

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO FERREIRA PINTO

**MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA
BIODIESEL (GLICEROL) + METANOL EM CO₂ SUPERCRÍTICO.**

**CURITIBA
2011**

LEANDRO FERREIRA PINTO

**MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA
BIODIESEL (GLICEROL) + METANOL EM CO₂ SUPERCRÍTICO.**

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.

Orientadores: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

CURITIBA

2011

DEDICATÓRIA

A Deus.

A minha família pelo amor, carinho e apoio dado durante todas as etapas de minha vida.

A minha amada Emily Borges pelo amor, companheirismo e dedicação em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Grandioso Deus por tudo o que Ele Fez e Faz por mim. Por ter me dado a oportunidade de viver e condições favoráveis para realização desse sonho.

A minha tia Vane e seu marido Joselito, minha irmã Letícia e meus tios e tias pelo apoio e incentivo dado durante toda esta caminhada.

Aos meus primos-irmãos Pedro Paulo e Ana Késia por trazerem alegria e momentos de descontração em minha vida.

A minha noiva Emily, pelo cuidado que têm por mim, pela dedicação, pelo amor, paciência, apoio e compreensão por minha ausência em datas e momentos especiais. Muito devo a você por esta conquista.

Aos meus sogros George e Maria Quinô por participarem de forma direta nessa conquista.

A minha mãe e seu marido Augusto, aos meus irmãos, João Augusto e Shaiane pelo apoio dado a mim nesse período de estudo.

Ao meu amigo irmão Diogo pela amizade e apoio dado nessa etapa da minha vida. Agradeço pela sua paciência despendida no convívio diário, pelas incansáveis discussões acadêmicas e pelos momentos de descontração obtidos. A concretização desse trabalho deve-se muito ao seu companheirismo e amizade.

Ao Professor Dr. Marcos Lúcio Corazza, pela orientação, incentivos, ensinamentos, amizade e, principalmente, pela confiança e apoio nos momentos mais essenciais, sem os quais este trabalho não teria sido desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye, pela oportunidade, amizade e confiança, essenciais na realização deste trabalho;

Ao Doutorando Fabiano Rosa, pelos conhecimentos transmitidos e por todo o auxílio dedicado a este trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Pereira Ramos pela colaboração dada na realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química/UFPR.

A Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPR, Cintya Kuznharski.

A Capes /Reuni pelo apoio financeiro e concessão de bolsa.

A Universidade Federal do Paraná pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do programa de mestrado;

A todos os que de alguma forma contribuíram na conquista desse objetivo.

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.”

Martin Luther King Júnior

RESUMO

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais tem atraído grande interesse industrial e científico em vários países. Nos últimos anos, vários trabalhos sobre os métodos de reação e estudos de cinética foram realizados. No entanto, processos alternativos para a separação e purificação de biodiesel são raros na literatura. Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho foi estudar o equilíbrio de fases em fluidos supercríticos de sistemas envolvidos na transesterificação de óleos. Estas informações são de grande relevância para o projeto e a otimização do processo de produção de biodiesel. Os experimentos de equilíbrio de fases foram realizados empregando o método estático sintético numa célula de equilíbrio de volume variável, numa faixa de temperatura de 303,15 K a 343,15 K, atingindo pressões até 300 bar. As amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho foram produzidas de acordo com o método padrão indicado pela Agência Nacional do Petróleo / Brasil (ANP). Os sistemas binários investigados neste trabalho foram CO_2 +metanol, CO_2 +biodiesel e ternários: CO_2 +biodiesel+metanol em razões molares biodiesel:metanol de (1:3) e (1:8) e CO_2 +glicerol+metanol, em razões molares glicerol:metanol (1:3), (1:12), (1:20) e (1:30). Nos sistemas investigados, transições de fases líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor foram observados. Diagramas P-x também foram construídos. Os resultados indicaram que os sistemas binários e ternários apresentaram comportamento similar e que o metanol apresentou um papel importante no comportamento de fases dos sistemas ternários. Os sistemas com glicerol apresentaram imiscibilidade e complexidade mais acentuada em relação aos sistemas com o biodiesel. Essa imiscibilidade do CO_2 em glicerol pode ser justificada pela estrutura química do glicerol, estrutura essa que diminui o poder de solvatação do CO_2 .

Palavras-chave: equilíbrio de fases, biodiesel, glicerol, dióxido de carbono, metanol.

ABSTRACT

The biodiesel production from vegetable oils has been wake up industrial and scientific interest in several countries. In recent years, several works concerning about reaction methods and kinetics studies have been made. However, alternative processes for separation and biodiesel purification are scarce in the literature. In this sense, the main subject of this work is to study the phase equilibrium for the system involved in the transesterification of vegetable oils in supercritical fluids. Phase equilibrium information is useful for design and optimization of biodiesel production process. Phase equilibrium experiments were performed using the static synthetic method in a high-pressure variable-volume view cell in the temperature range 303.15 K to 343.15 K, reaching pressures up to 300 bar. The biodiesel samples used in this work were produced using the standard method as indicated by the Agencia Nacional do Petróleo/Brazil (ANP). The binary system investigated in this work were CO₂+methanol and CO₂+biodiesel, and ternaries system were CO₂ + biodiesel + methanol at two different biodiesel to methanol molar ratio (1:3, 1:8), CO₂ + glycerol + methanol at three glycerol to methanol molar ratio (1:3, 1:12, 1:20 and 1:30). In the investigated systems vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-liquid phase transitions were observed. P-x diagrams were constructed. Results showed that the binary and ternary systems have similar behavior, in which the methanol has an important whole in the phase behavior of the ternaries systems. The immiscibility and complexity for the system with glycerol were observed to be more accentuated that the binary system CO₂+biodiesel.

Keywords: phase equilibria, biodiesel, glycerol, carbon dioxide, methanol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
1.1	MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	01
1.2	OBJETIVOS.....	04
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1	BIODIESEL.....	06
2.1.1	Matérias-primas para a produção do biodiesel.....	08
2.1.2	Propriedades e especificações do biodiesel.....	09
2.1.3	Processos de produção do biodiesel.....	10
2.1.4	Catalisadores.....	12
2.1.4.1	Catálise homogênea.....	12
2.1.4.2	Catálise heterogênea.....	12
2.1.5	Purificação dos ésteres.....	13
2.2	GLICEROL.....	14
2.2.1	Características gerais.....	14
2.2.2	Propriedades físico-químicas.....	15
2.3	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	16
2.3.1	Dióxido de carbono.....	17
2.4	EQUILÍBRIOS DE FASES A ALTAS PRESSÕES.....	19
2.4.1	Métodos experimentais.....	20
2.4.2	Equilíbrio de fases com ésteres e ácidos graxos.....	22
2.5	CONSIDERAÇÕES.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	24
3.2	DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL	25
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1	ANÁLISES DO BIODIESEL PRODUZIDO.....	33
4.2	MEDIDA DE EQUILÍBRIO.....	34
4.2.1	SISTEMA BINÁRIO CO ₂ +METANOL.....	35
4.2.1	Validação experimental.....	35
4.2.2	SISTEMA BINÁRIO CO ₂ +BIODIESEL.....	37
4.2.3	SISTEMA TERNÁRIO CO ₂ +BIODIESEL+METANOL.....	41
4.2.4	SISTEMA TERNÁRIO CO ₂ +GLICEROL+METANOL.....	46
4.2.5	SISTEMA BINÁRIO CO ₂ +BIODIESEL ETÍLICO.....	55
4.3	CONSIDERAÇÕES.....	58
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	58
5.1	CONCLUSÕES.....	59
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos.....	11
Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.....	11
Figura 2.3 - Estrutura química do glicerol.....	14
Figura 2.4 - Diagrama genérico de fases de uma substância.....	16
Figura 2.5(A) - Diagrama de fases de uma mistura CO ₂ +metanol a 50°C.....	18
Figura 2.5(B) - Diagrama de fase tridimensional das curvas de pressão de vapor para os componentes 1 e 2.....	19
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental.....	26
Figura 3.2 - Vista geral da unidade de medição de equilíbrio de fases.....	28
Figura 3.3 – Esquema da transição líquido-fluido em um Diagrama P-x.....	31
Figura 4.1(A) – Diagrama pressão-composição do sistema CO ₂ +metanol para T=303,15 e 313,15K.....	36
Figura 4.1(B) – Diagrama pressão-composição do sistema CO ₂ +metanol para T=323,15 a 343,15K.....	37
Figura 4.2 - Diagrama pressão-composição do sistema CO ₂ +biodiesel metílico.....	38
Figura 4.3 - Diagrama comparativo de pressão-composição do sistema CO ₂ +biodiesel metílico para T=313,15K.....	39
Figura 4.4 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +biodiesel metílico +metanol RM (1:3).....	42

Figura 4.5 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +biodiesel metílico +metanol RM (1:8).....	44
Figura 4.6(A) - Diagrama 3D das isothermas de 303,15K obtidas dos sistemas CO ₂ +metanol, CO ₂ +biodiesel, CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:3) e CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:8).....	45
Figura 4.6B - Diagrama 3D das isothermas de 343,15K obtidas os sistemas CO ₂ +metanol, CO ₂ +biodiesel, CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:3) e CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:8).....	45
Figura 4.7 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM 1:3).....	50
Figura 4.8 – Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:12)	51
Figura 4.9 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:20).....	52
Figura 4.10 – Diagrama de pressão-composição do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:30).....	53
Figura 4.11 - Diagrama 3D das isothermas de 303,15K obtidas dos sistemas: CO ₂ +metanol, CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:3), CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:12), CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:20) e CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:30).....	54
Figura 4.12 – Diagrama 3D das isothermas de 343,15K obtidas dos sistemas: CO ₂ +metanol, CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:3), CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:12), CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:20) e CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:30).....	54

Figura 4.13 – Diagrama de pressão para a composição do sistema CO₂+biodiesel etílico para T=303,15K.....54

Figura 4.14 – Diagrama comparativo de pressão - composição dos sistemas CO₂ + biodiesel etílico e CO₂+biodiesel metílico para T=313,15 a 343,15K.....56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Especificação preliminar do biodiesel (portaria ANP 255/2003).....	09
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do glicerol.....	15
Tabela 2.3 – Alguns dos solventes mais utilizados na como Fluidos supercríticos.....	17
Tabela 3.1 – Propriedades dos compostos utilizadas no cálculo da composição global da mistura.....	25
Tabela 4.1 – Composição do biodiesel metílico.....	33
Tabela 4.2 – Composição do biodiesel etílico.....	33
Tabela 4.3 – Sistemas e faixas de temperatura Investigados neste trabalho.....	34
Tabela 4.4 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +metanol	35
Tabela 4.5 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +biodiesel.....	38
Tabela 4.6 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:3).....	41
Tabela 4.7 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +biodiesel+metanol RM (1:8).....	43
Tabela 4.8 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:3).....	45
Tabela 4.9 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +glicerol+metanol RM (1:12).....	46

Tabela 4.10 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +glicerol+metanol	
RM (1:20).....	48
Tabela 4.11 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO ₂ +glicerol+metanol	
RM (1:3).....	49
Tabela 4.12 - Sistema CO ₂ +biodiesel etílico.....	55

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Desde o grande marco mundial ocorrido com a Revolução Francesa em 1789, o mundo vem sofrendo várias mudanças ideológicas. Mudanças essas, que foram iniciadas com a idéia da extinção de um mundo feudal, culminando no que conhecemos hoje como Sistema Capitalista. Com o sucesso dessa idéia, o mundo convergiu para uma globalização generalizada, que podemos chamar de Nova Ordem Mundial. Logo, um consumismo com dimensões inimagináveis surgiu, e a necessidade de exploração dos bens terrestres aumentou. Fazendo com que houvesse uma extinção desses recursos de forma globalizada, causando as grandes alterações climáticas existentes no planeta. Isso fez com que houvesse uma “mudança” no pensamento humano, repensando em maneiras sustentáveis de explorar os bens terrestres e preservar o planeta. Muitas conferências e acordos vêm sendo realizados com o intuito de promover ações no âmbito de tecnologias limpas. Dominar e desenvolver essas tecnologias tornou-se um desafio para pesquisadores do mundo inteiro, principalmente dos países em desenvolvimento.

Uma das alternativas é o desenvolvimento de combustíveis oriundos de fontes renováveis, economicamente viáveis e ambientalmente menos “agressivos”. O biodiesel surge como uma alternativa viável nesse contexto, por ser renovável, não tóxico, biodegradável e livre de enxofre e aromáticos. Este tem se apresentado como uma alternativa em potencial, devido à essas características que o tornam ambientalmente mais favorável quando comparado ao diesel de petróleo, além disso, apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes às desse combustível.

A falta de competitividade econômica do biodiesel frente ao diesel é atualmente um dos grandes obstáculos para a sua efetiva entrada no mercado como um substituto do diesel de petróleo. Seu alto custo é o maior obstáculo para sua comercialização. Vários fatores contribuem para o preço final do biodiesel, incluindo a matéria-prima, reagentes, natureza da purificação, armazenamento, etc. Entretanto, além do custo da matéria-prima ser um dos fatores com maior influência em seu preço, a purificação é um dos fatores de maior significância no custo do biodiesel.

A purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água apresenta muitas desvantagens, entretanto, é o método mais utilizado pelas indústrias, devido à carência de alternativas viáveis. No processo são utilizadas grandes quantidades de água, havendo possibilidade de formação de emulsões estáveis (NETO et al., 2000).

A geração de efluentes e seu tratamento oneram o produto final e comprometem a viabilidade econômica, pois, apesar da baixa toxicidade, o efluente não pode ser descartado sem tratamento. Na purificação ocorre remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores e outras, mas ao final, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada, caso contrário pode acarretar sérias complicações. A água, além de promover a hidrólise dos ésteres, resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição e sedimentos (LÔBO et al., 2009).

A destilação como método de purificação de biodiesel é um processo que, além do significativo custo operacional, expõe os ésteres a temperaturas elevadas, que favorecem as reações de termoxidação e a decomposição se torna inerente, mesmo a vácuo.

Para conferir competitividade econômica ao biodiesel é de primordial importância que novos processos para sua produção sejam desenvolvidos. Esses processos devem primar pelo uso de matérias-primas mais econômicas, além disso, devem evoluir a um patamar em que a qualidade não seja privilégio apenas do produto, mas também do glicerol gerado, conferindo-lhe um maior valor de mercado.

Inseridos nesses novos processos de otimização da produção de biodiesel, a tecnologia de fluidos comprimidos para separação e purificação surge como uma alternativa.

Os fluidos supercríticos apresentam uma gama de aplicações que envolvem processos de extração de óleos essenciais, aromas, solventes residuais, monômeros de polímeros, entre outras. Pode-se citar ainda a utilização de fluidos supercríticos em correções de solo, reações químicas, impregnação de substâncias, nucleação e crescimento de partículas, encapsulamento de substâncias e controle do tamanho de partículas. Outras aplicações da tecnologia dos fluidos supercríticos vão desde a produção de micro e macro emulsões, de interesse na indústria alimentar e farmacêutica, até a fabricação de dispositivos microeletrônicos (TEJA e ECKERT, 2000; KIRAN *et al.*, 1994; BERTUCO e VETTER, 2001).

Na produção do biodiesel, as reações mais estudadas em fluidos supercríticos são as de esterificação e transesterificação. A reação e a separação dos produtos da mistura de

reagentes na presença do mesmo solvente são economicamente mais atrativas em termos de investimento de capital e custos de energia (CHRISOCHOOU e SCHABER, 1996; KNEZ e HABULIN, 2002).

No que tange a escolha do CO₂ como fluidos supercríticos, existem vários fatores que fazem dele um solvente viável. O mesmo é barato, não tóxico, não inflamável, inerte e pode ser obtido com um alto grau de pureza a partir de diversas fontes. Além disso, a separação do solvente a partir do produto é facilitada porque o CO₂ retorna ao estado gasoso no momento da despressurização (EGGERS *et al.* 1985; REVERCHON e OSSÉO, 1994; HIERRO, 1994).

Existe uma grande variedade de aplicações potenciais para o CO₂ supercrítico na indústria de processamento de óleos e seus derivados. Este assunto vem sendo extensivamente estudado durante as duas últimas décadas (RIZVI, 1994; KING *et al.*, 1996; STAHL *et al.*, 1980; JACKSON e KING, 1997; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000, 2001; FERREIRA, 2010).

O conhecimento do comportamento de fases dos produtos formados na produção do biodiesel a partir de dados experimentais e teóricos é uma ferramenta importante para um controle eficiente da purificação do biodiesel. Embora existam diversos estudos reportados na literatura relativamente ao comportamento de fases envolvendo triglicerídeos, ácidos graxos e o dióxido de carbono (BAMBERGER *et al.*, 1988; PEARCE e JORDAN, 1991; MAHESHWARI *et al.*, 1992; YAU *et al.*, 1992; HAMMAM, 1992; BHARATH *et al.*, 1993; ASHOUR e HAMMAN, 1993; RIBEIRO e BERNARDO-GIL, 1995; BORCH-JENSEN e MOLLERUP, 1997; ZHONG *et al.*, 1997; ROSSO *et al.*, 2010), ainda são escassos os trabalhos que reportam o comportamento de fases de sistemas envolvendo ésteres, metanol, glicerol e CO₂.

Fica evidente que a lacuna existente na literatura com relação à falta de dados de equilíbrio de fases envolvendo esses sistemas precisa ser eliminada para que se possam desenvolver e/ou otimizar processos em que os sistemas mencionados estejam envolvidos.

Dados de equilíbrio de fases de reagentes e produtos em dióxido de carbono são o primeiro passo para a verificação da viabilidade e/ou para a otimização do processo de transesterificação e de separação de óleos vegetais para produção de ésteres (NDIAYE *et al.*, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho avalia o comportamento de fases do dióxido de carbono e os produtos do processo, através da obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases para os sistemas CO₂+metanol, CO₂+biodiesel, CO₂+biodiesel+metanol e CO₂ glicerol+metanol.

1.2 OBJETIVOS

O método de purificação do biodiesel proposto neste projeto dispensa o uso de água e é baseado no coeficiente de partição do dióxido de carbono nos diferentes compostos presentes no meio reacional. Este trabalho se insere em uma linha de pesquisa mais ampla, que tem por propósito o desenvolvimento de processos alternativos de produção e purificação de biodiesel.

Devido à necessidade do conhecimento do comportamento de fases dos produtos da transesterificação de óleos e a inexistência de dados experimentais presentes na literatura envolvendo o dióxido de carbono, metanol, glicerol e o biodiesel; o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de fases de sistemas binários e ternários envolvendo estes compostos a altas pressões.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Produção de biodiesel metílico de soja através de uma reação de transesterificação catalítica homogênea

- Investigação experimental do comportamento de fases de equilíbrio dos sistemas:
 - Sistemas binários:
 - CO_2 +metanol;
 - CO_2 +biodiesel;
 - Sistemas ternários:
 - CO_2 +biodiesel+metanol;
 - CO_2 +glicerol+metanol.

O presente trabalho está organizado na forma de capítulos, da seguinte forma:

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica com relação às tecnologias de produção de biodiesel e purificação dos ésteres. Como também, uma breve revisão sobre o glicerol e sua obtenção a partir do processo de produção de biodiesel e também a respeito do CO_2 . E por fim, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a utilização de fluidos supercríticos como solventes.

O Capítulo 3 inicia-se com a apresentação dos materiais e métodos utilizados na produção do biodiesel. Em seguida apresenta-se uma descrição detalhada da unidade experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Esses dados experimentais são mostrados na forma de tabelas e de diagramas P-x.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2.1 BIODIESEL

O uso de óleos vegetais como combustíveis iniciou - se em 1900 quando Rudolph Diesel, o inventor do motor a diesel, fez alguns testes em motores de compressão, utilizando óleo de amendoim (HANNA e MA, 1999).

Nas décadas de 30 e 40 os óleos vegetais eram utilizados como combustíveis somente em situações emergenciais (HANNA e MA, 1999 e FREEDMAN, 1984). Todavia, alguns problemas foram verificados durante a utilização de óleos vegetais como combustíveis, tais como, atomização insuficiente, depósito de carbono, problemas de lubrificação, alta viscosidade e baixa volatilidade (HANNA e MA, 1999; FREEDMAN e PRYDE, 1986).

Visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e o aumento da volatilidade, algumas alternativas surgiram, tais como: diluições, micro emulsões, pirólise e transesterificação (HANNA e MA, 1999; DEMIRBAS, 2003).

A reação de transesterificação ou alcoólise em comparação ao uso de óleos vegetais proporciona redução da viscosidade em aproximadamente oito vezes, bem como uma redução do peso molecular em um terço, aumento da volatilidade e minimização dos depósitos de carbono nos bocais injetores (FILLÈRES et al., 1995). Além dessas características, o biodiesel contém de 10 - 11% (v/v) de oxigênio, o que facilita o processo de combustão no motor (BAYENSE, 2004).

A partir de 1973, por consequência do aumento do preço do petróleo, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente daquelas não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003). Atualmente, em consequência do progressivo decréscimo das fontes de petróleo no mundo e visível preocupação por parte de ecologistas com a poluição ambiental, cresce o interesse por fontes renováveis de combustíveis. Óleos vegetais, e particularmente seus ésteres, vêm sendo apontados como uma alternativa ao diesel, pois a utilização do éster dispensa modificações nos motores dos veículos (FILLIÈRES, 1995 e VICENTE et al., 1998). Outros autores também ressaltam os benefícios do uso de biodiesel.

Para Neto (2000) a utilização de biodiesel tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental; em segundo lugar, como

fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados de petróleo.

Há pelo menos cinco razões que justificam o desenvolvimento do biodiesel: i) a formação de um mercado alternativo para produção de óleos vegetais e gorduras animais; ii) a redução da dependência da importação do petróleo; iii) é um combustível renovável; iv) redução das emissões de dióxido de carbono em comparação ao diesel; v) a emissão de monóxido de carbono, resultante da queima parcial dos hidrocarbonetos e de material particulado, são inferiores ao diesel. Por outro lado, muitos testes comprovam o aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) (GERPEN, 2005).

Pode-se dizer que as principais características do biodiesel são: a) livre de enxofre e aromáticos; b) alto número de cetano; c) teor médio de oxigênio em torno de 11% (v/v); d) maior viscosidade e ponto de fulgor que o diesel convencional; e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; f) preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (RAMOS, 2003).

Porém, o uso de óleos vegetais como combustível depende do preço de mercado e, portanto, é de grande interesse para países produtores de óleos vegetais. Uma alternativa econômica e usual seria a utilização de resíduos de fritura provenientes de restaurantes e domicílios (MITTELBACH et al., 1987). Além disso, o diesel de óleo de fritura caracteriza-se por um grande apelo ambiental (RAMOS, 2003).

A assinatura do protocolo de Kyoto, em 1997, criou metas para limitar a emissão de gases de efeito estufa, inicialmente nos países ricos. A utilização de 20% (v/v) de biodiesel no diesel convencional proporciona uma redução na emissão de material particulado de 26,8% (v/v), monóxido de carbono de 72,8% (v/v) e hidrocarbonetos de 73,2% (v/v). Portanto, biodiesel pode ser caracterizado como um combustível alternativo ambientalmente correto (GOMES, 2005 e LEE, 2002).

Para a *American Society for Testing Materials* (ASTM), os produtos conhecidos ou classificados como biodiesel são combustíveis líquidos sintéticos, originários de matérias-primas renováveis e constituídos por misturas de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. A especificação de referência internacional é a “Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels” definida pela *American Society for Testing Materials* (ASTM) e conhecida pela designação OS 121-99 (KHALIL, 2001).

2.1.1 Matérias-primas para a produção do biodiesel

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais típicas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais refinados. Neste grupo, a escolha da matéria-prima varia de uma localização à outra de acordo com a disponibilidade e viabilidade econômica; a matéria graxa mais abundante é geralmente a mais utilizada. (OMACHI *et al.*, 2004; RAMOS, 2003)

Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições quando comparados com os produtos derivados do petróleo. Assim, os óleos de canola e girassol são utilizados na União Européia, o óleo de palma predomina na produção de biodiesel em países tropicais, e o óleo de soja e gorduras animais representam as principais matérias-primas nos Estados Unidos.

Qualquer lipídio de origem animal ou vegetal deve ser considerado como adequado para a produção de biodiesel. Vários fatores como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irá determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima a ser adotada na produção comercial do biodiesel.

Atualmente o Brasil é o quarto maior produtor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas da Alemanha, os Estados Unidos e França respectivamente o primeiro, segundo e o terceiro colocado. Uma análise do *Programa Nacional de produção e uso do Biodiesel* (PNPB) revela que a soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, sendo que este foi utilizado em 2009 e nos meses de janeiro a março de 2010 em 77,90% da produção nacional de biodiesel, e o óleo de algodão em 3,50%, o sebo bovino em 16,15% e outras matérias-primas com apenas 2,45% (*Agencia Nacional de Petróleo (ANP)*, 2010).

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e se tornou um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades, além de ser matéria-prima para as margarinas, maionese, etc. A sua mais recente aplicação é para a produção do biodiesel, sendo atualmente a única matéria-prima com escala de produção suficiente para atender a demanda do mercado brasileiro de biodiesel (RAMOS, 2003).

O óleo de soja tem a sua composição em triacilgliceróis centrada em ácidos graxos insaturados. Tipicamente é caracterizado pela presença dos ácidos linoléico (53%), oléico (23%), palmítico (11%), linolênico (8%) e esteárico (4%). Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicéridicos, tais como fitoesteróis, ceras,

hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. O biodiesel metílico do óleo de soja, que representa mais de 70% da produção brasileira, é composto dos monoésteres metílicos dos principais ácidos graxos que compõe o óleo de soja, com o linoleato de metila (53%), oleato de metila (23%), palmitato de metila (11%), linolenato de metila (8%) e estearato de metila (4%) (NETO *et al.*, 2000; GUSTONE, 2004; SILVA, 2009).

2.1.2 Propriedades e Especificações do Biodiesel

De acordo com a origem do óleo ou gordura vegetal ou animal, a composição e natureza dos ácidos graxos dos triacilglicerídios se diferem. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composições diferentes e conseqüentemente algumas propriedades dos seus ésteres também diferentes (KNOTHE *et al.*, 2006).

A partir da edição da Portaria 255/2003 pela ANP, ficou preliminarmente definida a especificação do biodiesel (B100) a ser utilizado no Brasil, em mesclas com óleo diesel em até 20% (B-20), atendendo às seguintes premissas (LOPES e MARVULLE, 2004):

- a. Especificar o biodiesel puro, para uso em misturas até B20;
- b. Tomar por base as propriedades do combustível, independentemente da matéria-prima utilizada;
- c. Basear-se na especificação do óleo diesel, eliminando as características não aplicáveis e incluindo as particularidades do biodiesel;
- d. Procurar alinhar-se à experiência internacional. Na Tabela 2.1 estão as especificações brasileira preliminares para o biodiesel para serem utilizadas em testes que são a base para a definição de uma futura especificação para comercialização.

Tabela 2.1- Especificação preliminar do biodiesel (portaria ANP 255/2003).

Características	Unidade	Limites	Métodos	
			ABNT NBR	ASTM
Ponto de fulgor, min.	°C	100	14598	93
Água e sedimento, máx.	% volume	0,050	-	2709
Viscosidade	Mm ² /s	ANP 310	10441	445
Cinzas sulfatas, max.	% massa	0,020	9842	872
Enxofre total, max	% massa	0,001	-	5453
Corrosividade ao cobre 3h a 50°C, max	-	1	14359	130
Numero de cetano, min	-	45	-	613
Ponto de entupimento de filtro a frio, max.	°C	Função da região do mês	14747	6371
Resíduo de carbono, max.	% massa	0,05	-	4530
Índice de acidez, max	MG KOH/g	0,8	14448	664

Tabela 2.1 – (Continuação)

Glicerina livre, máx.	% massa	0,38	-	6584
Aspecto	-	Líquido e isento de impurezas	-	-
Destilação; 95% vol. Recuperado, máx.	° C	360	-	1160
Massa específica a 20° C	kg/m ³	ANP 310	7148, 14065	1298
Metanol, Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-
Monoglicerídeos, Max.	% massa	1,0	-	6584
Índice de Iodo, máx.	% massa	Anotar	-	-
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	6584
Triacilglicerídeos, max.	% massa	0,25	-	6584
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951
Estabilidade à oxidação a 110° C, mín.	h	6	-	-

A especificação adotada basicamente foi similar à americana (ASTM D-6751) e à européia (EN 14214), entretanto deixando como parâmetros livres, para serem anotados, a viscosidade (a mistura B20 deve atender a especificada para o diesel) e o índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e, portanto do nível de insaturação do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias-primas, como a mamona (alta viscosidade) ou soja e girassol (alto teor de ácido linoleico, polinsaturado e, portanto com alto número de iodo) (LOPES e MARVULLE, 2004).

Alguns itens estão diretamente ligados à portaria 310/2001 ANP referente às especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto (ANP acesso set.2005), (LOPES e MARVULLE, 2004).

2.1.3 Processos de produção do biodiesel

Industrialmente, o processo mais tradicional para a produção do biodiesel é baseado na transesterificação alcalina em meio homogêneo, 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).

A alcoólise ou transesterificação de triacilgliceróis por alcoóis mono-hidroxilados (Figura 2.1) pode ser descrita como uma reação na qual um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. 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).

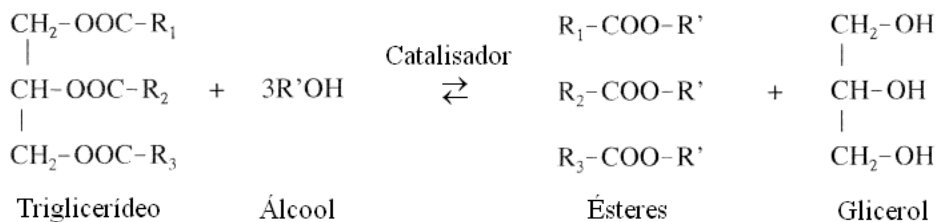


Figura 2.1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos (HANNA e MA, 1999).

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres produzidos, a partir da otimização de parâmetros como a temperatura da reação e a concentração efetiva do catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e a agitação do meio. Devido aos diversos fatores que podem influenciar a síntese do biodiesel, vários pesquisadores têm desenvolvido planejamentos fatoriais (PF) com o intuito de verificar as melhores condições de síntese dos monoésteres (KUCEK, 2004; DOMINGOS *et al.*, 2008; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; HANNA e MA, 1999; MENEGUETH *et al.*, 2006).

O biodiesel também pode ser obtido a partir da reação de um ácido graxo livre com uma molécula de um álcool mono-hidroxilado de cadeia curta, por exemplo, o metanol ou o etanol (Figura 2.2). Neste caso, ocorre a ligação covalente entre as cadeias do ácido graxo e do álcool, com a formação de água em paralelo (CÂMARA, 2009).



Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.

Para matérias-primas que apresentam teores de ácidos graxos livres de até 5 %, existe a possibilidade da remoção destes ácidos graxos na forma de sabões. No entanto, para teores maiores, esta estratégia torna-se impraticável devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel. A estratégia

ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triacilgliceróis) em biodiesel. Para este objetivo, as duas reações devem ser conduzidas sequencialmente. A primeira promove a esterificação dos ácidos graxos livres (Figura 2.2), sendo que, devido ao seu baixo custo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o catalisador mais utilizado. Em seguida, procede-se a uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo (Figura 2.1) para produzir ésteres alquílicos simples a partir dos triacilgliceróis remanescentes (CANACKI e VAN GERPEN, 2001; SUAREZ, 2009).

2.1.4 Catalisadores

2.1.4.1 Catálise Homogênea

Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente os ácidos sulfônicos e sulfúricos. Estes catalisadores fornecem altos rendimentos em mono ésteres alquílicos, mas a reação é lenta, necessitando de elevadas razões molares álcool:óleo em relação às empregadas em catálise alcalina, temperaturas superiores a $100^\circ C$ e mais de horas para conversão completa. Alguns autores já obtiveram conversão de 98,4 % em ésteres etílicos utilizando razão molar álcool:óleo de 30:1, 3 % em massa de H_2SO_4 como catalisador a $60^\circ C$ por 48 horas (CANACKI e VAN GERPEN 1999).

O processo alcalino usualmente utiliza NaOH ou KOH como precursor da catálise. Estas bases de Brønsted-Lowry produzem, *in situ*, o íon alcóxido que será responsável pelo ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol. Industrialmente, as quantidades de catalisadores normalmente empregadas variam de 0,4 % (KUCEK *et al.*, 2007) a 1,0 % (CORDEIRO, 2003), dependendo das condições de reação e da qualidade das matérias-primas.

2.1.4.2. Catálise Heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel apresenta notórias vantagens técnicas, econômicas e ambientais sobre os catalisadores homogêneos.

Sistemas heterogêneos não levam à formação de emulsões, favorecem as etapas de separação, geram um produto mais puro que dispensa etapas posteriores de lavagem, eliminam a geração de efluentes líquidos, além de favorecerem a realização de operações de recuperação e reutilização do catalisador, diminuindo custos e a geração de passivos ambientais no processo. Além disso, a glicerina produzida durante a alcoólise apresenta maior pureza e sua recuperação é facilitada, minimizando os custos de produção a um nível de qualidade compatível com o mercado (CORDEIRO *et al.*, 2008; DI SERIO *et al.*, 2008).

2.1.5 Purificação dos Ésteres

Em geral, as reações químicas, incluindo a transesterificação, dificilmente atingem 100% de conversão e por isso os produtos da reação pretendidos (os ésteres) encontram-se misturados a outros compostos. Esses compostos podem ser os triglicerídeos não reagidos, álcool, catalisador, mono e diglicerídeos, sabão e glicerol. Por esta razão, após a transesterificação é necessária a existência de uma etapa de purificação.

Pela Norma Européia EN14214, os ésteres têm de representar pelo menos 96,5% do produto final. Desta forma, é necessário utilizar um conjunto de processos químicos e físicos para a purificação do produto.

Para a separação dos produtos principais, a glicerina e os ésteres, distintos processos podem ser empregados. Estes dois produtos têm densidades diferentes, pela fase mais densa, a glicerina, pode ser separada por gravidade da fase menos densa, os ésteres, num decantador. Como alternativa à decantação pode ser utilizada uma centrifugação, sendo esta uma operação mais rápida, porém mais dispendiosa. A glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Por último, os ésteres devem ainda ser lavados para remover vestígios de catalisador, de sabão e de glicerol livre e conjugado. O biodiesel sofre então uma etapa de secagem antes de ser enviado para armazenagem. Em alguns sistemas, procede-se ainda à destilação do biodiesel com vistas à obtenção de um produto de maior pureza (RAMOS *et al.*, 2003).

2.2 GLICEROL

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos é derivada dos

glicerídeos presentes nos óleos e gorduras naturais. O restante refere-se a produção sintética, obtida a partir da fabricação do polietileno e como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais (biodiesel) (KIRK-OTHMER, 2007).

O glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa. Tradicionalmente, é produzido por saponificação dos óleos, gorduras ou sebos. Sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão, no entanto, esse processo não tem sido mais utilizado a nível industrial devido à substituição do sabão por detergentes (REHM, 1988; LÓPES *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2001; AGARWAL, 1990). Pode também ser obtido a partir de derivados do petróleo, por cloração a altas temperaturas, mas devido à formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente essa rota entrou em declínio (REHM, 1988; HESTER; 2000). Outra via de obtenção é a hidrogenação da sacarose em presença de um catalisador em condições severas de temperatura e pressão (LÓPES *et al.*, 1999).

O número de pesquisas para a produção do glicerol por via fermentativa a partir de fontes renováveis vem aumentando devido às diferentes possibilidades de aplicações do glicerol na indústria e a sua ocorrência em vários processos fisiológicos vitais tanto em procarióticos quanto em eucarióticos (MORRISON, 1994; WANG *et al.*, 2001). Além disso, diferentes microorganismos como bactérias, leveduras, fungos algas e alguns protozoários são mencionados na literatura como produtores de glicerol (WANG *et al.*, 2001; TAHERZADEH *et al.*, 2002).

Outro processo utilizado para obtenção do glicerol refere-se ao processo de síntese do biodiesel por transesterificação que após a separação das fases, obtém-se uma fase mais densa que corresponde ao glicerol a ser purificado (Glicerina) (PARAÍZO *et al.*, 2005).

2.2.1 Características Gerais

Glicerol ou 1,2,3-Propanotriol (IUPAC, 1993), é um composto orgânico pertencente a função álcool com três hidroxilas de fórmula molecular $C_3H_8O_3$, como mostrado na Figura 2.3.

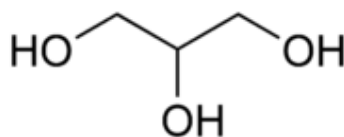


Figura 2.3 - Estrutura química do glicerol.

O termo glicerol aplica-se somente ao composto em grau analítico (PA), enquanto o termo glicerina aplica-se normalmente a solução com quantidades menores ou iguais a 70% de glicerol. Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas em óleos ou azeites, dentre os quais se destacam: coco, dendê, girassol, soja, algodão, mamona, oliva, entre outros; bem como, em gorduras animais (MORRISON, 1994).

2.2.2 Propriedades físico-químicas

O glicerol destaca-se por ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor adocicado, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES *et al.*, 1999). É higroscópico, inodoro e seu teor máximo de água chega a 0,5% (KIRK-OTHMER, 2007).

Há riscos de explosão quando em contato com agentes oxidantes fortes, tais como: trióxido de cromo, clorato de potássio e permanganato de potássio (KIRK-OTHMER, 2007). Algumas outras propriedades físico-químicas desse composto podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do glicerol.

Massa molar	92,09 kg/kmol
Densidade (25°C)	1,262 kg/m ³
Índice de refração (20°C)	1,4723 min
pH (sol 10%)	6,5 - 7,5
Ponto de ebulição	(101,3kPa) 290°C
Ponto de fusão	18°C
Tensão superficial 20°C	63,4×10 ⁻³ N/m
Calor específico (glicerol 99,94%)	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de dormação	667,8 kJ/mol
Condutividade térmica	0,28 w/(mK)

Fonte: MORRISON, (1994); LOPES *et al.*, (1999).

2.3 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Um fluido supercrítico pode ser definido como um gás “muito denso” ou a forma da substância na qual o estado líquido e gasoso são indistinguíveis (RADOSZ et al., 1987).

O ponto crítico de um fluido é caracterizado pelo término da coexistência de suas fases no estado líquido e vapor, sendo definido por uma temperatura crítica (T_c) e uma pressão crítica (P_c), acima das quais a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas possui propriedades de ambos. O diagrama de fases mostrado na Figura 2.4 permite uma melhor visualização da região supercrítica de uma substância.

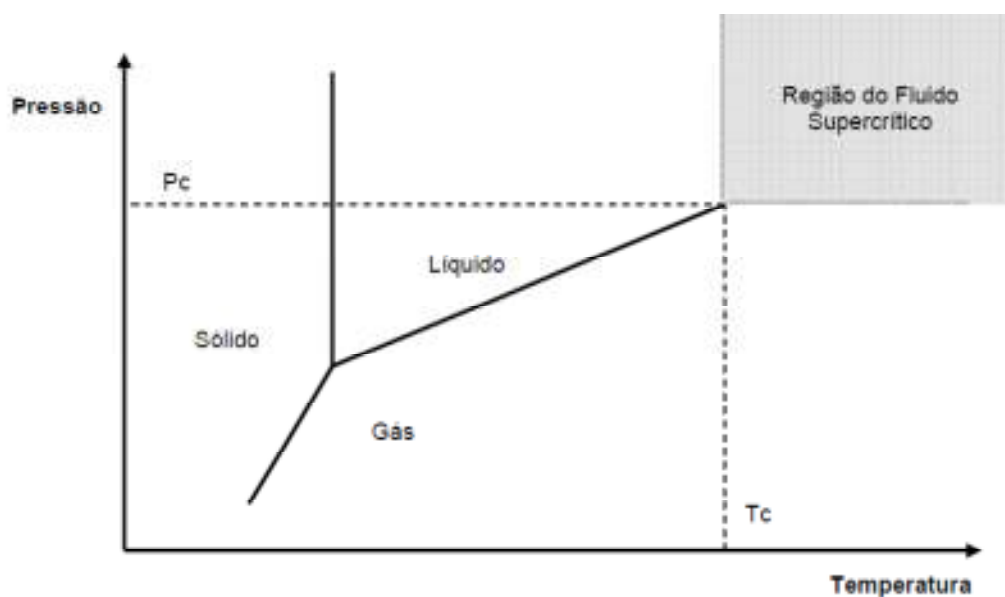


Figura 2.4 - Diagrama genérico de fases de uma substância.

A temperatura crítica de um gás é a temperatura acima da qual o gás não pode mais ser liquefeito, independentemente do quanto se eleve a pressão. Nesse estado ocorre a formação de uma névoa densa, na qual as fases líquidas e gasosas não podem ser distinguidas. Esta fase possui características intermediárias entre líquido e gás. Possui alta permeabilidade como a dos gases, densidade e poder de solvatação dos líquidos (BRUNETTI *et al.* 1985; MCHUGH e KRUKONIS, 1994; LANÇAS, 2002; FREITAS *et al.* 2008).

Para a aplicação da tecnologia supercrítica, existe uma série de substâncias que podem ser usadas como fluido supercrítico, de acordo com Hierro (1994), a Tabela 2.3

apresenta alguns exemplos de substâncias que podem ser utilizadas como fluidos supercríticos, e suas respectivas temperaturas crítica (T_c) e pressão crítica (P_c).

Tabela 2.3 – Alguns dos solventes mais utilizados como fluidos supercríticos.

Substancia	T_c (°C)	P_c (bar)
CO ₂	31	72,9
Água	374	217,2
Acetona	235	46,4
Propano	97	41,9
Metanol	240	79,9
Etanol	241	60,6

Dentre todos os fluidos que podem ser utilizados como solvente, o mais utilizado é o CO₂, este apresenta ponto crítico em condições relativamente brandas, temperatura crítica de 31 °C e pressão crítica de 72,9 bar. Além disso, é atóxico, não-inflamável, fácil de ser obtido, apresenta custo relativamente baixo, é facilmente separado do soluto e de fácil reciclo após o uso e despressurização (EGGERS *et al.* 1985; REVERCHON e OSSÉO, 1994; HIERRO, 1994).

Outros gases além do CO₂ podem ser usados como solventes supercríticos, porém, por apresentarem custos mais elevados, toxicidade, inflamabilidade, entre outras razões, são pouco utilizados (MAUL *et al.* 1998; ILLÉS *et al.* 2000).

2.3.1 Dióxido de Carbono

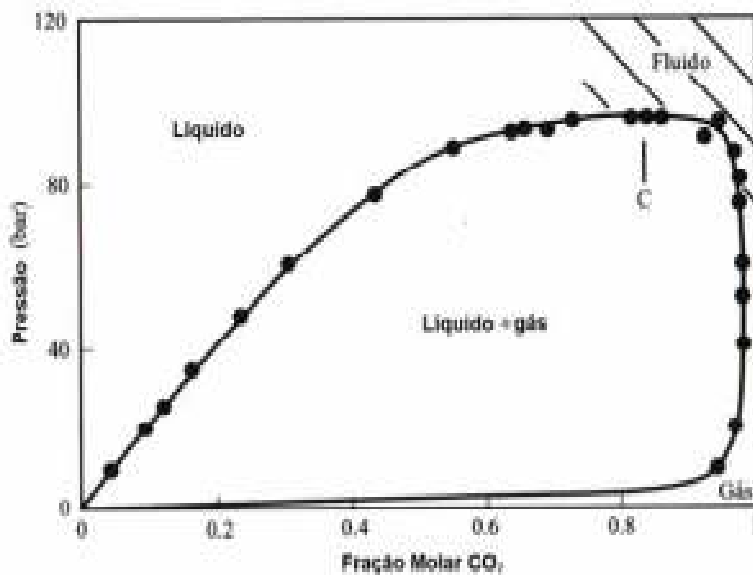
O CO₂ supercrítico tem atraído o interesse de muitos pesquisadores em diversas áreas, devido a apresentar-se como solvente ambientalmente correto em relação aos processos convencionais adotados. O CO₂ supercrítico apresenta-se como técnica de grande interesse na preparação de vários tipos de materiais sendo que, no uso deste como meio reacional, é dispensado o uso de solventes muitas vezes tóxicos, de difícil remoção e ao final, o solvente dióxido de carbono como gás nas condições ambientes, é de fácil

recuperação. Há também a possibilidade da reciclagem e reintrodução deste gás em um novo processo (TAYLOR, 1996; LEITTNER, 2000; SARBU, *et al.*, 2000).

O CO₂ apresenta outros fatores além do seu possível uso como substituto para os solventes orgânicos. Acima do ponto crítico (31,0°C e 72,9 bar) onde a separação entre o líquido e o gás desaparece, a densidade deste gás pode ser variada drasticamente em algumas ordens de magnitude, com relativamente pequenas variações na pressão ou temperatura e com isso, o poder de solvatação do CO₂ supercrítico pode ser controlado (BRENNECKE, 1997).

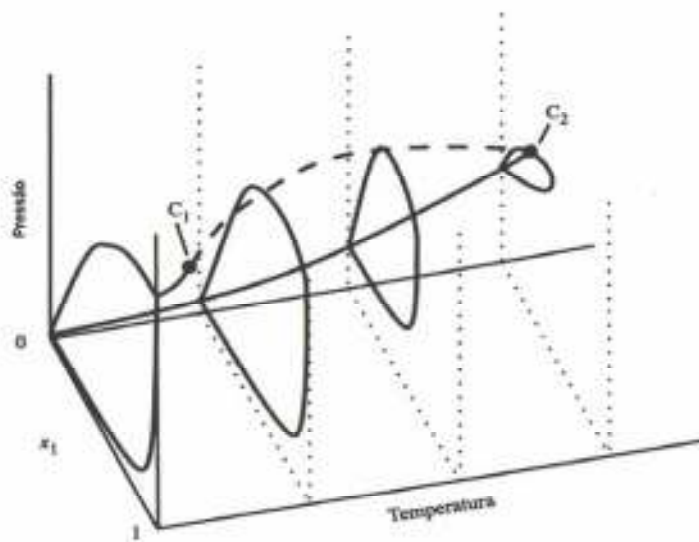
Para um estudo detalhado com relação às aplicações do CO₂ supercrítico, há a necessidade de definir os comportamentos de fases entre este e os componentes do sistema. Para uma mistura entre dois componentes, um diagrama de fase será formado por um gráfico tridimensional onde, além da temperatura e pressão, faz-se necessário considerar um terceiro componente que é a fração molar das substâncias envolvidas.

Vários autores têm discutido o equilíbrio de fases de sistemas supercríticos. Taylor (1996) propõe uma equação linear baseada na lei de Raoult para determinar a condição crítica para uma mistura. Como exemplo, nas Figuras 2.5(A) e 2.5(B) é apresentado um diagrama P-x e P-T-x para uma mistura entre dois componentes, o CO₂/metanol.



(A)

Figura 2.5(A) - Diagrama de fases de uma mistura CO₂+metanol a 50°C.



(B)

Figura 2.5(B) - Diagrama de fase tridimensional mostrando as curvas de pressão de vapor para os componentes 1 e 2.

Na Figura 2.5(A) é mostrado um diagrama de fase do tipo P-x de uma mistura CO₂ + metanol na temperatura de 50°C. Na Figura 2.5(B) é apresentado um diagrama tridimensional P-T-x. Neste diagrama, a linha tracejada (que liga os pontos C₁ a C₂) representa a linha crítica, os pontos C₁ e C₂ representam os pontos críticos dos componentes 1 e 2, os quais se localizam no final da curva de pressão de vapor para cada componente puro.

2.4 EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

O aumento de eficiência e seletividade foram os propulsores para o crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial em relação aos processos de separação que envolve o equilíbrio de fases a altas pressões. Entre as vantagens destes processos destaca-se o elevado potencial de solubilização que os fluidos apresentam quando se encontram nas condições supercríticas (CASSEL, 1998).

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale up*

do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos.

O comportamento do equilíbrio de fases, em condições próximas às condições críticas do solvente ou da mistura, é muito sensível a pequenas variações na pressão, temperatura e/ou densidade. Portanto, conhecer este comportamento é de vital importância para o projeto de unidades industriais, o que pode ser feito através de várias metodologias experimentais (SCHNEIDER 1976; WICHTERLE, 1977, 1978).

A seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos. Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento de fases de sistemas a altas pressões continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa (RAEISSI e PETERS, 2004).

A questão chave é que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (KIAO *et al.*, 1996).

O equilíbrio de fases em altas pressões pode ser determinado por diferentes metodologias experimentais, sendo que a seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo envolvido, propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e condições de operação dos experimentos.

2.4.1 Métodos experimentais

Os métodos experimentais empregados para medir o equilíbrio de fases a altas pressões podem ser classificados, genericamente, de duas formas: a maneira pela qual as fases são analisadas (FORNARI *et al.*, 1990) ou quanto ao deslocamento de uma fase em relação à outra. Uma descrição detalhada de cada método assim como suas vantagens e desvantagens podem ser encontrados em Vieira de Melo (1998) e Dariva (2000). Estas podem ser basicamente divididas em três categorias:

Métodos Dinâmicos

- Extrativo (Saturação)
- Contínuo

Métodos Estáticos

- Sintético
- Analítico

Métodos com Recirculação

Os métodos dinâmicos caracterizam-se por ter, pelo menos, uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado, podendo as composições das fases coexistentes serem determinadas indiretamente (sintético) ou ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico). O método com recirculação pode ser considerado ao mesmo tempo como dinâmico (já que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra), ou 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 (NAGAHAMA *et al.*, 1996), porém, devido às suas semelhanças com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem classificá-lo como tal. O método com recirculação é a técnica experimental mais empregada para investigar o comportamento de fase de frações petróleo a altas pressões (NDIAYE, 2004).

Usando esta técnicas Zhao *et al.* (2006) estudaram o comportamento de fases de diversos óleos pesados e sistemas com hidrocarbonetos leves. Os óleos pesados incluem o resíduo do petróleo, óleos decantados de FCC e sua mistura. Os hidrocarbonetos leves são propano, isobutano e pentano. Eles determinaram as condições de coexistência das fases LLV, LL, e o LV e as influências da temperatura, pressão, e as relações solvente/óleo foram determinadas usando a técnica de amostragem inteira da fase.

Usando o método com recirculação Radosz *et al.* (1987) investigaram o comportamento de fases de frações de óleo cru em propano supercrítico.

2.4.2 Equilíbrio de fases com ésteres e ácidos graxos.

O comportamento de fases de sistemas envolvendo os ácidos graxos em dióxido de carbono tem sido bastante investigado nos últimos anos. Porém, dados de ésteres provenientes da produção de biodiesel ainda são escassos na literatura.

Inomata *et al.* (1989), usando o método de recirculação, reportaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres metílicos dos ácidos esteárico, palmítico, mirístico e oléico em dióxido de carbono numa faixa de temperatura de 40 a 70°C.

Bharath *et al.* (1989, 1993) utilizaram o método de recirculação para medir 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 40 a 60°C e pressões até 300 atm. 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), mediram dados de equilíbrios de fases em CO₂ supercrítico utilizando o método estático sintético para os sistemas binários: miristato de etila, palmitato de etila e estearato de etila. Estas medições foram obtidas em três diferentes temperaturas, 313,15, 323,15 e 333,15 K e em pressões que variaram de 10 a 180 bar.

Ruivo *et al.* (2004), apresentaram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário oleato de metila em dióxido de carbono na faixa de temperatura 40°C a 70°C e pressão de 110 a 210 bar. Os experimentos foram realizados através do método estático sintético.

Chang *et al.* (2005), apresentaram dados experimentais de equilíbrio para quatro misturas binárias de ésteres, incluindo oleato de metila, linoleato de metila, éster etílico de ácido eicosapentaenóico e ester etílico de ácido docosahexaenóico na faixa de pressão de 104,4 bar a 235,4bar e temperatura 40°C a 60°C. Os resultados revelam que os esterres etílicos metilados dissolvem em CO₂ mais facilmente do que os outros compostos em pressões acima de 100bar.

Ndiaye, *et al.* (2006), apresentaram dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários envolvendo dióxido de carbono (CO₂), álcool etílico, óleo de soja, óleo de mamona e seus ésteres etílicos. Os experimentos foram realizados em uma célula de alta pressão com volume variável na faixa de temperatura de 13-70°C e pressões até 270 bar. Para os sistemas envolvendo ésteres etílicos, as composições molares investigadas foram baixas.

Hong *et al.* (2010), estudaram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários: ácido oleico+CO₂, óleo de palma+CO₂, óleo de palma+CO₂ entre as temperaturas de 60°C–100°C e pressões 85 bar–350 bar. Esse estudo foi desenvolvido numa célula de equilíbrio estático sintético.

2.5 CONSIDERAÇÕES

A literatura aponta que o Brasil possui tradição no cultivo da soja, além de capacidade de esmagamento e cadeia produtiva bem estabelecida. Avalia-se que paralelo ao excedente do óleo de soja no mercado, verifica-se a crescente demanda de óleos vegetais para a produção de combustíveis alternativos, devido à necessidade emergente de implantação de unidades produtoras de biodiesel. Diante deste cenário, o uso do óleo de soja para a produção de biodiesel torna-se uma alternativa interessante no contexto nacional atual.

Em relação às metodologias para medidas experimentares de equilíbrio de fases a altas pressões, pode-se considerar que elas são complementares, de forma que não há uma metodologia que satisfaça todas as necessidades. Há, porém, indicações de que uma determinada metodologia seja mais adequada para determinados casos específicos.

Em se tratando de sistemas binários e ternários contendo CO₂, biodiesel, glicerol e metanol, a revisão da literatura indicou que há uma notória escassez de estudos reportando o comportamento de fases destes sistemas a altas pressões. Entretanto, até o presente momento, não foram localizados na literatura, trabalhos que reportassem dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas contendo CO₂ com biodiesel e/ou metanol.

Da mesma forma, até o momento, não foram localizados trabalhos na literatura que reportem dados experimentais de equilíbrio de fases pertinentes a sistemas contendo CO₂ com glicerol e metanol. Desta forma, os dados experimentais obtidos neste trabalho são inéditos na literatura.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos de produção do biodiesel, bem como uma descrição detalhada do aparato experimental e do procedimento adotado para obtenção dos dados de equilíbrio.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O dióxido de carbono utilizado neste trabalho foi adquirido junto a White Martins SA, apresentando grau de pureza mínimo de 99,5%, na fase líquida.

Na produção do biodiesel metílico de soja foram utilizados óleo de soja comercial refinado (Liza[®]), hidróxido de sódio P.A. (NaOH) (Vetec[®]), etanol e metanol P.A. (99,5%) (Vetec[®]). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

O sistema de interesse constituiu de biodiesel metílico produzido a partir do óleo de soja no Laboratório de Análises Químicas do programa de pós-graduação em Química da UFPR. O biodiesel metílico foi produzido por metanólise de óleo de soja, nas condições de razão molar óleo: álcool de 1:12 a 65°C com agitação de 500 rpm e 0,5 % (m/m) de NaOH para geração do alcóxido correspondente. A reação foi conduzida por 1h e após este período, o excesso de metanol foi removido por rota-evaporação. Os ésteres produzidos foram separados por decantação. O procedimento adotado neste trabalho para a produção e separação do biodiesel foi seguido conforme sugestão de Kucek (2004).

Os ésteres produzidos (biodiesel) foram analisados por cromatografia em camada delgada (CCD), sendo utilizado como eluente éter de petróleo:éter etílico 9:1 em cromatoplacas AL TLC de sílica gel 60 (Merck[®]), reveladas com I₂ sublimado. Para comparação foram utilizados padrões de ésteres metílicos de óleo de soja e óleo de soja refinado. Posteriormente, os ésteres produzidos foram purificados para a eliminação de eventuais resíduos de conversão parcial, umidade, resíduos de ácidos graxos livres, sabões e álcool.

Foi realizada a lavagem do biodiesel com água ultrapura quente (80°C) na proporção de 10% (v/v) por duas vezes, e adicionado 2% (m/m) de um adsorvente sólido comercial (Perlimax[®]) com agitação por 30 min a 65°C. Em seguida, o material foi filtrado para remoção do adsorvente sólido e o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro, seguindo as sugestões dadas por Saad (2005).

Amostras do biodiesel produzido foram armazenadas em recipientes de vidro coberto com alumínio e acondicionadas em local seco e escuro, para evitar qualquer tipo de alteração. Uma quantidade suficiente de biodiesel foi homogeneizada e armazenada para que todos os experimentos fossem conduzidos sempre com amostras de um mesmo lote.

Para as misturas ternárias, amostras de biodiesel/metanol e glicerol/metanol eram pesadas e homogeneizadas previamente. Com isso, eliminavam-se as variações molares de um experimento para outro. Logo, todo o sistema de estudo apresentava uma razão molar invariável. Essas misturas ternárias eram armazenadas acondicionadas em local adequado.

A Tabela 3.1 apresenta o peso molecular (PM) e a densidade (ρ) do CO₂, metanol, etanol e glicerol. A densidade do CO₂ foi obtida da literatura (Angus, 1976) na condição de 290 K e 100 bar.

Tabela 3.1 – Propriedades dos compostos utilizadas no cálculo da composição global da mistura.

Composto	Fórmula Molecular	PM [g mol ⁻¹]	ρ [g mL ⁻¹]
Dióxido de Carbono	CO ₂	44.01	0.87
Metanol	CH ₃ OH	32.04	0.79
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,81
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,1	1,26

3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético onde a unidade utilizada é similar àquelas propostas por Ferreira (2010), Corazza (2002), Dariva (2000) e Stuart (1999). A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com as respectivas funções:

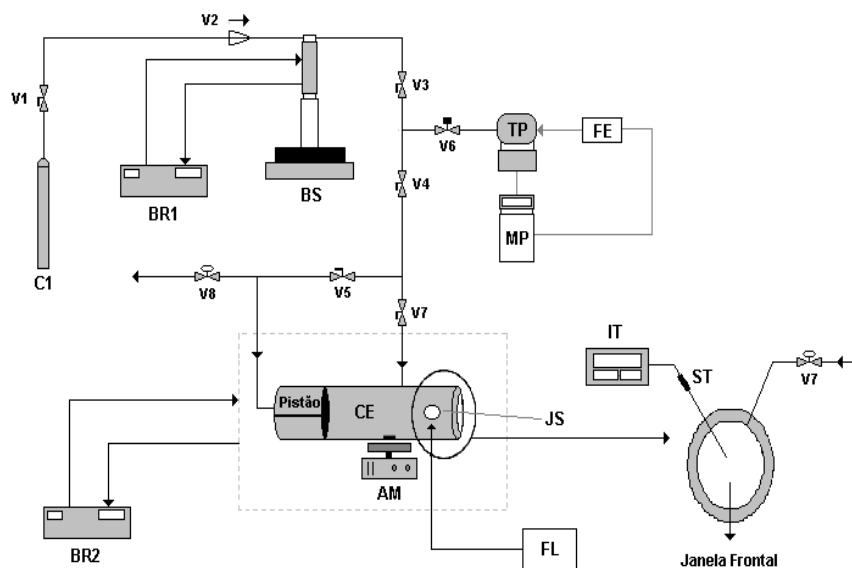


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental. (C1) cilindro de CO₂; (BR1) e (BR2) banhos de recirculação; (BS) bomba seringa; (CE) célula de equilíbrio; (JS) janelas de safira lateral e frontal; (IT) indicador de temperatura; (TP) transdutor de pressão; (MP) indicador de pressão; (FE) fonte de alimentação de energia; (AM) agitador magnético; (FL) fonte de luz; (V1), (V3), (V4) e (V5) válvulas de esfera; (V2) válvula de via única; (V6) válvula de alívio; (V7) válvula de alimentação; (V8) válvula de descarga; (linha pontilhada) cuba de aquecimento.

A seguir é feita uma descrição detalhada de cada componente do aparato experimental:

C1 - Cilindro de Solvente. Para armazenamento do solvente empregado nos experimentos (CO₂);

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 entrada 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 Alimentação do tipo agulha. Permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem 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 ± 0.3 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 (“peixinho”) acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento;

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

A Figura 3.2 apresenta uma fotografia da vista geral da unidade experimental utilizada para a aquisição dos dados de equilíbrio de fases em alta pressão.



Figura 3.2 - Vista geral da unidade para medição de equilíbrio de fases.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado neste trabalho para a medição dos dados de equilíbrio de fases fluidas (L ou V) consiste de forma resumida, das seguintes etapas:

- i) carregamento da célula de equilíbrio com quantidades conhecidas de soluto e solvente;
- ii) ajuste da temperatura no valor desejado;
- iii) pressurização do sistema até a obtenção de um sistema monofásico;
- iv) redução gradativa da pressão até o surgimento de uma nova fase.

A redução gradativa da pressão era realizada três vezes para uma mesma temperatura, de forma a se obter três leituras distintas do mesmo ponto (triplicatas). Para análise das pressões de transição em outras composições a célula era descarregada e limpa, para ser então carregada com uma nova composição global conhecida. Portanto, cada composição analisada corresponde a um experimento diferente.

A seguir é apresentada uma descrição detalhada do procedimento experimental adotado para as medidas de transição de fases fluidas:

O procedimento experimental iniciava-se com o carregamento da bomba com o solvente (CO₂) proveniente do cilindro de armazenamento (C1). A quantidade de solvente no interior da bomba deveria ser grande o suficiente para alimentar o interior da célula e ainda servir como fluido de pressurização. Para a carga da bomba, usualmente a válvula V1 do cilindro era aberta durante 1 hora. Nesse processo a temperatura da camisa que reveste o cilindro da bomba era mantida a 283,15K, através do ajuste da temperatura no banho de recirculação (BR1).

Depois de completado o procedimento de carga do cilindro da bomba, a temperatura do banho BR1 era ajustada a 290,15 K e a pressão da linha em 100 bar, para tal, ajustava-se essa pressão na bomba, abria-se a válvula V3 e mantinha-se as outras válvulas V4, V5 e V6 fechadas. Estas condições de pressão e temperatura eram usadas porque o volume de CO₂ a ser adicionado ao sistema era calculado a partir de sua densidade nestas condições de temperatura e pressão. A estabilização do sistema levava cerca de 30 minutos e se dava no momento em que o fluxo de escoamento indicado pela bomba era próximo a zero.

Enquanto a pressão e a temperatura na bomba estabilizavam, procedia-se a montagem do pistão e da célula de equilíbrio. Todas as conexões da célula eram envoltas em fita de teflon (tipo veda-rosca) para evitar o desgaste das peças pelo contato metal-metal. Após o pistão e as conexões de fechamento traseira e lateral serem colocados na célula, era adicionado a barra magnética, utilizada para agitar a mistura durante o experimento. A conexão de fechamento frontal era então colocada. Logo após, a célula era conectada à cuba de aquecimento.

Na sequência, o conjunto da cuba de aquecimento e da célula de equilíbrio era conectado à linha de processo. Iniciava-se pela conexão do termopar. A alimentação (biodiesel e/ou metanol ou glicerol/metanol) era realizada nesta etapa, através da injeção com uma seringa, pela abertura da conexão da linha de alimentação. A massa de solução injetada na célula era pesada em uma balança analítica. Após a alimentação, a linha de alimentação era conectada à célula. Por medida de segurança, a linha proveniente da válvula V4 (linha que pressuriza a célula) não era conectada antes que o processo de alimentação de co-solvente e solvente fosse terminado. Isso porque, com o interior da célula vazio, uma abertura equivocada de V4 poderia trazer o pistão para frente, danificando o termopar e/ou a janela frontal.

Após a conexão do termopar e da linha de alimentação de solvente, e com a linha já estabilizada, iniciava-se o procedimento de alimentação do CO₂. Para isso, anotava-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimentava-se o fluido por meio do manuseio vagaroso da válvula micrométrica V6 até atingir um volume final na bomba. Este volume era calculado para fornecer a composição global desejada. As quantidades de soluto e solvente eram calculadas de tal forma a se obter um volume de mistura no interior da célula de aproximadamente 9 mL. Na pesagem dos compostos foi utilizada uma balança de precisão da marca Radwag (modelo AS 220/C/2), com precisão de 0,0001g. Durante a alimentação do solvente as conexões entre a célula e a linha eram averiguadas para detecção de possíveis vazamentos. Na sequência, a linha de pressurização da célula era conectada. Na cuba conectavam-se as mangueiras que permitiam a circulação do fluido de aquecimento (água) vinda do banho de recirculação BR2. A temperatura do banho era então ajustada para o valor desejado.

Antes de abrir a válvula V4; válvula que pressuriza o fundo do pistão, toda a linha era despressurizada até aproximadamente 70 bar, para evitar a alta diferença de pressão entre o interior da célula e da linha de processo. Após a redução da pressão, a válvula V4 era aberta vagarosamente para permitir o livre deslocamento do pistão no interior da célula.

Iniciava-se então o procedimento para deixar o sistema monofásico (ponto A na Figura 3.3). Com a temperatura do sistema já estabilizada no valor desejado e o agitador magnético ligado, a célula era pressurizada gradativamente (intervalo de 10 bar) até a visualização de uma única fase. Nesse momento era iniciada a medição do equilíbrio de fases através da redução da pressão da bomba, até que o surgimento de uma segunda fase fosse visualmente detectado (turbamento ou bolhas) (ponto B na Figura 3.3). A redução de pressão era feita por programação em duas etapas; primeiro utilizava-se uma taxa de despressurização de 10 bar/min e quando a pressão chegava a 5 bar da pressão de transição a taxa de decaimento era reduzida para 3 bar/min.

No momento em que ocorria o surgimento de uma nova fase anotava-se a pressão e a temperatura observadas. Essa condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, juntamente com a composição global, constituem um ponto no diagrama de fases. Na seqüência, a temperatura era levada a outro valor e todo o processo de medição era repetido.

Após o término das medições, algumas medidas de segurança eram tomadas durante a desconexão da célula. Primeiramente a bomba era totalmente despressurizada até atingir a pressão de vapor do CO₂. A válvula V3 era então fechada, para isolar o sistema da bomba. A válvula V5 era aberta para aliviar a pressão existente na linha. Desta forma, o fundo do pistão ficava em pressão atmosférica. A linha traseira era desconectada primeiramente, depois se desconectava a linha de alimentação do solvente, vagarosamente, pois, o interior da célula ainda encontrava-se numa pressão maior que a ambiente. O termopar era então desconectado, a célula era retirada da cuba, desmontada e lavada.

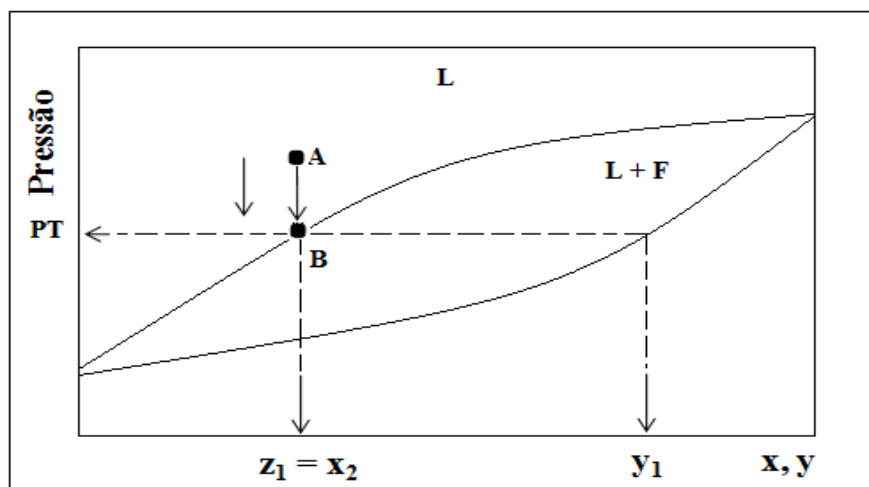


Figura 3.3 – Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_2 = composição do componente 1 na fase líquida.

A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise. Isso, além de preservar o estado de equilíbrio, faz com que o procedimento experimental seja mais simples. Outra vantagem é que quantidades mínimas de solvente e de soluto podem ser utilizadas em cada experimento. A introdução de uma cuba de aquecimento, acoplada a um banho de circulação, permite um controle mais eficiente da temperatura e um melhor isolamento térmico da célula de equilíbrio. O uso de válvulas de via única e de válvulas de alívios confere à unidade experimental montada uma segurança adequada, mesmo operando em condições de altas temperaturas e de altas pressões.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES DO BIODIESEL PRODUZIDO

O biodiesel produzido foi analisado quantitativamente através de cromatografia gasosa, realizada no Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO/Curitba-PR) 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. Os dados obtidos nas análises são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição do biodiesel metílico produzido neste trabalho.

Análise	Valor	ANP 07	Unidade	Método
Teor de éster	96,60	Mín 96,50	% massa	ABNT NBR 15342 / EN 14103
Índice de acidez	0,45	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	0,153	Máx 0,25	% massa	ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Monoacilglicerol	0,402	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Diacilglicerol	0,308	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Triacilglicerol	0,018	Anotar	% massa	ABNT NBR 15342, ABNT NBR 15344 / ASTM D 6584 / EN 14105
Metanol	0,50	Máx 0,20	% massa	ABNT NBR 15343 / EN 14110
Massa espec. 20 °C	0,877	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	1198	500	mg/Kg	ASTM D 6304 / EN ISO 12937
Teor de Sabões	66,30	Não consta	% oleato de sódio	AOCS Official Method Cc 17-95
Peso Molecular	292,2	-	g/mol	National Biodiesel Board

Alem do biodiesel metílico de soja, foi produzido biodiesel etílico de soja. Esse mesmo foi obtido empregando-se a mesma metodologia utilizada para a produção do biodiesel metílico. A caracterização química do biodiesel etílico de soja é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição do biodiesel etílico neste trabalho.

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	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	AOCS Official Method Cc 17-95
Peso Molecular	306,3	-	g/mol	-

Conforme observado nas Tabelas 4.1 e 4.2 o biodiesel produzido se apresentou, na maior parte dos critérios, dentro dos padrões de qualidade estimados pela ANP. Com isso, verifica-se que o biodiesel produzido não compromete os a qualidade dos dados de equilíbrio de fases.

4.2 MEDIDAS DE EQUILÍBRIO

Neste trabalho foi medido o comportamento de fases de misturas binárias e ternárias entre biodiesel (metílico e etílico), metanol e glicerol, tendo como solvente o CO₂. No total foram obtidos 1575 pontos experimentais, sendo que o cômputo das médias das replicatas resulta em 525 diferentes dados experimentais.

Neste capítulo são apresentados somente os valores médios dos dados de equilíbrio obtidos.

Seguindo o procedimento experimental descrito no Capítulo 3, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de fases para os seguintes sistemas binários e ternários: CO₂+metanol, CO₂+biodiesel, CO₂+biodiesel+metanol, CO₂+glicerol+metanol a 303,15K, 313,15K, 323,15K, 333,15K e 343,15K (Tabela 4.1).

Tabela 4.3 – Sistemas e intervalos de pressão e temperatura investigados neste trabalho.

Sistemas	Pressão (bar)	Temperatura (K)	Fração molar CO ₂
CO ₂ + metanol	32,4 - 124	303,15 – 343,15	0,23 – 0,86
CO ₂ + biodiesel metílico	30 - 205	303,15 – 343,15	0,1 – 0,95
CO ₂ + biodiesel etílico	65,2 -210	303,15 – 343,15	0,82 – 0,99
CO ₂ +biodiesel m.+ metanol (RM=1:3)	48,1 – 167,5	303,15 – 343,15	0,48 – 0,97
Biodiesel m. + metanol (RM=1:8)	42,5 – 159,7	303,15 – 343,15	0,37 – 0,96
CO ₂ + glicerol + metanol (RM=1:3)	66,3 – 83,7	303,15 – 343,15	0,31 – 0,90
CO ₂ + glicerol + metanol (RM=1:12)	45,7 – 221,1	303,15 – 343,15	0,26 – 0,994
CO ₂ + glicerol + metanol (RM=1:20)	45,3 – 205,8	303,15 – 343,15	0,25 – 0,995
CO ₂ + glicerol + metanol (RM=1:30)	51,84 – 189,5	303,15 – 343,15	0,33 – 0,97

RM: razão molar biodiesel/álcool e glicerol/álcool.

Os resultados experimentais para estes sistemas, apresentados na Tabela 4.3, são apresentados nas seções subseqüentes, mostrando os resultados de pressão e o tipo de transição de fases verificado em cada ponto de temperatura e composições molares constantes.

Os dados foram medidos como transições de fases de líquido para líquido-vapor (L para LV); de líquido para líquido-líquido (L para LL) e de líquido-líquido para líquido-líquido-vapor (LL para LLV).

4.2.1 SISTEMA BINÁRIO CO₂ + METANOL

4.2.1.1 Validação experimental

Para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental, testes preliminares foram realizados. Esses testes constituíram na reprodução de curvas de equilíbrio de fases de uma mistura binária formada por CO₂ e metanol.

As medidas experimentais deste sistema foram realizadas em frações molares de CO₂ de 0,2383 a 0,8666 e em temperaturas de 303,15K a 343, Para este sistema, somente equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi observado. Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados experimentais obtidos para este sistema.

Tabela 4.4 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+metanol(2).

x_1	P [bar]	σ [bar]	Transição	x_1	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>							
0,2383	32,4	0,4	ELV-PB	0,7183	62,1	0,1	ELV-PB
0,4215	50,9	0,1	ELV-PB	0,8666	64,1	0,1	ELV-PB
0,5206	55,8	0,3	ELV-PB				
<i>T = 313,15 K</i>							
0,2383	42,0	0,1	ELV-PB	0,72	77,6	0,4	ELV-PB
0,4215	62,3	0,4	ELV-PB	0,87	78,2	0,5	ELV-PB
0,5206	70,8	0,1	ELV-PB				
<i>T = 323,15 K</i>							
0,2383	50,6	0,4	ELV-PB	0,7183	92,2	0,3	ELV-PB
0,4215	74,9	0,3	ELV-PB	0,8666	92,4	0,1	ELV-PB
0,5206	84,4	0,1	ELV-PB				

Tabela 4.4 – (continuação)

$T = 333,15\text{ K}$							
0,2383	57,0	0,2	ELV-PB	0,7183	110,8	0,2	ELV-PB
0,4215	86,1	0,1	ELV-PB	0,8666	107,8	0,1	ELV-PO
0,5206	98,4	0,3	ELV-PB				
$T = 343,15\text{ K}$							
0,2383	64,40	0,3	ELV-PB	0,7183	124,0	0,1	ELV-PB
0,4215	100,00	0,1	ELV-PB	0,8666	121,6	0,7	ELV-PO
0,5206	111,60	0,3	ELV-PB				

Nas Figuras 4.1(A) e 4.1(B) são apresentadas as comparações entre os pontos de bolha obtidos neste trabalho e alguns reportados na literatura (REIGHARD *et al.*, 1996; CHIEHMING *et al.*, 1998; JOUNG *et al.*, 2001; KAZUNARI *et al.*, 1976; SECUIANU *et al.*, 2009).

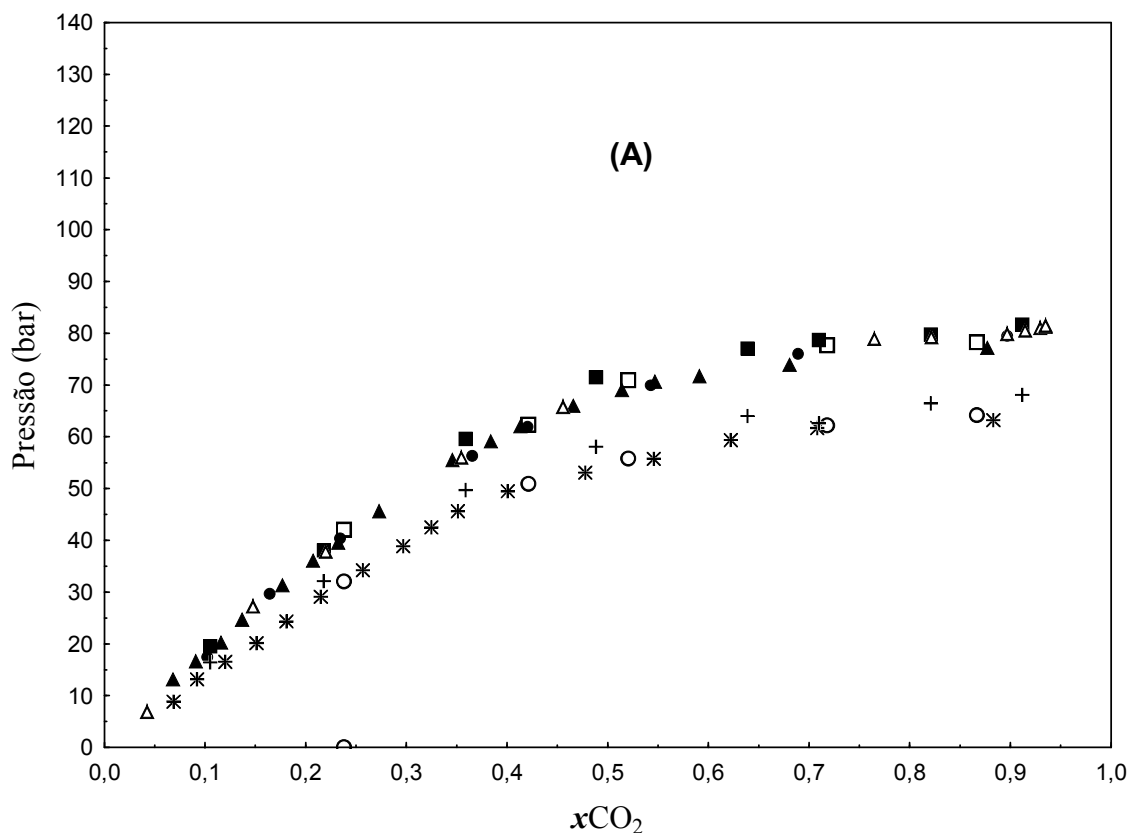


Figura 4.1(A) – Diagrama pressão-composição do sistema CO₂(1)+metanol(2) para T = 303,15 K (○ Este trabalho; + Reighard *et al.* [1996]; * Chiehming *et al.* [1997]) e 313,15 K (□ Este trabalho; ■ Reighard *et al.* [1996]; ▲ Chiehming *et al.* [1997]; △ Joung *et al.* [2001]; ● Kazunari *et al.* [1976]).

A partir das Figuras 4.1(A) e 4.1(B), observa-se que os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com aqueles apresentados na literatura. Desta forma verifica-se que o aparato e o procedimento experimental estão adequados para a medida de dados de equilíbrio de fases em sistemas a altas pressões. Entretanto, observam-se pequenas variações de resultados entre os trabalhos reportados na literatura. Estas variações são relativamente comuns quando se trata de medidas experimentais em altas pressões (STUART *et al.*, 2000).

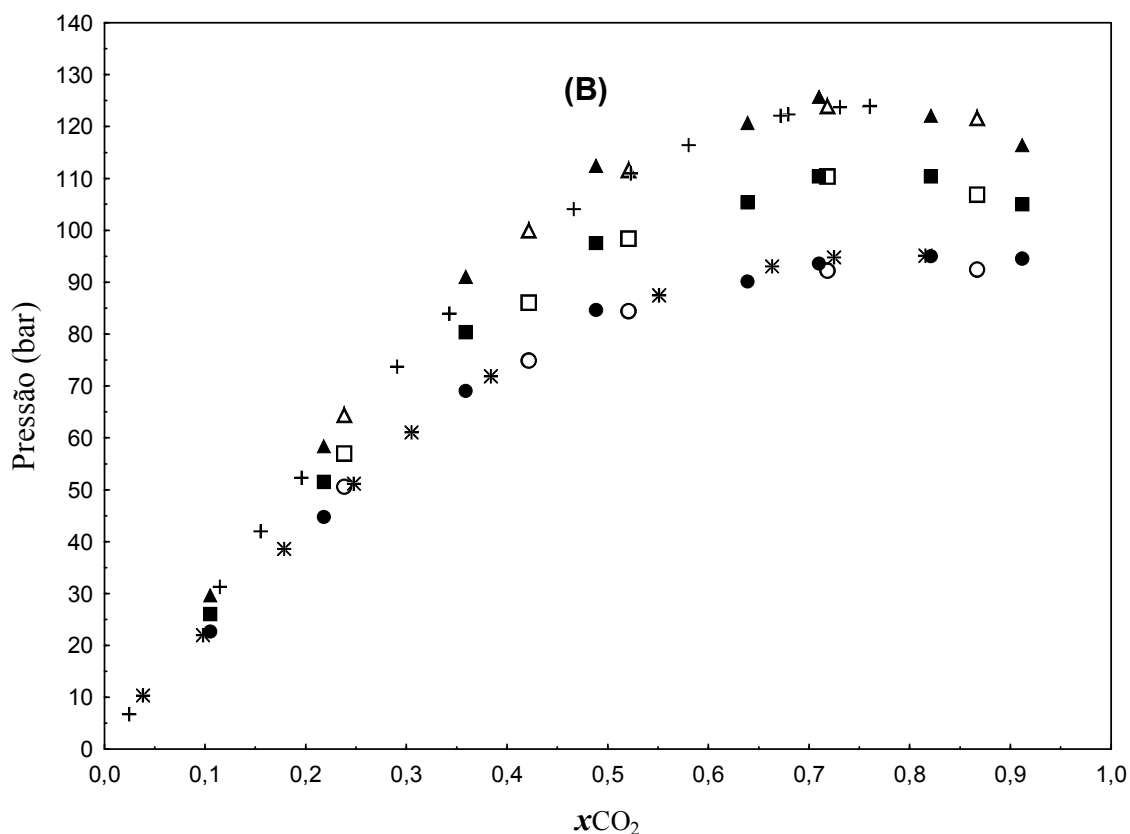


Figura 4.1(B) - Diagrama pressão-composição do sistema $CO_2(1)+metanol(2)$ para $T = 323.15\text{ K}$ (○ Este trabalho; * Secuianu *et al.* [2009]; ● Reighard *et al.* [1996]), 333.15 K (□ Este trabalho; ■ Reighard *et al.* [1996]) e 343.15 K (△ Este trabalho, ▲ Reighard *et al.* [1996], + Joung *et al.* [2001]).

4.2.2 SISTEMA BINÁRIO $CO_2 + BIODIESEL$

As medidas experimentais para o sistema $CO_2(1)+biodiesel(2)$ foram realizadas em frações molares de CO_2 entre 0,4200 a 0,9931 numa faixa de temperaturas entre 303,15K até 343,15K.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores das medidas experimentais para as transições de fases do tipo LL, LV e LLV. A pressão medida e o desvio padrão relativo a estas medidas são apresentados para cada temperatura e composições globais avaliadas.

Tabela 4.5 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+biodiesel(2).

x_1	P [bar]	σ [bar]	Transição	x_1	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>							
0,4200	18,5	0,5	ELV-PB	0,9390	93,3	0,3	ELL
0,6244	41,4	0,2	ELV-PB	0,9390	68,2	0,2	ELLV
0,7470	59,0	0,1	ELV-PB	0,9641	93,5	0,2	ELL
0,8168	65,8	0,2	ELV-PB	0,9641	68,7	0,5	ELLV
0,8691	69,7	0,4	ELV-PB	0,9836	89,8	0,4	ELL
0,9087	83,6	0,2	ELL	0,9836	67,9	0,1	ELLV
0,9087	68,3	0,2	ELLV	0,9931	79,5	0,2	ELL
<i>T = 313,15 K</i>							
0,4200	25,1	0,8	ELV-PB	0,9087	114,2	0,1	ELV-PB
0,6244	49,9	0,4	ELV-PB	0,9390	127,7	0,1	ELV-PB
0,7470	70,5	0,1	ELV-PB	0,9690	127,8	0,1	ELV-PO
0,8168	81,3	0,3	ELV-PB	0,9836	120,7	0,2	ELV-PO
0,8691	97,4	0,4	ELV-PB	0,9931	108,3	0,3	ELV-PO
<i>T = 323,15 K</i>							
0,4200	30,8	0,5	ELV-PB	0,9087	140,1	0,2	ELV-PB
0,6244	57,2	0,2	ELV-PB	0,9390	153,7	0,1	ELV-PB
0,7470	80,3	0,4	ELV-PB	0,9690	155,7	0,2	ELV-PO
0,8168	98,9	0,2	ELV-PB	0,9836	148,5	0,4	ELV-PO
0,8691	123,7	0,3	ELV-PB	0,9931	136,3	0,3	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>							
0,4200	36,5	0,3	ELV-PB	0,9087	166,9	0,4	ELV-PB
0,6244	66,0	0,4	ELV-PB	0,9390	179,6	0,2	ELV-PB
0,7470	93,0	0,5	ELV-PB	0,9690	184,3	0,3	ELV-PO
0,8168	117,6	0,2	ELV-PB	0,9836	174,0	0,4	ELV-PO
0,8691	149,7	0,2	ELV-PB	0,9931	162,1	0,5	ELV-PO
<i>T = 343,15 K</i>							
0,4200	41,0	0,7	ELV-PB	0,9087	191,5	0,4	VLE
0,6244	74,3	0,1	ELV-PB	0,9390	204,5	0,2	VLE
0,7470	107,2	0,3	ELV-PB	0,9690	204,7	0,5	ELV-PO
0,8168	136,9	0,2	ELV-PB	0,9836	197,5	0,1	ELV-PO
0,8691	172,9	0,2	ELV-PB	0,9931	185,7	0,6	ELV-PO

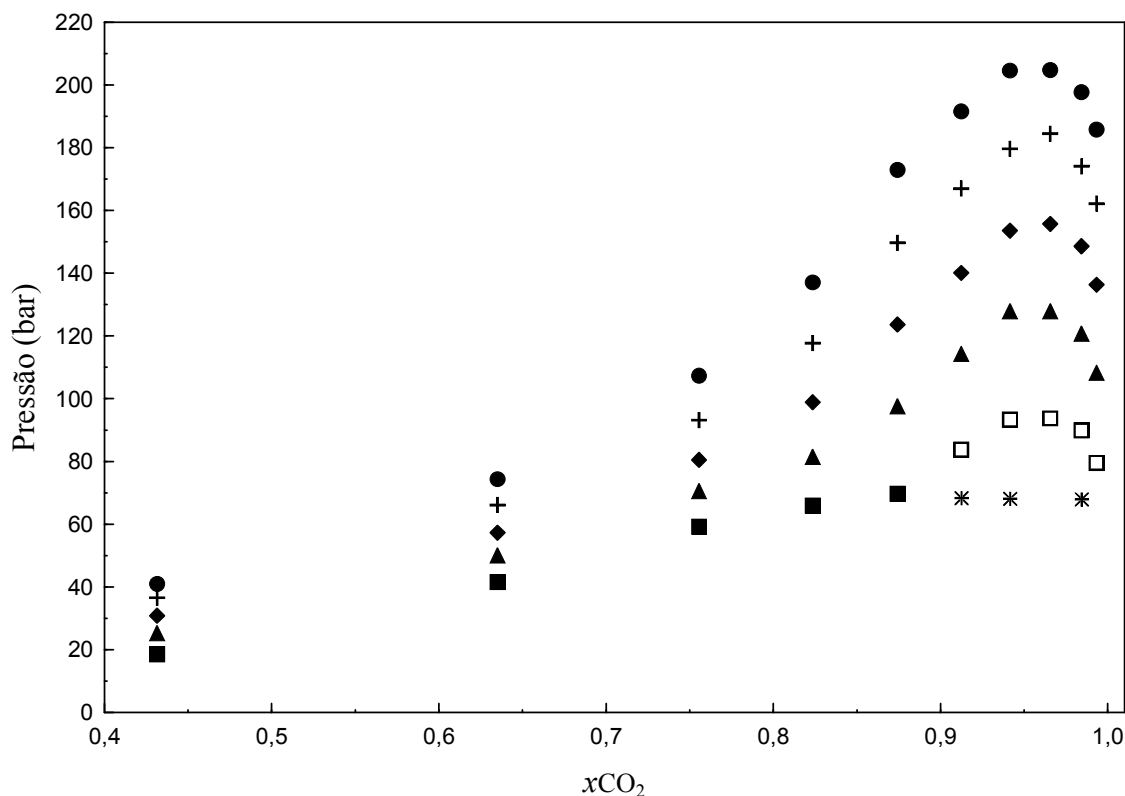


Figura 4.2 - Diagrama pressão-composição do sistema $\{\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel}(2)\}$ para $T = 303,15 \text{ K}$ (■, ELV; □, ELL; *, ELLV); $313,15 \text{ K}$ (▲, ELV); $323,15 \text{ K}$ (◆, ELV); $333,15 \text{ K}$ (+, ELV) e $343,15 \text{ K}$ (●, ELV).

A Figura 4.2 apresenta uma projeção no plano P-x das medidas experimentais obtidas para o sistema $\text{CO}_2(1)+\text{biodiesel}(2)$ (Tabela 4.5). Para cada isoterma, a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região de uma única fase fluida, enquanto que abaixo da curva tem-se uma região em que duas fases fluidas coexistem. A isoterma de $303,15 \text{ K}$ possui um comportamento diferente das demais, pois apresenta uma região de imiscibilidade líquido-líquido que se estende entre as frações molares de CO_2 de $0,8196$ a $0,9887$. Desta forma, para essa isoterma ($303,15 \text{ K}$) existe a ocorrência de três tipos de equilíbrio: líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). O equilíbrio trifásico LLV ocorre para uma pressão de aproximadamente 68 bar . A região abaixo da linha LLV e da curva LV é constituída por duas fases, uma líquida e outra vapor. A região que se estende entre a linha de LLV e a curva LL é a região de imiscibilidade líquido-líquido, na qual existem duas fases líquidas distintas. Acima das curvas LV e LL há a ocorrência de uma única fase, líquida ou vapor, dependendo da região.

Devido a inexistência de trabalhos na literatura referentes a dados termodinâmicos em fluidos supercríticos do biodiesel, é normal que dados relativos a equilíbrios de fases a altas pressões de ésteres metílicos isolados sejam utilizados como bases para cálculos termodinâmicos. No entanto, é possível verificar na Figura 4.3 que as curvas de equilíbrio de fases do biodiesel apresentam pontos de equilíbrio distintos dos pontos de equilíbrio dos ésteres metílicos.

Foram comparados alguns ésteres metílicos que compõem o biodiesel (oleato de metila [C18:1] e linoleato de metila [C18:2]) com o biodiesel metílico estudado nesse trabalho nas temperaturas de 313,15 e 333,15K. As pressões de transição de fases desses ésteres apresentaram pressões de saturação abaixo dos dados obtidos neste trabalho, para o biodiesel. É evidenciado que os dados de equilíbrios de fases a altas pressões de ésteres metílicos isolados não podem representar o comportamento de fases do biodiesel, visto que o biodiesel é formado por um complexo de ésteres metílicos. Generalizar esses dados de ésteres para o biodiesel pode acarretar erros na análise termodinâmica deste sistema.

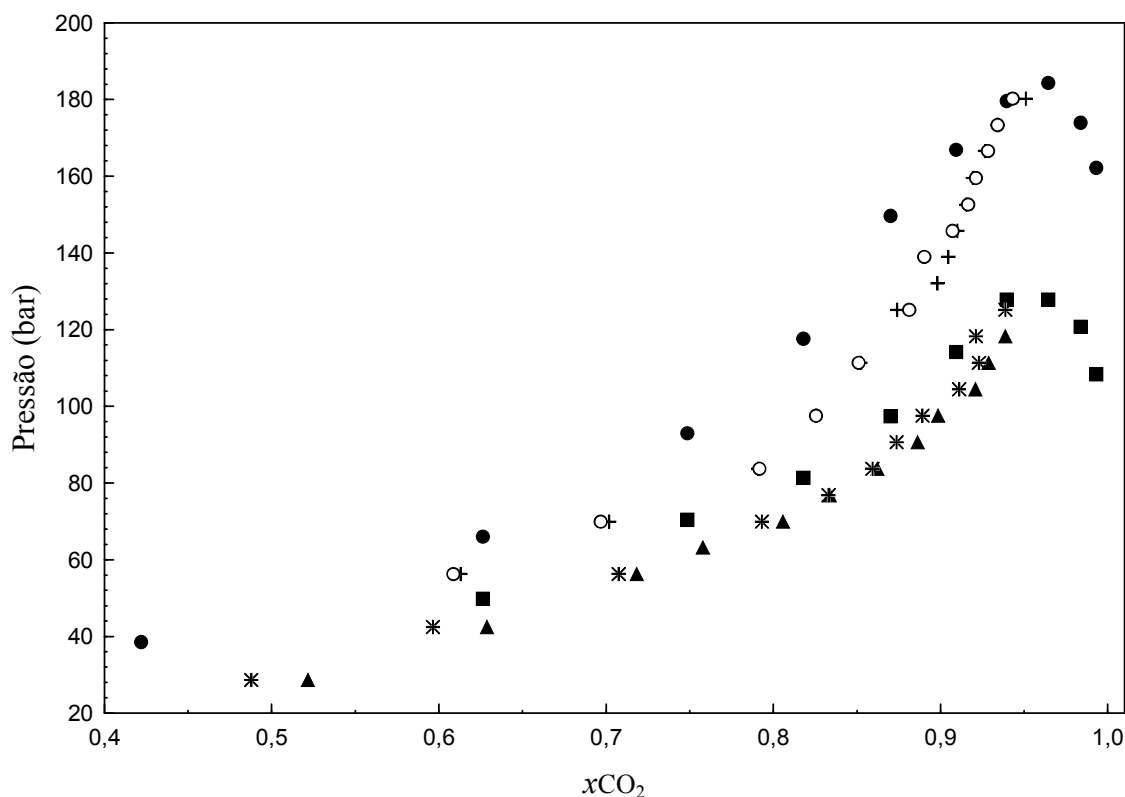


Figura 4.3 – Diagrama comparativo de pressão-composição do sistema $\text{CO}_2(1)$ +biodiesel metílico(2) para $T = 313,15 \text{ K}$ (■ Este trabalho; Chang *et al.* [2005] ▲ (C18:2), * (C18:1)) e $323,15 \text{ K}$ (● Este trabalho; Chang *et al.* [2005] + (C18:2), ○ (C18:1)).

4.2.3 SISTEMA TERNÁRIO CO₂ + BIODIESEL + METANOL

Para averiguar a influencia do metanol no equilíbrio de fases do CO₂ + biodiesel, foram realizados experimentos (Tabelas 4.6 e 4.7) com razões molares RM (1:3) (1 mol de biodiesel para 3 mols metanol) e RM (1:8) (1 mol de biodiesel para 8 mols metanol).

O sistema CO₂(1)+Biodiesel(2)+metanol(3) na razão molar RM (1:3) foi estudado em temperaturas entre 303,15 à 343,15K, para frações molares de CO₂, de 0,4864 a 0,9767.

Tabela 4.6 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+biodiesel(2)+metanol(3) RM(1:3).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,4864	0,1285	48,1	0,2	ELV-PB	0,8379	0,0406	65,1	0,2	ELV-PB
0,5963	0,1010	54,9	0,3	ELV-PB	0,8988	0,0253	68,5	0,2	ELV-PB
0,7002	0,0750	58,0	0,5	ELV-PB	0,9521	0,0120	69,5	0,3	ELV-PB
0,7821	0,0545	62,2	0,3	ELV-PB	0,9767	0,0058	65,5	0,2	ELV-PB
<i>T = 313,15 K</i>									
0,4864	0,1285	56,20	0,2	ELV-PB	0,8379	0,0406	83,97	0,5	ELV-PB
0,5963	0,1010	66,27	0,3	ELV-PB	0,8988	0,0253	90,9	0,16	ELV-PB
0,7002	0,0750	72,50	0,6	ELV-PB	0,9521	0,0120	94,5	0,30	ELV-PB
0,7821	0,0545	78,45	0,7	ELV-PB	0,9767	0,0058	92,1	0,35	ELV-PO
<i>T = 323,15 K</i>									
0,4864	0,1285	65,1	0,2	ELV-PB	0,8379	0,0406	109,4	0,2	ELV-PB
0,5963	0,1010	77,9	0,3	ELV-PB	0,8988	0,0253	117,2	0,2	ELV-PB
0,7002	0,0750	89,3	0,4	ELV-PB	0,9521	0,0120	122,1	0,4	ELV-PB
0,7821	0,0545	102,3	0,5	ELV-PB	0,9767	0,0058	119,6	0,4	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>									
0,4864	0,1285	74,6	0,2	ELV-PB	0,8379	0,0406	133,6	0,3	ELV-PB
0,5963	0,1010	91,2	0,4	ELV-PB	0,8988	0,0253	141,9	0,2	ELV-PB
0,7002	0,0750	108,2	0,7	ELV-PB	0,9521	0,0120	144,6	0,3	ELV-PB
0,7821	0,0545	122,2	0,6	ELV-PB	0,9767	0,0058	144,5	0,4	ELV-PO
<i>T = 343,15 K</i>									
0,4864	0,1285	84,3	0,3	ELV-PB	0,8379	0,0406	154,7	0,3	ELV-PB
0,5963	0,1010	104,6	0,3	ELV-PB	0,8988	0,0253	163,8	0,4	ELV-PB
0,7002	0,0750	124,6	0,7	ELV-PB	0,9521	0,0120	167,5	0,3	ELV-PB
0,7821	0,0545	142,5	0,2	ELV-PB	0,9767	0,0058	162,6	0,5	ELV-PO

Para esses sistemas, não foram verificados transições do tipo líquido-líquido (LL) e/ou líquido-líquido-vapor (LLV).

Na Figura 4.4 é apresentada a projeção dos pontos experimentais num gráfico P-x. O comportamento de fases verificado é bastante similar ao do sistema binário CO₂+biodiesel, apresentado anteriormente. Verifica-se em todas as isotermas que o sistema se apresenta bifásico, com a presença de duas fases fluidas nas regiões abaixo das curvas de transição LV e monofásico nas regiões logo acima dessas curvas.

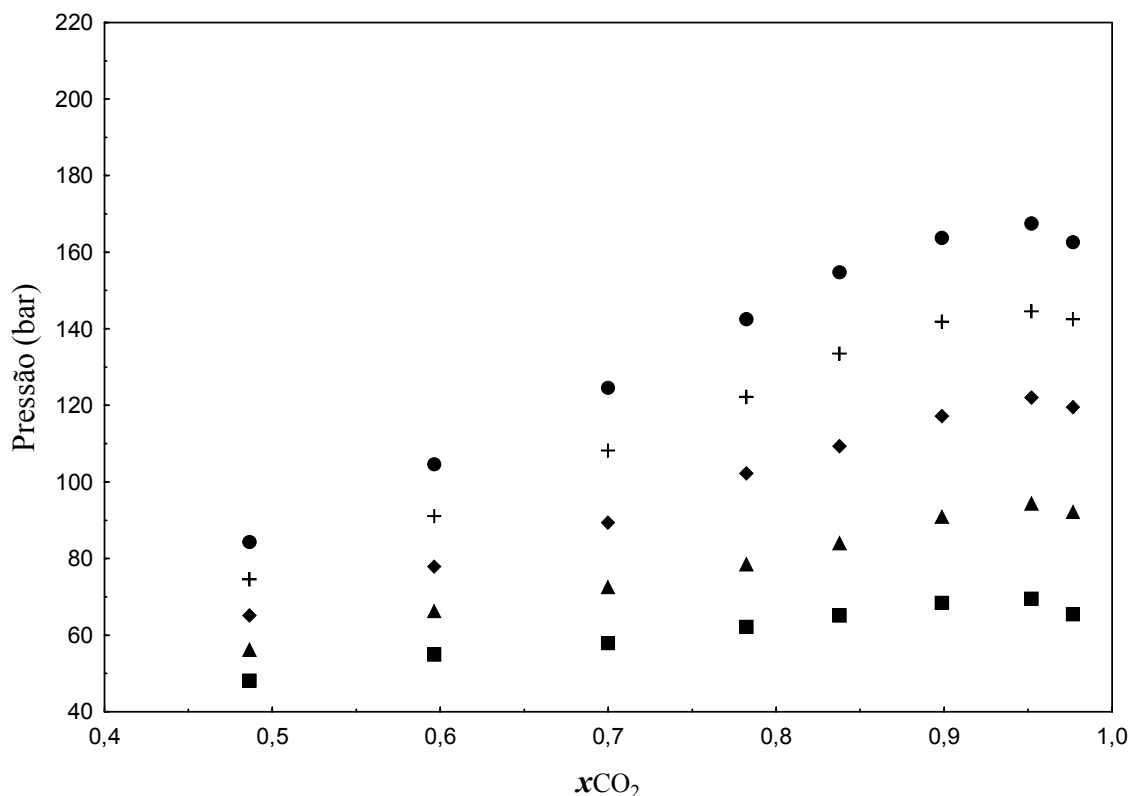


Figura 4.4 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO₂(1)+biodiesel metílico(2)+metanol(3) RM (1:3) para T = 303,15 K (■, ELV); 313,15 K (▲, ELV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) e 343,15 K (●, ELV).

Com relação ao ponto crítico, podemos afirmar que para todas as isotermas o mesmo está localizado entre $x_1=0,8988$ e $x_2=0,9767$ (transição de ponto de bolha (PB) para ponto de orvalho (PO), conforme apresentado na Tabela 4.6). Para o sistema ternário CO₂(1)+biodiesel(2)+metanol(3) na razão molar RM (1:8) foram realizadas medidas

experimentais entre 303,15 e 343,15K, para uma faixa de fração molar de CO₂ de 0,3732 a 0,9630, conforme apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.7 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+biodiesel(2)+metanol(3) – RM (1:8).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,3732	0,0684	42,5	0,2	ELV-PB	0,8554	0,0158	66,0	0,5	ELV-PB
0,4800	0,0569	52,1	0,3	ELV-PB	0,9262	0,0080	66,9	0,4	ELV-PB
0,6729	0,0357	61,2	0,1	ELV-PB	0,9630	0,0040	62,0	0,3	ELV-PB
0,7636	0,0258	64,1	0,6	ELV-PB					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,3732	0,0684	50,1	0,3	ELV-PB	0,8554	0,0158	80,9	0,2	ELV-PB
0,4008	0,0569	62,6	0,2	ELV-PB	0,9262	0,0080	83,3	0,3	ELV-PB
0,6729	0,0357	74,6	0,2	ELV-PB	0,9630	0,0040	81,0	0,4	ELV-PB
0,7636	0,0258	77,9	0,5	ELV-PB					
<i>T = 323,15 K</i>									
0,3732	0,0684	57,6	0,3	ELV-PB	0,8554	0,0158	101,9	0,3	ELV-PB
0,4800	0,0569	72,8	0,4	ELV-PB	0,9262	0,0080	108,7	0,4	ELV-PB
0,6729	0,0357	88,8	0,4	ELV-PB	0,9630	0,0040	106,2	0,4	ELV-PB
0,7636	0,0258	97,0	0,5	ELV-BP					
<i>T = 333,15 K</i>									
0,3732	0,0684	64,9	0,2	ELV-PB	0,8554	0,0158	124,1	0,2	ELV-PB
0,4800	0,0569	83,6	0,2	ELV-PB	0,9262	0,0080	131,6	0,4	ELV-PB
0,6729	0,0357	105,4	0,3	ELV-PB	0,9630	0,0040	129,2	0,3	ELV-PO
0,7636	0,0258	116,9	0,4	ELV-PB					
<i>T = 343,15 K</i>									
0,3732	0,0684	73,6	0,4	VLEBP	0,8554	0,0158	144,3	0,2	ELV-PB
0,4800	0,0569	95,1	0,5	ELV-PB	0,9262	0,0080	150,7	0,3	ELV-PB
0,6729	0,0357	122,8	0,3	ELV-PB	0,9630	0,0040	147,8	0,3	ELV-PO
0,7636	0,0258	136,4	0,4	ELV-PB					

A Figura 4.5 apresenta a projeção no plano P-x dos dados experimentais obtidos para o sistema CO₂(1)+biodiesel(2)+metanol(3). Para todas as isotermas estudadas, a região abaixo da curva dos pontos experimentais representa a região em que o sistema se apresenta como um sistema bifásico no qual coexistem uma fase líquida e uma vapor. Nas regiões acima das curvas o sistema é formado por uma única fase líquida.

A partir da Figura 4.5 pode ser observado que as pressões de transição são ainda menores que o sistema ternário RM (1:3), ou seja, o aumento na concentração de metanol

diminui a pressão de transição de fases, aumentando a região de sistema monofásico e diminuindo a região de sistema bifásico.

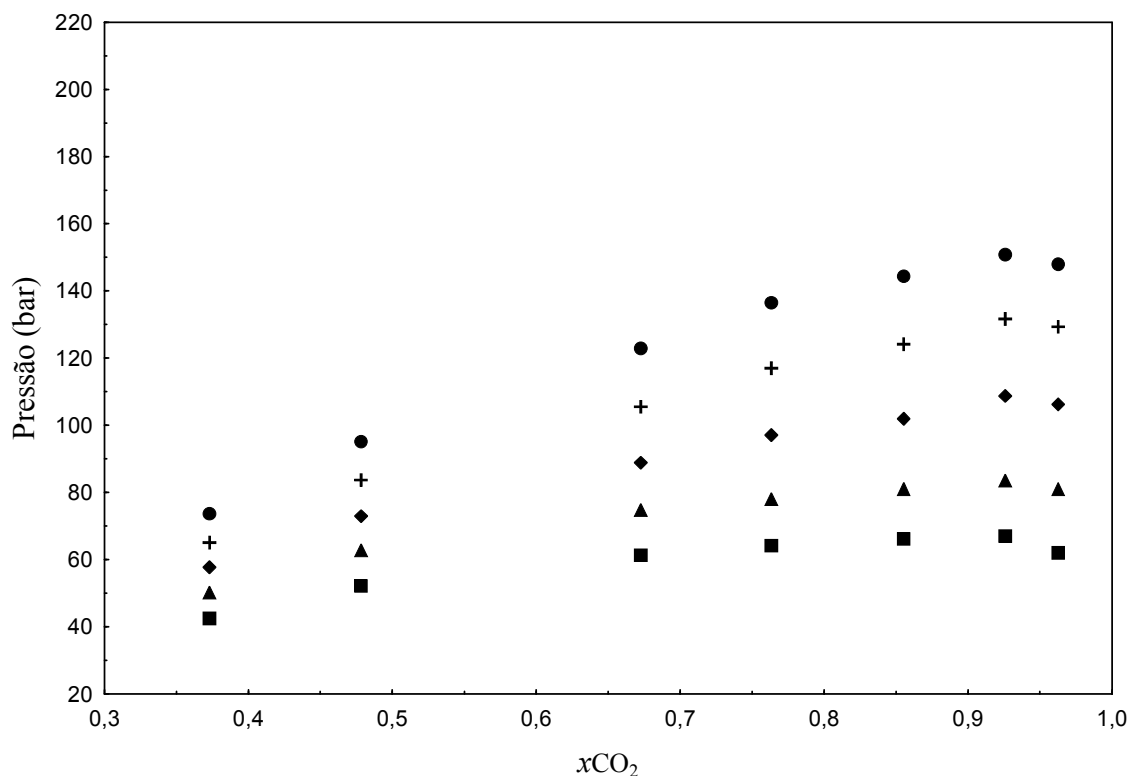


Figura 4.5 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO₂(1)+biodiesel metílico(2)+metanol(3) RM (1:8) para T = 303,15 K (■, ELV); 313,15 K (▲, ELV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) e 343,15 K (●, ELV).

Para a isoterma de 303,15K, a presença de metanol no meio fez com que a região de equilíbrio líquido-líquido, existente no sistema binário CO₂+biodiesel, deixasse de existir. Observa-se ainda que o aumento na razão RM leva a uma diminuição nas pressões de transições do sistema CO₂(1)+biodiesel(2).

Para ilustrar o comportamento desses sistemas, foram reunidas isotermas de 303,15K e 343,15K, respectivamente, dos sistemas CO₂+metanol, CO₂(1)+biodiesel(2), CO₂(1)+biodiesel(2)+metanol(3) para a razão molar biodiesel:metanol (1:3) [Figura 4.6(A)] e CO₂+biodiesel+metanol para razão molar (1:8) [Figura 4.6(B)]. Essas figuras são de extrema importância para uma visualização do que pode estar acontecendo ao sistema CO₂+biodiesel+metanol. Toda a discussão acerca do comportamento de fases desse sistema pode ser ilustrada nas Figuras 4.6(A) e 4.6(B).

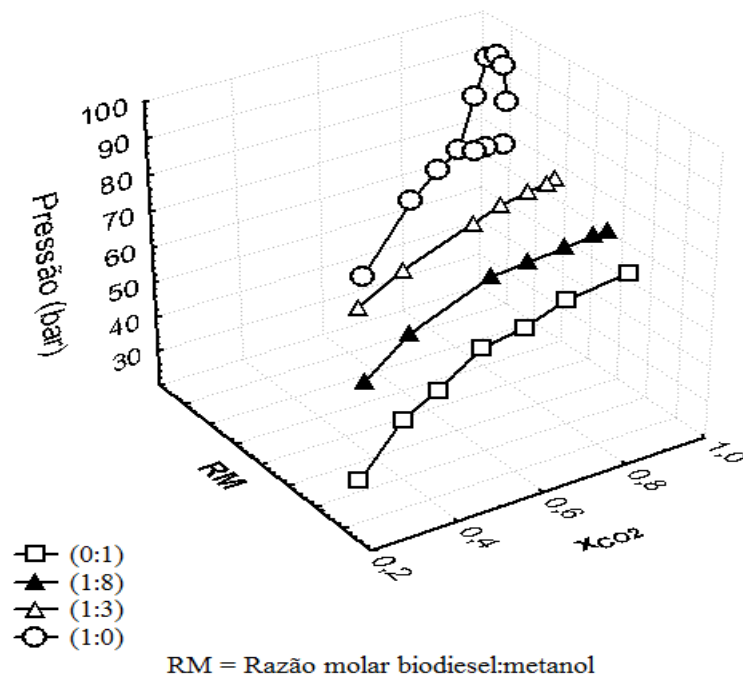


Figura 4.6(A) - Diagrama 3D das isothermas de 303,15K obtidas para os sistemas CO₂+metanol (RM 0:1), CO₂+biodiesel (RM 1:0), CO₂+biodiesel+metanol+(RM 1:3) e CO₂+biodiesel+metanol (RM 1:8).

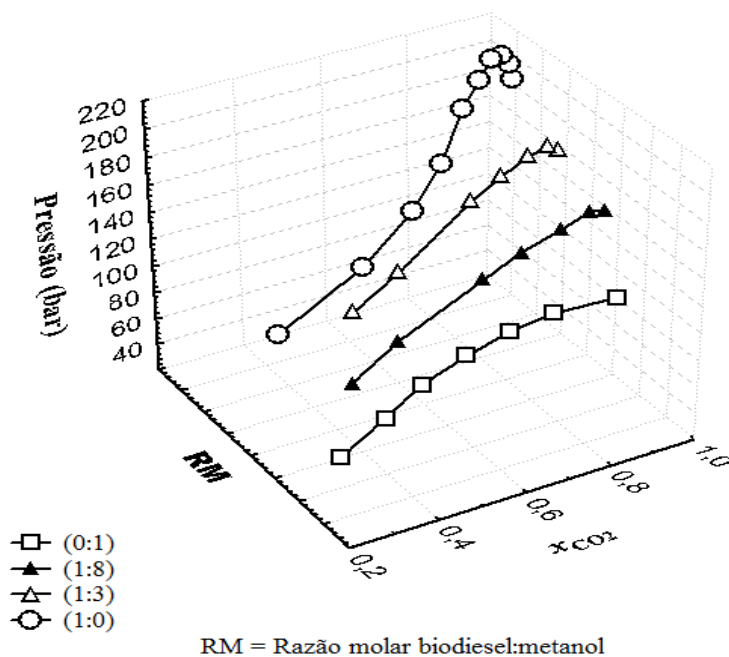


Figura 4.6(B) - Diagrama 3D das isothermas de 343,15K obtidas para os sistemas CO₂ +metanol (RM 0:1), CO₂+biodiesel, CO₂+biodiesel+metanol (RM 1:3) e CO₂+biodiesel+metanol (RM 1:8).

4.2.4 SISTEMA TERNÁRIO CO₂+GLICEROL+METANOL

Com o propósito de investigar a influência do metanol sobre o comportamento de fases dos produtos da reação de transesterificação, foram levantados dados experimentais do sistema CO₂+glicerol+metanol em quatro diferentes razões molares de glicerol:metanol RM (1:3), (1:12), (1:20), (1:30), em temperatura de 303,15K à 343,15K. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 e nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados de equilíbrio de fases LLV do sistema de CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) na razão molar glicerol:metanol RM (1:3).

Tabela 4.8 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) – RM (1:3).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,3162	0,1711	66,33	0,15	ELLV	0,7132	0,0717	68,46	0,15	ELLV
0,4145	0,1465	65,13	0,23	ELLV	0,8118	0,0471	64,03	0,39	ELLV
0,5237	0,1191	65,47	0,44	ELLV	0,9059	0,0235	65,15	0,15	ELLV
<i>T = 313,15 K</i>									
0,3162	0,1711	83,33	0,14	ELLV	0,7132	0,0717	82,33	0,54	ELLV
0,4145	0,1465	82,64	0,15	ELLV	0,8118	0,0471	82,10	0,45	ELLV
0,5237	0,1191	82,90	0,37	ELLV	0,9059	0,0235	83,78	0,24	ELLV

A Tabela 4.9 apresenta os dados de equilíbrio de fases do sistema de CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) para RM (1:12). Nesta tabela pode ser observada, além do equilíbrio líquido-vapor (LV), a existência de equilíbrio líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV).

Tabela 4.9 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2) + metanol(3) RM (1:12).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,2606	0,0568	45,73	0,46	ELV-BP	0,7113	0,0222	242,63	0,20	ELL
0,3579	0,0493	57,93	0,15	ELV-BP	0,7113	0,0222	64,46	0,58	ELLV
0,4547	0,0419	61,66	0,23	ELV-BP	0,7685	0,0178	63,66	0,15	ELLV

Tabela 4.9 – (continuação)

0,5570	0,0340	67,73	0,11	ELL	0,8815	0,0091	64,30	0,26	ELLV
0,6612	0,0260	117,06	0,32	ELL	0,9404	0,0046	64,0	0,05	ELLV
0,6612	0,0260	65,75	0,07	ELLV	0,9899	0,0008	63,76	0,05	ELV-PO
0,6866	0,0241	185,93	0,47	ELL	0,9940	0,0005	63,53	0,25	ELV-PO
0,6866	0,0241	64,36	0,47	ELLV					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,1715	0,0636	40,12	0,03	ELV-BP	0,6866	0,0241	247,66	0,40	ELL
0,2606	0,0568	57,10	0,26	ELV-BP	0,6866	0,0241	79,06	0,05	ELLV
0,3579	0,0493	70,30	0,34	ELV-BP	0,7113	0,0222	78,05	0,17	ELLV
0,4547	0,0419	76,66	0,32	ELV-BP	0,7685	0,0178	78,20	0,10	ELLV
0,5570	0,0340	96,23	0,23	ELL	0,8815	0,0091	77,23	0,23	ELLV
0,5570	0,0340	80,60	0,1	ELLV	0,9404	0,0046	77,26	0,11	ELLV
0,6612	0,0260	142,76	0,15	ELL	0,9899	0,0008	77,36	0,23	ELV-PO
0,6612	0,0260	80,00	0,28	ELLV	0,9940	0,0005	76,13	0,05	ELV-PO
<i>T = 323,15 K</i>									
0,1715	0,0636	47,26	0,25	ELV-BP	0,5570	0,0340	121,73	0,30	ELV-PO
0,2606	0,0568	66,66	0,37	ELV-BP	0,6612	0,0260	175,16	0,11	ELV-PO
0,3579	0,0493	83,03	0,30	ELV-BP	0,9899	0,0008	122,3	0,11	ELV-PO
0,4547	0,0419	92,70	0,2	ELV-BP	0,9940	0,0005	85,13	0,05	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>									
0,1715	0,0636	52,93	0,37	ELV-BP	0,5570	0,0340	144,90	0,30	ELV-PO
0,2606	0,0568	75,23	0,23	ELV-BP	0,6612	0,0260	201,33	0,41	ELV-PO
0,3579	0,0493	95,13	0,41	ELV-BP	0,9899	0,0008	142,1	0,11	ELV-PO
0,4547	0,0419	109,13	0,05	ELV-BP	0,9940	0,0005	95,53	0,32	ELV-PO
<i>T = 343,15 K</i>									
0,1715	0,0636	58,56	0,11	ELV-BP	0,5570	0,0340	164,60	0,1	ELV-PO
0,2606	0,0568	85,16	0,05	ELV-BP	0,6612	0,0260	221,10	0,14	ELV-PO
0,3579	0,0493	108,10	0	ELV-BP	0,9899	0,0008	150,2	0,49	ELV-PO
0,4547	0,0419	126,66	0,20	ELV-BP	0,9940	0,0005	99,35	0,07	ELV-PO

Na Tabela 4.10 são apresentadas os dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) para a RM (1:20).

Tabela 4.10 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) RM (1:20).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,2524	0,0356	45,30	0,1	ELV-PB	0,7592	0,0115	121,03	0,41	ELL
0,3514	0,0309	54,33	0,49	ELV-PB	0,7592	0,0115	65,60	0,17	ELLV
0,4442	0,0265	59,56	0,20	ELV-PB	0,8774	0,0058	63,70	0,43	ELLV
0,5424	0,0218	63,23	0,15	ELV-PB	0,9179	0,0039	63,67	0,15	ELLV
0,6481	0,0168	64,90	0,26	ELL	0,9374	0,0030	62,60	0,34	ELLV
0,6764	0,0154	66,67	0,72	ELL	0,9620	0,0018	65,26	0,28	ELV-PB
0,7086	0,0139	78,53	0,37	ELL	0,9750	0,0012	65,30	0,11	ELV-PO
0,7086	0,0139	65,30	0,26	ELLV	0,9949	0,0002	65,96	0	ELV-PO
<i>T = 313,15 K</i>									
0,2524	0,0356	53,20	0,17	ELV-PB	0,7086	0,0139	79,73	0,32	ELLV
0,3514	0,0309	64,23	0,25	ELV-PB	0,7592	0,0115	146,33	0,11	ELL
0,4442	0,0265	72,97	0,11	ELV-PB	0,7592	0,0115	81,30	0,43	ELLV
0,5424	0,0218	77,83	0,35	ELV-PB	0,8774	0,0058	76,83	0,47	ELLV
0,6481	0,0168	85,46	0,35	ELL	0,9179	0,0039	76,80	0,1	ELLV
0,6481	0,0168	76,65	0,56	ELLV	0,9374	0,0030	76,80	0,03	ELLV
0,6764	0,0154	91,33	0,20	ELL	0,9620	0,0018	75,90	0	ELV-PO
0,6764	0,0154	78,10	0,17	ELLV	0,9750	0,0012	74,33	0,15	ELV-PO
0,7086	0,0139	111,47	0,35	ELL	0,9949	0,0002	75,40	0,68	ELV-PO
<i>T = 323,15 K</i>									
0,2524	0,0356	61,23	0,05	ELV-PB	0,7086	0,0139	134,50	0,43	ELV-PO
0,3514	0,0309	75,70	0,2	ELV-PB	0,7592	0,0115	162,30	0,43	ELV-PO
0,4442	0,0265	86,43	0,23	ELV-PB	0,9620	0,0018	151,0	3,1	ELV-PO
0,5424	0,0218	94,56	0,66	ELV-PB	0,9750	0,0012	121,8	4,2	ELV-PO
0,6481	0,0168	106,60	0,34	ELV-PO	0,9949	0,0002	84,4	4,6	ELV-PO
0,6764	0,0154	112,87	0,05	ELV-PO					
<i>T = 333,15 K</i>									
0,2524	0,0356	68,86	0,28	ELV-PB	0,7086	0,0139	158,33	0,51	ELV-PO
0,3514	0,0309	86,10	0,01	ELV-PB	0,7592	0,0115	185,47	0,25	ELV-PO
0,4442	0,0265	100,90	0	ELV-PO	0,9620	0,0018	158,6	5,1	ELV-PO
0,5424	0,0218	114,40	0,34	ELV-PO	0,9750	0,0012	132,1	3,5	ELV-PO
0,6481	0,0168	127,03	0,41	ELV-PO	0,9949	0,0002	94,3	5,3	ELV-PO
0,6764	0,0154	135,23	0,15	ELV-PO					

Tabela 4.10 – (Continuação)

<i>T = 343,15 K</i>									
0,2524	0,0356	76,96	0,15	ELV-PB	0,6764	0,0154	158,10	0,26	ELV-PO
0,3514	0,0309	98,76	0,37	ELV-PB	0,7592	0,0115	205,87	0,25	ELV-PO
0,4442	0,0265	116,07	0,05	ELV-PO	0,9620	0,0012	192,3	4,1	ELV-PO
0,5424	0,0218	131,33	0,32	ELV-PO	0,9750	0,0018	162,0	6,5	ELV-PO
0,6481	0,0168	147,30	0	ELV-PO	0,9949	0,0002	107,3	4,3	ELV-PO
0,7086	0,0139	182,13	0,15	ELV-PO					

Na Tabela 4.11 são apresentados os dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) RM (1:30).

Tabela 4.11 - Dados de equilíbrios de fases do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) - RM (1:30).

x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo	x_1	x_2	P [bar]	σ [bar]	Tipo
<i>T = 303,15 K</i>									
0,3373	0,0212	51,84	0,06	ELV-PB	0,7552	0,0078	106,86	0,86	ELL
0,4352	0,0180	55,50	0	ELV-PB	0,7552	0,0078	62,13	0,23	ELLV
0,5359	0,0148	59,27	0,06	ELV-PB	0,8735	0,0040	62,50	0,36	ELLV
0,6430	0,0114	63,43	0,06	ELV-PB	0,9367	0,0020	62,86	0,20	ELLV
0,6970	0,0097	79,23	0,71	ELL	0,9741	0,0008	65,55	0,49	ELLV
0,6970	0,0097	62,20	0,71	ELLV					
<i>T = 313,15 K</i>									
0,3373	0,0212	61,53	0,25	ELV-PB	0,7552	0,0078	141,80	0,34	ELL
0,4352	0,0180	68,70	0,26	ELV-PB	0,7552	0,0078	76,65	0,07	ELLV
0,5359	0,0148	72,56	0,40	ELV-PB	0,8735	0,0040	76,73	0,37	ELLV
0,6430	0,0114	79,03	0,41	ELV-PB	0,9367	0,0020	76,40	0,36	ELLV
0,6970	0,0097	112,96	0,05	ELL	0,9741	0,0008	76,42	0,38	ELLV
0,6970	0,0097	75,90	0	ELLV					
<i>T = 323,15 K</i>									
0,3373	0,0212	70,23	0,30	ELV-PB	0,6430	0,0114	98,46	0,30	ELV-PO
0,4352	0,0180	81,33	0,11	ELV-PB	0,6970	0,0097	128,23	0,28	ELL
0,5359	0,0148	87,86	0,28	ELV-PB	0,7552	0,0078	158,26	0,05	ELV-PO
<i>T = 333,15 K</i>									
0,3373	0,0212	79,30	0,17	ELV-PB	0,6430	0,0114	119,93	0,25	ELV-PO
0,4352	0,0180	93,86	0,22	ELV-PB	0,6970	0,0097	149,10	0,26	ELL
0,5359	0,0148	104,70	0,2	ELV-PO	0,7552	0,0078	173,46	0,75	ELV-PO

Tabela 4.11 – (Continuação)

<i>T = 343,15 K</i>									
0,3373	0,0212	89,93	0,30	ELV-PB	0,6430	0,0114	136,10	0,17	ELV-PO
0,4352	0,0180	107,06	0,46	ELV-PB	0,6970	0,0097	168,60	0,26	ELL
0,5359	0,0148	120,96	0,20	ELV-PO	0,7552	0,0078	189,50	0,28	ELV-PO

Nessa tabela pode ser observada, além do equilíbrio líquido-vapor (LV), a existência de equilíbrio líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). As medidas experimentais deste sistema foram realizadas em frações molares de CO₂ de 0,3373 a 0,9741.

As Figuras 4.7 à 4.10 mostram os dados experimentais em projeções no plano P-x. Essas figuras detalham o comportamento de fases à medida que é adicionado metanol no sistema. A análise é iniciada com a razão molar (1:3), seguido pelas RM (1:12), RM (1:20) e RM (1:30).

Para a razão molar RM (1:3), Figura 4.7, observa-se apenas a existência de pressões de equilíbrios de fases nas temperaturas de 303,15K e 313,15K. Este sistema apresentou apenas equilíbrios LLV, mostrando a alta imiscibilidade do glicerol em CO₂ em pressões inferiores a 280 bar, pressão limite utilizada nestes experimentos.

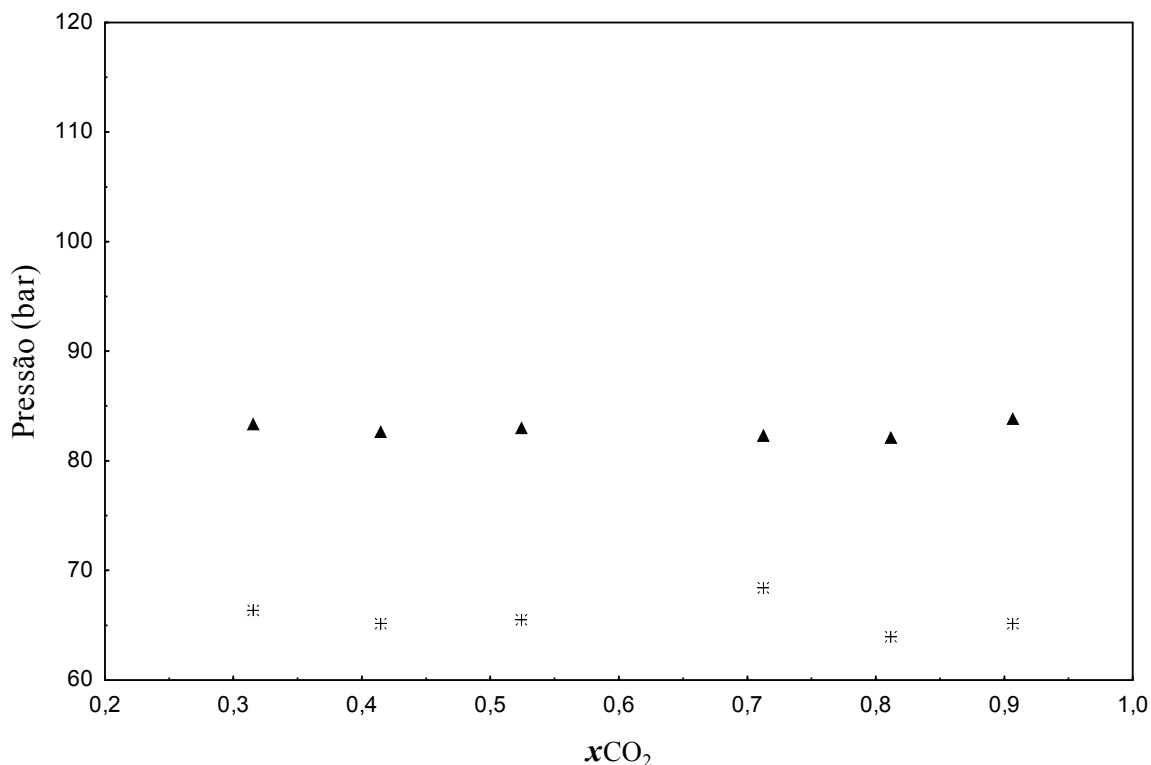


Figura 4.7 - Diagrama de pressão-composição do sistema CO₂ (1)+glicerol(2)+metanol(3) RM (1:3) para T = 303,15 K (*, ELLV); 313,15 K (▲, ELLV).

Na Figura 4.8, referente ao sistema com RM (1:12), observa-se equilíbrios bifásicos em pressões menores que 280 bar para todas as isoterms medidas do sistema. Pode ser conferida nas isoterms de 303,15 K e 313,15 K a presença de transições bifásicas (LL) e trifásicas (LLV) entre as frações molares de CO₂ 0,5570 à 0,9404. Esse sistema apresenta uma faixa de imiscibilidade entre as composições molares de CO₂ 0,7113 e 0,9404 que não foi possível medir pressões de equilíbrios bifásicos pela limitação do aparato experimental. Para as temperaturas de 323,15 K, 333,15 K e 343,15 K não foram observados transições LLV para este sistema.

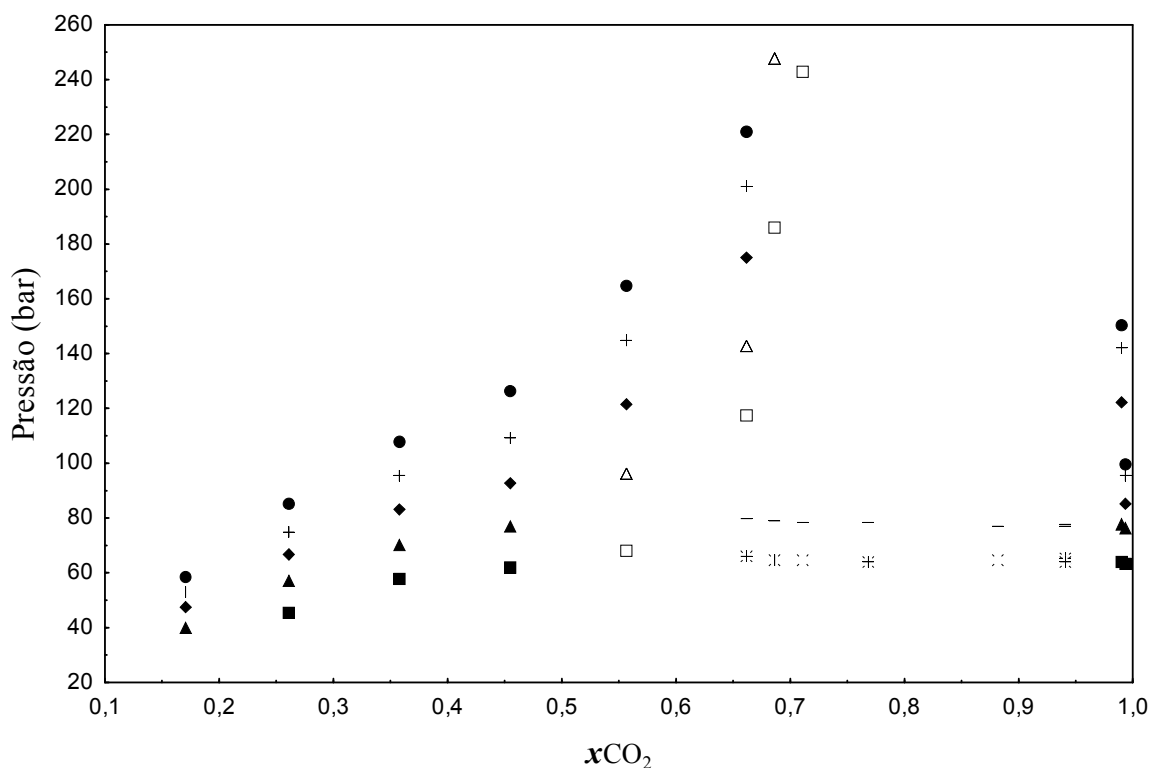


Figura 4.8 – Diagrama de pressão-composição do sistema CO₂(1)+glicerol(2)+metanol(3) (RM 1:12) para T = 303,15 K (■, ELV; □, ELL; ※, ELLV); 313,15 K (▲, ELV; Δ, ELL; —, ELLV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) e 343,15 K (●, ELV).

O comportamento de fases do sistema com RM (1:20), descrito na Figura 4.9, se mostrou semelhante ao da Figura 4.8 [RM (1:12)], com regiões de equilíbrios bifásicos (LV) em todas as isoterms estudadas. Verifica-se que as pressões de transições para RM (1:20) são menores que as pressões de transições observadas para a RM (1:12). Este fato evidencia

a influencia do metanol no comportamento de fases. De forma semelhante ao comportamento do sistema RM (1:20), observa-se a existência de uma faixa de composição molar (CO_2 0,7113 à 0,9404) que não foi possível medir dados de transições de fases devido a elevada pressão necessária para solubilização do sistema, ultrapassando o limites de segurança do equipamento (280 bar). Há de se destacar que a primeira pressão de transição LL/LLV ocorreu na fração molar de CO_2 de 0,6481, acima da fração molar do sistema RM (1:12), que foi de 0,0577. Cabe salientar que a região de imiscibilidade LL é visivelmente menor na Figura 4.9 do que na Figura 4.8.

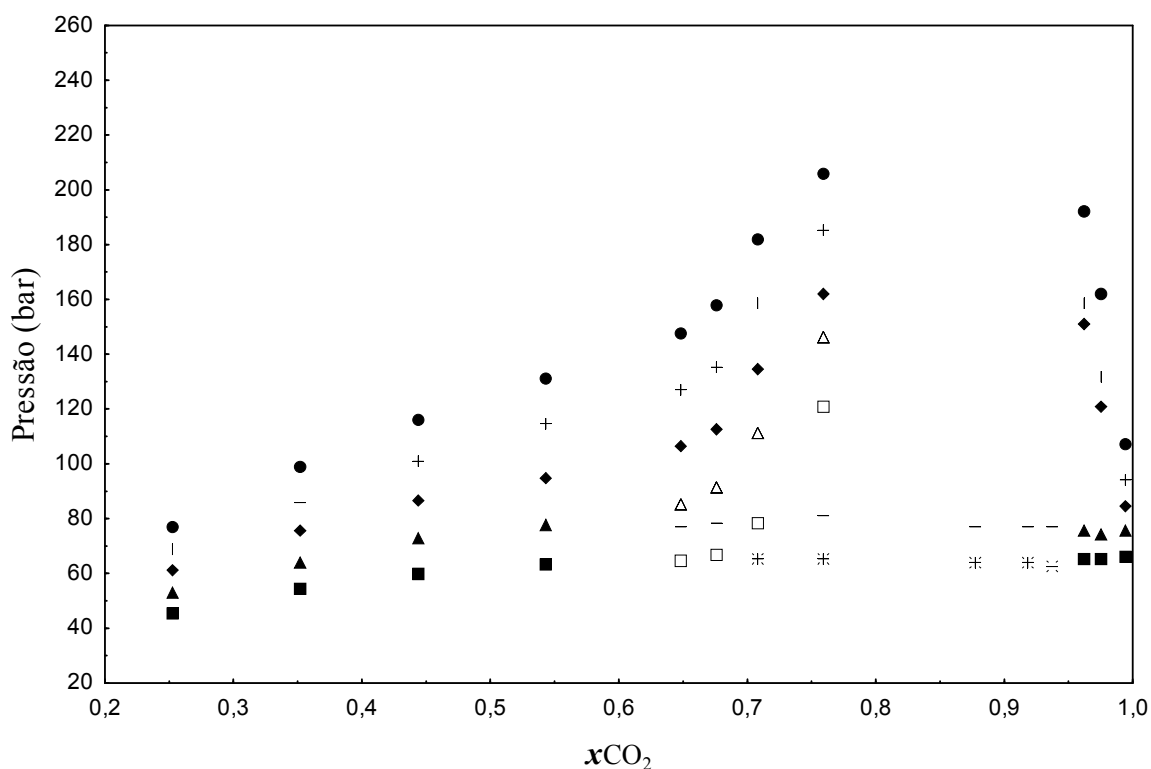


Figura 4.9 - Diagrama de pressão-composição do sistema $\text{CO}_2(1)+\text{glicerol}(2)+\text{metanol}(3)$ (RM 1:20) para $T = 303,15 \text{ K}$ (■, ELV; □, ELL; *, ELLV); $313,15 \text{ K}$ (▲, ELV; △, ELL; —, ELLV); $323,15 \text{ K}$ (◆, ELV); $333,15 \text{ K}$ (+, ELV) e $343,15 \text{ K}$ (●, ELV).

Na Figura 4.10, referente ao sistema RM (1:30), observa-se que a região de imiscibilidade é inferior aos dois últimos sistemas, ficando na faixa de composição molar de CO_2 de 0,6970 e 0,9741. Destacando que, mesmo adicionando grande quantidade de metanol não foi possível medir dados de equilíbrios na região de imiscibilidade. Ressalta-se

que na faixa molar de CO_2 0,95 à 1 desse sistema, não foram medidos pontos de saturação LV e/ou LL, porém, essa região apresenta transições de fases, semelhantemente aos outros dois últimos sistemas.

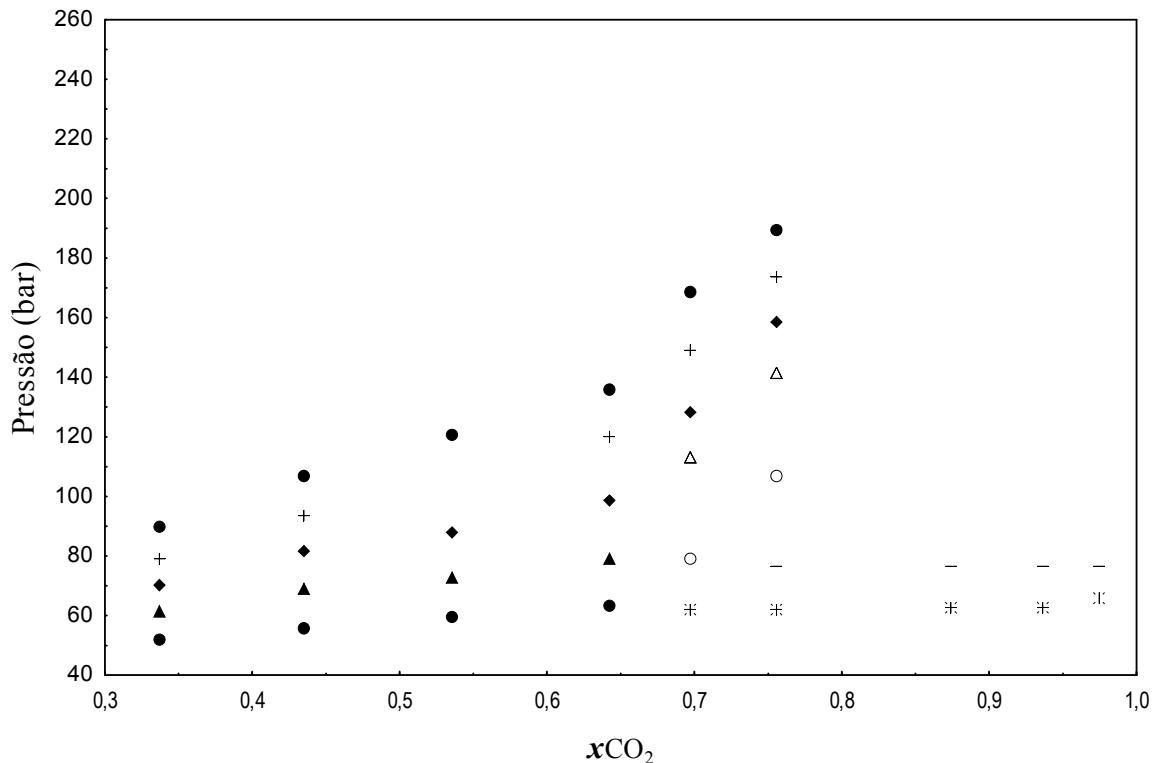


Figura 4.10 – Diagrama de pressão para a composição do sistema CO_2 (1) + glicerol (2) + metanol (3) (RM 1:30) para $T = 303,15 \text{ K}$ (●, ELV; □, ELL; *, ELLV); $313,15 \text{ K}$ (▲, ELV; △, ELL; —, ELLV); $323,15 \text{ K}$ (◆, ELV); $333,15 \text{ K}$ (+, ELV) e $343,15 \text{ K}$ (■, ELV).

Para confirmar a discussão realizada sobre a solubilidade do CO_2 no glicerol, foram reunidas nas Figuras 4.11 e 4.12 isotermas de $303,15 \text{ K}$ e $343,15 \text{ K}$, respectivamente, dos sistemas: $\text{CO}_2(1)+\text{metanol}(2)$, $\text{CO}_2(1)+\text{glicerol}(2)+\text{metanol}(3)$ RM(1:3), $\text{CO}_2(1)+\text{glicerol}(2)+\text{metanol}(3)$ RM (1:12), $\text{CO}_2(1)+\text{glicerol}(2)+\text{metanol}(3)$ RM (1:20) e $\text{CO}_2+\text{glicerol}+\text{metanol}$ RM (1:30). Essas isotermas evidenciam de maneira acentuada a diminuição da imiscibilidade à medida que é adicionado metanol ao sistema.

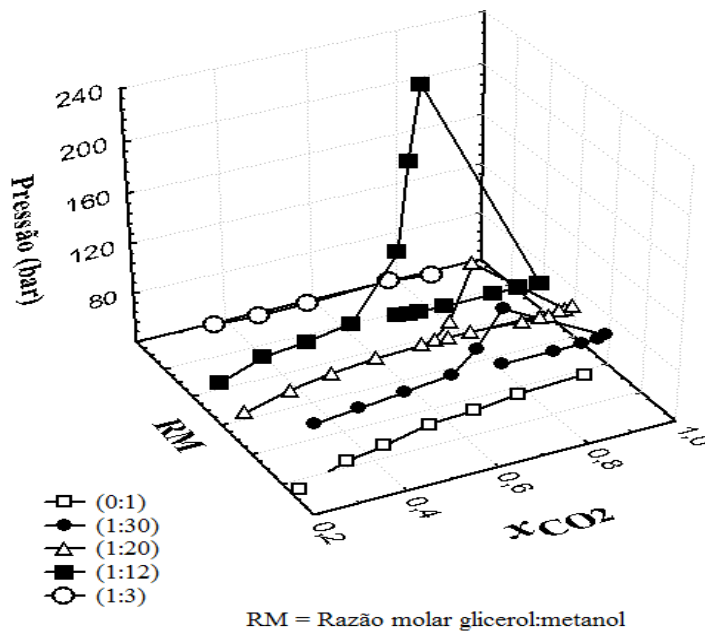


Figura 4.11 - Diagrama 3D das isotermas de 303,15K obtidas para os sistemas: CO₂+metanol (0:1), CO₂+glicerol+metanol RM (1:3), CO₂+glicerol+metanol RM (1:12), CO₂ + glicerol + metanol RM (1:20) e CO₂+glicerol+metanol RM (1:30).

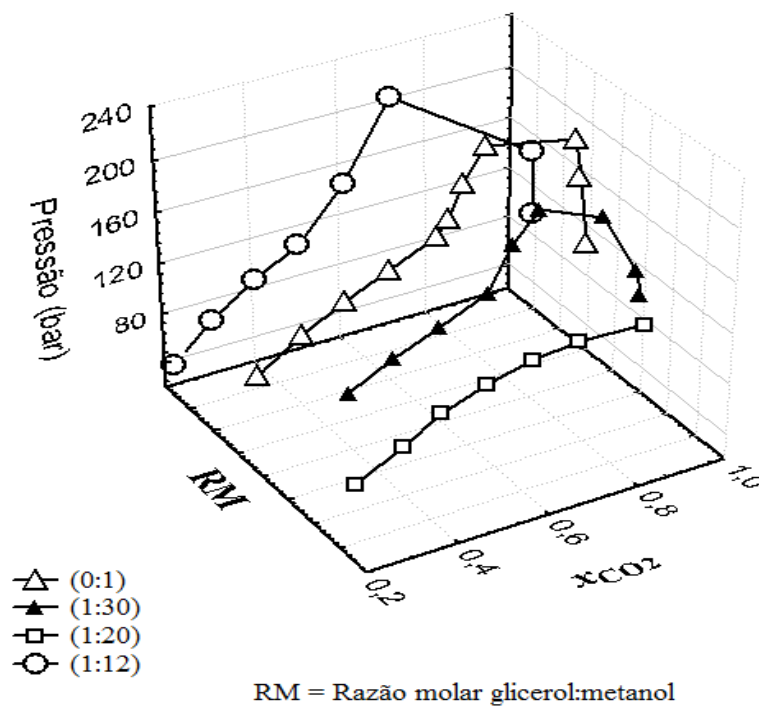


Figura 4.12 - Diagrama 3D das isotermas de 343,15K obtidas para os sistemas: CO₂+metanol (0:1), CO₂+glicerol+metanol RM (1:3), CO₂+glicerol+metanol RM (1:12), CO₂+glicerol+metanol RM (1:20) e CO₂+glicerol+metanol RM (1:30).

4.2.5 SISTEMA BINÁRIO CO₂ + BIODIESEL ETÍLICO

No presente trabalho foram investigados dados preliminares do comportamento de fases a altas pressões do sistema CO₂+biodiesel etílico. A idéia é conhecer o comportamento das curvas de equilíbrio de fases do biodiesel etílico e comparar com os dados de equilíbrio do biodiesel metílico. Este estudo é devido ao interesse futuro na produção de biodiesel a partir do álcool etílico proveniente da cana de açúcar, onde o Brasil possui uma enorme matriz energética de álcool etílico.

As medidas experimentais deste sistema foram realizadas em frações molares de CO₂ de 0,82 a 0,9931 em temperaturas de 303,15K a 343,15K, conforme apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Dados de equilíbrios de fases do Sistema CO₂(1)+biodiesel etílico(2).

x_1	P [bar]	σ [bar]	Tipo
303,15K			
0,82422	65,2	0,20	ELV-PB
0,91237	81,10	0,36	ELL
0,91237	68,31	0,12	ELLV
0,96568	102,7	0,43	ELLV
0,96568	65,25	0,13	ELL
0,98419	96,37	0,23	ELLV
0,98419	66,70	0,20	ELL
0,99248	74,42	0,20	ELLV
0,99248	59,80	0,30	ELL
313,15K			
0,82422	77,86	0,69	ELV-PB
0,9123	110,12	0,43	ELV-PB
0,96568	132,47	0,30	ELV-PB
0,98419	126,63	0,28	ELV-PB
0,99248	102,47	0,05	ELV-PB
323,15K			
0,82422	94,46	0,23	ELV-PB
0,91237	139,10	0,45	ELV-PB
0,96568	160,47	0,15	ELV-PB
0,98419	156,10	0,26	ELV-PB
0,99248	131,17	0,73	ELV-PB

Tabela 4.12 – (Continuação)

<i>333,15K</i>			
0,82422	111,35	0,25	ELV-PB
0,91237	163,03	0,40	ELV-PB
0,96568	185,33	0,41	ELV-PB
0,98419	182,20	0,55	ELV-PB
0,99248	157,25	0,15	ELV-PB
<i>343,15K</i>			
0,82422	131,05	0,15	ELV-PB
0,91237	187,05	0,15	ELV-PB
0,96568	210,83	0,30	ELV-PB
0,98419	205,37	0,23	ELV-PB
0,99248	177,20	0,40	ELV-PB

A Figura 4.13 representa a projeção no plano P-x dos sistemas CO₂+biodiesel etílico e CO₂+biodiesel metílico para a isoterma de 303,15K. Nessa figura, percebe-se que o comportamento de fases de ambos os sistemas são semelhantes, apresentando ponto crítico aproximadamente em 97 bar e uma região de imiscibilidade LLV na faixa de composição molar de CO₂ entre 0,9123 e 0,9924.

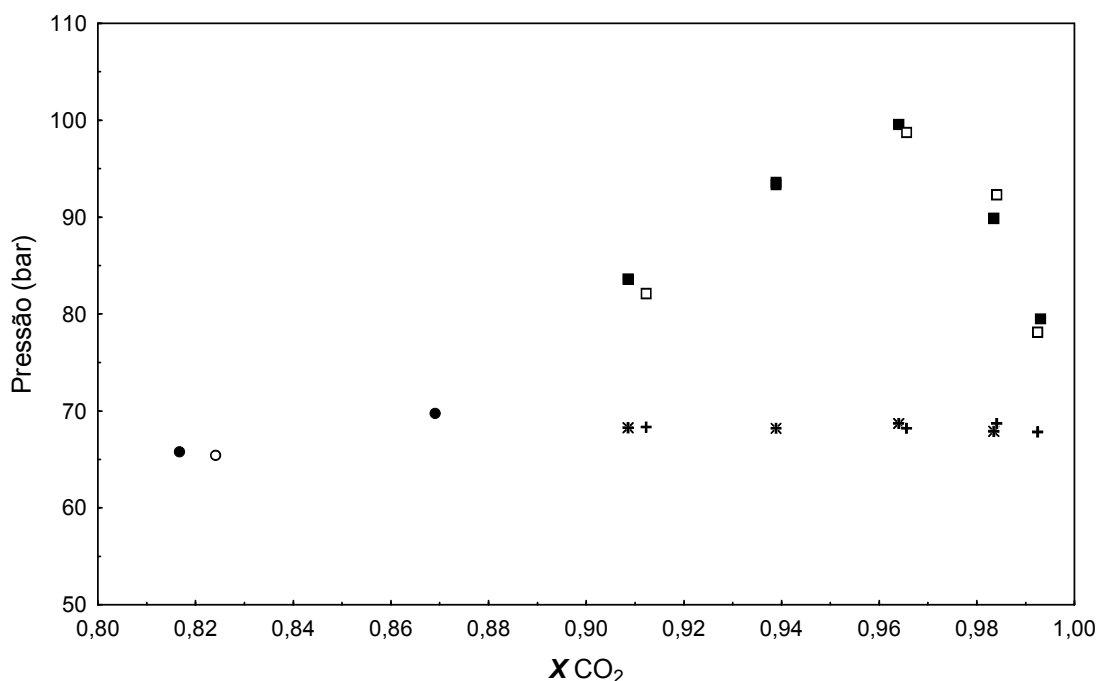


Figura 4.13 – Diagrama comparativo de pressão para a composição dos sistemas {CO₂(1)+biodiesel etílico(2)} para T = 303,15 K (○, ELV; □, ELL; *, ELLV) e {CO₂(1)+biodiesel metílico(2)} para 303,15 K (●, ELV ■, ELL; +, ELLV).

Na Figura 4.14 observa-se que nas isotermas de 313,15 a 343,15K todas as transições observadas são do tipo líquido-vapor (LV) em toda a faixa de composição investigada. Ressalta-se que os pontos equilíbrios de fases entre os sistemas apresentam pequenas variações em relação ao biodiesel etílico e metílico.

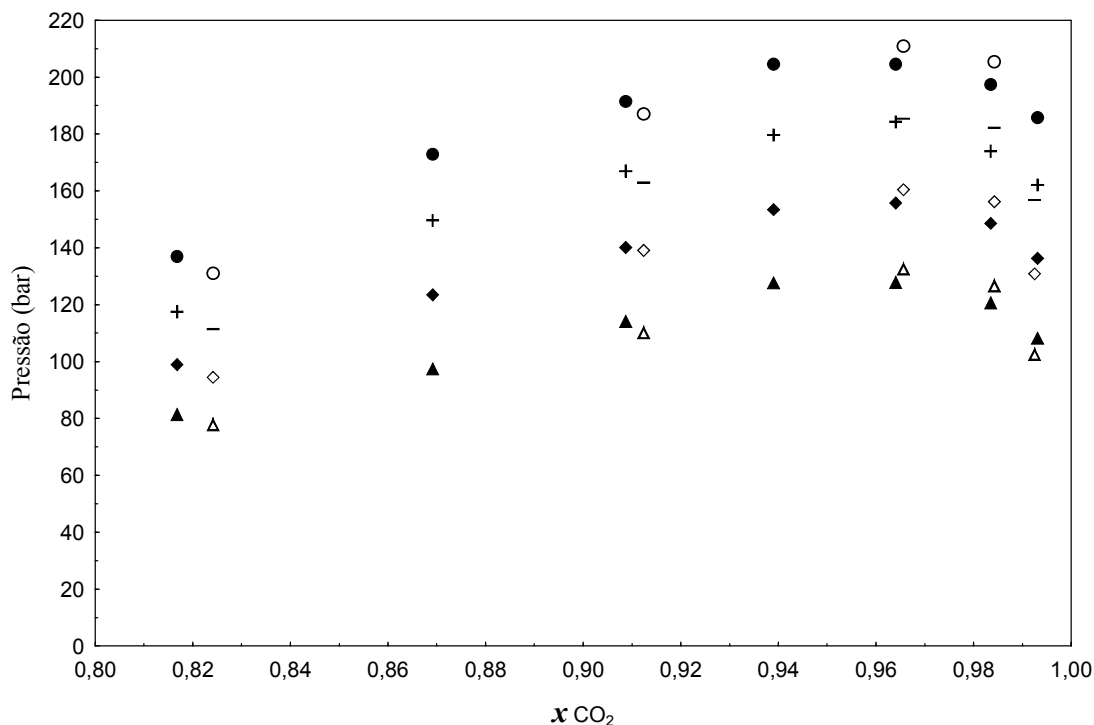


Figura 4.14 – Diagrama comparativo de pressão-composição dos sistemas {CO₂+biodiesel metílico} para T = 313,15 K (▲, ELV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) e 343,15 K (●, ELV) e {CO₂ + biodiesel etílico} para T = 313,15 K (△, ELV); 323,15 K (◇,ELV); 333,15 K (+, ELV) e 343,15 K (○, ELV).

Com essas comparações entende-se que, mesmo o etanol apresentando uma estrutura química maior que a do metanol, não há influencia expressiva no comportamento de fases do biodiesel. Isso evidencia que os dados obtidos nesse trabalho, para o sistema com biodiesel metílico, podem a principio, serem reportados para sistemas envolvendo biodiesel etílico.

4.3 CONSIDERAÇÕES

Os resultados apresentados neste Capítulo, referentes aos sistemas que envolvem o biodiesel, apontam que o comportamento de fases destes apresenta imiscibilidade na isoterma de 303,13 K e pressões elevadas, chegando a 205 bar para a isoterma de 343,15 K. Com a adição de metanol, a pressão de transição diminuiu, ocasionando um aumento da solubilidade do biodiesel no CO₂. Para os sistemas envolvendo glicerol foram observadas imiscibilidade numa extensa faixa da composição molar para todas as isotermas estudadas. Essa imiscibilidade, da mesma forma como no sistema CO₂+biodiesel, diminuiu à medida que adicionava-se metanol ao sistema. A complexidade de interação do CO₂ em glicerol diminui o poder de solvatação do CO₂. Diante desse fato, verificou-se que ao adicionar CO₂ no glicerol, ocorria, de forma instantânea, uma separação entre os compostos. Porém, a glicerina obtida na produção de biodiesel apresenta quantidades significativas de metanol. Isso justificou o estudo do comportamento de fases de sistemas CO₂+glicerol+metanol, variando-se a quantidade de metanol. Essa complexidade entre CO₂+glicerol favorece a separação de fases da mistura reacional para produção.

Os sistemas envolvendo biodiesel são inéditos, uma vez que não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio de fases referentes a tais sistemas. Logo, foi realizado um comparativo destes sistemas com ésteres metílicos (linoleato e oleato de metila) reportados da literatura. A análise desta comparação indica que sistemas envolvendo ésteres metílicos não representam quantitativamente as transições de fases do biodiesel.

Os resultados obtidos para o sistema envolvendo CO₂ e biodiesel etílico assemelham-se ao do sistema com biodiesel metílico. A partir dessa evidência sugere-se que a estrutura química do etanol não influencia significativamente nas transições de fases do sistema.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

O grande interesse na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e a escassez de estudos sistemáticos sobre o comportamento de fases dos produtos envolvidos na produção deste motivou o presente trabalho de dissertação.

Dados experimentais P-x de sistemas binários e ternários constituídos pelos biodieseis metílicos e etílicos, glicerol e metanol em CO₂ foram apresentados.

Neste trabalho, empregou-se o método estático sintético para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas binários CO₂+metanol, CO₂+biodiesel metílico e CO₂+biodiesel etílico e dos sistemas ternários CO₂+biodiesel+metanol e CO₂+glicerol+metanol. As medidas experimentais foram realizadas numa faixa de temperatura de 303,15 à 343,15 K, com pressões de transição entre 40 e 260 bar. Verificou-se nos sistemas investigados um comportamento de fases complexo, com a presença de equilíbrios: líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor.

Através dos resultados obtidos é possível avaliar que as pressões de transição do sistema binário envolvendo o dióxido de carbono e biodiesel são relativamente altas. A adição do co-solvente metanol numa proporção de (1:3) molar em relação ao biodiesel, faz com que as pressões sejam reduzidas consideravelmente. O aumento na proporção de metanol para (1:8) molar em relação ao biodiesel reduz significativamente as pressões de transição.

A atuação do metanol como co-solvente, também diminuiu a imiscibilidade entre o glicerol e o CO₂. Inicialmente, foram medidas transições de fases para a proporção (1:3) molar em relação ao glicerol. A adição de metanol nas proporções de (1:12), (1:20) e (1:30), reduziram de forma expressiva as pressões de transições. Logo, essa redução de pressão se deu pela atuação do metanol como um co-solvente.

Foi verificado que dados de equilíbrios de ésteres metílicos isolados não representam de forma qualitativa o comportamento de fases do biodiesel, pois as pressões de transição são diferentes das pressões de transição quando é considerado o biodiesel integral.

Verifica-se que tanto o biodiesel metílico, quanto o biodiesel etílico, apresentaram pressões de transição de fases bem semelhantes, evidenciando que, para altas pressões, o álcool utilizado na produção do biodiesel não influencia expressivamente na separação de fases.

A partir dessas análises pode ser concluído que a utilização do CO₂ como fluido supercrítico pode ser empregado como uma tecnologia de separação dos produtos de transesterificação de óleos vegetais, devido principalmente a alta imiscibilidade verificada quando o glicerol é considerado no meio.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudar o comportamento de fases de sistemas envolvendo o CO₂ e os produtos da transesterificação, biodiesel, etanol, glicerol e água;
- Realizar um estudo similar ao deste trabalho utilizando solventes diferentes, como o propano e/ou o n-butano.
- Realização da modelagem termodinâmica dos dados obtidos experimentalmente nessa dissertação. A equação de estado de Peng-Robinson (PR) com regra de mistura quadrática de van der Waals com dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2) junto com o modelo de fugacidade proposto por Prausnitz *et al.*, (1999), podem ser utilizados para correlacionar os dados de equilíbrio LV, LL, LLV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, G.P., Perspectives In Mycological Research. Edited by S.K. Hasija & K.S. Bilgrami, vol.2, p. 307 e 345, 1990.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 10/01/2010.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M., Carbon dioxide - International tables of fluid state. IUPAC Project Control, Imperial College, London, p.3, 1976.

ASHOUR, I.; HAMMAN, H., Equilibrium solubility of pure mono, di and trilaurin in supercritical carbon dioxide. Experimental measurements and model prediction. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.6, p.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**, vol.33, p.327-333, 1988.

BAYENSE C. R., Esterification process, European Patent n °0623581 A2 apud Vicente G., Martínez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparasion of different homogeneous catalyts systems, **Bioresource Technology**, vol.92, p.297-305, 2004.

BERTUCO, A.; VETTER, G. High pressure process technology: Fundamentals and applications (Industrial Chemistry Library, 9). Amsterdam: ELSEVIER, 2001.

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**, vol.50, p-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**, vol.83, p.183-192, 1993

BORCH - JENSEN, C.; MOLLERUP, J., Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.10, p.87-93, 1997.

BRENNECKE, J. F., Molecular Trees for Green Chemistry. **Nature**, vol.389, p.333-334, 1997.

BRISSON, D.; VOHL, M.C.; ST-PIERRE, J.; HUDSON, T.J.; GAUDET, D., Glycerol: a neglected variable in metabolic process? In: **BioEssays**, vol.23, p.534-542, 2001.

BRUNETTI, M.L.; DAGHETTA, A.; ZANDERIGHI, A., Tecnologie di Estrazione com Fluidi Supercritici. **Industrie Alimentari**, p.593-603, 1985 (julho-agosto).

BYRDWELL, W. C.; NEFF, W. E., Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass 94 spectrometric detection. **Journal of Chromatography**, vol.852, p. 417-432, 1999.

CÂMARA, G. M. S., Biodiesel Brasil - Estado atual da arte. Disponível em: <http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf>. Acesso em: 02/04/2009.

CANACKI, M; VAN GERPEN, J., Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, vol.42, p.1203-1210, 1999.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, vol.44, p.1429–1436, 2001.

CASSEL, E., Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Contendo Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, 1998.

CASTRO NETO, M., Hidroesterificação: tecnologia de segunda geração na produção de Biodiesel. Disponível em: <<http://biocombustiveisbrasil.blogspot.com/2008/05/hidroesterificao-tecnologia-de-segunda.html>>. Acesso em: 03/04/2009.

CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P., Vapor-liquid equilibria and densities of CO₂ with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, vol.233, p.56-65, 2005.

CHIEHMING, J. C.; CHIU K. L.; DAY, C.Y., A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.12, p.223-237, 1998.

CHRISOCHOOU, A.; SCHABER, K., Design of a supercritical fluid extraction process for separating mixtures incurred in enzyme-catalyzed reactions. **Chemical Engineering and Processing**, vol.35, p.271-282, 1996.

CLAUDE, S., Uses of glycerol and competition with other polyols. Workshop "Byproducts", CTVO-net, 1999.

CORAZZA, M. L., Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO₂-SC. Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá - PR, 2002.

CORDEIRO, C. S., Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo-diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F., A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, vol.9, p. 2140-2143, 2008.

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**, vol.16, p.11-20, 1999.

DARIVA C., Equilíbrio de fases a altas pressões em sistemas com polipropilenos. Dados experimentais e modelagem SAFT. (Tese de Doutorado) - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

DEMIRBAS A., Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils, **Energy Sources**, vol.25, p.721-728, 2003.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E., Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, vol.22, p.207–217, 2008.

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

EGGERS, R.; SIEVERS, U.; STEIN, W., High Pressure Extraction of Oil Seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol.62, p.1222-1230, 1985.

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

FELIZARDO, P.M.; BERKEMEIER R.; BORDADO, J. C.; CORREIA M. J. N., Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Relatório de estágio. Lisboa: IST, 2003.

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.

FILLÈRES R.; BENJELLOUM-MLAYAH B.; E DELMAS M., Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size exclusion chromatography, **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.72, n.4, 1995.

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

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H. E.; MOUNTS, T. L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.61, n.10, 1984.

FREEDMAN B; PRYDE E. H., Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel, **Journal of American Oil Chemists' Society**, p.62, n.663, 1986.

FREITAS L. S.; OLIVEIRA J.V.; DARIVA C.; JACQUES R. A.; CARAMÃO, E. B., Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, vol.56, p.2558-2564, 2008.

GERPEN J. V., Biodiesel Processing and Production. **Fuel Processing Technology**, vol.86, p.1097-1107, 2005.

GOMES J. P., Os bilhões de carbono. **Revista Exame**, 25.07.2005.

GUSTONE, F. D. The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses. USA: CRC Press, 2004.

HAMMAM, H., Solubility of pure lipids in supercritical carbon dioxide. **The journal of supercritical fluids**, vol.5, p.101-106, 1992.

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

HESTER, A., Microbial glycerol. **Industrial Bioprocess**, vol.22 (4), p.3-5, 2000.

HIERRO, M. T. G., Temas Avanzados de Análisis Químicas. Edinford S. A., Madrid, 1994.

HOFMANN, P., DE patent 85-3512497, 1986.

HONG, S. A.; KIM, J.D.; KIM, J.; KANG, J. W.; KANG, I.J., Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid + supercritical carbon dioxide and modeling using Peng–Robinson EOS. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol.16, p.859–865, 2010.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L., Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super and subcritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.17, p.177-186, 2000.

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**, vol.46, p.41-52, 1989.

JACKSON, M. A.; KING, J. W., Lipase-catalyzed glycerolysis of soybean oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.74, p.103, 1997.

JONE S, C. S.; KRITHIGA, T.; PENLIDIS, A.; NANJUNDAN, S., Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and application as adhesives. **Reactive and Functional Polymers**, vol.56, p.89-101, 2003.

JOUNG, S. N.; CHANG, W. Y.; SHIN, H. Y.; KIM, S. Y.; YOO, K.P.; LEE, C. S.; HUH, W. S., Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂–alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, vol.185, p219–230, 2001.

KAZUNARI, O.; TAKASHI, K., Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol.21, n.1, 1976.

KHALIL, C. N.; LEITE, L. C. F., Petróleo Brasileiro S/A – PETROBRAS, Processo de produção de biodiesel, PI 0105888-6, 30 nov. 2001, Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, Rio de Janeiro.

KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C., Polymer chain of rotators equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.35, p.1446-1455, 1996.

KING, J., LIST, G. R., Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, AOCS Press, Illinois, 1996.

KIRAN, E.; DEBENEDETTI, P. G.; PETERS, C. J. Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994.

KIRK-OTHMER, E. T., Glycerol in: American Society of Chemistry. Encyclopedia of chemical technology. 5.ed.. New York: John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 20 Dez 2007.

KNEZ, Z.; HABULIN, M., Compressed gases as alternative enzymatic-reaction solvents: a short review. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.23, p.29-42, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

KUCEK, K. T., Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2004.

LANÇAS, F. M., Extração com fluido supercrítico: quo vadis?. **Revista Analytica**, vol.2, p.30-37, 2002.

LANÇAS, F. M.; BARBIRATO, M. A.; GALHIANE, M. S.; RISSATO, S. R., Extraction of Fluazinan Residue from Fruits by CO₂ in the Supercritical State. **Journal of High Resolution Chromatography**, vol.20, p.569-571, 1997.

LEE, K.; FOGLIA, T.A.; CHANG, K., Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease, **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.79, p.191 – 195, 2002.

LEITTNER, W., “Designed to Dissolve”. **Nature**, vol.405, p.129-130, 2000.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S., **Quimica Nova**, vol.32, p.1596, 2009.

LOPES, E. M.; MARVULLE, V., Especificação Brasileira de Biodiesel: aspectos críticos e sua avaliação, Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha - MG, julho/2004.

LÓPES, F.D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H., Glicerol. In: Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melão, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap.5.4, p.393-397, 1999.

LOU, X.; JANSSEN, H. C.; CRAMERS, C. A., Quantitative aspects of directly coupled supercritical fluid extraction - capillary gas chromatography with a conventional split/splitless injector as interface. **Journal of High Resolution Chromatography**, vol.16, p.425, 1993.

MAHESHWARI P.; NIKOLOV Z. L.; WHITE T. M.; HARTEL R., Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.69, p.1069-1076, 1992.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M., Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, vol.5, p.185-200, 1998.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J., **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**. Butterworths Publishers; Boston; MA, p.69-78, 1994.

MEHER, L.C.; VIDYA S, D.; NAIK, S.N., "Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.10 (3), p.248-268, 2006.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R., Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts, **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol.33 (9), p.819-822, 2006.

MITTELBAACH M.; TRITTHART, P., Diesel fuel derived from vegetable oils, III. emissions tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, vol.65 (7), 1987.

MORRISON, L.R., Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology. New York Wiley, p.921-932. 1994.

NABESHIMA, H.; ITO, K., JP patent 95-276787, 1997.

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

NDIAYE P.M., Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂ propano e n-butano. (Tese de Doutorado) - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; 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. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.37, p.29-37, 2006.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P., Utilization of used frying oil for the production of biodiesel, **Química Nova**, vol.23, p.531-537, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in n-hexane and in SCCO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.19, p.141-148, 2001.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Kinetics of enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol.39, p.4450-4454, 2000.

OMACHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R., Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. *Biomassa & Energia / Rede Nacional de Biomassa para Energia – Viçosa: RENABIO: UFV*, vol.1, p.29-36, 2004.

PARAÍZO, A.; JUNIOR, E.; PARAÍZO, J., Produção de Biodiesel. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - SC, 2005.

PARENTE E. J. S., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003. <http://www.tecbio.com.br/Downloads/Livro%20Biodiesel.pdf>. Acesso em 29/09/05.

PEARCE, D. L.; Jordan, P. J. Solubility of triglycerides in carbon dioxide., *Proceedings of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluids*, Boston, MA, vol.2, p.478-481, 1991.

RADOSZ, M; RONALD L. C.; PRAUSNITZ, J. M, Phase Equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.26, p.731-737, 1987.

RAEISSI, S.; PETERS, C.J., Double retrograde vaporization in a multi-component system: ethane + orange peel oil. **Journal Supercritical Fluids**, vol.29, p.69-75, 2004.

RAMOS, L. P. A, Evolução nas tecnologias de produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/evolucao-tecnologias-producao_biodiesel-10-12-08.htm>. Acesso em: 02/04/2009.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência e Desenvolvimento**, vol.31, p.28-37, 2003.

REHM, H., Microbial production of glycerol and other polyols. **Biotechnology**, vol. 6B. Special microbial process. Weinheim: VCH, p.52-64, 1988.

REIGHARD, T. S.; LEE, S. T.; OLESIK, S. V., Determination of methanol+CO₂ and acetonitrile+CO₂ vapor-liquid phase equilibria using a variable-volume view cell. **Fluid Phase Equilibria**, vol.123, p.215-230, 1996.

REVERCHON, E.; OSSÉO, L.S., Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Peoria, vol.71, p.1007-1012, 1994.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G., Solubilities of triolein in supercritical CO₂. **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol.40, p.1188-1192, 1995.

RIZVI, S. S. H., *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. 1994.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; MESQUITA, C. S.; DOMINGOS, A. K.; FURTADO, N. C. C.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G., Estudo Empírico da Hidrólise de Óleos Vegetais. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/35.pdf>>. Acesso em: 03/04/2009.

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). **The Journal Chemical Thermodynamics**, vol.42, p.348-354, 2010.

RUIVO, R.; PAIVA, A.; SIMÕES, P., Phase equilibria of the ternary system methyl oleate/squalene/carbon dioxide at high pressure conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.29, p.77-85, 2004.

SAAD, E. B., *Etanolise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos*. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2005.

SARBU, T.; STYRANEC, T.; BECKMAN, E. J., Non-Fluorous Polymers with Very High Solubility in Supercritical CO₂ Down to Low Pressures. **Nature**, vol.405, p.165 – 168, 2000.

SCHNEIDER G.M., High-pressure thermodynamics of mixtures. **Pure and Applied Chemistry**, vol.47, p.277-291, 1976.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol.9, p.199-210, 1998.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D., Phase equilibria experiments and calculations for carbon dioxide + methanol binary system. **Central European Journal of Chemistry**, v.7(1), p.1-7, 2009.

SILVA, F. R., Produção de Ésteres Metílicos Utilizando Catalisadores à Base de Bismuto. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

STAHL, E.; SCHUTZ, E.; MANGOLD, H.K., Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol.28, p.1153, 1980.

STUART, G.R.; DARIVA, C.,; OLIVEIRA, J.V., High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-orange peel oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.17, p.181-189, 2000.

SUAREZ, P., É possível utilizar qualquer óleo ou gordura para produzir Biodiesel? Disponível em: <[http://www.biodieselbr.com/colunistas/suarez/possivel utilizar óleo-gordura-produzir-biodiesel-20-11-07.htm](http://www.biodieselbr.com/colunistas/suarez/possivel_utilizar_oleo-gordura-produzir-biodiesel-20-11-07.htm)>. Acesso em: 02/04/2009.

TAGUCHI, Y.; OISHI, A.; IKEDA, Y.; FUJITA, K.; MASUDA, T., JP Patent - 298099 20000929, 2000.

TAHERZADEH, JM; ADLER, L; LIDÉN, G., Strategies for enhancing fermentative production of glycerol – a review. **Enzyme and Microbial Technology**, vol.31, p.53-66, 2002.

TAYLOR, L. T., Introduction to Supercritical Fluid Extraction. R&D Magazine, 1996.

TEJA, S.A.; ECKERT, C.A., Commentary on supercritical fluids: research and applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.39, p.4442-4444, 2000.

ULLMANN'S., Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol, vol. A12, p.477–489, 2001.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, vol.86, p.1097-1107, 2005.

VICENTE G., COTERON A., MARTINEZ M., ARACIL J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, **Industrial Crops and Products**, vol.8, p.29-35, 1998.

VIEIRA DE MELO S.A.B., Desterpenação do óleo Essencial de Laranja usando CO₂ supercrítico. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro. 1998.

WANG, ZX; ZHUGE, J; FANG, H; PRIOR, BA., Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, vol.19, p.201-223, 2001.

WESSENDORF, R.; ERDOEL & KOHLE, ERDGAS., **Petrochemie**, vol.48(3), p.13, 1995.

WICHTERLE, I., High-pressure vapour-liquid equilibrium. I. **Fluid Phase Equilibria**, vol.1, p.161-172, 1977.

WICHTERLE, I., High-pressure vapour-liquid equilibrium. II. **Fluid Phase Equilibria**, vol.1, p.225-245, 1978.

YAU, J. S.; CHIANG, Y. Y.; SHY, D. S.; TSAI, F. N., Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol.25, p.544-548, 1992.

ZHAO S.Q, WANG R.A, LIN S.X., High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems. **Petroleum Science And Technology**, vol.24 (3-4), p.285-295, 2006.

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