

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ODILON ALLISSON DA SILVA ARAÚJO

**EQUILÍBRIO DE FASES DOS SISTEMAS CO₂ + BIODIESEL + ETANOL E
CO₂ + GLICEROL + ETANOL A ALTAS PRESSÕES**

CURITIBA

2012

ODILON ALLISSON DA SILVA ARAÚJO

**EQUILÍBRIO DE FASES DOS SISTEMAS CO₂ + BIODIESEL + ETANOL E CO₂ +
GLICEROL + ETANOL A ALTAS PRESSÕES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Orientador(s): Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.
Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

CURITIBA

2012

DEDICATÓRIA

A Deus, a razão de tudo.

Aos meus queridíssimos pais e irmãos, pois sem o apoio e incentivo vindo de vocês nada seria possível.

A minha amada Erika pela cumplicidade, amor e compreensão; muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre ter me consolado nos momentos que somente Ele entendia o que se passava e também pela força para continuar lutando.

Mãe e pai, eu não tenho palavras ou gestos para agradecer o que quanto sou grato a vocês por tudo o que fizeram por mim; desde criança e através dos anos sempre com conselhos assertivos, e alguns um tanto amargos, que tive que digerir. Hoje percebo o quanto todos eles foram importantes em minha trajetória. Não vejo um modo de ser mais feliz se não o simples fato de ser filho de vocês. Só tenho a agradecer a Deus por vocês. Irmãos, Isinho e Adriano, apesar de afastado fisicamente, quando eu preciso sempre sinto o braço forte de vocês. Meus irmãos e verdadeiros amigos!

Erika, de menina a mulher ao meu lado. E eu de menino a homem; você me viu crescer, criar barba, aprender a dirigir, entrar na Universidade, sair dela, começar e terminar esse mestrado. Você ao meu lado foi fator determinante para o sucesso dos meus caminhos. Vários foram estes, mas te trouxe comigo por cada um deles. Te amo.

Agradeço aos amigos que acompanharam minha jornada em Curitiba; Alexandre Marques de Almeida (vulgo Perigo), Manuela Balen, Daniela de Araujo Sampaio; são pessoas que mostraram grande valor em momentos importantes. Marcos L. Corazza, Papa Matar Ndiaye e Marcelo K. Lenzi, que foram mais que professores e mais que orientadores: foram bom amigos e conselheiros.

“Eis que tudo neste mundo tem o seu tempo e ocasião. Há tempo de ficar triste e tempo de se alegrar; tempo de chorar e tempo de dançar. Há tempo de procurar e tempo de perder; há tempo para a guerra e tempo para a paz. Deus marcou o tempo certo para cada coisa. Hoje entendo que tudo o que posso fazer é procurar ser feliz e viver o melhor que puder!”

Eclesiastes 3

RESUMO

Atualmente o interesse por produção de biodiesel utilizando solventes supercríticos e/ou pressurizados vem crescendo, como exemplo: a produção não-catalítica e produção de biodiesel com enzimas catalisadas, além desses, o CO₂ supercrítico pode ser utilizado tanto como co-solvente meio reacional como no processo de purificação do biodiesel, empregando-o para a precipitação do glicerol formado na transesterificação. Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo principal do estudo do comportamento de fases em altas pressões para os sistemas envolvendo: CO₂, biodiesel (ésteres etílicos de ácidos graxos), glicerol e etanol.

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento de fases em altas pressões para os sistemas envolvendo dióxido de carbono (CO₂), biodiesel (ésteres etílicos de ácidos graxos), glicerol e etanol. São apresentadas medidas de equilíbrios de fase para o sistema binário CO₂ + biodiesel e para os sistemas ternários CO₂ + biodiesel + etanol e CO₂ + glicerol + etanol. O biodiesel utilizado nesse trabalho foi produzido a partir de óleo de soja, purificado e caracterizado de acordo com as normas padrões de especificação da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), sendo então disponibilizado para uso. Os experimentos foram realizados por meio do método estático sintético utilizando uma célula de equilíbrio de fases de volume variável, onde as isotermas investigadas foram de 303,15K a 343,15 K. As pressões de transição foram observadas até aproximadamente 26 MPa. Para o sistema binário CO₂ + biodiesel, as frações molares de CO₂ variaram de 0,4263 a 0,9781; para o sistema ternário CO₂ + biodiesel + etanol, a variação total da fração molar de CO₂ foi de 0,4263 até 0,9787 para as razões molares (RM) de biodiesel para etanol fixadas em (1:3) e (1:8). Para o sistema CO₂ + glicerol + etanol, a variação total da fração molar de CO₂ foi de 0,1414 a 0,9866, com investigação de três razões molares glicerol para etanol de (1:12), (1:20) e (1:30). Para os sistemas investigados foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). Os dados experimentais para os sistemas contendo biodiesel e etanol foram satisfatoriamente modelados usando as equações de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2) e com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS). No entanto para os sistemas envolvendo glicerol o ajuste dos modelos não representaram satisfatoriamente os dados experimentais.

Palavras-chave: Dados de equilíbrio de fase. Ésteres etílicos de ácidos graxos. Biodiesel. Glicerol. CO₂ supercrítico. Etanol. Modelos termodinâmicos.

ABSTRACT

Currently the interest for production of biodiesel in supercritical and / or pressurized solvents has been increasing, such as non-catalytic processes, enzyme-catalyzed processes, in addition, the supercritical CO₂ can be used both as co-solvent in the reaction step, and use it aiming the precipitation of glycerol formed from transesterification reaction. Thus, the main goal of this work is the study of phase behavior at high pressures for systems involving carbon dioxide (CO₂), biodiesel (fatty acid ethyl esters), glycerol and ethanol. It will be presented measurements of phase equilibria for the binary system CO₂ + biodiesel and for the ternary systems CO₂ + ethanol and biodiesel + glycerol + ethanol + CO₂. The biodiesel used in this work was produced from soybean oil, purified, and characterized according to ANP standards (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, from Brazil). Experiments were carried out using the static synthetic method where a high-pressure variable-volume view cell was used and the investigated isotherms ranged from 303.15 K to 343.15 K. The observed pressures went up to 26 MPa. For the binary system CO₂ + biodiesel the molar fractions of CO₂ ranged from 0.4263 to 0.9781; for the ternary system ethanol + CO₂ + biodiesel the molar fraction of CO₂ ranged from 0.4263 to 0.9787 at fixed molar ratios (MR) of biodiesel to ethanol of (1:3) and (1:8). The system CO₂ + glycerol + ethanol the molar fraction of CO₂ ranged from 0.1414 to 0.9866, the investigation covered three molar ratio of glycerol to ethanol of (1:12), (1:20) and (1:30). For the investigated systems were observed liquid-vapor (LV), liquid-liquid (LL) and liquid-liquid-vapor (LLV) phase transitions. Experimental data for biodiesel-containing systems were satisfactorily modeled using the Peng-Robinson with mixing rule quadratic van der Waals (PR-vdW2) and the mixing rule Wong-Sandler (PR-WS) equations, where PR-WS provided a better fitting to experimental data. Nevertheless, for glycerol-containing systems the thermodynamic models did not achieve satisfactory results.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos (Ma e Hanna, 1999).4
- Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental.14
- Figura 3.2 - Diagrama genérico de pressão versus composição.19
- Figura 4.1 – Diagrama pressão *versus* composição (*p-x*) para o sistema CO₂(1) + etanol(2) a 303,15 K (●), 313,4 K (□), 323,15 (▲), 333,15 K (■) e 344,75 K (△). A linha contínua e a tracejada são os valores calculados respectivamente pelos modelos de PR-WS e PR-vdW2. 25
- Figura 4.2 – Diagrama *p-x* para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) nas temperaturas de 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ✱, ELLV), 313,15 K (□, ELV), 323,15 K (▲, ELV), 333,15 K (■, ELV), 343,15 K (△, ELV)27
- Figura 4.3 – Diagrama *p-x* para o sistema CO₂(1) + biodiesel(2) nas temperaturas de 303,15 K (triângulos), 323,15 K (quadrados) e 343,15 K (círculos). Os símbolos não preenchidos são biodiesel etílico (este trabalho) e os preenchidos representam os dados de biodiesel metílico retirados da literatura (PINTO, 2012).....28
- Figura 4.4 – Diagrama *p-x* para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) a 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ✱, ELLV), 313,15 K (□), 323,15 K (▲), 333,15 K (■), 343,15 K (△). A linha contínua e a tracejada são os valores calculados respectivamente pelos modelos de PR-WS e PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados por isotermas30
- Figura 4.5 - Diagrama *p-x* para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) nas temperaturas de 303,15 K (■, ELV), 313,15 K (□, ELV), 323,15 K (▲, ELV), 333,15 K (○, ELV) e 343,15 K (●, ELV), com RM de biodiesel etílico para etanol (1:3) (A) e (1:8) (B) ..33
- Figura 4.6 – Comparação gráfica para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) com adição de etanol(3), onde (●, ELV) e (○, ELL) representam o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2), (■, ELV) representa a razão molar de biodiesel para etanol de (1:8), (△, ELV) a razão molar de (1:3) e (+, ELV) representa o sistema CO₂ + etanol da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008), onde (A) está a 303,15K e (B) a 343,15 K34
- Figura 4.6 – Comparação gráfica para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) com adição de etanol(3), onde (●, ELV) e (○, ELL) representam o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2), (■, ELV) representa a razão molar de biodiesel para etanol de (1:8), (△, ELV) a razão molar de (1:3) e (+, ELV) representa o sistema CO₂ + etanol da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008), onde (A) está a 303,15K e (B) a 343,15 K35
- Figura 4.7 – Comparação gráfica para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) (■, 303,15 K; ●, 343,15 K) e o sistema CO₂(1) + biodiesel metílico(2) + metanol(3) (□, 303,15

- K; \odot , 343,15 K) da literatura (PINTO, 2012), em razão molar de biodiesel para álcool de (A) (1:3) e (B) (1:8).....36
- Figura 4.8 – Diagrama p -T para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições, \square ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$) e \odot ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$). As linhas contínuas e tracejadas representam os valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados ($k_{23} = -0,1253$ e $l_{23} = 4,9572 \times 10^{-2}$) e fixados em zero ($k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$) respectivamente38
- Figura 4.9 – Diagrama p -T para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições, \triangle ($x_1 = 0,8060$ e $x_2 = 0,0216$) e \diamond ($x_1 = 0,4317$ e $x_2 = 0,0631$). As linhas contínuas e tracejadas representam os valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados ($k_{23} = -0,1253$ e $l_{23} = 4,9572 \times 10^{-2}$) e fixados em zero ($k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$) respectivamente39
- Figura 4.10 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições \square ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$), \odot ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$) e \diamond ($x_1 = 0,8062$ e $x_2 = 0,0484$). Usados os parâmetros da TABELA 4.9.....40
- Figura 4.11 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições, \triangle ($x_1 = 0,8060$ e $x_2 = 0,0216$), \bullet ($x_1 = 0,4317$ e $x_2 = 0,0631$). Usados os parâmetros da TABELA 4.9.....40
- Figura 4.12 – Diagrama p -T comparativo entre os modelos PR-WS e PR-vdW2 em diferentes composições, \square ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$) e \odot ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$).....41
- Figura 4.13 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) em uma razão de glicerol para etanol de (1:12) para as isotermas de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV).....43
- Figura 4.14 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) em uma razão de glicerol para etanol de (1:20) para as isotermas de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV).....45
- Figura 4.15 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) em uma razão de glicerol para etanol de (1:30) para as isotermas de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV).....46
- Figura 4.16 – Diagrama p -x para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) com RMs de (\triangle , 1:12), (\square , 1:20) e (\circ , 1:30) de glicerol para etanol para (A) 303,15 K e (B) 333,15 K. O sistema binário CO₂ + etanol da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008) está representado por (+).....47

Figura 4.16 – Diagrama $p-x$ para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ com RMs de (Δ , 1:12), (\square , 1:20) e (\circ , 1:30) de glicerol para etanol para **(A)** 303,15 K e **(B)** 333,15 K. O sistema binário $\text{CO}_2 + \text{etanol}$ da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008) está representado por (+).....48

Figura 4.17 – Diagrama $p-x$ comparativo dos sistemas $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{metanol}$ e $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{etanol}$ com a RM **(1:12)** de glicerol para álcool, **(A)** 303,15 K e **(B)** 343,15 K. Onde este trabalho está representado por \blacktriangle (ELV e ELL), \blacksquare (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por \circ (ELV and ELL) e \square (ELLV).....50

Figura 4.18 – Diagrama $p-x$ comparativo dos sistemas $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{metanol}$ e $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{etanol}$ com a RM **(1:20)** de glicerol para álcool, **(A)** 303,15 K e **(B)** 343,15 K. Onde este trabalho está representado por \blacktriangle (ELV e ELL), \blacksquare (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por \circ (ELV e ELL) e \square (ELLV).....51

Figura 4.19 – Diagrama $p-x$ comparativo dos sistemas $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{metanol}$ e $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{etanol}$ com a RM **(1:30)** de glicerol para álcool, **(A)** 303,15 K e **(B)** 343,15 K. Onde este trabalho está representado por \blacktriangle (ELV e ELL), \blacksquare (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por \circ (ELV e ELL) e \square (ELLV).....52

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Base dados dos trabalhos envolvendo ácidos graxos e ésteres etílicos e seus respectivos métodos analíticos	10
TABELA 3.1 - Composição do biodiesel etílico produzido.....	12
TABELA 3.2 – Propriedades críticas dos componentes.....	13
TABELA 4.1 – Dados experimentais obtidos nesse trabalho	24
TABELA 4.2 – Ajuste dos parâmetros de interação binária global dos modelos PR-vdW2 e PR-WS ($\alpha_{ij} = 0.2$).....	25
TABELA 4.3 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2).....	26
TABELA 4.4 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-vdW2.....	29
TABELA 4.5 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-WS ($\alpha_{ij} = 0.2$)	29
TABELA 4.6 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) com razão molar de biodiesel etílico para etanol de (1:3).....	31
TABELA 4.7 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) com razão molar de biodiesel etílico para etanol de (1:8).....	32
TABELA 4.8 – Valores dos parâmetros de interação do modelos de PR-vdW2 para o sistema CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3).....	37
TABELA 4.9 – Valores dos parâmetros de interação do modelo de PR-WS para o sistema CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) ($\alpha_{ij} = 0.2$)	39
TABELA 4.10 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + glicerol(2) + etanol(3) com razão molar de glicerol para etanol de (1:12).....	42
TABELA 4.11 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + glicerol(2) + etanol(3) com razão molar de glicerol para etanol de (1:20)	44
TABELA 4.12 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO ₂ (1) + glicerol(2) + etanol(3) com razão molar de glicerol para etanol de (1:30)	45

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 ESCOPO	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL.....	4
2.2 EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMA COM ÉSTERES ALQUÍLICOS E MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS EM CO ₂ A ALTAS PRESSÕES.....	6
2.3 MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES ...	8
<i>Método Estático Sintético</i>	9
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1 Materiais	12
<i>Propriedades críticas dos componentes</i>	13
3.2 Aparato Experimental e Metodologia.....	13
3.2.1 Procedimento Experimental.....	16
3.2.2 Modelagem termodinâmica	20
<i>Regra de mistura quadrática de van der Waals (vdW2)</i>	21
<i>Regra de mistura de Wong-Sandler (WS)</i>	21
<i>Função Objetivo</i>	22
<i>Métodos Matemáticos de Otimização</i>	23
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Sistema CO ₂ + etanol.....	24
4.2 Sistema CO ₂ + biodiesel etílico	26

4.3 Sistema CO ₂ + biodiesel etílico + etanol	30
4.4 Sistema CO ₂ + glicerol + etanol	41
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	53
5.1 CONCLUSÕES	53
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Com o recente temor do colapso climático e escassez das matrizes energéticas de origem fóssil, fontes alternativas e renováveis de energia vêm ganhando atenção. Nesse cenário, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais vem se mostrando uma fonte promissora de subsídio energético, despertando assim grande interesse técnico e científico. A produção de biodiesel por meio da alcoólise alcalina está relativamente bem sedimentada; porém, recentemente, estudos apontam diferentes métodos para a produção de biodiesel, entre esses a condução do processo em condições supercríticas, com solventes pressurizados, transesterificação não-catalítica/catalítica supercrítica e catálise enzimática (DEMIRBAS 2003, KUSDIANA e SAKA 2001).

A falta de competitividade econômica do biodiesel frente ao diesel (origem fóssil) é atualmente um dos grandes obstáculos para a sua efetiva entrada no mercado como um substituto definitivo para do diesel de petróleo. Vários fatores contribuem para o preço final do biodiesel, incluindo a matéria-prima, reagentes, natureza da purificação e armazenamento.

Dentre esses, especialmente a etapa de purificação do biodiesel contribui para o encarecimento do processo, nesse estágio uma grande quantidade de água é exigida; cerca de 1:3 de biodiesel para água em razão volumétrica, ou seja, para cada litro de biodiesel produzido três litros de efluente são gerados. No processo produtivo convencional, esta etapa é feita através da lavagem do biodiesel com água aquecida; apesar de extremamente cara e ambientalmente agressiva, essa é a técnica mais usada devido à carência de alternativas mais viáveis (NETO, 2000). Portanto, ainda há de se levar em consideração os altos custos para tratamento do efluente gerado no processo. Esses fatores representam pontos cruciais no encarecimento do biocombustível (LÔBO, 2009).

Para conferir competitividade econômica ao biodiesel é fundamental o desenvolvimento de novos processos e a otimização da sua produção. Esses novos processos devem evoluir a um patamar em que a qualidade do biodiesel não seja a única meta a se alcançar, mas também a do glicerol gerado no processo, cerca de 10% em volume do biodiesel produzido.

Inserida nesses novos processos, a produção em meio supercrítico, onde o CO₂ tem se mostrado um excelente auxiliar em reações (HAN *et al.*, 2005), surge como uma alternativa promissora. Em 2011, Saka e Kusdiana promoveram estudos sobre a transesterificação alcóolica supercrítica não catalítica, nos quais ficou demonstrada sua superioridade em relação aos métodos convencionais (métodos a pressão atmosférica e em meio alcalino/ácido), porém altas pressões e temperaturas são exigidas nesse processo com o consequente custo adicional. Em um esforço para amenizar essas condições, Han *et al.* (2005) introduziram CO₂ no meio reacional, o que possibilitou uma redução expressiva da pressão e temperatura de reação.

O CO₂ é largamente utilizado em estudos com ésteres alquílicos de ácidos graxos, monoésteres e óleos vegetais (CRAMPON *et al.*, 1999; WARABI, *et al.*, 2004; NDIAYE *et al.*, 2006; FRANG *et al.*, 2008; COMIM *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010; MAÇAIRA *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2011; TRENTIN *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012); no entanto, ainda são escassos os trabalhos que reportem o comportamento de fases de sistemas envolvendo ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel etílico), álcool etílico, glicerol e CO₂ supercrítico.

O estudo dos sistemas que envolvem glicerol – polar, e o CO₂ supercrítico – pouco polar, é justificado pela possibilidade em usar o CO₂ na etapa de purificação devido à alta imiscibilidade entre esses dois componentes. Assim, o CO₂ além de ser um co-solvente em potencial que atuaria amenizando a severidade da reação (transesterificação alcóolica supercrítica), ele pode também ser utilizado na etapa de pós-transesterificação atuando na separação das fases dos produtos e reagentes. Devido ao fato do biodiesel ser polar, portanto miscível com CO₂, a injeção de CO₂ supercrítico com o propósito de separação da fase biodiesel/glicerol apresenta expectativas tecnicamente viáveis. Por meio desse procedimento não somente haveria a possibilidade da obtenção de produtos de qualidade superior (biodiesel e glicerol), como também a eliminação do processo atualmente empregado – decantação (etapa muito lenta) e lavagem do biodiesel com água aquecida.

Neste sentido, o conhecimento do comportamento de fases entre os produtos e reagentes da transesterificação alcóolica e CO₂ supercrítico é de fundamental importância para o projeto, operação e otimização de processos alternativos que empreguem o CO₂ como solvente ou agente de separação.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é estudo do comportamento de fases dos sistemas CO_2 + biodiesel, CO_2 + biodiesel + etanol, CO_2 + glicerol + etanol em temperaturas de 303,15 K até 343,15 K., e a modelagem termodinâmica destes sistema com a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals e Wong-Sandler. Esse estudo faz parte de projeto maior que visa contribuir para o desenvolvimento de processos alternativos de produção e purificação de biodiesel.

1.3 ESCOPO

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a produção de biodiesel, e métodos experimentais para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões com sistemas envolvendo CO_2 supercrítico.

O capítulo 3 inicia-se com a apresentação do material utilizado na obtenção dos dados de equilíbrio de fases seguido da descrição da unidade experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases. São apresentadas as equações utilizadas na modelagem e também os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos.

O capítulo 4 apresenta as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL

Dos diversos métodos disponíveis na produção do biodiesel a transesterificação de óleos vegetais é o método mais usado. O objetivo da reação de transesterificação é reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, conferindo assim melhor adequação ao uso em motores de ciclo diesel. Atualmente existem diversas propostas para o processo de transesterificação de óleos vegetais; algumas destas são:

- Método de transesterificação catalítica homogênea e heterogênea
 - Transesterificação alcalina
 - Transesterificação ácida
 - Transesterificação enzimática
- Método de transesterificação supercrítica
 - Catalítica/não-catalítica e/ou solventes pressurizados

Dentre estes processos, o mais difundido é a catálise homogênea alcalina, mostrando, atualmente, a melhor relação de custo e produtividade. A transesterificação de triacilgliceróis por álcoois mono-hidroxilados pode ser descrita como uma reação na qual um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcoxi na presença de um catalisador, geralmente alcalino como mostrado na Figura 2.1.

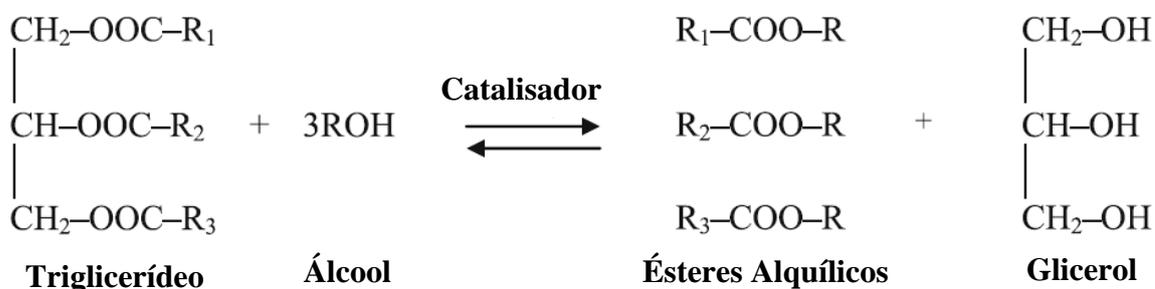


Figura 2.1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos (Ma e Hanna, 1999).

Esta reação é composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados, respectivamente, diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários de reação. Assim, os triésteres de ácidos graxos que compõem os óleos vegetais são transformados em monoésteres e glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; KNOTHE *et al.*, 2006).

A ordem de reação muda com as condições das reações. Os principais fatores que afetam a transesterificação são a razão molar do glicerídeo para álcool, o catalisador, a temperatura, o tempo de reação, o teor de água e de ácido graxo livre presente no óleo.

Industrialmente, o processo mais amplamente usado na produção do biodiesel é baseado na transesterificação alcalina, geralmente utilizando alcóxidos comerciais ou hidróxidos (NaOH ou KOH) para geração dos alcóxidos correspondentes e variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; VYAS *et al.*, 2010). Nesse tipo de reação há a necessidade da recuperação dos reagentes não reagidos, purificação dos ésteres, separação do glicerol e a separação do catalisador, reagentes e produtos. Desse modo, os processos catalíticos exigem um alto custo de produção e altos níveis de gasto de energia. O primeiro problema inicia-se na vigorosa agitação necessária para misturar as duas fases de álcool e óleo na etapa primeira do processo. Um outro problema é a separação do catalisador e produtos após da reação (BOOCOOCK *et al.* 1998).

Entre outras desvantagens da catálise homogênea encontra-se a impossibilidade de reutilização dos catalisadores, o favorecimento de formação de emulsões no processo de separação do biodiesel e a diminuição da pureza da glicerina obtida devido à presença de catalisador residual nesta fase (ARZAMENDI *et al.*, 2007).

Nas reações de transesterificação heterogênea a massa catalítica fica suportada em sólidos não é dissolvida nos reagentes durante a reação. Desta forma, não necessita ser separada da fase reacional após a síntese, evitando custos associados a estas operações e a geração de águas residuais, ainda podendo ser reciclada e reutilizada. Uma grande variedade de catalisadores heterogêneos tem sido estudada nos últimos anos, tais como metais alcalinos suportados por γ -Al₂O₃ e zeólitas, bem como ácidos orgânicos e inorgânicos suportados em sólidos. Entretanto, esse processo ainda apresentam desvantagens relativas aos custos associados ao seu processo de síntese e caracterização (HUANG *et al.*, 2006).

A transesterificação de óleos vegetais em meio supercrítico tem recebido enorme notoriedade devido ao seu baixo tempo de reação e a vantagem de não se utilizar catalisador, reduzindo assim etapas subsequentes de purificação e tratamento do efluente gerado. De modo geral, o álcool etílico e/ou metílico podem ser usados na transesterificação supercrítica.

Kusdiana e Saka (2001) e Demirbas (2003) propuseram que o biodiesel pode ser preparado a partir de óleos vegetais via transesterificação não catalítica com álcool supercrítico. Acredita-se que o álcool supercrítico resolva os problemas associados à natureza da típica mistura de duas fases álcool/óleo pela formação de uma fase única como resultado do valor mais baixo da constante dielétrica do álcool em condições supercríticas.

Como resultado, a reação é completa em um curto tempo (2-4 min). Comparado com o processo catalítico sob pressão atmosférica, o processo com álcool supercrítico não é catalítico, envolve um processo muito mais simples de separação de produtos, tem um tempo de reação mais baixo, é ambientalmente mais amigável e requer um menor uso de energia, sem interferência da água, e o duplo papel álcool que age como um reagente e também como catalisador ácido (KUSDIANA e SAKA, 2004; HE *et al.*, 2007; PINNARAT e SAVAGE, 2008). Entretanto, a produção de biodiesel em condições supercríticas demonstra algumas desvantagens tais como o alto custo do aparato e as altas pressões e temperaturas exigidas, as quais podem dificultar/encarecer a implementação na escala industrial (YIN *et al.*, 2008a).

No entanto, muitos trabalhos tem sido desenvolvido com a propósito de reduzir as condições operacionais desses processos por meio da adição de co-solventes à reação (WARABI *et al.*, 2004a; WARABI *et al.*, 2004b; DOREL *et al.*, 2005; CAO *et al.*, 2005; TANG *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2007; YIN *et al.*, 2008a; YIN *et al.*, 2008b). Um co-solvente que pode ser destacado é o CO₂; Yin *et al.* (2008a) estudaram a influência do CO₂ como co-solvente em transesterificação alcóolica supercrítica de óleo de soja. Os resultados mostraram um ganho substancial no rendimento da reação; além disso o uso de CO₂ supercrítico é bastante atrativo pois ele é um componente naturalmente abundante, pode ser obtido com um alto grau de pureza, é barato, não inflamável, não tóxico, inerte e tem facilmente alcançadas suas propriedades críticas, 304,15 K e 7,38 MPa, são relativamente fáceis de atingir.

2.2 EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMA COM ÉSTERES ALQUÍLICOS E MONOÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS EM CO₂ A ALTAS PRESSÕES

Em um esforço para compreender melhor, controlar e otimizar o processo produtivo do biodiesel em condições supercríticas, alguns trabalhos têm sido apresentados na literatura (BAMBERGER *et al.* 1988; INOMATA *et al.*, 1989; BHARATH *et al.*, 1989, 1993; DE LA

FUENTE *et al.*, 1994; ACOSTA *et al.*, 1996; CRAMPON *et al.*, 1999; SOVOVÁ *et al.*, 2001; FLORUSSE *et al.*, 2003; FERREIRA *et al.* 2011; PINTO *et al.* 2012).

Inomata *et al.* (1989) reportaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres metílicos dos ácidos esteárico, palmítico, mirístico e oléico em CO₂, a temperaturas de 313,15 a 343,15 K.

Bharath *et al.* (1989, 1993) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas binários envolvendo dióxido de carbono, triglicerídeos, etil-estereato, etil-oleato, etil-linoleato, etil-eicosapentanoato e etil-decosahexanoato, em temperaturas variando de 313,15 a 333,15 K e pressões até aproximadamente, 30 MPa. Os autores compararam a solubilidade do CO₂ em ésteres de ácidos graxos de mesmo tamanho de cadeia, mas de graus de insaturação diferentes. Os resultados obtidos mostram que, para um mesmo tamanho de cadeia, a solubilidade de CO₂ é maior em ésteres insaturados quando comparada àquela obtida em ésteres saturados.

Crampon *et al.* (1999) avaliaram a solubilidade dos ésteres etílicos mirístico, palmítico e esteárico em CO₂ supercrítico, com foco na otimização da extração e aplicação na indústria alimentícia e farmacêutica. A faixa de temperatura investigada foi de 313.15 K, 323.15K e 333.15 K, com pressões variando de 1 a 18 MPa.

Ferreira *et al.* (2011) estudaram o sistema CO₂+ metanol + ácido láurico; o ácido láurico é o principal constituinte dos biodieseis de babaçu, côco e palmiste. O objetivo foi avaliar o comportamento de fases do monoéster em CO₂ na presença de um co-solvente, o metanol, com objetivo de aperfeiçoar o processo de esterificação com catalisadores lamelares. Para esse estudo as temperaturas foram de 293 a 343K, atingindo pressões de até 24 MPa.

Pinto *et al.* (2012) estudaram o equilíbrio de fases em altas pressões para os sistemas envolvendo dióxido de carbono (CO₂), biodiesel metílico (ésteres metílicos de ácidos graxos), glicerol e metanol. As temperaturas investigadas foram de 303.15 a 343.15K com pressões de até 21 MPa.

Os trabalhos apresentados nessa seção apresentaram dados de equilíbrios de fase envolvendo monoésteres de ácidos graxos com objetivo de descrever tendência do biodiesel; nesse caso, os monoésteres representam o biodiesel cujas suas composições sejam predominantes. Em 2012 Pinto e colaboradores propuseram o estudo envolvendo o biodiesel de soja produzido por rota metílica alcalina em CO₂ a altas pressões, porém o estudo envolvendo o biodiesel produzido por rota etílica alcalina não foi avaliado até este trabalho.

Em se tratando do estudo envolvendo glicerol, Carrera *et al.* (2011) estudaram o sistema glicerol + etanol em CO₂ a altas pressões, porém o estudo demonstrou uma variação

muito limitada da fração molar de glicerol no sistema – de 0.0001 a 0.0044. Neste trabalho serão exibidos dados de equilíbrio de fases com frações molares de glicerol superiores, variando de 0,0004 a 0,0660.

2.3 MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Para realizar estudos envolvendo sistemas com solventes a altas pressões, é importante fazer a correta escolha do método de análise. Como forma de melhorar a análise e a compreensão dos trabalhos publicados na área, alguns estudos da literatura apresentam propostas de classificação dos métodos experimentais (FORNARI *et al.*, 1990; DOHRN e BRUNNER, 1995; NAGAHAMA, 1997, VIEIRA DE MELO, 1997 CASSEL, 1998). Esta classificação pode basear-se na maneira pela qual as fases são analisadas (FORNARI *et al.*, 1990) ou na maneira com que uma fase se desloca em relação a outra (DOHRN E BRUNNER, 1995). A título de ilustração, apresenta-se a proposta de classificação apresentada por Viera de Melo (1997).

- Métodos Dinâmicos
 - Extrativo (Saturação)
 - Contínuo
- Métodos Estáticos
 - Sintético
 - Analítico
- Métodos com Recirculação

De acordo com o autor, os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos apresentados distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no sistema em equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado. Neste caso, a análise de composição pode ser feita diretamente, com a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico), ou indiretamente (sintético), com técnicas não intrusivas.

Alguns autores classificam o método com recirculação como dinâmico (já que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra), enquanto outros o consideram como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio.

Historicamente, o método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático; porém, devido às suas semelhanças com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem classificá-lo como tal.

O método estático sintético foi o escolhido para a medição dos dados equilíbrio de fases apresentados neste trabalho.

Método Estático Sintético

A principal característica dos métodos estáticos está no fato da célula de equilíbrio uma vez carregada, permanecer fechada até o equilíbrio. No caso do método estático sintético, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de amostragem.

Inicialmente, são introduzidas quantidades pré-determinadas na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida. As condições de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A célula de equilíbrio deve ser provida de uma janela, para propiciar a visualização do seu interior, e de um pistão, para permitir a variação gradual das condições de pressão.

Varia-se a pressão até o surgimento de uma segunda fase, detectada visualmente através da formação de bolhas ou turvamento. Assim, é possível localizar a região de transição de fases e traçar as curvas de bolha e orvalho para sistemas líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-fluido. Desta forma, o valor da pressão em que ocorre o surgimento do ponto de orvalho ou de bolha a uma determinada temperatura corresponde à condição em que a composição global do sistema é igual à composição da fase vapor ou líquida, respectivamente.

A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, além de preservar o estado de equilíbrio de distúrbios na pressão, fazendo com que o procedimento experimental seja mais simplificado. Outra vantagem importante é que quantidades mínimas de solvente e soluto possam ser utilizadas em cada experimento, o que permite reduzir os custos de investigação experimental. Porém, dependendo do número de fases e de componentes presentes, não é possível fixar a composição de uma das fases antes da transição, o que significa uma deficiência do método para a execução de experimentos sob tais condições.

Ndiaye (2004) apresentou uma excelente base de dados dos métodos utilizados em equilíbrio de fases para sistemas envolvendo triglicerídeos e seus derivados, A TABELA 2.1 mostra métodos utilizados em sistemas envolvendo ácidos graxos e ésteres etílicos.

TABELA 2.1 – Base dados dos trabalhos envolvendo ácidos graxos e ésteres etílicos e seus respectivos métodos analíticos

Composto	P (MPa)	T (K)	Método	Referência
Ácidos Graxos				
Ácido caproico	2,07–15,08	313 e 353	R	ASHOUR e HAMMAM, 1993
Ácido láurico	13,09 – 26,09	308 e 318	D	MAHESHWARI <i>et al.</i> , 1992
	7,07 – 24,08	313	D	BAMBERGER <i>et al.</i> , 1988
	2,06 – 27,06	333 e 353	R	ASHOUR e HAMMAM, 1993
Ácido mirístico	13,09 – 41,09	308-333	D	MAHESHWARI <i>et al.</i> , 1992
	8,02 – 24,09	313	D	BAMBERGER <i>et al.</i> , 1988
	8,01 – 22,08	308	D	BHARATH <i>et al.</i> , 1993
	20,0	313 e 323	D	BRUNETTI <i>et al.</i> , 1989
	10,0 – 50,0	323	ES	IWAI <i>et al.</i> , 1991
Ácido palmítico	13,09 – 41,04	308-328	D	MAHESHWARI <i>et al.</i> , 1992
	8,00 – 24,08	313	D	BAMBERGER <i>et al.</i> , 1988
	9,09 – 23,00	308	D	BHARATH <i>et al.</i> , 1993
	7,09 – 18,07	298 e 313	EA	CONSANI e SMITH, 1990
	2,03	308-323	D	BRUNETTI <i>et al.</i> , 1989
	14,02 – 57,05	318-338	D	OHGAKI <i>et al.</i> , 1989
	13,06 – 30,05	353 e 373	R	ASHOUR e HAMMAM, 1993
Ácido esteárico	13,08 – 41,02	308-328	D	MAHESHWARI <i>et al.</i> , 1992
	9,00 – 23,07	308	D	KRAMER e THODOS, 1988
	2,03	313-333	D	BRUNETTI <i>et al.</i> , 1989
	10,01 – 25,03	313 e 333	EA	CHRASIL, 1982
	11,03 – 36,04	310 e 320	D	IWAI <i>et al.</i> , 1993
	14,05 – 46,07	318-338	D	CZUBRYT e MYERS, 1970
	27,04 – 192,05	313	D	LIONG <i>et al.</i> , 1992
	9,06 – 16,02	318	R	SCHMITT e REID, 1988
	9,06 – 16,05	318	R	ZHONG <i>et al.</i> , 1997b
	8,00 – 16,00	308	R	ZHONG <i>et al.</i> , 1997a
	8,00 – 16,00	308	R	GUAN <i>et al.</i> , 1998a
	Ácido oléico	13,08 – 27,06	313-333	D
9,06 – 20,01		308 e 318	D	FOSTER <i>et al.</i> , 1991
2,03		313 e 333	D	BRUNETTI <i>et al.</i> , 1989
7,01 – 28,08		313 e 333	R	ZOU <i>et al.</i> , 1990
10,01 – 25,03		313 e 333	EA	CHRASIL, 1982
10,05 – 27,09		303-323	EA	FOSTER <i>et al.</i> , 1991
10,02 – 30,00		313-353	R	GUAN <i>et al.</i> , 1998b
2,00 – 20,00		313-353	EA	BHARATH <i>et al.</i> , 1992
10,00 – 50,00		323	ES	IWAI <i>et al.</i> , 1991
80,51 – 19,01		308 e 333	R	PETER <i>et al.</i> , 1988
12,04 – 20,06		323 e 333	D	NILSSON <i>et al.</i> , 1991
3,04 – 31,01		313 e 333	R	KING <i>et al.</i> , 1983
0,94 – 8,00		313 e 323	R	YU <i>et al.</i> , 1992
Ácido linoléico	13,08 – 27,06	313-333	D	MAHESHWARI <i>et al.</i> , 1992
	6,03 – 27,01	313 e 333	R	ZOU <i>et al.</i> , 1990
Ácido behenico	8,01 – 25,03	313 e 333	EA	CHRASIL, 1982
	8,00 – 16,00	308 e 318	R	LOCKEMANN, 1994
Ésteres etílicos				
Ácido laurico	17,02	298 e 305	EA	DANDGE <i>et al.</i> , 1985
Ácido palmítico	6,09 – 17,02	298-328	D	SKERGET <i>et al.</i> , 1995
Ácido estearico	1,05 – 18,03	313-333	R	KRAMER e THODOS, 1989
Ácido oleico	1,01 – 18,06	313-333	R	KRAMER e THODOS, 1989
	9,00 – 25,00	313-373	D	LIANG e YEH, 1991

	6,09 – 17,02	298-328	D	SKERGET <i>et al.</i> , 1995
Ácido linoleico	1,09 – 16,09	313-333	R	KRAMER e THODOS, 1989
Ácido eicosatrienoico	90 – 250	313-373	D	LIANG e YEH, 1991
Ácido araquidônico	90 – 250	313-373	D	LIANG e YEH, 1991
APE	20,01 – 200,00	313-333	R	KRAMER e THODOS, 1989
	60,89 – 170,24	298-328	D	SKERGET <i>et al.</i> , 1995
ADH	10,87 – 210,07	313-333	R	KRAMER e THODOS, 1989
	9 – 25	313-373	D	LIANG e YEH, 1991
	60,89 – 170,24	298-328	D	SKERGET <i>et al.</i> , 1995

Legenda: R, Recirculação; D, Dinâmico; EA., Estático-Analítico; ES., Estático-Sintético; APE, Ácido Eicosapentanoico; ADH Ácido Docosahecanoico.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O dióxido de carbono (99,9 % em fase líquida) foi obtido da White Martins S.A (Curitiba/PR/Brasil), o etanol (99,8%) pela Synth® (São Paulo/SP/Brasil) e o glicerol da Sigma-Aldrich® (São Paulo/SP/Brasil). O CO₂, etanol e glicerol não receberam nenhum tipo de tratamento adicional.

O biodiesel etílico (ésteres etílicos de ácidos graxos) foi obtido por meio da transesterificação alcalina do óleo de soja (Soya®) usando uma razão molar de óleo para etanol de (1:12), 0,3% de NaOH (base mássica), 500 rpm e uma temperatura e tempo de reação de 303,15 K e 1 hora respectivamente. O etanol não reagido foi removido por evaporação (em rotaevaporador) e a fase éster foi lavada duas vezes com água quente (353,15 K) e posteriormente seco em estufa. A fase éster foi purificada usando um adsorvente sólido (Perlimax ®) a uma temperatura de 338,15 K durante 30 min em agitação. Em seguida o material foi filtrado e o biodiesel (ésteres) foi seco usando sulfato de sódio anidro (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008).

O biodiesel purificado foi analisado quantitativamente com por meio de cromatografia gasosa; os resultados estão apresentados na TABELA 3.1. As análises foram realizadas no Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO/Curitiba-Brasil), que é um laboratório cadastrado conforme resolução ANP n° 31, de 21/10/2008 e para ensaios de biodiesel pela resolução ANP n° 4, de 02/02/2010.

TABELA 3.1 - Composição do biodiesel etílico produzido.

Análise	Valor	ANP 07	Unidade	Método
Teor de éster	95,70	Mín 96,50	% massa	ABNT NBR 15342 / EN 14103
Índice de acidez	0,40	Máx 0,50	Mg KOH/g	ABNT NBR 14448 / ASTM D 664 / EN 14104
Glicerol livre	0,001	Máx 0,02	% massa	ABNT NBR 15341 / ASTM D 6584 / EN 14105, EN 14106
Glicerol total	0,281	Máx 0,25	% massa	ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Monoacilglicerol	1,012	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Diacilglicerol	0,121	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Triacilglicerol	0,00	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Etanol	0,82	Máx 0,20	% massa	ABNT NBR 15343 / EN 14110
Massa espec. 20 °C	0,887	850-900	Kg/m ³	ABNT NBR 7148, ABNT NBR 14065 / ASTM D 1298, ASTM D 4052/ EN ISO 3675, EN ISO 12185
Teor de Água	1305	500	mg/Kg	ASTM D 6304 / EN ISO 12937

Teor de Sabões	110,30	Não consta	% oleato de sódio	Método oficial da AOCS - Cc 17-95
Peso Molecular	306,3	-	g/mol	-

Após a caracterização, os ésteres etílicos foram transferidos para um frasco escuro (tipo âmbar), sendo submetido a uma leve descarga de N₂ e então armazenado ao abrigo da luz por um período não superior a 45 dias.

O óleo de soja utilizado na para a produção de biodiesel foi analisado pelo método padronizado pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS) Ce 1e-91 e a composição verificada de ácido graxo em base mássica foi: 53% de linoleico, 23% de oleico, 11% de palmítico, 4% de esteárico, 8% de linolênico e 1% de ácidos graxos menores.

Propriedades críticas dos componentes

As propriedades dos componentes puros, CO₂, etanol e biodiesel são apresentadas na TABELA 3.2. Na tabela são apresentados as propriedades críticas (T_c , Temperatura crítica e p_c , pressão crítica), fator acêntrico, ω , e os valores da Massa Molar, MM , de cada componente usado na modelagem para as equações de estado com ambas regras de mistura, vdW2 e WS.

TABELA 3.2 – Propriedades críticas dos componentes

Componente	T_c/K	p_c/MPa	ω	$MM(g.gmol^{-1})$
CO ₂	304,21 ^a	7,38 ^a	0,2236 ^a	44,01 ^a
Etanol	513,90 ^a	6,14 ^a	0,6440 ^a	46,069 ^a
Ésteres Etílicos	780,30 ^b	0,97 ^b	1,0230 ^b	306,30 ^b
Ésteres Metílicos	769,62 ^c	1,356 ^c	0,8750 ^c	294,50 ^c

^a Prausnitz *et al.* (1999), ^b Ndiaye *et al.* (2006) e ^c Fang *et al.* (2008) para ésteres puros.

3.2 Aparato Experimental e Metodologia

O aparato experimental usado no desenvolvimento desse trabalho foi empregado pelos trabalhos previamente desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa (PINTO, 2011; FERREIRA, 2010). A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com as respectivas funções:

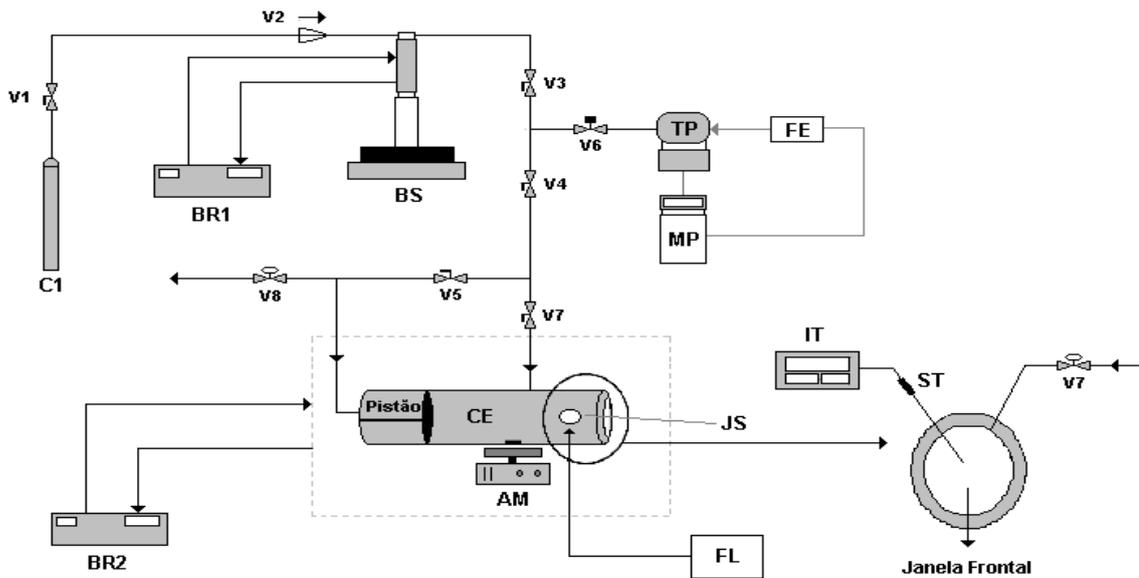


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental.

onde:

C1 - Cilindro de Solvente. Para armazenamento do solvente empregado nos experimentos (CO_2);

V1 - Válvula de Esfera. Quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba seringa;

BR1 - Banho de Recirculação 1. Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba seringa constante;

BS - Bomba Seringa modelo 260D da marca ISCO. Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE - Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada nesse trabalho possui duas entradas superiores:

uma para conexão com o termopar (ST) e outra para conexão da linha de alimentação (V6); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V4);

Pistão - O pistão possui dois anéis de buna N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra);

JS e Janela Frontal - A célula possui duas janelas de safira, sendo uma janela frontal ($d = 25,4$ mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JS) ($d = 15,87$ mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz;

V2 - Válvula de Via Única. A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba, após a válvula V1, com o intuito de evitar que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento;

V3 - Válvula de Esfera. Serve para isolar o sistema da bomba seringa;

V4 - Válvula tipo agulha. Usada para permitir o fluxo de solvente para o fundo do pistão, objetivando a pressurização da célula;

V5 - Válvula tipo agulha. Usada para a descarga de solvente;

V6 - Válvula de controle do transdutor de pressão

V7 - Válvula de Alimentação do tipo agulha. Permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulação do fluxo de solvente alimentado à célula;

BR2 e Linha Pontilhada - Sistema de Aquecimento da Célula. O sistema de aquecimento é composto por uma cuba de metal adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio a qual possui roscas de fechamento alongadas para a fixação dentro da cuba. O controle de temperatura é realizado através de um banho termostático de recirculação (BR2), onde a circulação de água do banho passa para a cuba e retorna ao banho. As roscas de fechamento da célula são alongadas para permitir entrada de luz e a visualização do equilíbrio através das janelas de safira;

IT - Indicador de Temperatura. É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura marca COELMATIC modelo HW42000. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula;

TP - Transdutor de Pressão modelo LD 301 da marca Smar com precisão de ± 0.03 MPa. O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema.

MP - Indicador de Pressão marca NOVUS modelo N1500. Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V. Para tal, utilizou-se uma fonte de alimentação de energia (FE);

FE - Fonte de Alimentação de Energia. Utilizada para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o indicador de pressão;

AM - Agitador Magnético. O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, é inserida dentro da célula uma barra magnética acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento;

FL - Fonte de Luz. Um feixe de luz branca (lâmpada dicróica) foi utilizado na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o seu interior e facilitar a visualização das transições de fases.

V8 - válvula de descarga. Com objetivo de esgotamento do sistema após os procedimentos experimentais;

3.2.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado neste trabalho é o método estático sintético, cujo uso está extensamente documentado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2000; NDIAYE *et al.*, 2001; DARIVA *et al.*, 2001; CORAZZA *et al.*, 2003; LANZA *et al.*, 2005; FERREIRA, 2010; PINTO, 2011). Os métodos estáticos de medição são caracterizados pelo fato de o sistema ser fechado, e subdividem-se em dois tipos: o analítico, no qual são retiradas amostras para análise da composição da fase em equilíbrio; e o sintético em que as composições das fases devem ser medidas indiretamente, pois não há retirada de amostras do sistema. No método estático sintético apresenta melhor vantagem devido ao fato de não haver perturbação do sistema em equilíbrio devido à retirada de amostras das fases em equilíbrio amostras.

O procedimento consiste em:

- i) preparo do sistema (solvente orgânico + soluto);
- ii) carregamento da célula de equilíbrio com a mistura orgânica e o fluido pressurizado;

- iii) ajuste da temperatura;
- iv) homogeneização do sistema (através da pressurização);
- v) medidas dos pontos de transição de fases;

i) Preparo do sistema (solvente + soluto)

No preparo de um sistema, por exemplo (CO_2 + biodiesel etílico + etanol) em uma razão molar (RM) de 1:3 (biodiesel etílico:etanol), onde o CO_2 é considerado o solvente e (biodiesel etílico + etanol) o soluto, a primeira etapa a ser realizada é o preparo da solução de RM 1:3 de biodiesel etílico para etanol. A preparação consiste na pesagem de 1 mol do biodiesel etílico produzido ($\text{MM}_{\text{Biodiesel_etílico}} = 306,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e 3 moles de etanol ($\text{MM}_{\text{Etanol}} = 32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Na pesagem dos compostos foi utilizada uma balança de precisão da marca Radwag (modelo AS 220/C/2), com precisão de 0,0001g.

Com esta mistura foi obtida uma solução mãe foi obtida que serviu como base para todos os experimentos envolvendo essa razão molar. Essa medida evita a propagação de erros decorrente de pesagem e de diluições. Após a mistura, essa solução foi transferida para um recipiente escuro e armazenado ao abrigo da luz por um período não superior a 45 dias. Esse procedimento foi repetido na preparação de todos os sistemas que exigiram diferentes razões molares de biodiesel etílico (e glicerol) para etanol presentes neste trabalho.

Para a obtenção da composição do CO_2 (solvente), uma pressão (10 MPa) e temperatura (290,15 K) foram fixadas na bomba seringa (BS). Nessas condições, o CO_2 permanece em estado líquido, e pode ter o seu deslocamento de volume medido através do controlador da BS. Através da medida do volume de CO_2 deslocado e sua densidade (a 10 MPa e 290,15 K, $0,782 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$), a massa de CO_2 pode ser determinada com uma margem de incerteza de $\pm 0,005 \text{ g}$.

ii) Carregamento da célula de equilíbrio

Nesta etapa, o objetivo é carregar a célula de equilíbrio (a qual conta com um agitador magnético) com uma composição conhecida do sistema em estudo (por exemplo, CO_2 + biodiesel etílico). Com o objetivo de estudar as transições de fase para um sistema contendo uma composição molar (x_i) de 70% de CO_2 e 30% de biodiesel etílico, deve-se proceder com a pesagem de 5,9010g de biodiesel etílico e injetar na célula de equilíbrio. Para o CO_2 , deve-se fixar a pressão e temperatura na BS e conferir um deslocamento de 2,2600 ml (1,9847 g)

($MM_{CO_2} = 44,01 \text{ g.mol}^{-1}$). Como $x_i = (massa)_i \div (massa \text{ molar})_i$, fica determinada a composição molar global do sistema estudado.

iii) Ajuste da temperatura

A temperatura é medida com auxílio de um termopar inserido na célula de equilíbrio e a equalização da temperatura é feita pelo banho de recirculação 2 (BR2) com uma precisão de 0,5 K. O ajuste das temperaturas é realizado de acordo com a metodologia aplicada; neste trabalho cinco isotermas foram investigadas: 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K, 333,15 K e 343,15 K.

iv) Homogeneização do sistema (por meio da pressurização)

Após carregar a célula com a composição pré-determinada da solução (solvente + soluto) e a especificação da temperatura que se deseja investigar, a unidade de equilíbrio é submetida a pressurização pela bomba seringa de modo a homogeneizar a mistura. A homogeneização do sistema é observada através da janela frontal de safira.

v) Obtenção dos dados de equilíbrio

O passo subsequente à homogeneização do sistema é obter a transição de fase, ou seja, retornar ao estado heterogêneo de fases. Essa transição é obtida pela redução gradativa da pressão (geralmente $0,1 - 0,3 \text{ MPa.min}^{-1}$) até o surgimento de uma segunda e/ou terceira fase. Para os sistemas estudados nesse trabalho, transições do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido(LL) e líquido-líquido-vapor (LLV) foram observadas. O procedimento de obtenção dos dados pode ser entendido pela análise na Figura 3.2.

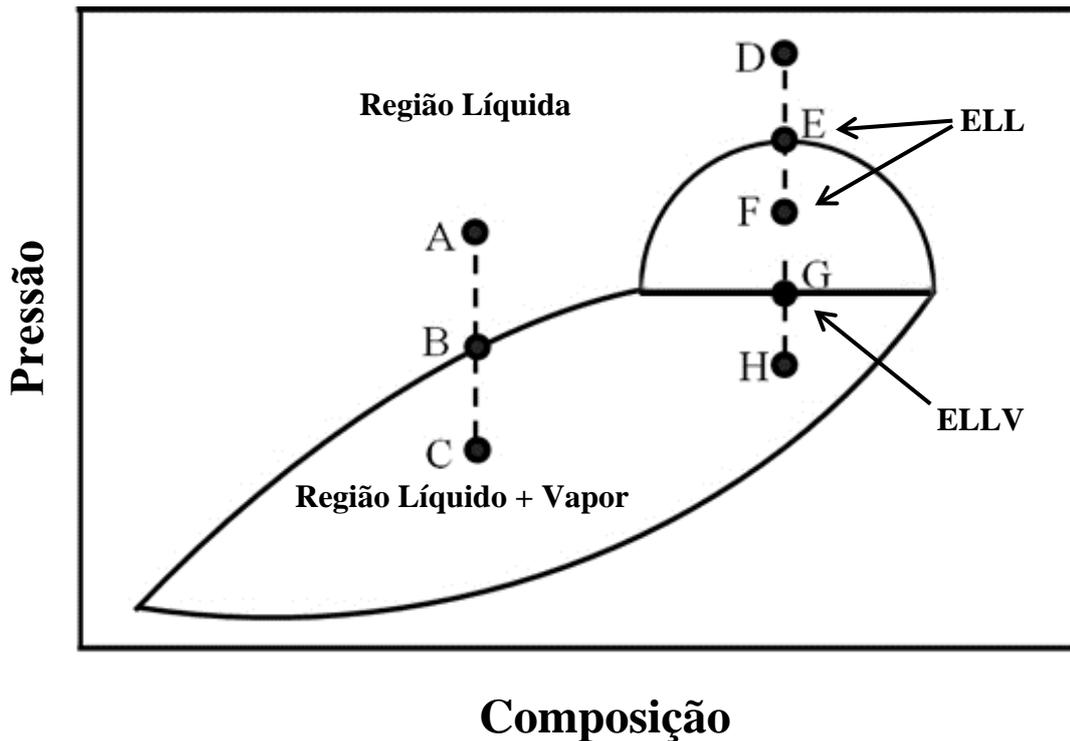


Figura 3.2 - Diagrama genérico de pressão versus composição.

Os pontos A e D representam a pressão onde uma fase homogênea é observada. Procedendo-se com a redução da pressão a partir do ponto A para o B surge a primeira bolha da fase a vapor, caracterizando assim a transição LV. Se a pressão continuar sendo gradativamente reduzida para o ponto C, o sistema apresentará as fases líquida e vapor coexistentes.

Para o equilíbrio líquido-líquido nota-se que, partindo do ponto de mistura homogênea em D para E, ocorre o surgimento de uma segunda fase. O surgimento dessa segunda fase é caracterizado pelo turvamento da solução, indicando assim a formação incipiente de uma segunda fase líquida. Porém, essa transição só é totalmente determinada se houver o surgimento do equilíbrio LLV em uma pressão inferior. Isso indica que, para cada equilíbrio LL teremos obrigatoriamente um equilíbrio LLV, nesse caso o ponto G. O ponto F representa uma região onde há a coexistência de duas fases líquidas (imiscibilidade líquida). Se a pressão continuar sendo reduzida, no ponto H só existirão duas fases em equilíbrio, a fase líquida e a fase vapor.

Os pontos B, G e E representam ilustrativamente os pontos que foram investigados nesse trabalho sendo, B denominado de ELV, G de ELL e E de ELLV.

Para obtenção de cada transição, o procedimento de homogeneização e redução de pressão foi repetido três vezes para uma mesma temperatura, de forma a se obter três leituras distintas do mesmo ponto (triplicatas). Portanto para cada composição analisada (ver ii) as cinco isotermas (ver iii) foram analisadas em triplicata.

3.2.2 Modelagem termodinâmica

As equações de estado tipo van der Waals, as quais são equações cúbicas em volume, podem ser obtidas a partir da função de partição generalizada de van der Waals usando as ferramentas da termodinâmica estatística, como mostrado por Sandler (1985). Estes modelos são relativamente simples e eficientes para correlação de dados experimentais. Neste grupo destacam-se as equações de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) e Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), as quais integram o grupo dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões.

As equações de estado cúbicas tipo van der Waals geralmente são apresentadas através da seguinte equação geral, apresentada por Reid *et al.* (1987):

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + uvb + qb^2} = 0 \quad (3.1)$$

Da Equação 3.1, através das escolhas apropriadas de u e q , os modelos de Peng-Robinson (1976) e de Soave-Redlich-Kwong (1972) são obtidos.

Quando se fixa $u = 2$ e $q = -1$, obtém-se a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Equação 3.2):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{[v(v+b) + b(v-b)]} \quad (3.2)$$

onde P é a pressão absoluta do sistema, T a temperatura absoluta e v o volume molar. Para o cálculo dos coeficientes a e b da Equação 3.2 devem ser empregadas regras de mistura; nesse trabalho foram utilizadas as regras de mistura de van der Waals e Wong-Sandler.

Regra de mistura quadrática de van der Waals (vdW2)

Os parâmetros de mistura para a regra vdW2 podem ser descritos como:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.3)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.4)$$

com as regras de combinação descritas como:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.5)$$

e

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.6)$$

onde l_{ij} e k_{ij} são parâmetros de interação binária relativos aos coeficientes de contribuição atrativa e repulsiva respectivamente.

Regra de mistura de Wong-Sandler (WS)

Os parâmetros de mistura a e b desta regra de mistura são dados por Wong e Sandler (1992):

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1-D} \quad (3.7)$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (3.8)$$

onde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (3.9)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G^{Ex}(T, P, \mathbf{x})}{CRT} \quad (3.10)$$

Nesse trabalho, a regra de combinação original foi reformulada a partir da pela reescrita do segundo coeficiente virial cruzado do apresentado por Orbey e Sandler (1995), como mostra a Equação (3.11):

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} (b_{ii} - b_{jj}) - \frac{\sqrt{a_{ii} a_{jj}}}{RT} (1 - K_{ij}) \quad (3.11)$$

Para todos os cálculos realizados nesse trabalho com a equação de estado de Peng-Robinson, a constante C foi definida como mostra a Equação (3.12):

$$C = -\frac{1}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}). \quad (3.12)$$

Função Objetivo

Para ambos os casos de modelagem foi estabelecida uma função objetivo a minimizar (Equação 3.13) constando do somatório dos quadrados da diferença das pressões experimentais e calculadas (mínimos quadrados), como segue:

$$FO = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}})^2 \quad (3.13)$$

onde FO significa função objetivo, P_i^{exp} representa a média aritmética de três pressões verificadas experimentalmente e P_i^{cal} representa a pressão i calculada pelo modelo.

Uma função objetivo está associada ao objeto a ser alcançado, que pode ser a minimização ou, de modo reverso, a maximização de uma função. Um ponto de fundamental importância nos procedimentos de estimação de parâmetros é a definição da função objetivo. Nesse trabalho a função objetivo foi minimizada e os resultados dos resíduos gerados foram apresentados pelo Desvio Absoluto (DA) (Equação 3.14) e valor quadrático médio ($rmsd$, do inglês – *root mean square deviation*) (Equação 3.15)

$$AD = \sum_i^{nobs} \frac{|P_i^{\text{Calc}} - P_i^{\text{Exp}}|}{nobs} \quad (3.14)$$

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{\text{Calc}} - P_i^{\text{Exp}})^2}{nobs}} \quad (3.15)$$

Métodos Matemáticos de Otimização

A estimação dos parâmetros interação binária foi feita pela minimização da função objetivo de mínimos quadrados (Equação 3.13) usando o método estocástico *Simulated Annealing* e o procedimento de otimização foi refinado usando o método Simplex. Para o cálculo da pressão de saturação (bolha ou orvalho) o algoritmo apresentado por Ferrari *et al.* (2009) e Bender (2008) foi usado.

O método estocástico *Simulated Annealing* tem como principal característica a independência de estimativas iniciais, a busca randômica dentro da região definida para as variáveis independentes (parâmetros) e a fácil implementação. Métodos estocásticos são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo. Além disso, o caráter aleatório do procedimento de busca é elevado, para evitar que a busca fique presa a um ótimo local. Ainda, esses métodos não precisam de uma estimativa inicial muito precisa da solução e não utilizam as derivadas para chegar ao ponto ótimo, evitando assim muitas das dificuldades associadas aos métodos tradicionais (BENDER, 2008).

Os métodos determinísticos, como Simplex (NELDER e MEAD, 1965), têm como sua característica principal a utilização de derivadas da função e são altamente dependentes da estimativa inicial. Desta forma estes métodos podem convergir para mínimos locais. As principais vantagens são alto grau de convergência, precisão e convergência garantida.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados os resultados dos experimentos de equilíbrio de fase obtidos nesse trabalho para os sistemas binários e ternários envolvendo os compostos: biodiesel etílico de óleo de soja, glicerol, etanol e CO₂ supercrítico. Sabe-se que o biodiesel etílico é uma mistura multicomponente de ésteres alquílicos, nesse caso, ésteres etílicos de ácido graxo, porém neste trabalho é convencionalizada a utilização do termo sistema binário para biodiesel etílico + componente 2 e sistema ternário para biodiesel etílico + componente 2 + componente 3.

Na TABELA 4.1 é exibido um resumo dos sistemas estudados e suas respectivas faixas mínima e máxima de pressão (p), temperatura (T) e fração molar (x).

TABELA 4.1 – Dados experimentais obtidos nesse trabalho

Sistemas	p / MPa	T / K	x_{CO_2}
CO ₂ + Biodiesel	2,52 – 20,67		0,4263 – 0,9781
CO ₂ + biodiesel etílico+ etanol (RM–1:3)	4,30 – 18,11		0,4263 – 0,9781
CO ₂ + biodiesel etílico + etanol (RM–1:8)	5,27 – 15,87		0,4313 – 0,9787
CO ₂ + glicerol + etanol (RM–1:12)	3,53 – 22,49	303,15-343,15	0,1414 – 0,9871
CO ₂ + glicerol + etanol (RM–1:20)	2,85 – 20,58		0,1333 – 0,9861
CO ₂ + glicerol + etanol (RM–1:30)	2,82 – 25,73		0,1308 – 0,9866
CO ₂ +etanol*	2,90 – 11,97		0,1618 - 0,9668

* Dados retirados da literatura (CHIU *et al.*, 2008, JOUNG *et al.*, 2001)

4.1 Sistema CO₂ + etanol

Através de dados da literatura (CHIU *et al.*, 2008, JOUNG *et al.*, 2001) para o sistema CO₂(1) + etanol(3), os parâmetros de interação binária foram ajustados para cada isoterma e também houve um ajuste envolvendo todas as temperaturas, sendo esse último chamando de parâmetro de interação binária global. A equação de estado de Peng-Robinson (PR) foi utilizada com duas regras de mistura distintas. Na TABELA 4.2 são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária global ajustados para os modelos PR-vdW2 e PR-WS. Para a regra de mistura quadrática de van der Waals os parâmetros de interação ajustados foram k_{13} , responsável pela representação na contribuição atrativa do comportamento da

mistura e l_{13} responsável pela contribuição repulsiva. Já para a regra de mistura de Wong-Sandler os parâmetros ajustados foram Δg_{13} , Δg_{31} e K_{13} .

TABELA 4.2 – Ajuste dos parâmetros de interação binária global dos modelos PR-vdW2 e PR-WS ($\alpha_{ij} = 0.2$)

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^{-2}$		$l_{ij} \times 10^{-2}$	$rmsd / MPa$	DA / MPa
*CO ₂ (1)+ etanol(3)	303.15 - 343.15	7.8332		-3.0999	0.21	0.18
		$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	K_{ij}	$rmsd / MPa$	DA / MPa
		624.55	-89.20	0.0812	0.19	0.13

Os ajustes realizados representaram satisfatoriamente o sistema CO₂(1) + etanol(3) como mostra a Figura 4.1. A partir da TABELA 4.2 pode-se observar um melhor desempenho do modelo PR-WS em relação ao PR-vdW2. Conforme esperado, a regra de mistura de Wong-Sandler apresentou melhores resultados quando comparado com a regra de mistura quadrática de van der Waals, uma vez que essa regra de mistura usa um modelo de g^{Ex} (g de excesso) para representar as interações entre as distintas moléculas.

Na seção 4.3 e 4.4, os parâmetros de interação binária global CO₂(1)-etanol(3) são utilizados para realizar o ajuste dos parâmetros do modelo para sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) e CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3). Ou seja, os parâmetros k_{13} , l_{13} (PR-vdW2) e Δg_{13} , Δg_{31} e K_{13} (PR-WS) são fixados com os valores da TABELA 4.2.

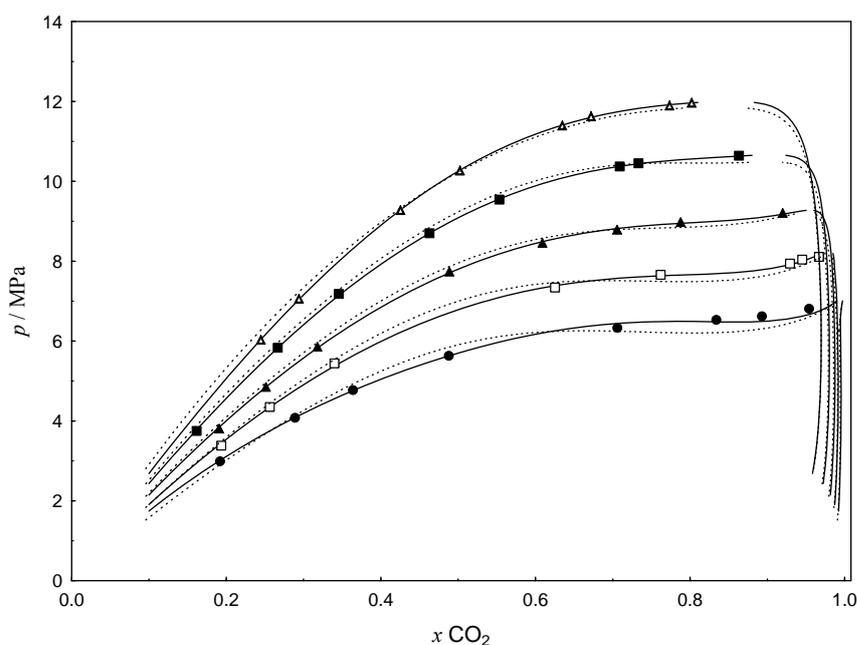


Figura 4.1 – Diagrama pressão *versus* composição ($p-x$) para o sistema CO₂(1) + etanol(2) a 303,15 K (●), 313,4 K (□), 323,15 K (▲), 333,15 K (■) e 344,75 K (△). A linha contínua e a tracejada são os valores calculados respectivamente pelos modelos de PR-WS e PR-vdW2.

4.2 Sistema CO₂ + biodiesel etílico

As medidas experimentais de transições de fases para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico (2) foram realizadas em frações molares de CO₂ entre 0,4213 a 0,9855 para cinco isotermas diferentes, de 303,15 K até 343,15 K. As pressão de transição observadas variaram de 2,04 a 20,67 MPa.

Na TABELA 4.3 são apresentados os valores das medidas experimentais com transições de fases do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV), com a observação de dois tipos de transição líquido-vapor – ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO). Cada pressão de transição foi medida em triplicata e os valores de desvio padrão para essas medidas estão representado por σ (MPa).

TABELA 4.3 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2)

x_1	p / MPa	σ / MPa	Tipo de transição	x_1	p / MPa	σ / MPa	Tipo de transição
<i>T = 303,15 K</i>							
0,4213	2,04	0,02	ELV-PB	0,9426	9,55	0,03	ELL
0,5677	3,46	0,03	ELV-PB	0,9426	6,60	0,01	ELLV
0,7007	5,46	0,03	ELV-PB	0,9671	9,52	0,04	ELL
0,8202	6,57	0,02	ELV-PB	0,9671	6,52	0,04	ELLV
0,8781	7,19	0,02	ELV-PB	0,9855	9,05	0,05	ELL
0,9158	8,19	0,01	ELL	0,9855	6,63	0,06	ELLV
0,9158	6,62	0,01	ELLV				
<i>T = 313,15 K</i>							
0,4213	2,45	0,03	ELV-PB	0,9158	11,17	0,01	ELV-PB
0,5677	4,35	0,07	ELV-PB	0,9426	12,58	0,02	ELV-PB
0,7007	6,11	0,07	ELV-PB	0,9671	12,55	0,03	ELV-PB
0,8202	8,00	0,03	ELV-PB	0,9855	12,16	0,01	ELV-PO
0,8781	9,17	0,04	ELV-PB				
<i>T = 323,15 K</i>							
0,4213	2,93	0,02	ELV-PB	0,9158	13,79	0,02	ELV-PB
0,5677	5,05	0,04	ELV-PB	0,9426	15,47	0,00	ELV-PB
0,7007	7,13	0,02	ELV-PB	0,9671	15,64	0,01	ELV-PB
0,8202	10,24	0,03	ELV-PB	0,9855	14,94	0,03	ELV-PO
0,8781	11,93	0,02	ELV-PB				
<i>T = 333,15 K</i>							
0,4213	3,34	0,01	ELV-PB	0,9158	16,31	0,01	ELV-PB
0,5677	5,75	0,03	ELV-PB	0,9426	17,71	0,02	ELV-PB
0,7007	8,23	0,04	ELV-PB	0,9671	18,12	0,01	ELV-PB
0,8202	11,96	0,03	ELV-PB	0,9855	17,65	0,01	ELV-PO
0,8781	14,38	0,02	ELV-PB				
<i>T = 343,15 K</i>							
0,4213	3,71	0,01	ELV-PB	0,9158	18,72	0,01	ELV-PB
0,5677	6,41	0,01	ELV-PB	0,9426	20,09	0,01	ELV-PB
0,7007	9,48	0,01	ELV-PB	0,9671	20,67	0,02	ELV-PB
0,8202	13,84	0,02	ELV-PB	0,9855	19,73	0,00	ELV-PO
0,8781	16,81	0,02	ELV-PB				

Na Figura 4.2 é exibido um diagrama p - x para os dados experimentais do sistema binário CO₂(1) + biodiesel etílico(2) contidos na TABELA 4.3 com as cinco isotermas.

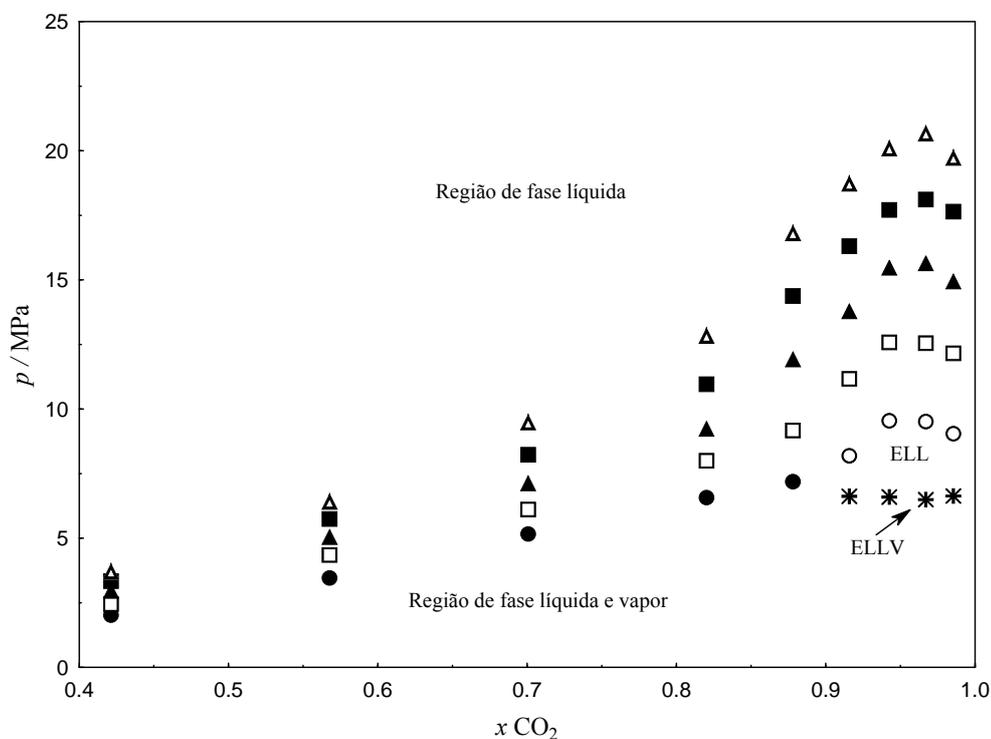


Figura 4.2 – Diagrama p - x para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) nas temperaturas de 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), 313,15 K (□, ELV), 323,15 K (▲, ELV), 333,15 K (■, ELV), 343,15 K (△, ELV)

Nota-se a ocorrência de um pequeno envelope líquido-líquido para a isoterma de 303,15 K; porém, com o aumento da temperatura, essa imiscibilidade líquida foi eliminada assim como o equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Na Figura 4.3 é exibido um diagrama p - x comparativo entre o biodiesel etílicos de óleo de soja produzido nesse trabalho e os biodiesel metílico reportados por Pinto *et al.* (2012) ambos em CO₂ supercrítico. Ao se fazer uma análise puramente visual, nota-se que não há diferenças significativas entre as pressões de transição dos sistemas comparados.

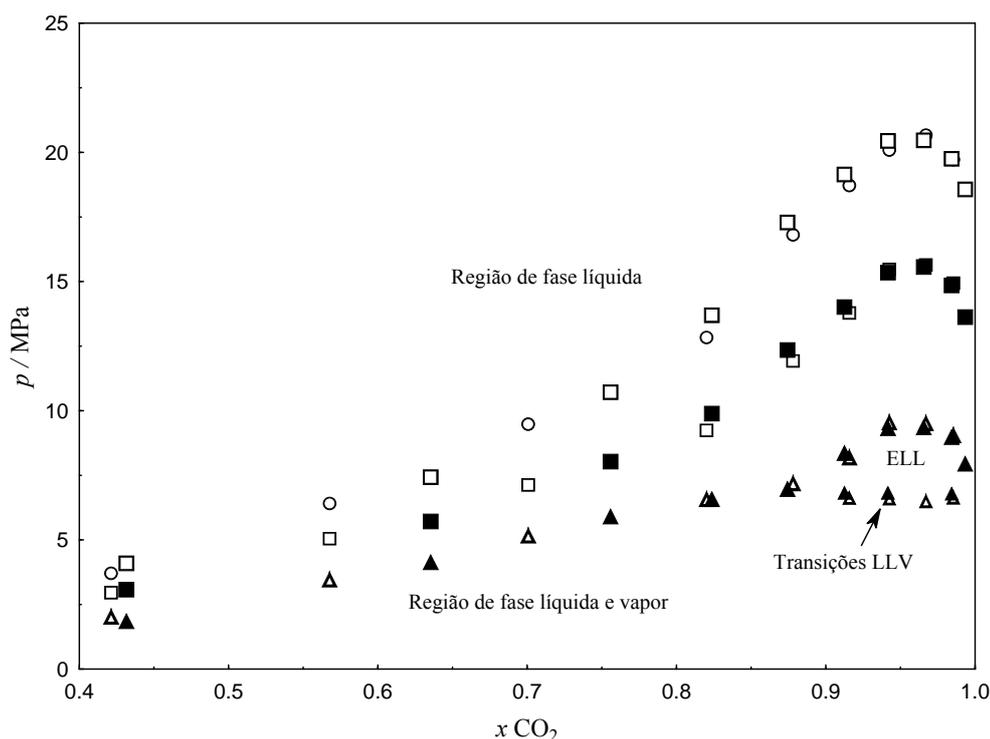


Figura 4.3 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel(2) nas temperaturas de 303,15 K (triângulos), 323,15 K (quadrados) e 343,15 K (círculos). Os símbolos não preenchidos são biodiesel etílico (este trabalho) e os preenchidos representam os dados de biodiesel metílico retirados da literatura (PINTO, 2012)

Apesar de os sistemas não apresentarem diferenças visivelmente acentuadas, quando se trata de modelagem termodinâmica, as propriedades críticas, T_c e p_c , apresentam valores diferentes (ver TABELA 3.2). Devido a essas diferenças nas propriedades dos tipos de biodiesel, os parâmetros de interação binária $\text{CO}_2(1)$ -biodiesel etílico(2) apresentaram valores nos modelos. As TABELAS 4.4 e 4.5 apresentam os parâmetros de interação binária para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico(2) dos modelos PR-vdW2 e PR-WS respectivamente. (Ver parâmetros de interação binária para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel metílico(2) em Pinto *et al.* (2012) .

TABELA 4.4 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-vdW2

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^{-2}$	$l_{ij} \times 10^{-2}$	$rmsd / MPa$	DA / MPa
CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2)	303,15	5,1083	1,5524	1,10	0,79
	313,15	5,1908	1,0253	0,74	0,44
	323,15	5,4826	1,1179	0,93	0,52
	333,15	5,7164	1,1821	0,93	0,59
	343,15	5,9963	1,2366	0,92	0,63
	303,15 - 343,15	5,4406	2,2737	1,85	1,60

TABELA 4.5 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-WS ($\alpha_{ij} = 0.2$)

Sistema	T / K	$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	K_{ij}	$rmsd / MPa$	DA / MPa
CO ₂ (1) + biodiesel etílico(2)	303,15	3231,12	-456,62	0,1427	0,19	0,14
	313,15	3107,82	-588,92	0,1527	0,38	0,34
	323,15	3134,71	-607,04	0,1589	0,42	0,37
	333,15	3124,70	-672,31	0,1621	0,40	0,43
	343,15	3166,66	-725,89	0,1635	0,49	0,43
	303,15–343,15	3010,40	-711,07	0,1513	1,09	0,86

A partir dos valores de $rmsd$ e DA apresentados nas TABELAS 4.4 e 4.5, pode-se notar um melhor resultado do modelo PR-WS em relação ao PR-vdW2. O modelo PR-WS foi capaz de representar melhor os dados experimentais do sistema CO₂ + biodiesel etílico(2) obtendo menores resíduos em seus ajustes, tanto por isotermas como para o ajuste global.

Na Figura 4.4 é apresentado um diagrama $p-x$ comparativo contendo os dados experimentais do sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) e os valores de pressão de saturação calculados pelos modelos de PR-vdW2 e PR-WS. A linha contínua apresenta os valores calculados a partir da equação de PR-WS e a linha tracejada a partir da equação de PR-vdW2. Nesse caso, o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi feito para cada isoterma, gerando cálculos das fases LV (PB e PO) e LL. Visualmente corrobora-se o melhor ajuste do modelo de PR-WS em relação ao PR-vdW2, principalmente para a isoterma de 303,15K, onde o modelo de PR-vdW2 atinge valores muito superiores aos observados experimentalmente.

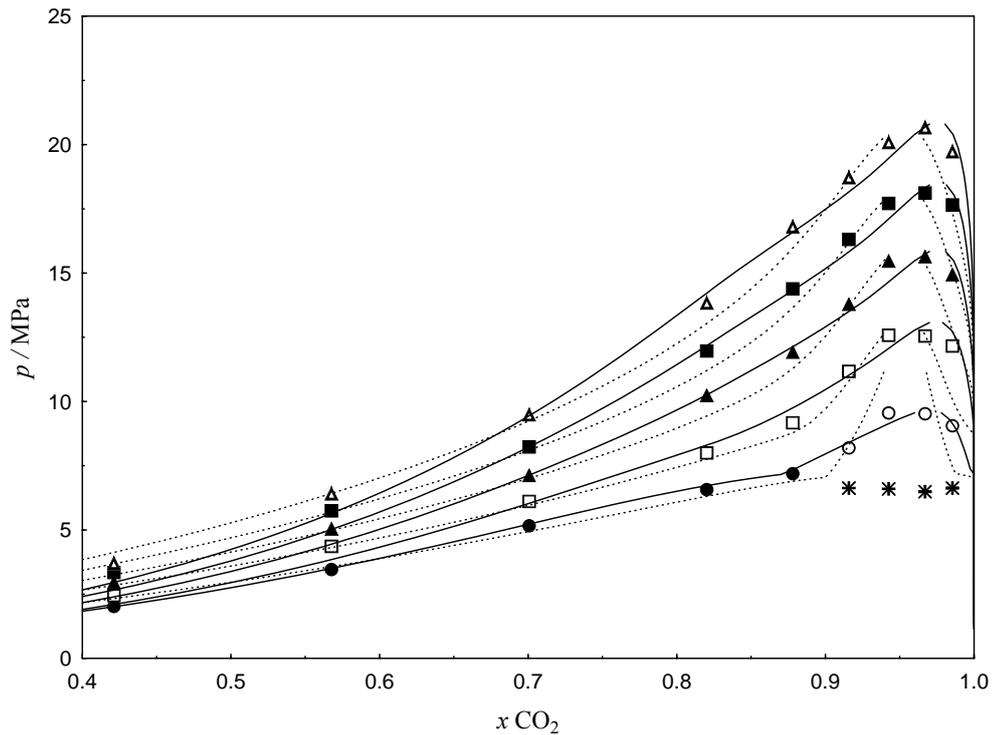


Figura 4.4 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico(2) a 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ✱, ELLV), 313,15 K (□), 323,15 K (▲), 333,15 K (■), 343,15 K (△). A linha contínua e a tracejada são os valores calculados respectivamente pelos modelos de PR-WS e PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados por isotermas

4.3 Sistema CO_2 + biodiesel etílico + etanol

Dados de equilíbrio de fases foram obtidos para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico(2) + etanol(3) com duas distintas razões molares (RM) fixas – (1:3) e (1:8) de biodiesel etílico para etanol. A metodologia para investigação das isotermas foi mantida – de 303,15 a 343,15K. Para o sistema com RM (1:3), as frações molares de CO_2 (x_1) variaram de 0,4263 a 0,9781, e conseqüentemente as de biodiesel etílico (x_2) de 0,1434 a 0,0055, como apresentado na TABELA 4.6. Na TABELA 4.7 são exibidos os dados para o sistema com RM de (1:8) onde as frações molares de CO_2 (x_1) variaram de 0,4317 a 0,9787, e de biodiesel etílico (x_2) de 0,0024 a 0,0631 como.

Portanto nesse trabalho foram investigados dados de equilíbrio de fase para um sistema contendo CO_2 supercrítico, biodiesel etílico de soja e etanol com frações molares de biodiesel etílico variando de 0,0024 a 0,1434. Em ambas as tabelas (4.6 e 4.7) observa-se somente a ocorrência de transições do tipo líquido-vapor (PB e PO).

TABELA 4.6 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) com razão molar de biodiesel etílico para etanol de (1:3)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
<i>T = 303,15 K</i>									
0,4263	0,1434	4,30	0,02	ELV-PB	0,8743	0,0314	6,31	0,02	ELV-PB
0,5537	0,1116	5,24	0,01	ELV-PB	0,9281	0,0180	6,88	0,01	ELV-PB
0,6745	0,0814	5,84	0,02	ELV-PB	0,9781	0,0055	6,53	0,04	ELV-PO
0,8062	0,0484	6,17	0,01	ELV-PB					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,4263	0,1434	5,09	0,05	ELV-PB	0,8743	0,0314	8,92	0,01	ELV-PB
0,5537	0,1116	6,15	0,05	ELV-PB	0,9281	0,0180	9,87	0,01	ELV-PB
0,6745	0,0814	7,00	0,01	ELV-PB	0,9781	0,0055	9,56	0,01	ELV-PO
0,8062	0,0484	8,41	0,05	ELV-PB					
<i>T = 323,15 K</i>									
0,4263	0,1434	5,99	0,01	ELV-PB	0,8743	0,0314	11,51	0,04	ELV-PB
0,5537	0,1116	7,22	0,05	ELV-PB	0,9281	0,0180	12,89	0,00	ELV-PB
0,6745	0,0814	8,46	0,02	ELV-PB	0,9781	0,0055	12,29	0,03	ELV-PO
0,8062	0,0484	10,45	0,06	ELV-PB					
<i>T = 333,15 K</i>									
0,4263	0,1434	6,78	0,02	ELV-PB	0,8743	0,0314	14,07	0,04	ELV-PB
0,5537	0,1116	8,35	0,01	ELV-PB	0,9281	0,0180	15,62	0,03	ELV-PB
0,6745	0,0814	10,10	0,04	ELV-PB	0,9781	0,0055	14,54	0,04	ELV-PO
0,8062	0,0484	12,59	0,08	ELV-PB					
<i>T = 343,15 K</i>									
0,4263	0,1434	7,48	0,01	ELV-PB	0,8743	0,0314	16,61	0,02	ELV-PB
0,5537	0,1116	9,49	0,04	ELV-PB	0,9281	0,0180	18,11	0,00	ELV-PB
0,6745	0,0814	11,80	0,03	ELV-PB	0,9781	0,0055	16,72	0,02	ELV-PO
0,8062	0,0484	14,68	0,08	ELV-PB					

TABELA 4.7 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) com razão molar de biodiesel etílico para etanol de (1:8)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
<i>T = 303,15 K</i>									
0,4317	0,0631	4,87	0,03	ELV-PB	0,8060	0,0216	6,42	0,02	ELV-PB
0,5532	0,0496	5,49	0,01	ELV-PB	0,9271	0,0080	6,49	0,02	ELV-PB
0,6789	0,0357	6,34	0,02	ELV-PB	0,9787	0,0024	6,63	0,01	ELV-PO
<i>T = 313,15 K</i>									
0,4317	0,0631	5,86	0,03	ELV-PB	0,8060	0,0216	7,94	0,01	ELV-PB
0,5532	0,0496	6,86	0,02	ELV-PB	0,9271	0,0080	8,62	0,04	ELV-PB
0,6789	0,0357	7,83	0,01	ELV-PB	0,9787	0,0024	9,09	0,04	ELV-PB
<i>T = 323,15 K</i>									
0,4317	0,0631	6,85	0,03	ELV-PB	0,8060	0,0216	10,45	0,03	ELV-PB
0,5532	0,0496	8,06	0,06	ELV-PB	0,9271	0,0080	11,25	0,01	ELV-PB
0,6789	0,0357	9,75	0,03	ELV-PB	0,9787	0,0024	11,32	0,04	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>									
0,4317	0,0631	7,58	0,01	ELV-PB	0,8060	0,0216	12,74	0,04	ELV-PB
0,5532	0,0496	9,45	0,03	ELV-PB	0,9271	0,0080	13,69	0,02	ELV-PB
0,6789	0,0357	11,70	0,02	ELV-PB	0,9787	0,0024	13,42	0,01	ELV-PO
<i>T = 343,15 K</i>									
0,4317	0,0631	8,58	0,03	ELV-PB	0,8060	0,0216	14,73	0,04	ELV-PB
0,5532	0,0496	10,73	0,03	ELV-PB	0,9271	0,0080	15,87	0,03	ELV-PB
0,6789	0,0357	13,65	0,01	ELV-PB	0,9787	0,0024	15,62	0,05	ELV-PO

A Figura 4.5 representa a projeção dos pontos experimentais das TABELAS 4.6 e 4.7 em um plano $p-x$. É observado que o comportamento da mistura (biodiesel etílico e etanol) em CO₂, caracterizando, portanto, um sistema ternário, é similar ao comportamento do sistema binário CO₂(1) + biodiesel etílico(2), apresentado anteriormente na seção 4.2. Porém, algumas diferenças importantes merecem destaque. A adição do etanol ao sistema contendo biodiesel etílico e CO₂ faz com que o envelope LL, anteriormente visualizado para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2), desaparecesse e também houve reduções significativas das pressões de transição em ambas as adições, RM (1:3) e (1:8), respectivamente representados pelas Figuras 4.5A e 4.5B.

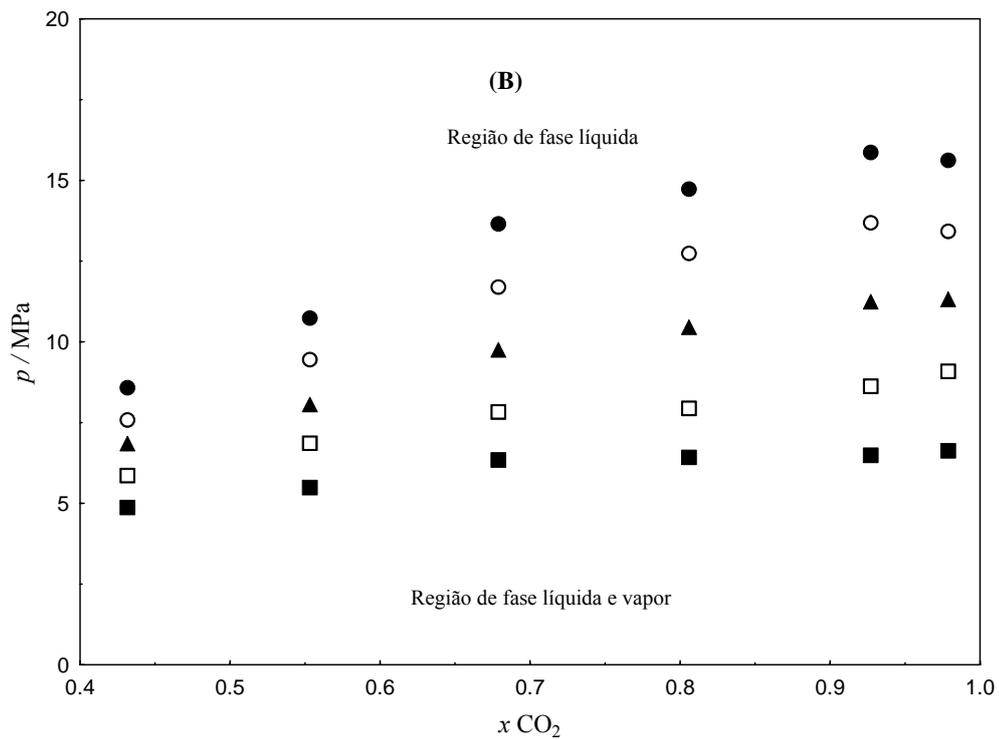
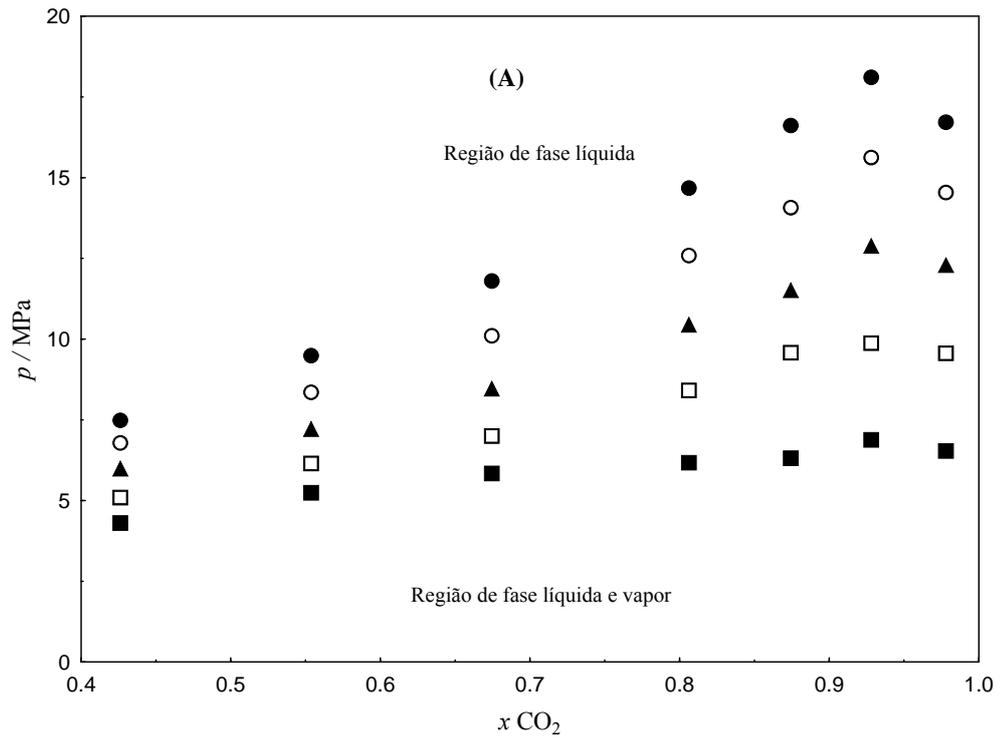


Figura 4.5 - Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ nas temperaturas de 303,15 K (■, ELV), 313,15 K (□, ELV), 323,15 K (▲, ELV), 333,15 K (○, ELV) e 343,15 K (●, ELV), com RM de biodiesel etílico para etanol (1:3) (A) e (1:8) (B)

A Figura 4.6 apresenta um diagrama $p-x$ comparando quatro sistemas $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2)$, $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ RM (1:3), $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ RM (1:8), e $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(3)$. Na Figura 4.6A é exibida uma comparação para a isoterma de 303,15K e torna evidente o efeito da adição do etanol ao sistema. Como mencionado anteriormente, as adições de etanol além de desfazerem a imiscibilidade líquida, elas reduziram as pressões de transição das regiões próximas à região crítica da mistura. Entretanto foi notado um aumento significativo nas pressões de transição da região compreendida em $0,40 > x_{\text{CO}_2} > 0,70$. Esse efeito pode ser atribuído à maior pressão de vapor do etanol comparada a do biodiesel. Isso demonstra que quanto mais etanol é adicionado a mistura ($\text{CO}_2 + \text{biodiesel etílico}$), maior é a tendência da mistura ternária comportar-se como o sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(3)$. É observada na Figura 4.6B a mesma tendência dos sistemas, porém como a isoterma comparada é de 343,15 K já não era esperada a região de imiscibilidade líquida para o sistema binário (ver Figura 4.2). Também pôde ser observado que a redução das pressões de transição para a região próxima ao ponto crítico da mistura tornou-se mais discreta.

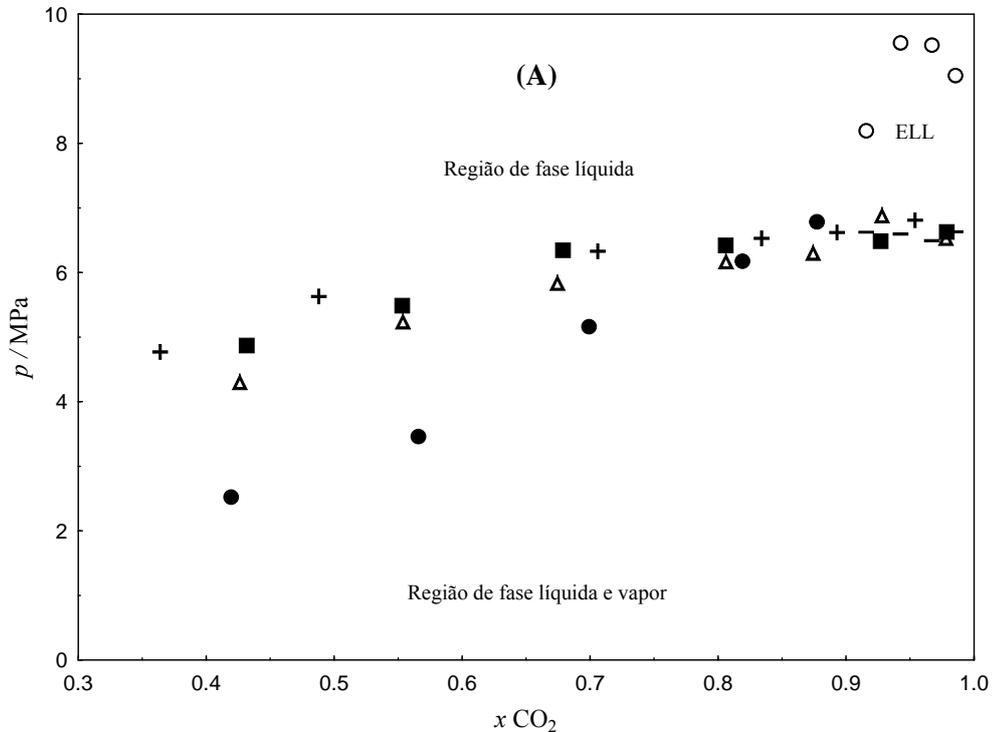


Figura 4.6 – Comparação gráfica para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2)$ com adição de etanol(3), onde (●, ELV) e (○, ELL) representam o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2)$, (■, ELV) representa a razão molar de biodiesel para etanol de (1:8), (△, ELV) a razão molar de (1:3) e (+, ELV) representa o sistema $\text{CO}_2 + \text{etanol}$ da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008), onde (A) está a 303,15K e (B) a 343,15 K

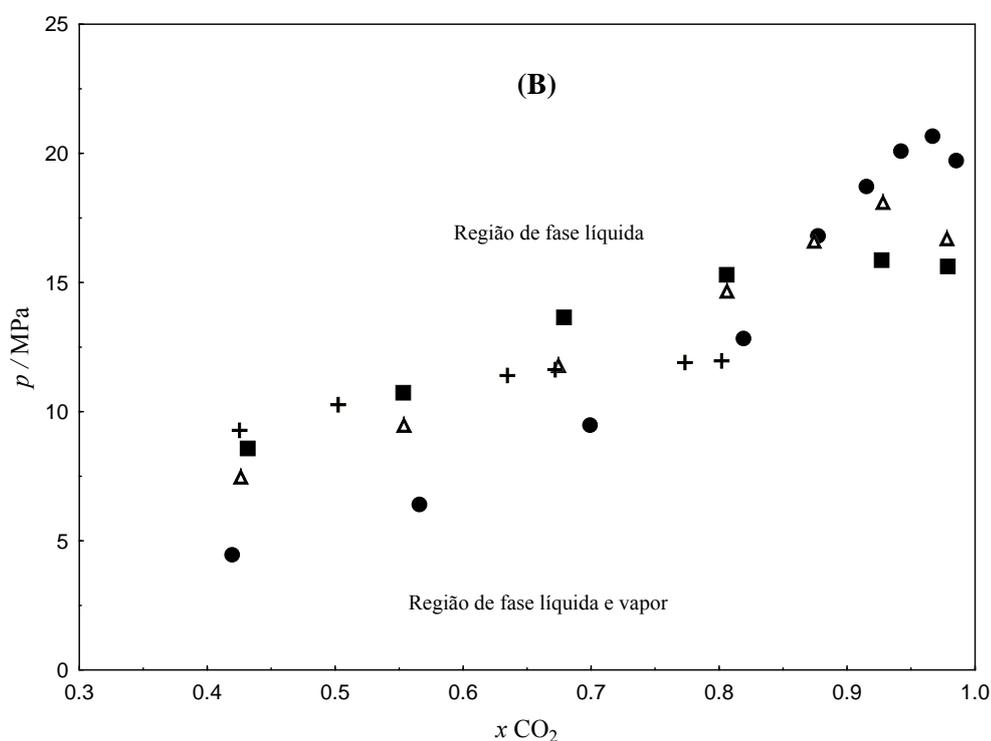


Figura 4.7 – Comparação gráfica para o sistema $CO_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$, onde (●, ELV) e (○, ELL) representam o sistema $CO_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2)$, (■, ELV) representa a razão molar de biodiesel para etanol de (1:8), (▲, ELV) a razão molar de (1:3) e (+, ELV) representa o sistema $CO_2 + \text{etanol}$ da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008), onde (A) está a 303,15K e (B) a 343,15 K

A Figura 4.7 mostra os diagramas comparativos entre os sistemas $CO_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ e $CO_2(1) + \text{biodiesel metílico}(2) + \text{metanol}(3)$ em duas isotermas – 303,15 e 343,15K. A Figura 4.7A apresenta uma comparação entre os sistemas biodiesel/etanol e biodiesel/metanol para uma RM de (1:3). Como pode ser observado, as pressões de transição (pressão de saturação) são praticamente iguais para ambos os sistemas, sugerindo um comportamento similar na interação com CO_2 , apesar dos diferentes álcoois e rotas (etílica e metílica) de produção dos biodieseis. A Figura 4.7B, tal como a Figura 4.7A, é uma comparação para os sistemas $CO_2 + \text{biodiesel etílico} + \text{etanol}$ e $CO_2 + \text{biodiesel metílico} + \text{metanol}$, porém com uma RM de (1:8). Apesar da maior porção de álcool no sistema, uma tendência semelhante a da Figura 4.7A foi observada, com uma pequena diferença entre as pressões de transição para a isoterma de 343,15 K. Na Figura 4.7A essa diferença fica mais evidente na região próxima do ponto crítico da mistura ($0,90 > x_{CO_2} > 0,95$), enquanto na Figura 4.7B essa diferença é evidente para quase todas as pressões de transição da isoterma.

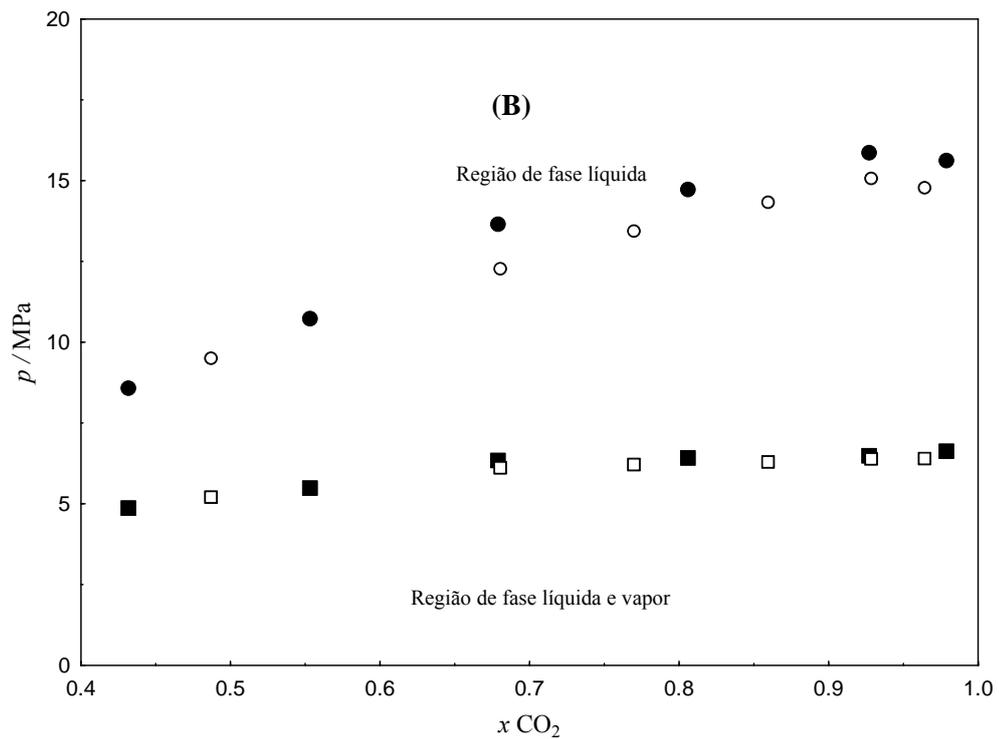
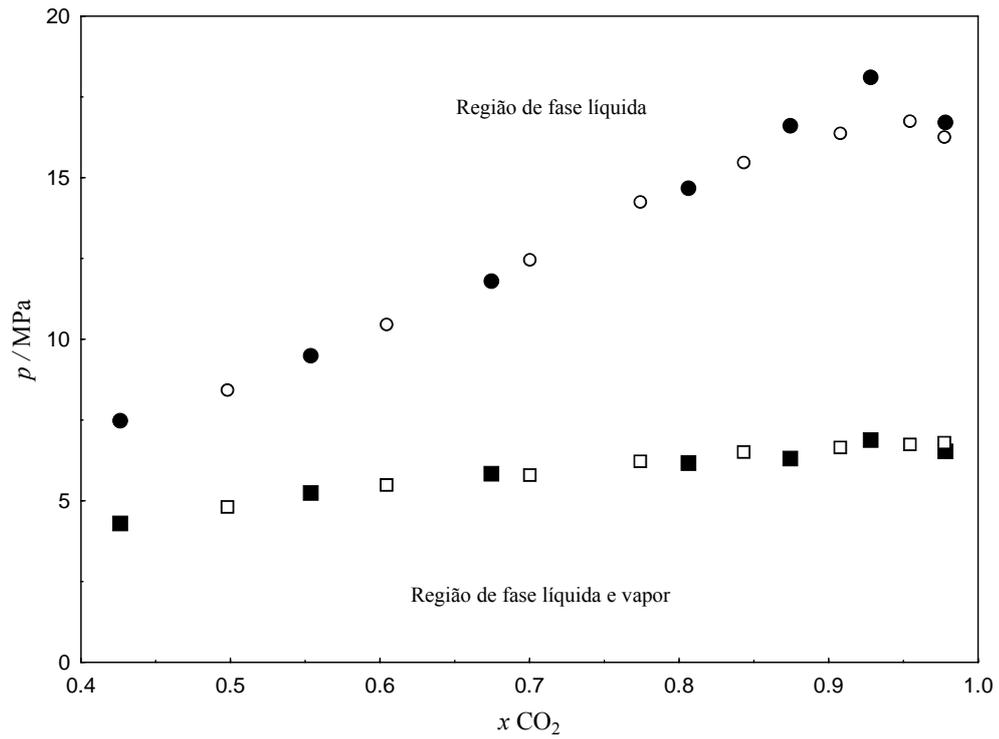


Figura 4.8 – Comparação gráfica para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ (■, 303,15 K; ●, 343,15 K) e o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel metílico}(2) + \text{metanol}(3)$ (□, 303,15 K; ○, 343,15 K) da literatura (PINTO, 2012), em razão molar de biodiesel para álcool de (A) (1:3) e (B) (1:8)

Para a modelagem termodinâmica do sistema ternário CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3) é necessário conhecer os parâmetros de interação dos seguintes pares: CO₂(1)–biodiesel etílico(2), CO₂(1)–etanol(3) e biodiesel etílico(2)–etanol(3). Uma vez que os valores dos parâmetros de interação dos pares CO₂(1)–biodiesel etílico(2) e CO₂(1)–etanol(3) foram obtidos nas seções anteriores, houve a necessidade de conhecer os valores dos parâmetros do terceiro par de interação binária, biodiesel etílico(2)–etanol(3).

A TABELA 4.8 mostra os valores dos parâmetros de interação do modelo PR-vdW2 (k_{23} e l_{23}) ajustados a partir dos dados experimentais do sistema ternário (TABELAS 4.6 e 4.7). O procedimento adotado para obtenção dos valores do parâmetro do terceiro par binário se deu com fixação dos pares binários CO₂(1)–etanol(3) e CO₂(1)–biodiesel etílico(2) (TABELAS 4.2 e 4.4 respectivamente), procedendo-se assim o ajuste dos parâmetros do par biodiesel etílico(2)–etanol(3). A partir dos valores obtidos de *rmsd* e DA o modelo mostrou um ajuste satisfatório para o sistema proposto.

TABELA 4.8 – Valores dos parâmetros de interação do modelos de PR-vdW2 para o sistema CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3)

<i>T/K</i>	i-j	k_{ij}	l_{ji}	<i>rmsd/MPa</i>	DA/MPa
303,15–343,15	1-2 ¹	5,4408 x 10 ⁻²	2,2737 x 10 ⁻²	1,08	0,94
	1-3 ²	7,8332 x 10 ⁻²	-3,0999 x 10 ⁻²		
	2-3	-0,1253	4,9572 x 10 ⁻²		

¹ Parâmetros fixados a partir da correlação binária (TABELA 4.4) na seção 4.2.

² Parâmetros fixados a partir da correlação binária (TABELA 4.2) na seção 4.1.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 é apresentada uma projeção da pressão *versus* temperatura (*p-T*) para quatro composições. Em ambas as figuras é mostrada a influência dos parâmetros de interação do par biodiesel etílico(2)–etanol(3). Para isso, num primeiro momento, no sistema ternário CO₂(1) + biodiesel etílico(2) + etanol(3), o parâmetro de interação binária biodiesel etílico-etanol foi fixado a zero, considerando somente as interações CO₂–etanol e CO₂–biodiesel etílico (linhas pontilhadas da Figura 4.8) e, num segundo momento foram empregados os valores da TABELA 4.8.

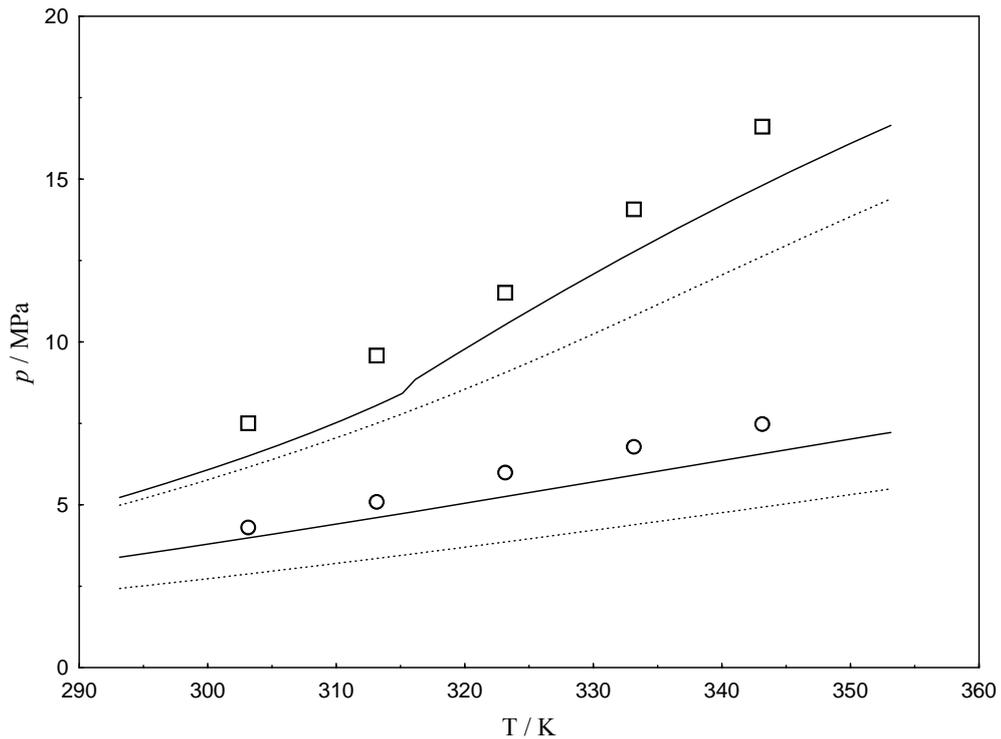


Figura 4.9 – Diagrama p - T para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ em diferentes composições, \square ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$) e \circ ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$). As linhas contínuas e tracejadas representam os valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados ($k_{23} = -0,1253$ e $l_{23} = 4,9572 \times 10^{-2}$) e fixados em zero ($k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$) respectivamente

Na Figura 4.8 é observado que quando considerada a interação dos parâmetros de interação binária biodiesel-etanol ($k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$) o modelo descreve de qualitativamente o sistema como descreve a linha tracejada. Quando o quando considerados os parâmetros ($k_{23} = -0,1253$ e $l_{23} = 4,9572 \times 10^{-2}$) há uma melhora significativa do modelo na representação do sistema ternário $\text{CO}_2 + \text{biodiesel etílico} + \text{etanol}$. A mesma tendência é observada na Figura 4.9.

Na TABELA 4.9 são apresentados os valores dos parâmetros de interação do modelo PR-WS ajustados a partir dos dados experimentais do sistema ternário (TABELAS 4.6 e 4.7). O procedimento adotado para obtenção dos valores dos parâmetros do terceiro par foi semelhante ao de PR-vdW2. Os valores relativamente baixos dos resíduos ($rmsd$ e DA) demonstram um bom ajuste do modelo ao conjunto de dados experimentais.

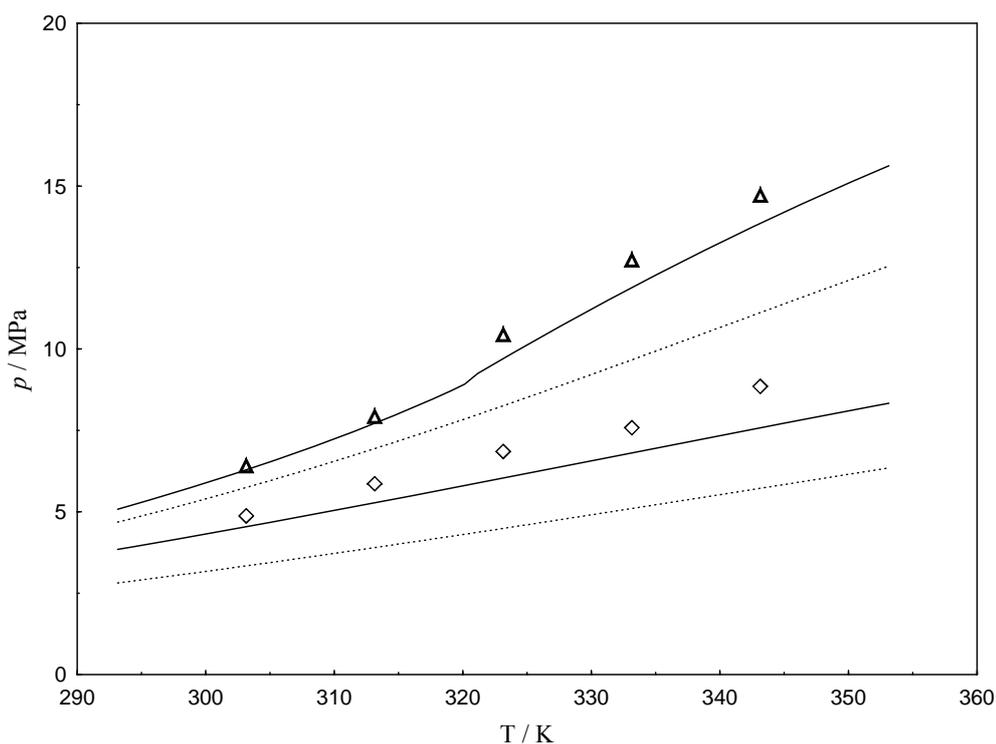


Figura 4.10 – Diagrama p - T para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ em diferentes composições, \blacktriangle ($x_1 = 0,8060$ e $x_2 = 0,0216$) e \blacklozenge ($x_1 = 0,4317$ e $x_2 = 0,0631$). As linhas contínuas e tracejadas representam os valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 usando os parâmetros ajustados ($k_{23} = -0,1253$ e $l_{23} = 4,9572 \times 10^{-2}$) e fixados em zero ($k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$) respectivamente

TABELA 4.9 – Valores dos parâmetros de interação do modelo de PR-WS para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$ ($\alpha_{ij} = 0.2$).

T/K	i-j	$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	K_{ij}	$rmsd/MPa$	DA/MPa
303,15–343,15	1-2 ¹	3110,40	-711,07	0,1513	0,40	0,29
	1-3 ²	624,55	-89,20	0,0812		
	2-3	-726,06	1661,55	-0,0125		

¹ Parâmetros fixados a partir da correlação binária (TABELA 4.5) na seção 4.2.

² Parâmetros fixados a partir da correlação binária (TABELA 4.2) na seção 4.1.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentadas diagramas p - T para o ajuste de PR-WS com os valores dos parâmetros (Δg_{ij} , Δg_{ji} e K_{ij}). O ajuste do modelo representou do modo satisfatório o sistema para as faixas de pressão, temperatura e composição investigadas.

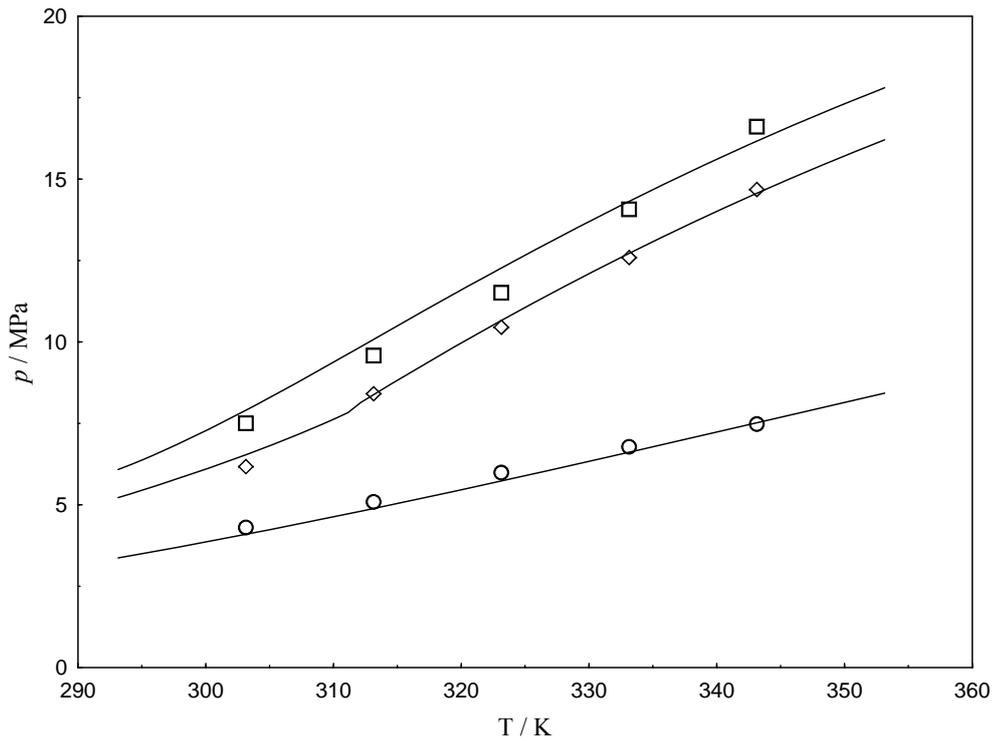


Figura 4.11 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições \square ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$), \circ ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$) e \diamond ($x_1 = 0,8062$ e $x_2 = 0,0484$). Usados os parâmetros da TABELA 4.9

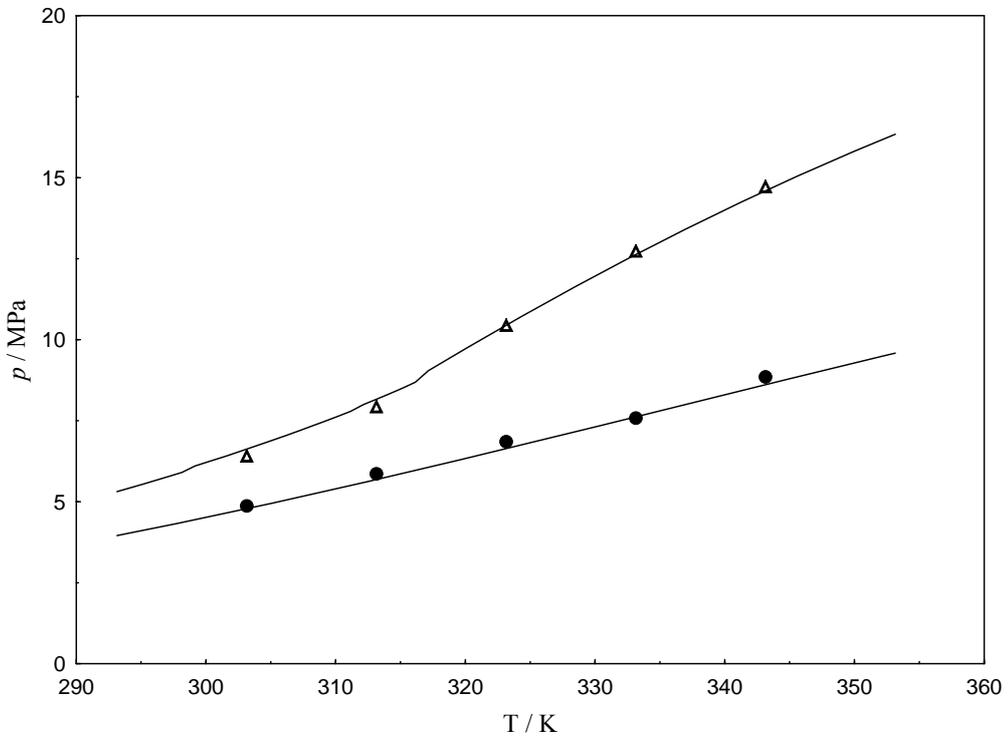


Figura 4.12 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + biodiesel etílico(2) + etanol(3) em diferentes composições, \triangle ($x_1 = 0,8060$ e $x_2 = 0,0216$), \bullet ($x_1 = 0,4317$ e $x_2 = 0,0631$). Usados os parâmetros da TABELA 4.9

Na Figura 4.12 é observado que, quando comparados, o modelo PR-WS apresenta um melhor desempenho em relação ao modelo PR-vdW2 na correlação dos dados experimentais do sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel etílico}(2) + \text{etanol}(3)$.

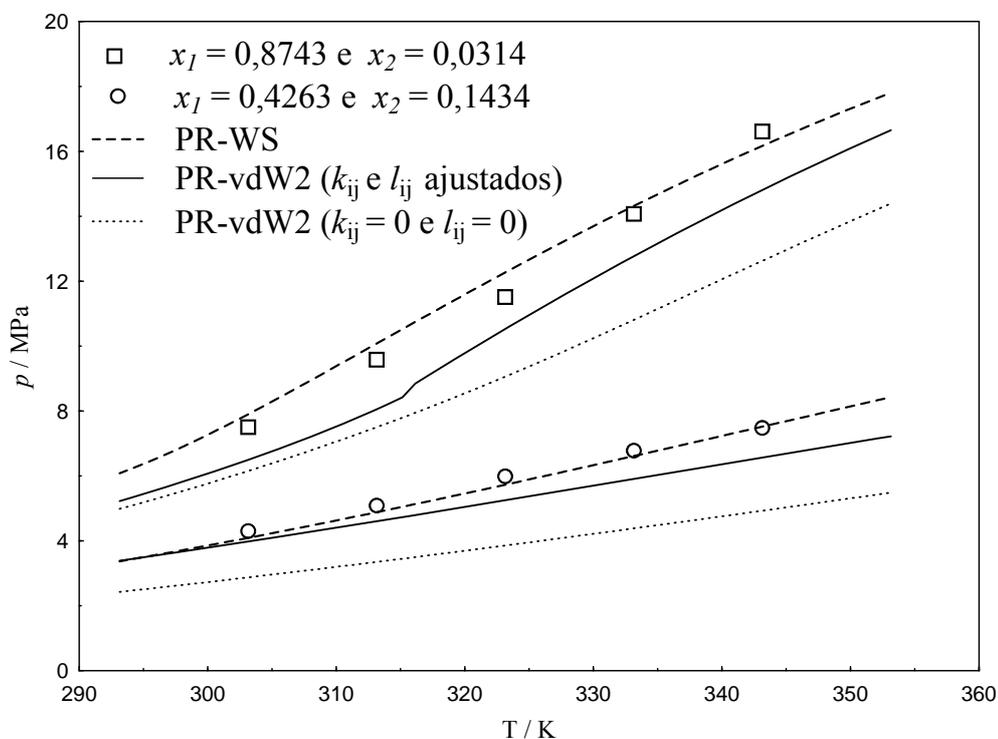


Figura 4.13 – Diagrama p - T comparativo entre os modelos PR-WS e PR-vdW2 em diferentes composições, □ ($x_1 = 0,8743$ e $x_2 = 0,0314$) e ○ ($x_1 = 0,4263$ e $x_2 = 0,1434$)

4.4 Sistema $\text{CO}_2 + \text{glicerol} + \text{etanol}$

Nessa seção serão apresentados dados experimentais para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ para três razões molares fixas de glicerol para etanol – (1:12), (1:20) e (1:30). Tais razões molares estudadas foram estabelecidas a partir de estudos do grupo pesquisa do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada da UFPR– Pinto (2011). Foi observado que em sistemas com razões molares de glicerol para álcool inferiores, como (1:3) e (1:6), pressões para homogeneização além da capacidade máxima do equipamento eram requeridas, inviabilizando assim, a continuação do experimento.

Os sistemas foram investigados em cinco isotermas, 303,15 a 343,15 K, e foram obtidos dados de transição de fase em triplicata, onde a média das pressões de transição é apresentada com seus respectivos desvios padrões – σ (MPa).

A TABELA 4.10 apresenta os dados de transição de fase para o sistema com RM de (1:12). Foi observada a ocorrência de transições do tipo líquido-vapor (PB e PO), líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Para este sistema, as transições LL e LLV foram verificadas também para a isoterma de 313,15K, diferentemente do sistema CO₂ + biodiesel etílico (seção 4.2). As frações molares de CO₂ investigadas variaram de 0,1414 a 0,9871, e por consequência as de glicerol cobriram uma faixa de 0,0010 a 0,0660.

TABELA 4.10 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) com razão molar de glicerol para etanol de (1:12)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
<i>T = 303,15 K</i>									
0,1414	0,0660	3,53	0,05	ELV-PB	0,5536	0,0343	6,06	0,01	ELLV
0,2811	0,0553	5,35	0,03	ELV-PB	0,5824	0,0321	19,38	0,02	ELL
0,3736	0,0482	5,87	0,06	ELV-PB	0,5824	0,0321	6,07	0,02	ELLV
0,4348	0,0435	6,24	0,02	ELV-PB	0,6775	0,0248	6,25	0,01	ELLV
0,4944	0,0389	6,35	0,01	ELV-PB	0,9871	0,0010	5,99	0,05	ELV-PO
0,5536	0,0343	8,97	0,02	ELL					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,1414	0,0660	4,14	0,05	ELV-PB	0,5536	0,0343	8,07	0,10	ELLV
0,2811	0,0553	6,26	0,01	ELV-PB	0,5824	0,0321	20,44	0,02	ELL
0,3736	0,0482	7,25	0,04	ELV-PB	0,5824	0,0321	8,02	0,08	ELLV
0,4348	0,0435	7,63	0,01	ELV-PB	0,9871	0,0010	7,21	0,04	ELV-PO
0,4944	0,0389	8,06	0,05	ELV-PB	0,6775	0,0248	7,95	0,14	ELLV
0,5536	0,0343	11,67	0,03	ELL					
<i>T = 323,15 K</i>									
0,1414	0,0660	4,67	0,02	ELV-PB	0,4944	0,0389	9,87	0,01	ELV-PB
0,2811	0,0553	7,20	0,00	ELV-PB	0,5536	0,0343	13,60	0,01	ELV-PB
0,3736	0,0482	8,45	0,03	ELV-PB	0,5824	0,0321	21,07	0,01	ELV-PB
0,4348	0,0435	9,06	0,01	ELV-PB	0,9871	0,0010	8,77	0,03	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>									
0,1414	0,0660	5,19	0,03	ELV-PB	0,4944	0,0389	11,87	0,03	ELV-PB
0,2811	0,0553	8,19	0,04	ELV-PB	0,5536	0,0343	15,37	0,01	ELV-PB
0,3736	0,0482	9,87	0,03	ELV-PB	0,5824	0,0321	21,87	0,01	ELV-PB
0,4348	0,0435	10,69	0,01	ELV-PB	0,9871	0,0010	10,69	0,01	ELV-PO
<i>T = 343,15 K</i>									
0,1414	0,0660	5,60	0,01	ELV-PB	0,4944	0,0389	13,49	0,05	ELV-PB
0,2811	0,0553	9,19	0,04	ELV-PB	0,5536	0,0343	17,01	0,00	ELV-PB
0,3736	0,0482	11,07	0,05	ELV-PB	0,5824	0,0321	22,49	0,04	ELV-PB
0,4348	0,0435	12,26	0,00	ELV-PB	0,9871	0,0010	11,75	0,08	ELV-PO

Para uma melhor visualização das transições LL e LLV, a Figura 4.13 apresenta um diagrama $p-x$ dos dados da TABELA 4.10. O diagrama apresentou um grande envelope de imiscibilidade líquida, que será discutido mais adiante.

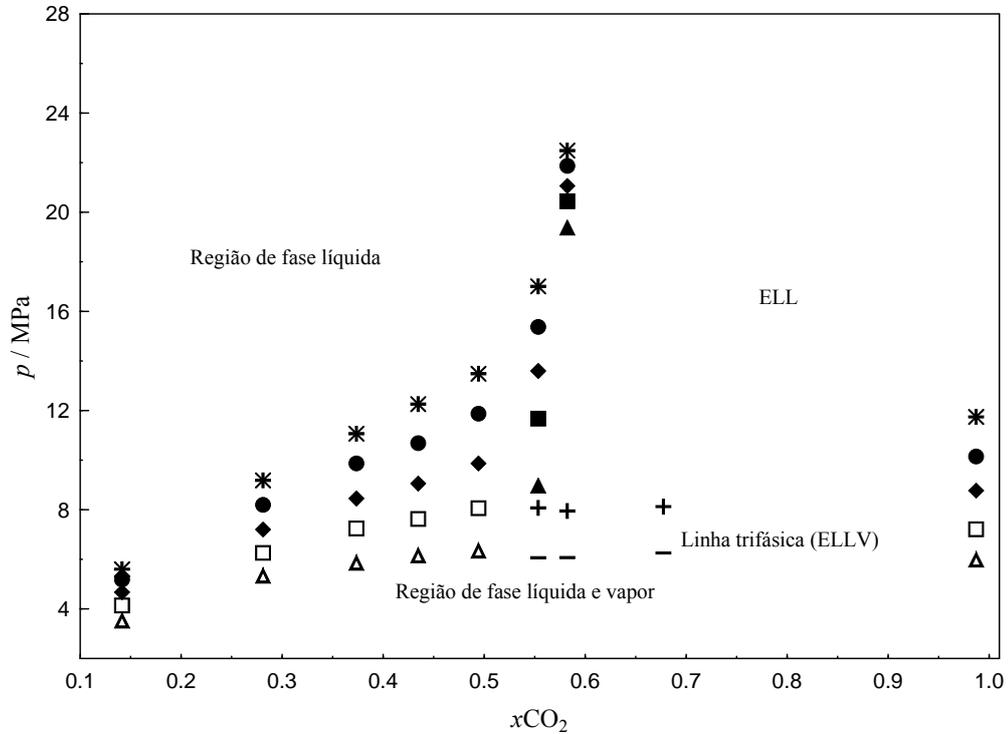


Figura 4.14 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ em uma razão de glicerol para etanol de (1:12) para as isoterms de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV)

Na TABELA 4.11 são apresentados os dados de transição de fase para o sistema com uma RM de (1:20). Foram observadas transições do tipo LV (PB e PO), LL e LLV, sendo que as transições ELL e ELLV foram observadas somente para as isoterms 303,15 e 313,15K. As frações molares de CO_2 investigadas variaram de 0,1333 a 0,9861; conseqüentemente as de glicerol variaram de 0,0007 a 0,0413.

A Figura 4.14 apresenta um diagrama p - x dos dados da TABELA 4.11 para as cinco isoterms investigadas.

TABELA 4.11 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO₂(1) + glicerol(2) + etanol(3) com razão molar de glicerol para etanol de (1:20)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
<i>T = 303,15 K</i>									
0,1333	0,0413	2,85	0,03	ELV-PB	0,6837	0,0151	6,27	0,02	ELLV
0,2808	0,0342	4,71	0,01	ELV-PB	0,6837	0,0151	9,50	0,02	ELL
0,4276	0,0273	6,08	0,03	ELV-PB	0,7164	0,0135	6,31	0,04	ELLV
0,4985	0,0239	6,20	0,03	ELV-PB	0,7164	0,0135	18,89	0,01	ELL
0,5832	0,0198	6,31	0,03	ELV-PB	0,9861	0,0007	6,10	0,07	ELV-PO
0,6471	0,0168	6,41	0,06	ELV-PB					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,1333	0,0413	3,45	0,02	ELV-PB	0,6837	0,0151	8,63	0,09	ELLV
0,2808	0,0342	5,72	0,03	ELV-PB	0,6837	0,0151	11,86	0,03	ELL
0,4276	0,0273	7,21	0,00	ELV-PB	0,7164	0,0135	8,50	0,11	ELLV
0,4985	0,0239	7,70	0,01	ELV-PB	0,7164	0,0135	20,30	0,02	ELL
0,5832	0,0198	8,06	0,09	ELV-PB	0,9861	0,0007	7,39	0,08	ELV-PO
0,6471	0,0168	8,51	0,01	ELV-PB					
<i>T = 323,15 K</i>									
0,1333	0,0413	3,95	0,03	ELV-PB	0,6471	0,0168	10,71	0,03	ELV-PB
0,2808	0,0342	6,51	0,00	ELV-PB	0,6837	0,0151	14,13	0,00	ELV-PB
0,4276	0,0273	8,52	0,08	ELV-PB	0,7164	0,0135	22,47	0,05	ELV-PB
0,4985	0,0239	9,33	0,01	ELV-PB	0,9861	0,0007	9,40	0,07	ELV-PO
0,5832	0,0198	103,3	0,03	ELV-PB					
<i>T = 333,15 K</i>									
0,1333	0,0413	4,44	0,02	ELV-PB	0,6471	0,0168	12,75	0,01	ELV-PB
0,2808	0,0342	7,46	0,01	ELV-PB	0,6837	0,0151	15,46	0,03	ELV-PB
0,4276	0,0273	10,01	0,03	ELV-PB	0,7164	0,0135	25,01	0,03	ELV-PB
0,4985	0,0239	10,99	0,04	ELV-PB	0,9861	0,0007	11,08	0,08	ELV-PO
0,5832	0,0198	12,33	0,03	ELV-PB					
<i>T = 343,15 K</i>									
0,1333	0,0413	5,01	0,02	ELV-PB	0,6471	0,0168	14,59	0,01	ELV-PB
0,2808	0,0342	8,34	0,02	ELV-PB	0,6837	0,0151	17,49	0,00	ELV-PB
0,4276	0,0273	11,42	0,04	ELV-PB	0,7164	0,0135	26,01	0,05	ELV-PB
0,4985	0,0239	12,57	0,01	ELV-PB	0,9861	0,0007	13,65	0,06	ELV-PO
0,5832	0,0198	14,02	0,03	ELV-PB					

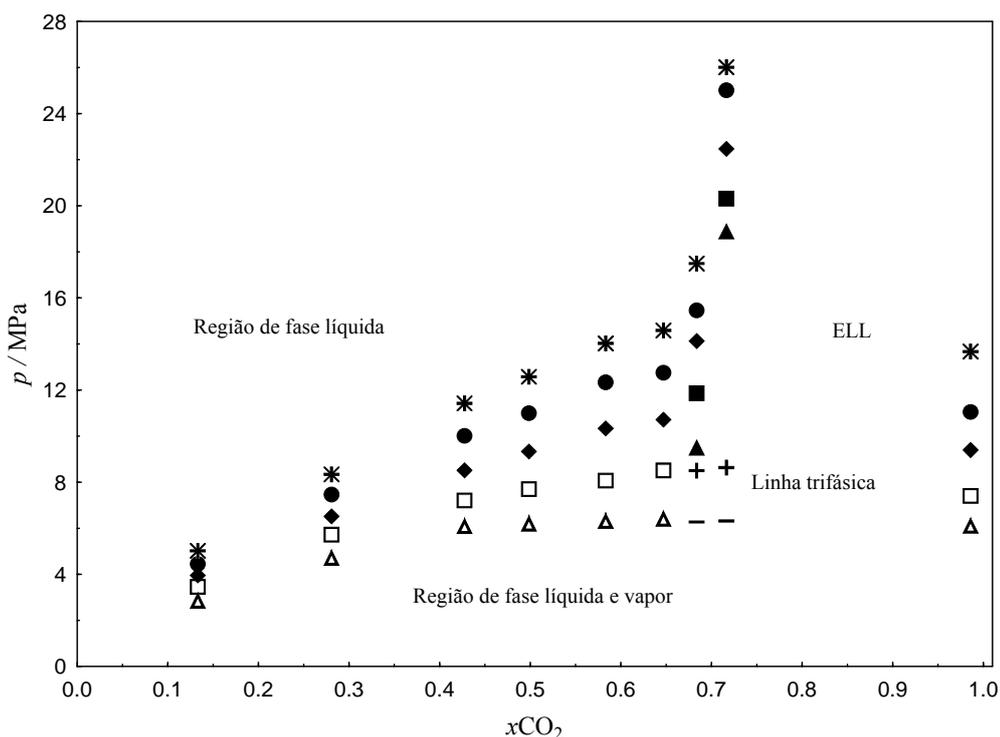


Figura 4.15 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ em uma razão de glicerol para etanol de (1:20) para as isotermas de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV)

Na TABELA 4.12 são apresentados os dados de transição de fase para o sistema com uma RM de (1:30). São observadas transições do tipo LV (PB e PO), LL e LLV. As transições do tipo ELL e ELLV foram observadas somente para as isotermas 303,15 e 313,15K. As frações molares de CO_2 investigadas variaram de 0,1308 a 0,9866; consequentemente as de glicerol variaram de 0,0004 a 0,0280.

Na Figura 4.15 é observado um diagrama p - x dos dados da TABELA 4.12 com as cinco isotermas investigadas.

TABELA 4.12 – Dados de equilíbrio de fase para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ com razão molar de glicerol para etanol de (1:30)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
$T = 303,15 \text{ K}$									
0,1308	0,0280	2,82	0,03	ELV-PB	0,7734	0,0073	6,04	0,03	ELLV
0,2827	0,0231	4,87	0,04	ELV-PB	0,7734	0,0073	12,10	0,01	ELL
0,4522	0,0177	5,85	0,02	ELV-PB	0,8262	0,0056	6,11	0,05	ELLV
0,5365	0,0150	6,01	0,01	ELV-PB	0,8262	0,0056	18,35	0,09	ELL
0,6215	0,0122	6,11	0,01	ELV-PB	0,9866	0,0004	6,21	0,02	ELV-PO
0,7164	0,0091	5,94	0,01	ELV-PB					

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
$T = 313,15 \text{ K}$									
0,1308	0,0280	3,44	0,01	ELV-PB	0,7734	0,0073	7,91	0,12	ELLV
0,2827	0,0231	5,77	0,05	ELV-PB	0,7734	0,0073	14,25	0,02	ELL
0,4522	0,0177	7,18	0,02	ELV-PB	0,8262	0,0056	7,99	0,13	ELLV
0,5365	0,0150	7,50	0,00	ELV-PB	0,8262	0,0056	22,05	0,07	ELL
0,6215	0,0122	7,68	0,05	ELV-PB	0,9866	0,0004	7,85	0,06	ELV-PO
0,7164	0,0091	8,00	0,01	ELV-PB					
$T = 323,15 \text{ K}$									
0,1308	0,0280	3,87	0,01	ELV-PB	0,7164	0,0091	10,28	0,03	ELV-PB
0,2827	0,0231	6,54	0,01	ELV-PB	0,7734	0,0073	15,87	0,03	ELV-PB
0,4522	0,0177	8,52	0,03	ELV-PB	0,8262	0,0056	23,62	0,08	ELV-PB
0,5365	0,0150	9,08	0,04	ELV-PB	0,9866	0,0004	9,43	0,08	ELV-PO
0,6215	0,0122	9,46	0,04	ELV-PB					
$T = 333,15 \text{ K}$									
0,1308	0,0280	4,36	0,00	ELV-PB	0,7164	0,0091	12,39	0,01	ELV-PB
0,2827	0,0231	7,47	0,01	ELV-PB	0,7734	0,0073	19,79	0,07	ELV-PB
0,4522	0,0177	9,92	0,01	ELV-PB	0,8262	0,0056	24,53	0,09	ELV-PB
0,5365	0,0150	10,61	0,02	ELV-PB	0,9866	0,0004	11,01	0,08	ELV-PO
0,6215	0,0122	11,30	0,02	ELV-PB					
$T = 343,15 \text{ K}$									
0,1308	0,0280	4,81	0,01	ELV-PB	0,7164	0,0091	14,39	0,02	ELV-PB
0,2827	0,0231	8,32	0,01	ELV-PB	0,7734	0,0073	21,91	0,03	ELV-PB
0,4522	0,0177	11,28	0,05	ELV-PB	0,8262	0,0056	25,74	0,08	ELV-PB
0,5365	0,0150	12,08	0,01	ELV-PB	0,9866	0,0004	12,99	0,08	ELV-PO
0,6215	0,0122	12,93	0,01	ELV-PB					

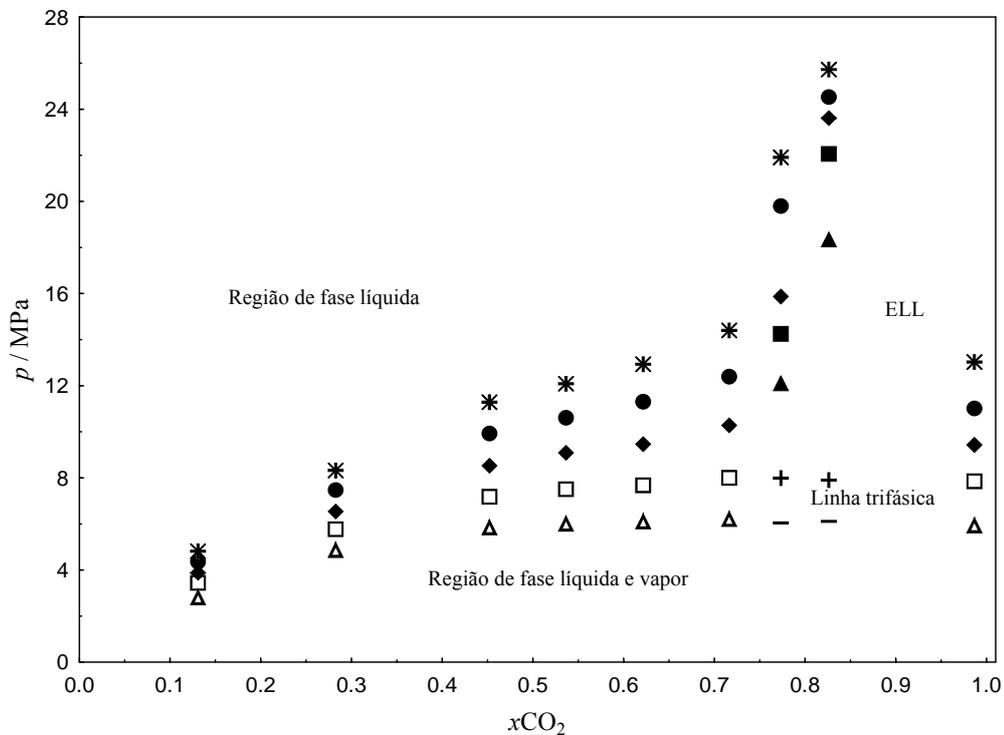


Figura 4.16 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ em uma razão de glicerol para etanol de (1:30) para as isotermas de 303,15 K (\triangle , ELV; \blacktriangle , ELL; $-$, ELLV), 313,15 K (\square , ELV; \blacksquare , ELL; $+$, ELLV), 323,15 K (\blacklozenge , ELV), 333,15 K (\bullet , ELV) e 343,15 K (\ast , ELV)

A análise dos diagramas dos sistemas ternários Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, onde as RMs de glicerol para etanol são de (1:12), (1:20) e (1:30), respectivamente, mostra que o etanol exerce uma grande influência sobre o envelope de fase do sistema. Na Figura 4.16 são exibidos diagramas comparativos entre os três sistemas ternários e o sistema binário $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(3)$. Esses diagramas mostram que a presença de etanol contribuiu para a redução drástica do envelope líquido-líquido, cujo início é deslocado de uma fração molar de CO_2 de aproximadamente 0,55 (RM de (1:12)) para uma fração molar de aproximadamente 0,77 (RM de (1:30)), como pode ser observado nas Figuras 4.16A e 4.16B para as temperaturas de 303,15 e 333,15 K, respectivamente.

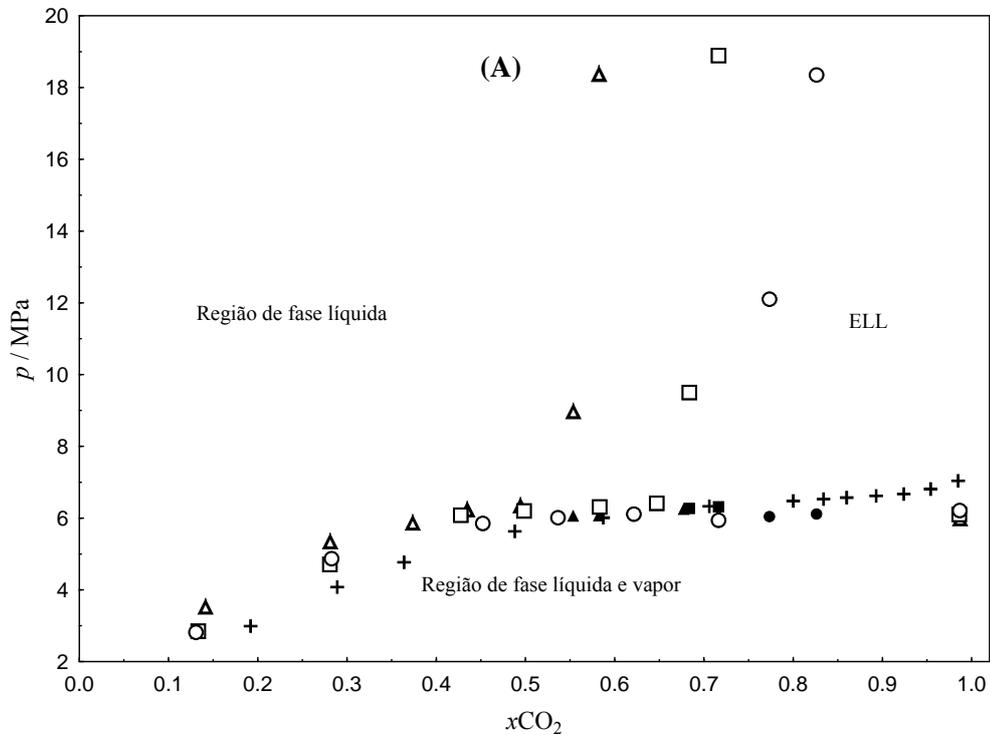


Figura 4.17 – Diagrama $p-x$ para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{glicerol}(2) + \text{etanol}(3)$ com RMs de (Δ , 1:12), (\square , 1:20) e (\circ , 1:30) de glicerol para etanol para (A) 303,15 K e (B) 333,15 K. O sistema binário $\text{CO}_2 + \text{etanol}$ da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008) está representado por (+)

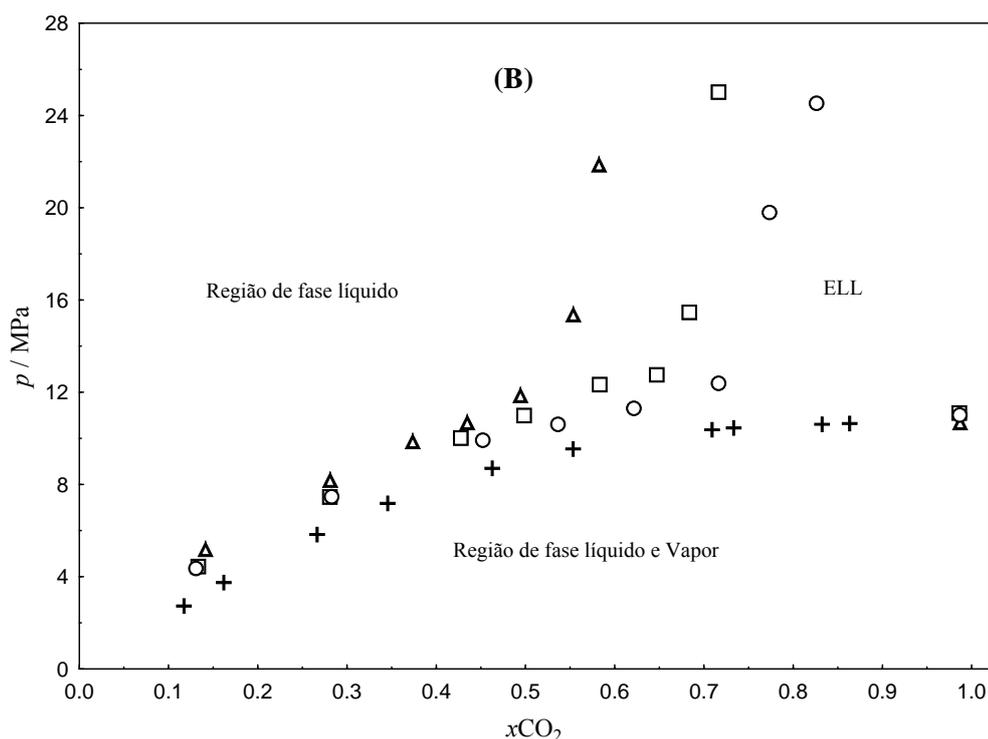


Figura 4.18 – Diagrama p - x para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + glicerol(2) + etanol(3) com RMs de (Δ , 1:12), (\square , 1:20) e (\circ , 1:30) de glicerol para etanol para (A) 303,15 K e (B) 333,15 K. O sistema binário CO_2 + etanol da literatura (JOUNG *et al.*, 2001 e CHIU *et al.*, 2008) está representado por (+)

Por outro lado, a comparação entre o sistema $\text{CO}_2(1)$ + glicerol(2) + etanol(3) (para todas RMs) e o sistema $\text{CO}_2(1)$ + etanol(3), esse último reportado na literatura por Joung *et al.* (2001) e Chiu *et al.* (2008), mostra que a presença de glicerol, mesmo em pequenas quantidades, altera significativamente o comportamento de fase do sistema, provocando o surgimento de uma segunda fase líquida. Nas Figuras 4.16A e 4.16B pode ser observado que para frações molares de CO_2 inferiores a 0,50, o sistema contendo CO_2 + glicerol + etanol tem um comportamento de fase parecido com o sistema CO_2 + etanol. Para frações molares de CO_2 maiores que 0,55, a presença de glicerol provoca uma região de imiscibilidade LL e as pressões necessárias para tornar o sistema homogêneo (monofásico) são bastante elevadas. Com o aumento gradativo de etanol na mistura ocorre um “deslocamento” para direita (nos diagramas da Figura 4.16) da região de imiscibilidade. É importante salientar que, para frações molares de CO_2 entre 0,80 e 0,95, as pressões necessárias para tornar o sistema monofásico são tão altas que o esquema experimental montado não possibilita a sua medição (limitação do transdutor de pressão).

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam diagramas p - x comparativos para os sistemas CO_2 + glicerol+ metanol e CO_2 + glicerol+ etanol, onde as figuras classificadas como **(A)** são para as isotermas de 303,15 K e **(B)** de 343,35 K com diferentes razões molares de glicerol para álcool, **(1:12)** (Figura 4.17), **(1:20)** (Figura 4.18) e **(1:30)** (Figura 4.19). Os dados com metanol foram obtidos da literatura (PINTO *et al.*, 2011).

A partir da análise das três figuras (4.17, 4.18 e 4.19) é demonstrado que o comportamento de fases dos dois sistemas é bastante semelhante para as transições líquido-vapor. Para as transições líquido-líquido do sistema com metanol, as pressões de transições e o envelope líquido-líquido são menores quando comparado aos sistemas com etanol. Na Figura 4.17 pode-se observar que, para uma fração molar de CO_2 de até 0,55, o sistema apresenta o mesmo comportamento para ambos os álcoois. O mesmo efeito ocorre para as Figuras 4.18 e 4.19, porém em ambas as figuras o sistema apresenta comportamento similar para frações molares de CO_2 de até 0,65.

Para os sistemas envolvendo glicerol não foi possível obter uma modelagem termodinâmica satisfatória com o emprego da mesma metodologia, PR-vdW2 e PR-WS.

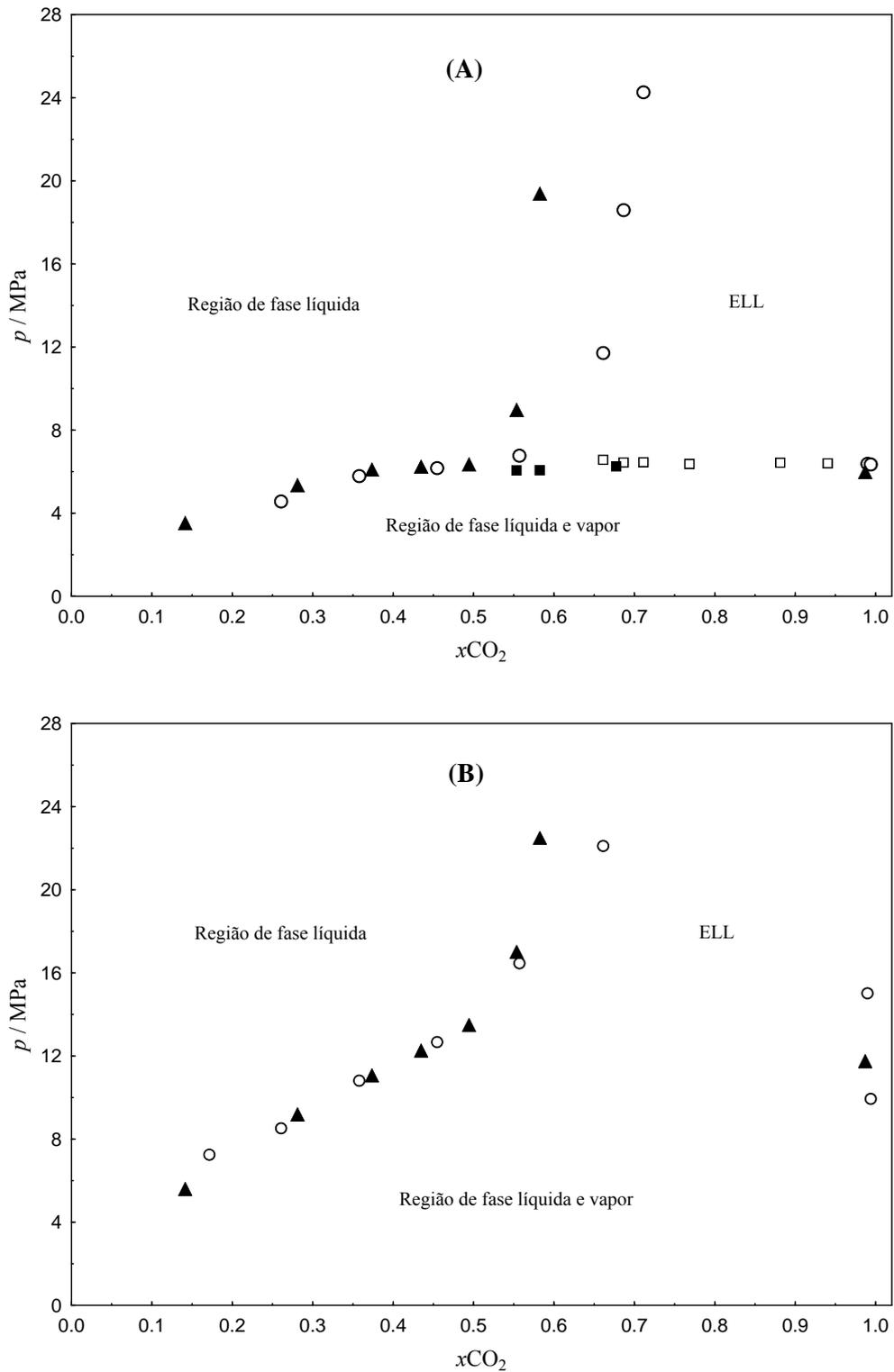


Figura 4.19 – Diagrama p - x comparativo dos sistemas CO_2 + glicerol+ metanol e CO_2 + glicerol + etanol com a RM (1:12) de glicerol para álcool, (A) 303,15 K e (B) 343,15 K. Onde este trabalho está representado por ▲ (ELV e ELL), ■ (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por ○ (ELV and ELL) e □ (ELLV)

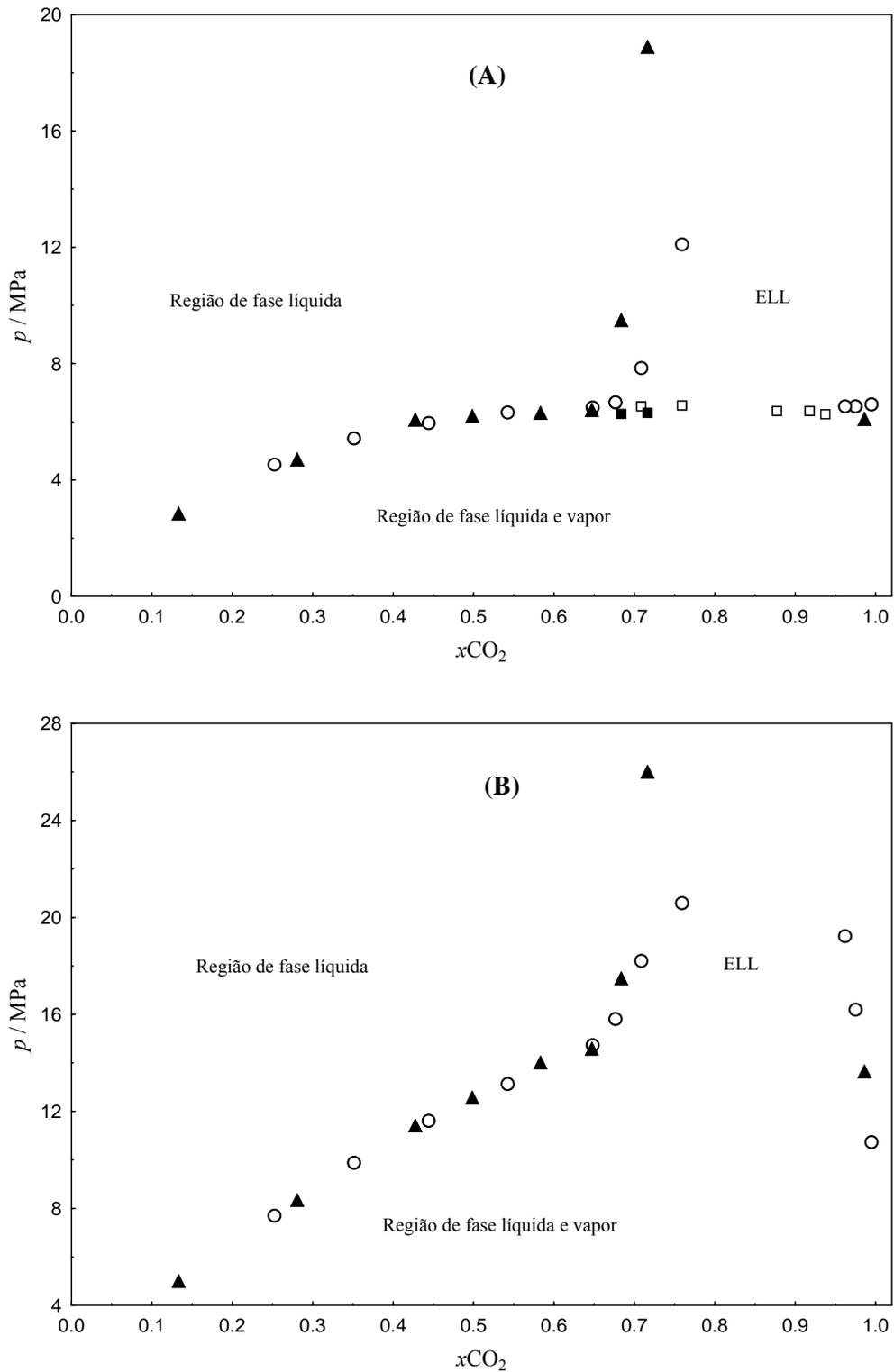


Figura 4.20 – Diagrama p - x comparativo dos sistemas CO_2 + glicerol + metanol e CO_2 + glicerol + etanol com a RM (1:20) de glicerol para álcool, (A) 303,15 K e (B) 343,15 K. Onde este trabalho está representado por ▲ (ELV e ELL), ■ (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por ○ (ELV e ELL) e □ (ELLV)

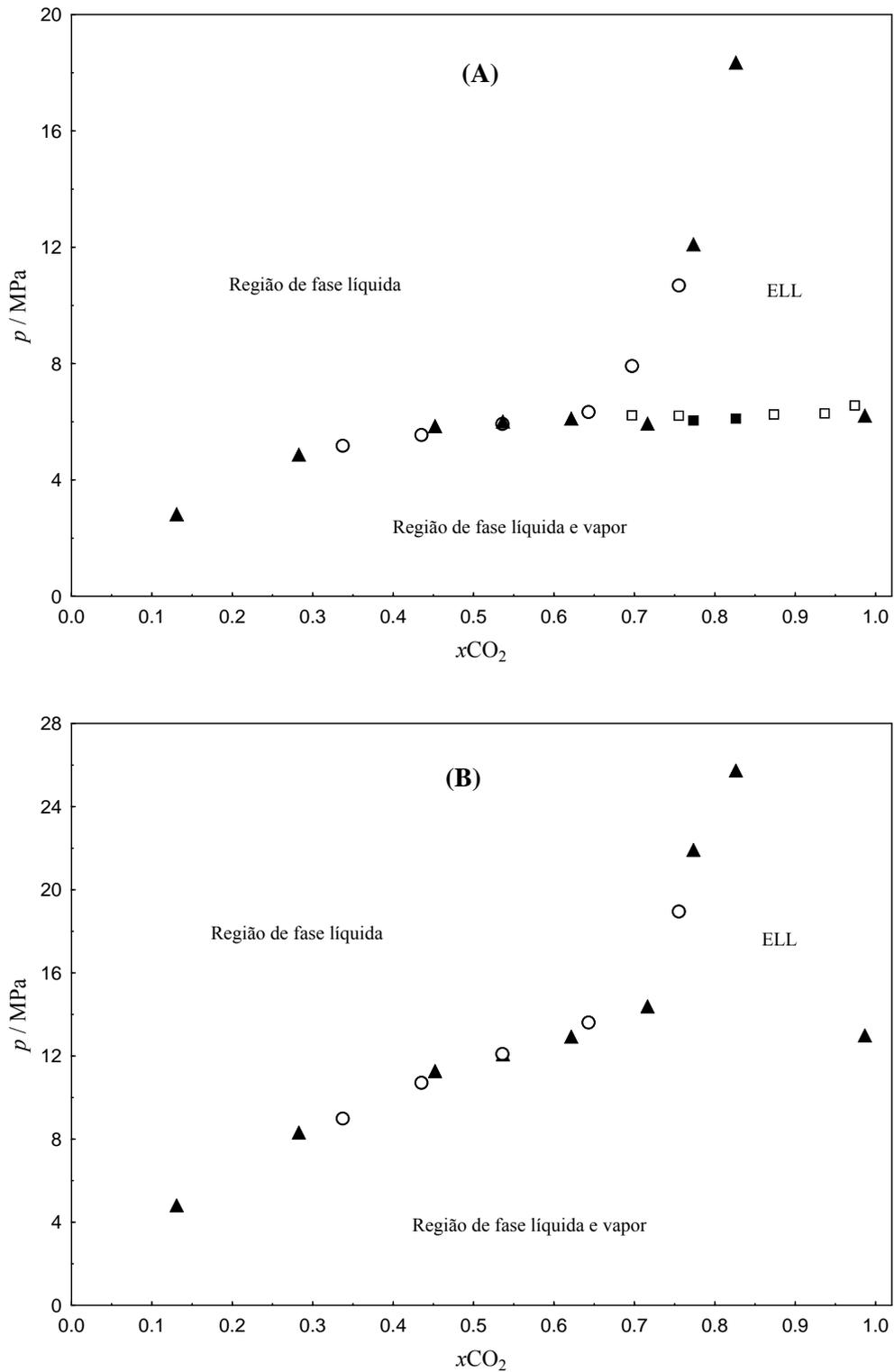


Figura 4.21 – Diagrama p - x comparativo dos sistemas CO_2 + glicerol + metanol e CO_2 + glicerol + etanol com a RM (1:30) de glicerol para álcool, (A) 303,15 K e (B) 343,15 K. Onde este trabalho está representado por ▲ (ELV e ELL), ■ (VLLE) e Pinto *et al.* (2011) por ○ (ELV e ELL) e □ (ELLV)

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

O grande interesse na produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e a escassez de estudos sobre o comportamento de fases dos componentes oriundos da transesterificação do biodiesel etílico (ésteres etílicos de ácidos graxos) motivou a realização desse trabalho. Dados experimentais p - x de sistemas binários e ternários constituídos pelo biodiesel etílico, glicerol e etanol em CO₂ a altas pressões foram apresentados.

Esse trabalho apresentou a possibilidade do uso do CO₂ no processo de produção do biodiesel por meio do levantamento de dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂ + biodiesel etílico, CO₂ + biodiesel etílico + etanol e CO₂ + glicerol + etanol. Para as cinco isotermas investigadas, de 303,15 a 343,15 K, equilíbrios líquido-vapor (PB e PO) foram visualizados em sistemas investigados. A visualização dos equilíbrios líquido-líquido e líquido-líquido-vapor ficou restrita aos sistemas CO₂ + biodiesel etílico para a isoterma de 303,15K, e para o sistema CO₂ + glicerol + etanol para as isotermas de 303,15 e 313,15K.

A presença de etanol reduz de forma significativa as pressões de transição e a região de imiscibilidade líquido-líquido. Foi experimentalmente observado que, quando maior a razão molar de etanol para biodiesel etílico e glicerol, menores foram as pressões de transição de fases e menores os envelopes líquido-líquido. A adição de etanol ao sistema CO₂ + biodiesel eliminou totalmente o envelope líquido-líquido; já para o sistema CO₂ + glicerol + etanol, o aumento de etanol diminuiu o envelope líquido-líquido.

O sistema contendo glicerol apresentou alta imiscibilidade em concentrações acima de 50% (base molar) de CO₂. Esse comportamento é de particular interesse caso aplicado na separação da mistura reacional oriunda do processo de transesterificação, especialmente em condições supercríticas. A presença de uma região de imiscibilidade líquido-líquido em sistemas envolvendo CO₂ e glicerol mostra que a adição de CO₂ no final de reação pode ser uma alternativa de purificação promissora, podendo levar a uma economia de energia e a produtos mais puros.

Os resultados da modelagem com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler indicaram um desempenho discretamente superior em relação à equação de estado de Peng-Robinson com regra clássica de mistura quadrática de van der

Waals. Como esperado os cálculos realizados com a regra de mistura de WS apresentou melhores resultados em relação a vdW2, uma vez que essa regra de mistura usa um modelo de g^{Ex} (g de excesso) para representar as interações entre as distintas moléculas

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas propostas para trabalhos futuros podem ser sugeridas:

- Modelagem termodinâmica do sistema envolvendo glicerol, etanol e CO₂.
- Estudar a viabilidade de emprego do CO₂ no reator com propósito de separação.
- Estudo: otimização da relação Etanol: CO₂. Vantagem: Redução de operações unitárias. Estudar o sistema CO₂ + Biodiesel + Glicerol + Etanol com nas condições reacionais (T, P e razões molares) proposta por Han *et al.* (2005), e também variando a porção de álcool.
- Realizar um estudo similar ao deste trabalho utilizando solventes pressurizados diferentes, tais como o propano e/ou o n-butano.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, G.M.; SMITH JR, R.L.; ARAI, K. High-pressure PVT behavior of natural fats and oils, trilaurin, triolein, and n-tridecane from 303 K to 353 K from atmospheric pressure to 150 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 41, 961-969, 1996.
- ASHOUR, I.; HAMMAM, H. Equilibrium solubility of pure mono-, di-, and trilaurin in supercritical carbon dioxides experimental measurements and model prediction. **The Journal of Supercritical Fluids**, 6, 3-8, 1993.
- BAMBERGER, T.; ERICKSON, J.C.; COONEY, C.L.; KUMAR, S.K. Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 33, 327-333, 1988.
- BENDER, J.P. **equilíbrio de fases de polímeros biocompatíveis e monômeros: dados experimentais e modelagem**, Tese de Mestrado, URI-Erechim, Brazil, 2008.
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters. **Fluid Phase Equilibria**, 50, 315-327, 1989
- BHARATH, R.; YAMANE, S.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase equilibria of supercritical CO₂-fatty oil component binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, 83, 183-192, 1993.
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 81, 307-320, 1992.
- BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; MAO, V.; LEE, C.; Buligan, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 75, 1167-1172, 1998.
- BRUNETTI, L.; DAGHETTA, A.; FEDELI, E.; KIKIC, I.; ZANDERIGHI, L. Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 66, 209-217, 1989.
- CAO, W.; HENGWEN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**, 84, 347-51, 2005.
- CARRERA, G.V.S.M.; VISAK, Z.; BOGEL-LUKASIK, R.; Nunes da Ponte, M. VLE of CO₂ + glycerol + (ethanol or 1-propanol or 1-butanol), **Fluid Phase Equilibria**, 303, 180-183, 2011.
- CASSEL, E. **Equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas contendo hidrocarbonetos e dióxido de carbono**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- CHEN, C.H.; CHEN, W.H.; CHANG, C.M.J.; LAI, S.M.; TU, C.H. Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using subcritical hydrolysis and supercritical methylation. **Journal of Supercritical Fluids**, 52, 228-234, 2010.

CHIU, H.Y.; LEE, M.J.; LIN, H. Vapor-liquid phase boundaries of binary mixtures of carbon dioxide with ethanol and acetone. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 53, 2393-2402, 2008.

CHRASIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **The Journal of Physical Chemistry**, 86, 3016-3021, 1982

COMIM, S.R.R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G.R.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V.; FERREIRA, S.R.S. Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system(carbon dioxide + ethanol + palmitic acid). **Journal of Chemical Thermodynamics**, 42, 348–354, 2010.

CONSANI, K.A.; SMITH, R.D. Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50°C. **The Journal of Supercritical Fluids**, 3, 51-65, 1990.

CORAZZA, M.L.; CARDOZO FILHO, L.C.; ANTUNES, O.A.C.; DARIVA, C. Phase behavior of the reaction medium of limonene oxidation in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42, 3150-3155, 2003.

CRAMPON, C.; CHARBIT, G.; NEAU, E. High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, 16, 11–20, 1999.

CZUBRYT J.J.; MYERS M.N. Giddings J.C., Solubility Phenomena in Dense Carbon Dioxide Gas in the Range 270-1900 Atmospheres. **The Journal of Physical Chemistry**, 74, 4260-4266, 1970.

DANDGE, D.K.; HELLER, J.P.; WILSON, K.V. Structure solubility correlations: organic compounds and dense carbon dioxide binary systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research and Development**, 24, 162-166, 1985.

DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V.; TAVARES, F.W.; PINTO, J.C. Phase equilibria of polypropylene samples with hydrocarbon solvents at high pressures. **Journal of Applied Polymer Science**, 81, 3044-3055, 2001.

DE LA FUENTE, J.C.; MABE, G.D.; BRIGNOLE, E.A.; BOTTINI, S.B. Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil. **Fluid Phase Equilibria**, 101, 247-257, 1994.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, 44, 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. **Energy Convers Manage**. 48, 937–41, 2007.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, 106: 213-282, 1995.

DOMINGOS, A.K.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, 99, 1837-1845, 2008.

DOREL, L.; DENISA, N.I.; DORU, M.N.; ILIE, B.; URSU, A.V. Preparation of biodiesel using supercritical methanol. **Technology and Science Academy**, 2, 52–57, 2005.

FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol plus alpha-tocopherol. **The Journal of Supercritical Fluids**, 47, 140–146, 2008.

FERRARI, J.C.; NAGATANI, G.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; CORAZZA, M.L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, 280 (2009), 110-119.

FERREIRA, F. M., **Equilíbrio de fases a altas pressões do ácido láurico e metanol em CO₂**. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

FERREIRA, F.M.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase behavior of (CO₂ + methanol + lauric acid) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 43, 1074–1082, 2011.

FLORUSSE, L.J.; FORNARI, T.; BOTTINI, S.B.; PETER, C.J. Phase behavior of carbon dioxide–low–molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, 31, 123-132, 2004.

FORNARI, R.E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, 57, 1-33, 1990.

FOSTER, N.R.; YUN, S.L.J.; TING, S.S.T. Solubility of oleic acid in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 4, 127-130, 1991.

GUAN, B.; HAN, B.; YAN, H. Solubility of stearic acid in supercritical CO₂-acetic acid and CO₂-*n*-octane mixtures at 308.15 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, 12, 123-128, 1998a.

GUAN, B.; LU, J.; HAN, B.; YAN, H. Phase equilibria of supercritical CO₂-ethanol-stearic acid ternary system and hydrogen bonding between ethanol and stearic acid. **Science in China Series B: Chemistry**, 41, 410-417, 1998b.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. **Process Biochemistry**, 40, 3148–3151, 2005.

HE, H.; SUN, S.; WANG, T.; ZHU, S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 84, 399–404, 2007.

INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K.; SUZUKI, Y.; KONNO, M. Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters. **Fluid Phase Equilibria**, 46, 41-52, 1989

IWAI, Y.; FUKUDA, T.; KOGA, Y.; ARAI, Y. Solubilities of myristic acid, palmitic acid, and cetyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35°C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 36, 430-432, 1991.

IWAI, Y.; KOGA, Y.; MARUYAMA, H.; ARAI, Y. Solubility of stearic acid, stearyl alcohol, and arachidyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35 °C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 38, 506-508, 1993.

JOUNG, S.N.; YOO, C.W.; SHIN, H.Y.; KIM, S.Y.; YOO, K.P.; LEE, C.S.; HUHC, W.S. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, 185, 219-230, 2001.

KING, M.B.; ALDERSON, D.A.; FALLAH, F.H.; KASSIM, D.M.; KASSIM, K.M.; SHELDON, J.R.; MAHMUD, R.S. Some vapour/liquid and vapour/solid equilibrium measurements of relevance for supercritical extraction operations, and their correlation. In *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Paulaitis M.E., Penninger J.M.L., Gray Jr. R.D., Davidson P., Eds., Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1983, Chapter 2, pp 31-80.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KRAMER, A.; THODOS, G. Solubility of 1-hexadecanol and palmitic acid in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 33, 230-234, 1988.

KRAMER, A.; THODOS, G. Solubility of 1-octadecanol and stearic acid in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 34, 184-187, 1989.

KUCEK, K.T.; OLIVEIRA, M.A.F.C.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 84, 385-392, 2007.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, 91, 289-95, 2004.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. **Fuel**, 80, 693-698, 2001.

LANZA, M.; NDIAYE, P.M.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane. **The Journal of Supercritical Fluids**, 34, 215-221, 2005.

LIANG, J.H., YEH, A.I. Process conditions for separating fatty acid esters by supercritical CO₂. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 68, 687-692, 1991.

LIONG, K.K.; FOSTER, N.R.; TING, S.S.T. Solubility of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 31, 400-404, 1992.

LOCKEMANN, C.A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures of carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide methyl myristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate. **Chemical Engineering and Processing**, 33, 171- 187, 1994.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. 70, 1-15, 1999.

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M.A. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Flue**, 90, 2280–2288, 2011.

MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of Fatty Acids in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 69, 1069-1076, 1992.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. **Fluid Phase Equilibria**, 116, 361 – 372, 1996.

NDIAYE, P.M. **Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂, propano e n-butano**. Tese de Doutorado. Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

NDIAYE, P.M.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of isotactic polypropylene/C₄-solvents at high pressure. experimental data and SAFT modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, 21, 93–10, 2001.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI, D.; OLIVEIRA, E.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, 37, 29–37, 2006.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, 7, 308, 1965.

NILSSON, W.B.; GAUGLITZ JR., E.J.; HUDSON, J.K. Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols, and oleyl glycerol mixtures in supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 68, 87-91, 1991.

OHGAKI, K.; TSUKAHARA, I.; SEMBA, K.; KATAYAMA, T. A fundamental study of extraction with a supercritical fluid. solubilities of r-tocopherol, palmitic acid, and tripalmitin in compressed carbon dioxide at 25°C and 40°C. **International Chemical Engineering**, 29, 302-308, 1989.

OLIVEIRA, J.V.; DARIVA, C.; PINTO, J.C. High-pressure phase equilibria for polypropylene hydrocarbon systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39, 4627-4633, 2000.

ORBAY, H.; SANDLER, S.I. Reformulation of wong-sandler mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, 41, 683-690. 1995.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Chemistry Engineering Fundamentals**, 15, 59 – 64, 1976.

PETER, S.; SEEKAMP, M.; BAYER, A. Dissolution of oleic acid dense gases. in proceedings of the international symposium on supercritical fluids, Nice, France, Oct 17-19, 1988, Perrut, M., Ed., French Society of Chemistry, 99-106.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P.E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 47, 6801–6808, 2008.

PINTO, L.F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO₂ supercrítico**. Dissertação de mestrado – PPGEQ/UFPR, Curitiba, 2011

PINTO, L.F.; NDIAYE, P.M.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L. Phase equilibrium data of the system CO₂ + glycerol + methanol at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, 59, 1-7, 2011.

PINTO, L.F.; SILVA, D.I.S.; SILVA, F.R.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂ + biodiesel + methanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 44, 57-65, 2012.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.C.; GOMES DE AZEVEDO, E. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 3rd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1999.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**, 4ed., McGraw-Hill., Singapura, 1987.

RODRIGUES, A.R.; PAIVA, A.; SILVA, M.G.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S. Continuous enzymatic production of biodiesel from virgin and waste sunfloweroil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 56, 259–264, 2011.

ROSSO, S.R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G.R.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V.; FERREIRA, S.R.S. Phase equilibrium measurements and modeling of ternary system (carbon dioxide + ethanol + palmitic acid). **Journal of Chemical Thermodynamics**, 41, 1254-1258, 2009.

SANDLER, S.I. The generalized van der Waals partition-function as a basis for deriving equations of state and their mixing rules. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, 67, p. 189, 1985.

SCHMITT, W.J.; REID, R.C. The solubility of paraffinic hydrocarbons and their derivatives in supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Communications**, 64, 155-176, 1988.

SKERGET, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M. Solubility of β -carotene and oleic acid in dense CO₂ and data correlation by a density based model. **Fluid Phase Equilibria**, 109, 131-138, 1995.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**. 27, 1197–1203, 1972.

SOVOVÁ, H.; ZAREVÚCKA, M.; VACEK, M.; STRÁNSKÝ, K. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, 20, 15-28, 2001.

TANG, Z.; WANG, L.; YANG, J. Transesterification of the crude *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by micro-NaOH in supercritical and subcritical methanol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 109, 585–9, 2007.

TRENTIN, C.M.; LIMA, A.P.; ALKIMIM, I.P.; SILVA, C.; CASTILHOS, F.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J.V. Continuous production of soybean biodiesel with

compressed ethanol in a microtubereactor using carbon dioxide as co-solvent. **Fuel Processing Technology**, 92, 952–958, 2011.

VIEIRA DE MELO, S.A.B. **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja usando CO₂ Supercrítico**. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro, 1997.

VYAS, A.P.; VERMA, J.L., SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, 89, 1–9, 2010

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 113, 794–891, 2004b.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, 91, 283–287, 2004a.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; SONG, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Convers Manage**, 49, 908-912, 2008a.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; WANG, A.Q.; XIU, Z.L. Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. **Energy Convers Manage**, 49, 3512–3516, 2008b.

YU, Z.R.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate, and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 5, 114-122, 1992.

ZHONG, M.; HAN, B.; YAN, H.; PENG, D.Y. Effect of ethanol and *n*-octane on the solubility of stearic acid in the supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, 134, 175-183, 1997a.

ZHONG, M.; HAN, B.; YAN, H. Solubility of stearic acid in supercritical CO₂ with co-solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, 10, 113-118, 1997b.

ZOU, M.; YU, Z.R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 3, 23-28, 1990.