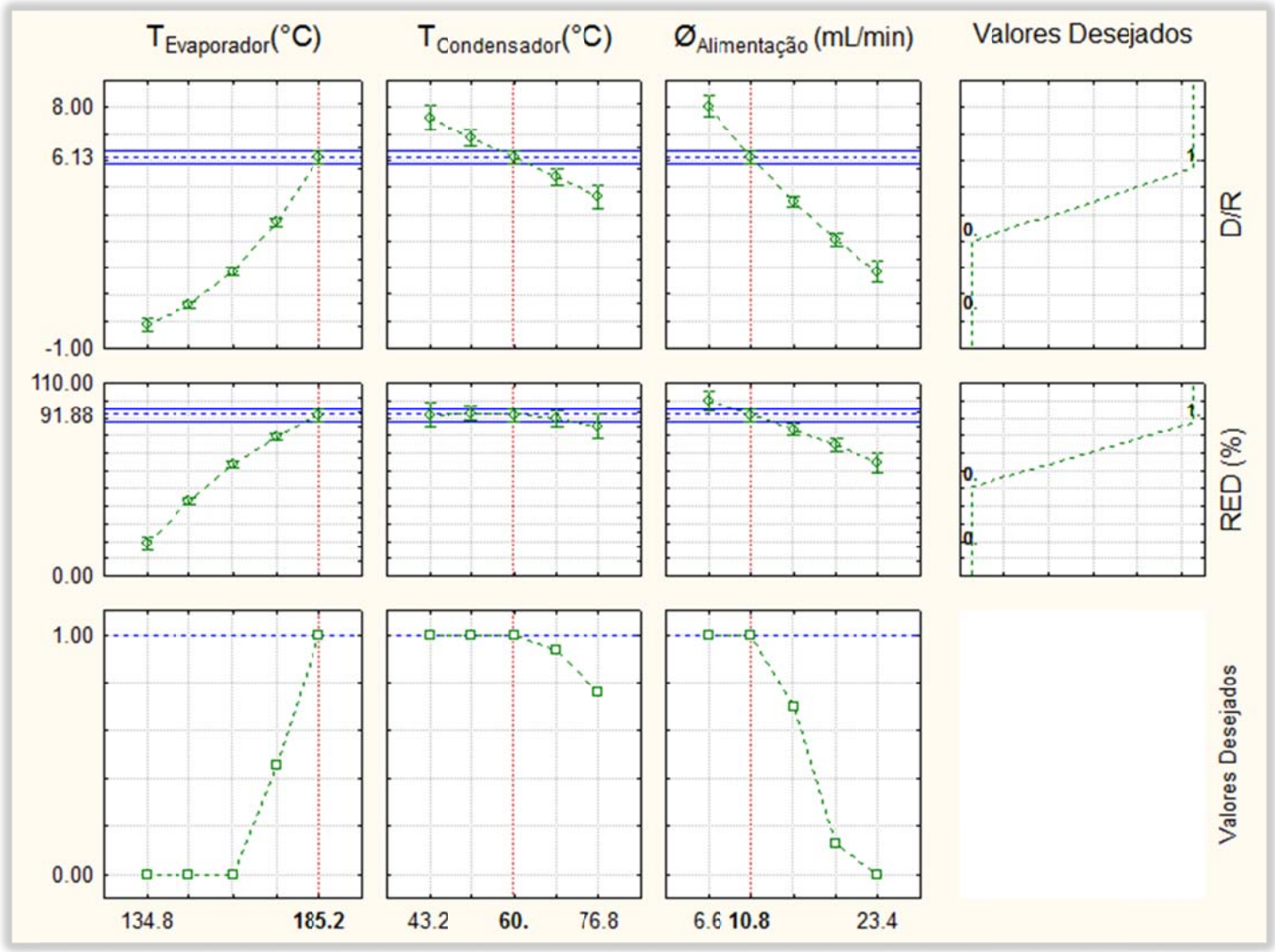



**Figura 4.22:** Perfis das variáveis operacionais em função dos valores desejados das variáveis respostas

Na Figura 4.22, são confrontados os valores desejados das variáveis resposta individualmente e são mostrados os valores ótimos das variáveis operacionais baseados nos valores máximos alcançados no *Desirability* global. Foi observado que valores próximos a 92% de porcentagem de éster no destilado e máxima relação D/R, podem ser atingidos usando temperatura de evaporador de 185,2°C, temperatura do condensador correspondente a 60°C, e vazão de alimentação de 10,8 mL/min.

Embora a pureza de éster na corrente de destilado observada nas análises de cromatografia (Tabela 4.18) tenha sido baixa nos ensaios do planejamento que reportaram a maior porcentagem de rendimento de éster no destilado, convém ressaltar que as amostras analisadas correspondem à mistura destilada que ainda tinha um conteúdo considerável de glicerina, a qual se separou espontaneamente da fração de éster por decantação. Após 4 horas de decantação num funil de separação foi coletada amostra da fase menos densa (éster) para análise cromatográfica e foi obtido um produto com conteúdo de éster acima de 96% em todos as amostras de destilado coletadas, ao exemplo, a corrente coletada no destilado do ensaio 5, o qual foi desenvolvido em regiões de operação ótimas onde foi obtido um produto com pureza de 96,83%. A proporção de áreas normalizadas dos componentes neste ensaio é mostrada a seguir na Tabela 4.27.

**Tabela 4.27:** Composição do destilado após decantação da glicerina – Ensaio 5 do DCCR.

| Componente | Área normalizada (%) |
|---|---|
| **Acilgliceróis** | 0,94 % |
| **Éster** | 96,83 % |
| **Glicerol** | 2,23 % |

Os resultados obtidos na análise de otimização simultânea *Desirability,* demonstram ser satisfatórios no processo de purificação via destilação molecular de filme descendente, do biolubrificante de óleo de mamona estudado, visto que trabalhando sob estas condições das variáveis operacionais é possível obter uma alta porcentagem de rendimento de éster no destilado, e um produto com boa

pureza. Fato este pretendido na busca de produtos de alto desempenho e com propriedades de aplicabilidade como lubrificantes especiais.

### *4.3. Desenvolvimento da planta piloto de destilação molecular de filme descendente instalada na LUBNOR/PETROBRAS.*

No desenvolvimento deste trabalho foi feito o acompanhamento do projeto, construção e implantação da unidade piloto de destilação molecular de filme descendente para purificação de biolubrificantes, instalada atualmente na LUBNOR/PETROBRAS em Fortaleza-Ceará. Trata-se de um equipamento robusto, eficiente e com grau de automação adequado que inclui uma unidade de evaporação a vácuo que permite realizar o pré-processamento para recuperação dos componentes mais voláteis da mistura a ser submetida ao estágio de destilação molecular para purificação do biolubrificante.

O equipamento consta basicamente de uma estrutura física de 2,2 m de largura, 1 m de profundidade e 1,8 m de altura, que acomoda o evaporador e o destilador molecular junto à unidade de utilidades (Figura 4.23). As unidades de destilação construídas estão conformadas por evaporadores, condensadores, sistemas de coleta, um sistema de dosagem e sistemas de vácuo. A estrutura da planta piloto geral contém alguns itens integrantes de apoio, como tubulações, válvulas, sistemas de aquecimento e medição.

O conteúdo desta tese contribui no desenvolvimento de metodologias de destilação molecular, visando encontrar boas condições de operação estabelecendo procedimentos que atendam a maior recuperação de componentes voláteis, coprodutos e alta pureza do biolubrificante dando respaldo em estudos e testes preliminares para adequar o processo de separação/recuperação na planta piloto de destilação molecular.

**Figura 4.23:** Fotografia da unidade piloto de purificação de biolubrificantes: Destilador molecular, unidade de evaporação ao vácuo e utilidades.

Como foi mostrado no capítulo 2, revisão de literatura, existem diversas rotas de produção de biolubrificantes e cada rota gera um sistema particular de componentes na mistura reacional produzida. Neste trabalho foram desenvolvidas duas metodologias de separação que se adaptam às características do sistema particular de componentes provenientes da reação de transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico. A recuperação do álcool e da glicerina em bons rendimentos e pureza foi realizada em estágios separados primeiro de destilação a vácuo e depois de destilação molecular. Devido à grande diferença entre os pontos de ebulição e as pressões de vapor dos componentes da mistura livre de álcool e glicerina foi possível obter um éster biolubrificante de alta pureza usando um terceiro estagio de destilação molecular ou um estagio único de destilação molecular sobre a mistura livre de álcool com posterior separação da glicerina por decantação devido à diferença de densidade e insolubilidade desses componentes.

No entanto as diferentes rotas de produção de biolubrificantes apresentam diversos sistemas de componentes após a reação, ao exemplo da rota via poliol, onde o sistema de componentes está conformado principalmente por ésteres, catalisador, álcool (metanol ou etanol) e o triéster de neopoliol (biolubrificante). Este sistema de componentes particular precisa do desenvolvimento de metodologias específicas de separação/recuperação baseado nas propriedades físicas dos compostos envolvidos. Assim poderiam ser aplicadas alternativas de separação simultânea do poliálcool (Trimetilolpropano), da glicerina e dos ésteres simples (Biodiesel) em um estágio único de destilação molecular para posterior recuperação do biolubrificante da mistura de componentes de maior ponto de ebulição como os ácidos graxos e os acilgliceróis presentes num processo similar ao desenvolvido neste trabalho.

No desenvolvimento da planta piloto foram levantadas discussões sobre as possibilidades que o equipamento deveria oferecer, visto que cada sistema de matérias primas e produtos têm propriedades únicas, por isso se faz necessário o conhecimento e caracterização dos componentes visando criar metodologias que permitam atender o maior número de produtos pertencentes à rota de produção desenvolvida pela LUBNOR/PETROBRAS, inclusive avaliando a importância de pré-processamento do material.

### *4.4. Conclusões do Capítulo*

Duas metodologias de purificação do éster biolubrificante foram desenvolvidas usando estágios consecutivos para separar e recuperar os componentes principais da mistura proveniente da reação de transesterificação de óleo de mamona e álcool isoamílico. O primeiro estágio de destilação a vácuo comum nas duas metodologias permite recuperar 93,4% do álcool na corrente de destilado ajustando 90ºC na temperatura do evaporador, 20ºC no condensador, vazão de alimentação de 10 mL/min e pressão de 5 mbar no sistema de vácuo.

Uma porcentagem de 94,86 da glicerina produzida na reação pode ser isolada em um segundo estágio de destilação molecular consecutivo ao estágio de separação de álcool, utilizando temperatura de evaporador de 110ºC, temperatura no condensador de 50ºC, vazão de alimentação de 10 mL/min e vácuo de 0,05mbar no sistema. Neste procedimento, um terceiro estágio de destilação molecular é implementado para isolar o éster com pureza de 97,74% na corrente de destilado usando 160ºC no evaporador, 50ºC no condensador, vazão de alimentação de 10 mL/min e máximo vácuo no sistema (μbar). Embora com esta metodologia tenha sido possível obter uma alta concentração do produto na corrente do destilado, estas condições não são aceitas como as melhores, já que somente é alcançada uma porcentagem de rendimento de 62,77% de éster no destilado para este caso.

O ajuste das condições e a otimização por meio de análises estatísticas foram feitos sobre uma segunda metodologia para isolar o éster e a glicerina juntos em um único estágio de destilação molecular. A temperatura usada no evaporador e a vazão de alimentação têm a maior influência sobre o rendimento de éster isolado na corrente de destilado, embora a vazão de alimentação tenha influência inversa sobre esta variável resposta, sendo que um aumento no fluxo corresponderia sempre à diminuição da porcentagem de éster destilado nas mesmas condições de temperatura de evaporador e condensador. A otimização simultânea das variáveis respostas analisadas para o processo reportaram que valores próximos a 92% de recuperação do éster com pureza no produto final acima de 96% e máxima relação D/R no processo, podem ser atingidos usando temperatura de evaporador de 185,2°C, temperatura do condensador correspondente a 60°C, vazão de alimentação de 10,8 mL/min e máximo vácuo de 0,001 mbar no sistema.

Foi obtido bom rendimento de éster na corrente de destilado e um produto de alta pureza usando um estágio único de destilação molecular para separar éster e glicerina juntos o que representa uma diminuição nos custos energéticos e o tempo de operação de destilação molecular no processo.

# CAPITULO V

## 5. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR APLICADO À PURIFICAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES.

Este capítulo apresenta a simulação do processo da destilação molecular de uma mistura binária de pseudocomponentes associados à purificação de biolubrificantes, desenvolvida com base em uma modelagem simplificada dos fenômenos que influenciam o processo.

Inicialmente, foi simulada a unidade de destilação molecular dentro do módulo personalizado *Aspen Custom Modeler®*. Para representar da melhor maneira possível a operação foram usados os modelos matemáticos que descrevem o processo de transferência na película líquida de evaporação assim como a transferência de massa e energia na fase vapor do sistema. As equações utilizadas para esta modelagem matemática são as equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, e para a velocidade de evaporação foi usada a equação de Langmuir, baseada na teoria cinética dos gases.

### *5.1. Modelagem matemática da Destilação Molecular de Filme Descendente*

Os modelos matemáticos utilizados estão baseados em algumas considerações mostradas a seguir (Batistella, 1999; Martinello, 2003):

- Condição de estado estacionário durante toda a operação
- Temperatura de condensação suficientemente baixa para evitar a evaporação desde a superfície de condensação
- Sistema de coordenadas retangulares para descrever as variáveis sobre o filme

- Número de colisões entre moléculas da fase vapor desprezíveis.
- A variação da espessura do filme e os gradientes de temperatura e composição radial são desprezíveis.
- A influência da temperatura de alimentação é desprezível.

### *5.1.1. Perfil de velocidade do filme líquido.*

O perfil foi desenvolvido como a distribuição de velocidade num filme líquido fluindo descendentemente na superfície do evaporador de um destilador molecular de filme descendente com um comportamento laminar e isotérmico. O movimento do filme é descrito usando o balanço de quantidade de movimento aplicado ao sistema retangular considerando fluxo laminar do fluido:

$$\mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} + \rho . g_y = 0 \qquad \text{Equação (15)}$$

$y$ : Coordenada vertical (m)

$z$ : Coordenada horizontal (m)

$\rho$ : Densidade ($m^3/s$).

μ : viscosidade (Kg/m.s)

$v_y$ : velocidade do fluido na vertical(m/s).

$g_y$ : Aceleração da gravidade ($m^2/s$).

Condições de contorno:

$z = 0 \qquad v_y \big|_{z=0} = 0$

$z = h \qquad \left. \frac{\partial v_y}{\partial z} \right|_{z=h} = 0$

$h$ : Espessura do filme liquido (m)

### *5.1.2. Perfil de concentração na camada liquida.*

A concentração na camada liquida pode ser expressa pela equação de continuidade para o componente A numa mistura binária (A+B), a qual é valida para difusão axial com fluxos radial e azimutal desprezíveis.

$$v_y \frac{\partial x_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \qquad \text{Equação (16)}$$

$D_{AB}$ : Coeficiente de difusividade ($m^2/s$)
$X_i$ : Fração molar

Esta equação representa o balanço de massa para uma mistura binaria, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica $D_{AB}$ e fornece os perfis de concentração no filme liquido assim como a concentração final no resíduo. As condições iniciais e de contorno são mostradas a seguir.

$$y = 0 \qquad x_A\big|_{y=0} = x_A{}^f \qquad \forall z$$

$$z = 0 \qquad \frac{\partial x_A}{\partial z}\big|_{z=0} = 0 \qquad \forall y$$

Para a condição de contorno em $z = h$, é usada a primeira lei de Fick da difusão:

$$N_A\big|_{z=h} = x_A{}^s (N_A\big|_{z=h} + N_B\big|_{z=h}) - D_{AB} c \frac{\partial x_A}{\partial n}\bigg|_s \qquad \text{Equação (17)}$$

$N_i$ : Densidade de fluxo molar ($Kmol/m^2.s$)
$c$ : Densidade Molar ($Kmol/m^3$)

A densidade de fluxo molar ($N_i$) para os componentes é expressa em função da taxa de evaporação assim:

$$N_A\big|_{z=h} = x_A{}^s k_A \qquad \text{Equação (18)}$$

$$N_B\big|_{z=h} = (1 - x_A{}^s) k_B \qquad \text{Equação (19)}$$

Sendo $X_A^S$ a fração molar do componente A (Componente mais volátil) na superfície de evaporação e $K_i$ a taxa de evaporação do componente.

### *5.1.3. Taxa de evaporação da superfície liquida sob vácuo*

A taxa efetiva de evaporação superficial ($K_i$ ) para cada componente é estimada com a equação de Langmuir, baseada na teoria cinética dos gases sem levar a conta as propriedades anisotrópicas do vapor.

$$k_i = \frac{Pv_i(T^s)}{\sqrt{2\pi RM_i T^s}} \qquad \text{Equação (20)}$$

$k_i$ : Taxa de evaporação (Kmol/m$^2$.s)
$Pv_i$ : Pressão de vapor do componente (KPa)
$T^s$ : temperatura na superfície de evaporação (K)
$M_i$ : Massa molar do componente i (kg/kmol)
$R$ : Constante universal dos gases ideais (KJ/K.mol)

A equação da taxa de evaporação e utilizada no calculo da espessura do filme liquido e nas condições de contorno dos balanços de massa e energia. No balanço de massa, a taxa de evaporação provoca um gradiente de concentração de todos os componentes na superfície de evaporação do liquido, em quanto que no balanço de energia a taxa de evaporação provoca um gradiente de temperatura na superfície de evaporação. Com o balanço global de massa, obtém se a equação para a variação de fluxo molar total, assim:

$$dI/dy = -2\pi R_1\left(X_A^S .k_A + \left(1-X_A^S\right).k_B\right) \qquad \text{Equação (21)}$$

$I$ : fluxo molar total (Kmol/h)

$R_1$ : Radio do evaporador (m)

Com a seguinte condição de contorno.

$y = 0 \qquad I = I^f$

O valor da espessura do filme liquido (*h)* é vinculado com o fluxo molar *I* através da seguinte equação.

$$I = \frac{2}{3}\pi \frac{\rho g R_1}{\upsilon} h^3 \qquad \text{Equação (22)}$$

$h$ : Espessura do filme liquida (m)

$\upsilon$ : viscosidade cinemática ($m^2/s$)

### *5.1.4. Perfil de temperatura na camada liquida*

A evaporação ocorre na superfície livre do liquido e o calor requerido é suprido pelas camadas interiores do liquido por condução e convecção. Isto produz um gradiente vertical e horizontal de temperatura no filme liquido. O gradiente vertical de temperatura provoca alteração na taxa de evaporação.

A variação de temperatura no liquido obedece à equação de Fourier-Kirchoff, A qual tem a seguinte forma em coordenadas retangulares para fluxo de calor estacionário em um sistema multicomponente.

$$\rho c_v v_y \frac{\partial T}{\partial y} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad \text{Equação (23)}$$

$C_v$ : Capacidade Calorifica (KJ/Kmol.K)

$k$ : Condutividade térmica (KJ/Kmol.K)

As condições iniciais e de contorno são descritas a seguir:

$y = 0 \qquad T = T^f \qquad \forall z$

$z = 0 \qquad T = T^w \qquad \forall y$

$T^f$ : Temperatura de alimentação (K)

$T^w$ : Temperatura na parede do evaporador (K)

Para a condição de contorno em $z = h$, tem se:

$$-k\left.\frac{\partial T}{\partial n}\right|_s = \Delta \hat{H}_{vA}\, x_A{}^s k_A + \Delta \hat{H}_{vB}(1 - x_A{}^s)k_B \qquad \text{Equação (24)}$$

$\Delta H_{vi}$ : Entalpia de vaporização (KJ/Kmol)

## *5.2. Programação e Simulação da Unidade de Destilação Molecular (DEST-BIOLUB) na linguagem ACM*

O código de programação do processo de destilação molecular na linguagem *ACM* (Anexo 2) foi desenvolvido conforme o esquema geral mostrado no item 2.7.2.3 da revisão da literatura. O esquema geral do código contém os itens básicos da estrutura de programação do módulo como se descreve a seguir:

Declaração da extensão dos domínios e os espaçamentos preferidos:

```
ny as integerparameter;  (Espaçamento do domínio vertical)
nz as integerparameter;  (Espaçamento do domínio horizontal)
L  as lengthparameter;   (Comprimento do domínio vertical: Comprimento do Evaporador)
h  as lengthparameter;   (Comprimento do domínio horizontal: Espessura do Filme Liquido)
```

Esta primeira parte do código serve para definir as longitudes do domínio vertical e horizontal que correspondem ao comprimento do evaporador e a espessura do filme líquido que está sendo evaporado. A espessura do filme h está relacionada com a variação do fluxo molar e a viscosidade da mistura fazendo com que a extensão do domínio horizontal seja variável, no entanto não foi possível associar esta variação na linguagem de declaração de domínios.

O segundo passo é declarar os domínios conforme a estrutura padrão requerida pelo módulo, indicando a maior ordem de derivação da variável nas equações, o comprimento do domínio, o espaçamento preferido e o método utilizado para discretizar as equações diferenciais parciais usadas.

*Domínio Vertical:*

*X as LengthDomain (highestorderderivative:1, length:L, spacingpreference:L/nx, discretizationmethod:"CFD2"); // Coordenada "Y" na Modelagem//*

*Domínio Horizontal:*

*Y as LengthDomain (highestorderderivative:2, length:h, spacingpreference:h/ny, discretizationmethod:"CFD2"); // Coordenada "Z" na Modelagem//*

Este modelo utiliza o método implícito de diferenças finitas de segunda ordem com ponto central (*CFD2*) para a resolução do sistema de equações diferenciais, com um passo de integração ajustado automaticamente pelo *software (ACM)*. Esta segunda parte serve para definir as características da malha de calculo e o método matemático utilizado na resolução do sistema de equações em cada domínio.

Depois são declaradas todas as variáveis utilizadas nos modelos que descrevem os fenômenos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento, mostrados anteriormente.

***TALIM*** *as Temperature (Fixed); //Temperatura de Alimentação//*

***XALIM*** *as Molefraction (Fixed); //Fração Molar de A no Alimento//*

***TEVAP*** *as Temperature (Fixed); //Temperatura do Evaporador//*

***MWs(componentlist)*** *as Molweight;; //Massa Molar//*

***P*** *([0:X.EndNode]) as Pressure (Description:"Pressure", fixed, 0.000001); //vácuo do sistema//*

***T_Cond*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Cond_liq; //Condutividade Termica//*

***Cpl_in*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Cp_mol ; //Capacidade Calorifica Molar//*

***D_Bin_Liq*** *(Componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as diffusivity; //Coeficiente de Difusividade Binário//*

***DAB_M*** *(Componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as diffusivity; //Coeficiente de Difusividade Binario//*

***comp_P_Vap*** *(componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Pressure; //Pressão de Vapor//*

***PV_AB*** *(componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode] as Pressure; //Pressão de Vapor//*

***rho*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Dens_mol_Liq; //Densidade Molar//*

***viscL*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Visc_liq; //Viscosidade do Liquido//*

***ViscU*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Visc_liq; //Viscosidade do Liquido//*

***rhoml*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Dens_mass; //Densidade Massica//*

***R*** *as realvariable (Fixed); //Constante Universal dos Gases//*

***G*** *as realvariable (Fixed); //Gravedade//*

***R1*** *as realvariable (Fixed); //Radio do Evaporador//*

***Pi*** *as realparameter ; //Numero adimensional "π"//*

***NA*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (free); //Densidade de Fluxo Molar de A//*

***NB*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Densidade de Fluxo Molar de B//*

***KA*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Taxa de Evaporação de A//*

***KB*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Taxa de Evaporação de B//*

***DHVA*** *as realvariable (Fixed); //Calor Latente de Vaporização do Componente A//*

***DHVB*** *as realvariable (Fixed); //Calor Latente de Vaporização do Componente B//*

Esta seção do código define todas as variáveis e as associa com um tipo de variável *"Variable Type"* com unidades e faixas de variação toleradas pelo *software (ACM)* em forma predeterminada.

As variáveis e propriedades definidas estão associadas a uma lista de componentes *"Component List"* definida previamente no módulo *Aspen Properties*. A seguir são chamados os procedimentos internos do módulo para o cálculo das propriedades em todos os pontos da malha de cálculo. As propriedades foram tomadas como variáveis em função da temperatura, pressão e fração molar.

```
//Procedimentos Internos para o Cálculo das Propriedades//

 call (Mws) = pMolWeights();
  for iX in [0:X.EndNode] do
    for iY in [0:Y.EndNode] do
      Sigma(z(componentlist,iX,iY)) = 1;
      call (D_Bin_Liq(Componentlist,iX,iY)) = pDiffus_Liq(T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
      DAB_M(Componentlist,iX,iY)=D_Bin_Liq(Componentlist,iX,iY)*0.0001;
      call (comp_P_Vap(componentlist,iX,iY)) = pVap_Pressures (T(iX,iY));
      PV_AB(componentlist,iX,iY)=comp_P_Vap(componentlist,iX,iY)*100000;
      call (rho(iX,iY)) = pDens_Mol_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
      call (T_Cond(iX,iY)) = pCond_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(Componentlist,iX,iY));
      call (Cpl_in(iX,iY)) = pCp_Mol_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
      call (rhoml(iX,iY)) = pDens_Mass_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
      call (ViscL(iX,iY)) = pVisc_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
      ViscU(iX,iY)=ViscL(iX,iY)*0.001;
    endfor
  endfor
```

Esta seção do código é muito importante já que faz o chamado dos procedimentos de cálculo das propriedades usados no sistema de equações diferenciais. Os procedimentos *"Procedure"* realizam o cálculo da propriedade em função da temperatura e pressão do sistema e da fração molar do componente, salientando que o sistema de equações usará o valor da propriedade determinado em cada nó da malha de cálculo.

As equações que descrevem os fenômenos de transferência de massa, quantidade de movimento e energia, além do fluxo molar dos componentes e a taxa de evaporação na superfície, foram inseridas no código.

Como será mostrado no código as variáveis e propriedades estão associadas à lista de componentes "*Component List*" que contém os componentes da mistura binária, neste caso: propilenoglicol *"PROPILEN"* e glicerina "GLICERIN". Este método associa o sistema de equações com os componentes reais e o pacote termodinâmico que melhor descreve o sistema de componentes o qual é definido pelo usuário.

```
//Equações diferenciais do Processo//

//Taxa de evaporação e Fluxo molar na superfície//
 for iX in [0:X.EndNode] do
        KA(iX,Y.EndNode)  =  PV_AB("PROPILEN",iX,Y.EndNode)/((2*Pi*R*(Mws("PROPILEN"))
        *T(iX,Y.EndNode))^0.5);
        KB(iX,Y.EndNode)  =  PV_AB("GLICERIN",iX,Y.EndNode)/((2*Pi*R*(Mws("GLICERIN"))
        *T(iX,Y.EndNode))^0.5);
        NA(iX,Y.EndNode) = z("PROPILEN",iX,Y.EndNode)*KA(iX,Y.EndNode);
        NB(iX,Y.EndNode) = (1-z("PROPILEN",iX,Y.EndNode))*KB(iX,Y.EndNode);
 Endfor

//Balanço de Massa//
 for iX in [0:X.EndNode] do
   for iY in Y.Interior do
      vx(iX,iY)*z("PROPILEN",iX,iY).ddx=DAB_M("PROPILEN",iX,iY)*z("PROPILEN",iX,iY).d2dy2;
   endfor
 endfor

//Balanço de Quantidade de Movimento//
 for iX in [0:X.EndNode] do
   for iY in Y.Interior do
      ViscU(iX,iY)*vx(iX,iY).d2dy2+rhoml(iX,iY)*G=0;
   endfor
 endfor
```

```
//Balanço de Energia//
 for iX in [0:X.EndNode] do
   for iY in Y.Interior do
       rhoml(iX,iY)*Cpl_in(iX,iY)*vx(iX,iY)*T(iX,iY).ddx=T_Cond(iX,iY)*T(iX,iY).d2dy2;
   endfor
 endfor

//Fluxo molar total//
 for iX in [1:X.EndNode] do
    I(iX).ddx = -2*Pi*R1*(NA(iX,Y.EndNode)+NB(iX,Y.EndNode));
 Endfor
```

Nesta parte são definidos os *Loops* de sequência de cálculo para cada sistema de equações diferenciais parciais associados aos fenômenos de transferência que ocorrem no interior do filme liquido, como é observado podem ser declarados *Loops* individuais mudando o intervalo de execução de cálculo.

Finalmente são inseridas as condições de contorno ao código definindo os parâmetros de entrada da unidade como: Temperatura na Parede do Evaporador (TEVAP), Temperatura de Alimentação (TALIM) e Fração Molar do componente mais volátil na alimentação (XALIM). Além disso são definidas as condições de contorno de temperatura e fluxo molar na superfície associada à lei de Fick da difusão.

```
//Condições Iniciais e de Contorno//

//Condições de Superfície//
 for iX in [0:X.EndNode] do
        NA(iX,Y.EndNode)=z("PROPILEN",iX,Y.EndNode)*(NA(iX,Y.EndNode)
        +NB(iX,Y.EndNode))-DAB_M("PROPILEN",iX,Y.EndNode)
        *rho(iX,Y.EndNode)*z("PROPILEN",iX,Y.EndNode).ddy;
 Endfor
```

```
for iX in [1:X.EndNode] do
        -T_Cond(iX,Y.EndNode)*T(iX,Y.EndNode).ddy=
        DHVA*NA(iX,Y.EndNode)+DHVB*NB(iX,Y.EndNode);
endfor

// Perfil de Velocidade//
vx([0:X.EndNode],0): Fixed, 0.0;
vx([0:X.EndNode],Y.EndNode).ddy = 0.0;

// Perfil de Concentração//
z("PROPILEN",0,0) = XALIM;
z("PROPILEN",[1:X.EndNode],0).ddy = 0.0;

//Perfil de Temperatura//
T (0,Y.EndNode) = TALIM;
T([0:X.EndNode],0) = TEVAP;

//Balanço Molar Global//
I(0): Fixed, 2.26e-07;
```

### *5.2.1. Validação da Unidade de Destilação Molecular (DEST-BIOLUB) Programada no Modulo ACM*

Inicialmente, foi analisada a influência de vários parâmetros operacionais sobre a taxa de evaporação e a eficiência da separação para uma mistura binária e equimolar Glicerina – Propilenoglicol, componentes com pontos de ebulição de 563,15 K e 461,35 K respectivamente. Este sistema foi usado como referência para validar a modelagem da destilação molecular em ACM, usando os dados experimentais reportados por Martinello (2003) que usou a destilação molecular de filme descendente para separar esta mistura binária experimentalmente e simulou o processo usando o *software* Matlab 5.3.

Para simular a separação via destilação molecular desta mistura, a glicerina e o propilenoglicol são incluídos como *"Component list"* para cálculo das propriedades físicas usadas na modelagem e definidas em correlações matemática da base de dados do simulador "Aspen®". O método UNIFAC foi escolhido como pacote termodinâmico para cálculo das propriedades.

O processo é alimentado com fluxo volumétrico de 1mL/min a 45ºC, a temperatura do evaporador é fixada em 50ºC. Os parâmetros geométricos do equipamento foram assumidos como: altura do evaporador de L=60 cm e raio do evaporador de $R_1$=0,05 m. A seguir, são mostrados os gráficos de perfis de concentração molar do propilenoglicol (componente mais volátil) no filme líquido e da temperatura do filme ao longo da operação (Figura 5.1 e Figura 5.2).

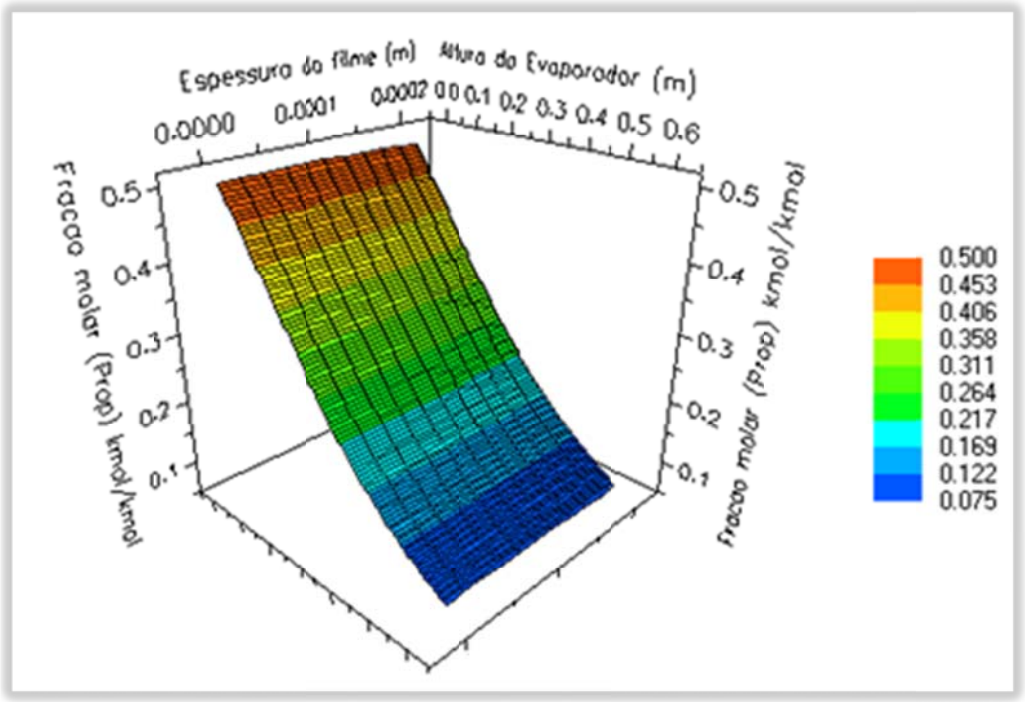



**Figura 5.1:** Perfil de composição molar de propilenoglicol no filme liquido

Pode-se observar na Figura 5.1, o perfil de composição do propilenoglicol na coordenada "X" altura do evaporador e na coordenada "Y" espessura do filme. Na entrada do evaporador, x=0, a composição é uniforme para o filme todo no valor

correspondente à alimentação de 0,5 mol/mol e, à medida que o filme descende em contato com a superfície quente do evaporador, é produzida a evaporação preferencial do propilenoglicol por ser o componente mais volátil mostrando diminuição gradual da sua composição até chegar ao valor final de 0,075 à saída do evaporador.

A Figura 5.2 corresponde ao perfil de temperatura nas coordenadas “X” e “Y”. Pode-se observar que a temperatura do filme aumenta na primeira parte do evaporador já que a temperatura de alimentação é inferior à temperatura da superfície quente do evaporador, produzindo-se, assim, uma primeira etapa de aquecimento do líquido até chegar a valores muito próximos à temperatura da parede.

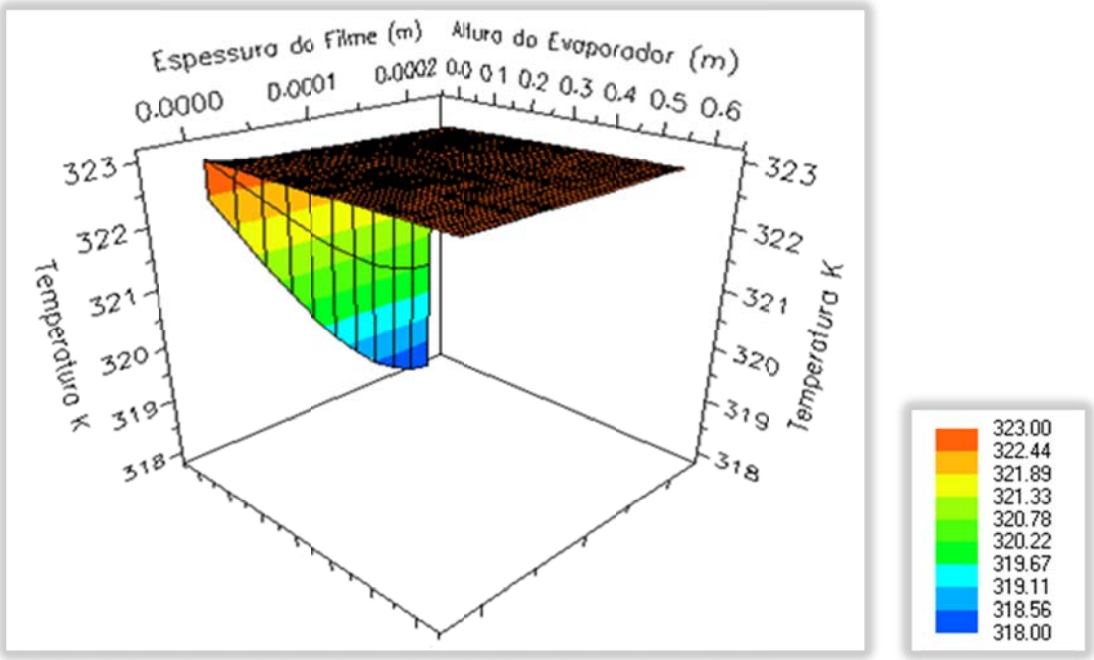



**Figura 5.2:** Perfil de temperatura no filme liquido – DM de Propilenoglicol

Os perfis obtidos de temperatura e composição de propilenoglicol no filme líquido foram compatíveis com os perfis encontrados computacionalmente por Martinello em 2003, No entanto a restrição do software para definir um domínio

horizontal variável para simular a diminuição da espessura do filme causada pela evaporação do componente mais volátil gera alguns desvios principalmente no fluxo de destilado por desconsiderar esta variação fazendo com que a taxa de evaporação tenda a ser constante pela ausência de gradiente na temperatura da superfície do filme. A Tabela 5.1 apresenta os desvios calculados em relação à fração mássica e ao corte (D/F) do processo em porcentagem de destilado.

Os desvios foram calculados com base nos dados experimentais reportados por Martinello nos casos específicos de temperatura de evaporador de 323,15 K e 333,15 K mostrados na Tabela 5.1. Com esta validação do software e da modelagem foi observado que é possível representar o comportamento da operação de destilação molecular no módulo ACM utilizando os procedimentos internos (*Procedure*) do ASPEN® para o cálculo das propriedades físicas dos componentes usados com base no pacote termodinâmico escolhido dentro da base de dados do mesmo software. No entanto o desvio dos dados aumenta devido à consideração de espessura do filme fixa, que não permite descrever da melhor maneira a variação da taxa de evaporação na superfície do filme líquido.

**Tabela 5.1**: Desvio das respostas calculadas na unidade simulada (DEST-BIOLUB).

| | Martinello (2003) (1) Ø=1mL/min T=333 K | | Martinello ( 2003) (2) Ø=3mL/min T=323 K | | Unidade Simulada (DEST-BIOLUB) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Comput. | Exp. | Comput. | Exp. | Comput.(1) | Comput.(2) |
| %m/m Destilado Propilenoglicol | 90,46 | 91,12 | 94,34 | 95,60 | 89,30 | 91,86 |
| Desvio | 0,7 % | | 1,32 % | | 2% | 3,87% |
| Relação D/F %m/m | 40,50 | 37,40 | 32,70 | 30,30 | 42,89 | 35,28 |
| Desvio | 8,28 % | | 7,92 % | | 14,7 % | 16,45% |

## *5.3. Simulação da destilação molecular para purificação do biolubrificante de óleo de mamona.*

Embora a unidade simulada apresente uma pequena restrição na representação dos fenômenos, esta foi utilizada para simular a separação da mistura dos componentes presentes na mistura reacional estudada neste trabalho visando obter uma referência dos padrões de separação e pureza do biolubrificante na faixa de temperatura estudada. As variáveis e as faixas consideradas para estudar a variação do rendimento do processo foram aquelas definidas como as mais significativas e viáveis no estudo experimental feito no destilador molecular UIC KDL 5 e analisados com o uso do software *Statistica*.

Como foi explicado no Capítulo 4, a mistura reacional que resulta da reação de transesterificação do óleo de mamona com o álcool isoamílico está constituída, principalmente, por isoamil ésteres de óleo de mamona e glicerina, que são os produtos finais da reação. Além disto, a mistura reacional inclui também mono e diacilgliceróis, resultantes das reações intermediárias, juntamente com triacilgliceróis e álcool isoamílico que não são consumidos na reação.

Para simular a purificação do éster biolubrificante via destilação molecular, foi necessário considerar o sistema de componentes como uma mistura binária que se encaixasse na modelagem usada na configuração da unidade simulada em ACM. Os triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis foram considerados como um *pseudocomponente* único definido com as propriedades básicas requeridas pelo *software* encontradas na literatura para a Monoricinoleína. O biolubrificante foi assumido como um único éster “isoamil ricinoleato”, sendo inserido também no simulador como um *pseudocomponente*. Assim, a mistura binária considerada no simulador foi constituída por isoamil ricinoleato e acilgliceróis.

As propriedades requeridas para inserir os *pseudocomponentes* no módulo *Aspen Properties* são mostradas na Tabela 5.2

**Tabela 5.2:** Propriedades usadas para definir os *pseudocomponentes* em *ASPEN PROPERTIES®*.

| Componente | ID no simulador | Massa molar (g/mol) | Fórmula molecular | Ponto de ebulição (ºC) (101 KPa) | Densidade ($Kg/m^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Isoamil Ricinoleato | AMYRICIN | 368,5936 | $C_{23}H_{44}O_3$ | 460 | 860 |
| Monoricinoleina | MONRICIN | 372,5393 | $C_{21}H_{40}O_5$ | 520,5 | 1020 |

Fonte: CHEMNET (2012)

Foram ajustados no simulador, os parâmetros geométricos correspondentes ao destilador molecular UIC – KDL 5, conforme as especificações técnicas do equipamento, assim:

Altura do Evaporador: 0,23 m

Raio do Evaporador: 0,05 m

Inicialmente, foram feitas simulações do processo dentro do módulo *Aspen Custom Modeler*, a fim de analisar os perfis de temperatura e composição do "AMYRICIN" (Isoamil Ricinoleato). A Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram os perfis de concentração e temperatura no filme liquido respectivamente usando temperatura de evaporador em 448 K e vazão volumétrica de alimentação de 15 mL/min.

A unidade de destilação molecular programada em ACM (DEST-BIOLUB) foi exportada como um arquivo (.dll) (*Dinamic Link Library*) ao módulo *Aspen Plus®*, visando disponibilizar esta unidade na base de dados de equipamentos de processo e possibilitar sua integração com outras unidades associadas ao processo geral de produção de biolubrificantes, a fim de fazer análises de sensibilidade variando as condições de temperatura de evaporador e vazão de alimentação principalmente.

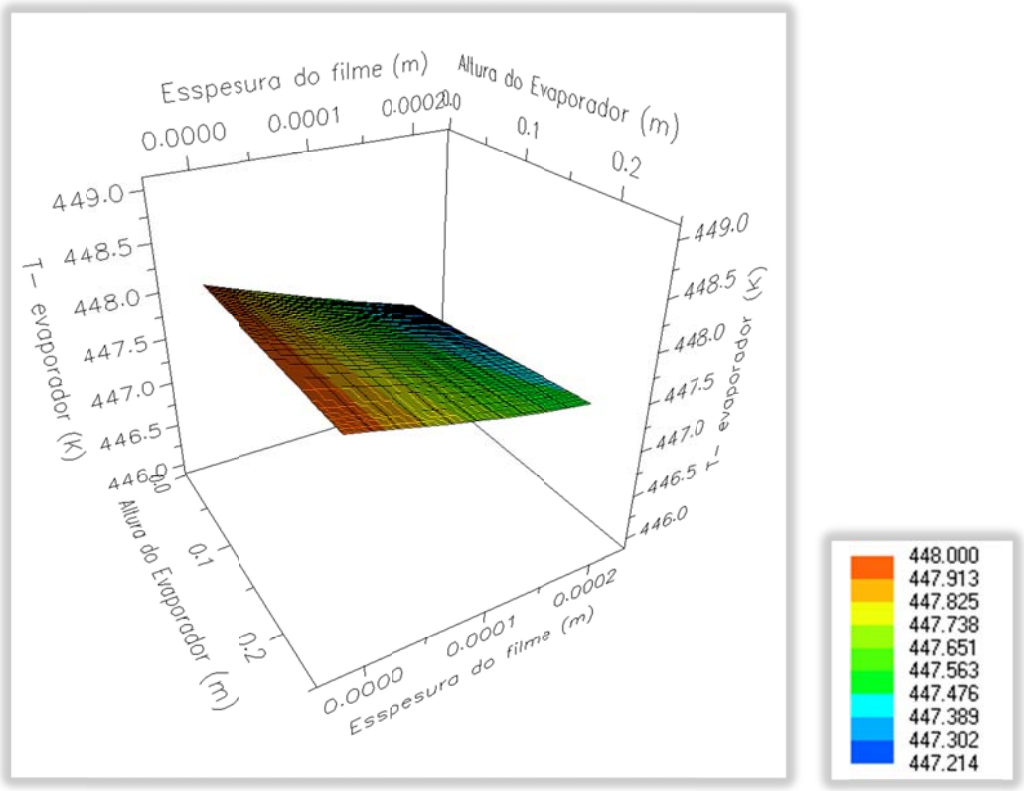



**Figura 5.3:** Perfil de temperatura no filme líquido - AMYRICIN.

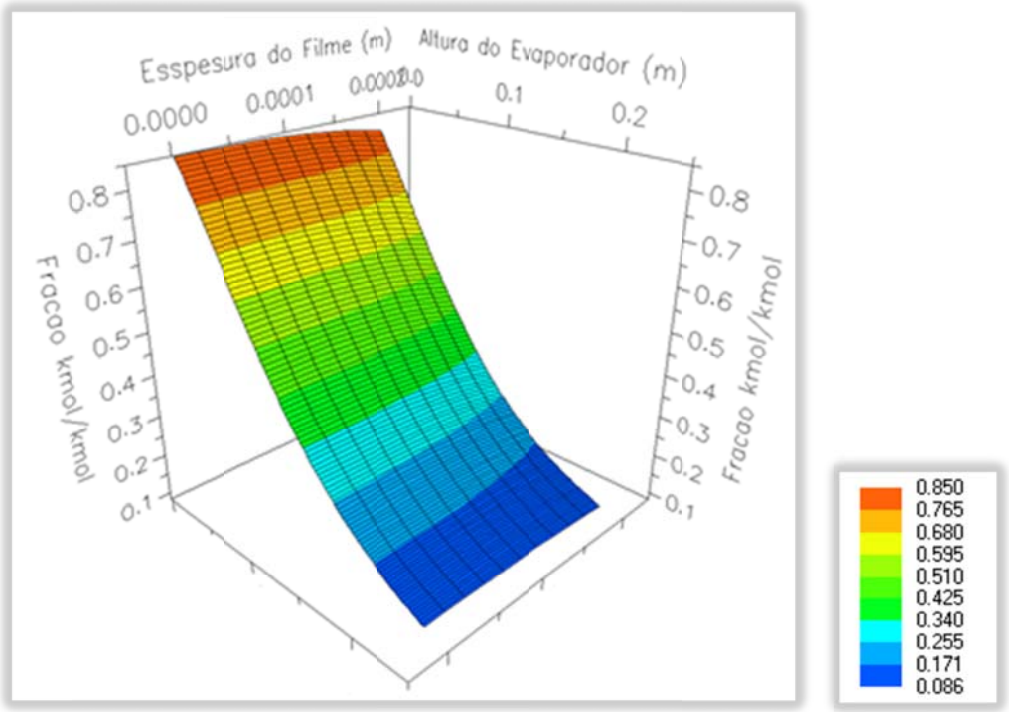



**Figura 5.4:** Perfil de composição molar de AMYRICIN

Para exportar a unidade simulada para o módulo *Aspen Plus*® se faz necessário criar portas de entrada e saída no código para receber os dados provenientes da corrente de entrada e entregar os resultados no formato compatível das correntes de saída a outra unidade. Este procedimento é feito adicionando se um comando de portas de entrada e saída como se mostra a seguir.

```
//Portas de Entrada e Saida//
Inlet as input molefractionport;
Outlet as output molefractionport;

//Submodelo de ajuste das Propriedades Fisico-Quimicas//
pvap as Props (T=Outlet.T, P=Outlet.P, Z=Outlet.z, h=Outlet.h, V=Outlet.V);
```

Também deve ser adicionado um submodelo padrão para o cálculo das propriedades básicas usadas a serem reportadas nas correntes do Aspen plus®. As linhas de código adicionadas fazem o chamado de uma rotina de cálculo pertencente às bases de dados de ACM (Anexo 3).

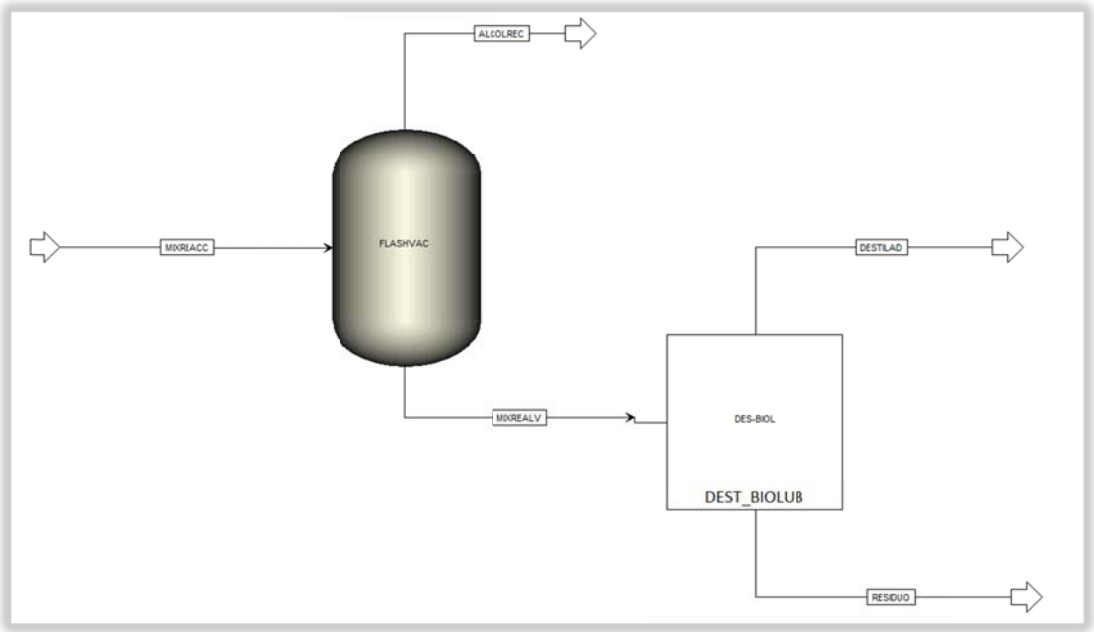



**Figura 5.5:** *Flowsheet* do processo de purificação do AMYRICIN usado em ASPEN PLUS®

O álcool isoamílico foi separado em um estágio anterior à destilação molecular usando um evaporador flash a vácuo como se observa na Figura 5.5. A mistura alimentada ao evaporador *flash* tem a composição característica da mistura produzida após a reação de transesterificação de óleo de mamona e o álcool isoamílico, juntando os acilgliceróis em um *pseudocomponente* único "MONRICIN" como é mostrado na Figura 5.6 a seguir.

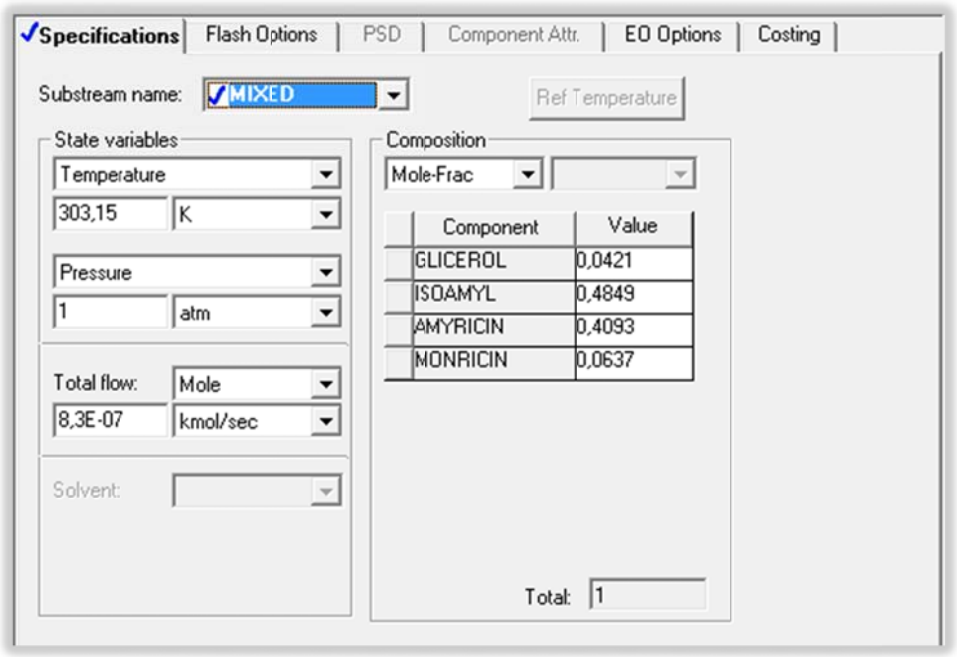



**Figura 5.6:** Composição da mistura alimentada ao evaporador flash ajustada na tela do *ASPEN PLUS V7.3*®

O evaporador flash opera a 363,15 K e pressão de 5 mbar. Nestas condições é recuperado 99,45 % do álcool presente na mistura na corrente de destilado e a corrente dos fundos resultante é rica em éster e contem uma quantidade considerável de acilgliceróis como se observa na composição molar da corrente do fundo do evaporador flash a vácuo apresentada na Figura 5.7. Esta corrente é alimentada à unidade de destilação molecular considerando unicamente a mistura binaria de "AMYRICIN" e "MONRICIN" com fração molar percentual de 86% e 14%, respectivamente.

| Heat and Material Balance Table | | |
|---|---|---|
| Stream ID | | MIXREALV |
| From | | FLASHVAC |
| To | | DES-BIOL |
| Phase | | LIQUID |
| Substream: MIXED | | |
| Mole Flow | kmol/sec | |
| GLICEROL | | 1,1114E-10 |
| IS0AMYL | | 2,19517E-9 |
| AMYRICIN | | 3,39718E-7 |
| M0NRICIN | | 5,28710E-8 |
| Mole Frac | | |
| GLICEROL | | 2,81447E-4 |
| IS0AMYL | | 5,55887E-3 |
| AMYRICIN | | ,8602735 |
| M0NRICIN | | ,1338862 |

**Figura 5.7:** Composição molar da mistura alimentada à unidade simulada de destilação molecular

A variação do rendimento do processo em relação ao fluxo de destilado e o fluxo alimentado (D/F) foi estudada usando análise de sensibilidade paramétrica da variação da temperatura do evaporador entre 408,15 e 458,15 K. Na Figura 5.8, é apresentada a variação da relação D/F em base molar para 03 diferentes fluxos molares na faixa de temperatura estudada. Foi observado que o rendimento de destilado no processo aumenta gradualmente com o aumento na temperatura. Também foi identificado que embora o fluxo de destilado aumente, a fração molar do componente de interesse AMYRICIN é diminuída pela maior evaporação do componente menos volátil como se observa na Figura 5.9.

A unidade de destilação molecular simulada reporta dados representativos da separação da mistura binária de pseudocomponentes AMYRICIN – MONRICIN. A diminuição na concentração de AMYRICIN no destilado com o aumento de temperatura indica comportamento coerente com o observado experimentalmente na corrente de destilado. No entanto, o fluxo destilado correspondeu a mais do 80% do fluxo alimentado em todos os valores da faixa de temperatura estudada na simulação o qual não representa bem o comportamento

do processo com a variação da temperatura no evaporador na mesma faixa estudada. Este fato pode ser atribuído à simplicidade da modelagem usada e as considerações feitas acima dela, principalmente pela restrição da variação da espessura do filme evaporado.

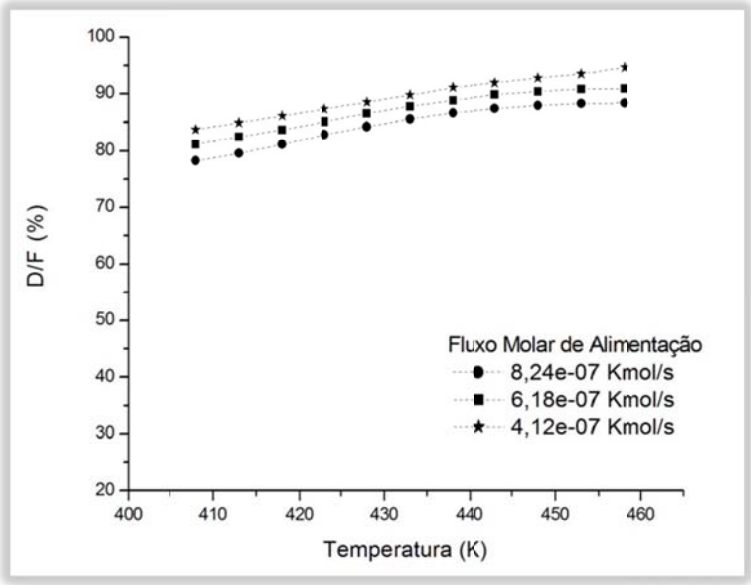



**Figura 5.8:** Análise de sensibilidade da relação D/F com a variação da temperatura no evaporador.

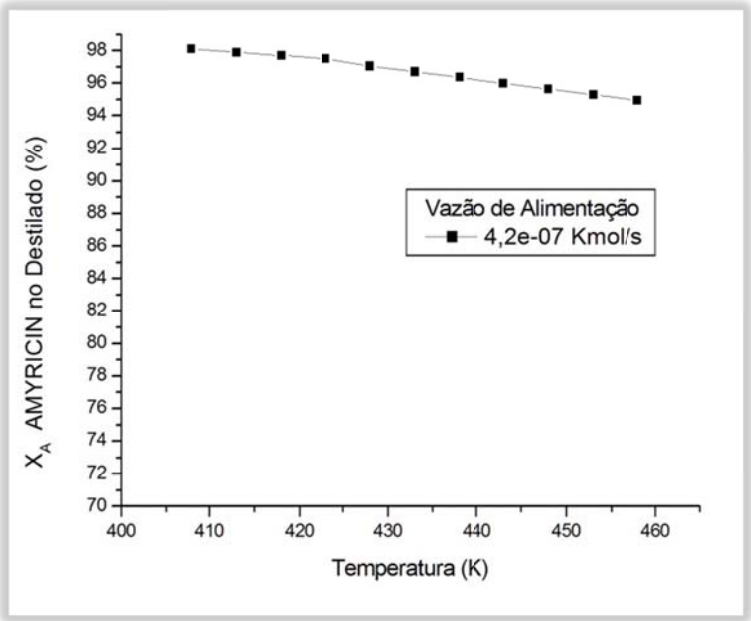



**Figura 5.9**: Análise de sensibilidade da fração molar de AMYRICIN com a variação da temperatura no evaporador.

A informação dos *pseudocomponentes* criados para caracterizar a mistura pode contribuir à divergência com os resultados experimentais, já que o *software* realiza o cálculo das propriedades usadas na modelagem acima da informação básica inserida pelo usuário e não baseado na base de dados robusta que *Aspen plus*® tem para seus componentes convencionais.

### *5.4. Conclusões do capítulo*

Foi possível inserir a modelagem dos fenômenos físicos que ocorrem no processo de destilação molecular no modulo "Aspen Custom Modeler" e foi desenvolvido um código na linguagem própria acoplada aos protocolos "CAPE OPEN" com os parâmetros de programação padrão para comunicação e compatibilidade em *software* de engenharia de processos, conseguindo inserir e disponibilizar o uso da a unidade de destilação molecular no simulador comercial de processos Aspen plus®.

Os resultados da unidade simulada mostraram um desvio aceitável em relação aos dados experimentais reportados por Martinello em 2003 para a mistura binaria Glicerina/Propilenoglicol, fato atribuído à restrição para definir/declarar um domínio variável na modelagem que representasse a diminuição na espessura do filme a causa da evaporação do componente mais volátil. No entanto foi observado que o uso dos *"procedures"* para cálculo das propriedades físicas dos componentes contribui com o bom desempenho da simulação por considerar o sistema de propriedades variável na malha de cálculo, e maior ainda é o ajuste quando a lista de componentes da mistura corresponde a componentes tomados como convencionais na base de dados do simulador.

As análises de sensibilidade da variação da temperatura do evaporador, aplicadas na destilação da mistura binária (Isoamil ricinoleato – Monoricinoleína) mostraram uma tendência coerente dos resultados simulados em relação ao

comportamento experimental das respostas analisadas. No entanto as simulações reportaram valores de fluxo destilado acima dos encontrados experimentalmente na faixa de temperatura estudada o qual não da uma boa representação da sensibilidade da taxa de evaporação na superfície do filme com a variação da temperatura no evaporador. Este fato faz necessário ajustar a variação do domínio horizontal (espessura do filem liquido) para representar corretamente os fenômenos físicos que ocorrem na superfície do filme evaporado. Este ajuste não foi realizado neste trabalho devido à complexidade do *software* (ACM) e à novidade do uso desta linguagem.

# CAPÍTULO VI

# 6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DE TRANSPORTE DO BIOLUBRIFICANTE.

Neste capítulo é apresentada a caracterização físico-química, as propriedades térmicas e as relacionadas ao escoamento do óleo de mamona e do éster biolubrificante purificado no destilador molecular UIC KDL-5 usando as condições de operação mais favoráveis em termos de pureza e rendimento de éster no destilado reportadas no capitulo 4.

O conhecimento das propriedades da matéria prima (óleo de mamona) usada para a síntese do biolubrificante é de extrema importância, pois existem parâmetros chave, como o índice de acidez e a umidade, que determinam a viabilidade do uso deste óleo vegetal na reação de transesterificação para a síntese do produto. As principais características usadas como parâmetros de desempenho nos produtos biolubrificantes foram avaliadas através de técnicas analíticas, calorimétricas e procedimentos padrão de normas ASTM, explicados no Capítulo 3.

## *6.1. Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona*

A composição de ácidos graxos presentes no óleo de mamona foi determinada usando análise química por cromatografia gasosa (CG). Na Tabela 6.1 é apresentada a composição de ácidos graxos do óleo, confirmando a presença do ácido ricinoléico como principal componente. Este é um ácido graxo com um grupo hidroxila pouco frequente em óleos vegetais o qual confere ao óleo propriedades especiais de lubricidade e viscosidade. Esta analise foi realizada conforme o procedimento descrito no item 3.4.9.

**Tabela 6.1:** Composição de ácidos graxos do óleo de mamona obtida por análise de cromatografia gasosa.

| Ácidos Graxos | Estrutura (xx:y)* | Composição (%) |
|---|---|---|
| **Palmítico** | 16:0 | 1,4 |
| **Esteárico** | 18:0 | 1,2 |
| **Oléico** | 18:1 | 3,8 |
| **Linoléico** | 18:2 | 5,4 |
| **Linolênico** | 18:3 | 0,5 |
| **Gadoléico** | 22:1 | 0,2 |
| **Ricinoléico** | 18:1-OH | 87,5 |

*(Número de carbonos: duplas ligações)

A composição de óleos vegetais consiste, principalmente, de três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio, os quais estão organizados numa estrutura de cadeia de carbono com o grupo carboxílico ao início ou final. Os ácidos graxos saturados têm todos os hidrogênios permissíveis pelos carbonos da cadeia. Assim, não existem duplas ligações entre os carbonos, enquanto que os ácidos graxos monoinsaturados apresentam uma única ligação dupla na sua estrutura e os poli-insaturados, duas ou mais ligações duplas. A Tabela 6.2 mostra a composição de ácidos graxos conforme estrutura química da cadeia de carbonos.

**Tabela 6.2:** Tipos de ácidos graxos presentes no óleo de mamona

| AG segundo grau de saturação | Composição (%) |
|---|---|
| **Poli-insaturados** | 6,2 |
| **Monoinsaturados** | 91,4 |
| **Saturados** | 2,4 |

AG = Ácidos Graxos

## 6.2. Características típicas dos óleos básicos

### 6.2.1. Densidade e Viscosidade

Para a análise destas propriedades, foi utilizado o viscosímetro *Stabinger* (Rotacional), modelo SVM 3000 disponível no LOPCA/LDPS, através do procedimento descrito no item 3.4.1. A densidade e viscosidade foram estimadas em 40ºC e 100ºC, respectivamente, visto que são temperaturas de referência na análise de desempenho, em produtos de lubrificação. Também a densidade em 20ºC foi determinada por ser a temperatura padrão para esta medida. Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados obtidos para o óleo de mamona bruto e o éster biolubrificante, nos valores de temperatura já mencionados.

**Tabela 6.3:** Valores de densidade e viscosidade cinemática

| Propriedade | Óleo de mamona* | Biolubrificante* |
|---|---|---|
| **Densidade 20ºC** | 0,960 g/cm$^3$ | 0,8956 g/cm$^3$ |
| **Densidade 40ºC** | 0,946 g/cm$^3$ | 0,8811 g/cm$^3$ |
| **Densidade 100ºC** | 0,905 g/cm$^3$ | 0,8377 g/cm$^3$ |
| **Viscosidade cinemática 40ºC** | 242,58 mm$^2$/s | 17,321 mm$^2$/s |
| **Viscosidade cinemática 100ºC** | 18,387 mm$^2$/s | 3,8830 mm$^2$/s |

*Média de triplicata

Os valores de viscosidade encontrados para o óleo de mamona confirmam que a característica da união do hidrogênio, do grupo hidroxila, no ácido ricinoléico, outorga alta viscosidade ao óleo. Isto indica a viabilidade do uso deste óleo em fórmulas lubrificantes e fluidos hidráulicos. Além disso, o resultado da viscosidade cinemática encontrado para o éster biolubrificante foi satisfatório para ser usado como lubrificante de máquinas industriais de mediano porte e como base lubrificante sintético para motores náuticos, embora para razões de mercado seja comumente requeridos valores na faixa de 8 mm$^2$/s a 15 mm$^2$/s, para a viscosidade cinemática em 100ºC. Embora ainda não exista um valor predeterminado ou norma para este tipo de produto quanto à viscosidade, o alvo

são os graus ISO de viscosidade, principalmente os menos viscosos que incluem até ISSO 32 ou 46 . O resultado confirma que os produtos éster de óleo de mamona apresentam características inerentes em relação, principalmente, à viscosidade atribuída à presença de um maior teor de hidroxiácidos, contribuindo, assim, para a formação de um éster com alto poder lubrificante.

### *6.2.2. Índice de viscosidade*

O índice de viscosidade (IV) é um valor adimensional que Indica a variação da viscosidade do óleo com a temperatura. Este valor é muito importante para determinar a faixa de temperatura na qual pode ser usado o lubrificante e é referenciado principalmente nos óleos *multigrau* distribuídos comercialmente.

O cálculo do índice de viscosidade foi feito usando o método 7, programado no *software* do viscosímetro Stabinger SVM 3000, conforme o procedimento descrito no item 3.4.2 e norma ASTM D2270. O índice de viscosidade é uma propriedade de suma importância para determinar a sensibilidade da viscosidade com a temperatura, nos produtos lubrificantes. No caso específico dos ésteres biolubrificantes, formulados a partir de óleos vegetais, os tipos de ácidos graxos presentes no óleo e o álcool usado na síntese, via transesterificação ou esterificação, influenciam o valor da viscosidade, modificando, assim, o desempenho do produto.

O valor de índice de viscosidade determinado para o biolubrificante foi de 112. Embora os biolubrificantes puros encontrem maior aplicabilidade quando os valores de índice de viscosidade são superiores a 130 (Silva, 2011), este valor de índice de viscosidade é bastante aceitável em aplicações como fluido hidráulico ou lubrificante de motores náuticos ou mancais de moenda de cana e em formulações de lubrificante base sintético biodegradáveis, que podem melhorar seu desempenho para uso comercial em motores a 2 tempos, com uso de aditivos melhoradores do índice de viscosidade.

A viscosidade e o índice de viscosidade foram determinados também em varias amostras de ésteres, visando analisar a influência da estrutura química dos ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais e do tipo de álcool usado na transesterificação sobre estas propriedades.

Na Tabela 6.4 é apresentado um estudo comparativo do índice de viscosidade de alguns ésteres metílicos (Biodiesel – Figura 6.1) sintetizados neste trabalho a partir de diferentes óleos vegetais.

**Tabela 6.4:** Viscosidade e Índice de viscosidade (IV) do biodiesel de vários óleos vegetais

| Produto | Viscosidade 40ºC* | Viscosidade 100ºC* | IV* |
|---|---|---|---|
| Biodiesel de mamona* | 18,837 $mm^2/s$ | 3,376 $mm^2/s$ | 50 |
| Biodiesel de palma* | 4,702 $mm^2/s$ | 1,781 $mm^2/s$ | 195 |
| Biodiesel de canola* | 4,528 $mm^2/s$ | 1,773 $mm^2/s$ | 227 |
| Biodiesel de soja* | 4,131 $mm^2/s$ | 1,668 $mm^2/s$ | 249 |
| Biodiesel de côco* | 2,980 $mm^2/s$ | 1,252 $mm^2/s$ | 236 |
| Biodiesel Residual* | 4,482 $mm^2/s$ | 1,748 $mm^2/s$ | 220 |

*Media de triplicata.

**Figura 6.1:** Alíquota de Biodiesel metílico de vários óleos vegetais

Cada óleo vegetal usado na síntese do biodiesel possui uma composição particular em ácidos graxos e, consequentemente, modifica a estrutura química do éster formado. O biodiesel de óleo de côco apresentou a menor viscosidade nas

temperaturas estudadas, o que pode ser atribuído à sua composição. É constituído, principalmente, de ésteres de ácidos graxos de cadeias curtas, como o ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0) e ácido láurico (C12:0). O biodiesel de mamona apresentou a maior viscosidade, que pode ser atribuída à presença do grupo hidroxila no seu componente principal: o ácido ricinoléico (12-hidróxi ácido oléico) (C18:0-OH). Já o biodiesel de soja, que é constituído, principalmente, por ésteres de ácidos oléico (C18:1) e linoléico(C18:2), apresentou viscosidade mais baixa do que o biodiesel de palma e canola. Estes últimos são constituídos, principalmente, por ácido palmítico (C16:0) e ácido erúcico (C22:1), respectivamente. Tal fato pode ser explicado devido à múltipla presença de insaturações nas moléculas de ácidos graxos presentes que diminuem a viscosidade do produto.

O óleo de mamona apresentou-se como o óleo vegetal bruto que tem as melhores propriedades para usos lubrificantes, via adequada viscosidade concedida aos produtos éster. No entanto, foi observado um baixo valor do índice de viscosidade do biodiesel metílico deste óleo. Isto, por sua vez, poderia acarretar em grandes mudanças da viscosidade com variações de temperatura neste produto.

O índice de viscosidade dos ésteres de óleo de mamona, sintetizados com álcool etílico e isoamílico (Tabela 6.5), foram determinados a fim de avaliar o efeito do comprimento da cadeia do álcool no índice de viscosidade do éster, avaliando-se o efeito do álcool usado na síntese do produto.

**Tabela 6.5:** Índice de viscosidade

| Ésteres de Óleo de Mamona | Índice de Viscosidade, IV |
|---|---|
| **Éster Metílico** | 50 |
| **Éster Etílico** | 60 |
| **Éster Isoamílico** | 112 |

*Media de triplicata.

Observou-se que o aumento na cadeia e as diferenças nas características estruturais do álcool modificam o índice de viscosidade do éster sintetizado. O éster isoamílico de óleo de mamona apresenta o maior valor de índice de viscosidade, fato que pode ser atribuído à presença de ramificações na cadeia, maior viscosidade e massa molar do álcool, propriedades que são transferidas à molécula éster sintetizada.

### *6.2.3. Solubilidade e Determinação de Parâmetros de Solubilidade de Hansen.*

Foi realizado um estudo de solubilidade do biolubrificante de mamona em óleo lubrificante básico mineral neutro da PETROBRAS, em diferentes proporções, visando determinar a viabilidade do uso do éster em formulações de produtos semi-sintéticos. Inicialmente, foi executado um teste visual de solubilidade de misturas biolubrificante/óleo base em proporções de 20%, 40% e 60%. Foi observada solubilidade e miscibilidade dos componentes nas três proporções de mistura, indicando que o biolubrificante poderia ser usado em fórmulas lubrificantes misturado com óleo base mineral (Figura 6.2).

**Figura 6.2:** Fotografia das misturas biolubrificante/(Óleo básico lubrificante Neutro).

Foi feita também uma análise de solubilidade rigorosa para determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen com metodologia aplicada sobre ésteres graxos etílicos (Batista, 2010). Neste experimento, foram preparadas soluções de concentração 10% v/v. dos produtos e as misturas preparadas com todos os solventes usados como referência. A solubilidade foi analisada conforme o método explicado no item 3.4.3. As observações são reportadas na Tabela 6.6 indicando como solúveis (S) quando se observou boa solubilidade e insolúveis (I) quando não se observou solubilidade entre a amostra e o solvente.

**Tabela 6.6:** Resultados de solubilidade para o biolubrificante de mamona, óleo neutro básico e suas frações no grupo de solventes estudados.

| Solvente | Biolubrificante | óleo básico | 20/80 % | 40/60 % | 60/40 % |
|---|---|---|---|---|---|
| **1. *n*-Hexano** | S | S | S | S | S |
| **2. *n*-Heptano** | S | S | S | S | S |
| **3. Ciclohexano** | S | S | S | S | S |
| **4. Benzeno** | S | S | S | S | S |
| **5. *o*-Xileno** | S | S | S | S | S |
| **6. Tolueno** | S | S | S | S | S |
| **7. Etil benzeno** | S | S | S | S | S |
| **8. Metanol** | S | I | I | I | I |
| **9. Etanol** | S | I | I | I | S |
| **10. Propan-2-ol** | S | I | S | S | S |
| **11. Hexan-1-ol** | S | S | S | S | S |
| **12. 2-Metil propan-1-ol** | S | S | S | S | S |
| **13. Butan-1-ol** | S | S | S | S | S |
| **14. Etileno glicol** | I | I | I | I | I |
| **15. Acetona** | S | I | I | S | S |
| **16. Ciclohexanona** | S | S | S | S | S |
| **17. Butan-2-ona** | S | S | S | S | S |
| **18. Acetato de etila** | S | S | S | S | S |
| **19. Acetato de *n*-Butila** | S | S | S | S | S |
| **20 Dietil malonato** | S | S | S | S | S |
| **21. *m*-Cresol** | S | I | S | S | S |
| **22. Piridina** | S | I | S | S | S |
| **23. Dimetilformamida** | S | I | I | I | I |
| **24. Acetonitrila** | S | I | I | I | I |
| **25. Anilina** | S | I | I | I | I |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **26. Etanolamina** | I | I | I | I | I |
| **27. Nitrobenzeno** | S | S | S | S | S |
| **28. Dietil éter** | S | S | S | S | S |
| **29. 1,4- Dioxano** | S | S | S | S | S |
| **30. Dimetilsulfoxido** | I | I | I | I | I |
| **31. Acetato de butilglicol** | S | S | S | S | S |
| **32. Dietilenoglicol** | I | I | I | I | I |
| **33. trietilenoglicol** | I | I | I | I | I |
| **34. Anisol** | S | S | S | S | S |
| **35. glicerina** | I | I | I | I | I |
| **36. tetrahidrofurano** | S | S | S | S | S |
| **37. tetracloreto de carbono** | S | S | S | S | S |
| **38. isobutilmetilcetona** | S | S | S | S | S |
| **39. 1,2 dicloroetano** | S | S | S | S | S |
| **40. ac. Metanoico** | I | I | I | I | I |
| **41. 80%glicerina + 20% etanol** | I | I | I | I | I |
| **42. 60%glicerina + 40% etanol** | I | I | I | I | I |
| **43. 40%glicerina+ 60% etanol** | I | I | I | I | I |
| **44. 20%glicerina+ 80% etanol** | I | I | I | I | I |
| **45. 80% etilenoglicol + 20% cetona** | I | I | I | I | I |
| **46. 60% etilenoglicol + 40% cetona** | I | I | I | I | I |
| **47. 40% etilenoglicol + 60% cetona** | S | I | I | I | I |
| **48. 20% etilenoglicol + 80% cetona** | S | I | I | S | S |
| **49. 80%dietileno glicol + 20% m-cresol** | I | I | I | I | I |
| **50. 60%dietileno glicol + 40% m-cresol** | S | I | I | I | I |
| **51. 40%dietileno glicol + 60% m-cresol** | S | I | I | I | I |
| **52. 20%dietileno glicol + 80% m-cresol** | S | I | I | I | I |
| **53. 80%DMSO +20% 2-propanol** | S | I | I | I | I |
| **54. 60%DMSO +40% 2-propanol** | S | I | I | I | I |
| **55. 40%DMSO +60% 2-propanol** | S | I | I | I | S |
| **56. 20%DMSO +80% 2-propanol** | S | I | I | S | S |
| **57. 80%et.glicol + 20% anilina** | I | I | I | I | I |
| **58. 60%et.glicol + 40% anilina** | I | I | I | I | I |
| **59. 40%et.glicol + 60% anilina** | I | I | I | I | I |
| **60. 20%et.glicol + 80% anilina** | I | I | I | I | I |

Na Tabela 6.6 é observado que o biolubrificante apresenta solubilidade na maioria dos solventes estudados, além disso, os parâmetros de solubilidade mostrados na Tabela 6.7 confirmam que o biolubrificante e o óleo neutro básico são mutuamente solúveis, já que estes parâmetros são uma tentativa de quantificar a regra básica em que semelhante dissolve semelhante (Hansen, 2000).

Na Tabela 6.7 são apresentam os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen, onde $\delta_D$ é o parâmetro de dispersão, $\delta_P$ é o parâmetro polar e $\delta_H$ é o parâmetro de ligação de hidrogênio. Esses parâmetros seguem a regra na qual, se os parâmetros de dois materiais diferentes são suficientemente próximos, então eles devem ser mutuamente solúveis. Também o raio de interação ($R_o$) e o ajuste da função minimizada dos compostos estudados ($H_{fit}$) são apresentados.

**Tabela 6.7:** Parâmetros de solubilidade de Hansen para o biolubrificante de mamona, óleo neutro básico e suas frações.

| | **Parâmetros de Solubilidade de Hansen em MPa$^{1/2}$** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Material** | $\delta_d$ | $\delta_P$ | $\delta_H$ | $R_0$ | $H_{fit}$ |
| **Biolub de mamona** | 16,48 | 3,24 | 9,26 | 11,72 | 0,93 |
| **Óleo base** | 14,26 | 0,64 | 7,78 | 10,10 | 0,99 |
| **Biolub/óleo 20/80 %** | 14,94 | 0,02 | 8,02 | 10,49 | 0,97 |
| **Biolub/óleo 40/60 %** | 14,78 | 4,07 | 7,08 | 9,78 | 0,99 |
| **Biolub/óleo 60/40 %** | 14,52 | 4,98 | 6,53 | 10,29 | 1,00 |

Considerando o parâmetro de solubilidade como coordenadas de três eixos de referencia, cada composto pode ser representado por um ponto no espaço tridimensional como mostra a Figura 6.3. De acordo com Hansen, o raio $R_0$ é estabelecido de modo que apenas os solventes que solubilizam o biolubrificante ficam localizados dentro dessa esfera. Uma das vantagens do método é que uma vez determinados os parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio de interação do biolubrificante, é possível determinar preliminarmente quais misturas de solventes poderão ser empregadas em formulações que envolvem solubilização do éster biolubrificante.

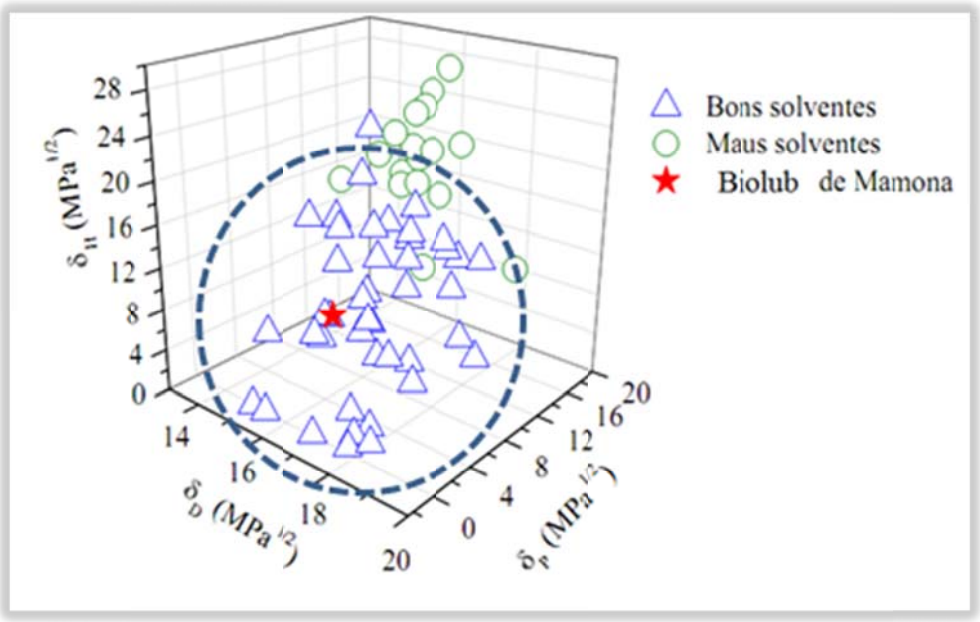



**Figura 6.3:** Representação gráfica da esfera de solubilidade de Hansen para o biolubrificante de mamona.

### *6.2.4. Estimativa do Ponto de Fulgor Usando TG/DTG*

O analisador térmico SHIMADZU TGA – 50 foi utilizado para realizar as análises térmicas TG/DTG, conforme o procedimento mencionado no item 3.4.4. Os resultados obtidos para o óleo de mamona e o éster biolubrificante são mostrados na Tabela 6.8 a seguir.

**Tabela 6.8:** Ponto de fulgor

| Compostos | Ponto de fulgor* |
|---|---|
| **Óleo de Mamona Bruto** | 300 ºC |
| **Ésteres Etílicos (Biodiesel de mamona)** | 185 ºC |
| **Éster Biolubrificante** | 190 ºC |

*Media de triplicata

A curva TG/DTG do óleo de mamona é apresentada na Figura 6.4. São identificados três estágios relacionados à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados, monoinsaturados e saturados, respectivamente (Felsner, 1998). Na

análise termogravimétrica são produzidos e, constantemente, removidos, compostos voláteis em forma de vapor. No caso específico do óleo de mamona, identificou-se a temperatura de 300 ºC como a temperatura na qual ocorre a perda inicial de componentes.

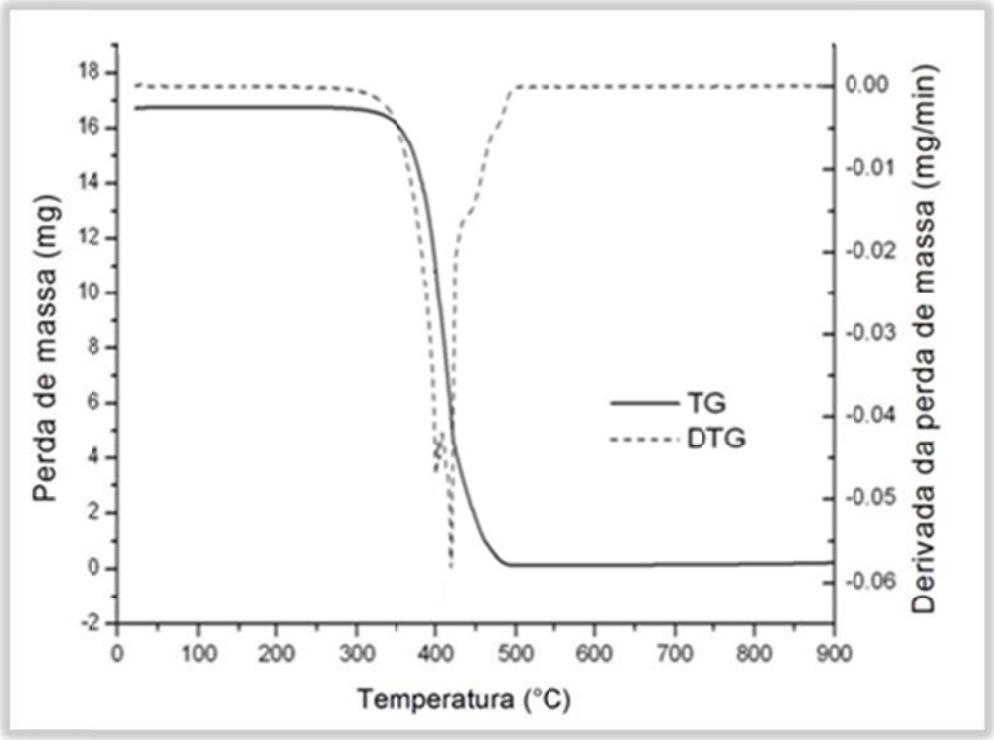



**Figura 6.4:** Curva TG/DTG do óleo de mamona.

O primeiro estágio de volatilização foi identificado na faixa de 300ºC – 405ºC e, o segundo estágio, entre 405ºC e 420ºC, ambos atribuídos à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados, respectivamente. Estes eventos térmicos representam a quebra das duplas ligações, induzindo à reações térmicas dos triacilgliceróis que conformam o óleo. O terceiro evento foi identificado na faixa de 420ºC a 500ºC, devido à decomposição térmica dos ácidos graxos saturados.

A curva TG/DTG do éster biolubrificante é apresentada na Figura 6.5. Observa-se apenas um único evento de perda de massa, no intervalo de 190ºC a

312ºC, atribuído à decomposição dos ésteres isoamílicos (constituídos, principalmente, por isoamil ricinoleato). É avaliada, também, uma perda de massa de 99%. A temperatura de início de formação do vapor corresponde a 190 ºC, conforme análise do *onset* (temperatura inicial) de perda de massa.

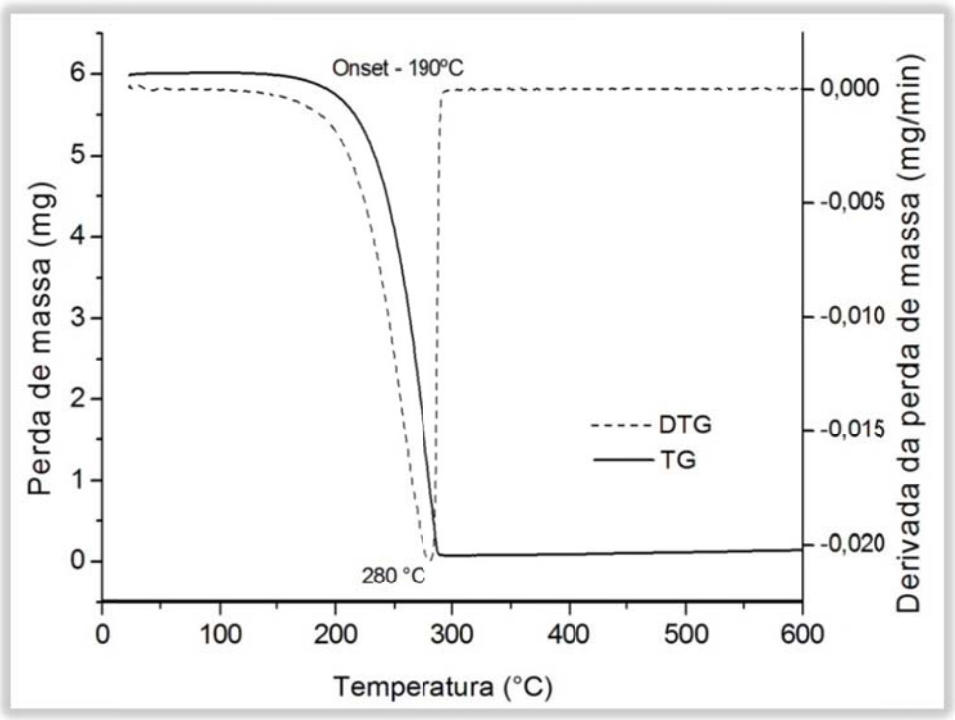



**Figura 6.5:** Curva TG/DTG do éster biolubrificante.

O biodiesel etílico de óleo de mamona foi analisado para efeito comparativo, cujo ponto de início de volatilização foi identificado em 185ºC. Mas, neste caso, vários estágios de degradação foram observados, atribuídos à presença de impurezas no produto, como glicerina residual (Figura 6.6).

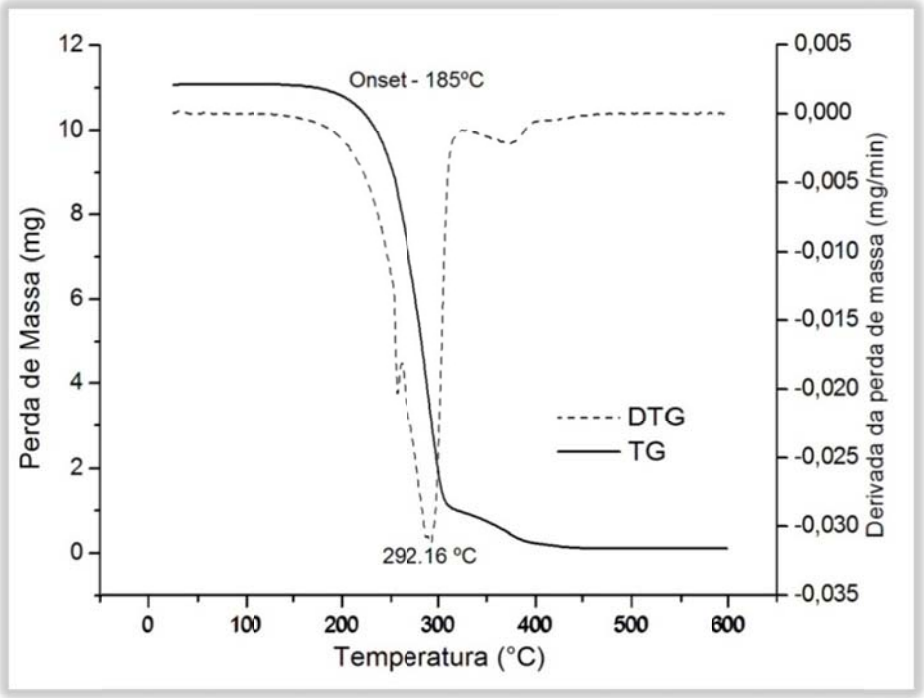



**Figura 6.6:** Curva TG/DTG do Biodiesel de mamona (Éster etílico).

### *6.2.5. Ponto de fluidez*

Os experimentos para determinar o ponto de fluidez foram realizados conforme método explicado no item 3.4.5, via calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry-DSC)*. Segundo Govindapillai (2009), a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou-se uma ferramenta ideal na análise do ponto de cristalização e fusão de óleos vegetais para usos lubrificantes. A Tabela 6.9 mostra o ponto de fluidez encontrado para a matéria prima e os ésteres de mamona estudados.

**Tabela 6.9:** Ponto de fluidez

| Compostos | Ponto de fluidez |
|---|---|
| **Óleo de Mamona Bruto** | -29,5 ºC |
| **Ésteres Etílicos (Biodiesel de mamona)** | -15 ºC |
| **Éster Biolubrificante** | -36 ºC |

*Media de Duplicata

Na Figura 6.7 é demonstrado o ciclo de aquecimento à temperatura inicial de -45ºC, aplicado na identificação do ponto de fusão do óleo de mamona bruto. É possível observar que o evento endotérmico de fusão termina aproximadamente em -29,5ºC, indicando que, nesta temperatura, o óleo flui completamente; há mudança de fase do estado sólido para o líquido.

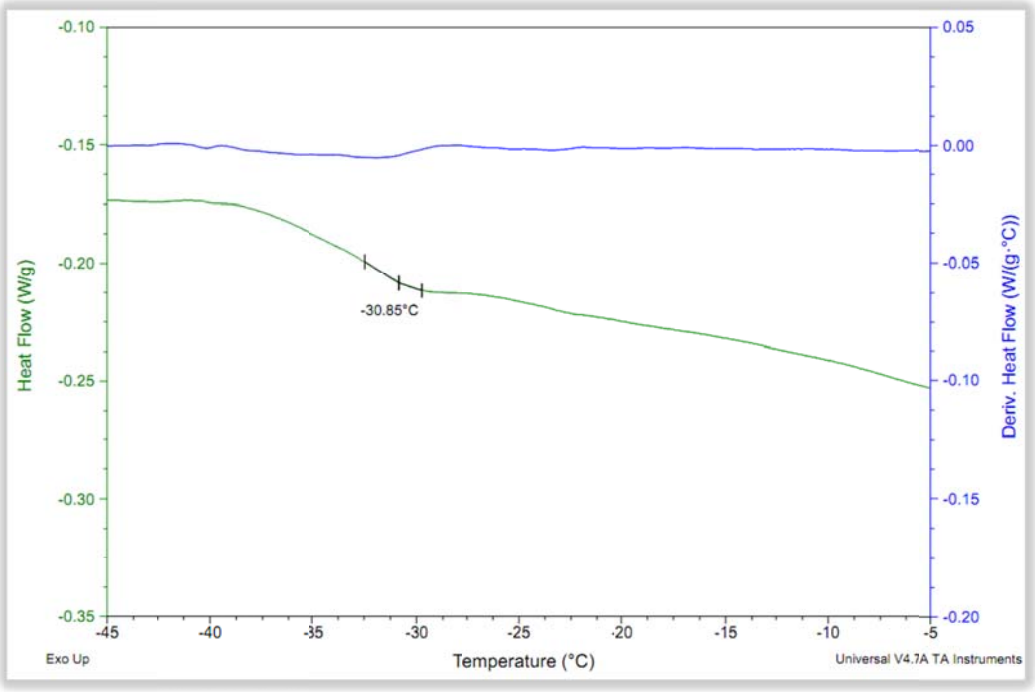



**Figura 6.7:** Temperatura de fusão do óleo de mamona bruto em atmosfera inerte (nitrogênio).

O ponto de fluidez do éster biolubrificante foi identificado em, aproximadamente, - 36ºC (Figura 6.8). Nesta temperatura, a amostra sofre fusão completa, representando, assim, um valor adequado para a utilização deste produto como fluido hidráulico ou lubrificante, em lugares de temperaturas amenas ou em aplicações com partida de motor em frio extremo. O final do evento endotérmico de fusão, do éster biolubrificante, apresentou-se superior à temperatura de fusão total do biodiesel, cuja, fusão completa ou fluidez total foi observada em -15 ºC (Figura 6.9). Isto pode ser atribuído ao aumento na massa molar e à cadeia de carbonos no éster isoamílico, embora seja o grupo hidroxila

do éster ricinoleato quem domine os padrões de cristalização, abstraindo, assim, o efeito da ramificação do grupo álcool (Yao *et al*., 2010).

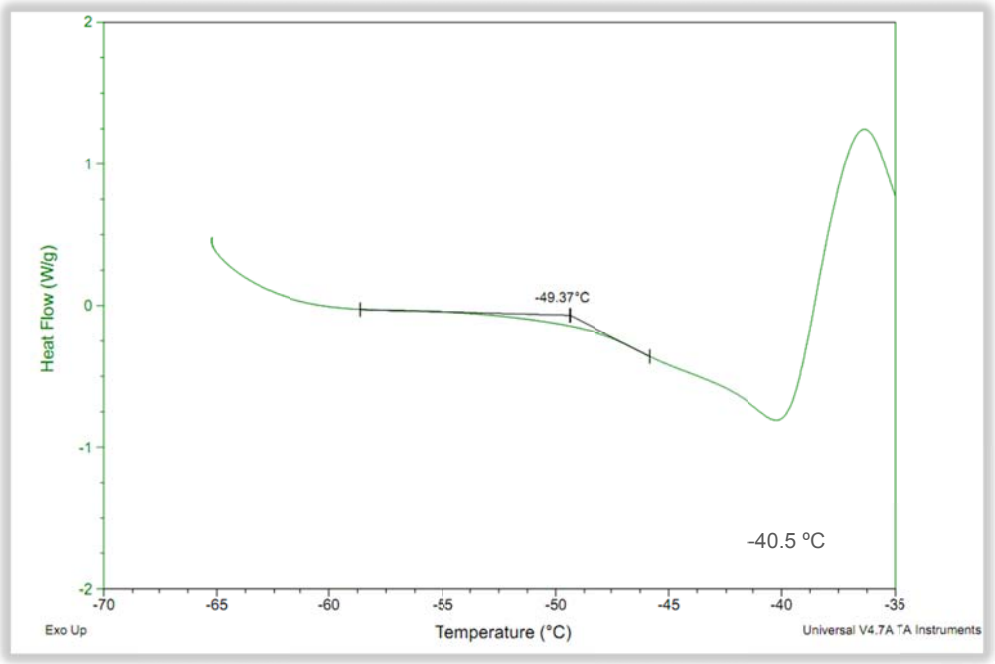



**Figura 6.8:** Temperatura de fusão do éster biolubrificante em atmosfera inerte (Nitrogênio).

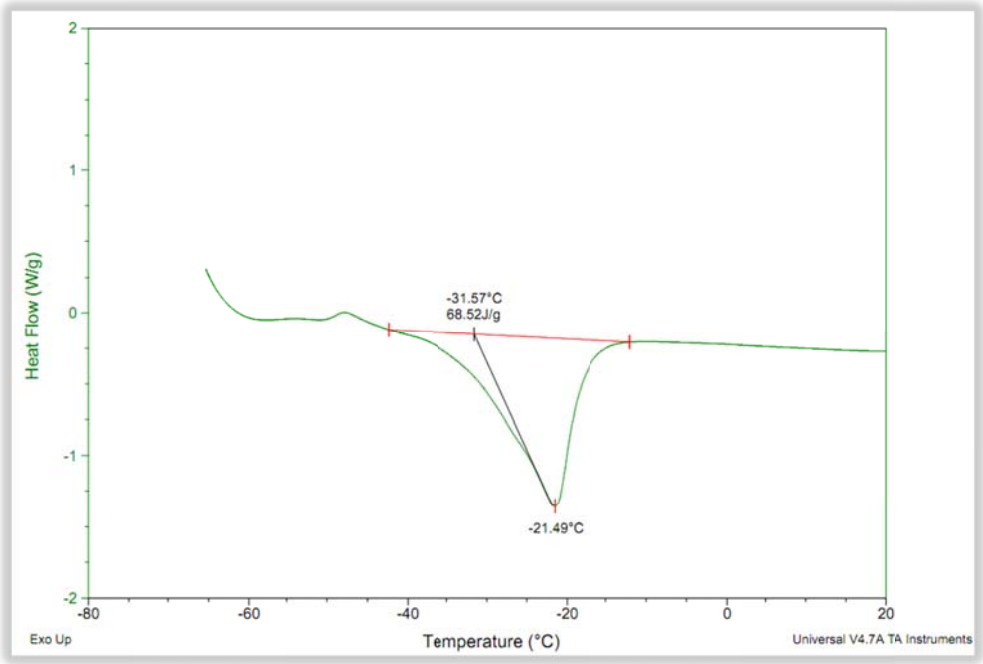



**Figura 6.9:** Temperatura de fusão do biodiesel etílico de mamona em atmosfera inerte (Nitrogênio).

### *6.2.6. Temperatura de Inicio de Oxidação (OOT)*

Esta propriedade foi determinada seguindo a norma ASTM E 2009-08, no Calorímetro Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry (DSC)),* modelo 2920 Modulated, conforme método explicado no item 3.4.6. A técnica de análise da estabilidade oxidativa mostrou-se complementar à análise de oxidação por teste de bombas (OPV), sendo considerada eficiente para determinar o efeito de aditivos antioxidantes, na busca de melhorar o desempenho de fórmulas biolubrificantes (Lida *et al*., 2011). A temperatura de início da oxidação (*Oxidation Onset Temperature* (OOT)) do óleo de mamona e os ésteres derivados da mamona avaliados neste trabalho são mostrados na Tabela 6.10.

**Tabela 6.10:** Ponto de início de oxidação

| Compostos | Temperatura de Inicio de oxidação |
|---|---|
| **Óleo de mamona bruto** | 285,68 ºC |
| **Ésteres Etílicos (Biodiesel de mamona)** | 179,93 ºC |
| **Éster Biolubrificante** | 216,46 ºC |

A Figura 6.10 apresenta a curva DSC de degradação oxidativa do óleo de mamona, em atmosfera de ar sintético. Foi verificada uma temperatura inicial de oxidação em 285,68ºC. O éster biolubrificante iniciou o processo de oxidação em temperatura inferior, identificada a 216,39ºC (Figura 6.11), mas aproximadamente 36ºC acima da temperatura de inicio de oxidação dos ésteres etílicos de mamona (Biodiesel), Fato que pode ser atribuído à maior pureza do biolubrificante e à presença de um carbono terciário na estrutura do éster que o torna mais estável. No entanto a estabilidade oxidativa representa uma desvantagem dos ésteres usados em fórmulas lubrificantes. No caso particular do óleo de mamona, e os produtos éster formados a partir dele, sempre existirá, na sua estrutura, uma dupla ligação presente no carbono 9 do ácido ricinoléico. Esta característica os deixa mais expostos aos processos de oxidação que se originam pela reação de oxigênio com os radicais livres das moléculas. Embora a baixa estabilidade oxidativa seja uma dificuldade encontrada nos produtos biolubrificantes, existe a

possibilidade de usar vários tipos de antioxidantes naturais (tocoferol, propil galato e ascorbil palmitato) como aditivos, sem comprometer a biodegradabilidade do produto final.

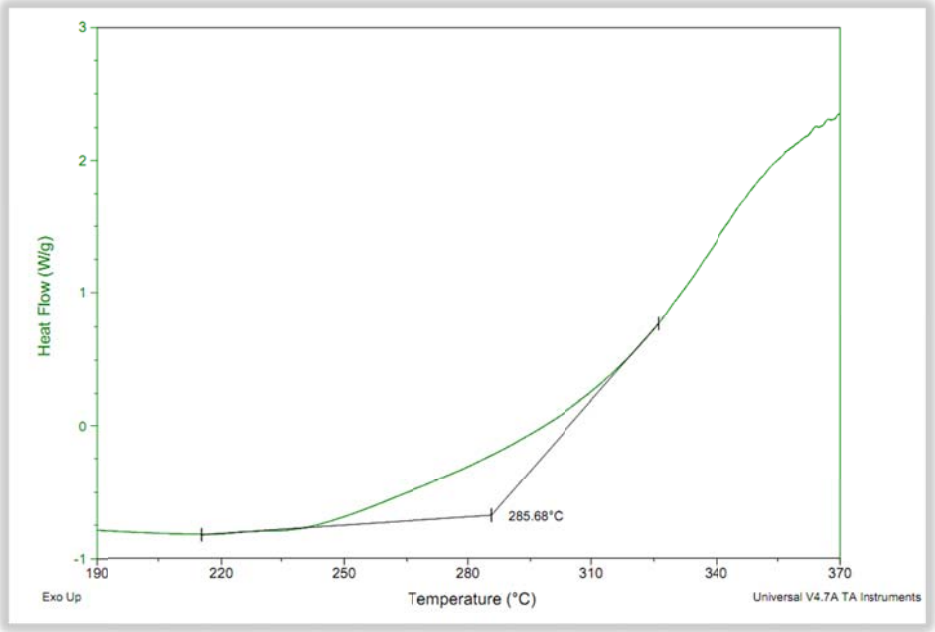



**Figura 6.10:** Temperatura de início de oxidação do óleo de mamona em atmosfera de ar sintético

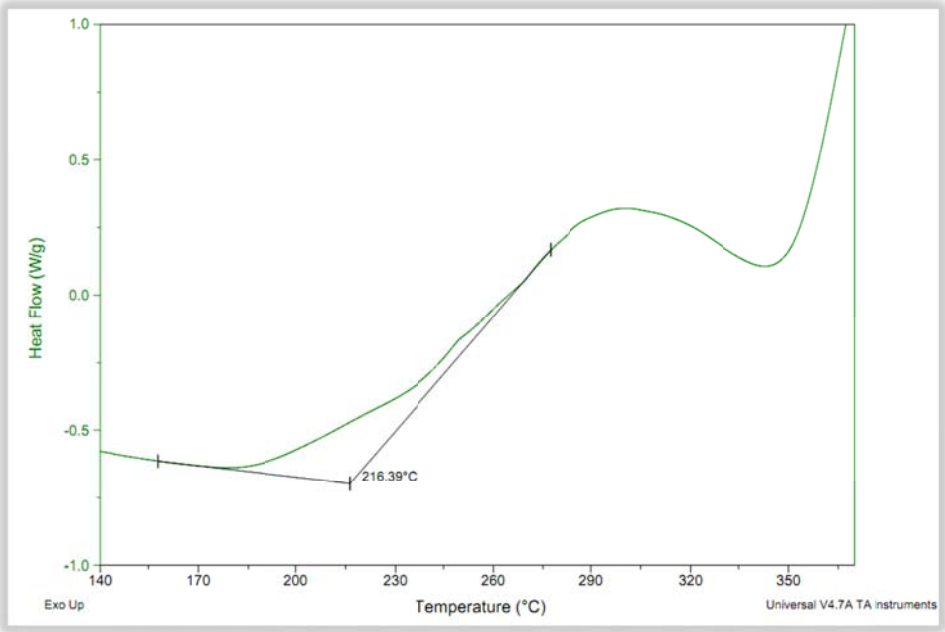



**Figura 6.11:** Temperatura de início de oxidação do éster biolubrificante em atmosfera de ar sintético.

A temperatura inicial de oxidação do biodiesel etílico de mamona foi identificada em 179,93 ºC (Figura 6.12). Por apresentar massa molar inferior ao biolubrificante e devido à presença de algumas impurezas no produto final, (purificado por métodos convencionais de separação), isto fez com que os eventos de degradação oxidativa se iniciassem em temperaturas mais baixas.

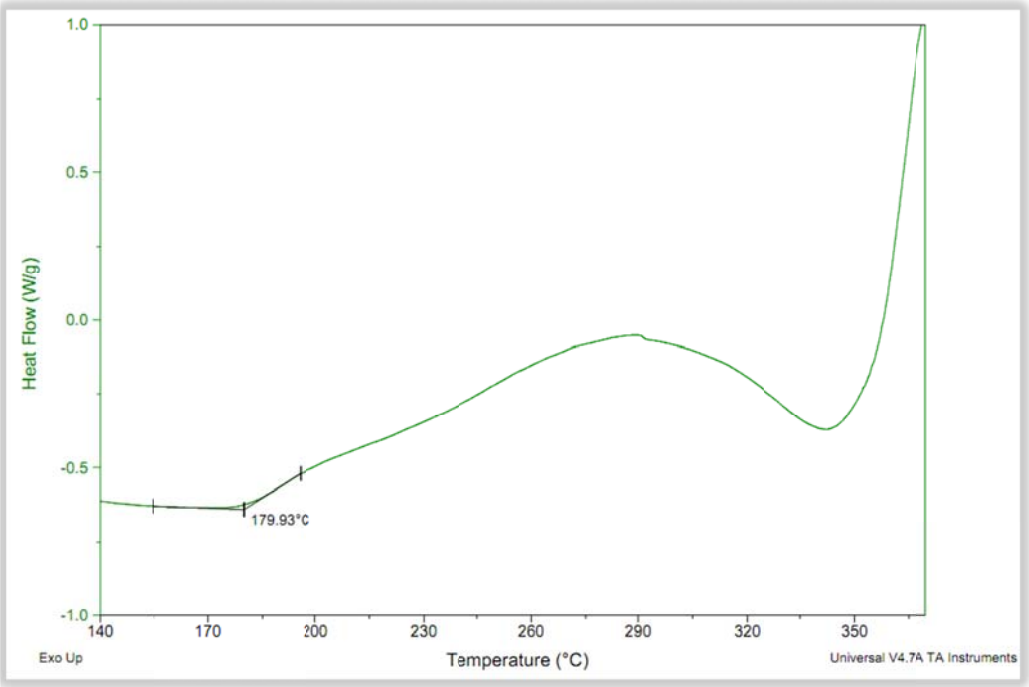



**Figura 6.12:** Temperatura de início de oxidação do biodiesel de mamona em atmosfera de ar sintético

## *6.3. Características ligadas à purificação do lubrificante*

### *6.3.1. Índice de acidez*

O índice de acidez foi determinado conforme o método AOCS Ca 5ª – 40, explicado no item 3.4.7. O valor do índice de acidez para o óleo de mamona bruto e o éster biolubrificante são mostrados na Tabela 6.11.

**Tabela 6.11:** Índice de acidez

| Compostos | Índice de Acidez (%)* |
|---|---|
| **Óleo de mamona bruto** | 0,66 % |
| **Éster biolubrificante** | 0,057 % |

*Média de triplicata

O índice de acidez do óleo de mamona tem um valor satisfatório, levando em conta que são preferidos valores de acidez menor que 1%. Isto indica que esta matéria prima pode ser usada na síntese de produtos tipo ésteres via transesterificação com catálise química básica, uma vez que o baixo conteúdo de ácidos graxos livres garante que não ocorre a reação paralela de saponificação, a qual diminui a eficiência na conversão.

Como era esperado, o valor de acidez do produto biolubrificante foi muito baixo, já que ele foi purificado no processo de destilação molecular. Este processo consegue atingir altos níveis de pureza do produto, isolando-o do resíduo de catalisador e de outros componentes que afetam o índice de acidez.

### *6.3.2. Teor de Agua.*

O teor de agua foi determinado no equipamento Karl Fisher, modelo DL31 disponivel no LOPCA/LDPS, segundo o método descrito no item 3.4.8. A Tabela 6.12 mostra os resultados obtidos para o óleo de mamona bruto e o éster biolubrificante.

**Tabela 6.12:** Umidade por Karl Fischer

| Compostos | Umidade (%)* |
|---|---|
| **Óleo de mamona bruto** | 0,10 % |
| **Éster biolubrificante** | 0,016 % |

*Média de triplicata

O valor de umidade obtido para o óleo de mamona é consistente com o valor reportado no laudo técnico do lote do produto reportado na tabela 3.1. Isto significa que a matéria prima é adequada para ser utilizada na transesterificação, já que altos valores de umidade promovem a desativação do catalisador e a formação de ácidos graxos livres, os quais, posteriormente, formam sabão e água, diminuindo a eficiência da reação (Ferrari *et al*., 2005). A baixa porcentagem de teor de agua encontrada no éster biolubrificante já era esperada, devido à sua purificação via destilação molecular. Este processo evita etapas de lavagem e extração com solventes de coprodutos, com o qual se garantem os níveis baixos de umidade no produto purificado.

### *6.4. Estudo Reológico*

Os estudos de comportamento reológico do óleo de mamona bruto e dos produtos éster foram desenvolvidos no equipamento HAAKE RheoStress do LOPCA/LDPS, modelo 6000, conforme procedimento determinado no item 2.5.9.

A Figura 6.13 e Figura 6.14 demonstram a relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do óleo de mamona. Os resultados indicaram comportamento newtoniano na faixa de temperatura estudada e, portanto, foi possível determinar a viscosidade em cada temperatura analisada, através da inclinação do ajuste experimental da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento, usando a lei de Newton da viscosidade.

A análise feita a 300ºC (Figura 6.14) exibe um desvio da linearidade entre a tensão e a taxa de cisalhamento, fato que pode ser atribuído à degradação térmica do óleo, com formação de compostos mais pesados, os quais alteram as características físicas e químicas da amostra.

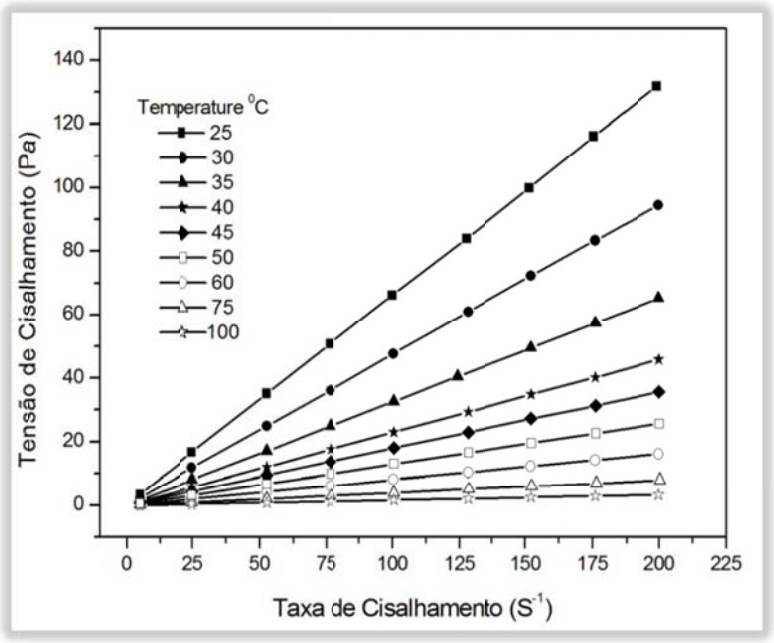



**Figura 6.13:** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o óleo de mamona, na faixa de 25 – 100ºC.

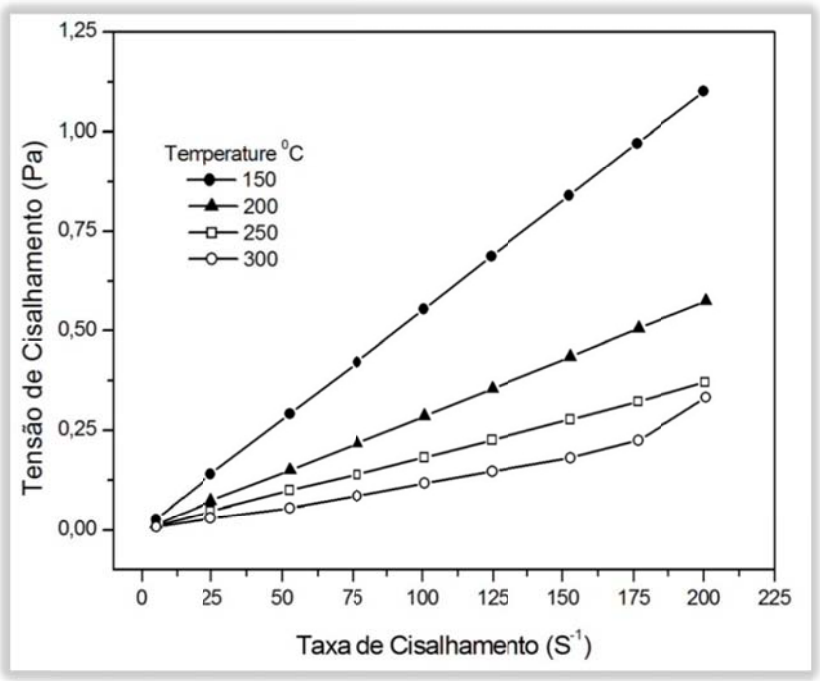



**Figura 6.14:** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo de mamona, na faixa de 100 – 300ºC.

Os valores estimados de viscosidade dinâmica para o óleo de mamona, nas temperaturas estudadas, entre 25 e 300ºC, são mostrados na Tabela 6.13. Em todos os casos, o coeficiente de regressão ($R^2$) obtido para o ajuste dos dados foi aproximadamente 0,99.

**Tabela 6.13:** Viscosidade dinâmica do óleo de mamona (25-300ºC)

| Temperatura (°C) | Viscosidade Dinâmica (mPa·s) | Temperatura (°C) | Viscosidade Dinâmica (mPa·s) |
|---|---|---|---|
| 25 | 664,76 | 75 | 39,54 |
| 30 | 474,18 | 80 | 34,78 |
| 35 | 324,90 | 85 | 28,05 |
| 40 | 229,06 | 90 | 22,51 |
| 45 | 178,78 | 95 | 19,75 |
| 50 | 128,76 | 100 | 16,85 |
| 55 | 100,58 | 150 | 5,52 |
| 60 | 80,63 | 200 | 2,85 |
| 65 | 61,88 | 250 | 1,86 |
| 70 | 47,96 | 300 | 1,22 |

A viscosidade decresce exponencialmente com o aumento da temperatura. Conforme visualizado na Tabela anterior, a viscosidade obtida em 100ºC é, aproximadamente, 39 vezes menor que a viscosidade determinada na temperatura de 25ºC. Contudo, o comportamento reológico do óleo de mamona é similar ao comportamento encontrado para outros óleos vegetais, como o milho, o girassol e o óleo de soja, todos estudados por Santos *et al.*, (2004).

Através da análise reológica, observa-se que a variação da viscosidade é principalmente afetada por variações de temperatura ou mudanças na composição química das substâncias. No caso de produtos de lubrificação, torna-se interessante predizer o comportamento do fluido para, assim, determinar o foco e a faixa de temperatura da aplicação. Neste trabalho, utilizou-se a correlação de Andrade (Equação 25) para descrever o comportamento da viscosidade com variações de temperatura no óleo de mamona.

$$\ln \mu = A + {}^{B}/_{T} + CT \qquad \text{Equação 25}$$

Para a maioria dos líquidos, em temperaturas abaixo do ponto de ebulição, o gráfico de ln μ *vs.* 1/T ou ln μ *vs.* ln T é aproximadamente linear. Portanto, a maioria das correlações está baseada na forma da Equação 25. Os termos A, B e C, presentes nesta equação, são coeficientes empíricos, determinados a partir da regressão de dados experimentais da viscosidade ou através de algumas considerações básicas da estrutura química do composto (Anand, 2009).

Os coeficientes de correlação, para este caso, foram estimados com base nas medições experimentais de viscosidade, usando PIKAIA (subrotina de otimização baseada em algoritmo genético) acoplada ao método numérico de Levenberg Marquart. O erro padrão da estimativa foi calculado conforme a Equação 26, sendo validado para encontrar os valores dos parâmetros que permitissem maior ajuste aos dados experimentais.

$$\mathrm{SEE}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i\text{-}Y_i'\right)^2}{n\text{-}p}} \qquad \text{Equação (26)}$$

No caso do óleo de mamona, a estimativa foi feita na faixa de 25ºC a 250ºC, sem usar a temperatura máxima estudada, onde ocorre degradação térmica e, consequentemente, distorção no ajuste matemático da viscosidade. Os valores estimados por PIKAIA para os coeficientes empíricos foram: A (-44,65); B (10940) e C (0,04852).

A Figura 6.15 mostra os dados experimentais e a curva dos valores preditos pela Equação de Andrade, na faixa de 25 ºC a 250ºC, com erro padrão de estimativa de 4,104, o que indica um bom ajuste do modelo por se tratar de um estudo de viscosidade em uma faixa extensa de temperatura e taxa de cisalhamento variável.

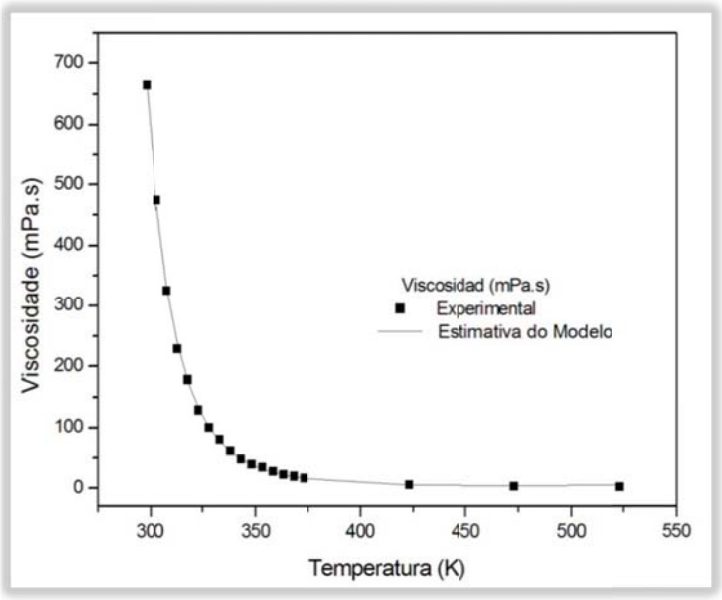



**Figura 6.15:** Viscosidade em função da temperatura para o óleo de mamona

O comportamento reológico dos produtos éster do óleo de mamona, estudados neste trabalho, apresentou relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Ou seja, houve evidências de comportamento newtoniano do fluido, na faixa de temperatura estudada: 25 – 250ºC (Figura 6.16 e Figura 6.17).

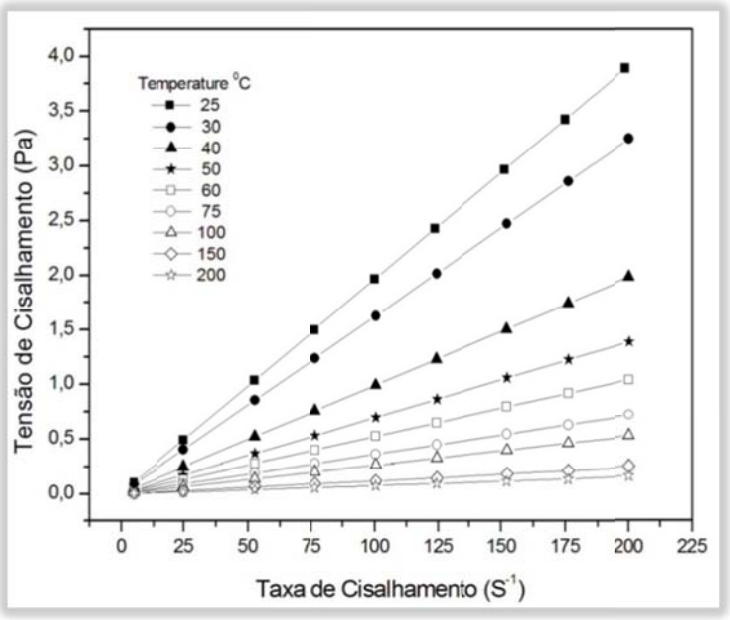



**Figura 6.16:** Tensão de cisalhamento *vs.* taxa de cisalhamento para o éster biolubrificante, na faixa de 25 ºC – 200ºC

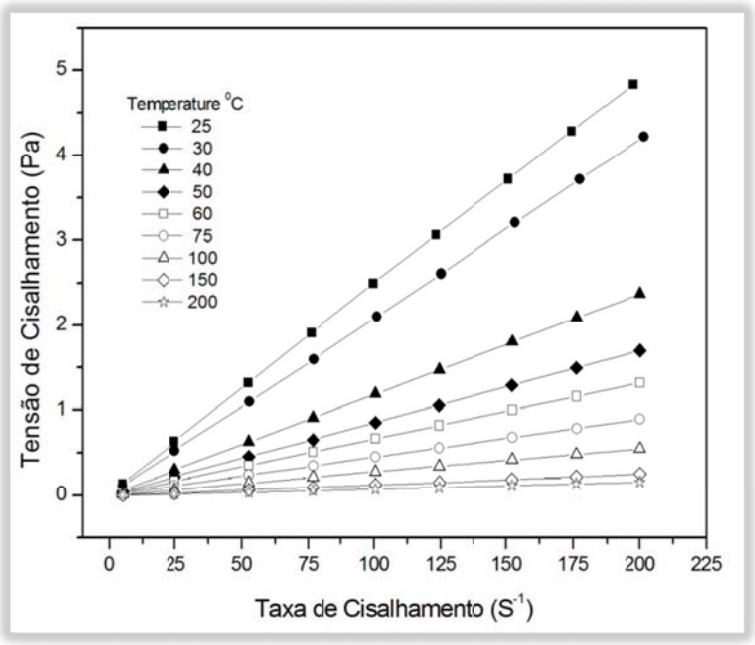



**Figura 6.17:** Tensão de cisalhamento *vs.* taxa de cisalhamento para o biodiesel etílico de mamona, na faixa de 25 ºC – 200ºC

Os ésteres de óleo de mamona analisados apresentaram menor viscosidade que o óleo de mamona bruto, em toda a faixa de temperatura estudada. Este fato pode ser atribuído à redução das forças de ligação intermoleculares, já que trata-se de compostos mais leves e com menos impurezas. A viscosidade dinâmica do biolubrificante e do biodiesel de mamona, na faixa de temperatura avaliada, é apresentada na Tabela 6.14.

**Tabela 6.14:** Viscosidade do biolubrificante e do biodiesel de mamona na faixa de 25 ºC – 200ºC

| Temperatura (°C) | Biolubrificante Viscosidade Dinâmica (mPa·s) | Biodiesel Viscosidade Dinâmica (mPa·s) |
|---|---|---|
| 25 | 19,69 | 25.05 |
| 30 | 16,25 | 20.93 |
| 40 | 9,89 | 11.88 |
| 50 | 6,97 | 8.59 |
| 60 | 5,23 | 6.61 |
| 75 | 3,61 | 4.48 |
| 100 | 2,63 | 2.73 |
| 150 | 1,21 | 1.23 |
| 200 | 0,77 | 0.77 |

Os dados de viscosidade em função da temperatura, obtidos experimentalmente, foram ajustados com a equação desenvolvida em 2008 por Yao e Hammond, a fim de correlacionar a viscosidade de ésteres oleatos com a temperatura e alguns números adimensionais (Equação 27).

$$\ln \mu = ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \ln T - \left[\frac{B+CT+DT^2}{RT}\right] \qquad \text{Equação (27)}$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica, N é o número de Avogadro, h é a constante de Planck, T é a temperatura em Kelvin, R a constante dos gases e B, C e D são os coeficientes empíricos determinados com as medições experimentais da viscosidade. O termo $B+CT+DT^2=E_a$, representa a energia requerida para que uma molécula deslize sobre a outra.

A Tabela 6.15 mostra a $E_a$ (energia de ativação) com os respectivos valores de B,C e D, estimados pelo algoritmo genético (PIKAIA). A viscosidade estimada pela correlação para o éster biolubrificante, na faixa de 25 – 200 ºC, apresentou um erro padrão de estimativa de 0,6810, enquanto, o biodiesel, apresentou um erro padrão de estimativa de 0,418. Isto indica um ajuste bastante satisfatório dos modelos gerados em relação aos dados obtidos experimentalmente.

**Tabela 6.15:** Energia de ativação de fluxo e coeficientes empíricos B,C e D

| Produtos | $\boldsymbol{Equação\ da\ E_a}$ |
|---|---|
| **Éster Biodiesel** | $E_a = -0.2729\,T^2 + 509.04\,T - 62630$ |
| **Éster Biolubrificante** | $E_a = -0.2788\,T^2 + 510.80\,T - 61930$ |

A Figura 6.18 e Figura 6.19 apresentam, graficamente, o ajuste dos valores preditos pelo modelo e os dados obtidos experimentalmente para o biolubrificante e o biodiesel, na faixa de temperatura estudada.

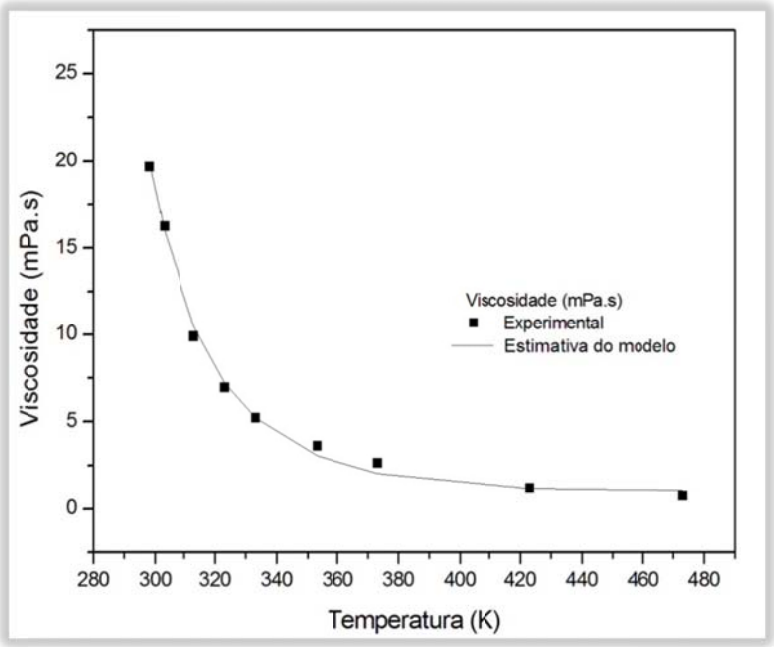



**Figura 6.18:** Viscosidade em função da temperatura para o éster biolubrificante.

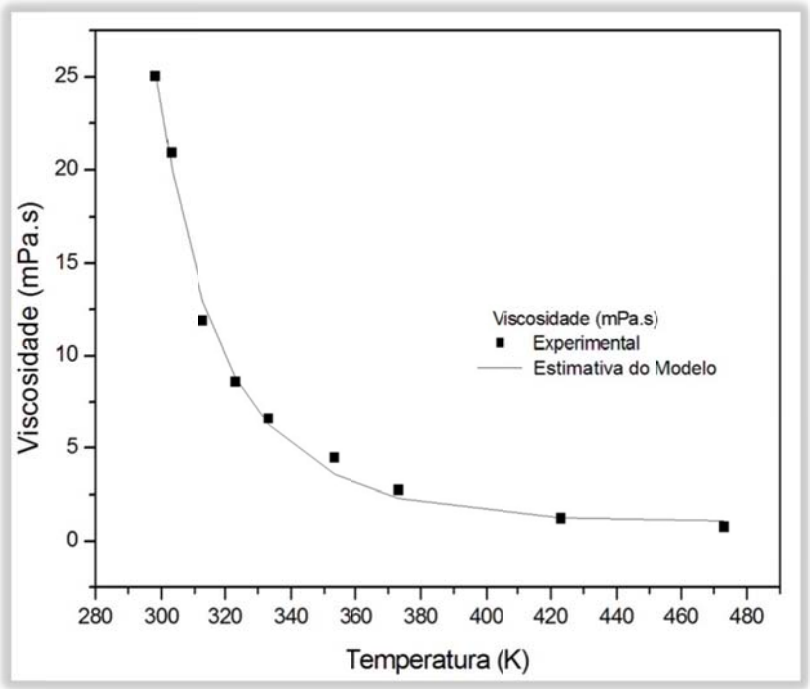



**Figura 6.19:** Viscosidade em função da temperatura para o biodiesel de mamona

### *6.5. Conclusões do Capítulo*

Os valores de acidez e teor de agua do biolubrificante apresentaram valores de 0,016% e 0,057% respectivamente, atribuídos à eficiência do processo de destilação molecular que permite obter o produto com pureza aproximada de 98%. Estes valores indicam que o biolubrificante não contribuirá com a formação de emulsões por misturas com outros compostos, ou com a corrosão nas partes que compõem os motores onde seja utilizado.

Foi observado que a variação na estrutura do ácido graxo e o álcool utilizado na síntese de ésteres alquílicos tem influência na viscosidade e o índice de viscosidade do produto. O éster metílico de óleo de mamona tem maior viscosidade que o éster metílico dos demais óleos vegetais estudados. Fato este atribuído ao grupo hidroxila da molécula do ácido ricinoléico presente em 88% na composição do óleo. Quanto ao índice de viscosidade, foi observado que o aumento na cadeia do álcool usado na síntese do éster contribui com aumento no valor desta propriedade, assim o éster isoamílico do óleo de mamona (Biolubrificante) reportou um valor de índice de viscosidade de 112; superior aos encontrados para os ésteres metílicos e etílicos do mesmo óleo.

As análises térmicas do biolubrificante mostraram boas respostas das propriedades avaliadas. O ponto de fluidez em -36 ºC indica que este produto pode ser usado em aplicações de partida de motores em frio e condições de temperatura amenas de inverno. O ponto de início de perda de massa mostra a temperatura de inicio de oxidação e mostraram que o produto pode ser usado em uma faixa aceitável de temperatura antes de começar a ter perdas por vaporização ou degradação por processos de oxidação.

# CAPITULO VII

# 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## *7.1. Conclusões*

Na procura de produtos com menor impacto ecológico, os biolubrificantes apresentam-se como potenciais substitutos dos óleos básicos minerais por estarem conformados por moléculas biodegradáveis e não tóxicas que contribuem na diminuição de emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. O seu uso está ainda condicionado a uma avaliação custo-benefício, pois trata-se em maioria de produtos sintéticos que envolvem reagentes e rotas de produção que aumentam seu preço no mercado.

A síntese de ésteres via transesterificação de óleos vegetais usando catálise homogênea foi encontrada na literatura como uma rota efetiva e de baixo custo para produção de biolubrificantes em escala industrial. Além disso, a informação recopilada das matérias primas mostrou que o uso de óleo de mamona e álcool isoamílico representa uma grande vantagem comercial, social e técnica na síntese de produtos lubrificantes.

A destilação molecular mostrou ser um processo rápido e efetivo para separar a mistura reacional que resulta do processo de transesterificação do óleo de mamona e álcool isoamílico. Duas metodologias de purificação do éster biolubrificante foram desenvolvidas usando estágios consecutivos de destilação para separar e recuperar os componentes principais da mistura reacional.

O primeiro estágio de destilação a vácuo comum nas duas metodologias permite recuperar o 93,4% do álcool usado em excesso na corrente de destilado ajustando 90ºC na temperatura do evaporador, 20ºC no condensador, vazão de alimentação de 10 mL/min e pressão de 5 mbar no sistema de vácuo.

Na primeira metodologia testada a glicerina produzida na reação foi recuperada até em 94,86% na corrente de destilado usando um segundo estágio de destilação molecular consecutivo ao estágio de separação de álcool ajustando as condições de operação em 110ºC no evaporador e 50ºC no condensador com fluxo de alimentação de 10 mL/min e pressão de 0,05 mbar no sistema de vácuo. Nesta metodologia, um terceiro estágio de destilação molecular foi implementado para isolar o éster, alcançando um rendimento de éster no destilado de 62,77% e pureza de 97,74% de éster usando 160ºC no evaporador, 50ºC no condensador, vazão de alimentação de 10 mL/min e máximo vácuo no sistema (μbar).

Na segunda metodologia, após a retirada do álcool isoamílico, a glicerina e o éster foram conjuntamente isolados na corrente de destilado. Nesta metodologia a otimização simultânea das variáveis respostas analisadas para o processo de destilação molecular reportaram que valores próximos a 92% de rendimento de éster no destilado, com pureza final de 96,83% e máximo rendimento do processo em relação D/R, podem ser atingidos usando temperatura de evaporador de 185 °C, temperatura do condensador correspondente a 60°C, vazão de alimentação de 10,8 mL/min e vácuo de 0,001 mbar no sistema.

O éster e a glicerina isolados conjuntamente na corrente de destilado são separados espontaneamente pela diferencia de suas densidades. Os bons resultados de rendimento de éster no destilado e da pureza final do produto alcançada apos 4 horas de decantação do destilado num funil de separação indicam que os produtos da reação podem ser separados da mistura reacional em uma etapa única de destilação molecular, reduzindo o gasto energético e o tempo de operação do equipamento sem comprometer a pureza do produto o qual é um parâmetro muito importante de qualidade do biolubrificante e mantendo ainda a recuperação da glicerina o que é interessante visto que é um coproduto de valor comercial alto.

Por meio de análises estatísticas sobre a influência das principais variáveis operacionais no processo de destilação molecular implementado para isolar o éster e a glicerina num único estagio, foi observado que a temperatura usada no evaporador e a vazão de alimentação têm a maior influência sobre o rendimento do processo, embora a vazão de alimentação tenha influência inversa sobre a variável resposta, sendo que um aumento no fluxo corresponderia à diminuição na porcentagem de éster no destilado ou a relação D/R, nas mesmas condições de temperatura de evaporação e temperatura do condensador.

Foi possível inserir a modelagem dos fenômenos físicos que ocorrem no processo de destilação molecular no módulo Aspen Custom Modeler® e foi desenvolvido um código na linguagem própria acoplada aos protocolos "*Cape Open"* para inserir a unidade no simulador comercial de processos Aspen Plus®. No entanto, análises de sensibilidade da variação da temperatura do evaporador, aplicados na destilação da mistura binaria Isoamil ricinoleato – Monoricinoleina, reportaram valores de fluxo de destilado altos e com pouca variação na faixa de temperatura estudada o que não representa bem a sensibilidade do processo com a variação da temperatura no evaporador, este fato é atribuído à restrição computacional do modulo ACM para ajustar um domínio horizontal variável que represente a variação da espessura do filme liquido ao longo do processo.

Foi observado que a variação na estrutura do ácido graxo utilizado na síntese de ésteres alquílicos, tem influência na viscosidade. O éster metílico de óleo de mamona têm maior viscosidade que o éster metílico dos demais óleos vegetais estudados. Fato este atribuído ao grupo hidroxila da molécula do ácido ricinoléico presente em 88% na composição do óleo. Por outro lado, os ésteres metílicos de óleo de côco apresentaram a menor viscosidade nas temperaturas estudadas por ser constituído, principalmente, de ésteres de ácidos graxos de cadeias curtas, como o ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0) e ácido láurico (C12:0). A múltipla presença de insaturações nas moléculas de ácidos graxos diminuem a viscosidade do produto, como o caso dos ésteres metílicos de óleo de

soja, que são constituídos, principalmente, por ésteres de ácidos oléico (C18:1) e linoleico (C18:2).

Quanto ao índice de viscosidade foi observado que o aumento na cadeia do álcool usado na síntese do éster contribui ao aumento no valor desta propriedade, assim o éster isoamílico do óleo de mamona (Biolubrificante) reportou um valor de índice de viscosidade de 112; superior aos encontrados para os ésteres metílicos e etílicos do mesmo óleo.

A curva TG/DTG do éster biolubrificante apresentada reporta apenas um único evento de perda de massa, no intervalo de 190ºC a 312ºC, atribuído à volatilização dos ésteres isoamílicos (constituídos, principalmente, por isoamil ricinoleato), indicando que a temperatura de início de formação de vapor corresponde a 190ºC, conforme análise do *onset* (temperatura inicial) de perda de massa.

As análises térmicas do biolubrificante mostraram bons resultados para as propriedades avaliadas. O ponto de fluidez em -36ºC indica que este produto pode ser usado em aplicações de partida de motores em frio e condições de temperatura amenas de inverno. O ponto de início de perda de massa e a temperatura de início de oxidação mostraram que o produto pode ser usado em uma faixa aceitável de temperatura antes de começar a ter perdas por vaporização ou degradação por processos de oxidação.

Foi observada solubilidade e miscibilidade dos componentes em misturas biolubrificante/(óleo base lubrificante neutro) em proporções de 20%, 40% e 60% o qual mostra que este lubrificante em particular apresenta alta compatibilidade e pode ser usado como aditivo para aumentar a biodegradabilidade dos óleos básicos minerais. Além disso, com os parâmetros de Hansen encontrados para o biolubrificante e as misturas, foi possível estabelecer critérios qualitativos e quantitativos da solubilidade em vários compostos que indicaram que o produto

tem alta compatibilidade com aditivos e pode ser usado também como óleo básico para formulação de biolubricantes comerciais.

O óleo de mamona apresenta comportamento Newtoniano na faixa de 25 ºC – 250 ºC, mas foi observada uma mudança no comportamento em 300ºC atribuído à decomposição térmica da amostra e formação de compostos mais pesados. Os ésteres etílicos e isoamílicos de óleo de mamona apresentam comportamento newtoniano na faixa de 25 ºC e 200 ºC . O comportamento da viscosidade dos ésteres de óleo de mamona em função da temperatura foi bem representado pela correlação de Yao and Hammond, com desvios inferiores a 1% usando parâmetros ajustados por algoritmo genético.

Os bons resultados obtidos para a viscosidade, o ponto de fluidez e a estabilidade termo-oxidativa do éster biolubrificante de mamona, em adição ao maior grau de biodegradabilidade do produto associado ao fato de ser uma molécula sintetizada a partir de matérias primas naturais e biodegradáveis; sugerem o uso do produto em aplicações de partida de motores em frio e condições de temperatura baixas. Além disso, existe a possibilidade de promover seu uso em formulações de lubrificantes, como óleo base sintético biodegradável, podendo inclusive ser usado em aplicações comerciais para motores industriais melhorando seu desempenho usando ele numa formulação incluindo aditivos melhoradores do índice de viscosidade e antioxidantes naturais.

## *7.2. Sugestões para trabalhos futuros*

Sintetizar novas moléculas biolubrificantes a partir de óleo de mamona e diferentes álcoois ou poliálcoois, inclusive avaliando a possibilidade de fazer modificações na estrutura química do acido ricinoléico incluindo acetilação da insaturação presente entre os carbonos 9 e 10 da molécula do acido ricinoléico visando melhorar a viscosidade e o índice de viscosidade do produto final.

Desenvolver uma estratégia de programação para inserir um domínio variável no módulo *Aspen Custom Modeler* que permita descrever os fenômenos que ocorrem na superfície do filme liquido evaporado e utilizar modelagem mais robusta para sistemas multicomponentes, a fim de criar uma unidade particular que permita simular o processo de destilação molecular com o maior ajuste a ao processo real.

Desenvolver novas metodologias experimentais de purificação de biolubrificantes incluindo avaliação de pré-processamento do material alimentado ao processo que permitam encontrar boas condições de operação estabelecendo procedimentos que atendam o maior número de produtos sintetizados por varias rotas de produção, dando suporte em escala piloto aos desenvolvimentos conduzidos pela LUBNOR - PETROBRAS.

Desenvolver uma metodologia de analise por cromatografia gasosa que permita realizar a quantificação mássica do conteúdo de éster, glicerina e todos os acilgliceróis por separado que estão presentes nas amostras coletadas nas correntes coletadas no processo de destilação molecular.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; WOLF, C.; SUAREZ, P.A.Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification reaction of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **J. Mol. Catal. A.: Chem.**,p 209,v29, 2004.

ADHVARYU, A., LIU, Z., ERHAN, S.Z. Synthesis of novel alkoxylated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial Crops and Products**., v21, p.113-119, 2005.

American Society for Testing Materials, **ASTM D2270**: Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C.

American Society for Testing Materials ,**ASTM E2009 - 08**: Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry.

American Society for Testing Materials, **ASTM D7042**. Standard Test Method for Kinematic Viscosity Philadelphia, PA, 2010.

ANAND, K., AVISHEK, RANJAN., PRAMOD. S, MEHTA. Estimating the Viscosity of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. **Energy and Fuels**, v 24, p 664-672, 2009.

**AOCS, Ca 5a–40**. Fatty Acids Oils and Fats. Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemists' Society, 2009.

**AOCS, Ce 1f–96**. Determination of *Cis*- and *Trans*- Fatty Acids in Hydrogenated and Refined Oils and Fats by Capillary GLC. Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemists' Society, 2001.

AYKUT, Ö., FILIZ, K., MELEK, T. Esterification Reaction of Oleic Acid With a Fusel Oil Fraction for Production of Lubricating Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 77, n°, 2007.

Barnwal, BK;Sharma, MP. Prospects of biodiesel production from vegetables oils in India. **Renew Sustain Energy Rev**, 9 (4): 363-378 AUG 2005.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E., Como Fazer Experimentos, **Editora UNICAMP**, 3 Ed, Campinas, 2007.

BATISTA, M.M. Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de ésteres graxos etílicos. São Paulo: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010, **Dissertação de Mestrado**.

BATISTELLA, C.B., MACIEL, M.R.W., Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Faling Film. **Computer Chemical Engineering**, v.20, p. 819-824.

BATISTELLA, C.B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrifugo. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. **Dissertação de Mestrado.**

BECKER, R., KNORR, A. An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures. **Lubrication Science**, v. 8, p. 95-117, 1996.

BERNAL, C., BOLDARINI, A.C., BEVIGLIERI, S.T., CAVALHEIRO, E.T.G., **Química Nova**, v. 25, nº 5, p. 849 – 855, 2002.

BOX, GEORGE E.P., HUNTER, WILLIAM G., HUNTER, J. STUART. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. **John Wiley & Sons**, New York, 1978.

BROWN, M., FOTHERINGHAM, J.D., HOYES, T.J., MORTIER, R.M., ORSZULIK, S.T., RANDLES, S.T., STROUD, P.M. Synthetic base fluids. Chemistry and technology of lubricants. 3 ed. Cap. II, p. 61, 1997.

CALADO, V., MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro, 2003.

CANAKCI, M., GERPEN, J.V. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. Lubrificantes e lubrificação. São Paulo: **Ed. MAKRON**. Books, 1998.

CASTRO, HEIZIR F., MENDEZ, ADRIANO.A., SANTOS, JULIO C. Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação. **Química Nova**, v.27, p146-156, 2004

CERMAK, S.C., ISBELL, T.A. Synthesis of Estolides from Oleic. and.Saturated Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.78, p. 557–565, 2001.

CERMAK. S.C., ISBELL, T.A. Synthesis and physical properties of mono- estolides with varying chain lengths. **Journal industrial Crops and Products**, v. 29, p. 205–213, 2009.

CHEMNET. **Global Chemical Network**. Consultada em 2011, Disponível em: http://www.chemnet.com/Products/.

CONCEIÇÃO, M. M. Estudo da Degradação Térmica de Adoçante com Aspartame, João Pessoa: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2004, **Tese de Doutorado**.

DI-HUA, T., BIN, Y. Modification of the chemical structure of an environmentally-friendly castor oil lubricant. **Journal of Synthetic Lubrication**, v.21, p. 59-64, 2006.

DIMIAN, A.C. Integrated design and simulation of chemical processes. University of Amsterdam, Cap. II, 2006.

DOSSAT, V., D & MARTY, A. Lipased – Catalysed Transesterification of High Oleic Sunflower Oil. **Enzyme and Microbial Technology**, v.30, p 90,94. 2002.

ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E., YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. I. **CHEM.E. Symposium Series**, 1, A359-A371, 1987.

ERHAN S.Z., ADHVARYU, A., SHARMA, B.K. Chemically functionalized vegetable oils. In: Rudnick LR (ed) Synthetics, mineral oils and bio-based lubricants. **CRC Press, Taylor & Francis Group**, Boca Raton, p. 361–389, 2006.

ERLICH, A., SMITH, M.K., PATTON, T.C. Castor polyols for urethane foams. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, p. 827-831, 1959.

EUROPEAN UNION ECO-LABELLING BOARD (EUEB) – Background Document: Development of Criteria for the Award of the European Eco-label to lubricants and Draft Criteria, 2004.

EYCHENNE, V., MOULOUNGUI , Z., GASET, A. Thermal behavior of neopentylpolyol esters Comparison between determination by TGA-DTA and Flash point. **Thermochimica Acta**, v. 320, p. 201-208, 1998.

FELSNER, M.L., MATOS, J.R. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. **Anais da Associação Brasileira de Química,** v. 47, n. 4, p.308-318, 1998.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V., SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FUKUDA H, KONDO A, NODA H: Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J Biosci Bioeng** 2001, 92:405-416.

GOODRUM, J. W., GELLER, D. P. Influence of fatty Acid methyl Ester from hidroxilated vegetable oils on diesel fuel lubricity. **Bioresourse Technology**. 2004.

GOVINDAPILLAI, A., JAYADAS, N.H., BHASI, M. Analysis of the pourt point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry, **Lubrication science**, v. 21, p. 13 – 26. 2009.

GUNSTONE, F.D., PADLEY F.B. Lipid Technologies and Applications: M. Dekker. New York. 1997.

GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J.L., DIJKSTRA, A.J. The Lipid Handbook. 3.ed. **Taylor & Francis Ltd**.,United Kingdom, 2004.

GUVENÇ, A. KAPUCU, H. Enzymatic esterification of Isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface methodology**. Enzyme and microbial Technology**, v. 40, p. 778-785, 2007.

HAFIZAH, A.,SALIMON, J. Synthesis of Jatropha curcas Fatty Acid Based Trimethylpropane Ester. **Empowering Science, Technology and innovation**. Towards a Better Tomorrow, 2011.

HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameter. **A User's Handbook**. New York. Boca Raton, P. 208, 2000.

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2 ed. **John Wiley & Sons**, England, 1999.

HAUS, F., BOISSEL, O., JUNTER, G.-A. Primary and Ultimate Biodegradabilities of Mineral Base Oils and Their Relationship with Oil Viscosity. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.54, p189-192, 2004.

HICKMAN, K.C.D. High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. **Chemical Reviews**, v. 34, p. 51-106, 1943.

HUBERTUS MURRENHOFF, ANDREAS REMMEBMANN. Environmentally Friendly Oils. Chapter 11, In: (Ed.) **Fuels And Lubricants Handbook**: George E. Totten, Steven R. Westbrook and Rajesh J. Shah. p 267-296, 2003.

Interactive European Network for Industrial Crops and Applications (IENICA). Biolubricants – Market Data Sheet. 2004.

IONASHIRO, M., GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica, USP, São Paulo.

KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology. v.5. **John Wiley & Sons**, New York, 1979.

LAL, K., Carrick, V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils, **Synth. Lubr**. V.11, p189-206, 1994.

LIDA A., QUINCHIA, MIGUEL A., DELGADO,CONCEPCION VALENCIA., FRANCO, JOSÉ M., CRISPULO GALLEGOS. Natural and Synthetic Antioxidant Additives for Improving the Performance of New Biolubricants Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v 59, p12917-12924. 2011.

LIMA, F.S.G., ARAÚJO, M.A.S., BORGES, L.E.P. Determination of the carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. **Tribology International**, v. 36, p.691-696, 2003.

LUBRI-NORTE. Lubri-Norte Lubrificantes Ltda. Disponível em: <http://www.ronet.com.br/lcfdores/comp_ad.html>. Acesso em abril de 2010.

LUCENA, M.C., SOARES, S.A. Efeito da adição de SBS nas propriedades Químicas e reológicas de asfalto oriundo de petróleo brasileiro. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo & gas, Rio de Janeiro**, p. 160, 2003.

MASJUKI, H.H., MALEQUE, M.A. KUBO, A. Palm Oil and Mineral oil Based lubricants – their tribological and emissions performance, **Tribology International**. v32, p305-341, 1999.

MASJUKI, H.H., KALAM, A. NURUL, M.F. Enviromental friendly Bio-lubricant Lubricity Testing. **IEEE First Conference on Clean Energy and Technology CET**, p. 140 – 144, 2011.

MARTINELLO, M.A. Modelado e Analise de la Destilação Molecular de Pelicula Descendente. **Mecánica Computacional**. v. XXII, 2003.

McTURK, W.E. Synthetic lubricants. Standard oil development company. **WADC Technical Report**; p. 53–88, 1953.

MOHAMAD, F.M.G.R, TINIA, I.M.G., AZNI, I. Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: effects of temperature. **Journal industrial Crops and Products**, v. 38, p. 87 – 92, 2012.

MONTGOMERY, D.C. Experimental design for product and process design and development. **The Statistician**, p.159-177. 1999.

MORRISON, R. T., BOYD, R. N. **Organic Chemistry, 6ª edição**, New York University, 1990.

MURPHY, W. R., BLAIN, D. A., GALIANO-ROTH, A. S. Benefits of Synthetic Lubricants in Industrial Applications. **Journal of Synthetic Lubrication**, vol. 18, p. 301-325, 2002.

NIKUMBH, A.K., Slip casting of partially stabilized Zirconia, **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 3649 – 3656, 1991.

OGUNNIYI, D.S. Castor Oil: A vital Industrial Raw Material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2005.

Özgülsün, A. Karasmanoglu, F. and M. Tüter, “Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil,” **JAOCS**, vol. 77, no. 1, pp. 105–109, 2000.

PATEL, P., SUTHAR, B. Interpenetrating polymer network from castor oil-based polyurethanes. **Polymer Engineering Science**, v.28, p. 901-905, 1998.

PATIL, A.G., KOLLWAL, S.M., BUTALA, H.D. Fusel Oil: Composition, removal, and potential utilization. **International Sugar Journal**, v.104, nº, 1238, p.51 – 58, 2002.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H. Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara dois, Rio de Janeiro, 1980.

PIYUSH S., LATHI and Bo MATTIASON. Green approach for the preparation of biodegradable base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied catalysis B: Environmental**, v.69, issues 3-4, p.207-2012, 2007.

QUINCHIA, L.A., DELGADO, M.A., CONCEPCION, J.M. Natural and Synthetic Antioxidant Additives for Improving the Performance of New Biolubricant Formulation, **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 59, 12927 – 12924, 2011.

QUINTERO, H. I., Produção de Biolubrificante para usos especiais. São Paulo: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009, **Dissertação de Mestrado**.

RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais Londrina: Embrapa-Soja**, 1999. p.233-236.

RAVASIO, N., Zaccheria, F., Gargano, M., Recchia, S., Fusi, A., Poli, N., Psaro, R. Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported coper catalysts. **Applied Catalysis**, 233, p.1 – 6, 2002.

QUIPENG, G., SHIXIA, F., QUINGYU, Z. Polyurethanes from 2,4-toluene diisocyanate and a mixture of castor oil and hydroxyether of bisphenol A . **European Polymer Journal**, v. 26, p. 1177-1180, 1991.

S.C, CERMAK., ISBELL, T.A. Synthesis.and Physical Properties of Mono Estolides with Varying Chain Lengths. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 205–213, 2009.

SAE. **Society of Automotive Engineers**. Disponível em: <http://www.sae.org>. Acesso em: Julho de 2011

SALA, M. **2nd workshop on lubricants and hydraulic fluids**, CTVO-Net, Milan 10-11 Feb, 2000.

SALIMON, J., SALIH, N., YOUSIF, E. Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 107 – 114, 2012.

SALIMON, J., SALIH, N., YOUSIF, E. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. **Journal of King Saud University – Science**, v. 24, p. 11–17, 2012.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S. Thermoanalytical, Kinetic and Rheological Parameters of Commercial Edible Vegetable Oils, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v75, p419-428. 2004.

SANTOS, P.S.D. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. **Tese de Doutorado,** Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglicerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography, **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 45 - 48, 2003.

SCHUSTER, HANS., RIOS, L., WECKES, P., HOELDERICH, W. Heterogeneous Catalysts for the Production of New Lubricants with Unique Properties. **Applied Catalysis A, General.** v. 348 issue 2, p 266 – 270. 2008.

SILVA, J. A. Biodegradable lubricants and their production via chemical catalysis. Petróleo Brasileiro S.A. – **Petrobras**/**Research Center – CENPES**, Brazil, 2011.

SILVA, L. N., WOLF, M.R., BATISTELLA, C.B., Optimization of Biodiesel Production From Castor Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. Vol 129-132, 2006.

SMITH, F. T.G. In: Gunderson RC, Hart WA, editors. Neopentyl polyol esters. Cap. X, New York: **Reinhold Publishing Corporation**, 1962.

SYED Q. A. RIZVI. Additives and Additive Chemistry. Chapter 9, In: (Ed.) **Fuels And Lubricants Handbook**: George E. Totten, Steven R. Westbrook and Rajesh J. Shah. p 199-248, 2003.

THOMAS F. BUENEMANN., STEVE BOYDE., STEVE RANDLES., IAN THOMPSON. Synthetic Lubricants: Nonaqueous. Chapter 10, In: (Ed.) **Fuels And Lubricants Handbook**: George E. Totten, Steven R. Westbrook and Rajesh J. Shah. p 249-266, 2003.

THOME, B. System Engineering-Principles and Practice of Computer Based Systems Engineering, **John Wiley**, New York, 1993.

TOTAL PORTUGAL/DEPARTAMENTO E BUSSINES/ BIOLUBRIFICANTES. Disponível em: <www.total.pt/pt/ptcorporate>. Acesso em 09/03/2009.

TREVINO, A.S., TRUMBO, D.L. Acetoacetylated castor oil in coatings applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, p.59-54, 2002.

VASISTHA, A.K., TREVEDI, R.K., DAS, G. Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, p. 333-337, 1990.

WAGNER, H., LUTHER, R., MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis**, v. 221, p. 429-442, 2001.

WELSH, F.W., MURAY, W.D., WILLIAMS, R.E. Microbiological and Enzymatic production of flavour and fragrance chemicals. **Critical Reviews in Biotechnology**, v.9, nº.2, p.105-169, 1989.

WHITBY, R.D. Understanding the Global Lubricants Bussiness – **Regional Markets and Price – Performance Competition**. Course Notes, Rio de Janeiro, Brazil. 2005.

WILLING, A. Lubricants Based on Renewable Reosurces – an Enviromentally Compatible Alternative to Mineral Oil Products. **Chemosphere**, v.53, p 89-98. 2001.

YAO, L., HAMMOND, E., WANG, T. Melting points and viscosities of fatty acid esters that are potential targets for engineered oilseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p.77–82, 2008.

YAO, L., HAMMOND, E., WANG, T. Synthesis and Physical Properties of Potential Biolubricants based on Ricinoleic Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, p.937–945, 2010.

# ANEXO I

## Laudo de análise – Qualidade Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais LTDA.

Campestre
desde 1974

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA.
Fone: (0XX11) 4178.0255

### LAUDO DE ANÁLISE

Cliente: FUND. DE DESENVOLV. UNICAMP - FUNCAMP
Nota Fiscal: 03626

Produto: ÓLEO DE MAMONA
Código: 0470-0
Lote: 0012/10
Data de Fabricação: 21/10/2010
Prazo de Validade: 12 meses a partir da data de fabricação.
Origem: Nacional Procedência: Nacional
Número do DCB: 09505 Número do CAS: 8001-79-4
INCI Name: Ricinus communis (Castor) seed oil

**Características Físico-Químicas**

| ÍNDICES | UNIDADES | VALORES DE REFERÊNCIA | RESULTADOS DO LOTE |
|---|---|---|---|
| Peso Específico (25°C) | g/cm$^3$ | 0,945 - 0,965 | 0,950 |
| Índice de Iodo | g $I_2$/100g | 81 - 91 | 86 |
| Índice de Saponificação | mg KOH/g | 176 - 187 | 182 |

*Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.*

| ÍNDICES | UNIDADES | VALORES DE REFERÊNCIA | RESULTADOS DO LOTE |
|---|---|---|---|
| Umidade | % | < 0,375 | 0,10 |
| Hidroxila | mg KOH/1g | 160 - 168 | 162 |
| Acidez | % | < 1,00 | 0,35 |

**Composição de Ácidos Graxos**

| ÁCIDOS GRAXOS | ESTRUTURA | VALORES DE REFERÊNCIA (%) | RESULTADOS DO LOTE |
|---|---|---|---|
| Ácido Palmítico | C16:0 | 01 - 02 | * * * |
| Ácido Esteárico | C18:0 | 0,9 - 02 | * * * |
| Ácido Dihidroxiesteárico | | 01 | * * * |
| Ácido Oleico (Ômega 9) | C18:1 | 2,9 - 06 | * * * |
| Ácido Linoleico (Ômega 6) | C18:2 | 03 - 05 | * * * |
| Ácido Linolênico (Ômega 3) | C18:3 | 0 - 0,5 | * * * |
| Ácido Behênico | C22:0 | 2,1 | * * * |
| Ácido Ricinoleico | | 88 | * * * |

*Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.*

**Responsável Técnico:** Patrícia Mateus Baranyi - Engenheira Química - 04.361.035/SP

* * * Indica que a análise deste índice não foi realizada.

| CONTROLE DE ALTERAÇÕES | | |
|---|---|---|
| Versão | Data | Descrição das alterações |
| 0.0 | 5/1/2009 | Inicial |
| 1.0 | 23/4/2010 | Inclusão: INCI name |

Rua Luisiana, 135 - Bairro Taboão - São Bernardo do Campo - SP - CEP 09669-000
**FONE: *(11) 4178.0255** - FAX: (11) 4178.8546 - campestre@campestre.com.br - www.campestre.com.br

4/11/2010 14:00

# ANEXO II

## *Código de programação do processo de destilação molecular na linguagem "ACM"*

Model DEST_BIOLUB

*X as LengthDomain (highestorderderivative:1, length:L, spacingpreference:L/nx, discretizationmethod:"CFD2"); // Coordenada "Y" na Modelagem//*

*Y as LengthDomain (highestorderderivative:2, length:h, spacingpreference:h/ny, discretizationmethod:"CFD2"); // Coordenada "Z" na Modelagem//*

***TALIM*** *as Temperature (Fixed); //Temperatura de Alimentação//*

***XALIM*** *as Molefraction (Fixed); //Fração Molar de A no Alimento//*

***TEVAP*** *as Temperature (Fixed); //Temperatura do Evaporador//*

***MWs(componentlist)*** *as Molweight;; //Massa Molar//*

***P*** *([0:X.EndNode]) as Pressure (Description:"Pressure", fixed, 0.000001); //vácuo do sistema//*

***T_Cond*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Cond_liq; //Condutividade Termica//*

***Cpl_in*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Cp_mol ; //Capacidade Calorifica Molar//*

***D_Bin_Liq*** *(Componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as diffusivity; //Coeficiente de Difusividade Binário//*

***DAB_M*** *(Componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as diffusivity; //Coeficiente de Difusividade Binario//*

***comp_P_Vap*** *(componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Pressure; //Pressão de Vapor//*

***PV_AB*** *(componentlist,[0:X.EndNode],[0:Y.EndNode] as Pressure; //Pressão de Vapor//*

***rho*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Dens_mol_Liq; //Densidade Molar//*

***viscL*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Visc_liq; //Viscosidade do Liquido//*

***ViscU*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Visc_liq; //Viscosidade do Liquido//*

***rhoml*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as Dens_mass; //Densidade Massica//*

***R*** *as realvariable (Fixed); //Constante Universal dos Gases//*

***G*** *as realvariable (Fixed); //Gravedade//*

***R1*** *as realvariable (Fixed); //Radio do Evaporador//*

***Pi*** *as realparameter ; //Numero adimensional "π"//*

***NA*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (free); //Densidade de Fluxo Molar de A//*

***NB*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Densidade de Fluxo Molar de B//*

***KA*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Taxa de Evaporação de A//*

***KB*** *([0:X.EndNode],[0:Y.EndNode]) as realvariable (Free); //Taxa de Evaporação de B//*

***DHVA*** *as realvariable (Fixed); //Calor Latente de Vaporização do Componente A//*

***DHVB*** *as realvariable (Fixed); //Calor Latente de Vaporização do Componente B//*

```
//Procedimentos Internos para o Cálculo das Propriedades//

 call (Mws) = pMolWeights();
  for iX in [0:X.EndNode] do
     for iY in [0:Y.EndNode] do
       Sigma(z(componentlist,iX,iY)) = 1;
       call (D_Bin_Liq(Componentlist,iX,iY)) = pDiffus_Liq(T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
       DAB_M(Componentlist,iX,iY)=D_Bin_Liq(Componentlist,iX,iY)*0.0001;
       call (comp_P_Vap(componentlist,iX,iY)) = pVap_Pressures (T(iX,iY));
       PV_AB(componentlist,iX,iY)=comp_P_Vap(componentlist,iX,iY)*100000;
       call (rho(iX,iY)) = pDens_Mol_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
       call (T_Cond(iX,iY)) = pCond_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(Componentlist,iX,iY));
       call (Cpl_in(iX,iY)) = pCp_Mol_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
       call (rhoml(iX,iY)) = pDens_Mass_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
       call (ViscL(iX,iY)) = pVisc_Liq (T(iX,iY), P(iX), z(componentlist,iX,iY));
       ViscU(iX,iY)=ViscL(iX,iY)*0.001;
     endfor
  endfor

//Equações diferenciais do Processo//

//Taxa de evaporação e Fluxo molar na superfície//
  for iX in [0:X.EndNode] do
           KA(iX,Y.EndNode)   =   PV_AB("PROPILEN",iX,Y.EndNode)/((2*Pi*R*(Mws("PROPILEN"))
           *T(iX,Y.EndNode))^0.5);
           KB(iX,Y.EndNode)    =    PV_AB("GLICERIN",iX,Y.EndNode)/((2*Pi*R*(Mws("GLICERIN"))
           *T(iX,Y.EndNode))^0.5);
           NA(iX,Y.EndNode) = z("PROPILEN",iX,Y.EndNode)*KA(iX,Y.EndNode);
           NB(iX,Y.EndNode) = (1-z("PROPILEN",iX,Y.EndNode))*KB(iX,Y.EndNode);
   Endfor

//Balanço de Massa//
  for iX in [0:X.EndNode] do
     for iY in Y.Interior do
          vx(iX,iY)*z("PROPILEN",iX,iY).ddx=DAB_M("PROPILEN",iX,iY)*z("PROPILEN",iX,iY).d2dy2;
     endfor
  endfor

//Balanço de Quantidade de Movimento//
  for iX in [0:X.EndNode] do
```

```
    for iY in Y.Interior do
        ViscU(iX,iY)*vx(iX,iY).d2dy2+rhoml(iX,iY)*G=0;
    endfor
  endfor

//Balanço de Energia//
  for iX in [0:X.EndNode] do
    for iY in Y.Interior do
        rhoml(iX,iY)*Cpl_in(iX,iY)*vx(iX,iY)*T(iX,iY).ddx=T_Cond(iX,iY)*T(iX,iY).d2dy2;
    endfor
  endfor

//Calculo da Espessura do Filme Liquido//

  h = ((3*I(0)*(ViscU(0,0)/rhoml(0,0)))/(rhoml(0,0)*Pi*G*R1))^(1/3);

//Fluxo molar total//
 for iX in [1:X.EndNode] do
     I(iX).ddx = -2*Pi*R1*(NA(iX,Y.EndNode)+NB(iX,Y.EndNode));
 Endfor

//Condições Iniciais e de Contorno//

//Condições de Superfície//
  for iX in [0:X.EndNode] do
          NA(iX,Y.EndNode)=z("PROPILEN",iX,Y.EndNode)*(NA(iX,Y.EndNode)
          +NB(iX,Y.EndNode))-DAB_M("PROPILEN",iX,Y.EndNode)
          *rho(iX,Y.EndNode)*z("PROPILEN",iX,Y.EndNode).ddy;
  Endfor

  for iX in [1:X.EndNode] do
          -T_Cond(iX,Y.EndNode)*T(iX,Y.EndNode).ddy=
          DHVA*NA(iX,Y.EndNode)+DHVB*NB(iX,Y.EndNode);
  endfor

  // Perfil de Velocidade//
  vx([0:X.EndNode],0): Fixed, 0.0;
  vx([0:X.EndNode],Y.EndNode).ddy = 0.0;

  // Perfil de Concentração//
 z("PROPILEN",0,0) = XALIM;
 z("PROPILEN",[1:X.EndNode],0).ddy = 0.0;

 //Perfil de Temperatura//
 T (0,Y.EndNode) = TALIM;
 T([0:X.EndNode],0) = TEVAP;

 //Balanço Molar Global//
 I(0): Fixed, 2.26e-07;

End
```

# ANEXO III

## *Código de programação para o calculo de propriedades físicas requeridas em Aspen Plus®*

Adaptação do modelo de calculo de propriedades para as fases liquida e vapor de uma mistura tomado do Aspen Dynamics (TM) 10.2 Library.

```
Model props

// Input/output variables
T                as hidden temperature;
P                as hidden pressure;
z(componentlist)   as hidden molefraction;
//
y(componentlist)   as hidden molefraction;
x(componentlist)   as hidden molefraction;
lf               as hidden liqfraction;
vf               as hidden vapfraction (Description:"Vapor fraction");
//
hv         as hidden enth_mol_vap;
hl         as hidden enth_mol_liq;
h          as hidden enth_mol;
Rhov       as hidden dens_mol_vap;
Rhol       as hidden dens_mol_liq;
Rho        as hidden dens_mol (description:"Mixed density");
V          as hidden vol_mol  (Description:"Molar volume");
MW         as hidden molweight;

//EQUATIONS
// properties variables
lf = 1- vf;
1.0 = Rho*(lf/Rhol + vf/Rhov);
V = 1/Rho;

Rig_enth_mol:     call (h)    = pEnth_Mol (T, P, Z);
Rig_dens_mol_vap: call (rhov) = pDens_Mol_Vap (T, P, Y);
Rig_dens_mol_liq: call (rhol) = pDens_Mol_Liq (T, P, X);
Flash_variables:  call (y, x, vf, hv, hl) = pFlash (T, P, Z);

End
```