



**Universidade de
Aveiro
2010**

Departamento de Química

**Sérgio Rodrigues
Barbedo**

**Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de
Sistemas FAME/FAEE-Álcool-Glicerol**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2010

**Sérgio Rodrigues
Barbedo**

**Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas
FAME/FAEE-Álcool-Glicerol**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do Prof. Doutor João Manuel da Costa E Araújo Pereira Coutinho do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, do Prof. Doutor João Inácio Soletti do Departamento de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Dedico este trabalho a toda a minha família, mas principalmente aos meus pais e irmãs por todo o apoio e tolerância que me tem demonstrado. Dedico também aos meus amigos mais próximos pelo tempo e paciência que sempre demonstraram.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Mariana Belo Oliveira
Estagiária de Pós-Doutoramento na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Agradecimentos

Gostaria de deixar apenas um agradecimento breve a algumas pessoas que permitiram ter feito este trabalho. Gostaria de agradecer ao Professor João Coutinho por ter disponibilizado desde o primeiro momento uma ajuda preciosa para eu poder ter realizado o meu desejo de trabalhar no Brasil, é sem dúvida o líder que mais admiro. Agradeço também ao Professor João Soletti por ter aceitado desde o primeiro momento acolher-me na sua Instituição, por toda a ajuda e pelo exemplo que dá a todos que o rodeiam de como se pode fazer bons trabalhos quando existem por vezes tantas contrariedades.

Deixar também uma palavra de apreço à Mariana pela disponibilidade em me ensinar.

Gostaria de agradecer aos meus familiares.

Não queria deixar de referir algumas pessoas que me ajudaram muito durante o tempo que passei no Brasil; A Madileide e o Professor Niraldo da assessoria de intercâmbio pela grande amizade. Não esquecer o Professor Cristiano, Professora Sandra e Professora Lindáuria. Finalmente agradecer aos grandes amigos que sempre tive, aos que fiz no Brasil e à minha namorada Luana que espero reencontrar em breve.

Palavras-chave

Biodiesel, Transesterificação, Equilíbrio Líquido-Líquido, CPA EoS, Diagrama ternário

Resumo

O estudo e desenvolvimento de novas formas de combustíveis e fontes de energia que possam substituir o uso dos derivados de petróleo têm sido prementes ao longo das últimas décadas. Esta necessidade surge não só devido a estratégias político-econômicas mas também devido à crescente importância dada às questões sociais e ambientais. Na Europa assim como noutros países, nomeadamente o Brasil, muito tem sido feito para catapultar a produção de biodiesel, fazendo valer-se das matérias-primas existentes presentes em cada região, e aliar a uma produção economicamente viável tendo sempre em vista as novas metas impostas de quotas de inserção no diesel comum.

O biodiesel de origem vegetal pode ser obtido por via metélica ou etélica por uma reacção denominada de transesterificação e esta pode ser catalisada por um ácido ou uma base. Os produtos decorrentes desta reacção têm de ser devidamente tratados e separados de forma a obter o biodiesel puro. Como se trata de líquidos parcialmente miscíveis estamos na presença de um equilíbrio entre três componentes principais, o biodiesel, o álcool e o glicerol, sendo o estudo do comportamento deste sistema ternário fundamental para uma melhor compreensão de todo o processo assim como para otimizar os processos de separação dos produtos da reacção. Este trabalho propõe-se a estudar o equilíbrio ternário de sistemas contendo biodiesel de dois óleos; Biodiesel de Canola + Etanol + Glicerol, Biodiesel de Mamona + Etanol + Glicerol a três temperaturas diferentes; 30, 45 e 60°C, propõe-se também a determinação das tie-lines assim como a modelação do equilíbrio com auxílio de uma equação de estado cúbica com termo associativo, CPA-EoS.

Keywords

Biodiesel, Transesterification, Liquid-Liquid Equilibrium, CPA EoS, Ternary Diagram

Abstract

The study and development of new forms of fuels and energy sources that could replace the use of oil derivatives have been pressing over the past decades. This need arises not only due to political and economic strategies but also because of the increasing importance given to social and environmental issues. In Europe as in other countries, notably Brazil, have contributed much to catapult the production of biodiesel, making avail themselves of the raw materials available in each region, and combining the production economically viable keeping in mind the new insertion quota targets in ordinary diesel.

The biodiesel from vegetal sources can be obtained by methyl or ethyl way by a reaction called transesterification and this can be catalyzed by an acid or base. The resulting products of this reaction must be properly treated and separated to obtain pure biodiesel. As these liquids are partially miscible we are in the presence of equilibrium between three main components, biodiesel, alcohol and glycerol, and the study of the behaviour of this ternary system becomes something fundamental to a better understanding of the whole process so as to optimize the separation of the reaction products.

This work proposes to study the ternary equilibrium systems containing biodiesel in two different oils, Canola oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol; Castor oil Biodiesel + Methanol + Glycerol at three different temperatures, 30, 45 and 45 °C, it is also proposed the determination of the tie-lines as well as the modelling of equilibrium with the aid of a cubic equation of state with association term, CPA-EoS.

Índice

Lista de Símbolos	III
Lista de acrónimos.....	IV
Lista de Figuras	V
Lista de Tabelas	VII
Glossário	VIII
Introdução.....	1
1. Contexto histórico dos biocombustíveis.....	2
2. Directivas europeias, brasileiras e americanas.....	4
3. Óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel	7
3.1. Óleo de Canola	7
3.2. Óleo de Mamona.....	8
4. Biodiesel.....	9
5. Transformação química dos óleos vegetais.....	10
5.1. Os ésteres de ácidos gordos.....	13
6. Reacção de transesterificação	15
6.1. Tipo de álcool utilizado.....	15
6.2. Catalisadores	16
6.3. Catalisadores ácidos.....	16
6.4. Catalisadores básicos	17
7. Diagramas de fases	18
Parte Experimental	19
1. Metodologia experimental	20
1.1. Metodologia experimental para obtenção do biodiesel.....	20
1.2. Purificação do biodiesel	21
1.3. Determinação das curvas de equilíbrio	21
1.4. Determinação das tie-lines para os equilíbrios ternários estudados	22

1.5. Metodologia experimental para determinação da composição do óleo utilizado.....	23
2. Resultados e Discussão	25
2.1. Sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol.....	26
2.2. Sistema Biodiesel de Mamona + Glicerol + Metanol	30
3. Análise dos coeficientes de partição dos sistemas estudados.....	33
4. Modelação do equilíbrio com equação CPA-EoS	36
4.1. Esquemas associativos.....	39
5. Conclusão	45
6. Referências Bibliográficas	46
Anexos	51

Lista de Símbolos

Gerais

a	<i>Parâmetro de energia</i>
a_0	<i>Parâmetro para calcular a</i>
c_1	<i>Parâmetro para calcular a</i>
A_i	<i>Sítio A na molécula i</i>
b	<i>Parâmetro de co-volume</i>
g	<i>Esfera rígida de distribuição radial</i>
K_{ij}	<i>Coefficiente de interacção binária</i>
kd	<i>Coefficiente de partição</i>
$g(\rho)$	<i>Função de distribuição radial</i>
p_i^{exp}	<i>Pressão de vapor experimental do componente i</i>
p_i^{calc}	<i>Pressão de vapor calculada do componente i</i>
R	<i>Constante dos gases perfeitos</i>
T	<i>Temperatura</i>
P	<i>Pressão</i>
X_{Ai}	<i>Fracção molar de componente puro i não ligada ao sítio A</i>
x	<i>Fracção molar de componente</i>
w	<i>Fracção mássica de componente</i>
Z	<i>Factor acêntrico</i>

Inferiores à linha

bio	<i>Biodiesel</i>
c	<i>Crítico</i>
et	<i>Etanol</i>
$glic$	<i>Glicerol</i>
i, j	<i>Índice de componente puro</i>
met	<i>Metanol</i>
r	<i>Reduzido</i>

Superiores à linha

calc	<i>Calculado</i>
exp	<i>Experimental</i>
sat	<i>Saturação</i>

Símbolos Gregos

β	<i>Volume de associação</i>
ε	<i>Energia de associação</i>
η	<i>Densidade de fluido reduzida</i>
ρ	<i>Densidade molar</i>
Δ	<i>Força de associação</i>

Lista de acrónimos

%AAD	<i>Desvio absoluto médio</i>
CPA	<i>Equação de Estado cúbica com termo associativo</i>
CR	<i>Regra de combinação</i>
EoS	<i>Equação de estado</i>
FAEE	<i>Éster etílico de ácido gordo</i>
FAME	<i>Éster metílico de ácido gordo</i>
LLE	<i>Equilíbrio líquido-líquido</i>
rpm	<i>Rotações por minuto</i>
SRK	<i>Equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong</i>

Lista de Figuras

Figura 1 – Preço internacional do barril de petróleo – eventos[1].	3
Figura 2 – Produção de Biodiesel no Mundo [23].	10
Figura 3 – Reacção de transesterificação de um óleo vegetal com um álcool primário [24].	15
Figura 4 - Aparato experimental utilizado para a realização da reacção de transesterificação.	20
Figura 5 - Aparato experimental utilizado para a determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido.	21
Figura 6 – Misturas de biodiesel + glicerol + álcool após agitação e após repouso de 2 horas.	23
Figura 7 - Diagrama ternário para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerina + Etanol a 30 °C (●), 45 °C (●) e 60 °C (■).	26
Figura 8 – Tie-lines para o equilíbrio ternário biodiesel de canola + glicerol + etanol a 30°C.	28
Figura 9 – Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel de canola.	29
Figura 10 - Diagrama ternário para o sistema Biodiesel de Mamona + Glicerina + Metanol a 30 °C (●), 45 °C (○) e 60 °C (▲).	30
Figura 11 - Tie-lines para o equilíbrio ternário biodiesel de mamona + glicerol + metanol a 30°C (●), dados de França et al. (●).	32
Figura 12 - Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel de mamona.	33
Figura 13 – Comportamento do coeficiente de partição do etanol e do glicerol para o sistema ternário biodiesel de canola + etanol + glicerol a 30 °C. X_{et} na fase rica em bio / X_{et} na fase rica em glic (◆); X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (■).	34
Figura 14 - Comportamento do coeficiente de partição do metanol e do glicerol para o sistema ternário biodiesel de mamona + etanol + glicerol a 30 °C. X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (■) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (◆) dados de França <i>et al.</i> ; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲).	35
Figura 15 - Resultado da CPA-EoS para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol, modelo (-); experimental (-), a 30 °C.	41
Figura 16 - Resultados do modelo para os coeficientes de partição do etanol e do glicerol para o sistema ternário a 30 °C. X_{et} na fase rica em bio / X_{et} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (■) experimental.	42
Figura 17 – Resultado da CPA-EoS para o sistema Biodiesel de mamona + Glicerol + Metanol, modelo (-); experimental (-), a 30 °C.	43
Figura 18 – Resultados do modelo para os coeficientes de partição do metanol e do glicerol para o sistema ternário a 30 °C. X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (■) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{met} na fase rica em bio /	

Xmet na fase rica em glic (◆) dados de Oliveira *et al.*; Xglic na fase rica em bio / Xglic na fase rica em glic (▲). 44

Figura A. 1 - Espectro de cromatografia gasosa do óleo de Canola. 8

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Normas de identificação e padronização vigentes no Brasil, EUA e na União Europeia..	6
Tabela 2- Ácidos gordos saturados mais comuns [8].....	11
Tabela 3- Ácidos gordos insaturados mais comuns [8] .	11
Tabela 4 – Composição em ácidos gordos de dois óleos distintos.....	12
Tabela 5 – Características físico-químicas dos óleos.....	13
Tabela 6 - Ésteres metílicos mais comuns no biodiesel.....	14
Tabela 7 - Dados de composição do óleo de canola, obtidos por cromatografia gasosa.	25
Tabela 8-Valores das tie-lines para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol a 30 °C.....	28
Tabela 9 - Valores das Tie-Lines em fracção molar para o sistema Biodiesel de Mamona + Glicerol + Metanol a 30 °C.....	32
Tabela 10 – Dados referentes ao sistema de biodiesel de canola	34
Tabela 11 – Dados referentes aos valores experimentais da Mamona a 30 °C.	35
Tabela 12 – Parâmetros da CPA-EoS para os ésteres utilizados	38
Tabela 13 – Principais esquemas associativos presentes nos ácidos, álcoois, ésteres e na água..	40
Tabela 14 - Coeficientes de interacção binária utilizados para modelar o sistema biodiesel de canola + glicerol + etanol [5].....	42
Tabela 15 – Coeficientes de interacção binária para os dados do sistema metil ricinoleato + glicerol + metanol [5].....	44
Tabela A. 1 - Dados utilizados para determinar o peso molecular médio do óleo de canola.....	2
Tabela A. 2 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 30°C.....	5
Tabela A. 3 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 45°C.....	5
Tabela A. 4 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 60 °C.....	5
Tabela A. 5 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 30°C	6
Tabela A. 6 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 45°C	6
Tabela A. 7 - Fracções mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 60°C	7
Tabela A. 8 – Dados referentes às tielines do sistema biodiesel de canola + etanol + glicerol a 30 °C.	7
Tabela A. 9 – dados referentes às tielines do sistema biodiesel de mamona + metanol + glicerol	7

Glossário

Biocombustível: O combustível líquido ou gasoso para transportes produzido a partir de biomassa;

Biodiesel: Éster etílico ou metílico produzido a partir de gorduras vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível.

Coefficiente de Partição: Parâmetro físico que descreve a razão segundo a qual um soluto se solubiliza melhor em determinado solvente em relação a outro.

CPA-EoS: Equação de estado cúbica com termo associativo.

Esquema associativo: Indica como duas moléculas estabelecem interacção entre si, podendo elas ser da mesma espécie ou não.

Éster metílico/Etílico: É um composto derivado de um ácido carboxílico pela substituição do hidrogénio do ácido por um radical orgânico, no caso um grupo metilo.

Óleo vegetal puro: Óleo produzido por pressão, extracção ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado.

Transesterificação: Classe de reacção química na qual um ácido gordo é transformado num éster.

Introdução

1. Contexto histórico dos biocombustíveis

As primeiras tentativas de uso de biocombustíveis nomeadamente biodiesel, contam já com cerca de um século de história. Crê-se que as primeiras experiências levadas a cabo neste sentido partiram do próprio Rudolf Diesel, conhecido por ter inventado o motor com o seu nome. Outras tentativas foram levadas a cabo com sucesso, como foi o exemplo da companhia francesa Otto que na exposição de Paris de 1900 demonstrou ser possível fazer funcionar um motor diesel com óleo de amendoim. Aparentemente este motor teria sido propositadamente construído para consumir este tipo de combustível embora não hajam certezas se teria sido Rudolf Diesel a conceber o conceito [1].

Aparentemente, Rudolf Diesel teria já na altura uma certa visão acerca da importância que este tipo de combustíveis poderia ter no futuro; “O facto de óleos vegetais poderem ser hoje utilizados com facilidade parece ser relativamente insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos podem talvez tornar-se importantes no futuro, da mesma forma que hoje são importantes os óleos minerais e os produtos do alcatrão.” Disse ainda: “De qualquer forma, eles puderam demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os stocks de combustíveis sólidos e líquidos estiverem esgotados[2].”

Nas décadas seguintes continuou-se a estudar mais pormenorizadamente o uso deste tipo de combustível, tendo durante a Segunda Grande Guerra (1939-1945) sido alvo de maior atenção por parte de alguns países uma vez que o óleo poderia ser utilizado como provisão de emergência para alguns motores e como lubrificante. Apesar de o interesse ter estado em voga durante este período, no qual se fizeram inúmeras inovações assim como se exploraram outros tipos de óleos, na sua maioria autóctones, após o final da guerra o seu interesse quase se desvaneceu fruto da baixa de preços dos combustíveis fósseis.

Este período de aparente estagnação culminou na década de 70, no período da crise energética que se instalou aquando da guerra israelo-árabe. Logo como consequência, cresceu de novo o interesse em desenvolver tecnologia e meios que permitissem não estar dependente dos combustíveis fósseis cujo preço mais que triplicara em pouco tempo[2-4].

Actualmente, questões de segurança nacionais, bem como preocupações ambientais têm sido as mais importantes e motivadoras no processo de evolução do mercado de biocombustíveis[4-7]. Na Figura 1 pode ver-se um gráfico da evolução dos preços do barril de petróleo ao longo dos últimos 40 anos.

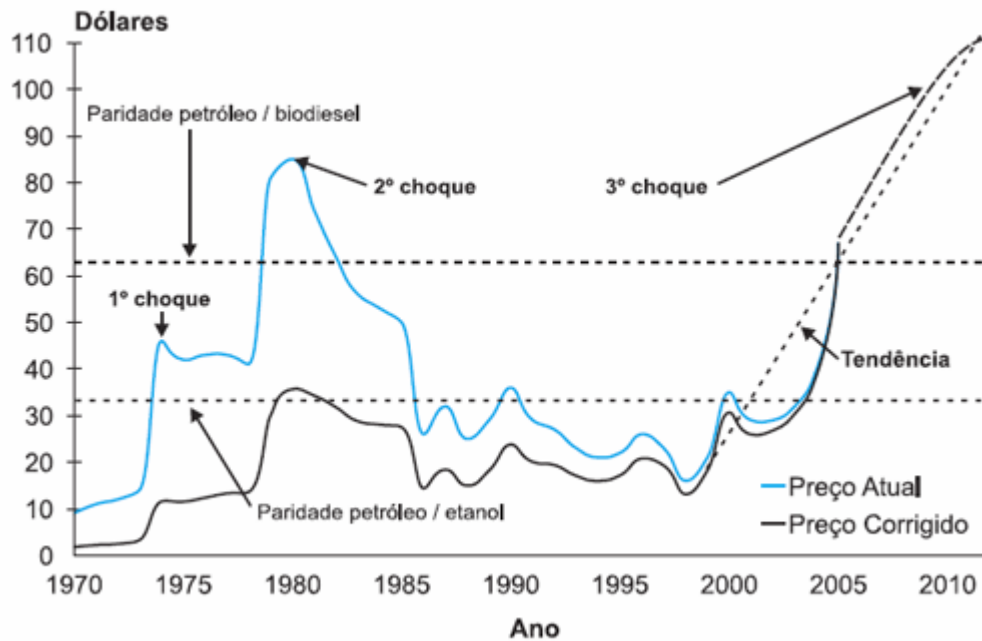


Figura 1 – Preço internacional do barril de petróleo – eventos[1].

O biodiesel surge como sendo um combustível de origem natural, derivado de gorduras animais ou plantas oleaginosas diversas tais como girassol, mamona, soja, coco, canola entre outras e que atende as especificações da Agência Nacional do Petróleo – ANP [8]. O biodiesel pode facilmente ser utilizado na maioria dos motores a diesel comuns com poucas ou até nenhuma de alterações ao motor [9-11].

2. Directivas europeias, brasileiras e americanas

Os padrões que regem as normas de classificação e padronização dos biocombustíveis variam ligeiramente nas várias regiões do globo. Para entender como as normas são estabelecidas é necessário ter em conta pressupostos e realidades que diferem nesses países. Assim, é compreensível que na Europa tendo a frota automóvel na sua composição grande número de veículos com motores diesel, as normas que regem as especificações tenha algumas diferenças para países como os EUA ou Brasil onde são utilizados um maior número de veículos movidos com combustíveis mais leves [12]. Assim, vemos por exemplo do caso brasileiro no qual o Congresso Nacional estabeleceu que a partir de 2008, a mistura de B2 (2% de biodiesel para 98% de diesel de petróleo) passaria a ser obrigatória no território brasileiro. Isso significa que todo o óleo diesel comercializado no país deverá conter, necessariamente 2% de biodiesel. Em Janeiro de 2013, este percentual passará para 5%. O Conselho Nacional de política energética, com a intenção de consolidar a cadeia produtiva do biodiesel e fortalecer a agricultura familiar, antecipou para Janeiro de 2006 a obrigatoriedade B2, restrita ao volume do biodiesel produzido por detentores do Selo Combustível Social e vendido por meio de leilões ANP. Com isto seguramente o Brasil entra em 2008 com capacidade industrial para B2 instalada para atender o mercado, além de cumprir a sua meta de inclusão social da agricultura familiar [2].

Em Portugal as regras estabelecidas vão ao encontro do que é decidido pela União Europeia que parte por procurar estratégias para o uso sustentável dos biocombustíveis em conjunto com a agricultura tradicional.

Em termos de políticas para a promoção do uso de biocombustíveis a União Europeia propõem a isenção fiscal para o seu uso, apesar de a decisão ser controversa uma vez que não se tornam competitivos com os importados caso haja isenção total de impostos.

A problemática do cumprimento das metas estabelecidas pela União Europeia e que se traduzem nas metas nacionais leva a que seja prevista a imposição de “quotas mínimas de incorporação obrigatória destes combustíveis nos carburantes de origem fóssil” (caso o ritmo da introdução de biocombustíveis seja inferior ao previsto). No entanto essa decisão é da responsabilidade dos “ministros responsáveis pelas áreas das finanças, o ambiente, da economia, da agricultura e dos transportes” [13].

No caso dos Estados Unidos Da América o programa de biocombustíveis não está tão desenvolvido quanto o europeu, mas tem evoluído bastante e fazendo-se valer da soja como matéria prima principal tem actualmente um lugar de grande importância no panorama mundial. Nos EUA tem sido adoptados incentivos directos à produção como o *Commodity Credit Corporation Bioenergy Program*, que subsidia a aquisição de matérias primas para fabricação de biodiesel, assim como tem sido criadas normas que determinam os níveis mínimos de consumo de biocombustíveis por órgãos públicos e comerciais como está definido no (EPA) *Energy Policy Act*.

O modelo americano prevê ainda que se possa comprar o biodiesel directamente do produtor ou de um distribuidor de petróleo, ou seja, no primeiro caso o produtor entregará o produto puro ou na forma misturada de acordo com a preferência do cliente, no segundo caso os clientes podem obter o biodiesel comprando a um distribuidor de petróleo sendo esta a forma mais comum de proceder.

Como a realidade do mercado de biodiesel difere em alguns aspectos nas várias regiões do globo foi necessário estabelecer padrões técnicos e de qualidade para obedecer a questões de interesse das companhias produtoras, protecção do consumidor final e também estabelecer critérios ambientais. Na Tabela 1 estão compilados os valores das normas utilizadas em três mercados diferentes de grande importância actual. Foram discutidos por uma “*task force*” composta por comissões destas três regiões em Dezembro de 2007 [12].

Tabela 1 – Normas de identificação e padronização vigentes no Brasil, EUA e na União Europeia.

Parâmetro	Limites e método	Brasil	União Europeia	EUA
Cinzas sulfatadas	m/m máx	ABNT NBR 984/EN ISO 3987/ D874* 0.02%	EN ISO 3987 0.02%	ASTM D874 0.020%
Metais alcalinos	Metais do Grupo I (Na + K) mg/kg max	EN 14108/14109 10	EN 14108-14109 5	EN 14538 5
	Metais do Grupo II (Ca + Mg) mg/kg max	EN 14538 Report	EN 14538 5	EN 14538 5
Glicerol livre	m/m max	ABNT NBR 15341/EN 14105/14106 0.02%	EN 14105/14106 0.02%	ASTM D6584 0.020%
Corrosão de cobre		ABNT NBR 14539/EN ISO 2160/ASTM D130 limite classe 1	EN ISO 2160 limite classe 1	ASTM D130 limite classe 3
Conteúdo em metano/etanol	m/m	ABNT NBR 15343/EN 14110 0.50%	14110 0.20%	14110 0.2%
Número de acidez	mg KOH/g max	ABNT NBR 14448/EN 14104 0.80	EN 14104 0.50	ASTM D664 0.50
Conteúdo total de glicerol	m/m	ABNT NBR 15344/EN 14105/ASTM D6584 0.38%	EN 14105 0.25%	ASTM D6584 0.24%
Fósforo	mg/kg máx	EN 14107/ASTM D4951 10 (Report)	EN 14107 10.0	D4951 10
Resíduos de carbono	m/m max (100 % sample)	EN ISO 10370/ASTM D4530 0.10%	EN ISO 10370 0.30%	ASTM D4530 0.050%
Conteúdo em ésteres	m/m min.	ABNT NBR 15342/EN 14103 Report	EN 14103 96.50%	Not Applicable None
Temperatura de destilação	°C	ASTM D1160 360	Not Applicable None	ASTM D1160 360
Flash point	°C	ABNT NBR 14598/EN ISO 3679/ ASTM D93 100	EN ISO 3679 120	ASTM D93 93
Contaminação total	mg/kg máx	EN ISO 12662 report	EN ISO 12662 24	Not Applicable None
Conteúdo em sulfúricos	mg/kg max	EN ISO 20846/20884/ASTM D5453 Report	EN ISO 20846/20884 10.0	ASTM D5453/ASTM D4294 15/500
Operabilidade a frio	°C	Not Applicable none	EN ISO 23015 Based on National Specifications	ASTM D2500 Report
Número de cetano	min	EN ISO 5165/ASTM D613 Report	EN ISO 5165 51.0	ASTM D613 47
Estabilidade oxidativa	horas	EN ISO 14112 6	EN ISO 14112 6	EN ISO 14112 3.0
Mono, di-, triglicerídeos	Monoacilglicerol m/m	ABNT NBR 15342/EN ISO 14105 Report	EN ISO 14105 0.80%	Not Applicable None
	Diacilglicerol m/m	ABNT NBR 15342/EN ISO 14105 Report	EN ISO 14105 0.20%	Not Applicable None
	Triacilglicerol m/m	ABNT NBR 15342/EN ISO 14105 Report	EN ISO 14105 0.20%	Not Applicable None
Iodo		EN ISO 14111 Report	EN ISO 14111 120 g/100 g max	Not Applicable None
Conteúdo em ácido linolénico	mg/kg max	Not Applicable none	EN 14103 12.0	Not Applicable None
Ésteres metílicos polinsaturados (≥4 duplas)	mg/kg max	Not Applicable none	Em desenvolvimento 1	Not Applicable None
Conteúdo em água	v máx	ASTM D2709 0.050%	Not Applicable none	ASTM D2709 0.050%
Densidade	Kg/m3	ABNT NBR 7148/14065/ ASTM D1298/D4052 Report a 20°C	EN ISO 3675/12185 800-900	Não aplicável Report
Viscosidade Cinemática	mm2/s	ABNT NBR 10441/ EN ISO 3104/ ASTM D445 Report	EN ISO 3104 3.5-5.0	ASTM D445 1.9-6.0

3. Óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel

Actualmente, a produção de biodiesel pode ser feita mediante a utilização de variadíssimos tipos de óleos diferentes. De entre os mais requisitados estão os casos dos óleos de soja, palma, algodão, mamona, canola, girassol, milho, amendoim ou babaçu. A escolha dos óleos por parte de cada país é condicionada principalmente por factores geográficos e de clima. Existem culturas típicas de cada região que podem ser aproveitadas, nas regiões tropicais existe em abundância óleo de palma, no Brasil o óleo mais utilizado é o de soja, sendo que ocupa quase 90% da totalidade da produção. Nos Estados Unidos da América a matéria-prima é essencialmente a soja e na Europa são preferidos os óleos de soja ou no caso da Alemanha a canola [14].

3.1. Óleo de Canola

A Canola ou em inglês *rapeseed*, cultivada actualmente no Brasil ou Alemanha é uma selecção geneticamente modificada da colza (*Brassica napus* L. var. oleífera). Ela é original do Canadá e o seu nome advém de **CAN**adian **O**il, **L**ow **A**cid, que indica que foi modificada para ter baixo teor em ácidos (ácido úrico) que é tóxico para o ser humano. A canola é uma crucífera que possui de 40 a 46% de óleo no seu grão, e de 34 a 38% de proteína no farelo. Além do alto teor, o óleo obtido é de excelente qualidade pela sua composição em ácidos gordos [15].

O óleo de canola é um dos mais utilizados na Europa para produção de biodiesel e constitui um padrão de referência neste mercado. Este óleo possui grande valor socioeconómico por possibilitar a produção de óleos vegetais no inverno, vindo assim somar à produção de soja no verão, e assim, contribuir para otimizar os meios de produção (terra, equipamentos e pessoas) disponíveis [16].

A canola tem na sua composição química cerca de 60% de ácido oleico (18:1), 20% de ácido linoleico (18:2), sendo a restante percentagem distribuída por outros tipos de ácidos gordos minoritários.

Actualmente estudos indicam algumas contra indicações à plantação desta espécie, pois pode induzir sintomas adversos, alérgicos e respiratórios, em proporção

significante em indivíduos que moram nas cidades e vilas ao redor das plantações e que ao contrário estariam saudáveis [17].

3.2. Óleo de Mamona

A mamona (*Ricinus communis*), também conhecida por *castor oil* é uma planta tropical, presente em grande quantidade em países como o Brasil. Não requer muitos cuidados e cresce facilmente em terrenos à partida considerados pouco aráveis. Tem um alto rendimento em óleo (45-55%), mas exige ampla mão-de-obra[18]. Em termos técnicos, o óleo da mamona tem um alto índice de acidez e teor de água, factores que contribuem para dificultar a reacção de transesterificação.

O óleo de mamona tem na sua constituição aproximadamente 90% de triglicerídeos derivados do ácido ricinoleico. Este ácido apenas difere do oleico por conter na sua cadeia um grupo hidroxilo presente no 12º carbono da cadeia, que lhe proporciona uma versatilidade única aquando da sua utilização nas mais diversas reacções químicas assim como o torna responsável por proporcionar interacções fortes entre as restantes moléculas (é extremamente solúvel em álcoois) [19]. Este tipo de interacções fortes confere propriedades de viscosidade elevadas a este tipo de óleo e seu respectivo éster, facto que dificulta a sua implementação como possível fonte de biodiesel, não só devido às suas propriedades mecânicas como também às dificuldades que acarreta na sua separação [18, 20-21]. Actualmente têm sido efectuados estudos com vista na modificação genética da planta da mamona com vista a diminuição do seu teor de ácido ricinoleico para favorecer as suas propriedades mecânicas, sendo que o facto de não se tratar de um óleo comestível não tem sobre si as questões éticas inerentes a outro tipo de culturas.

4. Biodiesel

O biodiesel é um combustível que tem vindo a ser utilizado nas últimas décadas como fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis. É definido pela “National Biodiesel Board” dos EUA como um derivado monoalquiléster de ácidos gordos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão [20]. Dessa forma, são hoje vários os países que apostam nesta fonte energética (Figura 2), não só como alternativa aos combustíveis comuns mas também como forma de incentivar a produção de oleaginosas, favorecendo a economia [14].

Os primeiros estudos relacionados com o biodiesel visavam a obtenção de derivados com propriedades físico-químicas próximas do diesel comum tais como a viscosidade ou densidade, de forma a poder ser utilizado em motores comuns sem a necessidade da sua alteração [2]. Essa transformação dos triglicéridos pode ser obtida pela transesterificação ou por métodos de craqueamento. Quanto às suas características principais, podemos dizer que o biodiesel é livre de aromáticos e enxofre, tem alto número de cetano (aproximadamente 60 contra apenas 40 para o diesel) [18], possui maior ponto de fulgor e maior viscosidade que o diesel convencional. O seu preço de mercado é algo superior ao do diesel comum, apesar de que se os seus subprodutos (glicerol principalmente) forem recuperados de forma eficiente a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço do diesel comercial [20].

Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel tem uma emissão de gases de combustão favorável, assim como uma baixa emissão de monóxido de carbono, materiais particulados e o dióxido de carbono emitido acaba por ser reciclado pela fotossíntese realizada durante o crescimento da matéria-prima [22].

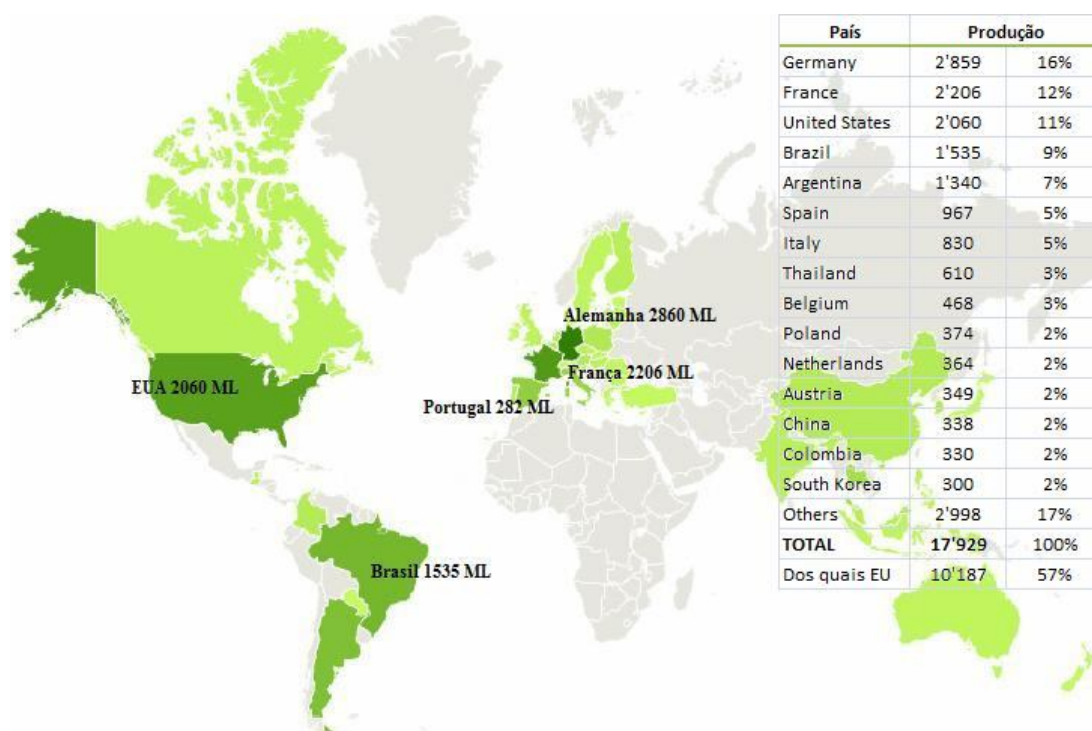


Figura 2 – Produção de Biodiesel no Mundo [23].

5. Transformação química dos óleos vegetais

Como já foi dito, o biodiesel é uma mistura de vários ésteres de ácidos gordos. Para termos um melhor conhecimento de quais os ácidos gordos que vão ser transformados nos respectivos ésteres começamos por mostrar na Tabela 2 quais os ácidos gordos saturados mais comuns, alguns dos quais são constituintes importantes dos diferentes óleos.

Tabela 2- Ácidos gordos saturados mais comuns [8].

Representação	Fórmula Química	Nome trivial
C4:0	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	Butírico
C6:0	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	Capróico
C8:0	$CH_3-(CH_2)_6-COOH$	Caprílico
C10:0	$CH_3-(CH_2)_8-COOH$	Cáprico
C12:0	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	Láurico
C14:0	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	Mirístico
C16:0	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Palmítico
C18:0	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	Esteárico
C20:0	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	Araquídico
C22:0	$CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$	Behénico
C24:0	$CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$	Lignocérico

Da mesma forma são apresentados na Tabela 3 os ácidos gordos insaturados mais comuns.

Tabela 3- Ácidos gordos insaturados mais comuns [8] .

Representação	Nome Comum
C16:1(9)	Palmitoleico
C18:1(9)	Oleico
C18:1(11)	Vacénico
C18:2(9,12)	Linoléico
C18:3(9,12,15)	Linolénico
C18:4(5,8,11,14)	Araquidónico

Passando agora para os três tipos de óleo estudados, podemos ver na Tabela 4 as suas diferentes gamas de composição em ácidos gordos.

Tabela 4 – Composição em ácidos gordos de dois óleos distintos.

Ácidos Gordos	Estrutura	Óleo de Canola* (%)	Óleo de Mamona* (%)
Ácido Mirístico	C14:0	<0,2	<0,2
Ácido Palmítico	C16:0	2,5-6,5	1.2-2.0
Ácido Palmitoleico	C16:1	<0,6	<0.2
Ácido Esteárico	C18:0	0,8-3,0	0.9-2.0
Ácido Oleico	C18:1	53,0-70,0	2.9-6.0
Ácido Linoleico	C18:2	15,0-30,0	3.0-5.0
Ácido Linolénico	C18:3	5,0-13,0	<0.2
Ácido Araquídico	C20:0	0,1-1,2	<0.2
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,1-4,3	<0,2
Ácido Behénico	C22:0	<0,6	<1,0
Ácido Erúcico	C22:1	<2,0	<0,2
Ácido Lignocérico	C24:0	<0,2	<0,2
Ácido Ricinoleico	C18:1(OH)	-	~ 0,88

*Valores de Referência: RDC No482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA

Estes óleos diferindo na sua composição em ácidos gordos vão ter comportamentos físico-químicos também diferentes pois estarão sujeitos a factores como comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos ou pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada e estão separados por grupos (-CH₂-). No entanto, tanto as insaturações quanto o comprimento da cadeia carbonada afectam directamente a viscosidade dos óleos. Sendo assim, a viscosidade dos óleos aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos gordos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação destes. Outros valores importantes para a caracterização dos óleos vegetais para produção de biodiesel estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 – Características físico-químicas dos óleos

Índices	Unidades	Valores de referência	
		Canola	Mamona
Peso Específico	g/cm ³	0,914-0,920	0,945 - 0,965
índice de Refracção	-	1,465-1,467	1,473 - 1,477
índice de Iodo	g I ₂ / 100g	110-126	81 - 91
Acidez	g ácido oleico/100g	<0,3	<4

Origem: Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

5.1. Os ésteres de ácidos gordos

Os ácidos gordos presentes nos óleos vegetais sob a forma de triglicerídeos serão transformados nos respectivos ésteres etílicos ou metílicos de ácidos gordos o que lhes dará a capacidade de serem utilizados como fonte combustível. Toda essa gama de moléculas presente nos biocombustíveis está resumida na Tabela 6 com os principais ésteres e respectiva representação molecular.

Tabela 6 - Ésteres metílicos mais comuns no biodiesel

Éster metílico	Representação molecular
Miristato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$
Palmitato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$
Palmitoleato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
Estereato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$
Oleato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$
Linoleato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$
Linolenato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$
Araquidato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOCH}_3$
Behenato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOCH}_3$
Erucidato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$

6. Reacção de transesterificação

No caso dos óleos vegetais, a transesterificação descreve uma classe importante de reacções orgânicas na qual um ácido gordo é transformado num éster, sendo por via de um álcool também chamada de alcoólise como é o caso da produção de biodiesel apresentada na

Figura 3 [24].

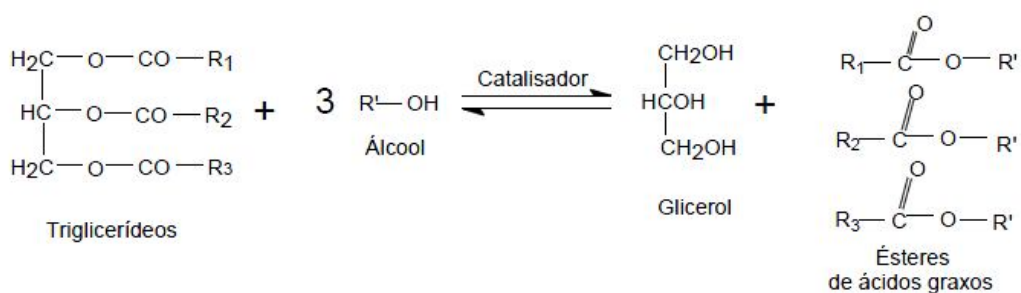


Figura 3 – Reacção de transesterificação de um óleo vegetal com um álcool primário [24].

6.1. Tipo de álcool utilizado

Existem variadíssimos estudos que visam identificar qual dos álcoois, metanol ou etanol é o mais viável para proceder à transesterificação. Independentemente das questões estratégicas sócio-económicas que estão inerentes à escolha de um ou outro é considerado ponto assente na maioria dos casos as vantagens processuais do metanol em relação ao etanol [25-27].

6.2. Catalisadores

Nas reacções de transesterificação podemos fazer uso de variados tipos de catalisador. Desde catalisadores heterogéneos, como o hidróxi-nitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \times 2 H_2O$) [28], utilização de lipases como agente catalisador [29-30], ou mesmo bases não iónicas como são exemplos a trietilamina ou piridina. Contudo, são os catalisadores ácidos ou básicos os mais utilizados desde sempre. A escolha de um ou outro prende-se mais com o factores como a acidez dos óleos a utilizar, uma vez que na presença de óleos com alto índice de acidez a utilização de um catalisador básico poderia levar à ocorrência de formação de sabões [24]. Pelo dito anteriormente poderemos ser levados a pensar que a escolha óbvia deveria recair sobre os catalisadores ácidos, contudo existem também factores desvantajosos inerentes a esta escolha. Os principais são a necessidade de reacções a temperaturas elevadas, assim como requerer uma alta razão molar álcool/óleo e altos tempos de reacção. De seguida são descritas algumas diferenças existentes entre catalisadores ácidos e básicos [25].

6.3. Catalisadores ácidos

Quando nos referimos a algum tipo de catalisador ácido utilizado na transesterificação de ácidos gordos o primeiro nome que ocorre é o ácido sulfúrico (H_2SO_4).

A intervenção do catalisador ocorre quando o grupo carbonilo do éster é protonado originando um carbocátion, este vai então sofrer um ataque nucleofílico por parte do álcool o que origina um intermediário tetraédrico, este intermediário elimina glicerol para formar um éster e regenerar o catalisador ácido.

Os catalisadores ácidos tem a vantagem de proporcionar velocidades de reacção menores do que os catalisadores básicos, por vezes são necessárias mais de 3 horas de reacção e temperaturas superiores a $100^\circ C$ para atingir taxas de conversão superiores a 99%. Outro factor a ter em atenção são as proporções de álcool/óleo, isto porque apesar de favorecer a formação de produtos, um grande excesso de álcool pode trazer dificuldades na recuperação do glicerol após a reacção.

6.4. Catalisadores básicos

A catálise básica tem como principais vantagens em relação à ácida o facto de atingir conversões elevadas em tempos mais reduzidos que na catálise ácida [31], também tem a necessidade de uma menor razão molar álcool/óleo e proporciona condições gerais mais brandas quando se trata de operar a uma escala industrial pois torna-se menos corrosivo na superfície dos reactores [24, 32]. Por outro lado a necessidade de um meio reaccional mais anidro leva a que haja a possibilidade de formação de emulsões que prejudicam o rendimento das reacções.

Os catalisadores mais utilizados são os metais hidroxilos alcalinos (KOH ou NaOH), ou metais alcóxidos alcalinos (como o CH_3ONa). A interacção entre o catalisador e os reagentes processa-se do seguinte modo: o primeiro passo é o da reacção da base com o álcool com a produção de um alcóxido e do catalisador protonado, de seguida ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonilo do triglicerídeo originando um intermediário tetraédrico do qual vai resultar o éster alquílico e o correspondente anião do diglicerídeo. No final deste ciclo o anião vai desprotonar o catalisador regenerando a espécie activa que estará agora pronta para iniciar uma nova reacção com uma segunda molécula de álcool e assim iniciar um novo ciclo catalítico quer com um diglicerídeo quer com um monoglicerídeo da mesma forma já exemplificada [33-34]. Os metais alcóxidos são os que permitem maiores taxas de reacção no menor espaço de tempo, apesar disso é frequente a utilização de metais hidroxilos alcalinos (KOH ou NaOH) porque são mais baratos. Contudo, também estes apresentam as suas desvantagens uma vez que mesmo inseridos num meio completamente livre de água os grupos hidroxilo tenderão em parte a reagir com moléculas de álcool, o que levará à formação de resíduos de sabão prejudicando o rendimento da reacção e também o posterior processo de recuperação do biodiesel devido à formação de emulsões [31].

7. Diagramas de fases

A partir do estudo de diagramas de fases é possível prever as condições de miscibilidade de dois ou mais componentes presentes numa mistura [6]. No caso do estudo de uma mistura de três componentes podemos analisar de que forma os três se comportam em solução com a informação exposta sob a forma de diagrama ternário. Apresentar os dados de equilíbrio desta forma permite saber quais as proporções dos diferentes componentes que originam uma fase homogénea ou então duas fases em que dois dos compostos não se misturam. Outra das finalidades deste tipo de representação é a de auxiliar no momento de projectar um determinado processo de separação [5, 35]. Deste modo os principais objectivos deste trabalho partem por conhecer e descrever o equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas ternários dos produtos de reacção da transesterificação para assim poder otimizar as unidades de produção de biodiesel.

Parte Experimental

1. Metodologia experimental

1.1. Metodologia experimental para obtenção do biodiesel

Inicialmente, antes de realizar qualquer tipo de estudos foi necessário obter biodiesel. Este foi obtido mediante via etílica, sendo posteriormente purificado. A unidade piloto utilizada para a obtenção do biodiesel é composta por um reactor encamisado com capacidade de 2 litros, tendo sido adicionadas anteparas no seu interior para favorecer a agitação dos reagentes e obter graus de conversão mais elevados [36-37]. A agitação foi promovida por um agitador do tipo hélice e a temperatura do reactor mantida constante com o auxílio de um banho termostático (Modelo T-184) e medida com um multímetro (Modelo ET-14000). Todo o aparato pode ser visualizado na Figura 4.

Para a transesterificação foram utilizados diversos reagentes em quantidades bem definidas entre os quais o óleo vegetal (800g); etanol anidro (obtido na usina Caeté-AL) na proporção de 1/10 molar do óleo utilizado; NaOH (VETEC) como catalisador (1,5% da massa de óleo utilizado).

Visto estarmos a trabalhar com óleos puros, com um índice de acidez baixo, o catalisador básico foi escolhido devido a facilitar o procedimento experimental assim como facilitar na separação dos produtos de reacção [24].

A reacção foi conduzida a uma temperatura de 50°C, com uma velocidade de agitação de 400 rpm, e decorreu durante 90 min.



Figura 4 - Aparato experimental utilizado para a realização da reacção de transesterificação.

1.2. Purificação do biodiesel

Após conclusão da reacção de transesterificação foi necessário purificar o biodiesel obtido, ou seja, retirar todo o excesso de etanol que não reagiu assim como restos de catalisador e glicerina formada. Para isso lavou-se a mistura com $\frac{1}{4}$ do seu volume em ácido sulfúrico diluído ($\text{pH}=2$). Após separação das fases retirou-se a fase inferior (fase rica em glicerina) e lavou-se a superior com água destilada (cerca de metade do volume de ácido sulfúrico utilizado anteriormente) tendo após a separação medido o pH (que deverá ter baixado para próximo de 8-9). Este procedimento de lavagem com água é repetido as vezes necessárias até o valor de pH se encontrar entre 5 e 7 segundo as normas vigentes.

A purificação deverá então ser concluída com a adição de sulfato de magnésio (MgSO_4) e posterior filtragem, este reagente actuará como agente de secagem ao formar complexos hepta-hidratados ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

1.3. Determinação das curvas de equilíbrio

O aparato experimental para a determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido pode ser visualizado na Figura 5. Este consiste num reactor pequeno encamisado para ser possível manter uma temperatura constante ao longo de todo o processo, um agitador para manter a mistura agitada, uma seringa para poder controlar com precisão o volume gasto durante a titulação e finalmente um aparelho de circulação de água para manter o reactor termostaticado.



Figura 5 - Aparato experimental utilizado para a determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido.

O processo de obtenção dos pontos da binodal consistiu em introduzir na célula de reacção uma mistura de etanol e glicerol ou biodiesel com massas bem definidas. Após preparação da mistura, titulou-se com glicerol ou biodiesel consoante a necessidade de obtenção de pontos na zona rica em biodiesel ou glicerol respectivamente. A mistura foi mantida homogénea com o auxílio de um agitador magnético. O controlo de temperatura foi feito mediante um banho termostaticado com uma precisão de $\pm 0,2$ °C. Foi tomado o cuidado de colocar primeiro na célula de equilíbrio o componente menos volátil, no caso o biodiesel ou glicerina pois o álcool é muito volátil e em contacto com as paredes aquecidas da célula tem tendência a evaporar rapidamente levando a uma indesejável perda de massa.

O volume de titulante foi controlado com o auxílio de uma seringa de ponta fina o que permitiu reduzir o tamanho das gotas e consequentemente controlar melhor o volume gasto. O titulante foi adicionado gota a gota, até a mistura se encontrar visualmente límpida. A titulação era dada por concluída quando a mistura apresentava turbidez persistente durante alguns minutos e o procedimento repetido para três temperaturas distintas (30, 45 e 60°C).

1.4. Determinação das tie-lines para os equilíbrios ternários estudados

Para obter os dados referentes às linhas de equilíbrio (tie-lines) foi necessário proceder à preparação de uma mistura de composição conhecida dos três componentes do sistema na região bifásica em ampolas. Após a sua agitação vigorosa deixaram-se em repouso por cerca de 2 horas até formação de duas fases, Figura 6. De notar que foram feitos testes anteriores com períodos de tempo superiores (~ 24 horas) não tendo sido obtidos resultados satisfatórios, acredita-se que em resultado da perda de componente volátil.

Após término do repouso das amostras, foram retiradas cuidadosamente amostras tanto da fase superior (rica em biodiesel) como da fase inferior (rica em glicerol) e com auxílio de uma balança de secagem, modelo MARCONI série ID versão 1.8, foram medidas as percentagens de álcool presente em cada um das fases por secagem a 80

°C, usando-se esta informação em conjunto com as curvas binodais previamente estabelecidas para traçar as linhas de equilíbrio.

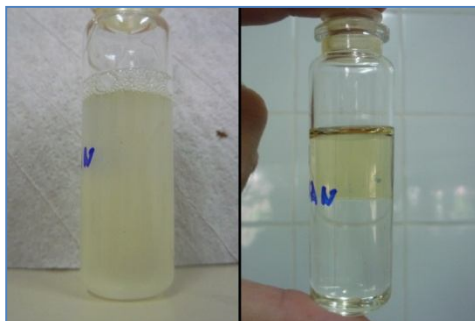


Figura 6 – Misturas de biodiesel + glicerol + álcool após agitação e após repouso de 2 horas.

1.5. Metodologia experimental para determinação da composição do óleo utilizado

Para determinar com precisão a composição em ácidos gordos dos óleos utilizados foi necessário utilizar o método de cromatografia gasosa. Para tal, foi realizada a derivatização das amostras utilizando o seguinte procedimento:

Para analisar a composição do óleo com maior rigor foi necessário convertê-lo em biodiesel por catálise ácida para poder garantir que a conversão era completa.

Para isso pesou-se 0,5 g de óleo em erlenmeyer, adicionou-se 10 mL de álcool metílico e 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado. Ligou-se o erlenmeyer ao sistema de refluxo. Manteve-se o refluxo entre 1 a 2 horas. A temperatura máxima de aquecimento foi de 64,3 °C que corresponde à temperatura de ebulição do metanol.

Após este período, desligou-se o aquecimento e depois de cerca de 5 minutos lavou-se o condensador com 2 mL de éter etílico. Desconectou-se o balão do sistema de refluxo e realizou-se a extração dos ésteres. Para a extração, transferiu-se a amostra esterificada para um funil de decantação e adicionou-se 10 mL de solução aquosa de NaCl a 20%. De seguida adicionou-se 10 mL de éter etílico ao funil, agitou-

se e separou-se a fase orgânica da aquosa sendo que a fase orgânica foi acondicionada em um Becker para posterior lavagem e a fase aquosa mantida no balão para mais duas extracções. As fases aquosas resultantes dessas extracções foram todas reunidas no Becker.

Tendo separado a fase orgânica, procedeu-se à sua lavagem com água em outro balão de separação e medido o pH até se apresentar próximo de 7,0 e coloração amarelada na presença de metilorange. Esta fase orgânica foi então seca com sulfato de sódio anidro. Após filtrada a amostra foi colocada num banho em torno de 35-40 °C para evaporar o excesso de éter etílico.

A análise do biodiesel foi posteriormente efectuada no Laboratório de Química da Universidade Federal de Alagoas por cromatografia gasosa no aparelho de marca VARIAN CP-3800. O cromatograma relativo ao biodiesel de canola está disponível em anexo e os valores de composição estão apresentados na Tabela 7.

2. Resultados e Discussão

No decorrer deste trabalho foram determinados dados de solubilidade para sistemas de Biodiesel de Canola + Glicerina + Etanol, assim como também foram estudados os sistemas de Biodiesel de Mamona + Glicerina + Metanol a 3 temperaturas distintas; 30, 45 e 60°C para analisar o efeito da temperatura na solubilidade. Os resultados experimentais foram dispostos na forma de diagrama ternário, sendo possível visualizar a zona de imiscibilidade, que se caracteriza como sendo a zona na qual a fase rica em glicerol e a fase rica em biodiesel não se misturam.

Em primeiro lugar são apresentados na Tabela 7 os valores de composição em ácidos gordos dos óleos estudados determinados por cromatografia gasosa. Pode observar-se uma consonância com as gamas de valores disponíveis na literatura [1, 38].

Tabela 7 - Dados de composição do óleo de canola, obtidos por cromatografia gasosa.

Ácidos Gordos	Estrutura	Óleo de Canola*	
		Valor Bibliografia	Valor Experimental
Ácido Mirístico	C14:0	<0,2	0,14
Ácido Palmítico	C16:0	2,5-6,5	4,98
Ácido Palmitoleico	C16:1	<0,6	0,32
Ácido Esteárico	C18:0	0,8-3,0	2,14
Ácido Oleico	C18:1	53,0-70,0	60,86
Ácido Linoleico	C18:2	15,0-30,0	22,42
Ácido Linolénico	C18:3	5,0-13,0	8,11
Ácido Araquídico	C20:0	0,1-1,2	0,88
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,1-4,3	Não Detectado
Ácido Behénico	C22:0	<0,6	Não Detectado
Ácido Ricinoleico	C18:1+OH	<0.2	Não Detectado

(*) Dados bibliográficos retirados de ANVISA.

2.1. Sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol

O estudo referente ao biodiesel de canola prendeu-se com o facto de este ser um biodiesel ainda pouco estudado na literatura, quando comparado com a soja.

A Figura 7 apresenta o diagrama de equilíbrio para o biodiesel etílico de canola às temperaturas de 30, 45 e 60 °C respectivamente, sendo os dados disponibilizados nas Tabela A. 2; Tabela A. 3 e Tabela A. 4.

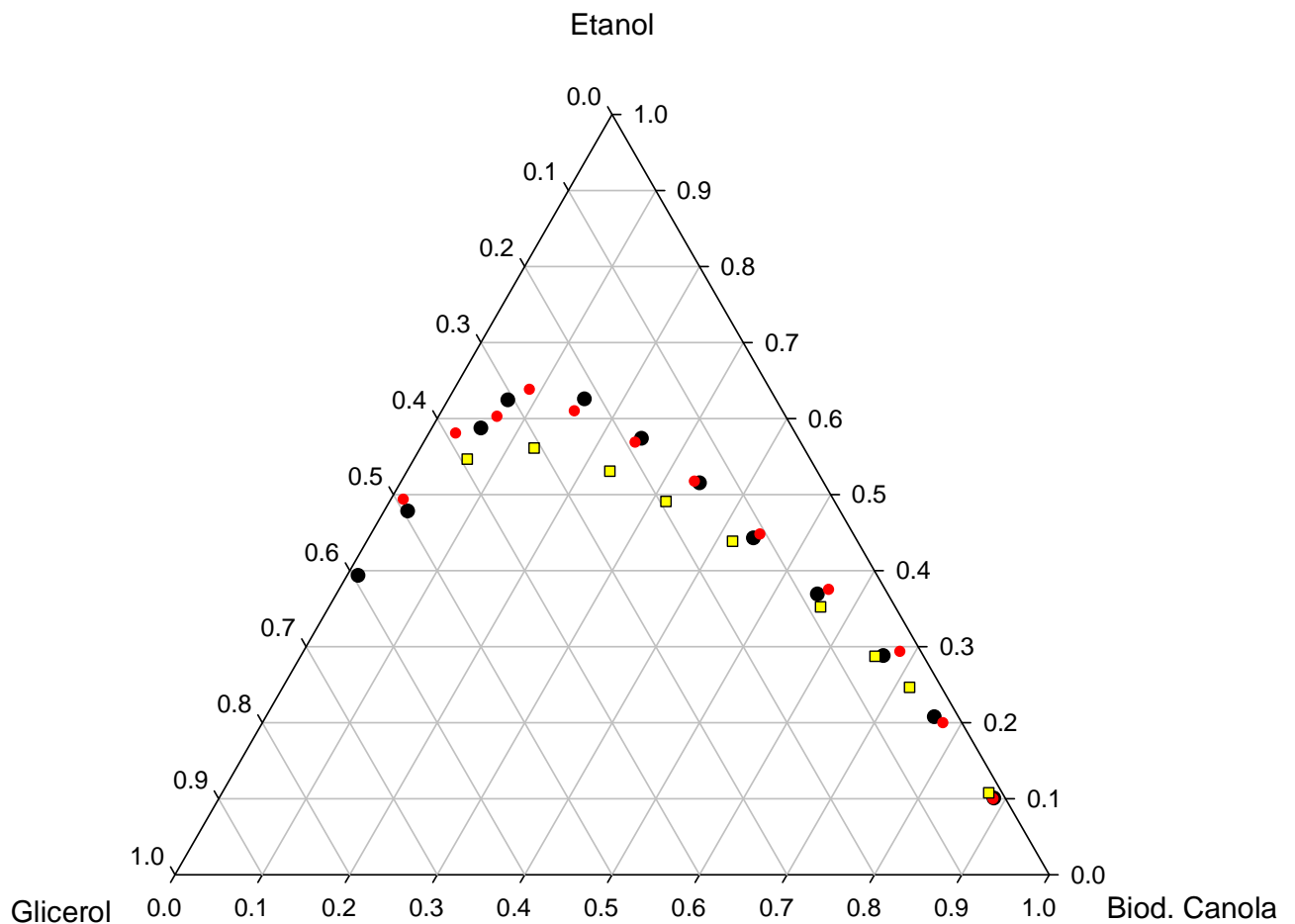


Figura 7 - Diagrama ternário para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerina + Etanol a 30 °C (●), 45 °C (●) e 60 °C (■).

De acordo com o diagrama apresentado anteriormente podemos observar que o biodiesel de canola e o glicerol são muito pouco solúveis entre si independentemente da temperatura a que se trabalhar, mas no entanto são ambos completamente solúveis em etanol.

Verifica-se que em todas as temperaturas estudadas, na fase rica em glicerina (lado direito do diagrama) os pontos se encontram muito próximos do eixo glicerol-etanol, o que revela a diminuta solubilidade do biodiesel nesta fase [21, 39-40]. Do lado da fase rica em biodiesel os pontos da binodal não se encontram tão próximos do eixo, o que indica que neste caso existe um valor de solubilidade do glicerol em biodiesel que deve ser tomado em conta, especialmente se o estudo estiver relacionado com a obtenção de biocombustível para uso em motores automóveis [18, 41].

Uma análise ao efeito da temperatura neste sistema mostra que um aumento de cerca de cerca de 15 °C na temperatura não traz diferenças significativas nos valores de solubilidade dos componentes, facto que se constata pela quase sobreposição dos pontos a 30 e 45 °C na Figura 7. Já um aumento da temperatura para valores próximos de 60 °C fará variar a região de imiscibilidade, tornando-a menor, indicando que a solubilidade dos componentes aumenta.

De seguida é apresentado o diagrama ternário referente ao biodiesel de canola e as respectivas linhas de equilíbrio para uma temperatura de 30 °C.

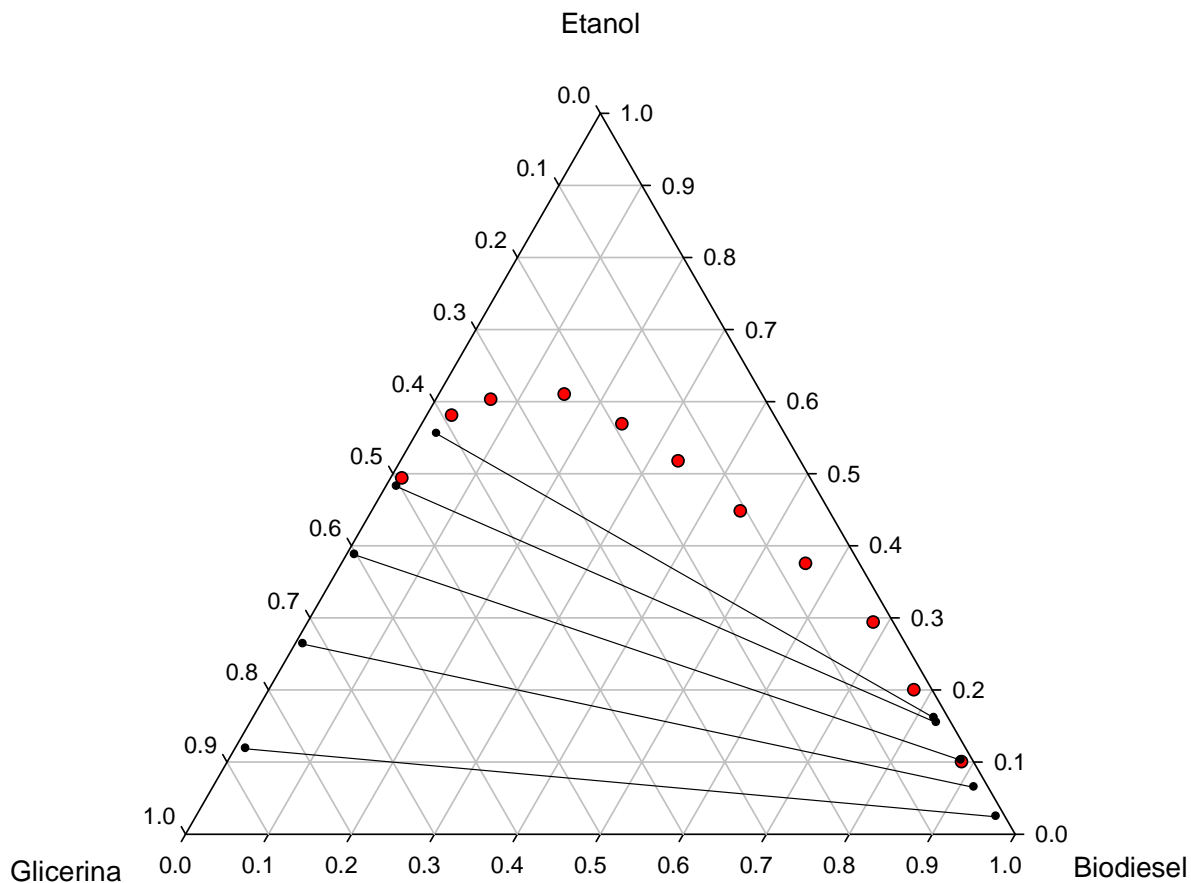


Figura 8 – Tie-lines para o equilíbrio ternário Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol a 30°C.

Tabela 8-Valores das tie-lines para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol a 30 °C.

Fase rica em biodiesel			Fase rica em Glicerol		
W Biodiesel	W Etanol	W Glicerol	W Biodiesel	W Etanol	W Glicerol
0.8208	0.1624	0.0168	0.0240	0.5573	0.4182
0.8283	0.1551	0.0165	0.0128	0.4832	0.5039
0.8830	0.1037	0.0132	0.0098	0.3884	0.6017
0.9182	0.0659	0.0158	0.0088	0.2656	0.7255
0.9641	0.0260	0.0098	0.0142	0.1182	0.8674

A fiabilidade das tie-lines experimentais determinadas pode ser averiguada pela correlação de Othmer-Tobias, e é dada pela equação 1

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (1)$$

A linearidade dos dados pode ser conferida em gráfico fazendo $y = \ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right)$ e $x = \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right)$.

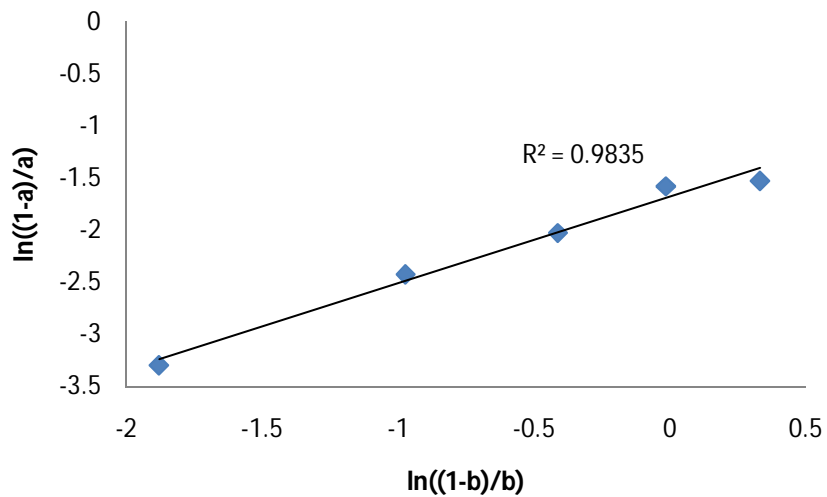


Figura 9 – Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel de canola + glycerol + etanol.

2.2. Sistema Biodiesel de Mamona + Glicerina + Metanol

Seguiu-se o estudo do equilíbrio ternário para o biodiesel de mamona, desta feita utilizando metanol em vez de etanol. Na Figura 10 está presente o diagrama ternário obtido para este sistema para três temperaturas diferentes.

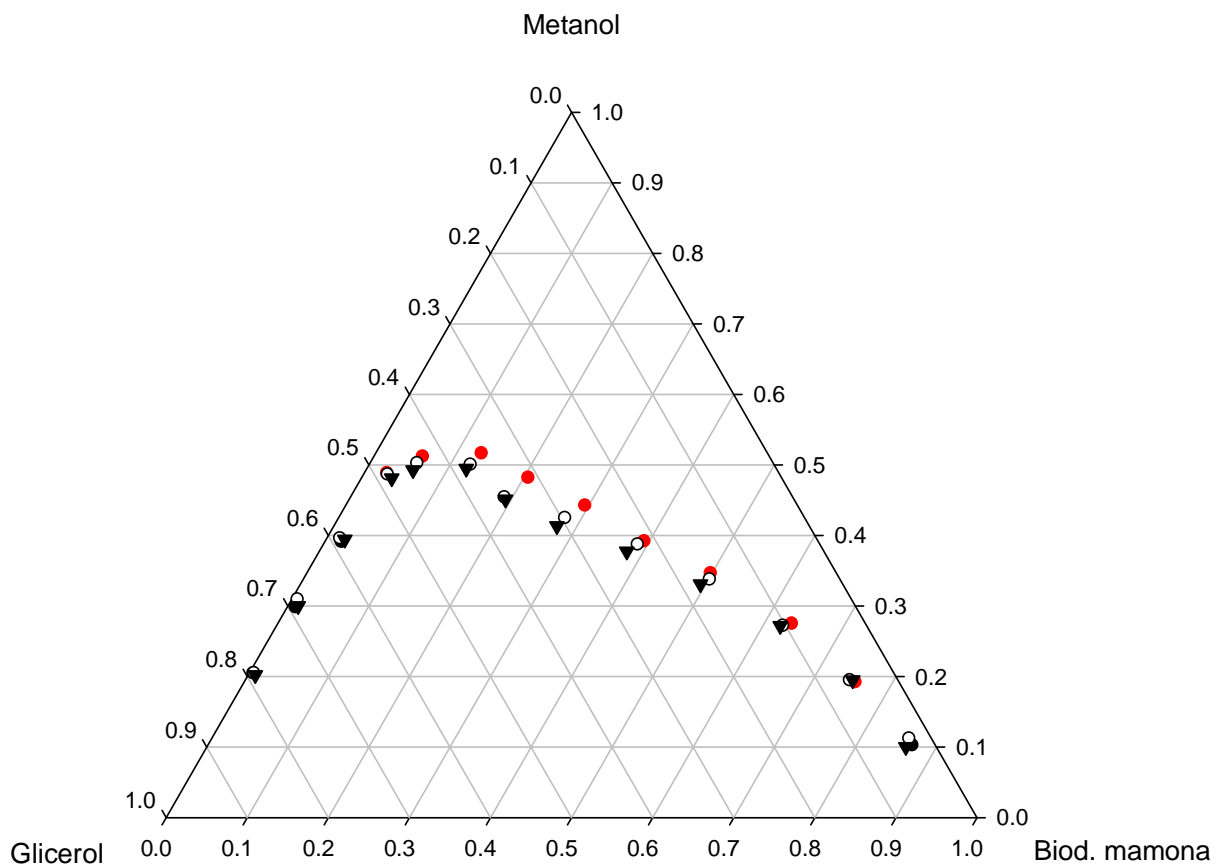


Figura 10 - Diagrama ternário para o sistema Biodiesel de Mamona + Glicerina + Metanol a 30 °C (●), 45 °C (○) e 60 °C (▲)

Dos diagramas apresentados para o equilíbrio ternário do biodiesel de mamona + glicerol + metanol pode observar-se que apresenta uma região bifásica bem definida. A curva da binodal encontra-se mais próxima do eixo na fase rica em glicerol comparando com a fase rica em biodiesel, indicativo de que a solubilidade do glicerol é menor na fase rica em biodiesel do que o biodiesel na fase de glicerol [18].

É importante realçar que os pontos da binodal referentes à zona de transição de uma das fases para a outra foram difíceis de obter, uma vez que a turbidez não era fácil de observar.

Comparando os dados de solubilidade para as três temperaturas diferentes podemos constatar que no geral o aumento de temperatura não influencia muito a solubilidade dos componentes desta mistura apesar de se notar uma ligeira diminuição da região bifásica na zona rica em biodiesel.

De seguida é apresentado o diagrama ternário e respectivas linhas de equilíbrio para o sistema ternário biodiesel de mamona + glicerol + metanol a uma temperatura de 30 °C.

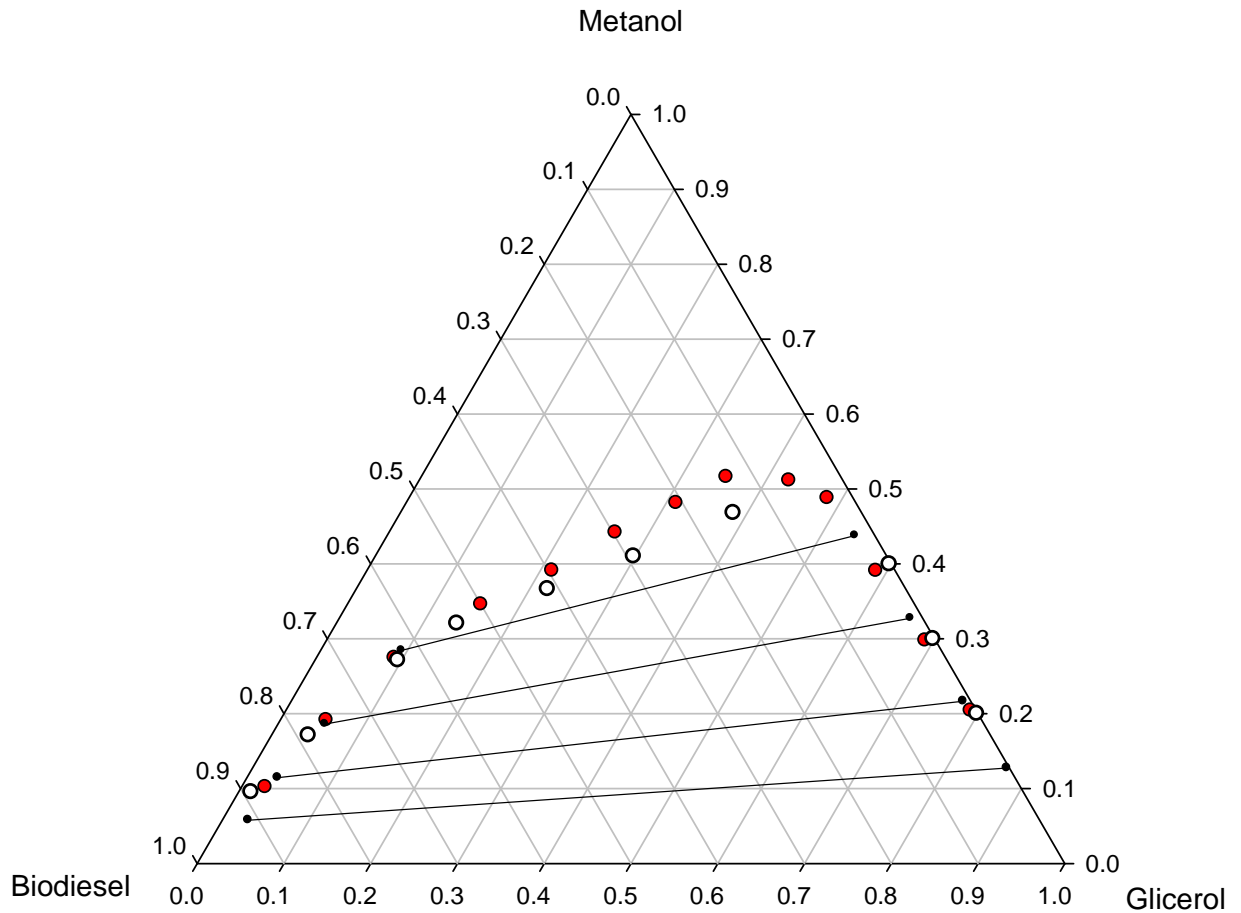


Figura 11 - Tie-lines para o equilíbrio ternário biodiesel de mamona + glicerol + metanol a 30°C (●), dados de França et al a 25°C. (○).

Tabela 9 - Valores das Tie-Lines em fracção mássica para o sistema Biodiesel de Mamona + Glicerol + Metanol a 30 °C.

Fase rica em biodiesel			Fase rica em Glicerol		
Biodiesel	Metanol	Glicerol	Biodiesel	Metanol	Glicerol
0.9135	0.0591	0.0273	0.0017	0.1300	0.8683
0.8504	0.1178	0.0317	0.0072	0.2206	0.7722
0.7599	0.1886	0.0514	0.0136	0.3304	0.6559
0.6217	0.2915	0.0867	0.0221	0.4405	0.5374

Também para este sistema se constatou uma boa consistência dos valores experimentais a partir da correlação de Othmer-Tobias, como se pode observar pela figura seguinte.

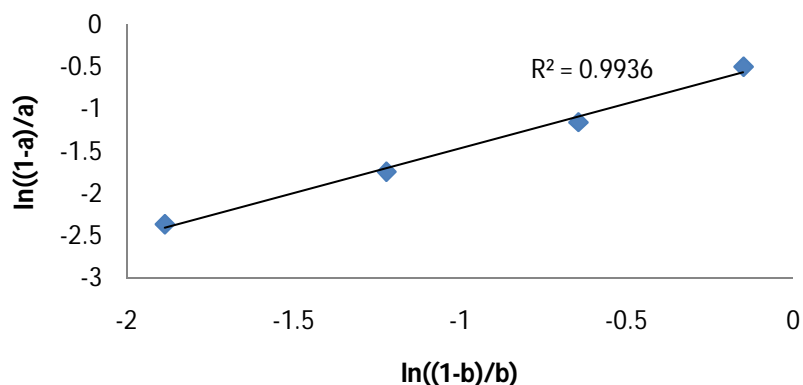


Figura 12 - Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel de mamona + glicerol + metanol.

3. Análise dos coeficientes de partição dos sistemas estudados

Quando ao biodiesel é adicionado o glicerol e um álcool, estes vão gerar misturas que no caso de serem bifásicas irão obedecer às tie-lines determinadas anteriormente. Então, será de esperar que o solvente utilizado em cada caso se distribua de forma diferente em cada fase, assim como que possa vir a variar consoante a temperatura e que varie também com a quantidade de solvente presente na mistura.

Vários estudos têm sido feitos com vista a compreender melhor estes comportamentos, não só para sistemas contendo biodiesel mas também para outras famílias de compostos, sendo de referir Georgios et al. [42] estudou misturas de aromáticos com água e metanol ou no caso de Georgios et al. [43] que estudou misturas de álcool e água com hidrocarbonetos de cadeia curta tendo ainda obtido bons resultados na modelação com a CPA-EoS.

De seguida são apresentados dados de coeficientes de partição para os sistemas estudados, sendo o primeiro para o sistema com biodiesel de canola, (Figura 13).

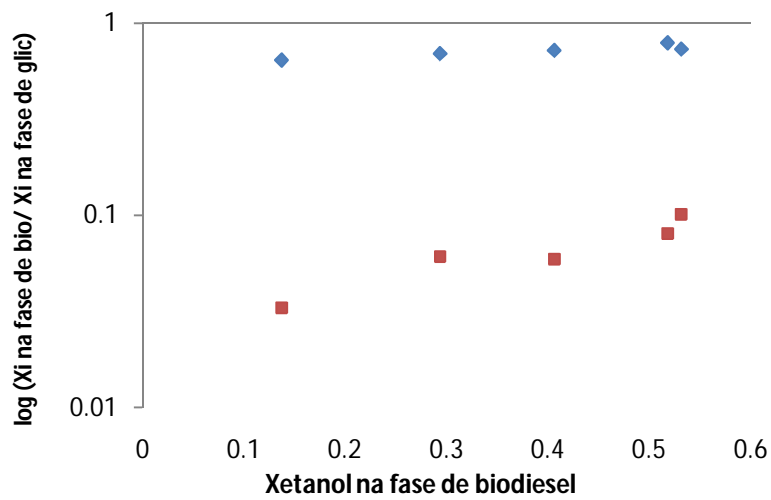


Figura 13 – Comportamento do coeficiente de partição do etanol e do glicerol para o sistema ternário biodiesel de canola + etanol + glicerol a 30 °C. X_{et} na fase rica em bio / X_{et} na fase rica em glic (♦); X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (■).

Tabela 10 – Dados referentes ao sistema de biodiesel de canola

kd (etanol) e kd (glicerol) vs Xetanol na fase de biodiesel					
X1 et	0.53138	0.518035	0.406134	0.293489	0.137382
kd et	0.734622	0.790549	0.722575	0.696143	0.644447
kd glic	0.101273	0.080646	0.059371	0.06122	0.033101

Da mesma forma foram calculados coeficientes de partição para o sistema que utilizou biodiesel de mamona, desta feita comparando com dados da literatura.

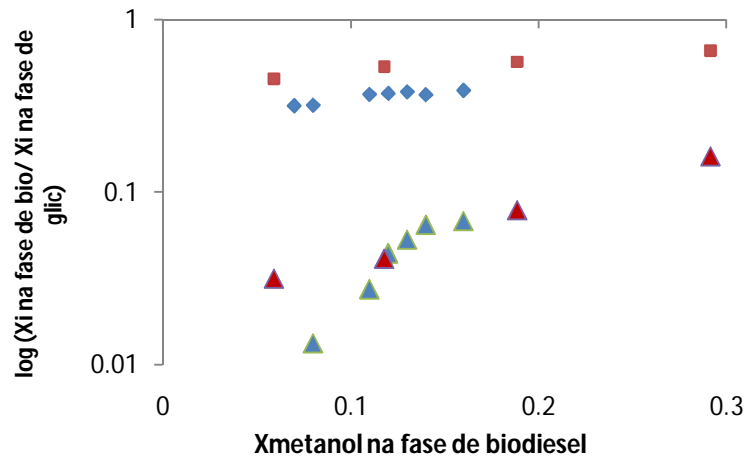


Figura 14 - Comportamento do coeficiente de partição do metanol e do glicerol para o sistema ternário biodiesel de mamona + etanol + glicerol a 30 °C. X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (■) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (◆) dados de França *et al.*; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲).

Tabela 11 – Dados referentes aos valores experimentais da Mamona a 30 °C.

kd(etanol) e kd(glicerol) vs Xetanol na fase de biodiesel				
X1 met	0.059	0.118	0.189	0.292
kd met exp	0.454661	0.534052	0.570823	0.661814
kd glic exp	0.031444	0.041056	0.078366	0.161348

Podemos observar uma tendência de crescimento dos valores dos coeficientes de partição com o valor da concentração de metanol na fase de biodiesel, sendo esta subida mais acentuada na fase rica em glicerol.

4. Modelação do equilíbrio com equação CPA-EoS

O modelo utilizado para descrever os dados experimentais aqui medidos é a CPA-EoS. Esta equação tem em consideração dois termos relevantes, que são a componente física e a componente associativa. A componente física é descrita pela equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong que é complementada com um termo associativo que foi inicialmente proposto por Wertheim. Na verdade, o que a CPA-EoS traz de novo é o facto de se poder considerar a presença de interacções associativas. A CPA-EoS tem vindo a ser utilizada com sucesso para diversos tipos de misturas contendo diversos compostos polares tais como álcoois, aromáticos, glicóis, água, aminas, ou ácidos orgânicos [5, 44-47].

A expressão do modelo pode ser descrita da seguinte forma:

$$Z = Z^{phys.} + Z^{assoc.} = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} - \frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (2)$$

Onde a é o parâmetro de energia, b é o parâmetro de co-volume, ρ é a densidade molar, g é a função de distribuição radial, X_{A_i} é a fracção molar de componente puro i não ligada ao sítio A, x_i é a fracção molar de componente i . O parâmetro de energia do componente puro, a , tem uma dependência do tipo Soave, enquanto b é independente da temperatura.

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3)$$

Aqui, a_0 e c_1 são obtidos através da correlação de dados de pressão de vapor e e densidade de líquidos de componentes puros. Quando a CPA é usada em misturas, os parâmetros de energia e co-volume do termo físico são calculados empregando as regras de mistura para um fluido de Vander Walls.

$$a = \sum_i x_j \sum_j X_i X_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \quad (4)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (5)$$

O elemento chave do termo associativo é o X_{A_i} , que representa a fracção molar da molécula i não ligada ao sítio A , enquanto x_i é a fracção molar do componente i . X_{A_i} está relacionado à força associativa entre dois sítios pertencendo a duas moléculas diferentes.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (6)$$

Onde,

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (7)$$

Aqui, $\varepsilon^{A_i B_j}$ e $\beta^{A_i B_j}$ são as energias de associação e os volumes de associação respectivamente. Seguidamente podemos observar que a função de distribuição radial simplificada, $g(\rho)$, é dada por:

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \text{ em que } \eta = \frac{1}{4} b\rho \quad (8)$$

Para componentes não associativos, tais como ésteres, a CPA tem três parâmetros (a_0 , c_1 e b) excepto casos como ricinoleato de metilo/etilo que possui um grupo hidroxilo. No caso de compostos associativos tem cinco parâmetros (a_0 , c_1 , b , β , ε), é o caso da água, álcoois e o glicerol. Em ambos os casos estes parâmetros são obtidos a partir da regressão de dados de pressões de vapor e densidades de compostos puros, utilizando a função objectivo abaixo descrita;

$$OF = \sum_i^{NP} \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_i^{NP} \left(\frac{\rho_i^{exp} - \rho_i^{calc}}{\rho_i^{exp}} \right)^2 \quad (9)$$

Não obstante o conhecimento sobre como obter os parâmetros da equação CPA, e apesar de existir um número razoável de valores de densidades e pressões de vapor conhecidos para muitos compostos, é ainda difícil encontrar parâmetros para muitos compostos importantes a nível industrial. Para contornar este problema podem ser utilizados métodos de contribuição de grupos de forma a estimar propriedades que não estejam disponíveis na literatura, assim feito para o caso do ricinoleato de metilo. Assim, pressões de vapor podem ser estimadas em função da temperatura pelo método *SIMPOL* [48]. Este método foi desenvolvido testando 184 compostos tendo sido demonstrado que se poderiam prever valores de $\log_{10}P^{\text{sat}}$ com uma diferença absoluta do experimental de 0,34. Para determinar a densidade de líquidos pode ser utilizado o método *GCVOL* [49] que demonstrou prever densidades de compostos líquidos como alcanos, ésteres, cetonas, aromáticos entre outros com um erro de até 1%, tendo-se verificado bons resultados mesmo para compostos muito polares. Para estimar a temperatura crítica pode ser utilizado o método de *Constantinou and Gani* [50].

Os parâmetros da CPA relativos aos ésteres etílicos uma vez que não se encontraram na literatura foram estimados a partir de correlações existentes e que estabeleciam uma relação dos parâmetros com o número de carbonos do éster em questão.

Na Tabela 12 podem ser encontrados os parâmetros da CPA-EoS para compostos envolvidos na modelação dos sistemas estudados [5, 51].

Tabela 12 – Parâmetros da CPA-EoS para os ésteres utilizados

Composto	Tc (K)	a0 (J m ³ mol ⁻²)	c1	b x 10 ⁵ (m ³ mol ⁻¹)	ε(J mol ⁻¹)	β x 10 ³
Glicerol	766,1	1,21	1,06	6,96	19622	9
Metil meristato	742,4	8,84	1,51	27,95	-	-
Metil estearato	788,3	11,64	1,72	35,07	-	-
Metil oleato	764,0	10,70	1,86	33,39	-	-
Metil ricinoleato	798,2	9,41	1,36	32,76	22665	90.30
Metanol	512,7	0,43	0,75	3,22	20859	34
Etanol	514,7	0,68	0,94	4,75	21336	19
Etil oleato	771,1	12,09	1,75	37,16	-	-
Etil linoleato	785,9	12,09	1,75	37,16	-	-
Etil linolenato	798,2	12,09	1,75	37,16	-	-
Etil Palmitato	766,4	10,80	1,65	33,37	-	-

4.1. Esquemas associativos

A qualidade dos resultados da CPA-EoS depende em grande parte do tipo de esquema associativo escolhido. Na Tabela 13 estão indicados alguns dos diferentes esquemas associativos que podem ser encontrados nos sistemas relativos a este estudo. Nela podemos ver os diferentes esquemas associativos que modelam cada família química, algumas delas podem ser explicadas por mais do que um tipo de associação como é exemplo dos álcoois. Neste caso tanto pode ter os dois pares de electrões actuando como dois sítios activos (3B) como ter os dois pares funcionando como apenas um sítio doador (2B). Outros casos existem em que têm sido estudados novos esquemas associativos como é exemplo dos glicóis que geralmente são identificados com o esquema 4C, e onde são ignorados os pares de electrões internos dos átomos de oxigénio. Neste caso têm sido introduzidos novos esquemas como o 6D ou 7D [52]. Em relação à família dos ésteres, apesar de serem considerados compostos não associativos existem excepções à regra como é o caso do ricinoleato de metilo/etilo que por possuir um grupo hidroxilo na sua cadeia o torna um composto associativo com características semelhantes à de um álcool.

Tabela 13 – Principais esquemas associativos presentes nos ácidos, álcoois, ésteres e na água.

Família/Espécie	Esquema	Tipo de associação
Ácidos		1A
Álcoois		3B
		2B
Água		4C
Ésteres	Não Associativo	Não Associativo

Podem existir dois tipos de associação de moléculas, um deles é chamado de auto-associação que ocorre quando a interação é entre duas moléculas de espécies iguais, o outro tipo de interação é chamado de associação cruzada e ocorre como seria de esperar entre moléculas de espécies diferentes [43, 52].

Aplicando estes conhecimentos podemos então testar a capacidade de previsão da CPA-EoS para o nosso caso.

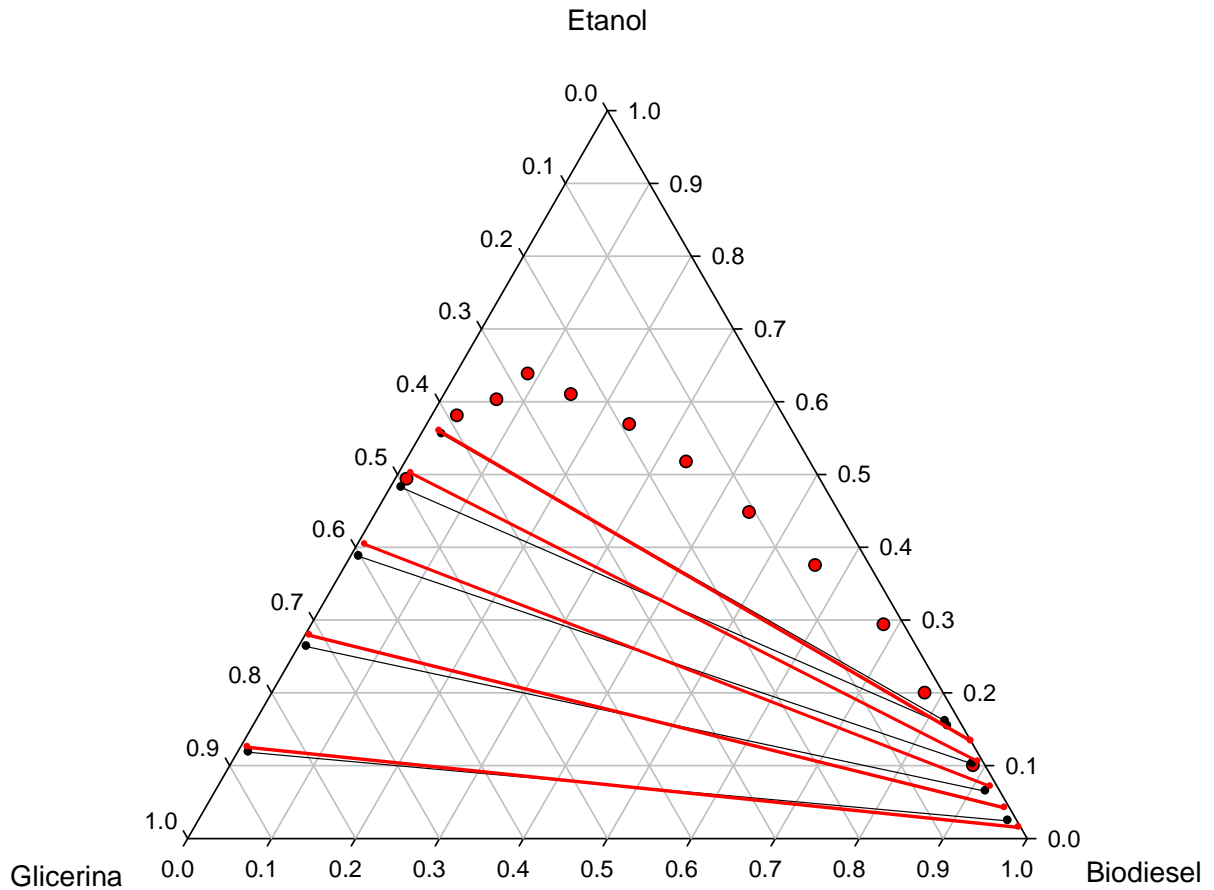


Figura 15 - Resultado da CPA-EoS para o sistema Biodiesel de Canola + Glicerol + Etanol, modelo (-); experimental (-), a 30 °C.

São também apresentados na Figura 16 os dados referentes aos coeficientes de partição e os modelados pela CPA-EoS para o mesmo sistema Biodiesel de canola + glicerol + etanol a 30 °C.

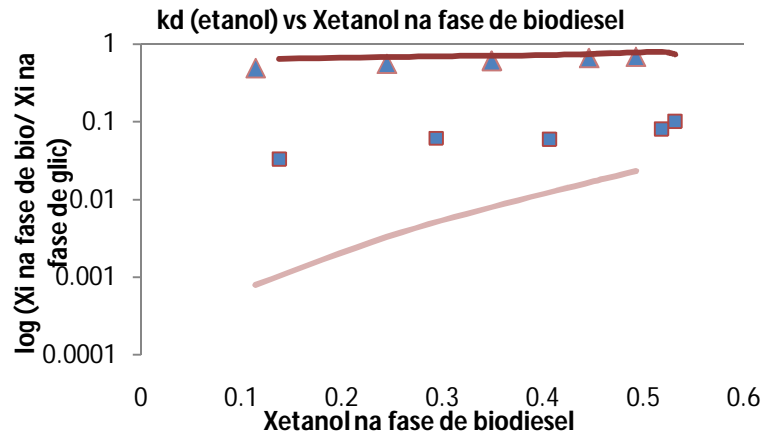


Figura 16 - Resultados do modelo para os coeficientes de partição do etanol e do glicerol para o sistema ternário a 30 °C. X_{et} na fase rica em bio / X_{et} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (■) experimental.

Os parâmetros utilizados no modelo estão indicados na Tabela 12 e os valores dos coeficientes de interação binária apresentados na Tabela 14. Para modelar o biodiesel de canola foi considerado este como sendo uma mistura de quatro componentes principais; etil oleato, etil linoleato, etil linolenato, etil palmitato. Adicionada a esta simplificação foram tomadas outras considerações uma vez que não se encontraram na literatura dados de interação para ésteres etílicos, assim utilizaram-se os dados do metil oleato para o etil oleato, do metil linoleato para o etil linoleato, do metil linolenato para o etil linolenato e do metil laurato para o etil palmitato.

Tabela 14 - Coeficientes de interação binária utilizados para modelar o sistema biodiesel de canola + glicerol + etanol [5].

K_{ij} (metil oleato + glicerol)	-0.098
K_{ij} (metil oleato + metanol)	-0.022
K_{ij} (glicerol + metanol)	-0.037
K_{ij} (metil laurato + etanol)	-0.0217
β_{ij} (metil oleato + metanol)	0.245
β_{ij} (metil oleato + glicerol)	0.011

Podemos observar dos resultados que o modelo descreve de forma bastante satisfatória os dados experimentais. É possível constatar que a imiscibilidade entre o

glicerol e o biodiesel de canola assim como a concentração de etanol em ambas as fases estão razoavelmente bem previstas.

Os resultados para o sistema Biodiesel de Mamona + Glicerol + Metanol podem ser observados na Figura 17.

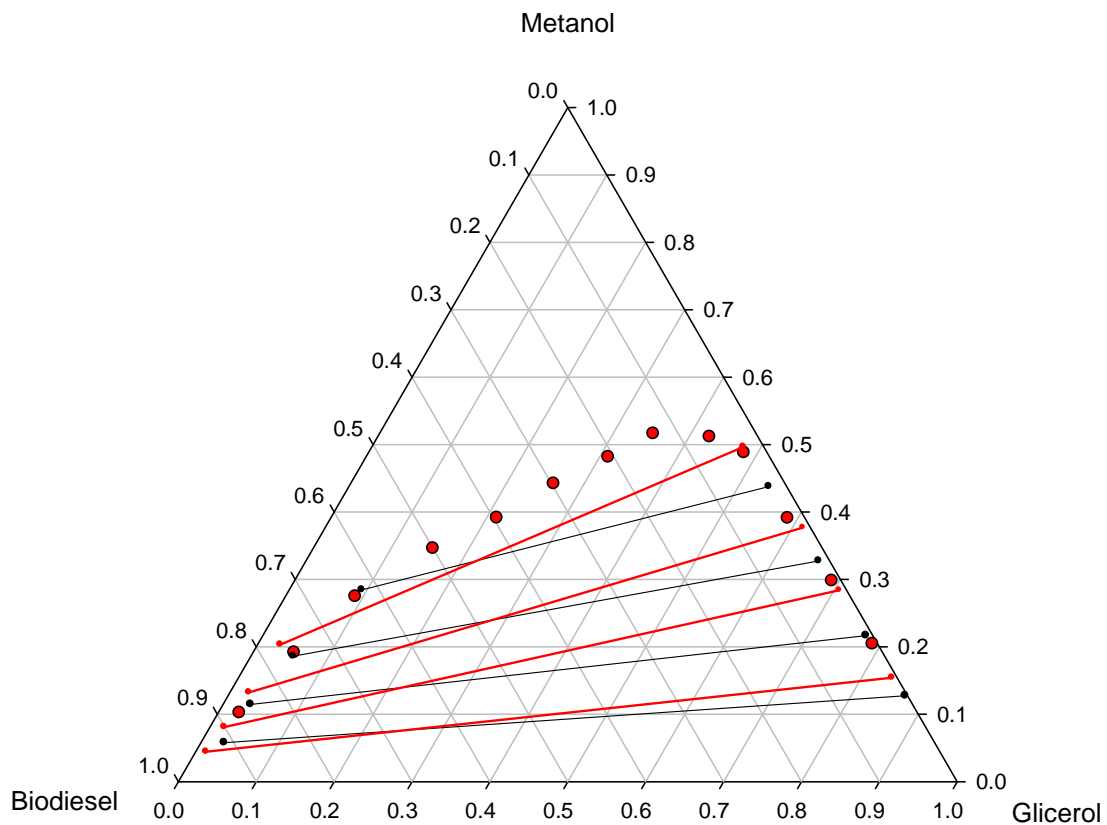


Figura 17 – Resultado da CPA-EoS para o sistema Biodiesel de mamona + Glicerol + Metanol, modelo (-); experimental (-), a 30 °C.

Da mesma forma são apresentados os dados referentes aos coeficientes de partição para o mesmo sistema Biodiesel de mamona + glicerol + metanol a 30 °C.

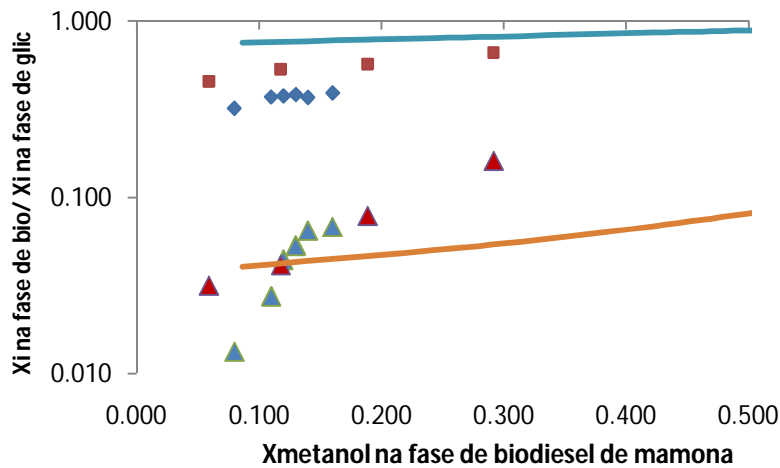


Figura 18 – Resultados do modelo para os coeficientes de partição do metanol e do glicerol para o sistema ternário a 30 °C. X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (■) experimental; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲) experimental; X_{met} na fase rica em bio / X_{met} na fase rica em glic (◆) dados de França *et al.*; X_{glic} na fase rica em bio / X_{glic} na fase rica em glic (▲).

Os parâmetros utilizados para o modelo estão como já foi indicado na Tabela 12, sendo os valores dos coeficientes de interação binária apresentados na Tabela 15:

Tabela 15 – Coeficientes de interação binária para os dados do sistema metil ricinoleato + glicerol + metanol [5].

K_{ij} (metil ricinoleato + glicerol)	-0,074
K_{ij} (metil ricinoleato + metanol)	-0,131
K_{ij} (glicerol + metanol)	-0,026

Foi considerado o biodiesel de mamona como um componente puro uma vez que a sua composição é de cerca de 90 % de metil ricinoleato.

Podemos observar dos resultados que o modelo descreve de forma razoável os dados experimentais, sendo que os parâmetros da Tabela 15 foram estimados ao ELL do sistema obtido por França *et al.* e por isso as diferenças nas Tie-Lines previstas. Também é possível constatar que a imiscibilidade entre o glicerol e o biodiesel de mamona assim como a concentração de metanol em ambas as fases estão razoavelmente bem previstas.

5. Conclusão

A realização de estudos sobre as diferentes oleaginosas continua a ser alvo de dedicação por muitos grupos de investigação. A promoção e incentivo às pesquisas relacionadas com o processo de obtenção, posteriormente os processos de refinação e a caracterização de sistemas para separação são necessárias pois ainda existe muita informação a ser explorada e métodos a ser otimizados.

O estudo de sistemas ternários biodiesel + álcool + glicerol surge como um dos pontos a ser alvo de pesquisa e procura de conhecimento, por se tratar de um campo pouco intuitivo e passível de trazer melhorias aos processos de separação relacionados com o biodiesel.

Os sistemas adoptados, biodiesel de canola + etanol + glicerol e biodiesel de mamona + metanol + glicerol foram determinados pelo método de titulação e os seus dados mostraram-se satisfatórios, com curvas binodais bem definidas e tie-lines bastante coerentes como foi demonstrado pela correlação de Othmer-Tobias.

A partir dos diagramas pode concluir-se que o glicerol e biodiesel são efectivamente pouco solúveis entre si mas são completamente solúveis no álcool (etanol/metanol) e que a temperatura apesar de causar uma pequena variação nos valores de solubilidade acaba por não ter um efeito significativo, o que indica que processos de separação que utilizem calor para promover a separação não serão os mais indicados nestes casos.

Da aplicação do modelo da CPA-EoS aos dados experimentais dos sistemas biodiesel de canola + glicerol + etanol e biodiesel de mamona + glicerol + metanol pode concluir-se que este prevê de forma bastante razoável os dados experimentais, algo verificado tanto para os dados de equilíbrio como para os coeficientes de partição.

6. Referências Bibliográficas

1. D.L.Gazzoni. *Biodieselbr.* 2010 [cited 2010 11 de Março]; Site brasileiro de biodiesel].
2. Suarez, P.A.Z. and S.M.P. Meneghetti, *70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil.* Química Nova, 2007. **30**: p. 2068-2071.
3. Knothe, G.e.a., *Manual De Biodiesel*, ed. E. Blücher. 2007, Brasil.
4. Schmidt, C.W., *Biodiesel Cultivating Alternative Fuels*, in *Environmental Health Perspectives*. 2007, Environews.
5. Mariana B. Oliveira, Queimada A.J., Coutinho J.A.P., *Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*. American Chemical Society, 2010.
6. Jason Hill, E.N., David Tilman, Stephen Polasky, Douglas Tiffany, *Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels*. PNAS, 2006. **103**
7. Körbitz, W., *Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect*. Renewable Energy. **16**(1-4): p. 1078-1083.
8. Ribeiro, L.M., *Estudo do Processo de Produção de Biodiesel de óleo de Coco catalisado enzimaticamente*, in CTEC. 2010, Universidade Federal de Alagoas: Maceió.
9. Wang, W.G., Lyons, D. W., Clark, N. N., Gautam, M., Norton, P. M., *Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(6): p. 933-939.
10. Nabi, M.N., M.S. Akhter, and M.M. Zaglul Shahadat, *Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends*. Bioresource Technology, 2006. **97**(3): p. 372-378.
11. Agarwal, A.K. and L.M. Das, *Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2001. **123**(2): p. 440-447.
12. *CEN NIST INMETRO; White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards*, in *Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America*. 2007: Brussels.

13. *Enquadramento europeu dos biocombustíveis*. 2009 15/10/2010 [cited 2010 22 de Junho]; Available from: http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheNoticias.asp?ID_conteudo=66&ID_area=15.
14. Roseli Aparecida Ferrari, V.d.S.O., Ardalla Scabio, *Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. Quimica Nova, 2005. **28**.
15. *Canadian Canola Industry*. [cited 2010 22 de Junho]; The comprehensive website for canola information from the canola council]. Available from: <http://www.canola-council.org>.
16. Antunes, J.M. *Potencialidades da canola na produção de biodiesel*. 2010 2008/09/12 [cited 2010 13 de Junho]; Available from: <http://hotsites.sct.embrapa.br/diacampo/programacao/2008/potencialidades-da-canola-na-producao-de-biodiesel>.
17. Armitage. *Oilseed rape and the precautionary principle*. [cited 2010 22 de Junho de 2010]; Evidence that oilseed rape causes respiratory illness in rural dwellers]. Available from: <http://oilseedrape.org.uk>.
18. França, B.B., *Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas contendo Biodiesel de Mamona + Glicerina + Álcool*. 2008: Rio de Janeiro.
19. Freire, R.M.M. *Cultivo da mamona*. 2006 [cited 2010 2 de Outubro]; Descrição das características da mamona].
20. Pedro R. Costa Neto, L.F.S.R., *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Quimica Nova, 2000. **23**: p. 531-537.
21. Ardila, Y.C., et al., *Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010: p. null-null.
22. Zhang, Y.D., M. A. McLean, D. D. Kates, M., *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology, 2003. **89**(1): p. 1-16.
23. Concept, E.E. *Biofuels Platform*. 2010 25 de Setembro 10 de Setembro 2010]; Descrição geográfica da produção de biodiesel no mundo].
24. Silva, C.L.M.D., *Obtenção de ésteres etílicos apartir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. 2005, Universidade de Campinas: São Paulo.
25. Pedro R. Costa Neto, L.F.S.R., *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras*. 1999, Universidade Federal do Paraná: Paraná.

26. Freedman, B., R. Butterfield, and E. Pryde, *Transesterification kinetics of soybean oil 1*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1986. **63**(10): p. 1375-1380.
27. Roseli Aparecida Ferrari, V.d.S.O., Ardalla Scabio, *BIODIESEL DE SOJA – TAXA DE CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA E CONSUMO EM GERADOR DE ENERGIA*, in *Quim. Nova*. 2004: Ponta Grossa - PR.
28. A. Zie-ba, A.P., A. Drelinkiewicz, *Transesterification of triglycerides with methanol catalyzed by heterogeneous zinc hydroxy nitrate catalyst. Evaluation of variables affecting the activity and stability of catalyst*. Energy and Fuels, 2009. **24**.
29. Macrae, A., *Lipase-catalyzed interesterification of oils and fats*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1983. **60**(2): p. 291-294.
30. Shah, S., S. Sharma, and M.N. Gupta, *Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil*. Energy & Fuels, 2004. **18**(1): p. 154-159.
31. Ulf Schuchardt, R.S., Rogério Matheus Vargas, *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. J. Braz. Chem. Soc., May 9, 1998. **Vol. 9, No. 1**.
32. Carvalho, S.A.E.S., *Equilíbrio Líquido-Líquido na produção de biodiesel 2007*, Universidade de Aveiro: Aveiro.
33. Boyd, M., *Química Orgânica*. 14 ed, ed. F.C. Gulbenkian. 2005.
34. Jonathan Clayden, N.G., Stuart Warren, Peter Wothers, *Organic Chemistry by ed. O. Oxford*. 2001.
35. Lira, J.R.E., *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2001, New Jersey: Prentice Hall PTR.
36. *Consulting services of Post Mixing Optimization and Solutions*. 2010 [cited 2010 13 de Abril de 2010]; Consulting services]. Available from: <http://www.postmixing.com/>.
37. Cavadas, A.M.S., *Potência de agitação e critério de suspensão em reactor agitado por turbina hiperbolóide*, in *Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial*. 1999, Universidade do Porto: Porto.
38. Coelho, T., *Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel*. 2003, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
39. J.D Seader , E.J.H., *Separation Processes*, ed. J.W. Sons. 1998, USA.
40. mediaprimer.pt. *Portal de laboratórios virtuais de processos químicos*. 2010 13 de Maio de 2010].

41. Tizvar, R.M., David D. Kates, Morris Dubé, Marc A., *Optimal Separation of Glycerol and Methyl Oleate via Liquid-Liquid Extraction*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **54**(5): p. 1541-1550.
42. Folas, G.K.K., Georgios M. Michelsen, Michael L. Stenby, Erling H., *Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Complex Mixtures with Aromatic Hydrocarbons*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **45**(4): p. 1527-1538.
43. Folas, G.K.G., Jostein Michelsen, Michael L. Stenby, Erling H. Kontogeorgis, Georgios M., *Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Cross-Associating Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(10): p. 3823-3833.
44. Oliveira, M.B.V., F. R. Marrucho, I. M. Queimada, A. J. Coutinho, J. A. P., *Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(12): p. 4278-4285.
45. Oliveira, M.B.T., 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, 2009. **280**(1-2): p. 22-29.
46. Chvidchenko, V., *Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK, PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural*. 2008, UFRJ: Rio de Janeiro.
47. Kontogeorgis, G.M.M., Michael L. Folas, Georgios K. Derawi, Samer von Solms, Nicolas Stenby, Erling H., *Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4855-4868.
48. J. F. Pankow, W.E.A. (2008) *SIMPOL.1: A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions.
49. Helle S. Elbro, A.F., Peter Rasmussen, *Group Contribution Method for the Prediction of Liquid Densities as a Function of Temperature for Solvents, Oligomers, and Polymers*. American Chemical Society, 1991. **30-12**: p. 2577-2583.
50. Poling, B.P., J.; O'Connell, J., *The Properties of gases and liquids*. 5 ed. 2001, New York: Mc-Graw Hill.
51. Boros, L., Batista, M. L. S., Vaz, Raquel V., Figueiredo, B. R., Fernandes, V. F. S., Costa, M. C., Krähenbühl, M. A., Meirelles, A. J. A., Coutinho, J. A. P.,

- Crystallization Behavior of Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Ethyl Stearate*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(9): p. 4625-4629.
52. Breil, M.P. and G.M. Kontogeorgis, *Thermodynamics of Triethylene Glycol and Tetraethylene Glycol Containing Systems Described by the Cubic-Plus-Association Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**(11): p. 5472-5480.

Anexos

A- A reacção de transesterificação

Para a realização da reacção de transesterificação foi necessário determinar as quantidades exactas de reagente a utilizar, de seguida são demonstrados os cálculos necessários para essa determinação. O método utilizado é análogo para os diferentes óleos utilizados, sendo o exemplo demonstrado o do óleo de canola.

Exemplo de Cálculo para determinação das massas de reagentes.

- 1- Para a determinação da massa específica média do óleo de canola foram considerados valores de composição da literatura, sendo estes valores médios dentro das respectivas gamas;

Tabela A. 1 - Dados utilizados para determinar o peso molecular médio do óleo de canola.

Ácidos Gordos	Estrutura	Óleo de Canola*	
		Valor médio de composição (%)	Peso molecular (g/mol)
Ácido Palmítico	C16:0	3,5	806
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,6	806
Ácido Esteárico	C18:0	1,9	890
Ácido Oleico	C18:1	60,5	884
Ácido Linoleico	C18:2	21,5	878
Ácido Linolénico	C18:3	9,0	872
Ácido Araquídico	C20:0	0,8	974
Ácido Eicosenoico	C20:1	2,2	968

$$PM = \frac{3,5 \times 806 + 0,6 \times 806 + 1,9 \times 890 + 60,5 \times 884 + 21,5 \times 878 + 9,0 \times 872 + 0,8 \times 974 + 2,2 \times 968}{100} \quad (A1)$$

- 2- Determinação da massa de álcool etílico a utilizar para uma razão Óleo/Etanol de 1:10;

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo}}} = \frac{800}{873,123} = 0,916_{mol} \quad (A2)$$

$$n_{\text{etanol}} = \frac{0,916 \times 10}{1} = \frac{800}{873,123} = 9,16_{mol} \quad (A3)$$

B- O equilíbrio de fases

Para o estudo do equilíbrio de fases, nomeadamente para a determinação dos pontos das curvas binodais foi necessário realizar cálculos para quantificar as fracções mássicas de cada componente em equilíbrio, para tal recorreu-se ao seguinte método:

Exemplo para o equilíbrio entre o biodiesel de canola + etanol + glicerol.

- 1- Inicialmente foram introduzidas mediante pesagem quantidades conhecidas de biodiesel e etanol num reactor pequeno para posterior titulação com glicerol. Posteriormente esta mistura foi titulada com glicerol com auxílio de uma seringa, sendo a quantidade gasta determinada através da diferença de massas entre o início e o final da titulação, aquando da ocorrência de turbidez. Para este exemplo foram considerados os dados para o estudo a 30°C.

Cálculo da massa de titulado

$$m_i - m_f = m_t \quad (A4)$$

$$17,6054_g - 12,6489_g = 4,9575_g \quad (A5)$$

2- Após a determinação de todas as massas necessárias, procedeu-se ao cálculo das fracções de cada um dos componentes para posterior elaboração dos diagramas ternários.

Cálculo da fracção mássica

$$X_{Bio} = \frac{m_{Bio}}{m_{Bio} + m_E + m_G} = \frac{1,0281}{1,0281 + 9,0404 + 4,9575} = 0,0684 \quad (A6)$$

$$X_E = \frac{m_E}{m_{Bio} + m_E + m_G} = \frac{9,0132}{1,0281 + 9,0404 + 4,9575} = 0,6016 \quad (A7)$$

$$X_G = \frac{m_G}{m_{Bio} + m_E + m_G} = \frac{2,4619}{1,0281 + 9,0404 + 4,9575} = 0,3299 \quad (A8)$$

Tabelas referentes às frações mássicas obtidas dos volumes da mistura:

Tabela A. 2 - Frações mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 30°C

X_{Canola}	X_{Etanol}	X_{Glicerol}
0.068	0.602	0.330
0.153	0.609	0.238
0.242	0.562	0.196
0.337	0.516	0.147
0.447	0.447	0.107
0.562	0.374	0.064
0.684	0.293	0.024
0.781	0.196	0.023
0.887	0.098	0.014

Tabela A. 3 - Frações mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 45°C

X_{Canola}	X_{Etanol}	X_{Glicerol}
0.070	0.623	0.307
0.157	0.624	0.218
0.248	0.573	0.179
0.344	0.514	0.142
0.442	0.442	0.117
0.552	0.368	0.080
0.667	0.287	0.046

Tabela A. 4 - Frações mássicas da mistura biodiesel de canola-etanol-glicerol a 60 °C

X_{Canola}	X_{Etanol}	X_{Glicerol}
0.061	0.547	0.392
0.130	0.561	0.308
0.232	0.531	0.237
0.316	0.491	0.193
0.418	0.439	0.143
0.562	0.352	0.085
0.657	0.287	0.056
0.717	0.246	0.037
0.877	0.108	0.0153

Tabela A. 5 - Frações mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 30°C

X_{Mamona}	X_{Metanol}	X_{Glicerol}
0.006	0.204	0.790
0.012	0.297	0.691
0.022	0.390	0.588
0.029	0.488	0.483
0.062	0.511	0.427
0.132	0.516	0.352
0.207	0.481	0.312
0.297	0.442	0.262
0.395	0.391	0.214
0.500	0.346	0.155
0.635	0.274	0.091
0.755	0.191	0.054
0.870	0.102	0.028

Tabela A. 6 - Frações mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 45°C

X_{Mamona}	X_{Metanol}	X_{Glicerol}
0.007	0.204	0.789
0.009	0.308	0.683
0.018	0.395	0.587
0.031	0.486	0.483
0.060	0.502	0.439
0.127	0.500	0.374
0.191	0.453	0.355
0.281	0.424	0.295
0.389	0.386	0.224
0.503	0.337	0.160
0.626	0.271	0.103
0.747	0.194	0.059
0.862	0.111	0.027

Tabela A. 7 - Frações mássicas da mistura biodiesel de mamona-metanol-glicerol a 60°C

X_{Mamona}	X_{Metanol}	X_{Glicerol}
0.009	0.202	0.789
0.013	0.300	0.687
0.023	0.394	0.582
0.038	0.481	0.481
0.058	0.493	0.449
0.123	0.495	0.382
0.193	0.451	0.356
0.275	0.413	0.311
0.379	0.378	0.243
0.494	0.331	0.175
0.621	0.272	0.107
0.749	0.195	0.056
0.862	0.100	0.038

Tabela A. 8 – Dados referentes às tielines do sistema biodiesel de canola + etanol + glicerol a 30 °C.

Componentes	Frações Molares									
	Tie Lines									
	a		b		c		d		e	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2	X1	X2	X1	X2
Biodiesel	0.4411	0.0051	0.4544	0.0029	0.5680	0.0023	0.6712	0.0023	0.8367	0.0042
Etanol	0.5314	0.7233	0.5180	0.6553	0.4061	0.5621	0.2935	0.4216	0.1374	0.2132
Glicerol	0.0275	0.2715	0.0276	0.3419	0.0259	0.4356	0.0353	0.5761	0.0259	0.7826

Tabela A. 9 – dados referentes às tielines do sistema biodiesel de mamona + metanol + glicerol

Componentes	Frações Molares							
	Tie Lines							
	a		b		c		d	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2	X1	X2
Biodiesel	0.9136	0.0017	0.8505	0.0072	0.7600	0.0136	0.6218	0.0221
Metanol	0.0591	0.1300	0.1178	0.2206	0.1886	0.3304	0.2915	0.4405
Glicerol	0.0273	0.8683	0.0317	0.7722	0.0514	0.6560	0.0867	0.5374

Espectro obtido por cromatografia para caracterização do biodiesel

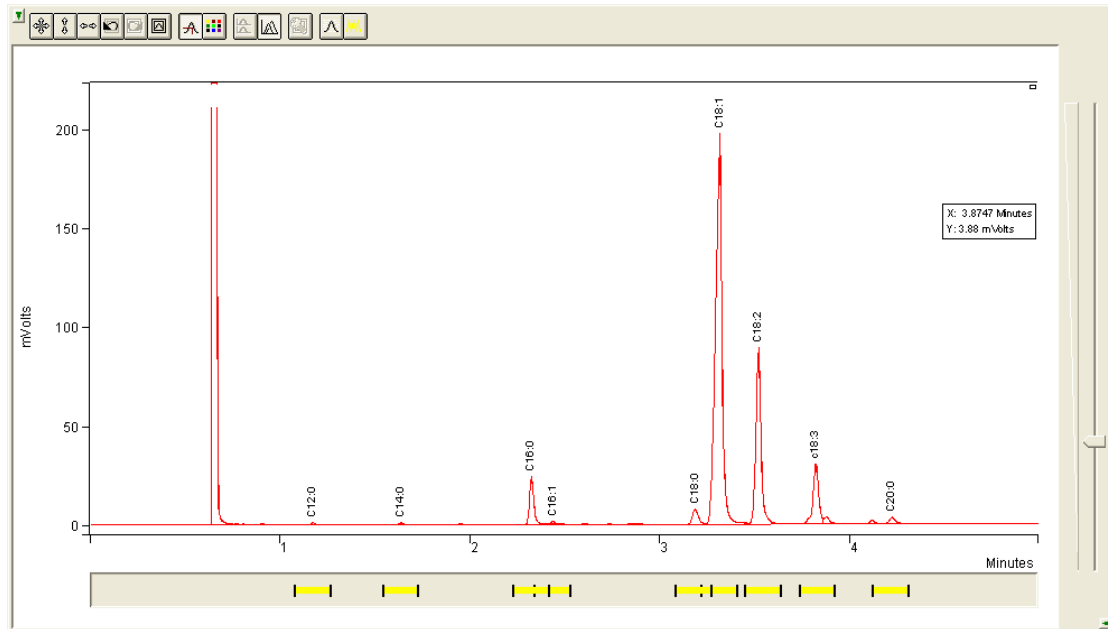


Figura A. 1 - Espectro de cromatografia gasosa do óleo de Canola.

Disposições legais

Directivas Brasileiras

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005

Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de Agosto de 1997, 9.847, de 26 de Outubro de 1999 e 10.636, de 30 de Dezembro de 2002; e dá outras providências.

Art. 2º Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

Directivas Europeias

Directiva 2003/30/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 8 de Maio de 2003 relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.

Artigo 3.º

1. a) Os estados membros deverão assegurar que seja colocada nos seus mercados uma proporção mínima de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, e estabelecem metas nacionais para o efeito;
 - b) i) o valor de referência dessas metas, calculado com base no teor energético, é de 2% de toda a gasolina e de todo o gásóleo utilizados para efeitos de transporte colocados no mercado, até 31 de Dezembro de 2005;
 - ii) o valor de referência dessas metas, calculado com base no teor energético, é de 5,75% de toda a gasolina e de todo o gásóleo utilizados para efeitos de transporte colocados no mercado, até 31 de Dezembro de 2010.