

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**RENATA ALVAREZ COELHO**

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO ÉSTERES ETÍLICOS DO  
BIODIESEL (GLICEROL OU ÁGUA) + ETANOL: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM  
TERMODINÂMICA**

**CURITIBA**

**2011**

**RENATA ALVAREZ COELHO**

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO ÉSTERES ETÍLICOS DO  
BODIESEL (GLICEROL OU ÁGUA) + ETANOL: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM  
TERMODINÂMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra  
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

**CURITIBA**

**2011**

---

C672e

Coelho, Renata Alvarez

Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica. [manuscrito] / Renata Alvarez Coelho. – Curitiba, 2011. 82f. : il. ; 30 cm.

Impresso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, 2011.

Orientador: Marcos Rogério Mafra -- Co-orientador: Marcos Lúcio Corazza.

Inclui Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio líquido-vapor. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Marcos Rogério. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Título.

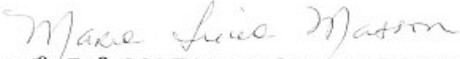
RENATA ALVAREZ COELHO

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO ÉSTERES ETÍLICOS DO BIODIESEL (GLICEROL OU ÁGUA) + ETANOL: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:   
Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. CLÁUDIO DARIVA  
Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico Regional, UNIT-SE

  
Prof<sup>a</sup>/Dr<sup>a</sup>. MARIA LUCIA MASSON  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 18 de março de 2011.

## DEDICO ESTE TRABALHO

Ao meu pai, Fernando, que é um exemplo de caráter e honestidade, de quem eu muito me orgulho. Um grande *guerreiro* nesta vida de dificuldades financeiras, conseguindo não somente criar como *educar* quatro filhas com muito amor, sabedoria, carinho e dedicação.

À minha dedicada mãe, Angela, sempre presente em nossas vidas. Um exemplo de bondade, gentileza e pacificidade. Um Anjo na minha vida.

Ao meu marido e companheiro André, amor da minha vida. Meu grande *realizador de sonhos*.

Às minhas amadas irmãs. À Fernanda, um exemplo de disciplina e grande suporte de estudos, desde a época do vestibular. À querida Julia pelo carinho e meiguice. À caçula Mariana pela alegria contagiante, exemplo de tolerância e aceitação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me conceder a fé que habita em meu coração. Por guiar e iluminar o meu caminho. Pelas grandes graças que me concede nesta vida, todos os dias, como oportunidades de convivência com pessoas especiais, pelos momentos inesquecíveis e vivências extraordinárias. Pelas orações poderosas e superadoras de todo o medo e dor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra, pelos valiosos ensinamentos, paciência e apoio. Por mostrar que mesmo quando estamos em condições adversas em um ambiente de trabalho, ainda podemos, com empenho, inteligência e inconformismo, realizar trabalhos com qualidade.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza pelas construtivas trocas de idéias, grande dedicação e colaboração inestimável com o trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por disponibilizar o espaço físico para o desenvolvimento do trabalho.

Ao PPGTA pela oportunidade e a Capes pelo apoio financeiro concedido.

Ao Laboratório de Termodinâmica da Universidade Regional Integrada – Campus de Erechim, por possibilitar a utilização do densímetro digital.

Aos meus professores de graduação, exemplos de competência e excelência, que me ensinaram a estudar e ter disciplina me preparando para o mundo.

Aos bolsistas e estudantes de graduação Vinícius e Thiago pela ajuda e apoio nos trabalhos experimentais.

As minhas grandes e estimadas amigas Priscilla e Michele, por substituírem as minhas irmãs aqui no Paraná. Pelos grandes momentos, sempre divertidos, que já vivenciamos juntas. Pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis.

## RESUMO

A produção de biodiesel através do método de transesterificação catalítica, envolve processos posteriores de separação e purificação que requerem o conhecimento do equilíbrio de fases de misturas binárias ou multicomponentes contendo água, álcool, glicerol e/ou ésteres graxos. Embora o interesse industrial nos processos de separação do biodiesel seja crescente, existem ainda poucos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) na literatura. Acredita-se também ser possível representar o comportamento de fases do biodiesel a partir do estudo do comportamento dos ésteres que o compõem. No Brasil, país líder na produção de etanol, o governo tem incentivado pesquisas na produção de biodiesel a partir da rota etílica. Este trabalho tem por objetivo a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (pressão, temperatura e composição) em pressões sub-atmosféricas e atmosférica, para sistemas binários de interesse na produção de biodiesel via rota etílica (água + glicerol, etanol + glicerol, etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila), utilizando um ebuliômetro tipo Othmer modificado. Foram também medidos dados de volume de excesso dos sistemas binários. Os experimentos de ELV para as soluções binárias foram realizados em toda a faixa de concentração. Foram obtidos dados isobáricos em pressões variando entre 14 kPa a 96 kPa. Os dados experimentais de densidade e volume de excesso foram obtidos através de um densímetro digital, a pressão ambiente para os binários etanol + glicerol, etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. A concordância dos dados de ELV experimentais obtidos neste trabalho para os binários água+glicerol e etanol+glicerol com os dados da literatura validaram o ebuliômetro e metodologia utilizados. Os dados de ELV experimentais para todos os sistemas foram bem correlacionados com os modelos UNIQUAC e NRTL. O modelo preditivo UNIFAC-Dortmund representou satisfatoriamente os sistemas compostos por etanol+ésteres e etanol+ glicerol. Para o sistema água+glicerol o modelo UNIFAC-Dortmund não se mostrou adequado. A comparação dos dados de ELV experimentais obtidos neste trabalho para as misturas binárias de etanol + ésteres (estearato de etila e palmitato de etila) com os dados do sistema etanol + biodiesel de óleo de girassol (literatura) sugere ser possível representar o comportamento de fases do biodiesel a partir de dados com dos ésteres. Os volumes molares de excesso obtidos a partir da densimetria não apresentaram comportamento coerente para os binários compostos pelos ésteres, sendo necessária a alteração e aperfeiçoamento da metodologia utilizada neste trabalho.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-vapor, biodiesel, ésteres etílicos de ácidos graxos, etanol

## ABSTRACT

Biodiesel production by alkali catalysts transesterification involves further separation and purification processes that require a better understanding of the phase equilibria of multicomponent and binary systems containing water, alcohol, glycerol and/or fatty acid esters. Although biodiesel separation processes have received increasing industrial attention, available experimental vapour-liquid equilibrium (VLE) data is limited in literature. The biodiesel phase behaviour is believed to be well represented by the study of the behaviour of the esters that biodiesel is composed of. In Brazil, global leader in the ethanol production, government has encouraged researches that concerns biodiesel production from ethyl route. The aim of this work was the determination of experimental VLE data (pressure, temperature and composition), in subatmospheric and atmospheric pressures, for binary systems relevant to ethanol biodiesel production (water + glycerol, ethanol + glycerol, ethanol + ethyl stearate and ethanol + ethyl palmitate), using an Othmer modified type ebulliometer. Excess volume data was also measured for the binary systems. The VLE experiments for the binary solutions were performed in the whole molar fraction range. Isobaric data were obtained for pressures from 14 kPa to 96 kPa. Excess volume and density experimental data were obtained with a digital densimeter, at environmental pressure, for the binaries ethanol + glycerol, ethanol + ethyl stearate and ethanol+ethyl palmitate at 30°C, 40°C, 50°C and 60°C. The good agreement between VLE data obtained in this work and literature (for the binaries water+glycerol and ethanol+glycerol) validates the ebulliometer and methodology used. The experimental VLE data for all systems gave good correlation with the UNIQUAC and NRTL models. The predictive UNIFAC-Dortmund model represented properly the ethanol+esters and ethanol+glycerol systems. For the water+glycerol system the UNIFAC-Dortmund model was not capable. The comparison between the VLE experimental data for the systems with ethanol+esters (ethyl stearate and ethyl palmitate) obtained in this work and the ethanol+sunflower seed biodiesel data from literature, suggests that it might be possible to represent the phase behaviour of biodiesel from data obtained for these esters. The excess volume data obtained by densitometry didn't show expected behaviour for the binaries composed of the esters, so it is necessary to change and improve the methodology used in this work.

Keywords: vapour-liquid equilibria, biodiesel, fatty acid ethyl esters, ethanol



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL (PARENTE, 2003)

FIGURA 2.2 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL E REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR METÓXIDO A PARTIR DO METANOL

FIGURA 2.3 - DESCRIÇÃO DO EBULIÔMETRO DE FISCHER 602

FIGURA 3.1- DESCRIÇÃO DO EBULIÔMETRO DE OTHMER MODIFICADO

FIGURA 3.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL + ETANOL

FIGURA 4.1 – CURVAS DE ELV PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL OBTIDOS A PRESSÃO DE 101,325 KPA ( $\square$ , ESTE TRABALHO), ( $\blacktriangle$ , OLIVEIRA *et al.*, 2009), ( $\bullet$ , PRESSÃO DE VAPOR DO GLICEROL PURO, FONTE: SIGMA-ALDRICH) E ( $\diamond$ , PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA PURA, FONTE: SIGMA-ALDRICH)

FIGURA 4.2 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL OBTIDOS A PRESSÃO DE 101,325 KPA ( $\square$ , ESTE TRABALHO), ( $\blacktriangle$ , OLIVEIRA ET AL, 2009), ( $\bullet$ , PRESSÃO DE VAPOR DO ETANOL PURO, FONTE : SIGMA-ALDRICH) E ( $\blacksquare$ , PRESSÃO DE VAPOR DO GLICEROL PURO, FONTE: SIGMA-ALDRICH)

FIGURA 4.3 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

FIGURA 4.4 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + GLICEROL (2)

FIGURA 4.5 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA (2)

FIGURA 4.6 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ESTEARATO DE ETILA (2)

FIGURA 4.7 – DIAGRAMA T-X1 PARA O SISTEMA ÁGUA(1) + GLICEROL(2): (A) P=13,8 KPA ( $\blacksquare$ , ESTE TRABALHO), P=14,9 KPA ( $\blacktriangle$ , SOUJANYA *et al.* 2010); (B) P=91,7 KPA ( $\bullet$ , ESTE TRABALHO), P=95,3 KPA ( $\odot$ , SOUJANYA *et al.* 2010), P=101,13 KPA ( $\square$ , OLIVEIRA ET AL. 2009), P=101,13 KPA ( $\blacktriangle$ , CHEN AND THOMPSON, 1970). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

FIGURA 4.8 –DIAGRAMA T-X1 PARA O SISTEMA ETANOL(1) + GLICEROL(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A P=97,1 KPA ( $\odot$ ) E NA LITERATURA (OLIVEIRA ET AL. 2009) A P=101,33 KPA ( $\square$ ). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

FIGURA 4.9 –DIAGRAMA T-X1 PARA O SISTEMA ETANOL(1) + PALMITATO DE ETILA(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A P=91,2 KPA ( $\odot$ ). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

FIGURA 4.10 – DIAGRAMA T-X1 PARA O SISTEMA ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A  $P=91,9$  KPA (●). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAOULT

FIGURA 4.11 –DIAGRAMAS T-X1 DE ELV A 24 KPA PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ● ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA, □ ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA E Δ ETANOL (1) + BIODIESEL (GUO *et al*, 2007)

FIGURA 4.12 –DIAGRAMAS T- X1 DE ELV A 95 KPA PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ● ETANOL(1) + ÉSTEARATO DE ETILA, □ ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA E Δ ETANOL (1) + BIODIESEL (GUO *et al*, 2007)

FIGURA 4.13 –VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + GLICEROL

FIGURA 4.14 –VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA

FIGURA 4.15 –VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + PALMITATO DE ETILA

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – DISTRIBUIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL COM REFERÊNCIA NO MÊS DE MARÇO DE 2010

TABELA 2.2 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA

TABELA 2.3 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ROTA ETÍLICA E METÍLICA

TABELA 3.1 – REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO, PUREZA E PROCEDÊNCIA

TABELA 4.1 – PARÂMETROS BINÁRIOS AJUSTADOS ATRAVÉS DOS MODELOS NRTL ( $\alpha_{ij} = 0,2$ ) E UNIQUAC

TABELA 4.2 – COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES MODELOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO PARA AJUSTE E PREDIÇÃO DA TEMPERATURA DE SATURAÇÃO (EBULIÇÃO) PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS INVESTIGADOS

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	- Agência Nacional do Petróleo
CNPE	- Conselho Nacional de Política Energética
DA	- Desvio Absoluto
DOU	- Diário Oficial da União
ELV	- Equilíbrio Líquido-Vapor
EQM	- Erro Quadrático Médio
EOS	- do inglês "Equation of State"
FO	- Função Objetivo
IATA	- do inglês "International Air Transport Association"
NRTL	- do inglês "Non Random, Two-Liquid"
UNIFAC	- do inglês "Universal Functional Activity Coefficient"
UNIQUAC	- do inglês "Universal Quase Chemical"

## LISTA DE SIMBOLOS

$\alpha$	- Sobrescrito que identifica as fases
$\beta$	- Sobrescrito que identifica as fases
E	- Sobrescrito Excesso
$f$	- Fugacidade
$G, g$	- Energia livre de Gibbs
$\gamma$	- Coeficiente de atividade
$i$	- Subscrito que identifica a espécie “ $i$ ”
$\lambda$	- Parâmetro da equação de Wilson
$\mu$	- Potencial químico
$m$	- Número de componentes
M	- Massa Molar
$\eta$	- Índice de Refração
$n_{obs}$	- Número de observações/dados experimentais
$n_v$	- Número de variáveis independentes
P	- Pressão
$\phi$	- coeficiente de fugacidade
$\Phi$	- Parâmetro do modelo UNIQUAC
$R$	- Constante dos Gases
$\rho$	- Densidade
S	- Entropia
$sat$	- Sobrescrito saturação
t	- Tempo
T	- Temperatura
$\sigma$	- Variância Estatística
$\tau$	- Parâmetro da Equação de NRTL
$\theta$	- Parâmetro do modelo UNIQUAC
V	- Volume Molar
W	- Fração Mássica
$x$	- Fração Molar na fase líquida
$y$	- Fração Molar na fase gasosa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 OBJETIVOS .....	14
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
2.1 BIODIESEL .....	15
2.1.1 Importância do Biodiesel .....	15
2.1.2 Matérias-Primas para a produção de Biodiesel .....	18
2.1.3 O Processo de Produção do Biodiesel .....	19
<b>2.1.3.1 Reação de transesterificação</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1.3.2 Separação das fases</b> .....	<b>24</b>
2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DO EQUILÍBRIO DE FASES .....	25
2.2.1 Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases .....	26
2.2.2 Fugacidade e Atividade .....	29
2.2.3 Modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade de fase líquida .....	35
2.3 EBULIOMETRIA .....	39
2.3.1 Ebuliômetro de Fischer .....	40
2.3.2 Ebuliômetro NORMAG .....	42
2.4 MÉTODOS E ALGORITMOS DE AJUSTE .....	42
2.5 DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....	45
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 COMPONENTES .....	48
3.2 EQUIPAMENTOS .....	48
3.2.1 Equilíbrio líquido-vapor: Ebuliômetro .....	48
3.2.2 Densidade e volume de excesso: Densímetro Anton Paar .....	51
3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: METODOLOGIA ANALÍTICA .....	52
3.4 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: MODELOS .....	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
4.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	55
4.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: DADOS EXPERIMENTAIS .....	57
4.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: MODELAGEM TERMODINÂMICA .....	60
4.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: COMPARAÇÃO ENTRE ÉSTERES E BIODIESEL .....	66
4.5 DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO .....	67
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>72</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, discussões a respeito dos problemas ambientais passaram a ocupar lugar de destaque nos fóruns de líderes dos países. O que antes era debatido quase que no campo filosófico, passou a fazer parte das agendas de decisões dos mesmos. Governantes, empresários, industriais, engenheiros, cientistas, enfim todos os setores da sociedade moderna compreendem a importância da preservação dos recursos naturais e do controle de emissões de poluentes. Como exemplo, destaca-se o protocolo de Kioto, que tem levado países como o Japão a meta de reduzir em 6% os níveis de emissão de CO<sub>2</sub> entre os anos de 2008 a 2012.

Neste contexto, a queima de combustíveis fósseis para os mais diversos fins como transporte, energia e aquecimento, possui grande destaque nessas discussões. Além de ser uma fonte não renovável, os combustíveis fósseis são responsáveis por diversos problemas ambientais, como aquecimento global e chuvas ácidas.

A busca por combustíveis renováveis e com menores impactos ambientais tem levado ao uso dos chamados biocombustíveis. O bioetanol e o biodiesel são os principais biocombustíveis atualmente empregados em grande escala. O diesel proveniente do petróleo ocupa um lugar de destaque na matriz energética e de transporte nacional, o que tem incentivado as pesquisas de desenvolvimento de produtos e aplicações envolvendo o biodiesel.

O biodiesel é produzido principalmente a partir do processo de transesterificação de óleos e gorduras por catálise alcalina homogênea. Embora a sua produção empregando metanol (rota metílica) apresente algumas vantagens técnicas, no Brasil o governo tem incentivado as pesquisas utilizando o etanol (rota etílica). Isto se deve ao fato do Brasil ser líder mundial na produção de etanol por processo fermentativo (bioetanol) o que torna o biodiesel produzido pela rota etílica um combustível totalmente renovável.

O projeto de unidades de separação envolvidas na produção de biodiesel requer a determinação das condições de equilíbrio de fases envolvendo os componentes do processo. A recuperação do etanol e purificação do biodiesel, por

exemplo, é normalmente realizado por destilação, o que demanda a compreensão do fenômeno de equilíbrio líquido-vapor.

O biodiesel é composto por ésteres que variam quanto ao tamanho da cadeia carbônica e quanto à presença de insaturações. Acredita-se ser possível representar o comportamento de fases do biodiesel a partir do comportamento dos ésteres que o compõem.

Embora seja de interesse industrial para a produção tradicional de biodiesel, ainda existem, na literatura, poucos trabalhos científicos com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor relativos aos processos posteriores de separação em uma planta de biodiesel. A obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o binário álcool+ésteres do biodiesel, por exemplo, provavelmente tem caráter inédito.

Este trabalho visa contribuir com o setor de produção de biodiesel via rota etílica, a partir da obtenção experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres do biodiesel (estearato de etila e palmitato de etila), glicerol, água e etanol. A modelagem termodinâmica dos dados e a comparação com resultados de literatura empregando o próprio biodiesel também fizeram parte deste trabalho.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (pressão, temperatura e composição), em pressões sub-atmosféricas e atmosférica, para sistemas de interesse na produção do biodiesel utilizando ebuliômetro de circulação tipo Othmer modificado. Foram também medidos dados de volume de excesso dos sistemas binários, a fim de verificar o desvio da idealidade destas soluções.

A abordagem do problema envolveu os seguintes sistemas binários:

- Água e Glicerol (validação);
- Etanol e Glicerol;
- Etanol e Éster (Palmitato de Etila e Estearato de Etila).



## 2 REVISÃO DE LITERAURA

### 2.1 BIODIESEL

#### 2.1.1 Importância do Biodiesel

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, álcool produzido a partir de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2010). A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal *in natura* é bem diferente do biodiesel, que deve atender às especificações devidamente estabelecidas pelos órgãos competentes.

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado; 67% menos

hidrocarbonetos Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 (biodiesel puro) adicionado ao diesel de petróleo, as reduções ocorrem de modo proporcional (ANP, 2010).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Além disso, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel, após estudos de que esta quantidade adicionada não exigiria mudança nos motores veiculares. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2010).

Neste contexto, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (ANP, 2010). A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões, gerando divisas para o País.

Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento à economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. A produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo, de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário (ANP, 2010).

Empresas privadas também estão comprometidas ambientalmente e atentas ao uso de biodiesel. A companhia aérea TAM anunciou que realizou no segundo

semestre de ano 2010 um voo de demonstração não comercial usando um biocombustível genuinamente brasileiro, criado a partir do pinhão-manso. O biocombustível feito a partir de sementes desta árvore pode reduzir as emissões de carbono em até 80% por voo, além de sua matéria-prima ser uma das três mais promissoras do mundo para aviação segundo a IATA (International Air Transport Association). Outra vantagem do pinhão-manso é que este não compete com a produção de alimentos para consumo humano e animal (NOGUEIRA, 2010).

Com relação aos demais países, estudos já apontam que, a utilização da biomassa para fins energéticos vem tendo uma participação crescente perante a matriz energética mundial, levando a estimativa de que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível (FISCHER, 2001). A utilização do biodiesel na Europa começa em 1991, como consequência da política agrícola comunitária, que oferece subsídios para a produção agrícola não-alimentar. A Alemanha se encontra em plena utilização do biodiesel como combustível, sendo que atualmente pode ser considerada a maior produtora e consumidora desse tipo de combustível. As empresas autorizadas pelo governo alemão a utilizar biodiesel, tanto no segmento de carros de passeio, quanto de máquinas agrícolas e veículos de carga são: Audi, BMW, Citroen, Mercedes, Peugeot, Seat, Skoda, Volvo, VW. O estado de Baviera é o primeiro em número de postos no mundo, com 357 postos (UFOP, 2010).

Nos Estados Unidos da América a proporção de mistura do biodiesel ao óleo diesel que tem sido mais cogitada é a de 20%, chamada de EcoDiesel B-20. O país possui programas de incentivo de produção de biodiesel estabelecendo metas anuais, leis de obrigatoriedade na adição no óleo diesel mineral, entre outros tipos de incentivo. Na Argentina a implantação de várias fábricas de biodiesel comprova o interesse dos usuários pelos combustíveis alternativos (PNPB, 2010).

Embora haja todas essas considerações positivas relacionadas ao Biodiesel ainda são muitas as dúvidas dos agentes e órgãos envolvidos. Os questionamentos envolvem tributos, matérias-primas (gerando polêmica pela maioria ser proveniente de produção agrícola-alimentar), marco-regulatório e avaliação dos diferentes projetos. Além disso, em um mundo em permanente mutação, é natural que os empresários se sintam receosos em investir em setores considerados recentes e de alto risco para o capital. A aplicação do biodiesel nos veículos atuais é limitada pelas suas propriedades físicas, que implicam em alguns problemas operacionais nos

motores. A viabilidade de projetos de adaptação ou desenvolvimento de motores adequados ao uso de biodiesel ainda é uma pauta a ser considerada.

A incerteza que permeia tais considerações nos mostra que ainda se tem um longo caminho a percorrer para atender os anseios da população e toda a cadeia envolvida. Porém percebe-se que já existe muito trabalho na resolução de tais questões e uma tendência de minimização dessas preocupações. Isso confirma a necessidade dos estudos e torna a pesquisa na área de biodiesel muito importante e promissora.

### 2.1.2 Matérias-Primas para a produção de Biodiesel

Conforme mencionado anteriormente, diversos tipos de oleaginosas e gorduras animais podem ser utilizados como matérias-primas para a obtenção do biodiesel. De uma maneira geral, não existem alterações relevantes nas propriedades do biodiesel obtido de diferentes matérias-primas. É possível, também, usar mais de uma fonte vegetal no mesmo biodiesel. A mamona, por exemplo, se usada em mistura com outros óleos, agrega propriedades positivas ao produto final, como a redução do ponto de congelamento, sem alterar as especificações exigidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

No Brasil, a matéria-prima mais utilizada é o óleo de soja (85,58%) conforme mostra a Tabela 2.1. Observa-se também a utilização de gordura bovina (11,17%), consequência da expressividade da indústria de carne e pecuária no país.

TABELA 2.1 – DISTRIBUIÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL COM REFERÊNCIA NO MÊS DE MARÇO DE 2010.

<b>Matéria-prima</b>	<b>%</b>
Óleo de Soja	85,58
Gordura Bovina	11,17
Óleo de Algodão	1,51
Outros materiais graxos	1,43
Óleo de fritura usado	0,24
Gordura de Frango	0,03
Gordura de Porco	0,03

FONTE: ANP (2010)

O óleo vegetal bruto contém na sua composição basicamente triglicerídeos (95 a 97%), sendo o restante produtos de decomposição dos triglicerídeos,

fosfatídeos, ceras, gomas, metais, esteróis, proteínas, hidrocarbonetos, vitaminas entre outros. Essa proporção abrange a grande maioria dos óleos comerciais no mercado.

Cada óleo vegetal é constituído por uma mistura de vários ésteres (ácidos graxos) derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujas cadeias contêm de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. O óleo de soja, matéria-prima mais utilizada, tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), conforme mostra a Tabela 2.2 (NETO et al., 2000). O primeiro valor da notação indica o número de átomos de carbono e o segundo valor o grau de insaturação.

TABELA 2.2 - COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA

NÚMERO DE CARBONOS	ÁCIDOS GRAXOS	CONCENTRAÇÃO (%)
C 12:0	Láurico	0,1 (máx.)
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx.)
C 16:0	Palmítico	9,9 - 12,2
C 16:1	Palmitoléico	traços - 0,2
C 18:0	Esteárico	3 - 5,4
C 18:1	Oléico	17,7 - 26
C 18:2	Linoléico	49,7 - 56,9
C 18:3	Linolênico	5,5 - 9,5
C 20:0	Araquídico	0,2 - 0,5
C 20:1	Gadoléico	0,1 - 0,3
C 22:0	Behênico	0,3 - 0,7
C 22:1	Erúcico	0,3 (máx.)
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máx.)

FONTE: NETO *et al.* (2000)

### 2.1.3 O Processo de Produção do Biodiesel

Os óleos vegetais *in natura* como substitutos do óleo diesel são incompatíveis na queima em motores a diesel, por uma série de fatores como problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores e nas válvulas e desgaste prematuro de pistões, anéis de segmentos e cilindros. Outros problemas estão relacionados com a diluição do óleo lubrificante, a dificuldade de arranque a frio, queima irregular, baixa eficiência térmica e odor desagradável dos gases de

combustão. Para minimizar ou contornar estes problemas o óleo vegetal pode ser misturado com o óleo diesel, em proporção limitada, passar por um processo de craqueamento ou ser transformado quimicamente em ésteres de ácidos graxos.

A produção de biodiesel nada mais é que esta transformação química de óleo vegetal *in natura* em ésteres de ácidos graxos, que consiste na opção dominante para a solução desses problemas. Os produtos dessa reação são uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos (que compõem o próprio biodiesel), álcool não reagido, produtos intermediários, glicerol, catalisador, água e sabões. O fluxograma do processo de produção do biodiesel partindo-se de uma matéria-prima graxa qualquer é apresentado pela figura 2.1.

Os processos de produção atuais são na sua maioria de reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool anidro e catálise básica homogênea com hidróxidos (bases fortes) ou alcoóxidos de metais alcalinos, gerando ésteres metílicos ou etílicos. Como subproduto, é gerada uma grande quantidade de glicerina, substância que tem atualmente bom valor comercial mas que pode se tornar um problema na produção de biodiesel em grande escala. Os catalisadores utilizados são de baixo custo, com temperatura de trabalho amena, cinética simples e boa atividade catalítica, porém sua reutilização não é possível. A isenção de água e ácidos graxos livres na matéria-prima é importante pois a umidade em condições alcalinas causa saponificação dificultando os processos posteriores de separação e purificação.

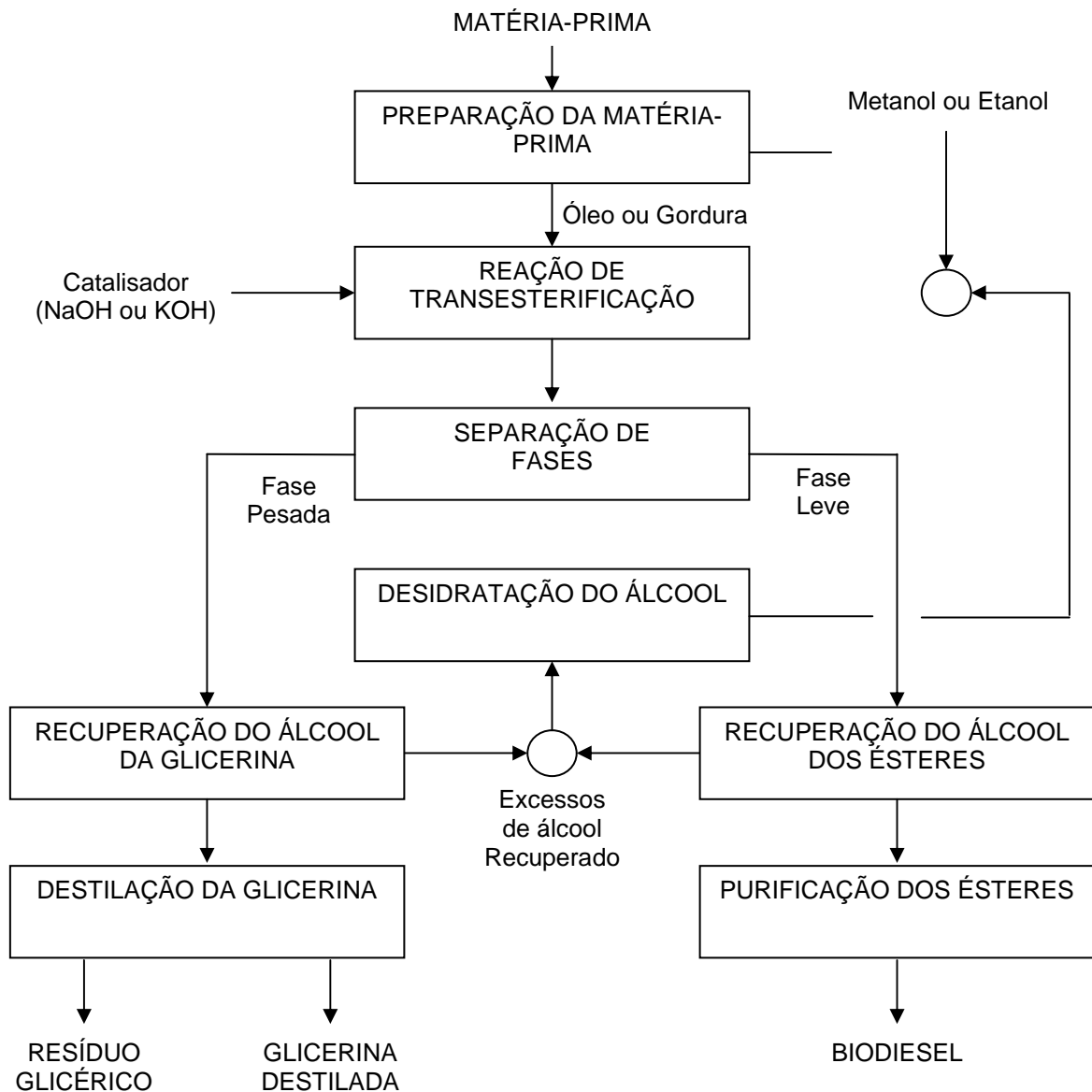


FIGURA 2.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL (PARENTE , 2003).

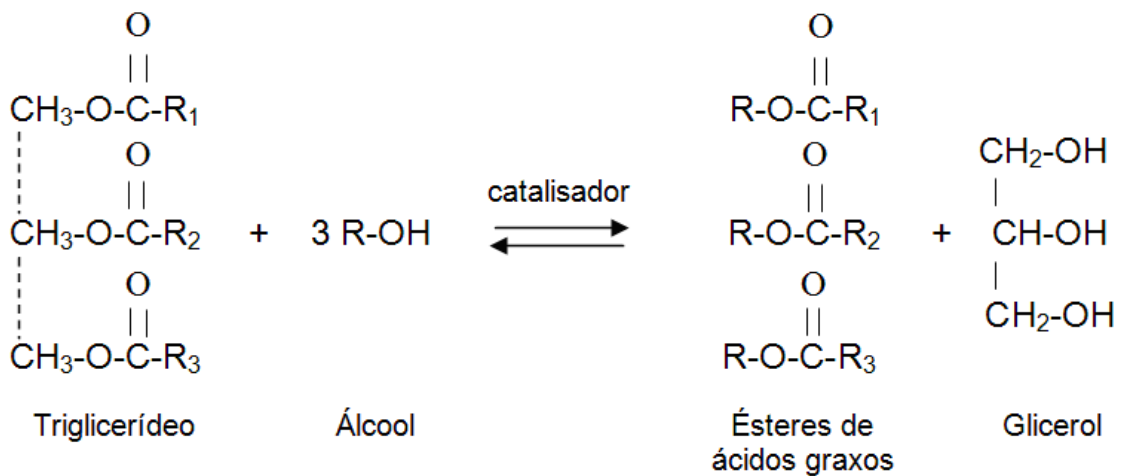
### 2.1.3.1 Reação de transesterificação

Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação. O Biodiesel resultante dessa reação tem maior semelhança ao combustível diesel convencional em suas principais características (NEHER *et al.* 2006). A reação de transesterificação é a etapa da conversão do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos

graxos, que constituem o biodiesel. No reator são bombeados o óleo e uma mistura do catalisador com um álcool de cadeia curta (que forma o alcóxido, produto intermediário ativo, por exemplo, o metóxido  $\text{H}_3\text{CO}^-$ ). O processo de transesterificação é afetado por vários fatores dependendo das condições de reação utilizadas como razão molar álcool:óleo, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação e pureza dos reagentes (NEHER *et al.* 2006).

Devido ao caráter reversível da reação, o álcool (agente transesterificante) é colocado em excesso afim de deslocar o equilíbrio da reação para os produtos. Porém o excesso de álcool torna o meio reacional mais sensível a umidade, acidez e aos peróxidos favorecendo a saponificação, exigindo lavagens posteriores e gerando efluentes. A reação de transesterificação e de formação do catalisador é apresentada na Figura 2.2.

- Transesterificação:



- Formação do Catalisador:

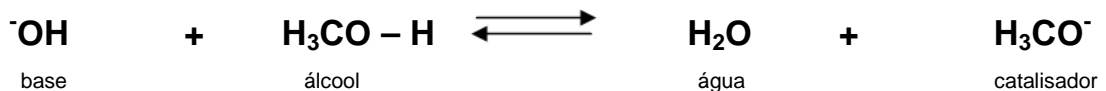


FIGURA 2.2 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL E REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR METÓXIDO A PARTIR DO METANOL.



Para que a reação de transesterificação ocorra é necessário que haja um controle da reação de formação do catalisador. Nesta reação o elétron do hidróxido ataca o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação O–H , produzindo água e metóxido. Este, por sua vez, é o catalisador propriamente dito da produção de ésteres lineares (biodiesel).

Na reação de transesterificação, os radicais R1, R2 e R3 representam ácidos graxos de cadeia longa. Os diferentes ácidos graxos contidos no triglicerídeo determinam as suas propriedades químicas (KNOTHE et al., 2006). O biodiesel constitui o conjunto de mono-alkil ésteres de ácidos graxos formados na reação de transesterificação (MONYEM e VAN GERPEN, 2001).

Durante o processo de transesterificação além da reação principal, ocorrem reações secundárias que podem influenciar negativa ou positivamente o resultado da reação como formação de sabões, água e sais. Com relação ao tempo de conversão a reação é rápida.

Cabe acrescentar que reação química pode representar a conversão quando se utiliza o metanol obtendo-se como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e a glicerina, ou quando se utiliza o etanol formando ésteres etílicos e a glicerina. Sob o ponto de vista de produto, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades semelhantes como combustível, sendo ambos considerados biodiesel. As principais diferenças vantagens e desvantagens das rotas etílica e metílica encontram-se listadas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ROTA ETÍLICA E METÍLICA  
USO DO METANOL

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que o do etanol anidro;</li> <li>- O preço do metanol é menor que o preço do etanol;</li> <li>- É mais reativo;</li> <li>- Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menor que o tempo quando se usa o etanol;</li> <li>- Considerando a mesma produção de biodiesel o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de electricidade é menos da metade;</li> <li>- Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil;</li> <li>- É bastante tóxico;</li> <li>- Maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível;</li> <li>- Transporte tem que ser controlado, porque se trata de matéria-prima para extração de drogas.</li> </ul>
USO DO ETANOL	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico;</li> <li>- Se for feito a partir da biomassa, produz um combustível 100% renovável;</li> <li>- Não é tóxico como o metanol;</li> <li>- Menor risco de incêndios.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação;</li> <li>- Possui azeotropia, quando misturado com água dificultando a separação. Com isto, a desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos em equipamentos;</li> <li>- Os equipamentos do processo com rota etílica é cerca de quatro vezes o volume dos equipamentos para a rota metílica, para uma mesma produtividade e qualidade;</li> <li>- Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção do biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.</li> </ul>

### 2.1.3.2 Separação das fases

No final da reação de transesterificação catalítica formam-se duas fases, uma rica em ésteres de ácidos graxos (fase leve) e uma fase rica em glicerol (fase pesada). No projeto, estudo ou otimização de uma planta de produção de biodiesel, não podemos separar a obtenção dos ésteres dos processos posteriores de separação e purificação, sendo estes tão importantes quanto a própria reação catalítica, não somente no que se diz respeito a pureza e qualidade dos produtos e subprodutos obtidos mas também pela questão energética. Assim o conhecimento das condições de equilíbrio de fases das misturas reacionais resultantes, mais especificamente de sistemas envolvendo éster, glicerol e etanol é essencial para se

explorar possíveis condições de operação, simulação e otimização do reator e dos processos de separação das subcorrentes (ANDREATTA *et al.*, 2008).

Essas duas fases são separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais pesada, rica em glicerina, contém basicamente glicerol e álcool não reagido, podendo conter água, impurezas e em alguns casos, traços de ésteres. A fase mais leve é constituída pelos ésteres de ácido graxo metílico ou etílico, conforme o álcool utilizado, também por álcool não reagido, água, impurezas e possivelmente traços de glicerina. Através de vários processos de decantação os ésteres serão progressivamente separados dos demais constituintes da mistura aumentando sua pureza, e formando o biodiesel.

A fase pesada é submetida a um processo de destilação e de evaporação, separando a glicerina bruta do álcool e da água, cujos vapores são recuperados por um condensador. O álcool residual da fase leve é recuperado da mesma forma. O álcool resultante das duas fases ainda conterà água e passará por um processo de desidratação.

A glicerina bruta resultante deste processo é purificada aumentando seu valor comercial. Esta purificação pode ser feita por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

Os ésteres produzidos são purificados (eliminação de impurezas e principalmente resíduos de glicerina) através de lavagem por centrifugação com posterior desumidificação, para que suas características se enquadrem as especificações desejadas para o biodiesel.

## 2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DO EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases e a modelagem termodinâmica estão no coração dos projetos de processos químicos (SANDLER, 1994). A habilidade de se entender, modelar e prever o equilíbrio de fases é necessária para o projeto de processos de separação industrial. Nesta seção será apresentado os princípios termodinâmicos do equilíbrio de fases e os modelos empregados na solução destes problemas.

### 2.2.1 Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

A correlação entre o equilíbrio de fases e a termodinâmica foi estabelecida a mais de um século por J. W. Gibbs (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). As composições de equilíbrio entre duas fases são frequentemente muito diferentes entre si e é precisamente esta diferença que nos permite separar misturas através de destilação, extração e de outras operações de contato entre fases (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999). No campo experimental, dados de equilíbrio de fases vêm sendo obtidos, de forma a fornecer maiores informações sobre esse fenômeno, melhorando, com isso, a capacidade de representação dos processos.

O Estado de Equilíbrio de um sistema é um conceito importante e fundamental na Termodinâmica já que todos os processos espontâneos que ocorrem na natureza tendem a dissipar os gradientes do sistema ou as forças motrizes que causam transferências e, assim, direcionar o sistema ao estado de equilíbrio. Isto define um caráter unidirecional aos sistemas. A natureza precisa do equilíbrio depende tanto do tipo de sistema quanto das restrições impostas ao sistema pelas suas vizinhanças imediatas e seu recipiente - volume fixo ou temperatura constante (SANDLER, 1999).

As características gerais do estado de equilíbrio são (SANDLER, 1999):

- 1- Não varia com o tempo;
- 2- O sistema é uniforme (isto é, sem gradientes internos de temperatura, pressão, velocidade ou concentração), ou é composto por subsistemas uniformes;
- 3- Todo o transporte de calor, massa, ou trabalho entre o sistema e suas vizinhanças é zero;
- 4- A taxa líquida de todas as reações químicas é nula.

Com tempo suficiente o estado de equilíbrio é sempre alcançado em um sistema fechado sem transferências de massa, calor ou trabalho através de suas fronteiras. Para sistemas abertos, dependendo da natureza da interação entre sistema e vizinhanças, o estado de equilíbrio também pode ser alcançado (SANDLER, 1999).

Crítérios são aplicados para decidir se um sistema se encontra em um estado particular de equilíbrio. Estes critérios são desenvolvidos utilizando-se o princípio da conservação de energia e a segunda lei da termodinâmica (MORAN e SHAPIRO, 2000).

Para chegarmos a um critério que indique quando, por exemplo, duas fases coexistem em equilíbrio, a *entropia* ( $S$ ) é uma função de estado que propicia um caminho, pois está relacionada com a direcionalidade de um processo. Para uma substância pura à temperatura  $T$  e à pressão  $P$  constantes (equilíbrio térmico e mecânico), o estado de equilíbrio entre duas fases ocorre quando a entropia atinge seu máximo:

$$\text{No equilíbrio: } \frac{dS}{dt} = 0 \quad \text{e} \quad S \text{ é máximo} \quad (2.2.1)$$

Estas equações se referem a segunda lei da termodinâmica. Essa abordagem da entropia não é prática, pois precisaríamos calcular a entropia do *sistema* e das *vizinhanças*. Neste caso, a função utilizada para o critério de equilíbrio de tais sistemas é a energia livre de Gibbs ( $G$ ), que é desenvolvida a partir da combinação da primeira e da segunda lei, e permite-nos estabelecer o equilíbrio apenas determinando-se  $G$  para cada fase de um sistema.

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.2.2)$$

A equação (2.2.2) nos diz que para um processo *espontâneo*, a energia de Gibbs de um sistema, a pressão e temperatura constantes, sempre diminui (ou fica constante). Através da junção da 1ª e da 2ª leis, a energia de Gibbs estabelece o critério de equilíbrio levando em conta o balanço entre a tendência do sistema a minimizar a energia e sua tendência a maximizar a entropia. Quando temos duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  podemos escrever que, para uma substância pura  $i$ :

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad (2.2.3)$$

Assim, o critério para o equilíbrio químico é quando a energia de Gibbs for um mínimo e igual em ambas as fases. Outra explicação para o uso de  $G$  como critério é que na maioria dos processos de separação industriais envolvendo equilíbrio de fases, as variáveis controladas são temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ). Quando aproximamos a modelagem ao comportamento de fases, devemos encontrar propriedades termodinâmicas que são funções naturais dessas duas variáveis. A energia livre de Gibbs ( $G$ ) é uma função natural da temperatura e da pressão pois a forma mais simples de se representar  $G$  é em função de  $T$  e  $P$ . Assim para este caso,  $G$  é uma função conveniente.

Como uma propriedade definida matematicamente, a energia de Gibbs se mantém abstrata, difícil de se conceber. Entretanto nossa necessidade de uma função natural de  $T$  e  $P$  requer o uso dessa propriedade (ELLIOT e LIRA, 1999).

Até o momento, chegamos a um critério de equilíbrio de fases para substâncias puras. Do ponto de vista das possíveis combinações de interações intermoleculares, misturas são inerentemente mais complexas do que substâncias puras, ocorrendo interações entre espécies distintas. Para um fluido puro, as propriedades naturais são simplesmente uma função de duas variáveis de estado. Em misturas multicomponentes, essas energias e a entropia também irão depender da composição (ELLIOT e LIRA, 1999).

Na termodinâmica das misturas, a propriedade parcial molar é representativa da contribuição do componente  $i$  para a mistura. Em analogia ao caso da substância pura, o critério de equilíbrio químico entre duas fases para a espécie química  $i$  em uma mistura é que a energia de Gibbs parcial molar,  $\overline{G}_i$ , seja igual nas duas fases. Por sua vez, a energia de Gibbs parcial molar é uma grandeza tão importante no equilíbrio químico que é definida como potencial químico  $\mu_i$ ,

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.2.4)$$

Assim o critério para equilíbrio químico em misturas fica:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.2.5)$$

Podemos afirmar que, assim como a diferença de temperatura está relacionada com o transporte de energia e a diferença de pressão com o transporte de momento, o potencial químico estará relacionado com o transporte de massa. Para dois sistemas com potenciais químicos diferentes para a espécie  $i$ , haverá transporte da espécie química  $i$  do potencial químico maior para o potencial químico menor até se igualarem no equilíbrio. Se conhecermos o  $\mu_i$  de cada fase, saberemos de que modo a espécie  $i$  tenderá a se transferir.

Conforme mencionado anteriormente, para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema deve ser uniforme em todas as fases. Se  $\mu_i$  é um potencial intensivo mássico, espera-se que também tenha um valor uniforme, caracterizando o equilíbrio químico e complementando o equilíbrio termodinâmico. Isto foi provado por Gibbs em 1875, e o resultado para um sistema em equilíbrio é o seguinte conjunto de equações para  $m$  componentes e  $\pi$  fases:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\pi)} \quad \text{Equilíbrio Térmico entre as fases } \alpha, \beta, \dots, \pi$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\pi)} \quad \text{Equilíbrio Mecânico entre as fases } \alpha, \beta, \dots, \pi$$

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \quad \text{Equilíbrio Químico entre as fases } \alpha, \beta, \dots, \pi \text{ com relação ao}$$

componente 1

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\mu_m^{(\alpha)} = \mu_m^{(\beta)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \quad \text{Equilíbrio Químico entre as fases } 1, 2, \dots, \pi \text{ com relação ao}$$

componente  $m$

Este conjunto de equações fornece os critérios básicos de equilíbrio de fases para sistemas heterogêneos fechados, que englobam todos os casos de equilíbrio de nosso interesse.

### 2.2.2 Fugacidade e Atividade

Com a introdução do potencial químico por Gibbs, o problema de equilíbrio de fases foi completamente solucionado, numa base teórica. No entanto, o potencial

químico é uma quantidade eminentemente abstrata, não sendo uma quantidade mensurável e não tendo equivalência no mundo físico real. Portanto, é desejável expressá-lo em termos de alguma função auxiliar que possa ser facilmente identificada com a realidade física. Esta função foi obtida através do conceito de fugacidade ( $f$ ).

A fugacidade trata de uma importante propriedade, necessária para descrever o critério de equilíbrio. Sua dedução parte da equação termodinâmica descrita para um componente puro comportando-se como gás ideal (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER e AZEVEDO, 1999).

A fugacidade foi definida por Lewis em 1901, com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada (não só para gás ideal), mas também para uma mistura fluida qualquer, através de uma variável concreta, isto é, uma pseudo-pressão, que foi chamada fugacidade. Trata-se, portanto, do equivalente físico do potencial químico. A equação (2.2.6) apresenta a relação generalizada de Lewis entre o potencial químico e a fugacidade, para uma variação isotérmica de qualquer componente em qualquer sistema sólido, líquido ou gasoso, puro ou misturado, ideal ou não.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}} \right) \quad (2.2.6)$$

Onde o sobrescrito “o” refere-se ao estado padrão ou de referência adotado,  $\hat{f}_i$  e  $f_i^{\circ}$  representam a fugacidade do componente “i” na mistura e no estado padrão, respectivamente. Finalmente,  $\mu_i^{\circ}$  e  $f_i^{\circ}$  são valores arbitrários, quando se escolhe o valor de um, outro é fixado. Eles não podem ser escolhidos independentemente. Para um gás ideal puro a fugacidade equivale a pressão, e para um componente  $i$  em uma mistura de gases ideais, equivale a sua pressão parcial  $y_i P$ . O valor essencial desta equação é que ela simplesmente relaciona a abstração matemática com uma propriedade comum, intensiva do mundo real.

Em função de todos os sistemas, puros ou misturas, comportarem-se como gases ideais em pressões baixas, a definição da fugacidade é completada pelo limite

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (2.2.7)$$



onde  $y_i$  é a fração molar de  $i$  na mistura gasosa.

Lewis chamou a razão  $f/f^0$  de atividade, designado pelo símbolo  $a$ . A atividade de uma substância dá uma indicação de o quanto “ativa” está uma substância em relação ao seu estado padrão pois fornece uma medida da diferença de potencial químico da substância do estado de referência e seu padrão. A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente “ $i$ ” da solução. Para soluções ideais a atividade é igual a própria concentração.

A Equação (2.2.6) foi obtida para uma variação isotérmica, assim a temperatura no estado padrão deve ser a mesma que no estado de interesse. Podemos considerar a fugacidade como uma pressão corrigida para um componente no sistema.

O coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) e o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) são funções auxiliares que surgem para relacionar a fugacidade com as propriedades mensuráveis  $P$ ,  $V$  e  $T$  e são definidas respectivamente pelas equações:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (2.2.8)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f^0} \quad (2.2.9)$$

onde,

$\hat{\phi}_i$  - coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor;

$\gamma_i$  - coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida;

$\hat{f}_i^V$  e  $\hat{f}_i^L$  - fugacidade do componente  $i$  na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

$y_i$  - fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$x_i$  - fração molar do componente  $i$  na fase líquida;

$P$  - pressão.

$f^0$  - fugacidade do componente  $i$  puro no estado padrão;

Para sistemas de baixa e média pressão costuma-se utilizar o coeficiente de fugacidade para expressar as não idealidades da fase vapor e o coeficiente de atividade para não idealidades da fase líquida. Esta abordagem é também conhecida como “*gama-f*”.

No sentido de se ilustrar uma aplicação da fugacidade como equilíbrio, é descrito a seguir o exemplo clássico do equilíbrio líquido-vapor de um sistema multicomponente. Assumindo o mesmo estado de referência para as duas fases e considerando o vapor do componente “*i*” puro a 1 atm e na temperatura *T* do sistema como estado de referência ( $f_i^{vo} = 1atm = f_i^{lo}$ ), obtém-se:

$$\mu_i^V = \mu_i^{V_o} + RT \ln(Py_i \hat{\phi}_i) \quad (2.2.10)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{L_o} + RT \ln(f_i x_i \gamma_i) \quad (2.2.11)$$

Onde  $f_i$  é a fugacidade do componente puro “*i*” na pressão e temperatura do sistema. Se a pressão for suficientemente baixa e se o componente não for associável,  $f_i$  pode ser considerado como  $P_i^{sat}$ , pois as correções de não-idealidade do vapor saturado  $\phi_i^{sat}$  e da pressão sobre a fugacidade podem ser desprezadas.

$$f_i = P_i^{sat} \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \frac{f_i}{f_i^{sat}} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (2.2.12)$$

Para a fugacidade da fase vapor às baixas pressões e componentes não associáveis,  $\hat{\phi}_i^V$  (coeficientes de fugacidade do componente *i* na fase vapor) pode ser aproximado à unidade.

No equilíbrio líquido-vapor  $\mu_i^L = \mu_i^V$ , e lembrando que  $\mu_i^{L_o} = \mu_i^{V_o}$ , pois o mesmo estado de referência foi adotado para as duas fases, resulta:

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \hat{\phi}_i^V \quad \text{ou} \quad \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.2.13)$$

Esta equação é uma nova forma da equação fundamental de equilíbrio chamada de *critério de isofugacidade*, onde os dois lados da equação representam as fugacidades do componente “*i*” na fase líquida e na fase vapor, respectivamente. Esta equação fornece um resultado muito útil, nos dizendo que a condição de equilíbrio em termos de potencial químico pode ser substituída, sem grandes perdas por uma equação que diz que, para cada espécie *i*, as fugacidades devem ser a mesma em todas as fases. Do ponto de vista de quem deseja trabalhar e aplicar a termodinâmica a problemas físicos, equações que igualam as fugacidades são geralmente mais convenientes matematicamente que as que igualam potenciais químicos. As equações que compõem as três equações fundamentais do equilíbrio de fases podem ser redefinidas como:

$$\begin{aligned} T^{(\alpha)} &= T^{(\beta)} = \dots = T^{(\pi)} \\ P^{(\alpha)} &= P^{(\beta)} = \dots = P^{(\pi)} \\ f_i^{(\alpha)} &= f_i^{(\beta)} = \dots = f_i^{(\pi)} \end{aligned}$$

No equilíbrio líquido-vapor as fugacidades do componente *i* no vapor e no líquido são iguais:

$$f_i^{(L)} = f_i^{(V)} \quad (2.2.14)$$

Se escolhermos quantificar a não-idealidade da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade (equação 2.2.8) e a não idealidade da fase líquida usando o coeficiente de atividade (equação 2.2.9), geralmente em situações de baixas e médias pressões, obteremos:

$$y_i \phi_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i^\circ \quad (2.2.15)$$

Para a modelagem termodinâmica da fase vapor, necessita-se de uma equação de estado que seja capaz de representar o comportamento volumétrico desta e que, conseqüentemente, permita calcular o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) da fase vapor com o máximo de exatidão possível. Sistemas a baixa pressão não apresentam dificuldades na representação da fase vapor, podendo estes, em alguns casos, ser considerados ideais (gás ideal). A equação do virial vem ao longo do tempo se tornando uma alternativa eficiente na descrição de fases vapor.

As baixas pressões implicam em idealizações da fase vapor, porém na fase líquida isso não é verdadeiro, pois a pressão pouco influi nas propriedades dos líquidos. Assim, para misturas líquidas o cálculo das fugacidades segue uma técnica simples: primeiramente é definida uma solução ideal, e depois são calculados os desvios em termos das chamadas funções de excesso. As funções de excesso são propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. As várias propriedades de excesso estão inter-relacionadas. De fato, escolhendo-se  $T$ ,  $P$  e *composição* como variáveis naturais, a energia de Gibbs de excesso é uma função geradora de todas as demais propriedades de excesso (SANDLER, 1994). A energia livre de Gibbs de excesso é definida como:

$$G^E = G_{(sol.real(T,P,x))} - G_{(sol.ideal(T,P,x))} \quad (2.2.16)$$

As relações entre as funções de excesso são as mesmas que entre as funções totais. Essas funções podem ser positivas ou negativas, representando desvios positivos ou negativos do comportamento da solução ideal. A expressão para energia livre de Gibbs de excesso total, que relaciona os coeficientes de atividade com a função de Gibbs em excesso é:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (2.2.17)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada a função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (2.2.18)$$

em que  $V^E$  e  $h^E$  são respectivamente, o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso. Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem.

A Equação (2.2.18) constitui a base de desenvolvimento de teses para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais. A temperatura e pressão constantes a equação de Gibbs-Duhem é simplificada:

$$\left( \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{T,P} \quad (2.2.19)$$

Diferenciando a Equação (2.2.17), a temperatura e pressão constantes, e atendendo a equação, obtém-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividade individuais  $\gamma_i$  a partir de  $G^E$ :

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(n_i G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n \neq i} \quad (2.2.20)$$

sendo  $n_i$  o número total de moles da mistura líquida.

### 2.2.3 Modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade de fase líquida

Modelos simples de  $G^E$  como Van Laar e Margulies podem representar com boa precisão as não-idealidades das fases líquidas. Já sistemas mais complexos requerem modelos como Wilson, NRTL, UNIQUAC, entre outros. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários, porém seus valores não fornecem dados adequados em regiões próximas a diluição infinita. Dentre estes, o modelo de Wilson foi o primeiro a surgir.

No modelo Wilson a energia livre de Gibbs de excesso tem como referência uma solução ideal segundo a lei de Raoult e nos extremos de composição (componentes puros)  $G_{sol}^E$  tende a zero. O modelo se aplica a vários tipos de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos com tendência à associação, como pontes de hidrogênio e polaridade, onde equações mais simples como Van Laar ou Margules não são suficientes. A equação de Wilson apresenta

também como vantagem o fato de ser facilmente estendida para soluções multicomponentes. Para uma solução de  $m$  componentes, a equação de Wilson é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left[ \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (2.2.21)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right)$$

O termo  $\Lambda_{ij}$  esta diretamente ligado a uma grandeza que relaciona a *fração molar local* a *fração molar bulk*, originada da teoria da composição local, estabelecida para determinados casos, como quando há forças radicalmente diferentes de atração, onde a interação da mistura pode ser fortemente associada a composição da mistura.

O modelo NRTL (*non-random, two-liquid*), desenvolvido por Renon e Prausnitz, também está fundamentado no conceito de composição local, a diferença é que este pode ser aplicado a sistemas de miscibilidade parcial, o que não é possível para a equação de Wilson.

A equação de NRTL tem três parâmetros ajustáveis. Dois parâmetros  $g_{ij}$  com significado similar aos  $\lambda_{ij}$  da equação de Wilson, ou seja, parâmetros de energia característicos das interações  $i$ - $j$ , e um parâmetro  $\alpha_{ij}$  relacionado com a aleatoriedade da mistura de forma que quando  $\alpha_{ij}$  é zero, a mistura é completamente randômica, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos.

O modelo NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais para diversos sistemas, porém é necessário dados de boa qualidade e precisão devido a existência dos três parâmetros a serem ajustados.

Para uma solução de  $m$  componentes, a equação NRTL é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.2.22)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$$

O coeficiente de atividade para o componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$$

O modelo UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975) foi desenvolvido em cima dos trabalhos de Wilson, com três refinamentos principais (ELLIOT e LIRA, 1999). Primeiramente, a dependência da temperatura da função  $\Omega_{ij}$  é modificada, dependendo das áreas de superfície ao invés de depender dos volumes, baseado na hipótese de que as energias de interações que determinam as composições locais são dependentes das áreas de superfície relativas das moléculas. Segundo, os diferentes tamanhos e formas das moléculas são considerados implicitamente na equação da energia, e qualitativamente, o número de moléculas que podem entrar em contato com uma molécula central aumenta com o aumento do tamanho da molécula. A terceira diferença da equação de Wilson está na avaliação da constante de integração da equação da energia livre de Helmholtz. Essa contribuição (independente da temperatura) é atribuída a entropia de mistura de cadeias rígidas, já que grandes moléculas não são necessariamente grandes esferas, mas as vezes cadeias longas.

A forma atualmente aplicada no método UNIQUAC é a de Guggenheim. Notando que a razão entre a área de superfície e o volume de uma esfera difere da razão com o volume de uma cadeia, Guggenheim fornece uma correção simples porém genérica, dando uma indicação do grau de ramificação e da não-esfericidade das moléculas.

A equação UNIQUAC para  $G^E$  consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial.

Para qualquer componente  $i$ , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left( \sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (2.2.23)$$

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j}$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

O modelo UNIFAC está entre um conjunto de métodos conhecidos como métodos de contribuição de grupos. Estes métodos surgiram da necessidade de se fazer estimativas de propriedades termodinâmicas em casos que não se conta com dados experimentais. A idéia básica destes métodos é que uma molécula pode se comportar como a soma de todos os grupos que a integram. Assim, uma determinada propriedade física seria a soma de contribuições dos grupos que constituem a molécula, estabelecendo uma técnica de correlação de propriedades de um grande número de compostos, ou de misturas, em função de um reduzido número de parâmetros que caracterizam as contribuições dos grupos funcionais.

O modelo UNIFAC DORTMUND (UNIFAC-D) ou UNIFAC MODIFICADO é uma modificação do UNIFAC considerando uma maior quantidade de parâmetros de interação binária, conferindo dados confiáveis e precisos. Em função da existência de parâmetros de interação de grupos dependentes da temperatura, ao contrário do modelo original, o modelo modificado permite a predição de diferentes propriedades termodinâmicas de mistura como entalpias de excesso.



O modelo UNIFAC modificado fornece pouca melhoria nos valores para predições de ELV com relação ao UNIFAC original. Entretanto, as predições para as entalpias de excesso fornecem melhores valores, o que indica que este modelo pode ser utilizado em temperaturas mais elevadas. O UNIFAC-D pode ser aplicado para misturas totalmente miscíveis e para pressões não muito altas.

## 2.3 EBULIOMETRIA

O estudo do equilíbrio líquido-vapor é normalmente realizado em equipamentos mantidos a pressão ou temperatura constante nos quais se verifica o ponto de ebulição do líquido (puro ou mistura). Esta técnica é conhecida como *ebuliometria*. Na literatura há vários trabalhos que catalogam os métodos experimentais para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Para a determinação do ELV numa faixa de pressões baixas e normais, são desenvolvidos métodos experimentais que oferecem alta precisão e/ou velocidade de execução. Os métodos de ebuliometria podem ser divididos em estáticos e dinâmicos (OLIVEIRA, 2003).

Nos métodos estáticos mede-se a pressão na qual o vapor é formado sobre o líquido a uma dada temperatura. Métodos dinâmicos são aqueles nos quais o equilíbrio líquido-vapor ocorre em equipamentos denominados *ebuliômetros*, que podem ser de recirculação ou de fluxo. Ebuliômetros de circulação são aqueles nos quais pelo menos uma das fases (vapor) recircula pelo sistema. Já nos ebuliômetros de fluxo, o equilíbrio ocorre durante o escoamento da mistura líquido-vapor sendo que, na seqüência, as fases são coletadas separadamente em frascos anexos ao equipamento. Existem vários tipos de ebuliômetros utilizados tanto na ebuliometria estática quanto na dinâmica. Neste trabalho, estarão descritos com mais detalhe ebuliômetros dinâmicos como o ebuliômetro de *Fischer*, o ebuliômetro *Normag* e, na seção de material e métodos, o ebuliômetro utilizado nos experimentos (ebuliômetro de *Othmer* modificado).

### 2.3.1 Ebulliômetro de Fischer

O ebulliômetro de Fischer (figura 2.3) consiste em uma célula dinâmica de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor onde ambas as fases líquida e vapor são circuladas. Este dispositivo é adequado para sistemas não eletrólitos e permite o estudo de substâncias com alto ponto de ebulição (OLIVEIRA, 2003). Os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das fases líquidas e vapor ( $P$ ,  $T$ ,  $x$  e  $y$ ).

O dispositivo possui um sistema de amostragens das fases líquida e vapor, as quais posteriormente podem ser analisadas preferencialmente por cromatografia, densimetria ou refratometria. Este dispositivo foi muito utilizado no estudo de misturas de hidrocarbonetos alifáticos saturados de interesse industrial.

O ebulliômetro de Fischer tem como princípio a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). Após colocar a mistura líquida no frasco (célula de equilíbrio) ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara de mistura. O calor fornecido a mistura através do elemento aquecedor provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético que ajuda no refluxo ou câmara de mistura, agita o líquido em ebulição.

O nível do líquido no refeedor deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente, de forma que as bolhas de vapor desprendidas da fase líquida arrastem consigo gotículas de líquido e subam através do tubo, denominado bomba Cottrell. Durante o percurso pelo tubo se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa necessárias para a promoção do estado de equilíbrio. A mistura, ao chegar ao final da bomba de Cottrell, entra em contato com um sensor de temperatura para registrar a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco da mistura através do tubo.

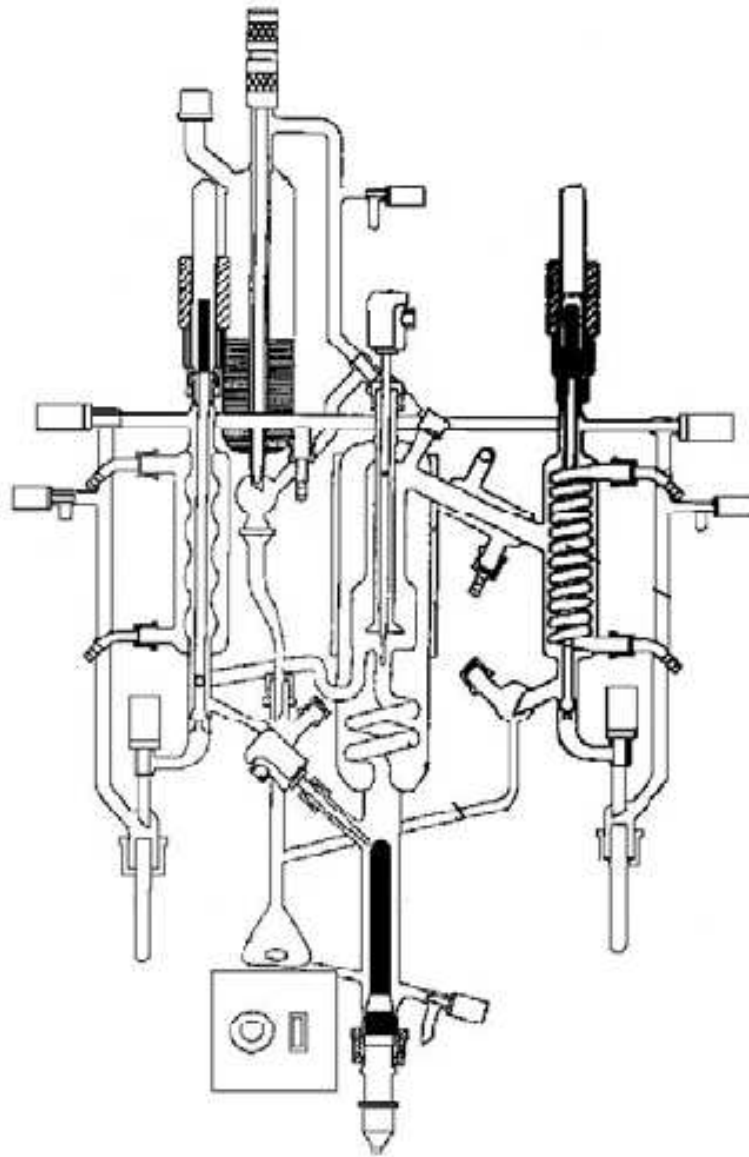


FIGURA 2.3 - EBULIÔMETRO DE FISCHER MODELO 602. (FONTE: Oliveira, 2003)

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio por um período de pelo menos 30 minutos, são retiradas amostras da fase líquida e vapor simultaneamente através das válvulas solenóides. Estas amostras poderão ser analisadas através por densitometria digital, cromatografia gasosa, etc, para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira teremos obtido todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema, ou seja: a pressão total no sistema, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

### 2.3.2 Ebulliômetro NORMAG

O ebulliômetro de NORMAG é um ebulliômetro de recirculação total (fase líquida e vapor), é totalmente construído em vidro e possui quatro câmaras: a câmara principal ou de ebulição, a câmara de equilíbrio líquido-vapor e duas câmaras de coleta para cada uma das fases. O equipamento possui dois pontos de medida de temperatura, um dos pontos indica a temperatura do fluido termostático utilizado para isolar a câmara de equilíbrio do ambiente e o outro ponto no interior da câmara de equilíbrio.

O equipamento é conectado a um sistema de controle de pressão, a linha se divide entre um manômetro de mercúrio e um manostato regulador de pressão que controla a passagem do ar no sistema. A câmara principal possui um agitador magnético, garantindo mistura perfeita e evitando superaquecimento da solução. O aquecimento da solução é feito por uma manta de aquecimento.

## 2.4 MÉTODOS E ALGORITMOS DE AJUSTE

Durante a modelagem de um dado processo ou sistema, a utilidade de um determinado modelo depende da nossa habilidade em obter de maneira acurada valores dos parâmetros do modelo. Embora seja possível estimar os parâmetros de um modelo com base em um conjunto limitado de dados, para se obter o melhor valor de um parâmetro é desejável utilizar todos os dados experimentais disponíveis. Desse modo, minimizamos o erro inerente associado com a determinação experimental.

No projeto e simulação de processos químicos, existe uma necessidade de modelos confiáveis que gerem propriedades termodinâmicas, especialmente para dados de equilíbrio de fases onde a disponibilidade de dados termodinâmicos na literatura é, às vezes, escassa e não abrange todas as faixas de temperatura e pressão (ASHOUR e ALY, 1995). Uma equação de estado (EOS) adequada, quando aplicada para duas fases e combinada com uma regra de mistura apropriada fornece

bons resultados na predição do equilíbrio líquido-vapor. Parâmetros de interação binária são geralmente incorporados na regra de misturas de uma EOS para obtenção das melhores predições.

Os parâmetros de interação binária ótimos são ajustados com os dados de ELV através da minimização de uma função objetivo que, por exemplo, pode ser a soma da diferença entre os valores calculados e experimentais de uma determinada propriedade de equilíbrio.

Geralmente, dados de um determinado modelo são tratados facilmente quando as relações entre as variáveis são do tipo lineares ou linearizáveis. Quando não há a possibilidade de se recorrer à linearização, a estimativa de parâmetros se inicia com a definição de uma função objetivo adequada. Esta função representa, em última análise, os desvios entre a predição do modelo e os dados experimentais, os quais se deseja que sejam os menores possível.

A função objetivo mais largamente empregada é a dos mínimos quadrados. Os métodos de minimização da soma dos quadrados dos desvios enquadram-se em duas categorias básicas: 1) Procedimento de minimização utilizando derivadas; 2) Procedimento de busca do mínimo (ASHOUR e ALY, 1995).

Na primeira categoria incluem-se os métodos que usam a expansão de Taylor da função a ser estudada envolvendo a primeira derivada e, dependendo do caso, também a segunda. A segunda categoria é composta por métodos de busca do mínimo da função objetivo através da determinação da direção de minimização por avaliações sucessivas da função objetivo.

O Método Simplex se enquadra na segunda categoria e depende da comparação de valores da função de  $n$  variáveis em  $(n+1)$  vértices ou conjunto de pontos formando um simplex genérico, seguido da substituição do vértice de maior valor por outro ponto de menor valor. O simplex vai se adaptando ao local, alongando longos planos inclinados para baixo, mudando de direção ao encontrar um vale em ângulo e se retraindo nas vizinhanças de um mínimo. Durante as iterações, pontos de valores máximos da função vão sendo substituídos por novos valores máximos, porém de menor magnitude através de três tipos de processos denominados expansão, contração e reflexão. O método é efetivo e computacionalmente compacto. A idéia do método se aplica aos problemas de minimização de funções de várias variáveis, onde os parâmetros desconhecidos não entram linearmente.

O método Máxima Verossimilhança também é um método de busca de mínimo descrito por Britt e Luecke (1973) e Anderson e Prausnitz (1980). É um método sofisticado que utiliza todos os dados experimentais e seus erros associados para obtenção de melhores estimativas estatísticas dos parâmetros (ASHOUR e ALY, 1995). Quando os erros experimentais nas variáveis medidas são levados em consideração, considera-se que os algoritmos baseados no princípio da máxima verossimilhança são os que oferecem a melhor possibilidade para estimativa ótima de parâmetros se a distribuição estatística das observações é conhecida e sujeita exclusivamente a erros aleatórios (randômicos) (STRAGEVITCH et al, 1997).

Para medidas de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários todas as variáveis do processo (temperatura, pressão, e frações molares do líquido e do vapor) podem ser consideradas como variáveis independentes. No caso de avaliação de parâmetros a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor, os parâmetros são escolhidos de forma a minimizar a seguinte função objetivo

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{nv} \frac{\{z_{i,j}^{\text{exp}} - z_{i,j}^{\text{cal}}\}^2}{\sigma_{i,j}^2} \quad (2.4.1)$$

onde  $nv$  é o número de variáveis independentes,  $z_{i,j}$  são as variáveis medidas, e  $\sigma_{i,j}^2$  são as variâncias estatísticas associadas com as variáveis medidas. Neste método a função objetivo é minimizada sujeita a restrições de equilíbrio de fases incluindo a energia mínima de Gibbs. Essencialmente o método permite que todos os dados experimentais oscilem dentro das variâncias prescritas, fornecendo assim o melhor ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor.

A equação da função objetivo foi utilizada sem restrições e para  $x$ ,  $y$ ,  $P$  e  $T$  como variáveis independentes por Anderson e Prausnitz (1980). Mais tarde, Englezos et al (1990) utilizou a mesma função objetivo para ambas  $(T, P)$  ou  $(T, x)$  como variáveis independentes. Niesen e Yesavage (1989) modificaram o método da máxima verossimilhança para permitir o uso de restrições implícitas na determinação de parâmetros de modelo a partir de dados experimentais associados a incertezas (ASHOUR e ALY, 1995).

## 2.5 DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

São poucos os artigos e livros que referenciam dados de equilíbrio líquido-vapor (em pressões baixas a moderadas) para sistemas de interesse da produção de biodiesel e pertinentes aos processos posteriores de separação e purificação. O que mais se encontra são referências de pesquisas de ELV relacionadas ao método de produção de biodiesel supercrítico alcoólico com a formação de fase homogênea de misturas reacionais de álcool+triglicerídeos (SHIMOYAMA, 2009).

Yusuke Shimoyama *et al*, através do método da vazão, mediram e calcularam o ELV para os binários metanol+glicerol e etanol+glicerol. Os dados foram obtidos próximos ao ponto crítico do álcool, para estudo da separação de fases do álcool e dos produtos, resultantes do processo de produção do biodiesel com álcool supercrítico.

Oliveira *et al*, 2009 estudaram o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo os processos posteriores de separação e purificação da produção catalítica de biodiesel, obtendo dados de ELV para o sistema glicerol+água e glicerol+diversos alcoóis, na pressão atmosférica, com a utilização de um ebuliômetro. Soujanya *et al*, 2009 obtiveram, por ebuliometria, dados experimentais de ELV para os sistemas metanol+água, água+glicerol e metanol+glicerol em pressões atmosféricas locais e sub-atmosféricas. Chen and Thompsom, 1970, determinaram o ELV dos sistemas glicerol+água a pressão atmosférica utilizando um ebuliômetro de Othmer.

Hidetoshi Kuramochi *et al* aplicaram vários modelos UNIFAC para a predição de ELV e ELL relevantes a recuperação, separação e purificação do biodiesel cru, alegando a escassez de dados experimentais disponíveis para o projeto de tais processos. Para o ELV, os sistemas estudados no estudo de Kuramoshi foram metanol+biodiesel e metanol+glicerol, a 120°C e variando a pressão. Para o ELV se destacaram os modelos UNIFAC e Dortmund-UNIFAC.

Yongsheng Guo *et al*, 2007 mediram por ebuliometria as pressões de vapor a várias temperaturas para quinze misturas com diferentes proporções de biodiesel de semente de girassol e etanol.

Uma alternativa no estudo de sistemas envolvendo misturas entre álcool e biodiesel é a obtenção de dados experimentais a partir dos ésteres que compõem o biodiesel. Dados experimentais de ELV a pressões moderadas envolvendo binários compostos por álcool e tais ésteres não foram encontrados após exaustiva pesquisa para este estudo.

Considerando o estudo de ELV de sistema diversos em pressões baixas a moderadas de uma maneira geral, existe uma infinidade de estudos que utilizam a ebuliometria para obtenção de dados. Esses estudos englobam diversas áreas da engenharia química, principalmente em projetos de processos de separação (destilação). Existem estudos de ELV envolvendo diversos tipos de solventes, compostos derivados do NAFTA na indústria petroquímica como benzeno, tolueno, xileno, materiais da produção de plásticos e adesivos como o formaldeído, separação de subprodutos da produção de acetato de celulose como ácido acético, acetonas e acetatos entre outros.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram obtidos dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções binárias envolvendo água, etanol, glicerol, palmitato de etila e estearato de etila. Também foram medidas as densidades dos sistemas binários etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + palmitato de etila (2) e etanol (1) + estearato de etila (2).

Com relação aos ésteres graxos, por questões de acessibilidade (em função do alto custo dos ésteres insaturados) foram utilizados para o estudo ésteres saturados. Assim, trabalhou-se com o palmitato de etila e o estearato de etila que compõem os principais componentes do combustível biodiesel, seguidos do oleato e do linoleato (PRATAS *et al.*, 2010). Outra razão para a utilização desses dois ésteres é que estes são os ácidos graxos saturados que se encontram em maior proporção no óleo de soja (uma das matérias-primas mais utilizadas para a fabricação de biodiesel). A concentração do ácido graxo palmítico no óleo de soja varia de 9,9% a 12%, e a concentração do estearato de etila varia de 3% a 5,4%, segundo NETO *et al.*

Quanto aos alcoóis, os mais empregados para a síntese do biodiesel são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. Embora as reações de esterificação com o metanol tenham melhores constantes de reação, no Brasil, o uso do etanol anidro é mais vantajoso, pois este é produzido em larga escala no país (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Além disso, há vantagem também pelo fato do etanol no Brasil ser produzido através de biomassa, tornando a produção do combustível um processo totalmente renovável, ao contrário do metanol que é, tradicionalmente, um produto fóssil.

### 3.1 COMPONENTES

Os fabricantes e a pureza dos reagentes utilizados neste trabalho estão listados na tabela 3.1:

TABELA 3.1 – REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO, PUREZA E PROCEDÊNCIA

<b>Reagente</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Fabricante</b>
Etanol	99,8	Merck
Estearato de Etila	>97,0	Sigma-Aldrich
Glicerol	99,5	Sigma-Aldrich
Palmitato de Etila	>95,0	Sigma-Aldrich

Para a preparação das soluções aquosas binárias com glicerol, utilizou-se água destilada e deionizada. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento ou purificação.

### 3.2 EQUIPAMENTOS

#### 3.2.1 Equilíbrio líquido-vapor: Ebulliômetro

Para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi utilizado um ebulliômetro de recirculação de fase vapor tipo Othmer modificado construído em vidro boro-silicato (figura 3.1). Este ebulliômetro pode ser considerado como derivado do ebulliômetro original de Othmer, usado para medir dados de ELV a pressões baixas e moderadas. É caracterizado por sua simplicidade de construção e operação.

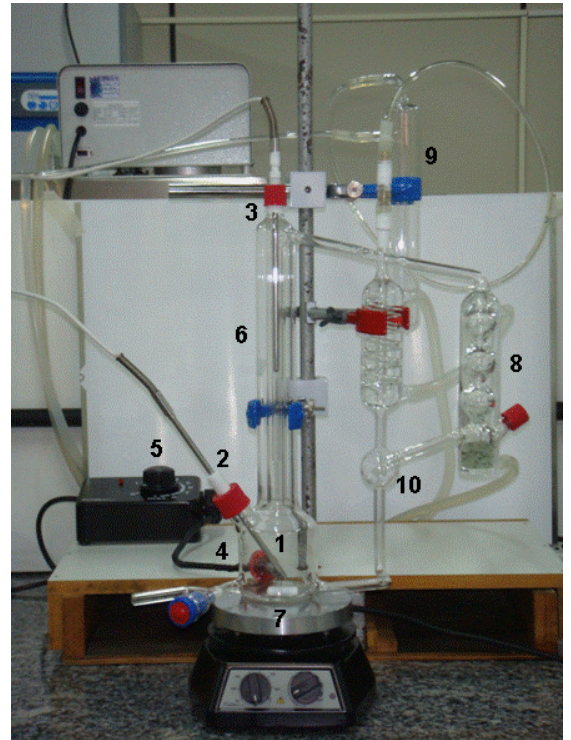
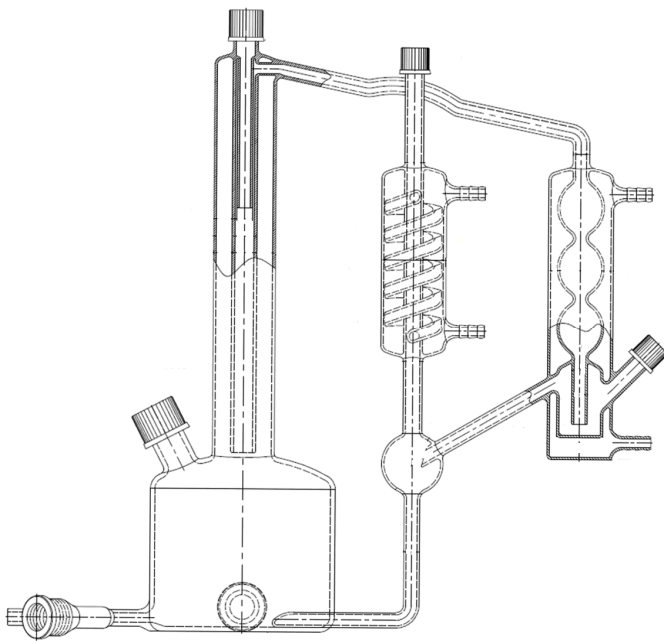


FIGURA 3.1- DESCRIÇÃO DO EBULLIÔMETRO DE OTHMER MODIFICADO (LEGENDA:1.CÉLULA DE EQUILÍBRIO;2.SENSOR DE TEMPERATURA FASE LÍQUIDA; 3.SENSOR DE TEMPERATURA FASE VAPOR; 4.DEDO DE AQUECIMENTO; 5.REGULADOR DE VOLTAGEM; 6.GARGALO DO EBULLIÔMETRO COM SENSOR DE TEMPERATURA;7.MANTA DE AQUECIMENTO E AGITADOR MAGNÉTICO; 8.CONDENSADOR; 9.TANQUE PULMÃO LIGADO A BOMBA DE VÁCUO; 10.VISOR PARA CONTROLE DA VAZÃO DE CONDENSADO).

Esse equipamento é composto basicamente por uma célula de circulação (1) com dispositivos de medição da temperatura e pressão, e dispositivos auxiliares tais como tanque pulmão, bomba de vácuo, agitador magnético, regulador de voltagem e dedo de aquecimento.

A solução binária a ser estudada é preparada com concentração conhecida e introduzida na célula através da entrada (2) onde se encontra o sensor de medição de temperatura da fase líquida. A fase vapor é formada pelo aquecimento da fase líquida e/ou diminuição de pressão e passa pelo gargalo do ebulliômetro (6) onde há um poço com um segundo sensor de temperatura, situado entre a célula e o condensador (8), para a medição de temperatura da fase vapor. O vapor condensa no condensador e retorna novamente para a fase líquida (célula de equilíbrio 1) a fim de se manter a composição da solução constante durante o experimento. O controle da ebulição é realizado pela vazão do vapor do condensado (10).

O ebulliômetro foi montado e devidamente isolado para evitar as perdas de calor para o ambiente e problemas de condensação parcial na circulação do vapor. Inicialmente o banho termostático (Lab Companion modelo RW 1025G, digital, cuba em aço inoxidável, vazão máxima 10 l/min, com circulação externa, controlador de temperatura eletrônico, estabilidade de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  e com refrigeração) é ligado e sua temperatura estabilizada em  $10^\circ\text{C}$  para a água de circulação, a fim de condensar o vapor formado na célula do ebulliômetro durante a ebulição. Após introduz-se a mistura a ser estudada (em torno de 140 ml) na célula de circulação, que possui uma resistência para aquecimento (com ajuste de temperatura) e um sensor de temperatura calibrado modelo PT100, para a medição de temperatura da fase líquida. O sistema é fechado cuidadosamente, observando-se possíveis vazamentos do sistema. Liga-se a bomba de vácuo (QUIMIS modelo Q355B, 1/4Hp) e ajusta-se a pressão do sistema até a pressão de trabalho, procurando mantê-la entre  $\pm 5$  kPa, utilizando-se uma válvula agulha.

Para a obtenção dos dados de ELV, liga-se a resistência para aquecimento da mistura na câmara do ebulliômetro e o agitador magnético, de forma a ajudar a manter a solução homogênea e prevenir pontos de superaquecimento. Quando a mistura atinge a ebulição na pressão fixada e observa-se constância na vazão de condensado através do visor de vazão (10), em torno de 50 gotas por minuto, aguarda-se o sistema atingir o equilíbrio. O equilíbrio é caracterizado pela temperatura, pressão e taxa de evaporação (refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro) constantes. Após a mistura permanecer em equilíbrio durante pelo menos 10 minutos, registra-se os valores de pressão dados pelo manômetro previamente calibrado (Greisinger, modelo GDH 12 e precisão de 0,10 kPa) e a temperatura da fase líquida. Repete-se a operação para outros valores de pressão. Após o ensaio, desliga-se a bomba de vácuo até o sistema atingir a pressão ambiente e coleta-se uma amostra da fase líquida com uma seringa de vidro, com a solução ainda em ebulição a fim de verificar a sua composição real. Repete-se este procedimento para várias composições iniciais.

Esse método de medição é considerado dinâmico e também analítico e requer a utilização de instrumentos de análise, tais como o refratômetro utilizado no experimento. Os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composição da fase líquida ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ ).

O equipamento utilizado possui algumas limitações. A temperatura medida pelo sensor para a fase vapor não se refere a temperatura da fase vapor formada, pois em sistemas onde a solução é pouco concentrada no componente volátil, a massa de vapor é insuficiente para uma troca térmica adequada com o sensor de temperatura e a temperatura medida não reproduz a temperatura do vapor. Desta forma, considerou-se como a temperatura de equilíbrio a temperatura medida pelo sensor de temperatura da fase líquida.

### 3.2.2 Densidade e volume de excesso: Densímetro Anton Paar

Para as medidas das densidades das soluções estudadas utilizou-se o densímetro digital *Density Meter* modelo *DMA 4500* da *Anton Paar*, sistema para medidas de densidade de líquidos com alta precisão. A determinação das densidades está baseada na medição do período de oscilação de vibração da amostra líquida estacionária em um tubo em U. A temperatura é controlada por um sistema de termostatização sofisticado composto por um cristal de quartzo. As medições das densidades das soluções binárias etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + estearato de etila (2) e etanol (1) + palmitato de etila (2) em várias concentrações foram feitas nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

Em uma balança analítica *Meter Toledo* modelo *XS205-Dual Range*, preparou-se as amostras das soluções binárias de soluto (glicerol, palmitato de etila ou estearato de etila) em etanol nas frações molares aproximadas de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 e 0,9.

No densímetro digital previamente calibrado com água bidestilada e ar a 25°C e com a célula em U que comporta a amostra devidamente limpa e seca, ajusta-se a temperatura na qual se deseja realizar a medida. Quando o densímetro atinge a temperatura desejada, a solução binária com fração molar conhecida é injetada com o auxílio de uma seringa. A célula é totalmente preenchida com aproximadamente 1 mL de solução. A solução deve ser líquida, homogênea e com ausência de bolhas. Após o sistema atingir o equilíbrio térmico o densímetro fornece, no visor digital, o valor da densidade em g/cm<sup>3</sup> para a temperatura ajustada. Para

evitar a formação de bolhas no interior da célula do densímetro durante as medidas e a cristalização, mantendo a solução homogênea, as amostras foram previamente aquecidas antes da injeção. O aquecimento prévio das soluções é necessário principalmente porque as soluções concentradas nos ésteres cristalizam-se facilmente nas temperaturas abaixo dos pontos de fusão dos respectivos ésteres puros.

### 3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: METODOLOGIA ANALÍTICA

As concentrações da mistura binária dos componentes da fase líquida formada no ebuliômetro foram determinadas por refratometria através de Refratômetro Abbe tipo WYA fabricado pela *SQF Technical Vanco Instrument*, com escala de 1300 – 1720 (ND); de 0-95% Brix, com entrada para conexão de banho termostático.

Para a determinação da fração molar das misturas binárias estudadas através da refratometria preparou-se, com o auxílio de uma balança analítica, soluções binárias em diversas concentrações conhecidas. Determinou-se o índice de refração das misturas de forma a permitir a construção de uma curva de calibração que relaciona a fração mássica conhecida de um dos componentes do sistema com o índice de refração da mistura dado pelo refratômetro, conforme mostra a figura 3.2. Com a exceção do sistema com estearato de etila, todos os índices de refração foram determinados a 25°C.

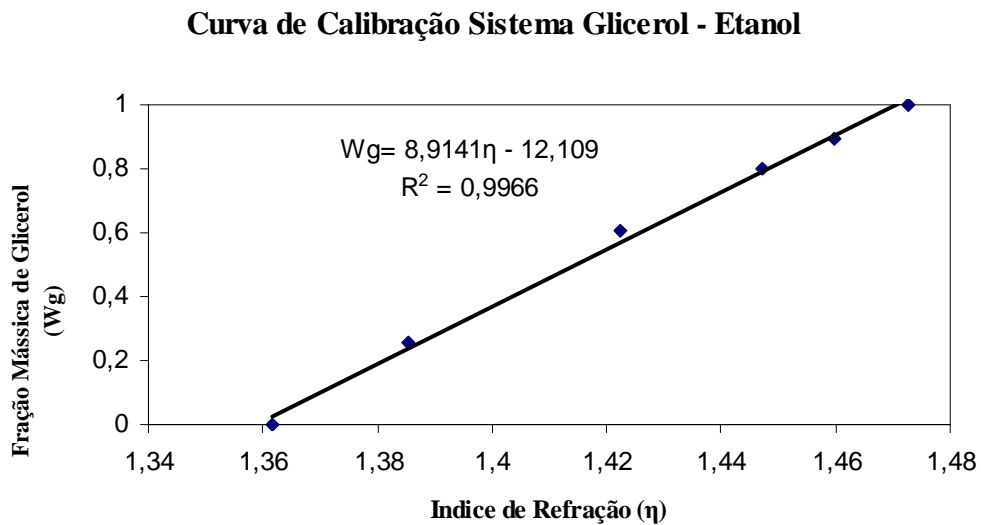


FIGURA 3.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL + ETANOL A 25°C

A partir da leitura do índice de refração das amostras e da curva de calibração obtém-se a composição das amostras.

### 3.4 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: MODELOS

Os dados experimentais medidos neste trabalho foram correlacionados utilizando-se os modelos NRTL e UNIQUAC. A condição de isofugacidade (equação 2.2.13) foi resolvida utilizando-se o método resolução de equações não lineares de Newton-Raphson. A função objetivo para a otimização dos parâmetros está representada na equação (3.4.1) e foi minimizada utilizando-se o algoritmo Simplex:

$$FO = \sum_k^{nobs} (T_k^{Exp} - T_k^{calc})^2 \quad (3.4.1)$$

onde,

FO- função objetivo;

*nobs* - número de dados experimentais;

$T_k^{Exp}, T_k^{calc}$  - temperaturas de ebulição experimental e calculada, respectivamente, no ponto k.

Para todos os sistemas deste trabalho os experimentos foram executados a baixas pressões e pressão ambiente, assim, na equação (2.2.13) foi considerada idealidade na fase vapor  $\hat{\phi}_i^v = 1$ .

Por se tratar de um método preditivo, o modelo de aproximação UNIFAC-DORTMUND (UNIFAC-D) também foi utilizado neste trabalho. A simplificação de fase líquida ideal, que é um método simples e preliminar de predição de pressão e/ou temperatura de saturação para sistemas multicomponentes, também foi considerada através da Lei de Raoult. Os dados calculados a partir dos modelos e da Lei de Raoult foram comparados com os dados experimentais obtidos para todos os sistemas binários. Os resultados estão apresentados na próxima seção.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos e análises realizadas para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e das densidades (volume molar de excesso) dos sistemas: água (1) + glicerol (2) (para este sistema apenas dados de ELV), etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + palmitato de etila (2) e etanol (1) + estearato de etila (2) conforme os procedimentos experimentais descritos no Capítulo 3.

### 4.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os dados experimentais dos sistemas água (1) + glicerol (2) e etanol (1) + glicerol (2) foram utilizados no processo de validação da metodologia empregada neste trabalho, a qual envolve o ebuliômetro, os instrumentos de medida de pressão e temperatura e a refratometria.

Como a pressão ambiente no laboratório durante os experimentos era menor que a pressão atmosférica no nível do mar e como o ebuliômetro não dispunha de sistema para pressões acima da pressão ambiente, os dados experimentais deste trabalho, os quais são apresentados na seção seguinte, foram extrapolados a 101,325 kPa a fim de permitir a comparação com os dados da literatura obtidos nesta mesma pressão por OLIVEIRA *et al.*, 2009. Os dados da literatura se encontram nos ANEXOS VIII e IX.

Conforme mostram as figuras 4.1 e 4.2, pode-se observar uma excelente concordância entre os dados experimentais extrapolados deste trabalho e os encontrados na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Desta forma, pode-se admitir que a bancada experimental utilizada é válida para o estudo do ELV de sistemas binários compostos por componentes com grande diferença de volatilidade.

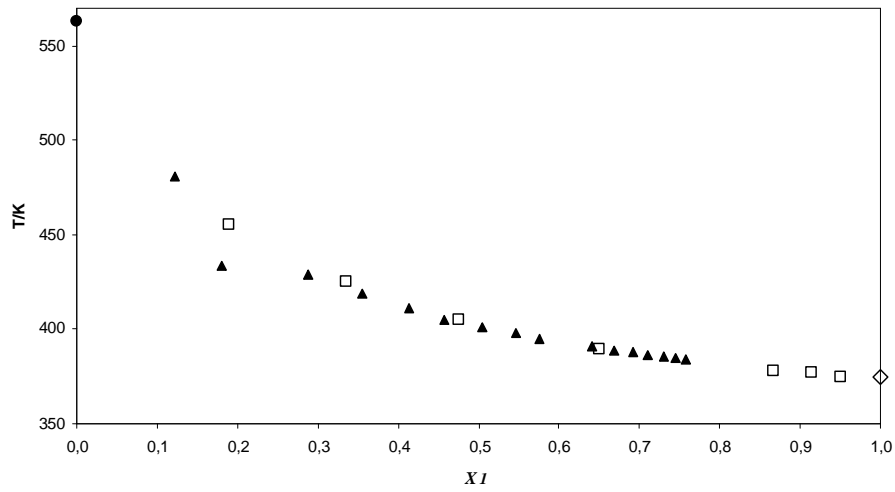


FIGURA 4.1 – CURVAS DE ELV PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL OBTIDOS A PRESSÃO DE 101,325 kPa ( $\square$ , ESTE TRABALHO), ( $\blacktriangle$ , OLIVEIRA *et al*, 2009), ( $\bullet$ , TEMPERATURA DE VAPOR DO GLICEROL PURO) E ( $\diamond$ , TEMPERATURA DE VAPOR DA ÁGUA PURA,)

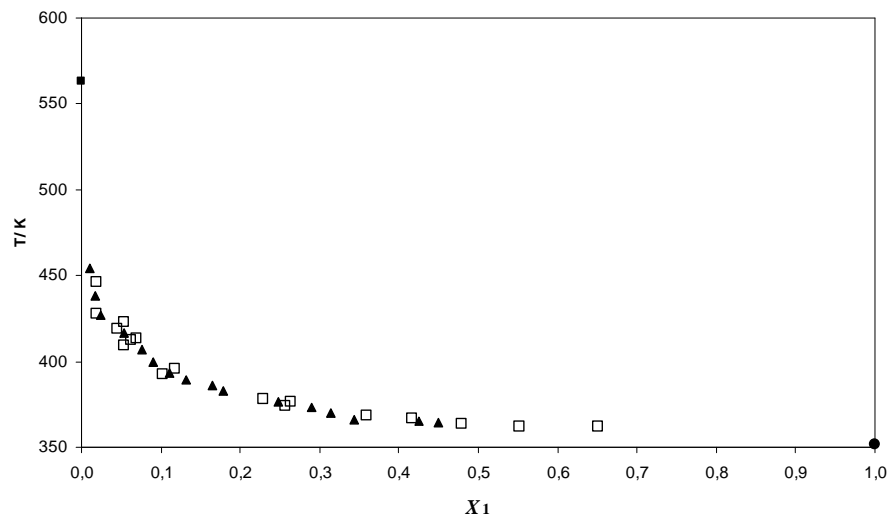


FIGURA 4.2 – CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL OBTIDOS A PRESSÃO DE 101,325 kPa ( $\square$ , ESTE TRABALHO), ( $\blacktriangle$ , OLIVEIRA *et al*, 2009), ( $\bullet$ , TEMPERATURA DE VAPOR DO ETANOL PURO) E ( $\blacksquare$ , TEMPERATURA DE VAPOR DO GLICEROL PURO)

## 4.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor P-T- $x_1$  foram obtidos na faixa de pressão de aproximadamente 14 kPa a 96 kPa para os binários água (1) + glicerol (2), etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + palmitato de etila (2) e etanol (1) + estearato de etila (2). A relação dos dados experimentais obtidos se encontra nos ANEXOS I, II, III e IV. As figuras 4.3 a 4.6 mostram o comportamento destes sistemas, com os dados T- $x_1$  a pressão constante.

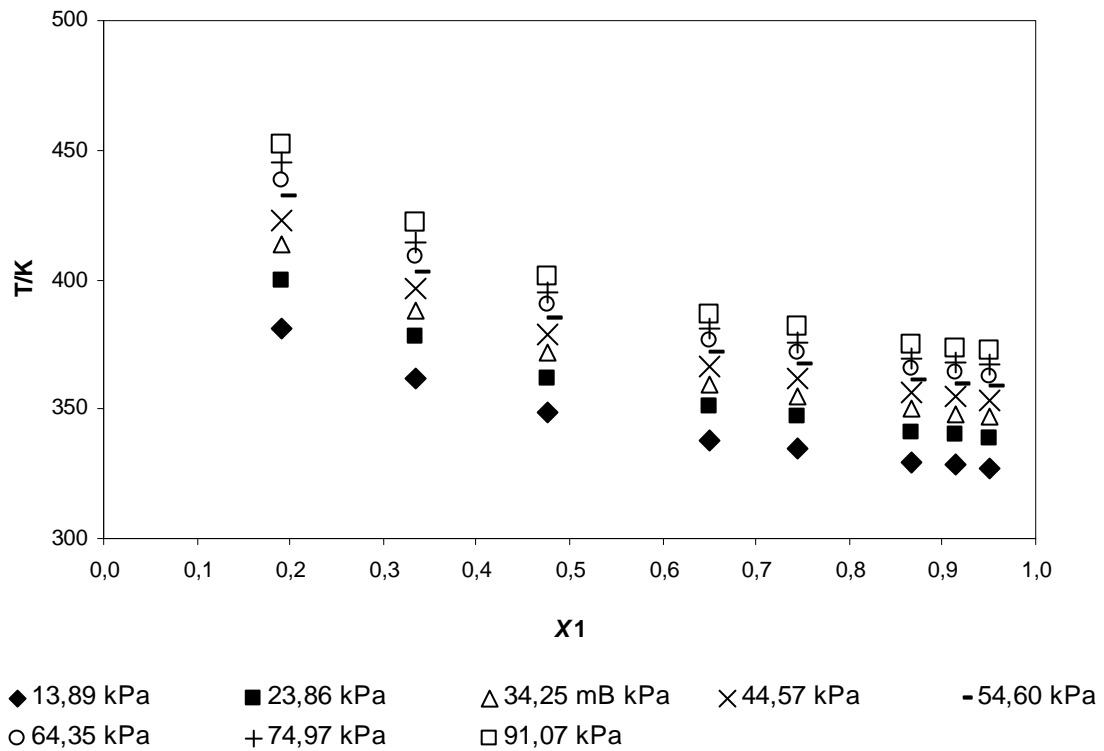


FIGURA 4.3 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

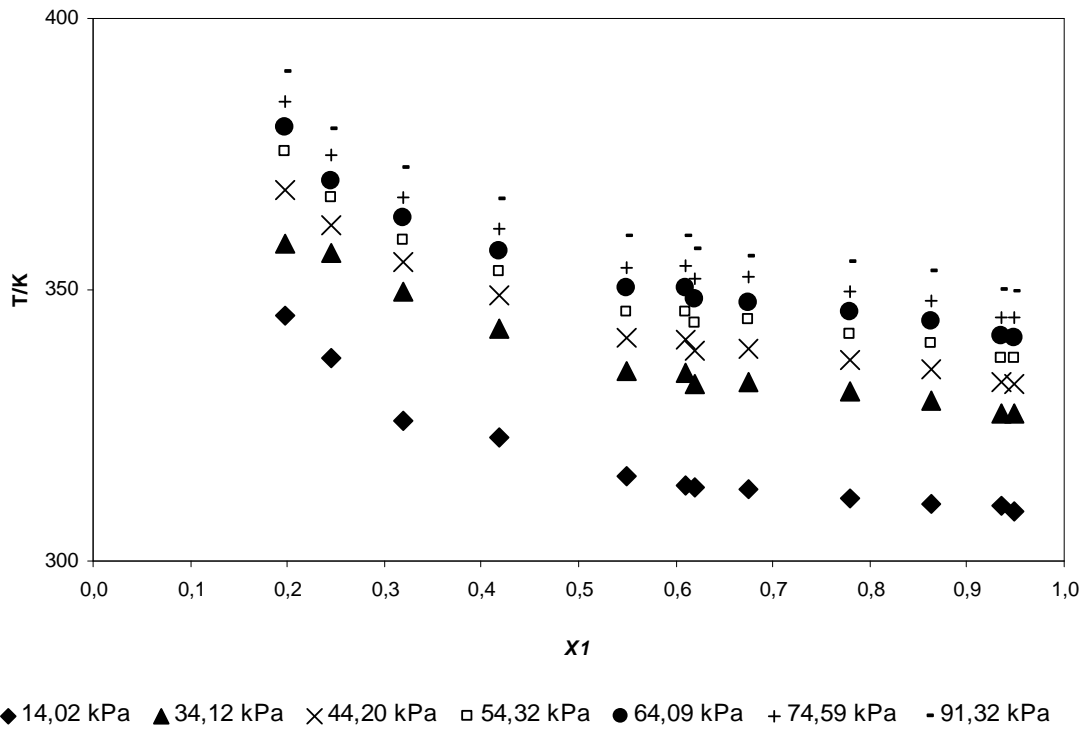


FIGURA 4.4 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + GLICEROL (2)

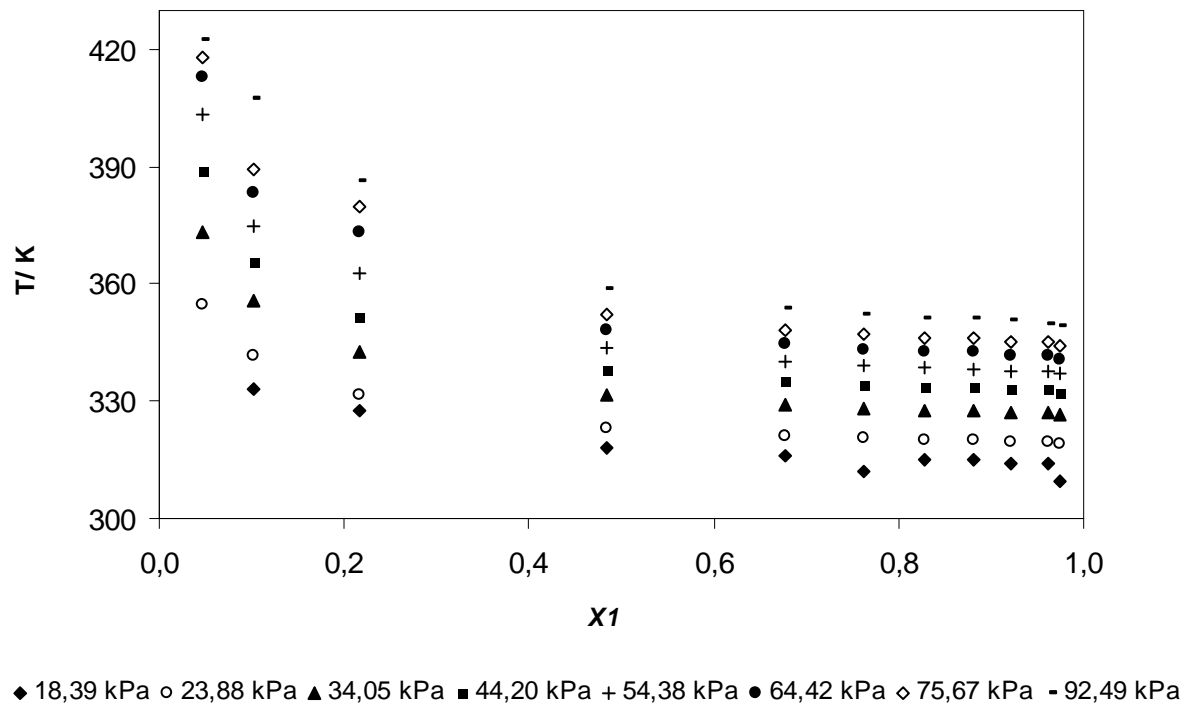
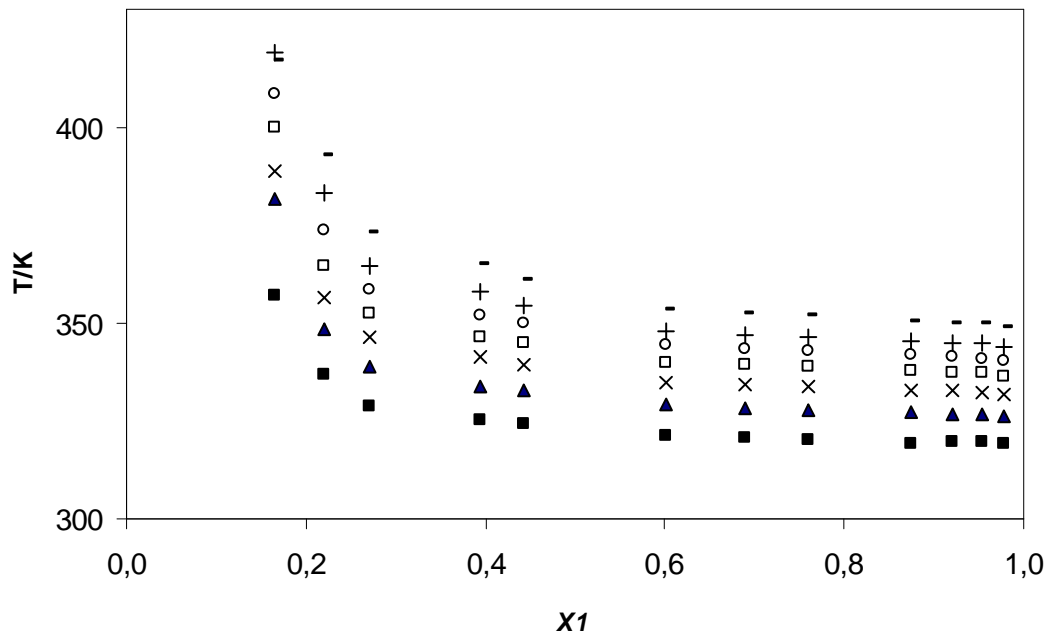


FIGURA 4.5 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA (2)



■ 23,98 kPa ▲ 34,62 kPa × 44,19 kPa □ 54,30 kPa ○ 64,43 kPa + 74,60kPa - 91,74 kPa

FIGURA 4.6 – CURVAS ISOBÁRICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ESTEARATO DE ETILA (2)

Como esperado, fica clara a influência da pressão na temperatura de ebulição para todos os sistemas. Nota-se também que em grande parte do diagrama todos os sistemas estudados apresentam comportamento semelhante, ou seja, uma baixa influencia da presença do componente mais pesado na temperatura de ebulição das misturas binárias com etanol. Somente quando a fração molar do componente mais pesado é suficientemente alta é possível observar um aumento significativo na temperatura de ebulição da mistura em função da presença deste componente.

### 4.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a modelagem termodinâmica, os ajustes dos parâmetros a partir dos dados obtidos nos experimentos foram feitos através dos modelos NRTL e UNIQUAC. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de interação binária ajustados através destes modelos. A aproximação pelo método preditivo UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH, 1987) também foi utilizada neste trabalho para prever o comportamento de fases dos sistemas investigados.

TABELA 4.1 – PARÂMETROS BINÁRIOS AJUSTADOS ATRAVÉS DOS MODELOS NRTL( $\alpha_{ij} = 0,2$ ) E UNIQUAC

Sistema	P / kPa faixa	T / K faixa	Faixa de $x_1$	NRTL		UNIQUAC	
				$G_{12}$	$G_{21}$	$G_{12}$	$G_{21}$
Água(1) + glicerol (2)	13-92	326-452	0,1896-0,9512	-595,94	253,74	-240,24	-60,27
Etanol(1)+glicerol(2)	18-92	320-405	0,0537-0,6595	-198,84	697,02	-215,29	436,87
Etanol(1)+estearato de etila(2)	17-92	312-418	0,0655-0,9789	1329,52	-461,86	-110,26	318,51
Etanol(1)+palmitato de etila(2)	15-93	309-422	0,040-0,9740	924,10	-263,64	-137,91	375,54

Na tabela 4.2 está representado o desempenho dos modelos em termos de erro quadrático médio ( $EQM$ ) e desvio absoluto ( $DA$ ) entre valores experimentais e os valores calculados (equações 4.3.1 e 4.3.2).

$$EQM = \sqrt{\sum_{k=1}^{nobs} \frac{(T_k^{calc} - T_k^{exp})^2}{nobs}} \quad (4.3.1)$$

$$DA = \sum_{k=1}^{nobs} \frac{|T_k^{calc} - T_k^{exp}|}{nobs} \quad (4.3.2)$$

onde,

$EQM$  – Erro Quadrático Médio;

$DA$  – Desvio Absoluto

$nobs$  - número de dados experimentais;

$T_k^{Exp}, T_k^{calc}$  - temperaturas de ebulição experimental e calculada, respectivamente, no ponto  $k$ .

TABELA 4.2 – COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES MODELOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO PARA AJUSTE E PREDIÇÃO DA TEMPERATURA DE SATURAÇÃO (EBULIÇÃO) PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS INVESTIGADOS

Sistema	Modelo	$EQM$	$DA$
Etanol(1)+glicerol(2)	NRTL	1,75	1,55
	UNIQUAC	1,61	1,35
	UNIFAC-D	6,98	3,71
	Ideal	16,58	12,82
Água(1)+glicerol(2)	NRTL	2,03	1,52
	UNIQUAC	2,74	2,13
	UNIFAC-D	27,2	20,13
	Ideal	10,46	6,88
Etanol(1)+palmitato de etila(2)	NRTL	2,18	1,15
	UNIQUAC	2,05	1,19
	UNIFAC-D	5,93	4,36
	Ideal	11,77	8,22
Etanol(1)+estearato de etila(2)	NRTL	1,45	0,79
	UNIQUAC	1,59	0,89
	UNIFAC-D	8,65	6,01
	Ideal	9,17	6,87

A partir da tabela 4.2 pode ser observado que, para todos os sistemas, os modelos UNIQUAC e NRTL foram capazes de correlacionar os dados experimentais de forma eficiente. Como apresentado, o maior desvio em relação aos dados experimentais foram observados para o modelo UNIFAC-D para o sistema água (1) + glicerol (2). Até mesmo a consideração da Lei de Raoult se apresentou mais efetiva que o modelo UNIFAC-D na predição do ponto de ebulição para esse sistema.

### **Sistema Água (1) + Glicerol (2)**

As figuras 4.7 A e B (diagramas T- $x_1$ ) apresentam os dados experimentais do sistema água (1) + glicerol (2) para os extremos de pressões estudados e o comportamento descrito pelos modelos termodinâmicos. Além disso, são apresentados dados da literatura para este sistema, afim de permitir a comparação entre os mesmos. Pode-se observar que os valores experimentais obtidos estão consistentes com os dados da literatura (SOIJANYA *et al*, 2010; OLIVEIRA *et al*, 2009; CHEN and THOMPSON, 1970).

A partir das curvas de temperatura de ebulição dos diagramas apresentados nas figuras 4.7 A e B, pode ser observado que o modelo UNIFAC-D exibiu um desvio da idealidade negativo em relação a Lei de Raoult, enquanto que os dados experimentais e os dados calculados a partir dos modelos NRTL e UNIFAC apresentaram desvios positivos. O desvio positivo da idealidade indica a predominância de forças de atração na mistura binária água+glicerol. A discordância entre a curva gerada pelo modelo UNIFAC-D com relação aos demais modelos e o maior desvio em relação aos dados experimentais apresentado na tabela 4.2 nos sugerem que este modelo não é adequado na representação deste sistema. A complexidade da interação entre a água e os grupos álcoois primário e secundário presentes na molécula de glicerol é, provavelmente, o principal fator que leva a esse comportamento na aplicação do modelo UNIFAC-D. Nos demais sistemas não foi observado este comportamento, pois as interações moleculares são menos complexas.



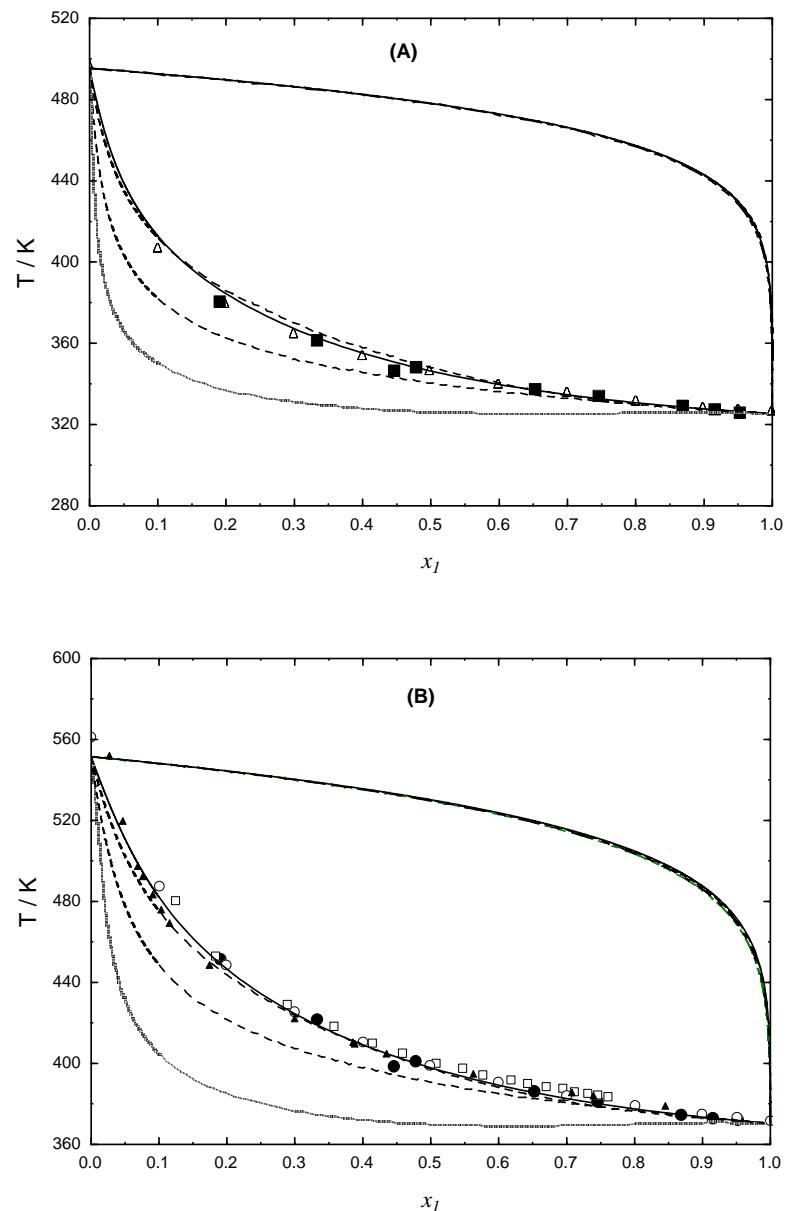


FIGURA 4.7 – DIAGRAMA T- $x_1$  PARA O SISTEMA ÁGUA(1) + GLICEROL(2): (A)  $p=13,8$  kPa (■, ESTE TRABALHO),  $p=14,9$  kPa (△, SOUJANYA et al. 2010); (B)  $p=91,7$  kPa (●, ESTE TRABALHO),  $p=95,3$  kPa (◊, SOUJANYA et al. 2010),  $p=101,13$  kPa (□, OLIVEIRA et al. 2009),  $p=101,13$  kPa (▲, CHEN AND THOMPSON, 1970). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

### Sistemas Etanol (1) + Glicerol (2) e Etanol (1) + Ésteres (2)

Os diagramas T- $x_1$ - $y_1$  para os sistemas etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + palmitato de etila (2) e etanol (1) + estearato de etila (2) estão representados nas figuras 4.8 a 4.10, respectivamente, comparando o valor experimental de temperatura de ebulição (T- $x_1$ ) e os valores calculados a partir dos modelos de

energia de Gibbs de excesso utilizados. Tanto o modelo UNIQAC quanto o NRTL correlacionaram os dados experimentais adequadamente. Isto também pode ser observado a partir dos valores de  $EQM$  e  $DA$  apresentados na tabela 10.

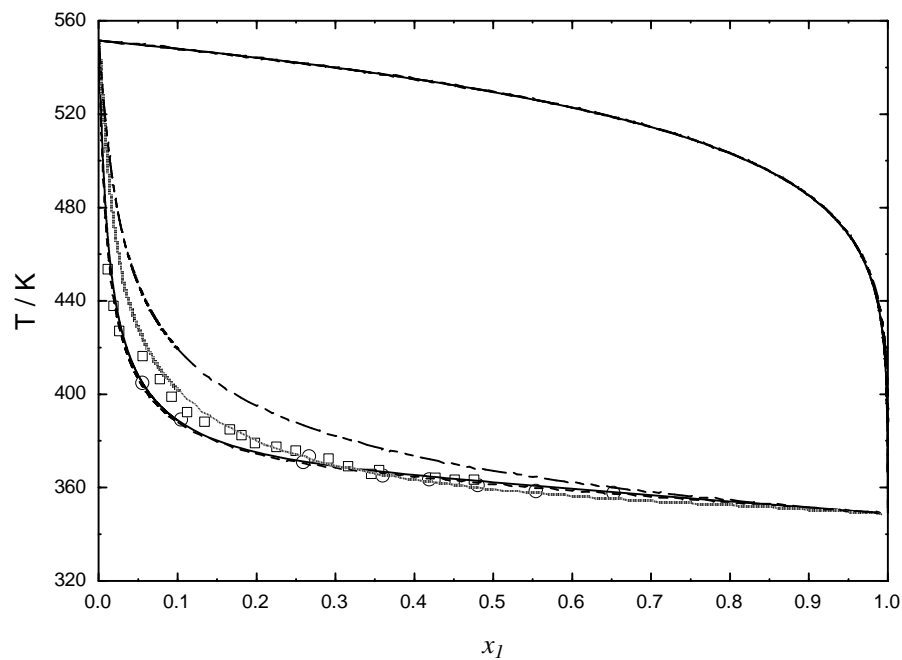


FIGURA 4.8 – DIAGRAMA  $T-x_1$  PARA O SISTEMA ETANOL(1) + GLICEROL(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A  $p=97,1$  KPa ( $\odot$ ) E NA LITERATURA (OLIVEIRA et al. 2009) A  $p=101,33$  KPa ( $\square$ ). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (----) UNIQAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

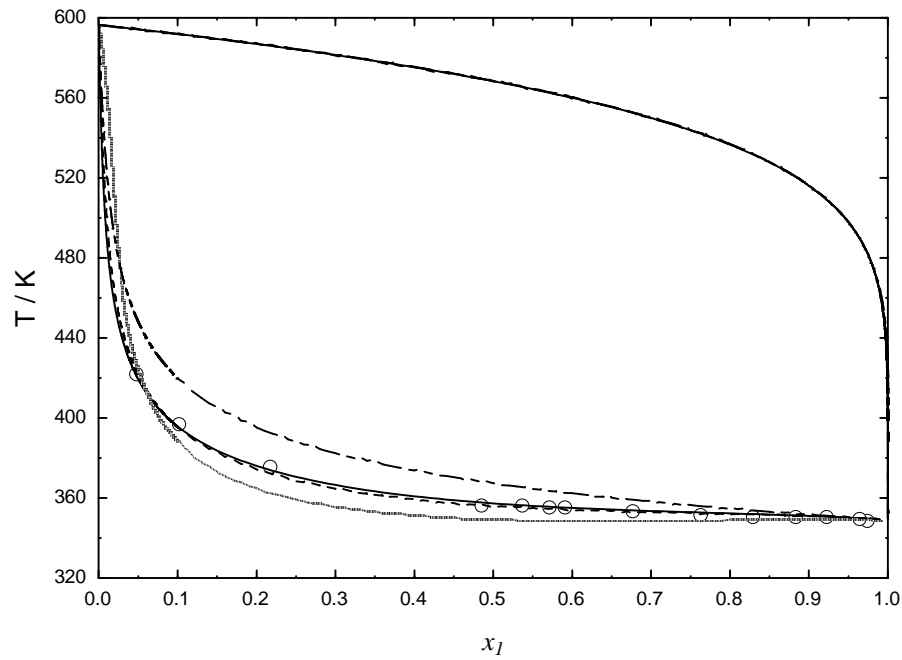


FIGURA 4.9 – DIAGRAMA  $T-x_1$  PARA O SISTEMA ETANOL(1) + PALMITATO DE ETILA(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A  $p=91,2$  KPa ( $\circ$ ). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (---) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

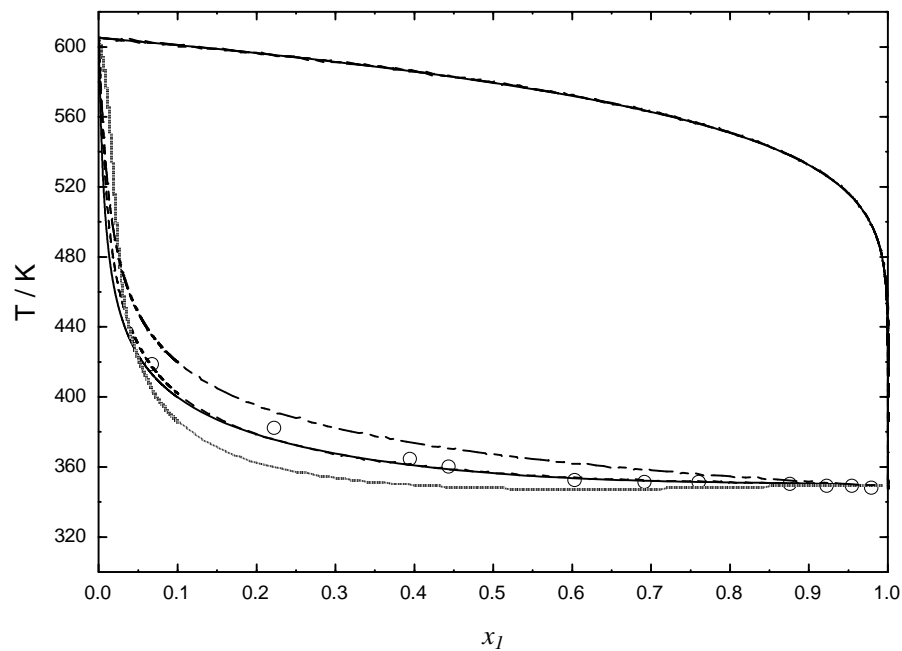


FIGURA 4.10 – DIAGRAMA  $T-x_1$  PARA O SISTEMA ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA(2) OBTIDOS NESTE TRABALHO A  $p=91,9$  KPa ( $\circ$ ). AS LINHAS DENOTAM OS MODELOS (—) NRTL, (---) UNIQUAC, (.....) UNIFAC-D E (- -) LEI DE RAULT

#### 4.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR: COMPARAÇÃO ENTRE ÉSTERES E BIODIESEL

A partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho foi feita uma comparação entre o comportamento do equilíbrio líquido-vapor  $T-x_1$  do sistema etanol (1) + ésteres estudados (palmitato de etila e estearato de etila) e o comportamento de equilíbrio do sistema etanol (1) + biodiesel de semente de girassol retirado da literatura (Guo *et al.* 2007), em diferentes pressões (baixa e ambiente) conforme mostram as figuras 4.11 e 4.12.

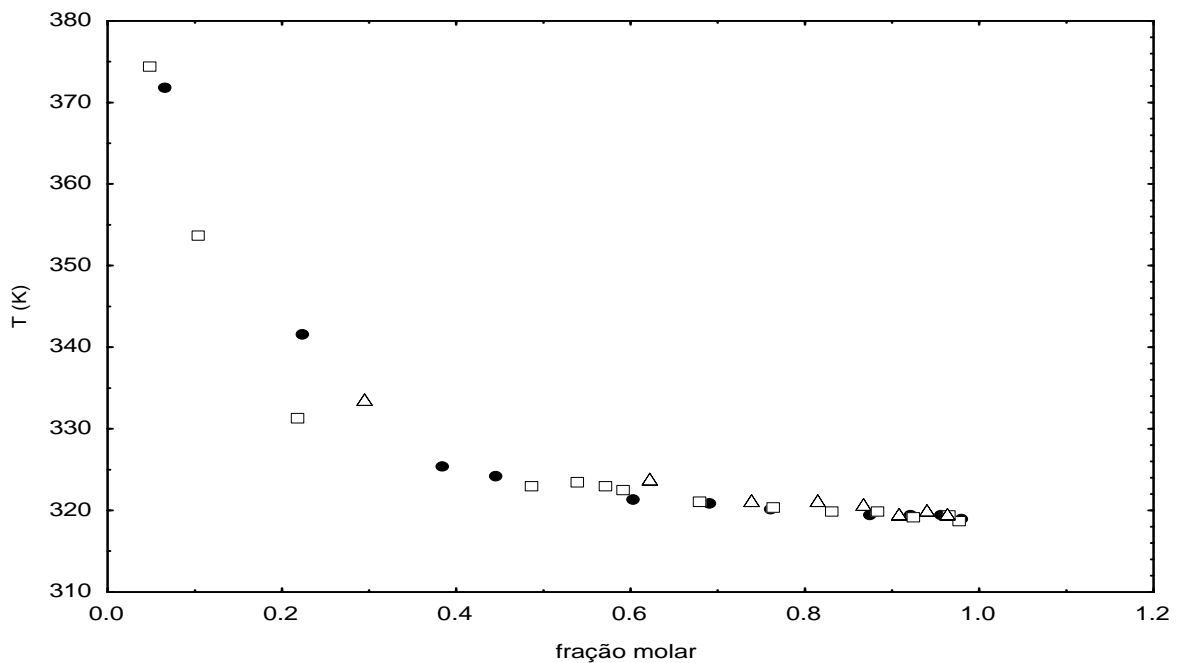


FIGURA 4.11 – DIAGRAMAS T-X1 DE ELV A 24 kPa PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ● ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA, □ ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA E Δ ETANOL (1) + BIODIESEL (GUO *et al.*, 2007)

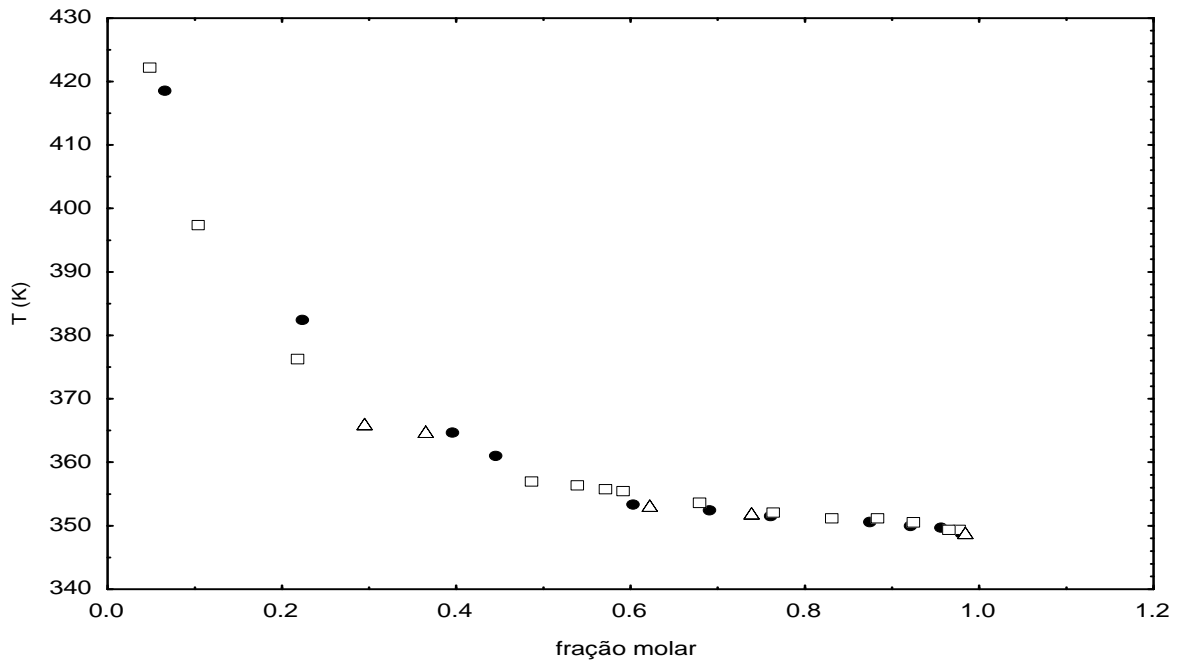


FIGURA 4.12 – DIAGRAMAS T- X1 DE ELV A 95 KPA PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ● ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA, □ ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA E △ ETANOL (1) + BIODIESEL (GUO *et al*, 2007)

As figuras 4.11 e 4.12 sugerem que dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos a partir de sistemas binários de etanol com os ésteres puros descrevem adequadamente o comportamento de equilíbrio da mistura de etanol com biodiesel de semente de girassol em pressões baixa e ambiente, o que facilita o estudo de ELV para sistemas com biodiesel.

#### 4.5 DENSIDADE E VOLUME DE EXCESSO

Os volumes molares de excesso  $V^E$  para os sistemas foram calculados a partir de suas composições molares e densidade, de acordo com a equação 4.5.1:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - x_1 V_1 - x_2 V_2 \quad (4.5.1)$$

onde,

$V^E$  = volume molar de excesso da solução;

$\rho$  = densidade da mistura (medido experimentalmente);

$x_1$  e  $x_2$  = frações molares do soluto e do solvente, respectivamente;

$M_1$  e  $M_2$  = massas molares do soluto e do solvente, respectivamente;

$V_1$  e  $V_2$  = volumes molares (razão massa molar / densidade medida) do soluto e do solvente, respectivamente.

Os dados experimentais de densidade e volume de excesso foram obtidos a pressão ambiente para os binários etanol (1) + glicerol (2), etanol (1) + estearato de etila (2) e etanol (1) + palmitato de etila (2) nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. A relação desses dados se encontra nos ANEXOS V, VI e VII. Com a exceção do sistema etanol (1) + glicerol (2) (figura 4.13), o comportamento da variação dos volumes molares de excesso com a fração molar foi incoerente para todos os demais sistemas em todas as temperaturas (figuras 4.14 e 4.15), impossibilitando a análise do desvio da idealidade dessas soluções a partir desses dados. Isto se deve, muito provavelmente, a problemas de cristalização dos ésteres durante as medidas de densidade. A figura 4.13 mostra valores de volume de excesso para o sistema etanol (1) + glicerol (2), sugerindo que este sistema apresenta desvio da idealidade.

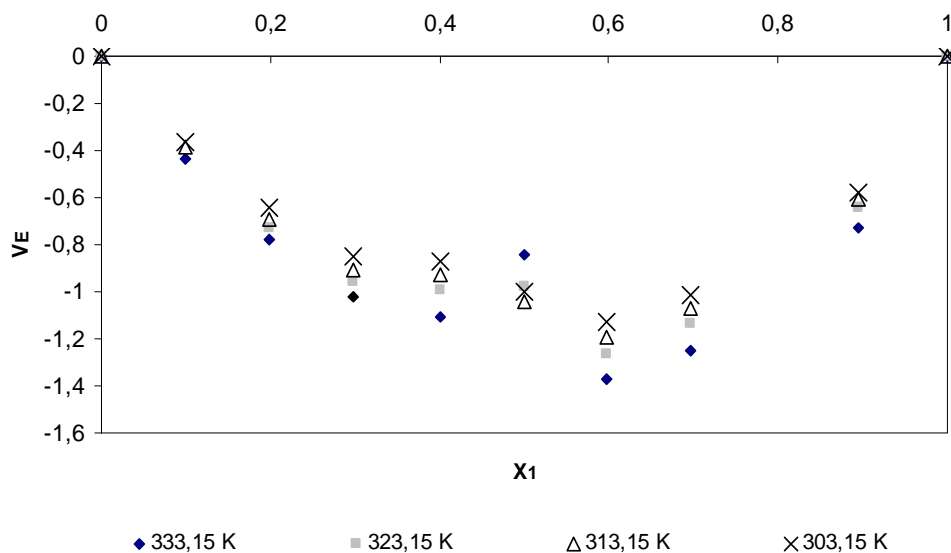


FIGURA 4.13 – VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + GLICEROL

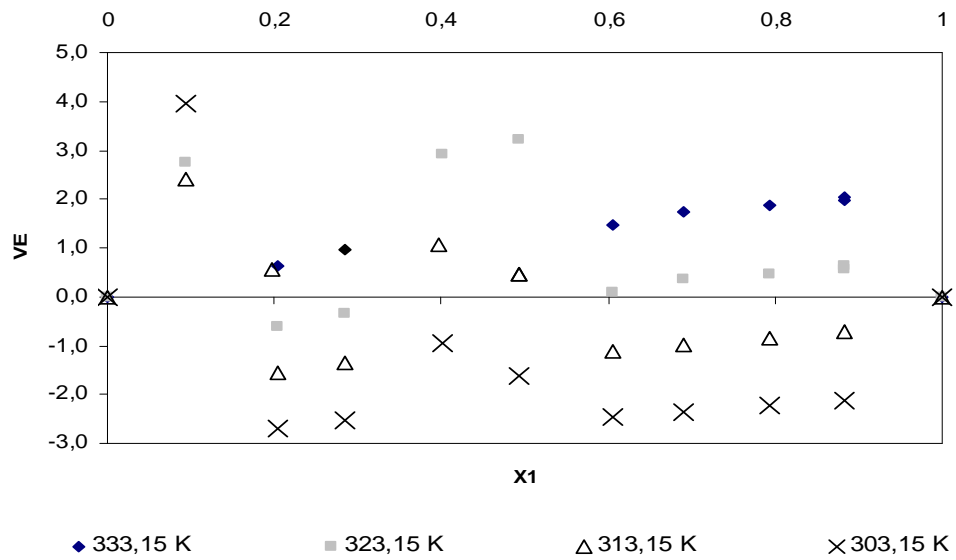


FIGURA 4.14 – VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + ESTEARATO DE ETILA

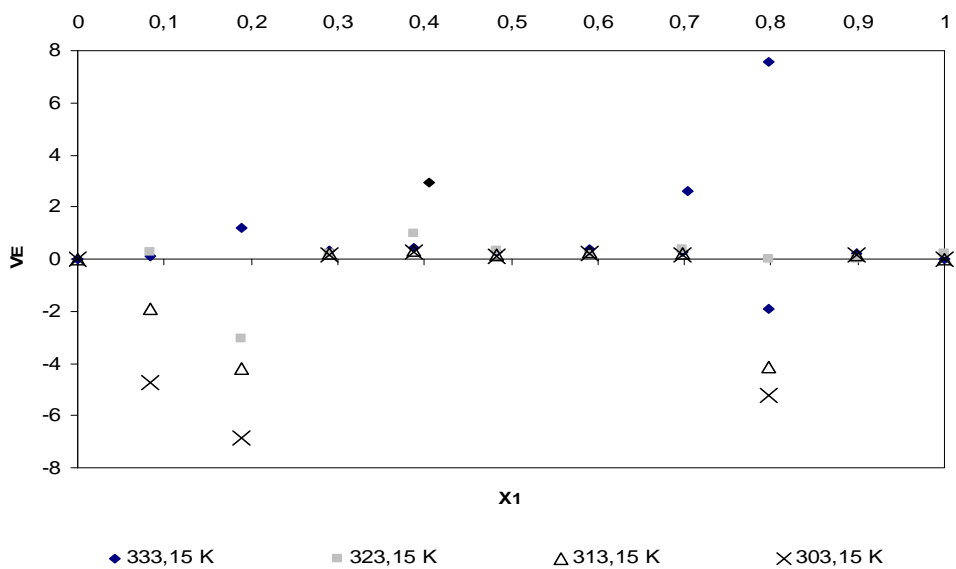


FIGURA 4.15 – VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO COM A FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL(1) + PALMITATO DE ETILA

## 5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de unidades de produção de biodiesel via rota etílica que sejam viáveis técnica e economicamente tem motivado diversas pesquisas tanto na etapa de reação quanto nas etapas de separação e purificação. Neste sentido a compreensão do fenômeno de equilíbrio de fases é aspecto fundamental no projeto de unidades de separação.

Neste trabalho, o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários água + glicerol, etanol + glicerol, etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila foram estudadas em diferentes pressões (~14 a ~96 kPa), utilizando-se um ebuliômetro do tipo Othmer modificado. A obtenção experimental destes dados e a sua modelagem termodinâmica são etapas básicas para o projeto de colunas de destilação visando a recuperação do etanol e a purificação do biodiesel.

A concordância dos dados experimentais das misturas binárias de água + glicerol e etanol + glicerol com os dados da literatura permitiram a validação do procedimento experimental e do ebuliômetro para o estudo de ELV de sistemas binários formado por componentes com grande diferença de volatilidade.

Os sistemas estudados apresentaram comportamento semelhante, caracterizados por uma baixa influência do componente mais pesado no ponto de bolha da mistura, em quase toda a faixa de concentração. O aumento do ponto de bolha torna-se significativo somente quando a concentração do componente pesado é superior a aproximadamente 60%.

Os dados experimentais para todos os sistemas foram bem correlacionados com os modelos UNIQUAC e NRTL. O modelo preditivo UNIFAC-Dortmund representou satisfatoriamente os sistemas compostos por etanol + ésteres etílicos (estearato de etila e palmitato de etila), e etanol + glicerol. Já para o sistema água + glicerol o UNIFAC-Dortmund apresentou desvio da idealidade contrário aos dados experimentais.

A comparação entre os dados experimentais das misturas binárias de etanol + estearato de etila e etanol + palmitato de etila deste trabalho (figuras 4.11 e 4.12) com os dados do sistema etanol + biodiesel de óleo de girassol (literatura) sugere ser possível representar o comportamento de fases do biodiesel a partir dos ésteres



que o compõem, uma constatação importante para facilitar o estudo de tais sistemas em bancada experimental.

Os volumes molares de excesso calculados a partir dos dados de densidade não apresentaram comportamento coerente para os sistemas compostos pelos ésteres. Isto se deve, provavelmente, a problemas de solubilização do estearato de etila e do palmitato de etila em soluções alcoólicas à temperatura ambiente. Além disso, é possível que a cristalização dos ésteres durante a injeção tenham também contribuído para o erro experimental. Assim a metodologia utilizada para a medição de densidades destas soluções não foi apropriada, sendo necessário um sistema de controle da temperatura do sistema durante a injeção no densímetro.

Os desvios da idealidade em relação a lei de Raoult para os sistemas estudados justificam a importância do presente trabalho para o projeto de unidades de separação e purificação no setor de produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L.M.; HEGEL, P. ; BRIGNOLE, E. A.; BOTINNI, S.B. Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol and methanol. **Ind. Eng. Chem. Res**, v.47 , p. 5157-5164, 2008.

ANDREATTA, A. E.; LUGO, R.; HEMPTINNE, J. C.; BRIGNOLE, E. A.; BOTINNI, S.B. Phase equilibria modelling of biodiesel related mixtures using CGA – EoS model. **Fluid Phase Equilibria**, xxx, p. xxx-xxx, article in press, 2010.

ANP. Biocombustíveis. 2010. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=13660&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1275409373459>>.

Acesso em: 01/07/2010.

ASHOUR, I.; ALY, G. **Effect of computation techniques for equation of state binary interaction parameters on the prediction of VLE data**. Elminia University, 1995.

ENCIMAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR. A. Biodiesel fuels from vegetables oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy Fuels**, v.19, p. 443-450, 2002.

ENCIMAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.38, p.2927-2931, 1999.

ELLIOTT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

FISCHER, G.; SCHATTENHOLZER, L. Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass & Bioenergy**, v.20, p. 151-159, 2001.

FREDDMAN, B.; BUTTERFIELDS, R. O.; PRYDE, E. H. **Journal of the American Oil Chemist' s Society**, v. 63, p. 1598, 1986.

GUO, Y. ; ZHONG, J. ; XING, Y.; LI, D.; LIN, R. **Energy & Fuels**, v.21, p.1188 – 1192, 2007.

KNOTHE, G.; GERHARD, G.; VAN, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. 1ª Ed. Edgard Blücher, 2006.

KURAMOCHI, H.; MAEDA, K.; KATO, S.; OSAKO, M.; NAKAMURA, K.; SAKAI, S. Application of UNIFAC models for prediction of vapour-liquid and liquid-liquid

equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p. 1472-1477, 2009.

PRATAS, M. J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M. B.; MONTEIRO, S. C.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, p.3983-3990, 2010.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emission. **Biomass & Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.

MORAN, J.M.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 4<sup>o</sup>ed. USA: John Willey & Sons, 2000.

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

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 531 - 537, 2000.

NOGUEIRA, M. D. A biofuel flight. Um voo com biocombustível. **TAM nas nuvens**, junho de 2010.

OLIVEIRA, H. N. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e de uma nova célula dinâmica**. 2003.162f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal, RN, 2003.

OLIVEIRA, M.B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P.; Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, p. 22-29, 2009.

PARENTE, E. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza, 2003.

PNPB. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? 2005. Disponível em:  
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>  
Acesso em: 10/07/2010.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**. 3<sup>o</sup>ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

SANDLER, S. L. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3<sup>o</sup>ed. Delaware: John Willey & Sons, 1999.

SANDLER, S. L. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. v. 52. New York: Marcel Dekker, 1994.

SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapour-liquid equilibria of methanol+glycerol and ethanol+glycerol systems at 493-573K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 284, p. 64-69, 2009.

SHUCHARDT, U. F.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**. 5<sup>o</sup>ed. LTC, 2000.

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; VITTAL PRASAD, T.E. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 42, p. 621–624, 2010.

STRAGEVITCH, L.; d'AVILA, S. G. Application of a maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibria data. **Brazilian Journal of Chemical Engineer**, v. 14, 1997.

UFOP. Union Zur Forderung Von Oel, 2010. Disponível em:  
<<http://www.ufop.de>>.  
Acesso em: 02/07/2010.

WEIDLICH U., GMEHLING, J.A. **Ind. Eng. Chem. Res.** ,v.26, p.1372–1381, 1987.

YONGSHENG, G.; ZHONG, J.; XING, Y.; LI, D.; LIN, R. Volatility of Blended Fuel of Biodiesel and Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1188-1192, 2007.

## ANEXOS

ANEXO I - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁGUA  
(1) + GLICEROL (2)

<i>P</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K
<i>x<sub>1</sub></i> =0,9512		<i>x<sub>1</sub></i> =0,7438		<i>X<sub>1</sub></i> =0,4458	
13,71	326,71	9,87	326,91	13,91	347,10
23,61	338,41	14,21	335,01	24,01	360,49
34,21	346,9	24,11	346,90	34,31	369,89
45,02	353,60	34,11	355,20	44,42	377,08
54,82	358,49	44,52	361,89	54,52	382,78
64,42	362,69	54,42	367,19	64,52	387,88
75,13	366,89	64,32	371,69	74,72	392,37
91,90	372,38	75,03	375,98	92,10	398,87
		90,88	381,48		
<i>x<sub>1</sub></i> =0,9141		<i>x<sub>1</sub></i> =0,6510		<i>X<sub>1</sub></i> =0,3329	
14,01	328,21	14,01	338,21	13,50	361,69
24,11	340,00	23,81	350,60	24,21	377,98
33,91	347,9	34,52	359,59	33,81	387,68
44,62	354,60	44,62	366,29	44,32	396,47
54,42	359,59	54,72	371,89	54,52	402,97
64,42	363,99	64,42	376,48	64,42	408,56
74,52	367,89	75,13	380,88	74,82	414,56
90,78	373,38	90,89	386,48	91,90	422,06
<i>x<sub>1</sub></i> =0,8673		<i>x<sub>1</sub></i> =0,4761		<i>X<sub>1</sub></i> =0,1896	
13,61	329,31	13,81	348,40	13,71	381,18
23,61	341,20	23,91	362,09	24,11	399,47
34,21	349,9	34,52	372,19	34,52	413,86
44,21	356,09	44,42	379,08	44,52	422,65
54,62	361,29	54,62	385,28	54,32	431,95
64,32	365,69	64,22	390,37	64,42	438,35
74,92	369,79	75,13	395,17	74,62	445,44
90,99	375,18	90,99	401,37	91,49	452,24

ANEXO II - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2)

<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K
<i>X<sub>1</sub></i> =0,6505		<i>X<sub>1</sub></i> =0,4173		<i>X<sub>1</sub></i> =0,2575	
18,71	320,42	18,71	324,51	23,76	337,76
23,86	325,56	23,96	330,46	34,06	345,5
33,96	333,51	34,26	338,66	44,16	353,00
44,37	339,7	44,27	344,90	54,47	358,44
54,42	344,7	54,37	349,65	64,57	363,64
64,52	348,95	64,52	353,90	74,62	365,99
74,77	352,70	74,62	357,84	91,79	371,69
91,44	358,04	91,64	363,49		
<i>X<sub>1</sub></i> =0,5525		<i>x<sub>1</sub></i> =0,3594		<i>X<sub>1</sub></i> =0,1029	
18,71	321,12	24,26	334,21	18,30	344,25
24,06	326,56	34,06	341,10	24,21	350,80
34,06	334,41	44,47	346,75	34,31	360,09
44,32	340,75	54,42	351,90	44,37	367,44
54,42	345,7	64,57	356,19	54,42	373,28
64,47	350,00	74,67	360,24	64,37	378,43
74,62	353,9	91,74	365,94	74,57	382,98
91,34	359,34			91,54	389,22
<i>X<sub>1</sub></i> =0,4790		<i>x<sub>1</sub></i> =0,2643		<i>X<sub>1</sub></i> =0,0537	
18,81	322,02	18,25	332,31	23,96	359,09
23,96	327,11	24,16	338,46	34,21	369,74
34,26	335,36	34,26	346,25	44,47	377,58
44,42	342,00	44,47	353,50	54,57	384,33
54,42	347,20	54,57	358,34	64,57	390,62
64,32	351,65	64,62	362,84	74,72	397,52
74,77	355,60	74,77	367,19	91,34	405,61
92,05	361,14	91,95	373,58		

ANEXO III - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + ESTEARATO DE ETILA(2)

<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9789		<i>x<sub>1</sub></i> =0,8743		<i>x<sub>1</sub></i> =0,6012		<i>x<sub>1</sub></i> =0,2213	
23,91	319,12	23,81	319,52	18,51	315,92	23,91	341,75
34,16	326,51	33,96	327,16	23,86	321,37	34,06	348,55
44,06	331,91	44,11	332,96	34,01	329,16	44,26	356,44
54,27	336,61	54,16	337,71	44,27	335,16	54,47	360,54
64,37	340,45	64,42	341,80	54,22	340,05	64,47	363,93
74,67	344,00	74,67	345,40	64,37	344,35	74,67	373,13
91,69	348,90	92,00	350,60	74,57	348,15	92,04	382,67
				91,64	353,50		
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9541		<i>x<sub>1</sub></i> =0,7594		<i>x<sub>1</sub></i> =0,4434		<i>x<sub>1</sub></i> =0,0655	
18,71	314,57	18,40	314,92	23,96	324,26	23,91	371,89
23,96	319,57	23,86	320,27	34,01	332,76	34,06	381,92
34,06	326,81	34,11	328,06	44,21	339,35	44,26	389,92
44,32	332,61	44,27	334,01	54,37	344,85	54,47	395,77
54,32	337,26	54,27	338,76	64,52	349,95	64,47	399,46
64,37	341,20	64,52	342,90	74,72	354,35	74,67	403,20
74,62	344,75	74,62	346,55	92,60	361,04	92,04	418,85
91,64	349,80	91,84	351,80				
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9204		<i>x<sub>1</sub></i> =0,6896		<i>x<sub>1</sub></i> =0,3838			
16,84	312,62	20,83	317,87	23,91	325,11		
23,86	319,57	23,96	320,87	34,06	333,76		
34,06	327,06	34,01	328,51	44,16	341,60		
44,16	332,76	44,27	334,56	54,22	346,75		
54,57	337,51	54,22	339,30	64,47	352,15		
64,52	341,45	64,37	343,50	74,67	358,14		
74,47	345,00	74,57	347,20	92,35	364,94		
91,64	350,10	91,64	352,45				

ANEXO IV - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA  
ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA (2)

<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>p</i> / kPa	T / K	<i>P</i> / kPa	T / K
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9739		<i>x<sub>1</sub></i> =0,8813		<i>x<sub>1</sub></i> =0,6765		<i>x<sub>1</sub></i> =0,5360		<i>x<sub>1</sub></i> =0,1017	
15,07	309,37	18,35	315,27	18,91	316,07	19,57	319,07	19,31	350,31
23,86	318,87	23,96	320,02	23,96	321,17	23,91	323,61	23,81	353,90
33,91	326,56	33,96	327,51	33,91	328,86	34,01	331,51	34,06	365,59
44,21	332,36	44,16	333,46	44,11	335,06	44,16	338,05	44,31	372,54
54,42	336,91	54,42	338,26	54,32	340,15	54,57	343,00	54,31	378,73
64,37	340,70	64,32	342,45	64,52	344,65	64,57	347,35	64,42	383,43
74,67	344,00	74,72	346,05	74,62	348,35	74,67	351,15	74,47	389,32
93,21	349,40	91,95	351,35	91,69	353,95	91,74	356,59	92,55	397,66
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9627		<i>x<sub>1</sub></i> =0,8280		<i>x<sub>1</sub></i> =0,5908		<i>x<sub>1</sub></i> =0,4847		<i>x<sub>1</sub></i> =0,0474	
18,30	313,87	19,01	315,17	19,26	318,47	23,96	323,21	23,71	374,64
23,86	319,57	23,86	319,97	23,76	322,71	34,06	331,46	33,81	379,23
34,21	327,26	34,21	327,81	34,06	330,91	44,16	337,80	44,52	388,72
44,11	332,91	44,11	333,61	44,16	337,06	54,57	343,25	54,35	403,21
54,42	337,76	54,22	338,51	54,37	342,15	64,57	347,65	64,32	405,15
64,62	341,70	64,57	342,70	64,47	346,55	74,62	351,45	74,92	416,90
74,77	345,15	74,62	346,30	74,67	350,30	91,44	357,14	92,15	422,24
93,06	349,65	91,95	351,40	91,34	355,60				
<i>X<sub>1</sub></i> =0,9222		<i>x<sub>1</sub></i> =0,7624		<i>x<sub>1</sub></i> =0,5699		<i>x<sub>1</sub></i> =0,2172			
18,61	314,17	15,88	311,97	19,62	318,57	21,03	327,36		
23,96	319,42	23,86	320,42	24,01	323,06	23,96	331,56		
34,16	327,01	34,16	328,31	33,86	330,71	34,06	342,65		
44,42	332,96	44,06	334,21	44,27	337,01	44,06	351,75		
54,57	337,71	54,37	339,15	54,27	342,10	54,32	362,54		
64,37	341,70	64,37	343,25	64,27	346,30	64,37	373,33		
74,67	345,30	74,67	347,00	74,57	350,50	74,67	380,03		
92,45	350,65	91,84	352,20	91,44	355,89	93,26	376,43		



ANEXO V - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VOLUME MOLAR DE EXCESSO PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2)

T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>
	<i>x<sub>1</sub>=1,0</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,5969</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,1991</i>	
59,98	0,7537	0,0000	60,01	0,9914	-1,3728	60,00	1,1660	-0,7796
49,99	0,7636	0,0000	50,01	0,9994	-1,2642	50,02	1,1728	-0,7298
40,00	0,7725	0,0000	40,01	1,0072	-1,1957	40,01	1,1795	-0,6915
30,00	0,7813	0,0000	30,02	1,0148	-1,1309	30,01	1,1860	-0,6455
	<i>x<sub>1</sub>=0,8946</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,5005</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,0998</i>	
59,99	0,8238	-0,7301	59,99	1,0306	-0,8416	60,00	1,2019	-0,4370
49,99	0,8326	-0,6417	50,00	1,0419	-0,9807	50,01	1,2085	-0,4122
40,00	0,8413	-0,6079	40,00	1,0514	-1,0404	39,99	1,2150	-0,3885
30,00	0,8498	-0,5788	30,02	1,0591	-1,0017	30,00	1,2214	-0,3663
	<i>x<sub>1</sub>=0,7954</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,4007</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,0</i>	
60,00	0,8568	0,8758	60,02	1,0817	-1,1049	59,99	1,2348	0,0000
50,00	0,8707	0,5513	50,02	1,0887	-0,9934	50,01	1,2412	0,0000
39,98	0,8825	0,3343	40,01	1,0958	-0,9303	40,01	1,2475	0,0000
29,99	0,8976	-0,1145	30,03	1,1030	-0,8729	30,01	1,2538	0,0000
	<i>x<sub>1</sub>=0,6967</i>			<i>x<sub>1</sub>=0,2977</i>				
59,99	0,9385	-1,2465	59,99	1,1271	-1,0237			
50,00	0,9467	-1,1362	50,01	1,1342	-0,9545			
40,00	0,9548	-1,0724	40,00	1,1412	-0,9055			
30,02	0,9628	-1,0123	30,01	1,1480	-0,8528			

ANEXO VI - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VOLUME MOLAR DE EXCESSO PARA O SISTEMA ETANOL (1) + ESTEARATO DE ETILA (2)

T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>
	$x_1=1,0$			$x_1=0,6053$			$x_1=0,2044$	
59,98	0,7813	0,0000	60,00	0,8142	1,4576	60,01	0,8265	0,6362
49,99	0,7725	0,0000	50,01	0,8221	0,0803	50,01	0,8339	-0,6107
40,00	0,7636	0,0000	40,01	0,8299	-1,1298	40,01	0,8413	-1,5592
30,00	0,7537	0,0000	30,01	0,8377	-2,4582	30,01	0,8487	-2,7054
	$X_1=0,8841$			$x_1=0,4938$			$x_1=0,0936$	
60,00	0,7873	1,9726	60,00	0,8077	5,9105	60,00	0,8264	5,1404
50,02	0,7958	0,5720	50,01	0,8175	3,2277	50,00	0,8321	2,7524
40,01	0,8042	-0,7761	40,01	0,8279	0,4578	40,00	0,8329	2,4122
30,03	0,8125	-2,1974	30,01	0,8385	-1,6258	30,02	0,8337	3,9552
	$X_1=0,7929$			$x_1=0,4012$			$x_1=0,0$	
60,00	0,7998	1,8648	60,00	0,8137	5,7117	60,01	0,8301	0,0000
50,00	0,8081	0,4659	50,02	0,8228	2,9323	50,01	0,8347	0,0000
40,00	0,8163	-0,8412	40,00	0,8313	0,3680	40,01	0,8401	0,0000
30,01	0,8243	-2,2363	30,01	0,8391	-0,9632	30,00	0,8449	0,0000
	$X_1=0,6910$			$x_1=0,2846$				
60,00	0,8089	1,6452	60,00	0,8244	0,9746			
50,00	0,8170	0,2561	50,00	0,8319	-0,3294			
40,00	0,8250	-0,9999	40,01	0,8394	-1,3452			
30,00	0,8329	-2,3619	30,00	0,8469	-2,5392			

ANEXO VII - DADOS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VOLUME MOLAR DE EXCESSO PARA O SISTEMA ETANOL (1) + PALMITATO DE ETILA (2)

T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>	T/ °C	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	V <sup>E</sup>
	$x_1=1,0$			$x_1=0,5911$			$x_1=0,1883$	
59,98	0,7537	0,0000	60,00	0,8130	0,3832	60,00	0,8240	1,1871
49,99	0,7636	0,0000	50,00	0,8210	0,3425	50,00	0,8317	-1,4872
40,00	0,7725	0,0000	40,01	0,8290	0,2835	40,00	0,8396	-4,2011
30,00	0,7813	0,0000	30,00	0,8369	0,2326	30,00	0,8475	-6,8427
	$X_1=0,8992$			$x_1=0,4832$			$x_1=0,0844$	
59,97	0,7812	0,2429	60,00	0,8184	0,2810	60,00	0,8289	0,1299
50,00	0,7906	0,1875	50,01	0,8263	0,2445	50,01	0,8340	0,9883
40,00	0,7992	0,1607	40,01	0,8341	0,1833	40,00	0,8417	-1,8983
30,01	0,8076	0,1382	30,01	0,8419	0,1311	30,02	0,8494	-4,7511
	$X_1=0,7980$			$x_1=0,3880$			$x_1=0,0$	
60,01	0,8118	-1,8974	60,01	0,8211	0,4413	60,00	0,8305	0,0000
49,99	0,8199	-3,0442	50,00	0,8289	0,3857	50,01	0,8378	0,0000
40,02	0,8279	-4,1513	40,00	0,8367	0,3211	40,01	0,8452	0,0000
30,00	0,8358	-5,2306	30,00	0,8444	0,2693	30,01	0,8526	0,0000
	$X_1=0,6969$			$x_1=0,2909$				
60,00	0,8067	0,2589	60,01	0,8243	0,3079			
50,01	0,8149	0,2402	50,01	0,8319	0,2610			
40,01	0,8230	0,1933	40,00	0,8396	0,2094			
29,99	0,8311	0,1513	30,00	0,8472	0,1633			

ANEXO VIII – VALORES DA LITERATURA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁGUA (1) + GLICEROL (2) (OLIVEIRA *et al.*, 2009)

$x_1$	T / K
<b>P= 101,3 kPa</b>	
0,1219	480,6
0,1810	433,3
0,2880	429,2
0,3561	418,6
0,4140	410,8
0,4571	405,3
0,5051	400,9
0,5464	397,9
0,5761	394,6
0,6415	391,0
0,6685	389,1
0,6924	388,0
0,7098	386,7
0,7304	385,5
0,7443	384,7
0,7586	384,0

ANEXO IX – VALORES DA LITERATURA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) + GLICEROL (2) (OLIVEIRA *et al.*, 2009)

$X_1$	T / K
<b>P= 101,3 kPa</b>	
0,0107	454,0
0,0168	438,0
0,1114	392,9
0,2479	376,2
0,0902	399,9
0,0759	406,8
0,0244	427,2
0,0541	416,5
0,1322	388,9
0,1646	385,7
0,1791	382,7
0,2902	372,8
0,3149	369,9
0,4246	364,9
0,3434	366,2
0,4493	364,2