

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIOGO ITALO SEGALEN DA SILVA

**MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS
ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA**

**CURITIBA
2011**

DIOGO ITALO SEGALEN DA SILVA

**MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS
ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA**

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

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

CURITIBA

2011

DEDICATÓRIA

A Deus.

Ao meu pai José Aguinaldo (em memória) e a minha mãe Jelva Segalen dedico este trabalho pelo apoio que me foi concedido durante todas as etapas de minha vida.

Ao meu filho, Thálisson Matheus.

Aos meus irmãos, em especial a Itala Fábia.

AGRADECIMENTOS

Ao término desta dissertação de mestrado percebo que o êxito da mesma não seria possível sem o apoio e a ajuda inquestionável de uma equipe, pois ele é o resultado da dedicação de pessoas que se prontificaram a desenvolvê-lo, engrandecendo-o e tornando-o um trabalho imprescindível para a pesquisa atual. Dentro desta equipe gostaria de agradecer nominalmente a algumas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão do mesmo.

Primeiramente a Deus pela iluminação, por estar sempre ao meu lado, pela sua força inquestionável e por ser inspiração em minha vida guiando-me sempre para o melhor caminho a ser trilhado. Obrigado Senhor pela tua força e por ser luz sempre em minha vida.

Aos meus pais, José Aguinaldo da Silva (em memória) e Jelva Marcia Segalen, por todo o apoio concedido durante o curso, pela integridade concedida durante a minha formação, pela força inquestionável e disponibilidade sempre.

Aos meus irmãos pela torcida e por sempre me substituírem quando foi necessário nos acontecimentos durante o curso, em especial a Itala Fábria por todo o apoio.

Ao professor Dr. Marcos Corazza, pela orientação, apoio, incentivo, força, amizade e, principalmente, pela compreensão e confiança nos momentos imprescindíveis. Sem esses atributos este trabalho não teria sido desenvolvido.

Ao professor Dr. Papa Matar, pelo apoio, incentivo e força concedidos durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Pereira pela parceria de desenvolvimento do projeto, disponibilidade em ajudar e apoio concedido.

Ao PPGEQ pela oportunidade de desenvolver este projeto, bem como a formação concedida nesses dois anos.

À CAPES/REUNI pelo apoio financeiro concedido durante o curso.

Ao meu amigo M Sc em Eng^a Química Leandro Ferreira pela parceria no laboratório e no dia a dia. Obrigado pela amizade e companheirismo.

A minha amiga Sandra Rocha pelo companheirismo e por todos os momentos divididos no pouco tempo de conhecimento, porém valiosos e eternos. Um apoio verdadeiro, um ombro de uma irmã.

Aos meus amigos desde a infância: Ariana Cavalcante, Wellington, Julyanna Duarte, Alyson, Adjânio, Jussara, Lúcia Fernanda, e os demais; por sempre estarem ao meu lado me motivando e dando força em todos os momentos que precisei. Agradeço a Deus por Ele ter colocado vocês em meu caminho.

Aos meus amigos da UFAL, em especial à M Sc em Eng^a Jailma e Livia Lima e a Eng^a Amanda por sempre me escutarem e estarem ao meu lado quando necessário.

Ao M Sc Fabiano Rosa pela prontidão sempre quando foi necessário.

A todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho e não foram citados!

Muito obrigado!!!

“É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na Terra não agradecem a Deus por terem vivido, mas desculpam-se perante Ele, por terem apenas passado pela vida.”

Bob Marley

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável que contribui para a redução nas emissões dos principais gases causadores do aquecimento global. Industrialmente, a produção deste biocombustível é principalmente realizada por catálise alcalina em meio homogêneo. Apesar dos inúmeros estudos dirigidos ao aprimoramento deste processo, algumas questões relacionadas merecem especial atenção, como o estudo do comportamento de fases dos sistemas que formam a mistura reacional, que é uma etapa fundamental para projeto, análise e otimização de processos. As etapas de separação e purificação influenciam na qualidade dos produtos e também nos preços dos biocombustíveis. Neste trabalho, foram realizadas medidas de equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-vapor (ELV) a baixas pressões de sistemas envolvidos na produção de biodiesel metílico de soja. A metodologia utilizada para a determinação do ELL foi a de titulação para a obtenção das curvas binodais. Para o ELV a metodologia utilizada foi a de medidas de ponto de saturação em um ebuliômetro tipo Othmer. Os sistemas estudados foram biodiesel de soja + metanol + glicerol, biodiesel de soja + etanol + glicerol, biodiesel de soja + metanol + óleo de soja refinado, biodiesel de soja + etanol + óleo de soja refinado para obtenção das binodais nas temperaturas 298 e 323 K e biodiesel de soja + metanol, biodiesel de soja + etanol, biodiesel de soja + metanol + glicerol, biodiesel de soja + etanol + glicerol e biodiesel de soja + metanol + óleo de soja refinado para a obtenção dos dados de ELV. As medidas de saturação (ELV) foram realizadas em pressões de 10 a 90 kPa.

Palavras chave: biodiesel, equilíbrio, glicerol, óleo de soja refinado, metanol, etanol.

ABSTRACT

Biodiesel has been studied as a renewable fuel to substitute the diesel fossil fuel. The various environmental, economical, and political problems related to the use of conventional fossil fuels are leading toward the search for new renewable energy sources that contribute to the reduction in gaseous emissions that cause global warming. Industrially, the production of biodiesel is performed by alkaline catalysis in homogeneous medium. Despite of numerous studies viewing to improve this process, some issues deserve special attention, for example the study of phase behavior for the systems involved in the biodiesel process. The phase behavior is a fundamental step for design, analysis and optimization processes that have important whole on the quality of products generated. In this sense, experimental measurements of liquid-liquid equilibrium (LLE) {biodiesel + (m)ethanol + glycerol, biodiesel + (m)ethanol + refined soybean oil at 298 K and 323 K} and vapor-liquid equilibrium (VLE) at low pressures {biodiesel + ethanol, biodiesel + methanol, biodiesel + (m)ethanol + glycerol and biodiesel + methanol + refined soybean oil}.

Keywords: biodiesel, equilibrium, glycerol, soybean oil, methanol, ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação estrutural de triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).....	06
Figura 2.2 - Reação de transesterificação de um triacilglicerol.....	14
Figura 2.3 – Leitura do diagrama ternário.....	16
Figura 2.4 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.....	17
Figura 2.5 – Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL.....	18
Figura 2.6 - Princípio do método estático para medida do ELV.....	20
Figura 2.7 - Diagrama esquemático de uma célula de circulação.....	22
Figura 2.8 - Célula de Dvorak-Boublik (1963).....	23
Figura 2.9 - Ebuliômetro com amostragem das fases líquida e vapor.....	24
Figura 2.10 - Ebuliômetro “Fischer”, modelo 602.....	26
Figura 2.11 - Aparelho de Othmer para medir dados de ELV.....	27
Figura 2.12 - Instrumento de determinação dos pontos de bolha e orvalho, Feller e McDonald (1950).....	29
Figura 3.1 – Reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel metílico de soja.....	35
Figura 3.2 – Separação dos ésteres produzidos na reação de transesterificação por decantação.....	35
Figura 3.3 – Esquema da célula de equilíbrio.....	36

Figura 3.4 – Unidade de ELL para a obtenção das binodais.....	38
Figura 3.5 – Esquema da unidade do ebulliômetro de Othmer.....	49
Figura 4.1 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 298 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas próximas.....	44
Figura 4.2 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas próximas.....	44
Figura 4.3 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas superiores a 323 K.....	45
Figura 4.4 – Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 298 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas aproximadas.....	47
Figura 4.5 – Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas aproximadas.....	48
Figura 4.6 - Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas iguais e superiores a 323 K.....	48
Figura 4.7 – Curvas binodais para o sistema biodiesel + metanol + óleo de soja refinado a 298 K e 323 K.....	52
Figura 4.8 – Curvas binodais para o sistema biodiesel + etanol + óleo de soja refinado a 298 e 323 K.....	52
Figura 4.9 - Medidas experimentais de ELV para o sistema glicerol + água a 100 kPa.....	54
Figura 4.10 – Dados de ELV do sistema biodiesel + etanol a 13,9 kPa.....	56
Figura 4.11 – Dados de ELV do sistema biodiesel + etanol a 91,4 kPa.....	56

Figura 4.12 – Dados de ELV do sistema etanol + biodiesel a várias pressões de vapor.....	57
Figura 4.13 - Dados de ELV do sistema metanol + biodiesel a várias pressões de vapor.....	59
Figura 4.14 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1)+ etanol(2) + glicerol(3)...	60
Figura 4.15 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	62
Figura 4.16 – Comparativo da substituição do glicerol pelo óleo de soja no sistema etílico	63
Figura 4.17 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.....	07
Tabela 2.2 - Especificação brasileira do biodiesel, resolução ANP no 7, 19/03/2008.....	10
Tabela 2.3 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.....	13
Tabela 4.1 – Dados obtidos da análise do biodiesel metílico de soja.....	42
Tabela 4.2 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3).....	43
Tabela 4.3 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).....	46
Tabela 4.4 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	50
Tabela 4.5 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	51
Tabela 4.6 – Dados de fração mássica do etanol, pressão e temperatura para o sistema etanol(1)+ biodiesel (2).....	55
Tabela 4.7 – Dados de fração mássica do metanol, pressão e temperatura para o sistema metanol(1) + biodiesel(2).....	58
Tabela 4.8 - Dados de temperatura de ebulição (ELV) para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).....	60

Tabela 4.9 - Dados de pressão e de temperatura para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).....61

Tabela 4.10 – Dados de pressão e de temperatura para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).....64

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	01
1 Introdução.....	01
1.1 Motivação e Relevância.....	01
1.2 Objetivos.....	03
Capítulo 2.....	05
2 Revisão bibliográfica.....	05
2.1 Biodiesel.....	05
2.2 Fundamentos termodinâmicos de equilíbrios de fases.....	15
2.2.1 Equilíbrio líquido - líquido.....	15
2.2.2 Diagramas de fases ternários.....	15
2.2.3 Efeitos da temperatura e da pressão.....	17
2.2.4 Equilíbrio líquido-vapor.....	18
2.2.5 Métodos experimentais para a obtenção de dados de ELV.....	19
2.2.5.1 Método estático.....	19
2.2.5.2 Método dinâmico ou método de circulação.....	21
2.2.5.3 Método de fluxo.....	28
2.2.5.4 Método do ponto de bolha e de orvalho.....	28
2.2.5.5 Método Isopiéstico.....	29
2.2.6 Trabalhos encontrados na literatura sobre equilíbrio de fases.....	30
Capítulo 3.....	34
3 Materiais e métodos.....	34
3.1 Reagentes.....	34
3.2 Produção do biodiesel metílico de soja.....	34
3.3 Equilíbrio líquido-líquido.....	36
3.3.1 Determinação da curva binodal.....	37
3.4 Equilíbrio líquido-vapor.....	39

Capítulo 4.....	41
4 Resultados e Discussão.....	41
4.1 Análise quantitativa do biodiesel metílico de soja.....	41
4.2 Equilíbrio líquido-líquido.....	42
4.2.1 Sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3).....	42
4.2.2 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).....	46
4.2.3 Sistemas biodiesel(1) + álcool(2) + óleo de soja refinado(3).....	49
4.3 Equilíbrio líquido-vapor.....	53
4.3.1 Sistemas binários.....	54
4.3.1.1 Sistema etanol(1) + biodiesel(2).....	54
4.3.1.2 Sistema metanol(1) + biodiesel(2).....	57
4.3.2 Sistemas ternários.....	59
4.3.2.1 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).....	59
4.3.2.2 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	61
4.3.2.3 Sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).....	63
Capítulo 5.....	66
5 Conclusões e Sugestões.....	66
5.1 Conclusões.....	66
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	67
Capítulo 6.....	68
6 Referências bibliográficas.....	68

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Relevância

Há algumas décadas, a maioria dos países têm buscado alternativas energéticas que se apresentem economicamente competitivas, ambientalmente aceitáveis e que estejam disponíveis em grande quantidade para a substituição da matriz energética proveniente do petróleo (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). No Brasil, um exemplo do sucesso dessa política de valorização das energias renováveis é a sólida participação do álcool de cana-de-açúcar no mercado consumidor de combustíveis. Nessa mesma corrente de substituição dos combustíveis de origem fóssil, por combustíveis de origem vegetal, está a implantação no país de unidades industriais produtoras de biodiesel.

O uso de óleos vegetais, como fonte energética, vem se tornando uma potencial alternativa para a substituição ou mesmo na complementação de uma importante fração dos destilados do petróleo. A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustível é conhecida desde o início dos motores diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado na compressão-ignição: o motor diesel. Naquela época, não havia um combustível específico para abastecimento do motor e ele utilizou óleo de amendoim em seu primeiro teste. O próprio inventor escreveu que o motor poderia ser abastecido com óleos vegetais e que esta possibilidade poderia ajudar no desenvolvimento da agricultura onde seriam utilizados estes motores.

O consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em uma proporção maior que o ritmo de produção. Isso ocorre principalmente devido ao crescimento econômico mundial, em razão das demandas geradas pelo crescimento de economias como as da China, Índia e Estados Unidos (MAIA, 2005). De acordo com estimativas feitas pelo *The Oil and Gas Journal* em 2008, nas atuais taxas de consumo, que são de 85 milhões de barris de óleo por dia e 260 milhões de metros cúbicos de gás por dia, a reserva mundial que em 2004 era de 1,27 trilhões de barris de óleo e 6,10 trilhões de metros cúbicos de gás natural, irá se esgotar em 40 e 64 anos, respectivamente. Com os recentes aumentos nos preços do petróleo, as incertezas acerca da disponibilidade desta fonte e os problemas ambientais causados pela poluição, tornou-se crescente o interesse por alternativas que possam substituir os combustíveis fósseis na matriz energética mundial.

Diante deste contexto, o biodiesel que é um substituto natural do diesel de petróleo e pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos descartados pelo setor alimentício (frituras), tem se tornado uma excelente alternativa para substituição destes combustíveis fósseis na matriz energética mundial. Além disso, o biodiesel oriundo de fontes vegetais naturalmente fixa o carbono através de seus ciclos de produção, o que ajudaria consideravelmente na redução dos níveis de CO₂, além do fato de que estes combustíveis não contêm enxofre em sua composição.

A possibilidade do uso de biodiesel como um substituinte ou um aditivo ao diesel mineral tem motivado pesquisas de desenvolvimento e implantação de processos produtivos deste no âmbito nacional. O biodiesel como combustível alternativo apresenta algumas vantagens em relação ao diesel mineral, dentre as quais destaca-se a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e de baixa toxicidade, além de possuir alto número de cetanos e um perfil de emissão favorável quando comparado ao diesel de petróleo (MEHER *et al.*, 2006; OLIVEIRA e COSTA, 2002; HANNA e MA, 1999).

O biodiesel é uma mistura de ésteres que pode ser proveniente da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais. Os reagentes óleo e metanol, por exemplo, e os produtos glicerol e ésteres metílicos de ácidos graxos são parcialmente solúveis no processo de reação. O processo mais comum para a obtenção de biodiesel, empregando óleos vegetais, é o de transesterificação, que pode ser por meio de reação catalítica alcalina (NaOH como catalisador), ácida (H₂SO₄) ou ainda através de reações enzimáticas (OLIVEIRA *et al.*, 2010; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000), em que de uma maneira simples, uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de álcool para produção de três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol como subproduto. A produção de biodiesel via reação alcalina tem sido amplamente estudada e, até o momento, é a rota que apresenta maiores rendimentos em termos de conversão de óleos vegetais (HANNA e MA, 1999). Em relação às matérias-primas para produção de biodiesel, o óleo de soja tem surgido como alternativa interessante, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais e apresenta expectativas favoráveis de aumento da capacidade produtiva.

As matérias-primas e quantidades usadas na reação de transesterificação afetam consideravelmente a separação das fases que são formadas após a reação. Dependendo das condições usadas, parte dos reagentes pode ser transformada em produtos, podendo também estar presentes algumas impurezas como traços de catalisador, glicerina, etanol, água e óleo não convertido (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009). De acordo com o grau de solubilidade destes compostos, pode-se ter como efeito que quantidades consideráveis de ésteres (biodiesel)

fiquem na fase rica em glicerina e que a fase rica em ésteres contenha uma grande quantidade de impurezas. Vários trabalhos têm sido conduzidos, tendo como foco uma variedade de óleos, processos, mas para o entendimento destes trabalhos torna-se necessário caracterizar o produto obtido e reconhecer as diferenças presentes nas matérias primas capazes de alterar positivamente o resultado final. Além disso, torna-se necessário entender os equilíbrios de fases líquido-líquido e líquido-vapor formados com as misturas para poder proceder à purificação do biodiesel e propor otimizações no processo. O estudo do equilíbrio entre as fases, proporciona informação essencial para o projeto de sistemas com biodiesel e a otimização dos processos de separação. Dados sobre o comportamento de fases são escassos na literatura atualmente, que pode comprometer a realização de simulações computacionais.

Apesar dos inúmeros estudos dirigidos à produção de biodiesel de soja, algumas questões tangentes ao processo merecem atenção, principalmente em se tratando do processo de separação e purificação do biodiesel, bem como a recuperação de alguns subprodutos. Invariavelmente, o estudo do comportamento de fases dos sistemas a serem tratados no processo de produção de biodiesel é etapa fundamental para projeto, análise, simulação e otimização de processos que envolvem a formação de uma ou mais fases.

Vários trabalhos foram realizados utilizando a metodologia para a obtenção de dados de ELL e ELV em vários sistemas, porém, o que se encontra na literatura ainda não é suficiente para o estudo dos sistemas binários e ternários envolvidos para o sistema reacional do biodiesel metílico de soja.

Neste sentido, este trabalho visa o estudo do comportamento de fases de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e a determinação de regiões de miscibilidade mútua (curvas binodais de ELL) de sistemas binários e multicomponentes dos constituintes da mistura reacional da produção de biodiesel de soja.

1.2 Objetivos

De uma maneira geral, o presente projeto visa à obtenção de dados fundamentais sobre comportamento de fases do sistema reacional de biodiesel de soja, os quais são relevantes tanto ao estudo do processo quanto a otimização das etapas posteriores de separação.

Os objetivos específicos podem ser delineados da seguinte maneira:

- Obtenção das amostras de biodiesel metílico de soja através da reação de transesterificação e a sua caracterização;
- Montagem de uma unidade multipropósito para medidas de equilíbrio de fases de ELV;
- Medida de dados de ELL dos sistemas para determinação da região de imiscibilidade LL dos sistemas envolvendo biodiesel de soja, metanol, etanol, glicerol e óleo de soja refinado;
- Medida de dados de ELV dos sistemas multicomponentes em pressões de 10-90 kPa dos sistemas biodiesel + etanol, biodiesel + metanol, biodiesel + etanol + glicerol, biodiesel + etanol + óleo de soja refinado e biodiesel + metanol + óleo de soja refinado.

O presente trabalho está organizado em forma de capítulos conforme descrito a seguir:

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica do estado da arte descrevendo de forma geral o desenvolvimento do processo de produção de biodiesel no Brasil e no mundo. Em seguida, é apresentado um levantamento bibliográfico dos dados de equilíbrio de fases para os sistemas envolvidos na produção de biodiesel.

No Capítulo 3 são descritas de forma detalhada as metodologias utilizadas na produção do biodiesel metílico de soja, na obtenção dos de ELL e ELV. São apresentados também todos os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados neste trabalho. Os dados apresentados são comparados com dados apresentados na literatura e discutidos com a finalidade de comparar os dados em geral.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho detalhando a contribuição do mesmo para a pesquisa atual, bem como as sugestões de trabalhos futuros para o complemento do mesmo.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

As necessidades energéticas do mundo tendem a aumentar rapidamente e a diminuição dos combustíveis fósseis, emissões de poluição causada por eles e o aumento dos preços dos combustíveis tornam as fontes de energia provenientes da biomassa mais atrativas. O aumento na demanda da energia e a diminuição das reservas de petróleo concentraram as atenções sobre os bicompostíveis (BARNWAL e SHARMA, 2005; GARCEZ e VIANNA, 2009).

Atualmente, cerca de 80% do consumo mundial de energia envolve fontes não renováveis como o petróleo, carvão ou gás natural. Este consumo apresenta um aumento médio de 3,1% ao ano, que juntamente com o crescimento da população mundial pode ser catastrófico. Estima-se que por dia sejam consumidos mundialmente 336 milhões de litros de petróleo, dos quais, para cada dois litros consumidos, apenas um é descoberto (GOLDEMBERG *et al.*, 2008). Portanto, seja pela elevação de preços em virtude do aumento dos custos de produção e prospecção em áreas remotas, ou ainda, devido ao impacto ambiental decorrente, principalmente, da queima dos combustíveis fósseis, hoje evidenciado pelo aquecimento global, a busca por fontes alternativas de energia se faz imprescindível (SILVA, 2009).

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável, e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. A mesma compreende todo material orgânico, não-fóssil, que tenha conteúdo de energia química, o que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, lixo orgânico, resíduo de agricultura, esterco de animais e outros tipos de rejeitos industriais (OMACHI *et al.*, 2004). Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (KUCEK, 2004).

As opções de fontes de matéria-prima para produção do biodiesel são diversificadas, sendo as principais os óleos vegetais e as gorduras animais. Entre as inúmeras oleaginosas que

se têm conhecimento na literatura, as mais comumente usadas são a soja, canola, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, pinhão manso (CANDEIA, 2008). Óleos e gorduras são formados por diversos compostos simples. Quimicamente eles são ésteres. O componente alcoólico é invariavelmente o glicerol e o componente ácido é formado pelos ácidos monocarboxílicos não ramificados (ácido graxo), conforme apresentado na Figura 2.1.

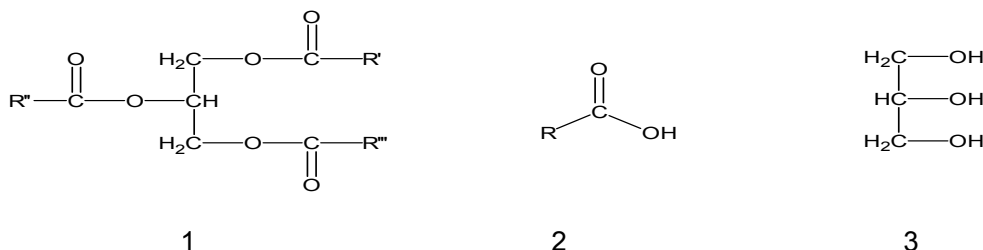


Figura 2.1 - Representação estrutural de triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).

O glicerol pode formar mono, di ou tri-ésteres. Tais ésteres são designados como mono, di ou triglicerídeos (MG, DG e TG). Portanto, óleos e gorduras são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos cuja composição varia de acordo com a origem da matéria-prima. O ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações contidas em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos à temperatura ambiente são referidos como gorduras com a predominância de ácidos graxos saturados. A Tabela 2.1 apresenta a composição em ácidos graxos das principais fontes de óleos vegetais e gordura animal.

Óleos vegetais naturais e gorduras animais são extraídos ou prensados para obtenção do óleo bruto ou gordura. Os óleos vegetais usualmente apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis, água e outras impurezas. Até mesmo os óleos refinados e gorduras contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água.

Embora os óleos vegetais puros possam ser utilizados diretamente para substituir o óleo diesel, sua alta viscosidade limita a sua aplicação. Se queimados sem qualquer modificação química ou física os óleos vegetais não são atomizados de forma eficiente na câmara de combustão, gerando incrustações nos filtros de combustível e no sistema de

injeção, comprometendo assim a vida útil e o desempenho do motor, além de sua queima gerar acroleína, uma substância cancerígena (FRANÇA *et al.*, 2009; SILVA, 2009).

Tabela 2.1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% massa)						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Babaçu	44 – 45	15 – 16,5	5,8 – 8,5	2,5 – 5,5	12 – 16	1,4 – 2,8	-
Mamona	-	-	0,8 – 1,1	0,7 – 1,0	2 – 3,3	4,1 – 4,7	0,5–0,7
Coco	44 – 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1 – 3	5 – 8,2	1 – 2,6	-
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Linhaça	-	-	6	4	13 – 37	5 – 23	26 – 28
Oliva	-	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	-
Dendê	-	0,6 – 2,4	32 – 45	4 – 6,3	38 – 53	6 – 12	-
Amendoim	-	0,5	6 – 11,4	3 – 6	42,3 – 61	13 – 33,5	-
Colza	-	1,5	1 – 4,7	1 – 3,5	13 – 38	9,5 – 22	1 – 10
Soja	-	-	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5 – 31	49 – 51,5	2 – 10,5
Girassol	-	-	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14 – 43	44 – 68	-
Sebo	-	3 – 6	25 – 37	14 – 29	26 – 50	1 – 2,5	-

FONTE: GUNSTONE *et al.*, 1994. * O primeiro número refere-se à quantidade de átomos de carbono na molécula de ácido graxo, já o número após os dois pontos faz menção à quantidade de duplas ligações na molécula, ou seja, as insaturações.

As vantagens dos óleos vegetais como combustíveis dieseis são a ocorrência natural em forma líquida, maior poder calorífico inferior, disponibilidade e renovabilidade. Entre as desvantagens, as principais são a alta viscosidade, baixa volatilidade e a reatividade das cadeias carbônicas insaturadas (PRYDE, 1983).

A alta viscosidade dos óleos vegetais foi inicialmente reconhecida como principal obstáculo para o seu aproveitamento como combustível, visto ser a maior causa para a má atomização na câmara de combustão do motor que, em última análise, gera a maior parte dos problemas operacionais descritos acima (KNOTHE *et al.*, 2006). Neste sentido, a reação de transesterificação representa uma solução para o problema dos óleos vegetais, produzindo monoésteres alquílicos (biodiesel) com viscosidades cinemáticas da ordem de 4-5 mm².s⁻¹, muito próximas à do diesel de petróleo, que apresenta valores da ordem de 1,8-3,0 mm².s⁻¹ (óleos vegetais estão na faixa de 27-35 mm².s⁻¹). Desta forma, a utilização de biodiesel pode dispensar várias adaptações dos motores, como a utilização de sistemas de injeção de alta pressão ou sistemas de pré-aquecimento do óleo vegetal para diminuir a sua viscosidade (KNOTHE *et al.*, 2006; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou esterificação de matérias-primas graxas de elevada acidez, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo ou heterogêneo (KUCEK, 2004; CORDEIRO *et al.*, 2008). Diversas vantagens ambientais, econômicas e sociais justificam a implementação de políticas que garantam a produção e o uso de biodiesel. Embora a combustão do biodiesel aumente as emissões de compostos nitrogenados, sua adição ao diesel de petróleo resulta em benefícios como a diminuição das emissões dos principais gases causadores do efeito estufa, pois, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima é quase totalmente reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese) (CORONADO *et al.*, 2009). Além disso, o biodiesel não libera compostos de enxofre que ocasionam a formação de chuvas ácidas, as quais podem gerar diversos danos à sociedade e alterações no pH dos ecossistemas aquáticos, levando várias espécies animais e vegetais à extinção. Também apresenta baixa emissão de CO, que é altamente tóxico aos organismos vivos por ocasionar asfíxia química, além de emitir menos materiais particulados, responsáveis por diversos problemas respiratórios que aumentam os gastos com saúde pública e prejudicam a qualidade de vida da população (SHEEHAN *et al.*, 1998).

O biodiesel também oferece vantagens sócio-econômicas interessantes, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, gera empregos, contribui para a fixação do homem no campo, propicia a movimentação de economias locais e regionais, seja na etapa agrícola ou na indústria de bens e serviços, evita a evasão de recursos pela importação de diesel de petróleo, além da vantagem de poder ser produzido com o emprego de uma tecnologia relativamente simples, fácil de ser transferida para o setor produtivo. Por estas razões, este biocombustível apresenta-se como uma alternativa viável para a substituição total ou parcial do diesel de petróleo (MA; HANNA 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado oficialmente em 2004 e entrou em vigor em 2008, ocasião em que todo o diesel veiculado em território nacional deveria conter obrigatoriamente 2% de biodiesel misturado ao diesel de petróleo (B2). Esta mistura compulsória sofreu aumentos gradativos, para B3 em março de 2008, B4 em julho de 2009 e desde 1º de janeiro de 2010 está em B5 (ANP, 2010).

As especificações do biodiesel para uso comercial são consideradas etapas essenciais para o desenvolvimento de programas de biodiesel. Os focos principais na preocupação com as especificações do biodiesel é de procurar garantir os direitos dos consumidores, preservar o meio ambiente e garantir um produto de qualidade. Na Tabela 2.2 são apresentadas as

características e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), ASTM e *International Organization for Standardization* (ISO).

A presença da glicerina no biodiesel gera uma série de problemas, principalmente na armazenagem no sistema de injeção de combustível dos automotores devido à separação. Além disso, a queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (RINALDI, 2007). A glicerina livre é associada, também, aos depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como água, aumentando, assim, a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, termo definido como traços de glicerina dissolvida no biodiesel, que tem um limite máximo permitido de 0,02% em massa de biodiesel, como é apresentado na Tabela 2.2.

A massa específica é a razão entre a massa e o volume de uma substância a temperatura e pressão especificadas. A determinação desta propriedade permite a conversão de medidas de volume para volume a temperaturas padrões de 15 °C (ASTM D4052). A densidade é uma propriedade importante dos combustíveis, que afeta diretamente as características de funcionamento do motor. Muitas características de funcionamento, tais como o número de cetano e a capacidade calorífica estão relacionados com a densidade (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008).

A viscosidade cinemática, também é uma propriedade fluidodinâmica, expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. Uma das preocupações acerca do biodiesel é que sua viscosidade tende a ser mais alta que a viscosidade do diesel (TAT e GERPEN, 1999). O biodiesel produzido a partir de óleo de soja tem uma viscosidade entre 4,2 e 4,6 cSt a 40°C (VALERI e MEIRELLES, 1997). A viscosidade do biodiesel de mamona é um dos problemas mais evidentes, trata-se de um dos ésteres de óleos vegetais mais viscosos, devido a presença substancial do ácido ricinoleico em sua composição, apresentando valores de viscosidade próximos a 14,51 cSt a 40°C (MAIA *et al.*, 2006). A viscosidade de outros tipos de biodiesel tais como os ésteres etílicos de óleo de canola, tem sido relatada em uma faixa de até 6,0 cSt a 40°C (ARAUJO, 2006). A viscosidade do biodiesel está fora dos limites permitidos pela Norma ASTM D975, define as diferentes propriedades do combustível diesel, a viscosidade deve se encontrar na faixa de 1,9-4,1 cSt a 40 °C.

Tabela 2.2 - Especificação brasileira do biodiesel, resolução ANP no 7, 19/03/2008.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM	EN/Isso
<i>Aspecto</i>	-	Límpido e isento de impurezas.	-	-	-
<i>Massa Específica a 20° C</i>	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675
<i>Viscosidade Cinemática a 40° C</i>	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
<i>Teor de Água, Max (2)</i>	mg/kg	500	-	6304	EN ISSO 12937
<i>Contaminação Total, max</i>	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
<i>Ponto de fulgor, min (3)</i>	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3697
<i>Teor de éster, min</i>	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
<i>Resíduo de carbono (6)</i>	% massa	0,050	-	4530	-
<i>Cinzas sulfatadas, max</i>	% massa	0,020	6294	874	EM ISSO 3987
<i>Enxofre total, max</i>	mg/kg	50	-	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
<i>Sódio + Potássio, max</i>	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
<i>Cálcio + Magnésio, max</i>	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 1458
<i>Fósforo, max</i>	mg/kg	10	15553	4951	EM 14107
<i>Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, max</i>	-	1	14359	130	EN ISO 2160
<i>Numero de Cetano (7)</i>	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISSO 5165
<i>Ponto de entupimento de filtro a frio, max</i>	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
<i>Índice de acidez, max</i>	mg KOH/g	0,5	14448	664	- EM 14104 (10)
<i>Glicerina livre, max.</i>	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	- EN 14105(10) EN 14106 (10)
<i>Glicerina total, max</i>	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
<i>Mono, di, triacilglicerol (7)</i>	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- -
<i>Metanol ou Etanol, max</i>	% massa	0,20	15343	-	EN 14105 (10) EN 14110 EN 14111
<i>Índice de Iodo (7)</i>	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
<i>Estabilidade a oxidação a 110 ° C, min. (2)</i>	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Como o uso do biodiesel atualmente é mais comum, os fabricantes de motores têm expressado preocupação em relação a alta viscosidade do biodiesel. Em particular, preocupa-

se com o fato que o biodiesel pode apresentar diferentes características de viscosidade-temperatura que poderia dar lugar a maiores pressões de injeção do combustível em baixas temperaturas de funcionamento do motor (VALERI e MEIRELLES, 1997).

ANP estabelece uma especificação preliminar do biodiesel, sendo esta similar a especificação americana (ASTM D 6751) e a européia (prEN 14214), entretanto deixando como parâmetros livres para serem anotados, a viscosidade (a mistura B20 deve atender a especificada para o biodiesel) e o índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e, portanto, do nível de instauração do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos a utilização de algumas matérias-primas, como a mamona (alta viscosidade) ou soja e girassol (alto teor de ácido linoleico, poliinsaturado e, portanto, com alto número de iodo) (MARVULLE *et al.*, 2004).

A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para a produção de biodiesel, já a especificação brasileira não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto as exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. Os valores adotados pela ANP resultaram de um amplo processo de consulta, com fabricantes de motores e sistemas de injeção, produtores de biodiesel e diesel, universidades e centros de pesquisa. A tecnologia atual de biodiesel buscou harmonizar os diferentes pontos de vista, sob o interesse maior do consumidor.

A análise do teor de água e sedimento visa à detecção de impurezas e contaminantes sólidos presentes no material. O excesso desses contaminantes pode causar problemas na vida útil dos filtros dos veículos e queimadores, bem como, formar emulsões de difícil remoção. A presença de água contribui para a elevação da acidez do bicomcombustível, podendo facilitar a corrosão dos tanques de estocagem (EVANGELISTA *et al.*, 2006).

A estabilidade, a oxidação e a cetanagem são parâmetros do biodiesel que merecem especial atenção, tendo em vista sua importância e a aparente ausência de disponibilidade laboratorial para sua avaliação no país. A estabilidade, sobretudo em climas quentes, é relevante para assegurar que mesmo depois de algumas semanas armazenado em condições normais o biodiesel mantenha sua adequada especificação. Já a cetanagem, medida que assegura a boa combustão em motores de ignição por compressão, é medida em poucos laboratórios, entre os quais algumas refinarias da Petrobras, Cenpes e IPT/SP, onde se adota na falta de medições diretas, uma correlação com a densidade, expressão naturalmente válida apenas para o diesel mineral (FERRARI *et al.*, 2005; PRANKL e SCHINDLBAUER, 1998).

Atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas da Alemanha, Estados Unidos e França, que são respectivamente, o primeiro, segundo e o terceiro colocados. Uma análise do PNPB revela que a soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, sendo que este óleo foi utilizado em 2009 e nos meses de janeiro a março de 2010 em 77,90% da produção nacional, e o óleo de algodão em 3,50%, o sebo bovino em 16,15% e outras matérias-primas com apenas 2,45% (BIODIESELBR, 2009; 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 margarinas, maionese, entre outros. 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 (MORETTO e FETT, 1998).

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-glicerídicos, 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 compõem 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).

A soja possui excelente capacidade de adaptação, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro/outubro e fevereiro/março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (EMBRAPA, 2007).

Cerca de 99% dos triacilglicerol presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: estearico, linoléico, palmítico, oléico e linolênico (NETO *et al.*, 2000), conforme apresentado na Tabela 2.3. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos.

Tabela 2.3 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos graxos		
Saturados		
Nomenclatura	Número de Carbonos	Concentração %(m/m)
Laúrico	C 12: 0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14: 0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16: 0	9,9-12,2
Esteárico	C 18: 0	3-5,4
Araquídico	C 20: 0	0,2-0,5
Behênico	C 22: 0	0,3-0,7
Lignocérico	C 24: 0	0,4 (máx.)
Insaturados		
Nomenclatura	Número de Carbonos	Concentração %(m/m)
Palmítico	C 16:1	Traços- 0,2
Oléico	C 18:1	17,7-26
Linoléico	C 18:2	49,7-56-9
Linolênico	C 18:3	5,5-9,5
Gaoléico	C 20:1	0,1-0,3
Erúcido	C 22:1	0,3 (máx.)

Fonte: Embrapa (2008).

Industrialmente, o processo tradicional para a produção do biodiesel é baseado na catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos comerciais de sódio ou potássio. Algumas questões relacionadas ao processo merecem atenção, principalmente relacionadas ao processo que utiliza óleo de soja e metanol em meio homogêneo, principalmente se tratando do processo de separação e purificação do biodiesel, e recuperação da glicerina, um co-produto de alto valor agregado. A alcoólise ou transesterificação de triacilgliceróis por álcoois mono-hidroxilados, conforme apresentado na Figura 2.2, 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 glicerina (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; KNOTHE *et al.*, 2006).

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 *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; Ma; HANNA *et al.*, 1999).

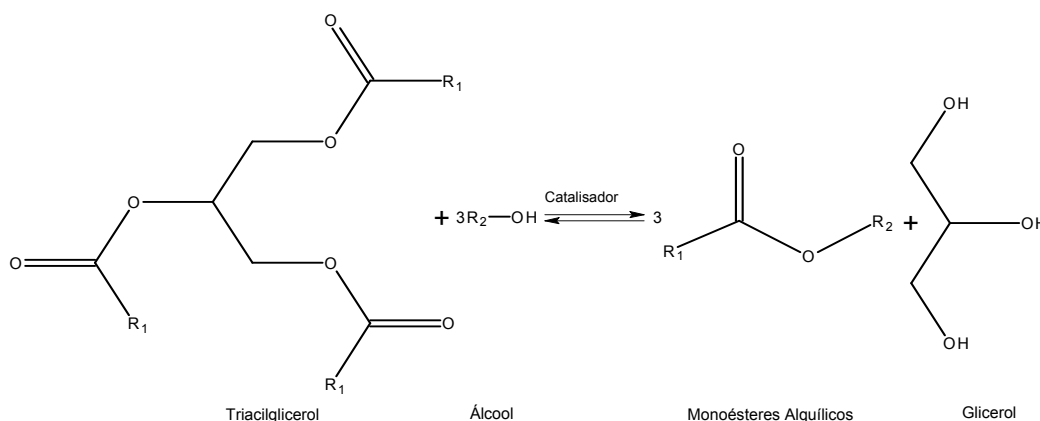


Figura 2.2 - Reação de transesterificação de um triacilglicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O metanol é o álcool mais utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, sendo atualmente utilizado em 95 % da produção brasileira. As razões para esta escolha se devem ao fato do metanol ser o mais barato dos alcoóis e sua utilização possibilitar processos com operações unitárias menos complexas. Além disso, mesmo no Brasil que possui tradição na produção de etanol, a utilização de plantas industriais com tecnologias importadas e adaptadas a utilização de metanol condicionam a utilização deste álcool (VAN GERPEN *et al.*, 2005; FREITAS, 2008).

Quando comparada à rota metílica, a rota etílica apresenta algumas dificuldades técnicas. A separação das fases éster/glicerol e a consequente purificação dos produtos são dificultadas em processos convencionais de álcoolise, pois o etanol age como co-solvente desta mistura. A recuperação do excesso de álcool utilizado na reação também é dificultada pela formação de misturas azeotrópicas, resultando maiores custos para a sua desidratação e posterior reciclagem. Além disso, a reatividade do etanol é inferior à do metanol, exigindo o emprego de um excesso de álcool maior em relação à massa de óleo e a realização do processo na ausência quase que absoluta de água, tanto nos reagentes quanto nas etapas de purificação do produto (RAMOS, 2009).

2.2 Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio de fases

2.2.1 Equilíbrio líquido-líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH *et al.*, 2000).

2.2.2 Diagramas de fases ternários

De acordo com a regra das fases de Gibbs, $F = 2 - \pi + N$, onde π e N representam o número de fases e de espécies químicas no sistema, respectivamente. O número de graus de liberdade F em um sistema ternário ($N = 3$) é $5 - \pi$ e para o caso onde temperatura e pressão são fixas é $3 - \pi$. Porém, há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas:

- *Uma fase:* $F = 2$, há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero.
- *Dois fases:* $F = 1$, é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição da fase conjugada.
- *Três fases:* $F = 0$, a composição de três fases coexistentes e fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

A curva de equilíbrio de um sistema ternário separa a região de duas fases da região homogênea e é denominada curva binodal, podendo ser representada a temperatura e pressão constante através de um diagrama triangular. Quando o sistema é binário faz-se uso de um diagrama em coordenadas cartesianas.

Esses triângulos são construídos utilizando-se um triângulo equilátero e aproveitando-se de suas propriedades: dado um ponto qualquer em um triângulo equilátero, a soma das distâncias deste ponto a seus lados é constante e igual a um dos lados. A Figura 2.3 mostra como é realizada a leitura destes tipos de diagramas.

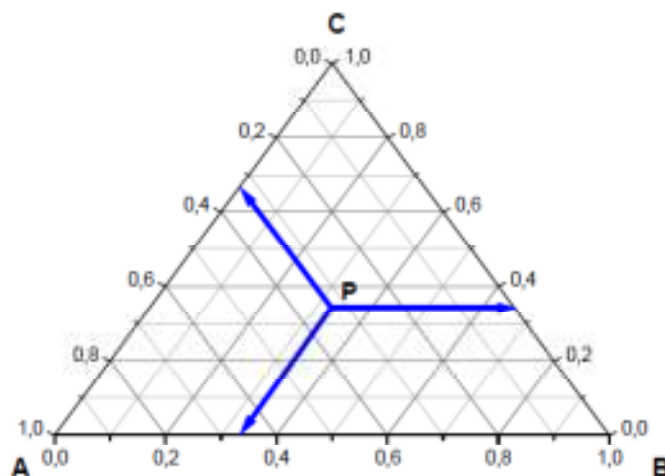


Figura 2.3 – Leitura do diagrama ternário.

As distâncias, como representada na Figura 2.3, do ponto P aos lados do triângulo correspondem as frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. De acordo com Treybal (1982), há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3 são:

- **Tipo 0** - nenhum par imiscível, diagrama em forma de ilha;
- **Tipo 1** - formação de um par parcialmente miscível;
- **Tipo 2** - formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- **Tipo 3** - formação de três pares parcialmente miscíveis.

O Tipo 1, ilustrado na Figura 2.4, é a combinação mais freqüente e que será necessário o conhecimento para entendimento deste trabalho. Neste sistema, os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A curva DNPLE é a curva binodal de solubilidade que indica a mudança na solubilidade das

fases ricas em A e B ao adicionar C; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*.

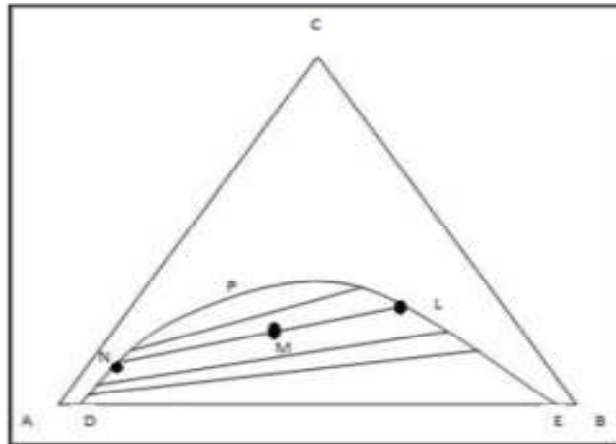


Figura 2.4 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas na Figura 2.4, pela linha LMN; elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto, se formam duas fases líquidas de mesma composição e densidade.

2.2.3 Efeitos da temperatura e da pressão

A temperatura é uma variável de relevante influência sobre o ELL. A solubilidade entre os componentes do sistema geralmente aumenta com a temperatura, de forma tal que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, inclusive promovendo o desaparecimento do sistema bifásico, tornando os componentes totalmente miscíveis entre si. Na Figura 2.5, pode-se observar um sistema com um par parcialmente miscível que é submetido a um aumento da temperatura.

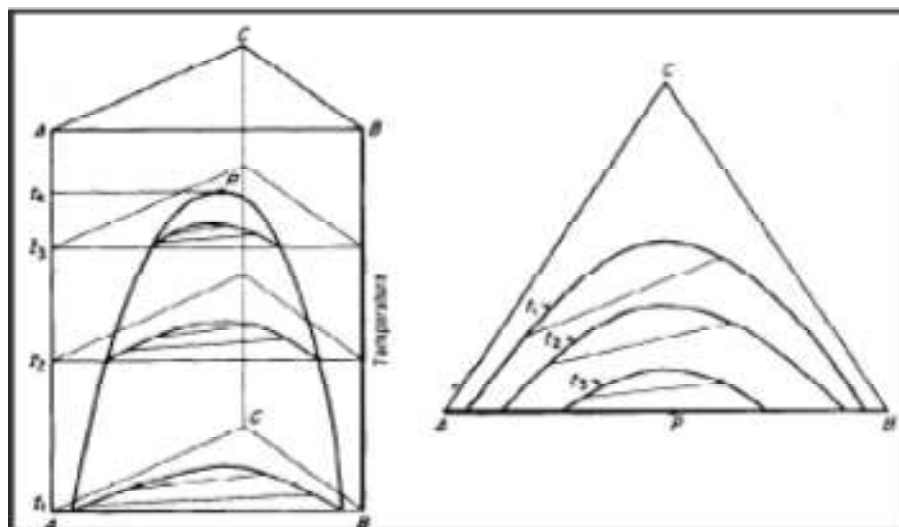


Figura 2.5 – Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL.

Exceto a pressões muito elevadas, o efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido é tão pequeno que geralmente pode ser ignorado. Portanto, todos os diagramas mostrados devem ser considerados como se fossem construídos a pressões o suficientemente altas como para manter um sistema completamente condensado, isto é, acima das pressões de vapor das soluções. No entanto, se a pressão se reduz o suficiente para que se torne menor do que a pressão de vapor das soluções aparece uma fase vapor e o equilíbrio líquido se interrompe.

2.2.4 Equilíbrio líquido-vapor

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são informações fundamentais na engenharia química, particularmente no projeto, otimização e controle, e operação de processos, principalmente os de separação. Além da enorme gama de aplicações, as propriedades do ELV contribuem para o entendimento do comportamento complexo das soluções, sendo a qualidade dos dados experimentais em termos de precisão extremamente importante.

O equilíbrio líquido-vapor para um sistema isolado é definido na termodinâmica quando os potenciais mecânico, térmico e químico são iguais nas duas fases. As quantidades intensivas observadas de um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições das fases líquida e vapor.

Métodos experimentais para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor tem sido apresentados na literatura.

2.2.5 Métodos experimentais para a obtenção de dados de ELV

Revisões sobre técnicas experimentais sob pressões baixas e normais para determinar ELV foram apresentadas por Fowler (1948a,b), Ridgway (1956), e Ridgway e Butler (1967). Uma quantidade considerável de métodos experimentais para a medida de ELV com uma avaliação crítica foi apresentada na monografia de Hála *et al.* (1967). Em seguida o assunto foi revisado por Williamson (1975) e por Marsh (1978). Malanowski inspecionou numa perspectiva histórica os métodos de circulação (MALANOWSKI, 1982a) e os métodos de ponto de bolha e orvalho (MALANOWSKI, 1982b). Um esboço das técnicas contemporâneas mais importantes e algumas tendências baseadas em estatísticas extraídas da literatura sobre experimentos de ELV foram apresentados por Abbott (1986).

O problema da determinação dos dados de ELV a pressões normais (~ 1 atm) e baixas são considerados nas cinco categorias seguintes:

- Método estático;
- Método de circulação;
- Método de fluxo;
- Método do ponto de bolha e orvalho;
- Método isopiéstico.

2.2.5.1 Método estático

O princípio do método estático é conceitualmente muito simples, ou seja, um sistema fechado contendo uma mistura líquida e vapor, no qual está conectado um medidor de pressão, conforme apresentado na Figura 2.6. A mistura a ser investigada está carregada em uma célula evacuada submergida em um termostato. O conteúdo da célula é agitado até que o equilíbrio entre as fases líquida e vapor seja estabelecido e então mede-se a pressão total do sistema no equilíbrio.

Geralmente utilizam-se banhos termostáticos de óleo ou água, acoplados a reguladores de temperatura para controlar a temperatura do líquido na célula de equilíbrio e, para a fase vapor, fitas de aquecimento com resistência elétrica acoplada a um variador de voltagem ou mesmo camisas com fluido circulante análogo a um trocador de calor.

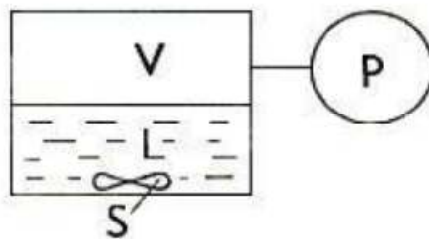


Figura 2.6 - Princípio do método estático para medição de ELV, onde: L – fase líquida; P – medidor de pressão; S – agitador e V – fase vapor.

O problema crucial desta técnica origina-se do fato que a quantidade dos componentes a serem introduzidos num sistema fechado deve ser degaseificada de forma que se evitem medidas errôneas de pressão. Isto também significa que um procedimento para remover gases de líquidos voláteis deve ser utilizado e que as manipulações de cargas líquidas degaseificadas requerem grandes cuidados e, assim sendo, são onerosos.

Freqüentemente, em pressões baixas e normais, o método estático é implementado como o método da pressão total, isto é, somente a temperatura, pressão total e composição da fase líquida são determinadas considerando que a composição da fase vapor é calculada. As razões são que na faixa considerada de pressão (i) a densidade da fase de vapor é tão pequena que é difícil na prática retirar uma amostra da fase vapor de tamanho significativo, não perturbando ao mesmo tempo o estado de equilíbrio, e (ii) a composição da fase vapor pode ser calculada prontamente, usando a equação de Gibbs-Duhem, e a fase vapor pode ser razoavelmente descrita por uma simples (normalmente virial truncada) equação de estado.

A composição da fase líquida pode ser determinada de vários modos, dos quais o mais comum é preparar a mistura de quantidades conhecidas de líquidos puros degaseificados na célula; tais métodos às vezes são chamados como "métodos sintéticos".

A pesagem é o modo mais preciso para determinar as quantidades líquidas puras adicionadas, considerando que a medição através de volume provê uma alternativa mais rápida. Em alguns arranjos experimentais, o conteúdo da célula de equilíbrio é transferido quantitativamente a uma célula de amostragem e analisada após leitura da temperatura e a pressão de equilíbrio.

Um método alternativo de determinação das composições líquida e vapor é a amostragem direta das fases líquidas da célula de equilíbrio e suas análises.

Para uma dada carga da célula de equilíbrio, as pressões totais são usualmente lidas nas várias temperaturas, apresentando assim um conjunto de várias isotermas $p-x$. Outra

estratégia de experimento, usada especialmente quando medições volumétricas convenientes são empregadas e as quantidades de substâncias puras represente um fator limitante, é fornecer à solução um componente de composição conhecida.

Na realização de um experimento no “método analítico”, a degaseificação pode ser realizada diretamente na célula. Porém, as maiores vantagens são oferecidas pelos métodos sintéticos, onde as análises das fases são evitadas e o consumo de substâncias puras é baixo (da ordem de cm^3) e a faixa acessível de pressões é somente determinada pelos materiais empregados na construção e garantia na aplicabilidade da pressão. Outra característica importante para sistemas que exibem estabilidade térmica limitada, é que a mistura investigada não é exposta a qualquer superaquecimento, inevitável nos métodos que requerem que a solução seja submetida à fervura.

A técnica de degaseificação de líquidos é realmente de grande importância no método estático de medição do ELV, entretanto, várias técnicas têm sido acopladas com o objetivo de obter tais dados de equilíbrio. Os dados de equilíbrio líquido-vapor podem ser obtidos com rapidez e com uma precisão esperada através de quatro diferentes técnicas: isoteniscópio, multisofermas, titulação ou diluição contínua e sublimação.

2.2.5.2 Método dinâmico ou método de circulação

O princípio do método circulação simples, isto é, com somente circulação de fase de vapor, representado na Figura 2.7. Os vapores oriundos da mistura fervente do frasco A pelo aquecimento introduzido em B atravessam o canal de vapor (\leftarrow) e depois da condensação completa em C são coletados no coletor D. No momento em que o coletor atinge certo nível, o vapor condensado retorna de uma maneira controlada (normalmente por um represa) por via de canal líquido (\rightarrow) para a câmara A de aquecimento. Após a recirculação contínua, o estado estacionário é atingido, e as composições das soluções líquidas nos frascos A e D permanecem invariantes no tempo. Neste momento, o líquido L e vapor condensado V são coletados e analisados.

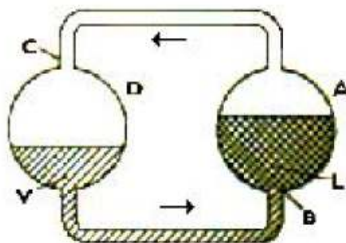


Figura 2.7 - Diagrama esquemático de uma célula de circulação.

Está claro que num teste rigoroso, veja por exemplo Hála *et al.* (1967), que num estado estacionário longo, a composição dos vapores emitidos em A é idêntica a composição do condensado em D. Porém, para que as amostras líquida L e condensada V representem o verdadeiro equilíbrio da fases líquida e vapor, respectivamente, as seguintes condições devem ser satisfeitas: (i) o líquido em A deverá estar bem misturado de forma que não haja gradiente de concentração no líquido fervente; (ii) o retorno do condensado frio deve ser perfeitamente misturado com o líquido em A e transportado adequadamente a D (isto é, não há nenhuma condensação parcial nas paredes e nenhuma gota de líquido é lançada e arrastada pelo vapor para D); (iii) as paredes de A não deverão ser superaquecidas para evitar desequilíbrio pela evaporação total das bolhas líquidas espirradas nas paredes; e, (iv) a mistura do líquido em equilíbrio L com uma porção do condensado que retorna deverá acontecer sem parar a circulação.

É muito difícil satisfazer todas estas exigências básicas num projeto prático de um instrumento. Muitos tipos de projetos básicos foram propostos, por exemplo, o apresentado por Othmer e seus colaboradores. Fazendo uso da experiência prévia, Othmer *et al.* (1960) descreveram uma unidade com partes auxiliares intercambiáveis para diferentes tipos de refulvedores e com combinação de jaqueta que minimiza perdas de calor do recipiente imóvel. Mesmo assim, com este tipo de equipamento não foi possível determinar a temperatura de ponto de ebulição com precisão e assim os dados de ELV obtidos geralmente são considerados incertos.

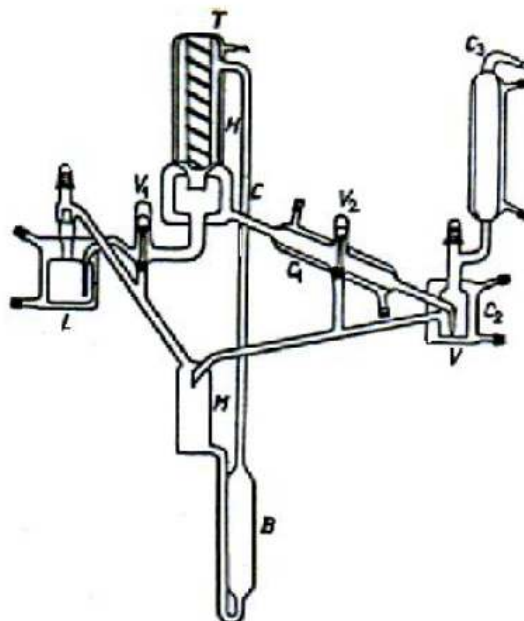


Figura 2.8 - Célula de Dvorak-Boublik (1963).

O princípio de um dispositivo dinâmico, mostrado na Figura 2.8, para medir dados de ELV é carregar o equipamento com uma mistura líquida e levar esta a ebulição por destilação e/ou circulação, à pressão constante. Composições do líquido no ponto de bolha e do vapor condensado variam com o tempo, até a obtenção do regime permanente, ou seja, do estado bastante próximo do “equilíbrio” caracterizado pelo operador e/ou por um critério pré-fixado. A pressão é controlada e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria (CHIAVONE-FILHO, 1993) ou refratometria “on line” (PERSON e FREUDENSLUND, 1991). Hala *et al.* (1967) e Abbott (1986) revisaram e apresentaram vários dispositivos de medição, principalmente os dinâmicos.

Malanowski (1982a) apresenta um trabalho de revisão de métodos especificamente para os dispositivos de circulação, onde são enfatizados os princípios de operação, as vantagens e as desvantagens dos vários projetos. Os aspectos importantes destes aparelhos são o estabelecimento distinto de um estado estacionário, a minimização de flutuações de pressão e a determinação de valores consistentes. As variáveis temperatura e composição da fase vapor são normalmente as mais sensíveis. Contudo, um dispositivo dinâmico bem projetado pode freqüentemente prover bons dados de equilíbrio líquido-vapor com rapidez e baixo custo quando comparado ao estático. É interessante notar também a dependência de técnicas especializadas para operação destes aparelhos. Outra limitação dos equipamentos de

circulação é que só podem operar sob pressões baixas, pois os mesmos são geralmente construídos de vidro.

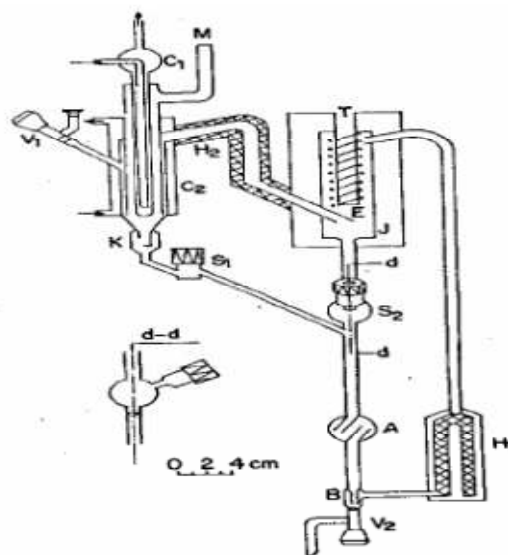


Figura 2.9 - Ebuliômetro com amostragem das fases líquida e vapor, onde: C_1 e C_2 - condensadores; S_1 e S_2 - reservatório para amostragem com seringa; V_1 e V_2 - válvulas para introdução e remoção de amostras; H_1 e H_2 - bomba cottrell e aquecedor para evitar condensação; A e B - dispositivos de mistura; K - conta gotas; T - poço para termômetro; M - manostato; E - câmara de equilíbrio; J - jaqueta com vácuo.

O aperfeiçoado dispositivo dinâmico de circulação apresentado por Rogalski e Malanowski (1980a), apresentado na Figura 2.9, é um bom exemplo de um moderno e eficiente projeto a ser discutido. Este dispositivo promove a recirculação de ambas as fases, ou seja, líquida e vapor. A fase líquida é saturada a parte num reservatório eletricamente aquecido pelo qual fluxos contínuos de vapor e líquido são transferidos via bomba “Cottrell” (H_1) para a câmara de equilíbrio (E) onde está localizado o termômetro (T). Na câmara de equilíbrio as fases vapor e líquida se desprendem, e o líquido escoo diretamente para a câmara de mistura (A). O vapor passa pelos condensadores (C_1 e C_2) e retorna na forma já condensada também para as câmaras de mistura (A e B) onde recombina-se com o líquido desprendido. O conteúdo da mistura retorna para o aquecedor (H_1) e desta maneira é completado o ciclo.

Malanowski (1982a,b) apresentou dois projetos: o primeiro permitindo amostragem de líquido (S_2) e vapor (S_1) condensado por meio de seringa no “equilíbrio”, obtendo análise completa (dados “ $PTxy$ ”); e o segundo, um simples aparelho no qual tal provisão não é feita.

No segundo caso, as composições de equilíbrio das fases líquida e vapor são determinadas via balanço de massa, uma vez que é conhecida a composição global, temperatura e pressão. O controle de pressão é dado por um manostato (M). A pressão do sistema pode ser variada para experiências isotérmicas, com introdução ou remoção de um gás inerte. A resposta da temperatura pela variação da pressão é rápida, tanto que a operação isotérmica é somente um pouco mais difícil do que a isobárica. A operação isotérmica é normalmente referida ao método estático onde a temperatura é controlada e a pressão é medida, mas pode-se gerar dados isotérmicos com o método dinâmico. O projeto permite a introdução e remoção de amostras de líquido sem interromper a saturação no ebuliômetro. A precisão da pressão é ± 3 Pa, e da temperatura $\pm 0,002$ K. As precisões nas medidas de composição são limitadas pelo procedimento de amostragem-manuseio (um problema particular do método), e pela precisão da técnica de análise. Se as composições são calculadas, necessita-se de uma boa estimativa da razão molar de vapor e líquido “f” ou do coeficiente de evaporação. Esta quantidade “f” varia pouco de sistema para sistema, e também não é uma função muito forte da pressão ou da temperatura quando o ebuliômetro for corretamente projetado e adequadamente operado. As faixas de operação satisfatórias dos dois ebuliômetros discutidos e tomados como exemplo são de 5 a 300 kPa e de 300 a 500 K, respectivamente. São adequados para análises a baixas concentrações (valores limites dos coeficientes de atividade), consomem pouco tempo por análise e fornecem resultados relativamente precisos. Vale ressaltar que para um ebuliômetro operar nesta faixa baixa de pressão, requer bastante cuidado no projeto de fabricação.

Através do método descrito anteriormente, foram mostradas algumas das principais qualidades, aplicações, desvantagens e especificações de um dispositivo de circulação, isto é, o ebuliômetro.

O ebuliômetro “Fischer”, com o esquema apresentado na Figura 2.10, tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). A mistura líquida é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor despreendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de ‘bomba Cottrell’. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a temperatura de equilíbrio naquele

momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura (1). As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

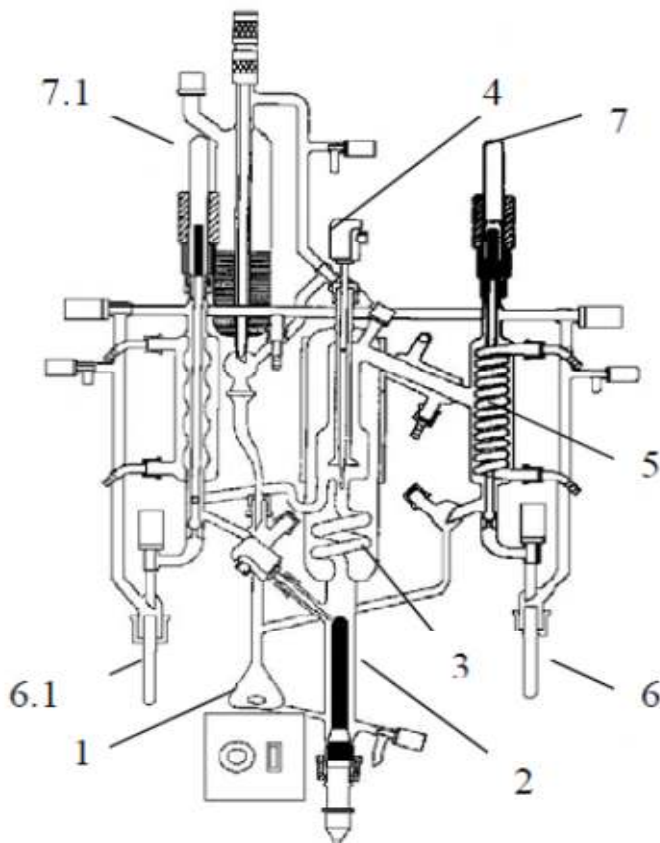


Figura 2.10 - Ebuliômetro “Fischer”, modelo 602.

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras das fases líquida (6.1) e vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. Estas amostras serão analisadas através de um cromatógrafo, densímetro ou refratômetro, para que sejam determinadas suas composições. Desta maneira obteremos todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

Oliveira (1999) usou um aparelho de circulação para medir o equilíbrio líquido-vapor, chamado de aparelho de Othmer modificado, mostrado na Figura 2.11, e aplicado para determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos.

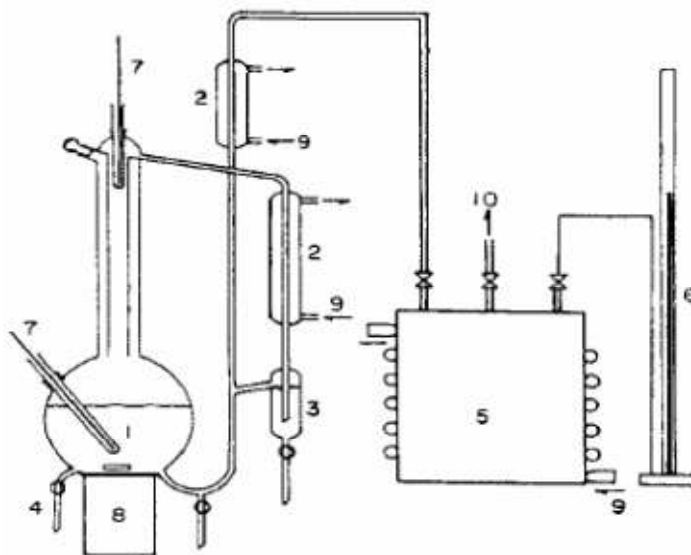


Figura 2.11 - Aparelho de Othmer para medir dados de ELV, onde: 1 – balão refervedor; 2 - condensador; 3 - célula de amostragem da fase vapor; 4 - torneira de amostragem da fase líquida; 5 - tanque pulmão; 6 - manômetro de mercúrio; 7 - termômetro; 8 - agitador magnético com aquecimento; 9 - água de resfriamento; 10 - regulador de pressão.

A capacidade do frasco refervedor do ebuliômetro é aproximadamente 500 mL, e o coletor de amostras da fase vapor condensado é de 30 mL. A pressão do sistema é controlada através de um tanque pulmão, por um regulador de pressão e medido por um manômetro de mercúrio. A temperatura é lida por meio de um termômetro termistor, tanto na fase líquida como no vapor.

O volume de solução colocado no frasco do ebuliômetro, aproximadamente 350 mL, é submetido ao aquecimento até a temperatura de ebulição da amostra, na pressão experimental fixada. Após a condensação da fase vapor, inicia-se a inundação da célula de amostragem da fase vapor na pressão do sistema. A temperatura de equilíbrio no destilador e a pressão são medidas após o sistema ter permanecido no estado de regime permanente durante 30 minutos. As amostras da fase vapor condensado, proveniente da célula de amostragem da fase vapor, e da fase líquida, proveniente do balão destilador, após serem coletadas quase ao mesmo tempo, podem ser analisadas por cromatografia, densimetria ou refratometria. Em seguida, o sistema é ajustado a uma nova pressão e temperatura e aguarda-se atingir o novo estado de equilíbrio para a coleta de novos dados.

2.2.5.3 Método de fluxo

Os métodos de fluxo dinâmico foram desenvolvidos principalmente para sistemas termicamente instáveis e/ou que reagem com a intenção de minimizar o tempo necessário para atingir o estado estacionário (correspondendo ao ELV) durante o qual os componentes estão em contato na temperatura de ebulição. Neste tipo de equipamento um uniforme fluxo de composição constante, que pode ser um líquido ou um vapor, ou uma mistura de ambos, é alimentado através de um aquecedor na câmara de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são então imediatamente separadas. Portanto, as substâncias investigadas são aquecidas à temperatura de ebulição por alguns segundos e as amostras das fases em equilíbrio de uma determinada alimentação podem ser coletadas rapidamente. Uma desvantagem geral óbvia do método é o consumo grande de reagentes, que com alto grau de pureza requerido, representam custos elevados dos dados.

2.2.5.4 Método do ponto de bolha e de orvalho

Este método consiste na determinação dos pontos de ebulição e de orvalho para misturas de composição conhecida. A sua adoção permite determinar diagramas de equilíbrio líquido-vapor sendo necessário analisar as amostras de líquido e vapor em equilíbrio. Além disso, o consumo de reagentes é baixo.

O princípio do método é de fácil compreensão. Mede-se uma série de dados de pressão, volume, temperatura e composição para misturas de composição constante e em condições isotérmicas ou isobáricas. As pressões correspondentes aos pontos de orvalho e de ebulição são obtidas pela curva pressão-volume para cada isoterma, ou da curva temperatura-volume quando as medições são efetuadas a pressão constante.

A generalização do método para misturas com mais de dois componentes é possível. Na medição de pontos de ebulição, particularmente a pressões reduzidas, é indispensável que a mistura líquida esteja perfeitamente degaseificada. Na determinação experimental de pontos de orvalho, o efeito de gases dissolvidos numa pequena quantidade de líquido ou numa grande quantidade de vapor é desprezível. Feller e McDonald (1950) apresentaram um aparelho em vidro, especialmente destinado a operar sob pressões inferiores à pressão atmosférica e em condições isotérmicas, que se encontra imerso num banho termostatizado. O aparelho encontra-se representado esquematicamente na Figura 2.12. Os conjuntos de valores de pressão e volume obtidos são usados para construir o diagrama pressão-volume. O método

composições de equilíbrio sejam alcançadas tal que as atividades do solvente em ambas as soluções sejam as mesmas. As composições de equilíbrio das soluções são então determinadas através de análises ou por pesagem (das cargas iniciais e das soluções resultantes). A pressão de vapor saturado sobre a solução estudada, determinada desde a concentração conhecida, é dependente da pressão de vapor da solução do soluto de referência.

Está claro que o método apresenta resultados significativos somente se nenhuma transferência significativa de solutos seja realizada. Uma vantagem é que medidas de pressão não são necessárias. Porém, os tempos de equilíbrio são da ordem de dias. Um exemplo típico do método é o estudo de eletrólitos não voláteis em soluções aquosas e de soluções de polímeros.

Usando LiCl como o soluto de referência, Herskowitz e Gottlieb (1981) estudaram soluções aquosas de trietileno glicol. Em seus cinco recipientes de prata (4 cm de diâmetro, 2,5 cm de altura) 3 foram enchidos com a solução de LiCl e 2 com a solução de glicol e então assentados em cavidades existentes num bloco de cobre colocado em um dessecador. Durante o equilíbrio (que leva 1-3 dias) o dessecador é submerso em um banho termostático e as soluções são lentamente agitadas. As diferenças finais entre as concentrações das soluções de um dado soluto nos diferentes recipientes foram em torno de 0.1%. Se a diferença excedesse 0.3%, o ponto medido seria descartado.

Um estudo isopiéstico completo de soluções diluídas de fenóis em ciclohexano foi recentemente descrito por Barela e Buchowski (1988), apresentando detalhes úteis sobre o equipamento e procedimento. Difenil é usado como o soluto de referência em dois dos recipientes, sendo os outros dois carregados com a mistura a ser investigada. Todas as soluções são preparadas gravimetricamente e depois de atingirem o equilíbrio são novamente pesadas. Finalmente, as soluções após atingirem o equilíbrio são analisadas por cromatografia gasosa para determinar suas concentrações. As correções máximas para o coeficiente de atividade devido a este efeito foram estimadas em 1,5%. O erro relativo global na relação isopiéstica foi cerca de 0,3%.

2.2.6 Trabalhos encontrados na literatura sobre equilíbrio de fases

Na literatura atualmente podem ser encontrados diversos trabalhos relacionados à obtenção de dados de equilíbrio de fases. Alguns obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando a metodologia de titulação para obtenção das binodais e com o uso de

outras metodologias desenvolvidas obtiveram também as linhas de amarração de alguns sistemas. Existem ainda, trabalho que obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor utilizando-se de metodologias variadas. Dentre os trabalhos encontrados na literatura destacam-se os seguintes:

Gonzalez *et al.* (1986) realizaram um trabalho de obtenção dos dados de equilíbrio e representação com modelos termodinâmicos para sistemas ternários envolvendo água, fenol e os solventes: benzeno, etil benzeno, ácido nonanóico, acetato de etila, acetato de isopropila, acetato de n-bulila, acetato de isoamila e acetato de ciclo-hexila. Neste trabalho a análise das amostras do equilíbrio foi feita através do índice de refração da solução após a realização da calibração externa.

Arce *et al.* (2004) apresentaram os dados experimentais do ELL para os sistemas água + butil tert-butil éter + metanol e água + butil tert-butil + etanol nas temperaturas de 298,15 K; 308,15 K e 318,15 K. Os dados experimentais foram correlacionados de acordo com os modelos NRTL e UNIQUAC.

Çehreli *et al.* (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas água, 1-propanol e os solventes: metil acetato, etil acetato e n-propil acetato, na temperatura de 298,2 K. A composição das amostras separadas foram analisadas utilizando a cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica e os dados experimentais foram correlacionados pelos modelos de UNIQUAC e UNIFAC, e uma comparação da capacidade de extração de cada solvente de acordo com seus coeficientes de distribuição e fatores de separação foi apresentada.

Aynur Senol (2006) realizou o trabalho de modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido carboxílico + clorofórmio e descreve o mesmo procedimento utilizado nos outros trabalhos para a obtenção dos dados de equilíbrio, porém, utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama para a quantificação dos componentes nas fases.

Negi *et al.* (2006) obtiveram as linhas de amarração dos sistemas envolvendo metanol, glicerol e oleato de etila para temperaturas diferentes simulando o que acontece no processo de produção de biodiesel.

Zhou *et al.* (2006) mediram dados de ELL para sistemas envolvidos na produção do biodiesel de óleo de pinhão manso. Os sistemas envolveram o biodiesel, metanol, glicerol e petróleo na faixa de temperatura de 298,15 a 333,15 K.

Guo *et al.* (2007) mediram os pontos de bolha para determinadas temperaturas através de ebuliômetros inclinados (ELV) para os sistema biodiesel etílico de óleo de girassol + etanol.

Andreatta *et al.* (2008) obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor para o sistema oleato de metila + metanol + glicerol na faixa de temperatura de 323,15 a 393,15 K. Os dados foram analisados por cromatografia gasosa.

Ferrari (2008) determinou em sua dissertação de mestrado dados experimentais de ELL para o sistema reacional de biodiesel metílico de soja e a modelagem termodinâmica deste sistema. Este trabalho foi realizado em parceria com a Petrobrás e seus dados são restritos a divulgação na literatura. As análises foram realizadas por cromatografia e os dados modelados.

Liu *et al.* (2008) mediram dados de ELL para componentes envolvidos na produção do biodiesel etílico de soja. Foram obtidas as linhas de amarração dos sistemas ternários biodiesel + etanol + glicerol e biodiesel + etanol + óleo de soja refinado na faixa de temperatura de 300,15 a 333,15 K.

Ardila (2009) em sua dissertação de mestrado mediu dados de ELL para sistemas envolvidos no processo de produção de biodiesel etílico de soja e biodiesel etílico de mamona. Foram obtidas as binodais para sistemas com biodiesel de soja, biodiesel de mamona, etanol, glicerol e água nas temperaturas de 25 e 50 °C. Em seguida obtiveram as linhas de amarração para os mesmos sistemas a 50 °C.

França *et al.* (2009) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários contendo biodiesel de óleo de mamona, glicerol e álcool. Curvas binodais foram determinadas experimentalmente utilizando dois tipos de álcool, o metanol a 298,15 K, e etanol a 298,15 K e 333,15 K. Linhas de amarração foram medidas para o sistema contendo metanol a 298,15 K. Os resultados foram correlacionados com o modelo UNIQUAC, com estimativa de novos parâmetros de interação binária.

Tizvar *et al.* (2009) investigaram o equilíbrio de fases dos óleos vegetais + etanol + água a temperaturas que variam de 298,15 a 333,15 K. Os óleos vegetais escolhidos para este estudo foram refinados de canola, azeite, óleo de milho, óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) semi-elaborados, e óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) semi-elaborados. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL, com uma estimativa de parâmetros de interação binária.

Andrade (2010) em sua dissertação de mestrado realizou o estudo experimental e teórico do equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do

equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel por rota etílica. Avaliou também o efeito de eletrólito, especificamente o cloreto de sódio, a fim de verificar a partição dos componentes nas fases em equilíbrio. Foram obtidos dados experimentais de linhas de amarração de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila + etanol a 40 °C e 50 °C, além do sistema glicerol + estearato de etila + etanol + cloreto de sódio a 50 °C.

Oliveira *et al.* (2010) realizaram novas medições ELV à pressão atmosférica para os sistemas binários de álcool (metanol ou etanol) com laurato de metila, miristato de metila, e oleato de metila, alguns dos principais componentes do biodiesel.

Csernica e Hsu (2011) obtiveram a binodal e linhas de amarração para o sistema biodiesel comercial + glicerol + metanol a 293,15 K. Os ésteres metílicos foram analisados por HPLC e os dados foram representados em diagramas ternários.

Enfim, o levantamento bibliográfico apresentado neste capítulo mostra a evolução dos estudos de dados de equilíbrio de fases. Diante disso, concluiu-se a existência da necessidade do levantamento de dados de ELL e ELV para alguns sistemas envolvidos no processo de produção de biodiesel metílico de soja, visto que, ainda existe uma deficiência dos mesmos na literatura.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os principais reagentes e equipamentos utilizados em cada etapa do estudo, bem como a metodologia utilizada no decorrer de cada experimento.

3.1 Reagentes

No presente trabalho, utilizou-se óleo de soja comercial refinado (Liza[®], Cargill Agrícola S/A, Mairinque, SP), água bidestilada, hidróxido de sódio P.A. (NaOH) (Quimex Produtos Químicos, São Paulo, SP), glicerol P.A. (Sigma-Aldrich[®]) etanol e metanol P.A. (Vetec[®], Fairfield, Ohio, EUA).

3.2 Produção do biodiesel metílico de soja

O sistema de interesse constituiu-se de biodiesel metílico, 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 % de NaOH para geração do álcooxido correspondente. Foram escolhidas essas condições a partir de estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa do professor Luiz Pereira (SAAD, 2005; KUČEK *et. al.*, 2004; SILVA, 2009), que desenvolveram um estudo com vários tipos de catalisadores, tempo de reação, temperatura e tipo de álcool utilizado sendo essa condição a que obteve maior conversão de óleo em éster.

A reação foi conduzida por 1h e após este período, o excesso de metanol foi removido por rotaevaporação. Na Figura 3.1 é apresentada a fotografia do aparato experimental montado para a produção de biodiesel. Os ésteres produzidos foram separados por decantação (Figura 3.2). 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 (353 K) na proporção de 10% (v/v) por duas vezes, e adicionado 2% (m/m) de um adsorvente sólido comercial tipo Perlmax[®] 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.



Figura 3.1 – Reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel metílico de soja.



Figura 3.2 – Separação dos ésteres produzidos na reação de transesterificação por decantação.

Depois de purificado o biodiesel foi então analisado qualitativamente por cromatografia em camada delgada (CCD), sendo utilizado como eluente éter de petróleo: éter etílico 9:1 e cromatoplasas AL TLC de sílica gel 60 (Merck®) reveladas com I_2 sublimado. Para comparação foram utilizados padrões de ésteres metílicos de óleo de soja e óleo de soja refinado. Através da CCD verificou-se a ausência de triacilgliceróis não convertidos e produtos de conversão parcial (di- e monoacilgliceróis). Tal observação, ainda que qualitativa, indicou uma alta conversão do óleo de soja em ésteres.

3.3 Equilíbrio líquido-líquido

Os materiais utilizados para a determinação experimental do equilíbrio de fases líquido-líquido foram basicamente: célula de equilíbrio, balança analítica, agitador magnético, banho termostático, septos, mangueiras, termômetros, garras, béqueres, pipetas volumétricas, balões volumétricos, entre outros.

A célula de equilíbrio é um frasco encamisado construído em vidro pyrex, para permitir a visualização das fases imiscíveis, conforme apresentada na Figura 3.3. A célula contém coletores laterais (*a* e *b*) para a retirada de amostras das fases orgânicas e aquosas sem retirada da tampa da célula, assim não há perturbação do equilíbrio. Nestes locais são colocados septos de borracha, que possibilitam a entrada da agulha da seringa e não permitem a saída do líquido de dentro da célula. A célula também apresenta locais para a conexão da circulação do fluido de refrigeração pela camisa (*c* e *d*). Esta circulação manterá constante a temperatura do líquido no interior da célula.

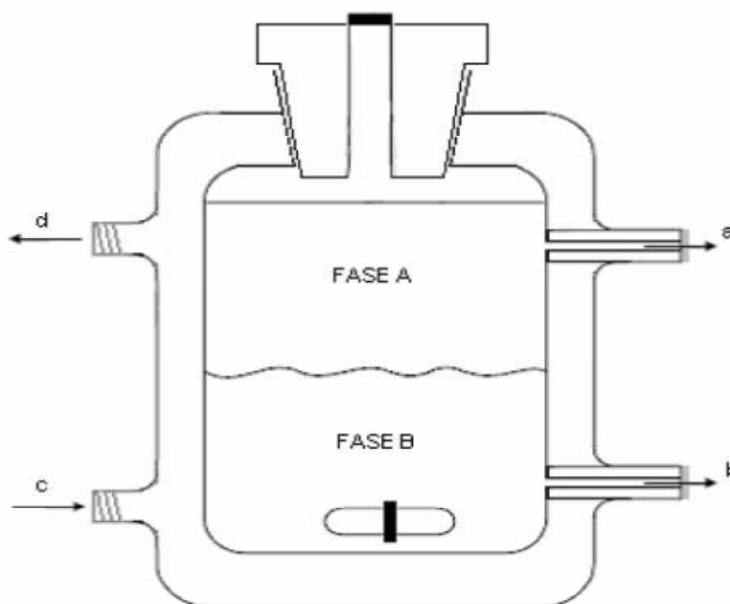


Figura 3.3 – Esquema da célula de equilíbrio.

A célula contém uma tampa de teflon para vedação da mesma através de um aro de borracha. A tampa apresenta uma abertura que pode ser utilizada na introdução de diversos elementos no interior da célula, ou ainda vedada por uma rolha quando não utilizada. Através

dessa abertura na tampa da célula são introduzidos componentes para a posterior observação do comportamento do sistema na célula de equilíbrio.

O banho termostático foi utilizado para manter a temperatura constante durante o experimento através da circulação de água na célula de equilíbrio. Ele tem capacidade de 10L (Spencer, mod. 521/5D) com capacidade de manter a temperatura. O agitador magnético (TE-080, TECNAL) foi utilizado para a mistura da solução no interior da célula de equilíbrio. Para uma maior precisão na preparação de todas as soluções necessárias durante o experimento trabalhou-se com determinação mássica (método gravimétrico), ao invés de volumétrica (método volumétrico). As quantidades dos compostos a serem misturados foram pesadas numa balança analítica (RADWAG modelo AS 220/C/2) com precisão de $\pm 0,0001$ g e capacidade 220 g.

3.3.1 Determinação da curva binodal

Neste trabalho, a curva binodal foi construída para os sistemas ternários com o objetivo de se conhecer a região de transição de fases do sistema.

O método da análise para a obtenção de dados experimentais de ELL consiste na separação de uma mistura bifásica, com composição global conhecida, em duas fases líquidas. O equipamento utilizado neste trabalho para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foi montado com base na proposta de Stragevitch e d'Ávila (1997). Conforme apresentado na Figura 3.4, o aparato consiste em uma célula de equilíbrio vedada com septos, conectada a um banho termostático. A célula é provida de agitação através de uma barra magnética, posicionado em seu interior, e acionado por um agitador magnético com nível de agitação moderada, uma bureta de 50 mL utilizada para a titulação do terceiro componente (solvente) do sistema ternário e um termômetro de mercúrio para o monitoramento da temperatura dentro da célula de equilíbrio.

De acordo com Gonzalez *et al.* (1986) as curvas binodais, ou curvas de equilíbrio de sistemas ternários (à temperatura constante), podem ser determinadas pela titulação da mistura de dois componentes de concentrações conhecidas com um terceiro componente, até a observação de um turvamento da solução. Este método é chamado de determinação do ponto de turbidez. A mistura de concentração conhecida é mantida em um frasco que é tampado para evitar a evaporação e contém uma “camisa” para a circulação de água vinda de um termostato para manter a temperatura do líquido no seu interior constante, conforme mostrado anteriormente. A titulação se dá pela adição do terceiro componente através de uma abertura

superior na tampa do frasco. A solução no seu interior é agitada constantemente por um agitador magnético. No momento em que há transição da homogeneidade para o turvamento é observado o volume gasto.



Figura 3.4 – Unidade de ELL para a obtenção das binodais.

Assim, o procedimento experimental consistiu na colocação da solução de concentração conhecida na célula de equilíbrio e mantida sob agitação, à temperatura constante.

Uma vez anotado, o volume do componente adicionado foi transformado em massa através de sua densidade encontrada na literatura. Os cálculos de volume em massa (g) foram feitas de acordo com a Equação 3.1:

$$m_i = v_i \cdot d_i \quad (3.1)$$

Onde m indica a massa em gramas (g), v o volume em mililitros (mL), d a densidade em g/mL e o subscrito i o componente.

Para a confecção das curvas binodais essas massas (g) foram transformadas para frações mássicas de acordo com a Equação 3.2:

$$w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (3.2)$$

Onde w é a fração mássica do componente i .

3.4 Equilíbrio líquido-vapor

Os dados de equilíbrio de fases líquido-vapor foram basicamente obtidos através do ebulliômetro do tipo Othmer. Na Figura 3.5 é apresentado um diagrama esquemático do ebulliômetro utilizado neste trabalho.

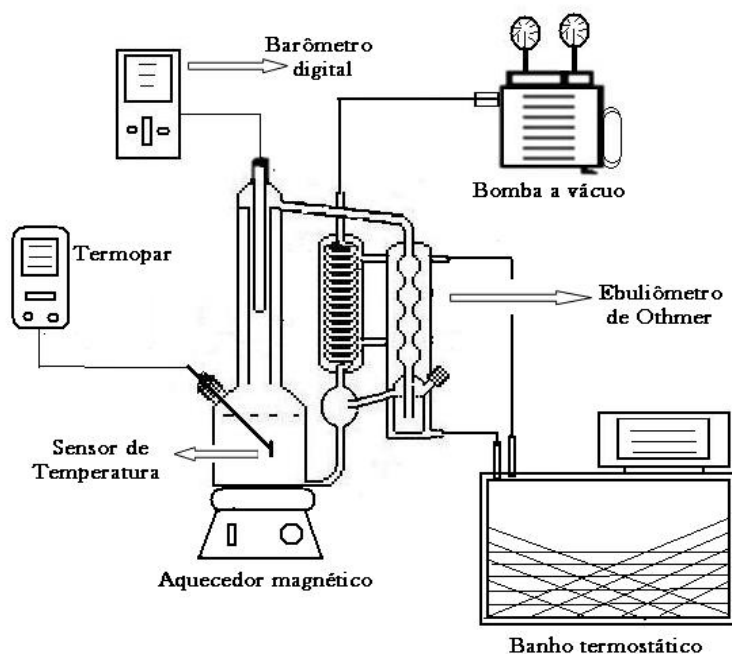


Figura 3.5 – Esquema da unidade do ebulliômetro de Othmer.

O sistema do ebulliômetro tem como princípio a recirculação da fase vapor, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). Após colocar a mistura líquida no frasco ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara de mistura. O calor é fornecido à mistura por meio de um elemento aquecedor que provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético que auxilia na mistura do refluxo para a câmara de mistura. O nível do líquido no refeedor deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente. O vapor, ao chegar ao topo, entra em contato com um termopar para registrar a temperatura da fase vapor naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, passa pelo condensador e retorna ao frasco da mistura.

O ebulliômetro é composto basicamente por uma célula de equilíbrio, um condensador, duas portas de amostra (para o líquido e para a fase vapor) e alguns componentes auxiliares como bomba de vácuo, agitador magnético, resistência de aquecimento e sensores de temperatura e pressão. O controle da pressão é realizada utilizando uma válvula de agulha sensível que foi mantida constante através de uma linha de vácuo com

um manômetro calibrado. A leitura do manômetro depende das medidas corretas aplicadas pelo operador que foram realizadas com frequência para manter, inicialmente, a pressão total a ± 10 kPa. A solução líquida com a composição desejada era introduzida na célula de equilíbrio, previamente preparadas por pesagem. O volume total ocupado pela solução líquida na célula de equilíbrio foi cerca de 140 mL. Depois de carregada a célula, o vácuo era aplicado gradualmente até a pressão total pretendida ser alcançada e, em seguida, a taxa de aquecimento da solução era aumentada lentamente e ajustada para a solução entrar em ebulição, enquanto uma agitação vigorosa era realizada com o agitador magnético. A mistura era mantida em ebulição para uma contagem de 50 gotas por minuto. Quando o estado de equilíbrio foi alcançado, caracterizada pela constância da temperatura e pressão de equilíbrio, a temperatura era então medida utilizando-se um sensor de temperatura PT100 calibrado. Posteriormente, um novo valor de pressão era fixado e o procedimento repetido. No final de cada processo, a fase líquida foi coletada e sua composição foi analisada por meio de determinação do índice de refração num refratômetro do tipo ABBE. Foi realizada uma curva de calibração para cada sistema estudado e, a partir dela, obtido o índice de refração no final de cada experimento.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente, são apresentados os dados obtidos através da análise quantitativa do biodiesel metílico de soja produzido para o estudo. Em seguida, são apresentados os dados de ELL dos sistemas ternários biodiesel + glicerol + metanol e biodiesel + glicerol + etanol. Para estes sistemas, os dados das curvas binodais obtidos foram comparados aos dados da literatura nas temperaturas de aproximadamente 298 K, 313 K e 323 K; posteriormente os dados dos sistemas ternários biodiesel + metanol + óleo de soja refinado e biodiesel + etanol + óleo de soja refinado a 298 K e 323 K. Por fim, são apresentados os dados de ELV dos sistemas binários biodiesel + etanol e biodiesel + metanol, para diferentes pressões e os ternários biodiesel + metanol + óleo de soja refinado e biodiesel + etanol + óleo de soja refinado e biodiesel + etanol + glicerol, a diferentes composições globais.

4.1 Análise quantitativa do biodiesel metílico de soja

O biodiesel purificado também foi analisado quantitativamente através da cromatografia gasosa realizada no Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO/Curitiba-PR), o qual é um laboratório cadastrado conforme resolução ANP nº 31, de 21/10/2008 e para ensaios de biodiesel pela resolução ANP nº 4, de 02/02/2010. Os dados obtidos nas análises estão apresentados na Tabela 4.1 e todos apresentam conformidade de acordo com as exigências da ANP.

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 4.1, observa-se que o biodiesel se encontra dentro dos padrões exigidos pelas normas da ANP. O teor de éster foi um pouco acima do mínimo estabelecido. Bem como o índice de acidez se mostrou abaixo do mínimo exigido pela ANP. Observou-se também que o teor de glicerol livre ficou bem abaixo do máximo permitido. Obteve-se também o peso molecular do biodiesel produzido que foi de grande utilidade para os cálculos de obtenção dos dados de ELL e ELV.

Enfim, através da análise observou-se que o biodiesel produzido em escala de laboratório ficou nos padrões exigidos pela ANP sendo possível, assim, a utilização do mesmo para a obtenção dos dados deste trabalho. Depois de obtido o biodiesel produzido foi armazenado em frascos escuros para evitar a degradação fotoquímica, conservados em geladeira.

Tabela 4.1 – Dados obtidos da análise do biodiesel metílico de soja.

Análise	Valor obtido	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 específica 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

4.2 Equilíbrio líquido – líquido

4.2.1 Sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3)

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados de composição obtidos para a construção da curva binodal do sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3) na temperatura de 298 K. Os dados apresentados estão em base mássica.

Tabela 4.2 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3).

w_1	w_2	w_3
<i>T = 298 K</i>		
0,0291	0,4821	0,4888
0,0908	0,7978	0,1114
0,0214	0,1223	0,8564
0,0443	0,7446	0,2111
0,0086	0,2095	0,7819
0,0298	0,6826	0,2877
0,0086	0,2986	0,6927
0,0212	0,5955	0,3833
0,2940	0,6734	0,0326
0,0069	0,3178	0,6753
0,2355	0,7119	0,0526
0,3799	0,6005	0,0195
0,5793	0,4031	0,0176
<i>T = 323 K</i>		
0,1587	0,6956	0,1458
0,5916	0,3697	0,0387
0,4895	0,4558	0,0547
0,3285	0,5886	0,0829
0,7075	0,2680	0,0245
0,3774	0,5529	0,0698
0,0130	0,1036	0,8834
0,0926	0,7134	0,1940
0,0174	0,2292	0,7534
0,0042	0,3126	0,6833
0,0328	0,6687	0,2985
0,0085	0,5939	0,3976
0,0065	0,4264	0,5671

Para efeito de comparação são apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 as curvas binodais do sistema biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3) a 298 K e 323 K, bem como as linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas próximas ao investigado neste trabalho.

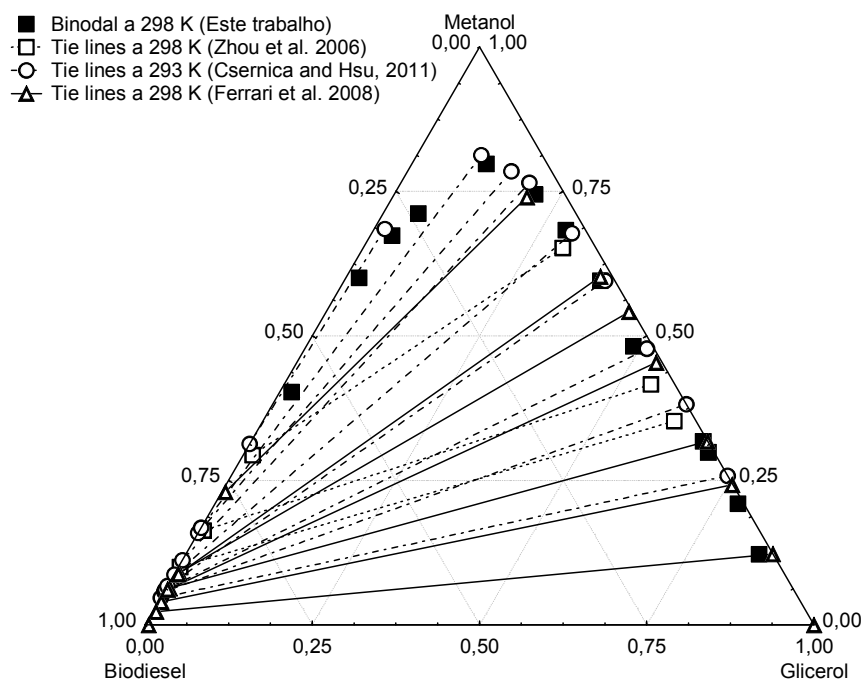


Figura 4.1 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 298 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas semelhantes.

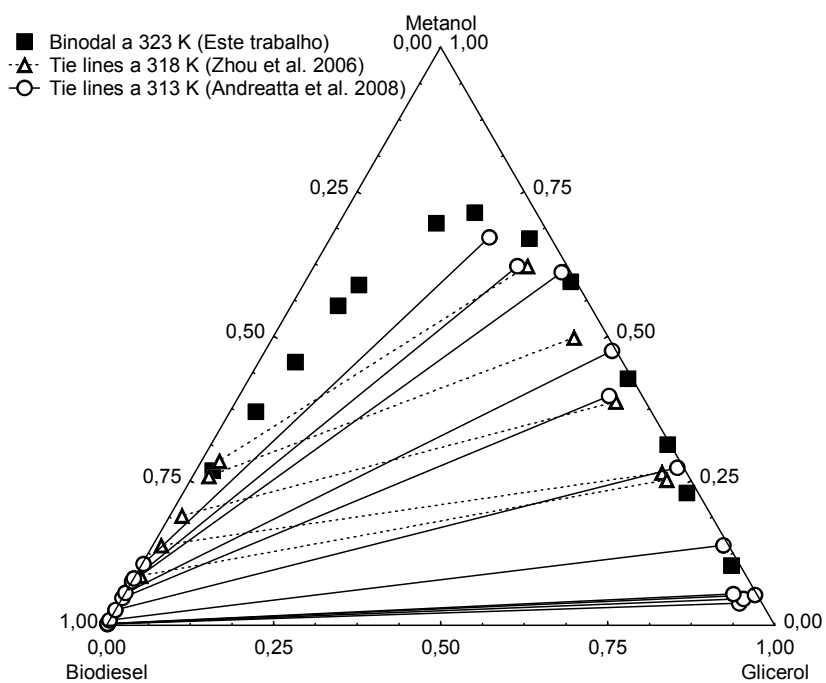


Figura 4.2 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas semelhantes.

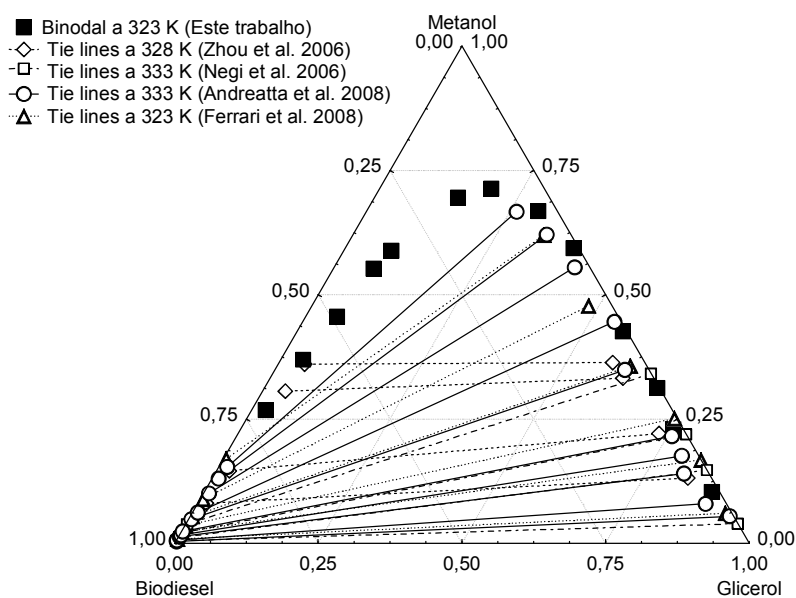


Figura 4.3 – Curva binodal para o sistema biodiesel + metanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas superiores a 323 K.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, observa-se que as linhas de amarração encontradas na literatura, independente do biodiesel utilizado, encontram-se em sua grande parte na região da curva de imiscibilidade indicada pela curva binodal, o que indica que a metodologia utilizada neste trabalho é confiável.

Na Figura 4.1 pode ser observado que a inclinação das linhas de amarração varia consideravelmente, o que pode ser explicado pelo tipo de biodiesel utilizado em cada trabalho. Zhou *et al.* (2006) utilizaram o biodiesel metílico do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*). Os dados apresentados por Zhou *et al.* (2006) são equivalentes aos dados obtidos por Ferrari (2008) que, por sua vez, utilizou o biodiesel metílico de soja. Observa-se desta Figura que ocorreram algumas discrepâncias nos dados obtidos por Csernica e Hsu (2011), possivelmente por erro experimental ou pelo tipo de biodiesel que, neste caso, foi utilizado o biodiesel comercial.

Os dados apresentados por Andreatta *et al.* (2008), da Figura 4.2 são relativos a sistemas com metil oleato. Por outro lado, os dados apresentados por Zhou *et al.* (2006) são para o biodiesel metílico do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*). Pode ser observada uma inclinação mais acentuada para as linhas de amarração apresentadas por Andreatta *et al.* (2008) em relação aos dados apresentados por Zhou *et al.* (2006). Esta diferença pode ser em função do biodiesel ser constituído por um conjunto de ésteres e possui um peso molecular

alto quando comparado ao peso molecular do metil oleato, bem como por existir uma pequena diferença de temperatura na obtenção dos dados dos dois trabalhos.

Na Figura 4.3 são apresentados além dos dados anteriormente citados, os dados obtidos por Negi *et al.* (2006) que utilizaram o metil oleato para a obtenção das linhas de amarração. Observa-se nesta figura que para os sistemas envolvendo metil oleato o comportamento das linhas de amarração são equivalentes. Por outro lado, para os trabalhos envolvendo biodiesel (ZHOU *et al.* (2006) e ANDREATTA *et al.*(2008)) as linhas de amarração indicam comportamentos diferentes provavelmente devido a erro experimental na metodologia aplicada no trabalho de Zhou *et al.* (2006). Por fim, cabe ressaltar que todos os dados encontrados na literatura estão de acordo com a região de imiscibilidade obtida neste trabalho para o sistema: biodiesel(1) + metanol(2) + glicerol(3) nas temperaturas de 298 K e 323 K.

4.2.2 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3)

Na Tabela 4.3 são apresentados os dados de composição em base mássica, obtidos para a construção da curva binodal do sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3) nas temperaturas de 298 K e 323 K.

Tabela 4.3 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).

w_1	w_2	w_3
T = 298 K		
0,2302	0,5516	0,2182
0,0893	0,5712	0,3394
0,4460	0,4367	0,1173
0,2950	0,5225	0,1824
0,1529	0,5777	0,2695
0,5789	0,3500	0,0711
0,0484	0,5459	0,4057
0,1244	0,5815	0,2941
0,3501	0,4942	0,1557
0,1112	0,5802	0,3085
0,0266	0,4989	0,4745
0,6260	0,3164	0,0576

Tabela 4.3 (continuação)

w_1	w_2	w_3
T = 323 K		
0,2515	0,5054	0,2431
0,0942	0,5349	0,3709
0,4725	0,3988	0,1288
0,3155	0,4783	0,2061
0,1868	0,5298	0,2835
0,0556	0,5134	0,4309
0,6008	0,3214	0,0778
0,1417	0,5371	0,3212
0,3865	0,4431	0,1703
0,0319	0,4670	0,5011
0,6519	0,2873	0,0608

Na Figura 4.4 é apresentada a curva binodal na temperatura de 298 K, bem como as linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas próximas a investigada neste trabalho.

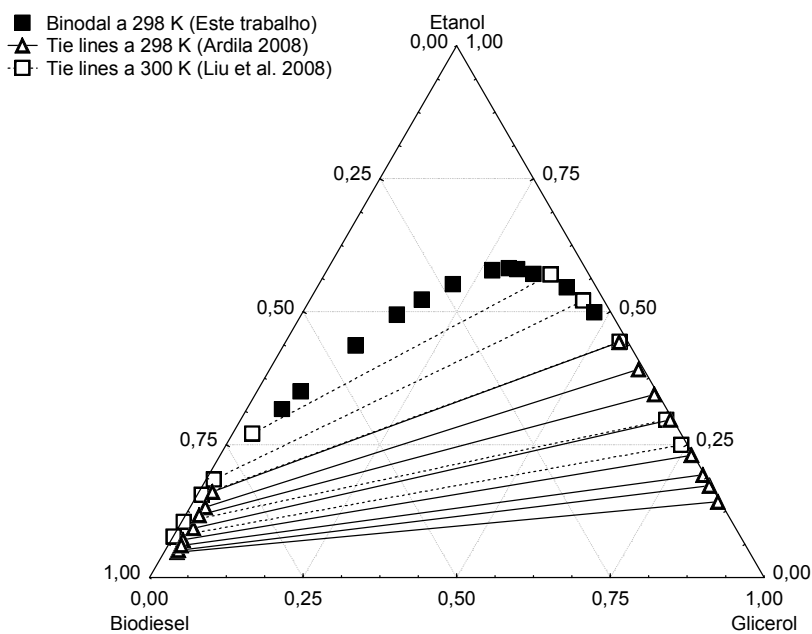


Figura 4.4 – Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 298 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas semelhantes.

A curva binodal do sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3) a 323 K é apresentada nas Figuras 4.5 e 4.6, bem como as linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas aproximadas e superiores a 323 K, respectivamente.

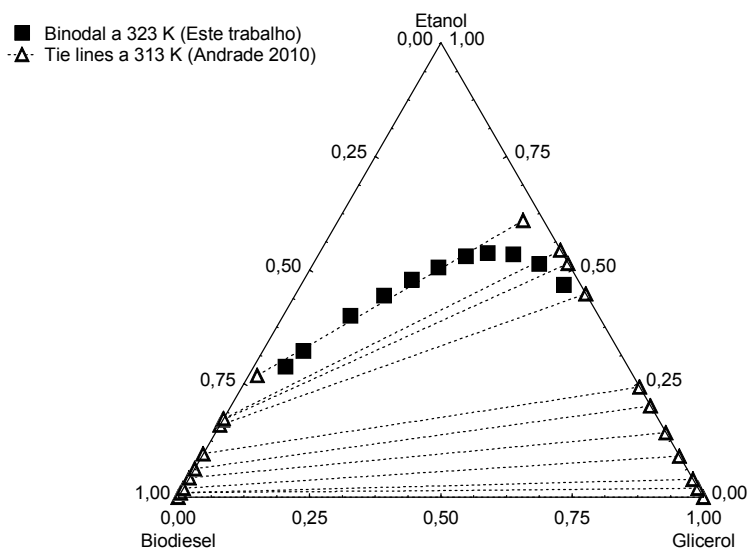


Figura 4.5 – Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas semelhantes.

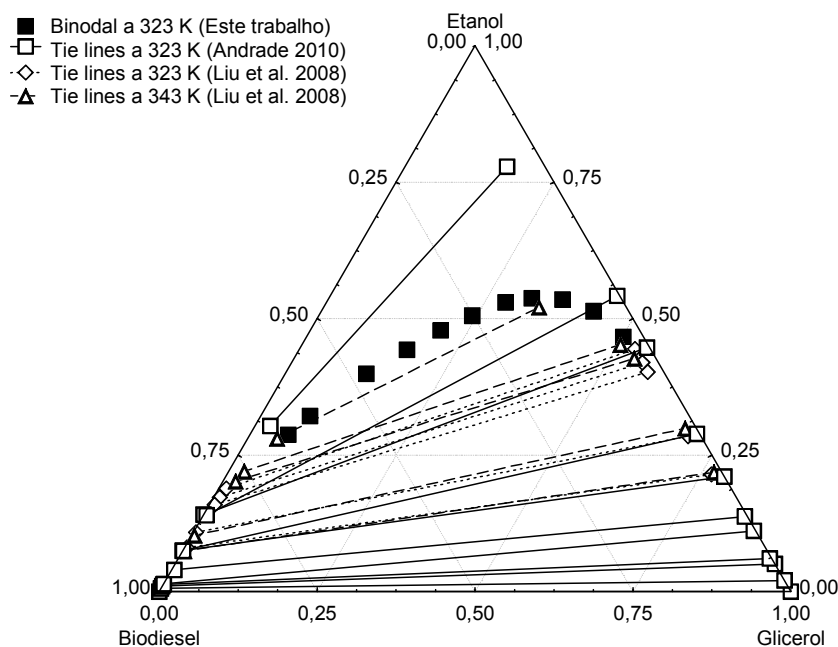


Figura 4.6 – Curva binodal para o sistema biodiesel + etanol + glicerol a 323 K e linhas de amarração encontradas na literatura em temperaturas iguais e superiores a 323 K.

Na literatura, Ardila (2008) e Liu *et al.* (2008) utilizaram o biodiesel etílico de óleo de soja, enquanto que Andrade (2010) utilizou o estearato de etila para a obtenção das linhas de amarração apresentadas. De acordo com os dados apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, pode ser observado que a maioria dos dados estão dentro da região de solubilidade obtidas neste trabalho. Vale ressaltar que os dados das linhas de amarração obtidos com o biodiesel etílico de soja (dados obtidos por Liu *et al.*, 2008) se encontram dentro da região de imiscibilidade obtidas com o biodiesel metílico de soja (dados obtidos neste trabalho) indicando que o grupo funcional existente a mais no etanol comparado ao metanol não modifica significativamente os dados de ELL.

Na Figura 4.4, pode ser observado que a inclinação das linhas de amarração está de acordo em temperaturas aproximadas a 298 K. Tal influência entre os dados das diferentes referências era esperado, uma vez que ambos utilizaram-se da mesma matéria-prima para a obtenção do biodiesel.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 observa-se que os dados obtidos por Andrade (2010) apresentam-se acima de região da curva binodal. Isto ocorreu, provavelmente, porque o autor utilizou o estearato de etila. Os dados apresentados por Liu *et al.* (2008) apresentam-se dentro da região da curva binodal e quando comparados aos dados do Andrade (2010) mostram uma equivalência nas inclinações das linhas de amarração mostrando, que possuem coerência apesar de se referirem a compostos diferentes.

4.2.3 Sistemas biodiesel(1) + álcool(2) + óleo de soja refinado(3)

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os dados de composição em base mássica, obtidos para a construção da binodal do sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3) e do sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3), respectivamente. Os dados de ambos os sistemas foram obtidos nas temperaturas de 298 K e 323 K e suas curvas binodais nas mesmas temperaturas são apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8.

Tabela 4.4 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).

w_1	w_2	w_3
T = 298 K		
0,4773	0,4784	0,0443
0,1052	0,8857	0,0091
0,1996	0,7824	0,018
0,2906	0,6828	0,0267
0,3888	0,5844	0,0268
0,5646	0,3748	0,0606
0,6321	0,2809	0,087
0,6475	0,1771	0,1755
0,6691	0,1974	0,1335
0,6600	0,2364	0,1036
0,6175	0,1552	0,2273
0,6093	0,1246	0,2661
0,6036	0,1201	0,2763
0,5219	0,0974	0,3807
0,4003	0,0659	0,5338
0,031	0,0328	0,9362
T = 323 K		
0,5137	0,2435	0,2428
0,2332	0,7389	0,0280
0,4901	0,2037	0,3063
0,1835	0,1119	0,7046
0,4466	0,1654	0,3879
0,4351	0,4474	0,1175
0,3800	0,5510	0,0690
0,1239	0,0925	0,7836
0,4880	0,3540	0,1580
0,3612	0,5754	0,0634
0,2673	0,1206	0,6121
0,3373	0,1504	0,5123
0,5137	0,2435	0,2428
0,2332	0,7389	0,0280
0,4901	0,2037	0,3063

Tabela 4.5 – Dados experimentais das curvas binodais para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).

w_1	w_2	w_3
T = 298 K		
0,1620	0,6802	0,1577
0,2389	0,4093	0,3518
0,2073	0,3188	0,4740
0,1580	0,2177	0,6243
0,0875	0,1564	0,7561
0,0319	0,1378	0,8303
0,2004	0,5646	0,2350
0,1393	0,7482	0,1126
0,0816	0,8629	0,0555
0,0225	0,9424	0,0351
T = 323 K		
0,0807	0,6451	0,2741
0,0296	0,8418	0,1287
0,0536	0,7658	0,1805
0,0918	0,5689	0,3394
0,0924	0,4610	0,4467
0,0758	0,3432	0,5810
0,0615	0,2940	0,6445
0,0505	0,2811	0,6684
0,0260	0,2626	0,7114

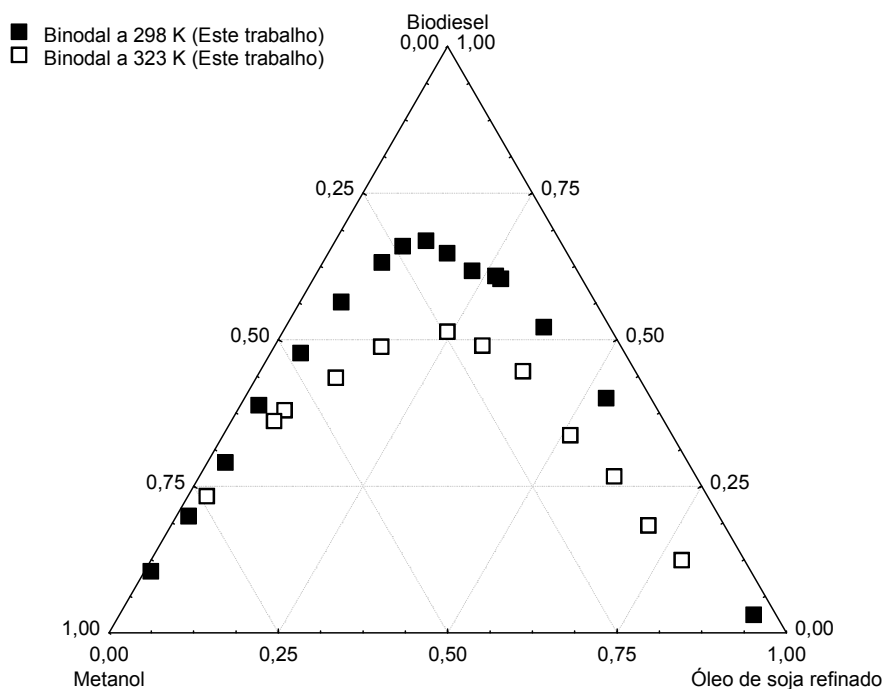


Figura 4.7 – Curvas binodais para o sistema biodiesel + metanol + óleo de soja refinado a 298 K e 323 K.

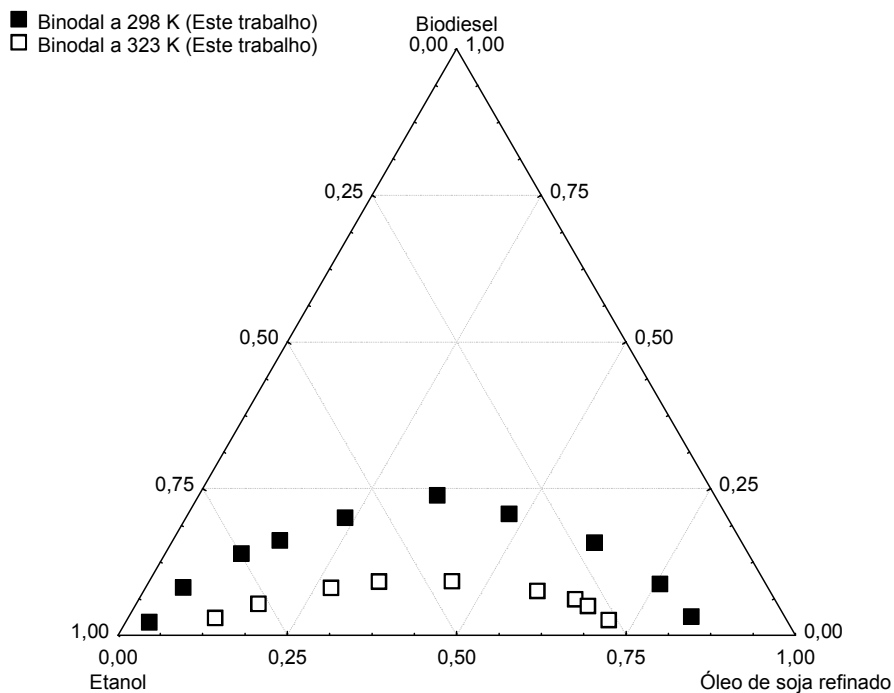


Figura 4.8 – Curvas binodais para o sistema biodiesel + etanol + óleo de soja refinado a 298 e 323 K.

O comportamento das curvas binodais do sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3) nas temperaturas de 298 K e 323 K representadas na Figura 4.7. Observa-se desta Figura que a temperatura não influencia na região de imiscibilidade LL delimitada pela curva binodal. Tal afirmação fica evidenciada ao observar que a curva binodal do par binário metanol-óleo de soja refinado a temperaturas diferentes se encontram em seu eixo. Ao contrário do que mostra a Figura 4.8 para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3) em temperaturas diferentes, pois a região de imiscibilidade do sistema na temperatura de 298 K é maior que a observada na temperatura de 323 K. Portanto, para o sistema com etanol a temperatura de 298 K se mostra mais recomendada para a obtenção do biodiesel.

Comparando as Figuras 4.7 e 4.8, observa-se que os sistemas com metanol favorecem a separação de fases, pois a região de imiscibilidade é significativamente maior em relação aos sistemas com etanol. Para os sistemas com o etanol, observa-se que uma pequena quantidade de biodiesel solubiliza este sistema. Este comportamento está de acordo com o observado na literatura, isto é, o processamento de biodiesel metílico facilita a separação de fases e purificação quando comparado ao biodiesel etílico.

4.3 Equilíbrio líquido – vapor

Para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental, testes preliminares foram realizados usando o método de circulação. Os testes constituíram na reprodução de uma curva de temperatura de ebulição de uma mistura binária formada por água e glicerina. A Figura 4.9 apresenta a comparação entre os dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos neste trabalho e os dados da literatura para o sistema glicerol + água, na pressão de 100 kPa (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

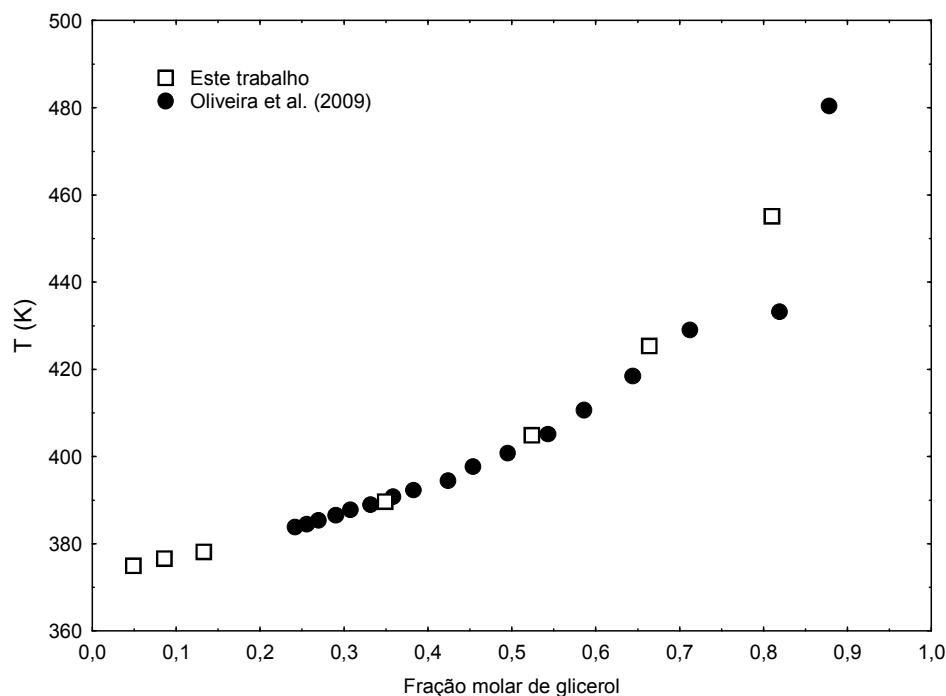


Figura 4.9 - Medidas experimentais de ELV para o sistema glicerol + água a 100 kPa.

A partir da Figura 4.9, observa-se que os dados obtidos no presente trabalho estão de acordo com aqueles apresentados na literatura. Desta forma, verifica-se que o aparato e o procedimento experimentais são adequados para a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor.

4.3.1 Sistemas binários

Nesta seção são apresentados os dados de temperatura de ebulição medidos neste trabalho para os sistemas binários etanol(1) + biodiesel(2) e metanol(1) + biodiesel(2). Foram escolhidos apenas esses sistemas para a obtenção dos dados, uma vez que os demais sistemas envolvidos no processo de produção do biodiesel de soja encontram-se relativamente bem explorados na literatura conforme descrito na revisão bibliográfica (Capítulo 2, Seção 2.2.6).

4.3.1.1 Sistema etanol(1) + biodiesel(2)

Os dados obtidos no ebuliômetro de Othmer para o sistema biodiesel + etanol são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Dados de fração mássica do etanol, pressão e temperatura para o sistema etanol(1)+ biodiesel (2).

p (kPa)	T (K)	p (kPa)	T (K)
$x_1=1,0000$		$x_1=0,2616$	
13,8	308,20	13,9	310,57
23,8	318,40	24,1	321,77
33,8	325,50	34,0	329,06
44,2	331,10	44,4	335,16
54,2	335,60	54,5	340,25
64,5	339,60	64,4	344,45
74,7	342,90	74,5	348,25
90,8	347,60	91,7	353,65
$x_1=0,8597$		$x_1=0,1069$	
13,7	308,77	13,8	311,37
24,3	319,77	23,9	322,86
34,0	326,66	34,1	330,86
44,3	332,26	44,2	336,96
54,5	336,86	54,4	342,25
64,2	340,55	64,5	346,75
74,7	344,15	74,7	350,55
91,2	349,05	91,4	355,94
$x_1=0,6638$		$x_1=0,0759$	
13,7	309,07	13,8	315,07
23,9	320,37	23,9	330,46
34,3	327,86	34,3	339,75
44,3	333,46	44,2	348,05
54,6	338,26	54,5	355,94
64,4	342,05	64,4	364,24
74,6	345,65	74,6	370,54
91,2	350,25	91,7	377,93
$x_1=0,4575$		$x_1=0,0347$	
13,9	309,67	14,1	321,47
24,0	320,67	24,0	338,76
34,2	328,26	34,1	358,54
44,3	333,96	44,1	373,93
54,3	338,66	54,4	392,02
64,4	342,75	64,2	408,01
74,5	346,25	74,4	412,91
91,2	351,35	91,5	425,50

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram os dados obtidos neste trabalho, em um diagrama T-x, para as pressões 13,9 kPa e 91,4 kPa, respectivamente. Estes dados foram comparados aos

dados apresentados na literatura, obtidos por Guo *et al.* (2007), os quais obtiveram dados de ELV para o mesmo sistema numa faixa de composição equivalente para o biodiesel etílico de óleo de girassol.

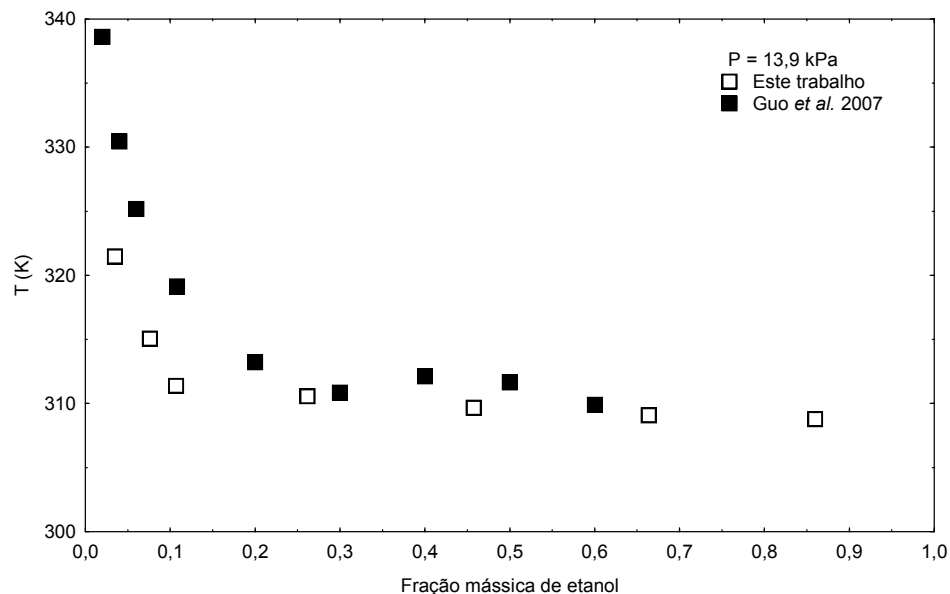


Figura 4.10 – Dados de ELV do sistema biodiesel + etanol a 13,9 kPa.

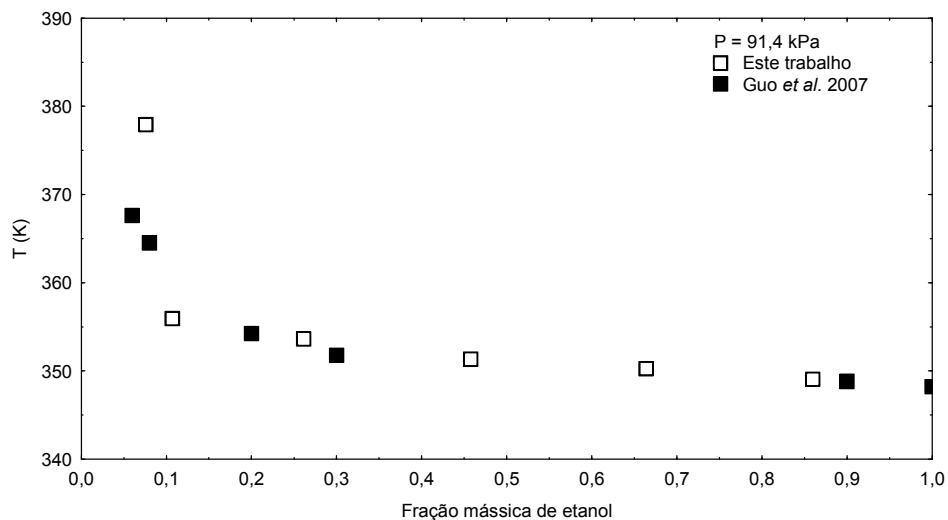


Figura 4.11 – Dados de ELV do sistema biodiesel + etanol a 91,4 kPa.

Os dados de equilíbrio obtidos neste trabalho apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11 apresentam o mesmo comportamento dos obtidos por Guo *et al.* (2007). Algumas discrepâncias são observadas que podem ser justificadas pela diferença de metodologia utilizada, bem como da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel.

Na Figura 4.12 estão apresentados todos os dados de temperatura na faixa de composição obtidos neste trabalho para várias pressões diferentes para o sistema etanol(1) + biodiesel(2).

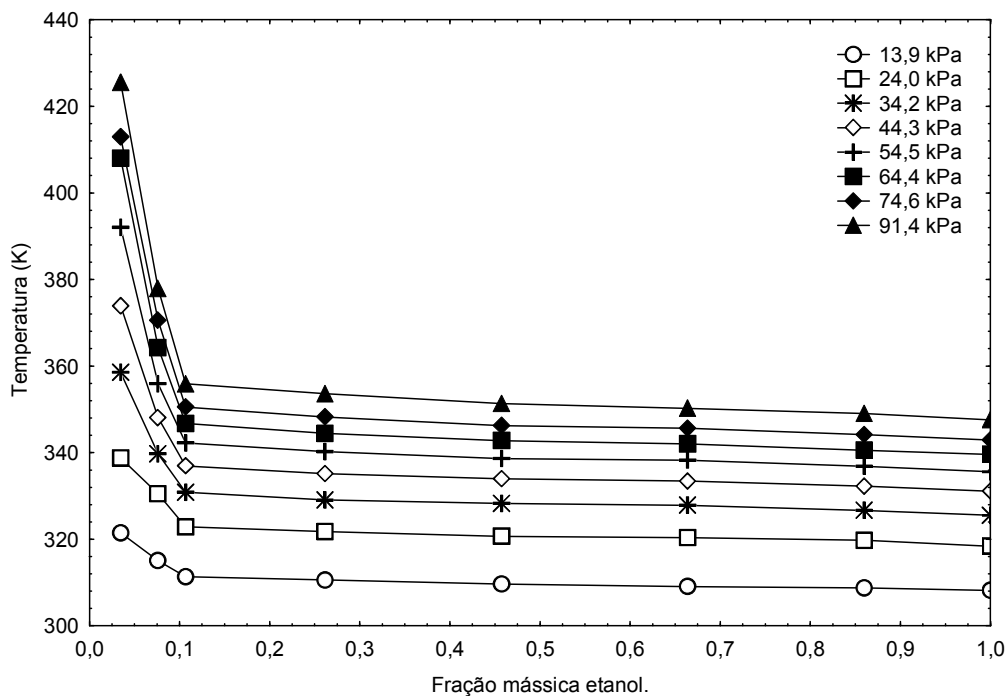


Figura 4.12 – Dados de ELV do sistema etanol + biodiesel a várias pressões de vapor.

Os dados apresentados na Figura 4.12 mostram que a pressão do sistema exerce significativa influência nos valores de temperatura de ebulição da mistura, de forma que menores valores de pressão levam a menores valores de temperatura de ebulição das misturas.

4.3.1.2 Sistema metanol(1) + biodiesel(2)

Os dados de temperatura e pressão numa faixa de composição obtidos no ebuliômetro de Othmer para o sistema metanol(1) + biodiesel(2) estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Dados de fração mássica do metanol, pressão e temperatura para o sistema metanol(1) + biodiesel(2).

p / kPa	T / K	p / kPa	T / K
$x_1=1,0000$		$x_1=0,6638$	
13,7	293,80	14,3	295,78
24,0	304,80	23,9	306,17
34,0	312,10	34,2	313,97
44,3	317,80	44,3	319,77
54,3	322,40	54,3	324,66
64,5	326,40	64,5	328,86
74,7	329,80	74,6	332,56
91,1	334,80	91,8	337,66
$x_1=0,9838$		$x_1=0,4859$	
13,8	293,88	13,8	295,18
24,1	305,28	24,1	306,57
34,1	312,87	34,2	314,27
44,3	318,77	44,2	320,27
54,4	323,46	54,3	325,26
64,5	327,36	64,3	329,46
74,6	330,76	74,5	333,26
92,3	335,86	92,1	338,76
$x_1=0,9631$		$x_1=0,2775$	
14,2	295,48	13,9	297,58
23,9	305,77	24,0	310,17
34,0	313,47	34,1	318,77
44,3	319,47	44,3	325,86
54,3	324,16	54,4	331,96
64,4	328,26	64,4	337,46
74,6	331,86	74,5	344,25
91,9	337,16	92,4	352,14
$x_1=0,9173$		$x_1=0,1396$	
14,0	294,98	15,9	304,98
24,0	305,77	24,0	316,67
34,2	313,57	34,0	329,86
44,3	319,47	44,2	344,45
54,3	324,36	54,3	355,94
64,5	328,46	64,4	364,44
74,6	331,66	74,5	374,93
92,1	336,96	92,0	389,62

Na Figura 4.13 estão apresentados todos os dados de temperatura na faixa de composição obtidos neste trabalho para várias pressões diferentes para o sistema biodiesel + metanol.

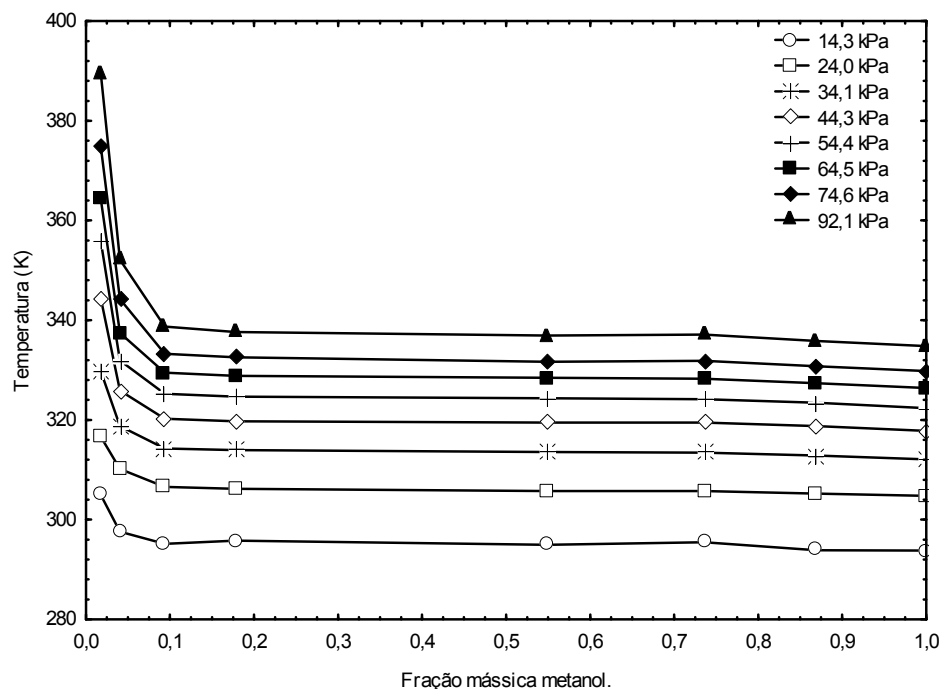


Figura 4.13 - Dados de ELV do sistema metanol + biodiesel a várias pressões de vapor.

Na Figura 4.13 observa-se a pressão do sistema exerce significativa influência nos valores de temperatura de ebulição da mistura assim como se concluiu na Figura 4.12.

Ainda, pode ser observado nestas figuras que para valores de composição dos solventes acima de 10% em fração mássica pouca elevação da temperatura de ebulição da mistura é observada. Porém, para valores abaixo de 10% pequenas alterações na composição causam elevações significativas na temperatura de bolha da mistura.

4.3.2 Sistemas ternários

Nesta seção são apresentados os dados de ELV obtidos para os sistemas ternários em composições fixas. As composições escolhidas encontram-se na região imiscível das binodais dos sistemas ternários apresentadas anteriormente neste capítulo (Figuras 4.5, 4.7 e 4.8).

4.3.2.1 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3)

Os dados de ELV foram obtidos para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3). Na Tabela 4.8 mostra as temperaturas e pressões empregadas no estudo do ELV. As

composições estão em fração mássica Foram realizados testes com três frações mássicas, que foram as seguintes:

Sistema 1: biodiesel(49,1%) + etanol(44,5%) + glicerol(6,4%);

Sistema 2: biodiesel(41,3%) + etanol(46,2%) + glicerol(12,5%);

Sistema 3: biodiesel(26,8%) + etanol(54,2%) + glicerol(19%).

Tabela 4.8 – Dados de temperatura de ebulição (ELV) para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3).

Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3	
p (kPa)	T (K)	p (kPa)	T (K)	p (kPa)	T (K)
13,8	310,97	14,1	312,07	14,1	312,37
24,0	322,76	24,4	323,16	24,1	322,96
34,0	330,46	34,1	330,46	34,3	330,56
44,5	335,96	44,1	336,16	44,2	336,26
54,3	340,55	54,5	341,25	54,4	341,15
64,5	344,75	64,4	345,25	64,5	345,35
74,6	348,35	74,8	349,05	74,8	349,05
90,9	353,45	90,6	353,95	90,4	353,85

Os dados de temperatura de ebulição para o sistema em composições fixas estão apresentados na Figura 4.14.

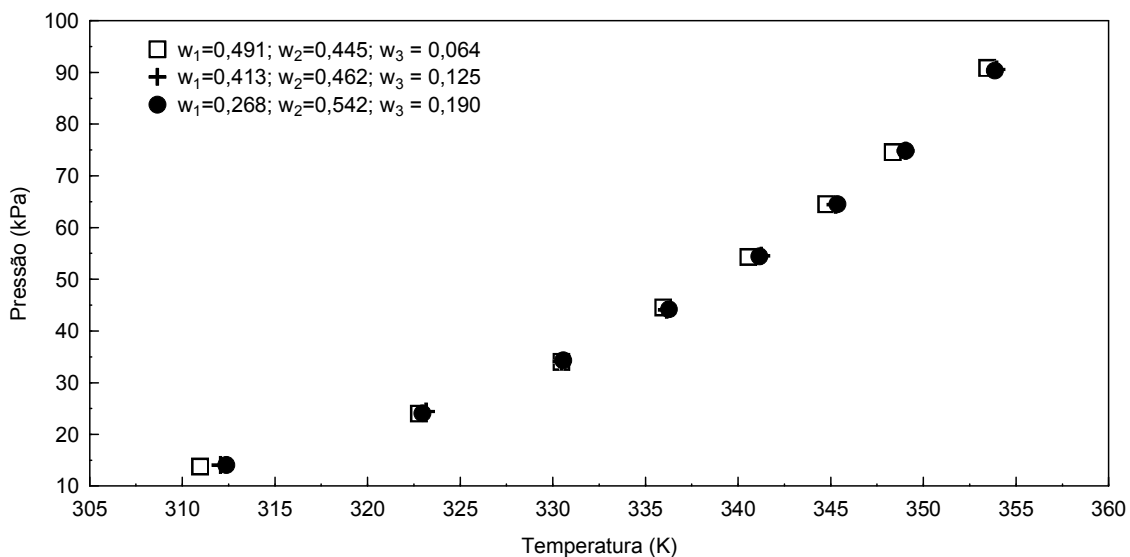


Figura 4.14 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1)+ etanol(2) + glicerol(3).

A partir da análise dos dados representados na Figura 4.14, observa-se que a adição de glicerol ao sistema não altera significativamente a temperatura de ebulição na faixa de

pressão investigada, independentemente da quantidade de biodiesel e de etanol contidos no sistema. Observa-se ainda que a temperatura de ebulição da mistura ternária é similar a temperatura de ebulição do solvente puro.

4.3.2.2 Sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3)

Para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3) foram obtidos dados de ELV são apresentados na Tabela 4.9. Os testes foram realizados nas seguintes frações mássicas:

Sistema 1: biodiesel(50,1%) + etanol(44,4%) + óleo de soja refinado(5,5%);

Sistema 2: biodiesel(47,3%) + etanol(41,9%) + óleo de soja refinado(10,8%);

Sistema 3: biodiesel(41,6%) + etanol(36,9%) + óleo de soja refinado(21,5%).

Tabela 4.9 – Dados de pressão e de temperatura para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).

Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3	
<i>p (kPa)</i>	<i>T (K)</i>	<i>p (kPa)</i>	<i>T (K)</i>	<i>p (kPa)</i>	<i>T (K)</i>
14,01	309,47	13,91	309,47	14,11	309,67
24,31	320,37	24,11	320,27	24,01	320,07
34,11	327,56	34,42	327,66	34,21	327,56
44,52	333,46	44,21	333,16	44,21	333,16
54,42	338,16	54,32	337,96	54,42	337,96
64,42	342,05	64,22	341,95	64,32	341,95
74,72	345,75	74,42	345,45	74,82	345,65
91,59	350,85	91,29	350,75	91,09	350,55

Os resultados do estudo LV destes sistemas são apresentados num diagrama p - T , na Figura 4.15.

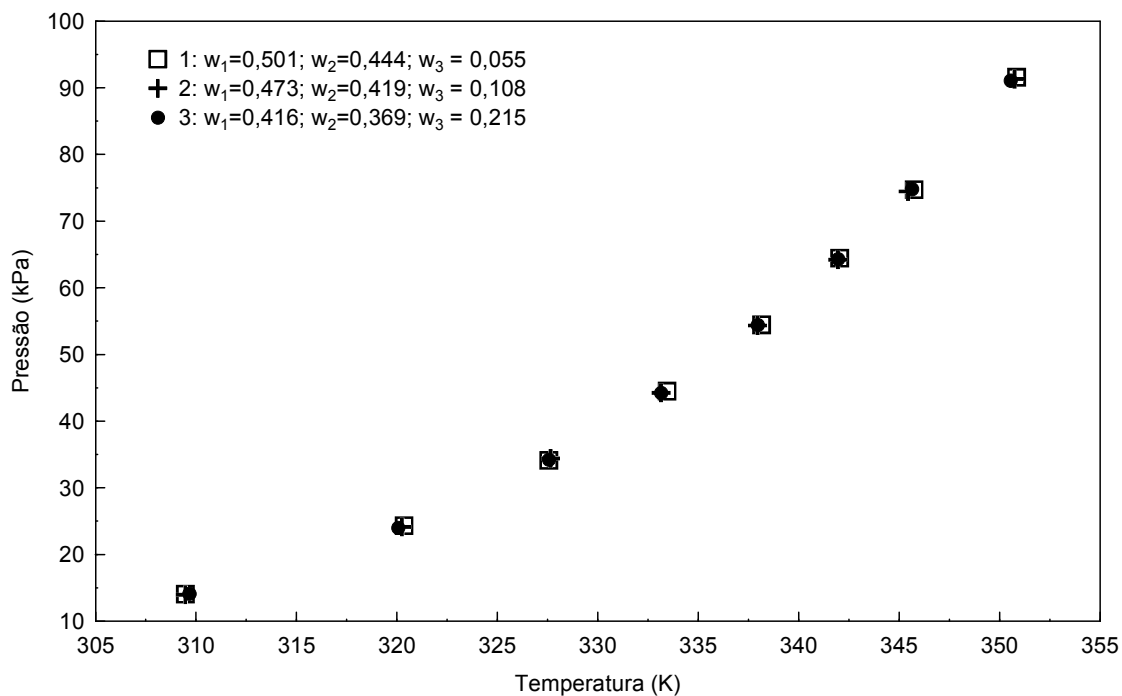


Figura 4.15 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3).

Analogamente ao sistema biodiesel(1) + etanol(2) + glicerol(3), analisando a Figura 4.15, observa-se que para o sistema biodiesel(1) + etanol(2) + óleo de soja refinado(3) a adição de óleo de soja refinado ao sistema não alterou a temperatura de ebulição na faixa de pressão investigada, independente da quantidade de óleo.

A Figura 4.16 mostra a comparação dos dados obtidos do sistema biodiesel + etanol + glicerol com o sistema biodiesel + etanol + óleo de soja refinado em composições semelhantes obtendo-se a diferença na temperatura de equilíbrio com a substituição do glicerol pelo óleo de soja refinado.

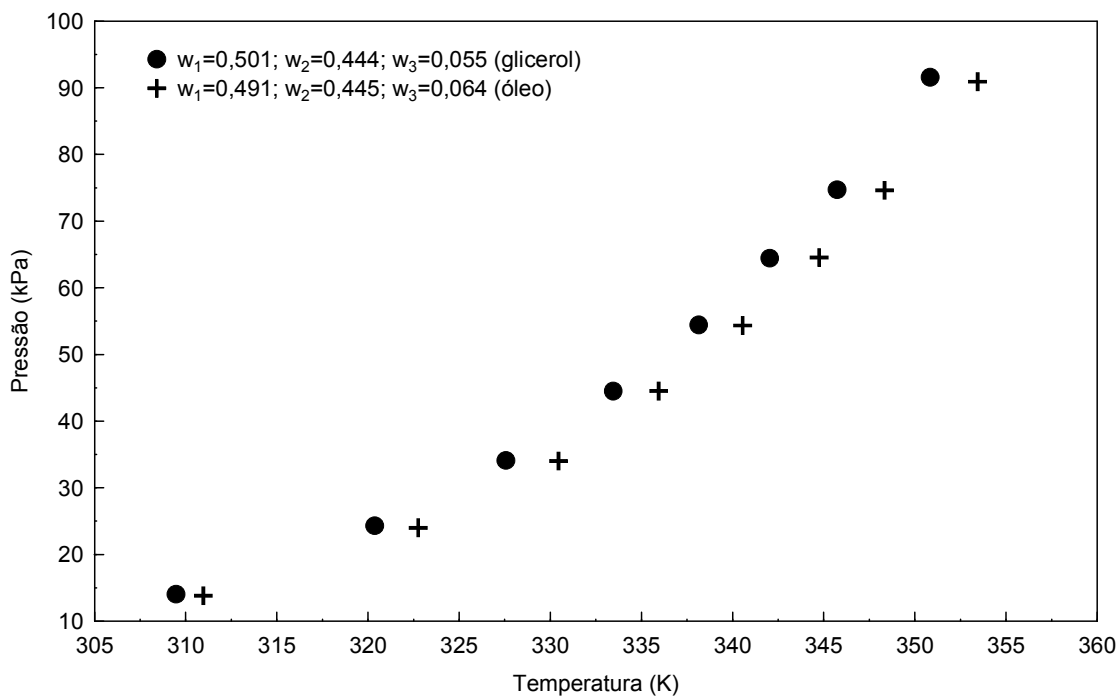


Figura 4.16 – Comparativo da substituição do glicerol pelo óleo de soja no sistema etílico.

A partir da Figura 4.16, pode-se observar que a substituição do glicerol pelo óleo de soja refinado no sistema etílico não demonstrou grande diferença na temperatura de ebulição numa faixa de pressão equivalente. A diferença máxima observada na temperatura do sistema com o óleo de soja refinado foi de 3 K quando comparado ao sistema com glicerol.

4.3.2.3 Sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3)

Dados de ELV para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3) foram obtidos neste trabalho. A Tabela 4.10 apresenta as temperaturas a pressões avaliadas no estudo de ELV. As frações mássicas avaliadas foram as seguintes:

Sistema 1: biodiesel(71,9%) + metanol(9,3%) + óleo de soja refinado(18,8%);

Sistema 2: biodiesel(63,4%) + metanol(20%) + óleo de soja refinado(16,6%);

Sistema 3: biodiesel(45,5%) + metanol(9,2%) + óleo de soja refinado(45,3%);

Sistema 4: biodiesel(41,8%) + metanol(16,6%) + óleo de soja refinado(41,6%).

Tabela 4.10 – Dados de pressão e de temperatura para o sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).

Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3		Sistema 4	
P (kPa)	T (K)	P (kPa)	T (K)	P (kPa)	T (K)	P (kPa)	T (K)
14,11	313,37	13,91	295,18	-	-	-	-
24,01	342,75	23,81	306,27	24,11	311,27	-	-
34,01	364,14	34,11	314,07	34,01	320,27	-	-
44,21	383,73	44,32	319,97	44,32	327,86	45,22	319,97
-	-	54,42	325,06	54,32	334,16	54,52	324,66
-	-	64,32	329,36	64,42	339,95	64,42	328,86
-	-	74,72	333,06	74,52	346,85	74,72	332,56
-	-	91,19	338,16	91,59	353,25	91,39	337,66

O comportamento da temperatura de ebulição do sistema biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3) nas diferentes frações mássicas são apresentadas na Figura 4.17.

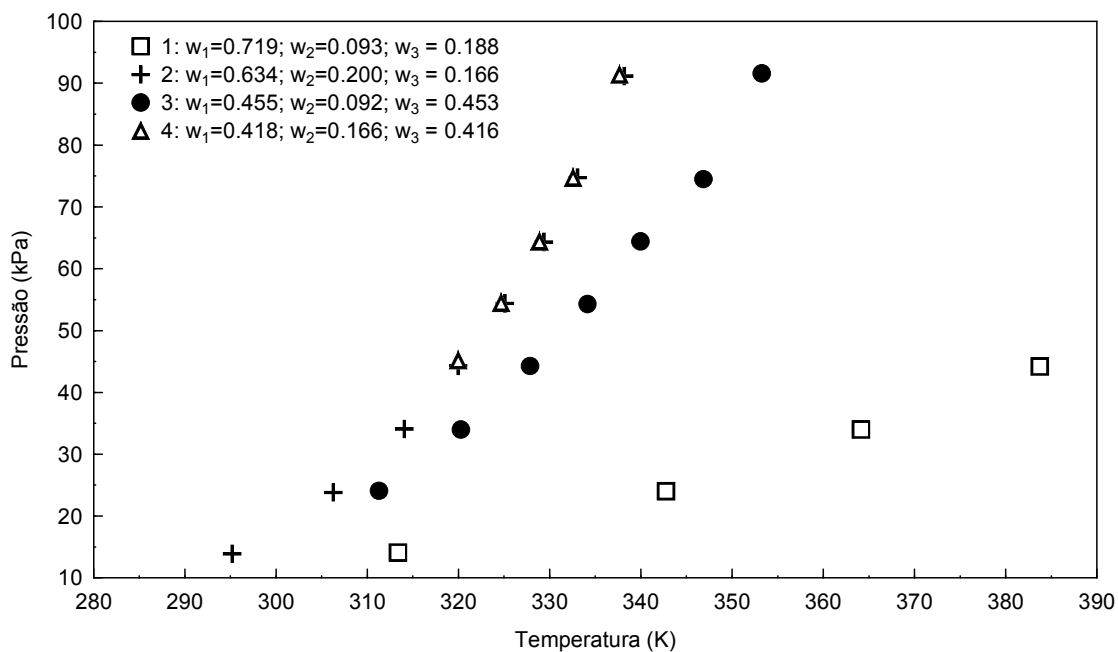


Figura 4.17 – Dados de ELV para o sistema ternário biodiesel(1) + metanol(2) + óleo de soja refinado(3).

Nos Sistemas 1 e 2 (Figura 4.17) a razão mássica óleo de soja refinado:biodiesel foi mantida constante e igual a (1:4), foi acrescentado metanol com o intuito de avaliar o efeito da

temperatura de ebulição do sistema. Observa-se da Figura 4.17 que o acréscimo de metanol ocasionou uma diminuição significativa na temperatura de equilíbrio. Para o Sistema 1 foi possível obter apenas os quatro primeiros pontos, pois a partir deste, ocorreram oscilações na pressão impossibilitando de obter o equilíbrio do sistema.

Nos Sistemas 3 e 4, apresentados na Figura 4.17, a razão mássica óleo de soja refinado:biodiesel foi mantida constante e igual a (1:1), foi adicionado metanol para avaliar este efeito da temperatura de ebulição no sistema. Observa-se da Figura 4.17 que análogos aos Sistemas 1 e 2, o acréscimo de metanol diminui a temperatura de equilíbrio do sistema. No Sistema 3 não foi possível obter dados nas pressões mais baixas, pois na pressão de 10 kPa verificou-se a formação de duas fases imiscíveis (ELL). No Sistema 4, isto também ocorreu inviabilizando a obtenção dos dados em baixas pressões.

A obtenção de dados de equilíbrio de fases é de suma importância para a indústria, principalmente na etapa de separação. Dados de ELL obtidos neste trabalho para os sistemas ternários biodiesel + etanol + glicerol, biodiesel + metanol + glicerol, biodiesel + etanol + óleo de soja refinado e biodiesel + metanol + óleo de soja refinado nas temperaturas de 298 e 323 K foram comparados com os dados encontrados na literatura. A comparação comprovou a metodologia de obtenção das curvas binodais apresentada no Capítulo 3. Dados de ELV também foram obtidos de sistemas binários e ternários para a obtenção da temperatura de ebulição em pressões diferentes e composições fixas. Nos sistemas binários observou-se que a pressão do sistema exerce significativa influência nos valores de temperatura de ebulição da mistura, sendo mais significativa para valores abaixo de 10 % de composição dos solventes. Por fim, para os sistemas ternários fixou-se a composição de dois componentes dos sistemas e foi adicionado um terceiro componente ao sistema para obter assim o comportamento da temperatura com a variação na composição do terceiro componente. A adição de glicerol ao sistema biodiesel + (m)etanol + glicerol não alterou de forma significativa a temperatura de ebulição do sistema, porém a adição de metanol ao sistema biodiesel + metanol + óleo de soja refinado diminuiu significativamente a temperatura de ebulição do sistema para a faixa de pressão estudada.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O processamento de óleos e gorduras visando à produção de biodiesel é um processo que tem sido investigado mundialmente, trata-se de um tema atual sendo de interesse estratégico para o Brasil. Todos estes fatores têm motivado a formação de grandes núcleos de pesquisa nesta área, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias para a otimização dos processos de produção de biodiesel. As dificuldades técnicas das etapas de separação e purificação motivaram o desenvolvimento do presente trabalho, dedicando-se ao estudo dos aspectos experimentais e teóricos envolvidos no levantamento do comportamento do equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários envolvidos neste processo.

As unidades de obtenção de dados de ELL e ELV foram construídas e validadas com dados encontrados na literatura, sendo assim utilizadas para a obtenção dos dados apresentados neste trabalho.

O biodiesel metílico de soja foi produzido e caracterizado. Os resultados da análise quantitativa do mesmo ficaram de acordo com as normas estabelecidas pela ANP, isto é, o biodiesel produzido estava nos padrões exigidos pelo mercado e foi utilizado para a obtenção dos dados de ELL e ELV deste trabalho.

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido para a construção das curvas binodais dos sistemas ternários: biodiesel + etanol + glicerol, biodiesel + metanol + glicerol, biodiesel + etanol + óleo de soja refinado, biodiesel + metanol + óleo de soja refinado nas temperaturas de 298 e 323 K. Em todos os sistemas a temperatura de 298 K mostrou-se mais viável para a separação do biodiesel, pois as binodais obtidas nesta temperatura mostraram uma maior região de imiscibilidade do sistema. Os dados obtidos foram comparados com as linhas de amarração encontradas na literatura que se mostraram todas na região de imiscibilidade obtida neste trabalho.

Dados de equilíbrio líquido-vapor também foram obtidos para os sistemas binários: biodiesel + etanol, biodiesel + metanol, sistemas ternários: biodiesel + etanol + glicerol, biodiesel + metanol + glicerol e biodiesel + metanol + óleo de soja refinado. Nos sistemas binários observou-se que a pressão do sistema exerce significativa influência nos valores de temperatura de ebulição da mistura nos níveis baixos de composição do solvente (menor de 10 %). Contudo, acima de 10 % de fração mássica do solvente houve pouca elevação nos

pontos de ebulição da mistura. Para os sistemas ternários fixou-se a composição de dois componentes e obteve-se o comportamento da temperatura de equilíbrio para as pressões de cada sistema com a adição de um terceiro componente. Em geral, a adição de glicerol ao sistema biodiesel + álcool + glicerol não alterou a temperatura de bolha do sistema para a faixa de pressão estudada. Por outro lado, a adição de metanol ao sistema biodiesel + metanol + óleo de soja refinado diminuiu a temperatura de ebulição do sistema de forma significativa.

De forma geral, o presente trabalho contribui para o desenvolvimento do setor de produção de biodiesel. Principalmente, em relação ao fornecimento de dados de equilíbrio de fases para a otimização dos processos de produção do biodiesel metílico e etílico de soja.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Diante da importância deste assunto no contexto da pesquisa atual o que pode-se sugerir a obtenção das linhas de amarração (ELL) dos sistemas apresentados neste trabalho.

Outra sugestão é a otimização da metodologia através de outros tipos de análises para a quantificação dos componentes de amostra.

É de fundamental importância também realizar a modelagem de todos os dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M. M. Low Pressure Equilibria: Measurement of VLE, **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 193-207, 1986.

ALPTEKIN, E. e CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v 33, 2623– 2630, 2008.

ANDRADE, E. F. DE. **Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + (etanol) (+ cloreto de sódio)**. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Dissertação de mestrado. 2010.

ANDREATTA, A. E.; CASÁS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A.. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 47, No. 15, 2008.

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

ARDILA, Y. C. **Sistemas de Extração Líquido – Líquido para Processos de Purificação de Biodiesel**. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de mestrado. 2009.

BARELA, R. e BUCHOWSKI H. **Fluid Fase Equilibria**. v. 39, p. 293, 1988.

BARNWAL, B. K e SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v 9, 363-378, 2005.

BIODIESELBR. Produção Europeia de Biodiesel é Confirmada e Brasil Fica Apenas em Quinto. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/confirmada_producao-europeia-biodiesel-brasilquinto-15-07-09.htm>. Acesso em: 21/07/2009.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Tese de doutorado. 2008.

CHIAVONE-FILHO, O. Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor Liquid Equilibria, (2) Salt Solubility. **Ph.D.Thesis, Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark**, 1993.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 204-211, 2009.

CSERNICA, S. N.; HSU, J. T. Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel-Glycerol-Methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 50, p. 1012–1016, 2011.

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**, v. 99, n. 6, p. 1837-1845, 2008.

EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja- Paraná 2007. Disponível em <<http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/parana2007>> Acesso: 18 de novembro 2008.

EVANGELISTA, J. P. C. et al., Teor de água e sedimentos de óleos de mamona e comestíveis e de biodiesel provenientes ou comercializados do RN. XLVL Congresso brasileiro de química. Química Industrial e Tecnologias Limpas. 2006: Salvador.

FELLER, M. e McDONALD, H.J. **Anal. Chem.** v.22, p.338, 1950.

FERRARI, J. C. **Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido do Sistema Reacional do Biodiesel Metílico de Soja: Dados Experimentais e Modelagem**. Erechim, Programa de mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Dissertação de mestrado. 2008.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA V. S. e SCABIO A.. Oxidative Stability Of Biodiesel From Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, Braz, v 62, 3, 291-295, 2005.

FOWLER, T.T. **Ind. Chemist** (Nov.) p.717, 1948a.

FOWLER, T.T. **Ind. Chemist** (Nov.) p.824, 1948b.

FRANÇA, B. B.; PINTO, F. M.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Vol. 54, No. 9, 2009.

FREITAS, R. C. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 3, p. 34-37, 2008.

GARCEZ C. G. e VIANNA J. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**,v 34,645-654, 2009.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B., COELHO, S. T. Bioenergia no estado de são paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.sp.gov.br/noticias//files/livro_bioenergia.pdf>. Acesso em: 02/04/2009.

GONZALEZ, J. R. A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M. E.; MEDINA, A. G. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 26, p. 289-302, 1986.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, P. **The Lipid Handbook** 2. ed. London: Chapman and Hall, 1994.

GUO, Y.; ZHONG, J.; XING, L.; YAN DAN; L. R. Volatility of Blended Fuel of Biodiesel and Ethanol, **Energy & Fuels**, Vol. 21, No. 2, 2007.

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

HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V. e VILÍM, O. **Vapor-Liquid Equilibrium**. Pergamon Press, 1967.

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

HERSKOWITZ, M. e GOTTLIEB, M. **Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.** V.20, p.407, 1981.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 5-7, 12, 13, 29, 31, 84, 89, 323, 2006.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). **J. Chem. Eng. Data**, vol. 53, p. 359-362, 2008.

MAIA, C. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Campinas - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado. 2005.

MALANOWSKI, S. Experimental Methods for Vapor-Liquid Equilibria. Part b. Circulation Methods. **Fluid Phase Equilibria**, v.8, p.197-219, 1982.

MALANOWSKI, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part a. Circulation Methods. **Fluid Phase Equilibria**, v.8, p.197-219, 1982.

MARVULLE, V et al., Especificação Brasileira do Biodiesel: aspectos críticos e sua avaliação. 1o. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Oleos Vegetais e Biodiesel, Varginha - MG, 2004.

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

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

NEGI, D. S., SOBOTKA, F., KIMMEL, T., et al., 2006, "Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 10, pp. 3693-3696.

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**, 23. 531-537, 2000.

OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases para Sistemas Aquosos Eletrolíticos. DEQ/PPGEQ/UFRN, Dissertação de mestrado, 1999.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O., Biodiesel – Uma experiência de desenvolvimento sustentável. IX CBE , 4, 772, Rio de Janeiro, 2002.

OLIVEIRA, M. B.; MIGUEL, S. I.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P.. Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic Plus-Association Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2010.

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

OMACHI, I. H.; RODRIGUES L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da Amcel. **Revista Biomassa e Energia**, v. 1, 29-36, 2004.

OTHMER, D.F.; GILMONT R. e CONTI, J.J. **Ind. Eng. Chem.** v.61, p.625, 1960.

PERSON e FREDENSLUND. Computer Controlled Dinamic VLE Cell. **J. Chem. Thermodynamics** , v.23, p.851-858, 1991.

PRANKL, H e SCHINDLBAUER, H. Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters. 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry, Wurzburg, 1998.

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>. Acessado em: 02/04/2009.

RIDGWAY, K. e BUTLER, P.A. **Brit. Chem. Eng.** V.12, p.1095, 1967.

RIDGWAY, K. **Ind. Chemist.** (Feb.) v.59, 1956.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

SAAD, E. B. **Etanólise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos**. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Dissertação de Mestrado. 2005.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal Of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life Cycle Inventory Of Biodiesel And Petroleum Diesel For Use In An Urban Bus. Colorado,

EUA, 1998. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>>. Acesso em: 02/04/2009.

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

SILVA, N. DE L.. **Processo de Produção de biodiesel**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Tese de Doutorado. 2005.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

STRAGEVITCH, L.; dÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, 1997.

TAT, M. E. e GERPEN, J. H. V. The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. **Journal American Oil Chemists' Society**, v 76, No 12, 1511-1513, 1999.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3. ed. Auckland: McGraw-Hill, 1982, 784p.

VALERI, D. e MEIRELLES A. J. A. Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures. **American Oil Chemists' Society**, v 74, No 10, 1221-1226, 1997.

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

WILLIAMSON, A.G. **Experimental Thermodynamics**. Ed. B. Le Neindre, B. Vodar, Butterworths, London, v.I, p.761, 1975.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Vol. 51, No. 3, 2006.