Universidade de Aveiro Departamento de Química
2013

Marcos Endry Moreno Cruz

Modelação da produção do biodiesel com a soft-SAFT

Universidade de Aveiro Departamento de Química
2013

Marcos Endry Moreno Cruz

Modelação da produção do biodiesel com a soft-SAFT

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Mariana Belo Oliveira, Estagiária de Pós-Doutoramento do Departamneto de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais.

o júri

presidente

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação no Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Mariana Belo Oliveira
Estagiária de pós-doutoramento no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Doutora Ana Maria Antunes Dias
Estagiária de pós-doutoramento no Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

agradecimentos

Agradecer aqui.

E aqui.

palavras-chave Soft-SAFT, Biodiesel, Ésteres, equilíbrio de fases.

resumo

O declínio das reservas dos combustíveis fósseis e os impactos ambientais inerentes ao seu uso, têm fomentado o crescente interesse em biocombustíveis. O biodiesel, mistura de ésteres de ácidos gordos, essencialmente metílicos e etílicos, figura neste contexto como uma boa alternativa ao diesel convencional.

Dadas as restrições na sua composição e as normas que regulam a sua comercialização, a otimização dos processos de separação e purificação constitui um passo fundamental para fornecer biodiesel com a qualidade e especificações de mercado.

Devido ao problema que o teor em água e em álcool pode causar na performance do biodiesel como combustível alternativo, foi estudado o equilíbrio de fases dos sistemas relevantes que ocorrem durante o processo de produção, nomeadamente, o equilíbrio líquido-vapor de sistemas éster + álcool e a solubilidade da água em ésteres, recorrendo à equação de estado soft-SAFT.

Os resultados obtidos demonstraram a boa capacidade preditiva do modelo e uma boa concordância com os dados experimentais. O equilíbrio líquido-vapor foi descrito com apenas um parâmetro binário, ξ, sendo igual a 1,05 para todos os sistemas a pressões baixas e sistemas com metanol a pressões elevadas e 1,10 para os sistemas éster + etanol a pressões elevadas.

A solubilidade da água em éster foi descrita recorrendo a dois parâmetros binários, todos diferentes e desviando da unidade em alguns casos, cujos resultados realçaram a boa performance do modelo na descrição do equilíbrio líquido-líquido.

keywords soft-SAFT, Biodiesel, alkyl esters, phase equilibria.

abstract

The decline of the reserves of fossil fuels and the environmental impacts associated with their use, has led to a growing interest in biofuels. Biodiesel, a blend of fatty acid esters, mainly methyl and ethyl esters, appears in this context as a good alternative to conventional diesel fuel.

Given the constraints on its composition and the rules governing their marketing, optimization of the separation and purification processes is an essential step to provide biodiesel in accordance with the quality and market specifications.

Since high water and alcohol contents may hamper the performance of biodiesel as an alternative fuel, it was studied the phase equilibrium of the relevant systems that occur during the production process, particularly the ester + alcohol liquid-vapor equilibrium systems and the water solubility in esters, using the soft-SAFT equation of state.

The results showed a good predictive ability of the model and a good agreement with experimental data, which were used to adjust the binary parameters. The vapor-liquid equilibrium was described with only one binary parameter, ξ, equal to 1.05 for all systems at low pressure and systems with methanol at high pressures and 1.10 for systems ester + ethanol at high pressures.

The water solubility of the ester was described using two binary parameters, all different and in some cases, deviating from unit. The results have highlighted the good performance of the model in describing the liquid-liquid equilibrium.

Conteúdo

Conteúdo i
Lista de tabelas ii
Lista de figuras iii
Nomenclatura iv
Introdução 1
Processo de produção de biodiesel 7
Descrição do processo de produção do biodiesel 11
Soft-SAFT EoS 14
..... 15
O comportamento associativo das moléculas 16
Parâmetros moleculares dos ésteres 18
Pressão de vapor 28
Densidades 29
Equilíbrio de fases 32
Equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas 32
Equilíbrio líquido-vapor a pressões elevadas 37
Equilíbrio líquido-liquido 42
Conclusão 45
Bibliografia 46
Anexos 48
B – Metodologia de modelação com a soft-SAFT 50
B.1- Abordagem geral ..... **Error! Bookmark not defined.**

Lista de tabelas

Tabela 1 - Gama de composição normalizada (ASTM e DIN EN).....3
Tabela 2 - Composição dos óleos vegetais [4] (adaptado). 8
Tabela 3 - ésteres metílicos utilizados no estudo com a soft-SAFT. 19
Tabela 4 - Parâmetros moleculares da água, metanol e etanol.....20
Tabela 5 - Tabela de parâmetros moleculares dos ésteres. 21
Tabela 7 - Parâmetros binários dos sistemas éster + agua..... Error! Bookmark not defined.

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de produção do biodiesel.....4
Figura 2 - Semirreações de transesterificação [4] (adaptado) 7
Figura 3 - Esquema da reação global de transesterificação [6,7]. 8
Figura 4 - Reação de saponificação do ácido gordo. 9
Figura 5 – Esterificação de FFA's por catálise ácida. 9
Figura 6 - Formação da água durante a preparação do catalisador. 10
Figura 7 - Diagrama genérico do processo de produção do biodiesel. 11
Figura 8 - Modelo Homonuclear constituído por esferas de Lennard-Jonnes com *m* segmentos de diâmetro σ e energia dispersiva, ε.....15
Figura 9 - Esquema associativo dos álcoois.....17
Figura 10 - Esquema associativo da água. 18
Figura 11 -Nomenclatura para os ésteres a serem abordados. 18
Figura 12 - m em função da massa molecular para os ésteres (◊) e alcanos (○).....22
Figura 13 - Diâmetros dos segmentos, sigma, em função da massa molecular dos ésteres.....23
Figura 14 - Diâmetro dos segmentos, sigma, em função da massa molecular para os esteres (□) e alcanos (○). 23
Figura 15 - energia dispersiva dos ésteres em função dos alcanos. 24
Figura 16 - Energia dispersiva dos ésteres (□) e alcanos (○). 24
Figura 17 - diâmetro de segmento em função da massa molecular, a partir das correlações lineares, para os ésteres (□) e alcanos (○). 25
Figura 18 - Energia dispersiva dos ésteres em função da massa molecular para os ésteres (□) e alcanos (○). 26
Figura 19 - Pressão de vapor dos ésteres metílicos e obtido pela soft-SAFT 28
Figura 20 - Pressão de vapor dos ésteres etílicos. 28
Figura 21 - densidade de líquido dos ésteres metílicos. 29
Figura 22 - densidade de líquido dos ésteres etílicos. 30
Figura 23 - Densidade de vapor de ésteres metílicos. 30
Figura 24 - densidades de vapor dos ésteres etílicos.....31
Figura 25 - Acetato de metilo + metanol. 33
Figura 26 - Propanoato de etilo + metanol. 33
Figura 27 - Butanoato de etilo + metanol. 34
Figura 28 - Laurato de metilo + metanol, meristato de metilo + metanol e oleato de metilo + metanol....34
Figura 29 - metanoato de etilo + etanol 35
Figura 30 - Butanoato de metilo + etanol. 35
Figura 31 -acetato de n-hexilo + metanol (○), e acetato de n-hexilo + etanol (◊). 36
Figura 32 - diagrama p-x-y para o laurato de metilo + etanol com ξ=1,05.....38
Figura 33 - diagrama p-x-y para o miristato de metilo + etanol com ξ=1,05.....38
Figura 34 - Laurato de metilo + metanol 39
Figura 35 - meristato de metilo + metanol. 39
Figura 36 - linoleato de metilo + metanol.....40
Figura 37 - Laurato de metilo + etanol. 41
Figura 38 - meristato de metilo + etanol. 41
Figura 39- solubidade da água em hexanoato de metilo , heptanoato de metilo e octanoato de metilo...42
Figura 40 - solubilidade da água em dodecanoato de metilo e tetradecanoato de metilo. 43
Figura 43 - solubilidade da água em hexadecanoato de metilo, octadecanoato de metilo e linoleato de metilo.....43
Figura 41 - ξ em função da massa molecular de C12 a C18:0.....44
Figura 42 - ξ em função da massa molecular de C4 a C18. 44

Nomenclatura

Abreviaturas

AAD	Desvio medio absoluto (Absolut Avarage Deviation).
DG	Diglicerídeo.
GLI	Glicerol.
MG	Monoglicérido.
Soft-SAFT	Soft Statistical Association Fluid Theory.
TG	Triglicérido.

Lista de símbolos

K	Volume de associação.
k_B	Constante de Boltzmann.
m	Numero de segmentos ou esferas de Lenard-Jonnes.
Mw	Massa molecular.
NP	Número de pontos.
P	Pressão.

Letras gregas

ε	Energia dispersiva.
ρ	Densidade.

σ	Diâmetro dos segmentos ou esferas de Lenard-Jonnes.
ϵ	Energia de associação.

Introdução

A energia encontra-se na natureza sob várias formas e está, usualmente, aliada ao conceito de trabalho. A eficiência energética depende essencialmente da forma como esta se encontra armazenada nas diferentes fontes, tais como, os combustíveis fósseis, energia solar, eólica etc. [1].

O problema da eficiência energética combinada com a sua procura crescente está no cerne das questões ambientais, tanto é que, atualmente, existem programas de natureza científica e política que combinam a investigação e grupos multidisciplinares com o intuito de providenciar análises quantitativas, projeções e previsões fiáveis no que respeita ao risco associado às mudanças climáticas e desafios à limitação da influência das atividades humanas no seu meio (exemplo:MIT joint Program on science and Policy of Global Change) [2].

Isto realça a importância e a influência do fenómeno da responsabilidade global pelas alterações climáticas e malefícios da atividade humana na reestruturação de todo e qualquer sector que desenvolva atividades relevantes neste contexto. Nestas circunstâncias, a viabilidade e avanços do sector da energia dependerão grandemente da boa compreensão das principais forças que irão reger o nosso futuro, designadamente, das incertezas de natureza económica, das metas definidas para a estabilização do problema do aquecimento global, das projeções das reservas naturais e as implicações das políticas alternativas inerentes ao consumo energético[2].

A projeção do crescimento populacional mais recente, aponta para mais de dez biliões de habitantes para o final do século vinte e um, o que está aliado a um acréscimo na demanda energética mundial significativa (cerca de 11% até 2015 e 42% até 2050) e, por conseguinte, um aumento das emissões de CO_2 e outros poluentes, especialmente nos países desenvolvidos [2].

No que respeita à energia, as projeções indicam uma duplicação à meados do corrente século no consumo energético. A utilização de biocombustíveis como fonte primária de energia será quatro vezes superior em 2050 comparado com valores registados em 2010 [2].

Face à tendência da emissão global continuar a crescer e rapidamente, deu-se início a uma transição, dita necessária, para combustíveis alternativos, i.e., a utilização em larga escala, de

fontes renováveis, sistemas de captura e armazenamento de dióxido de carbono e/ou sistemas de propulsão alternativas para veículos [2].

Nos últimos 25 anos, a indústria de combustíveis líquidos tem vindo a substituir gradualmente o petróleo por uma variedade de fontes energéticas como o gás natural, biomassa e carvão [2].

As tecnologias emergentes, nomeadamente, a fermentação, conversão enzimática e combustíveis a partir de biomassa, providenciam coprodutos de valor acrescentado que podem servir de matéria-prima para a indústria química. Tal vantagem tem influenciado toda a reestruturação da indústria de combustíveis [2].

O previsível declínio das reservas de combustíveis fósseis, a luta contínua em prol da sustentabilidade dos países dependentes da sua importação e a instabilidade política das regiões exportadoras fomentam a procura das referidas alternativas [2,3].

A conjuntura socioeconómica e política global favorecem, de modo particular, a emergente procura de alternativas aos combustíveis fósseis, designadamente os biocombustíveis[2,3].

Embora estejam, geralmente, associados à subida de preço dos géneros alimentícios, a fração de terrenos destinados à produção de biocombustíveis, representam apenas 1% de terrenos ocupados para atividades afins[2].

O biodiesel, mistura de ésteres etílicos e metílicos de ácidos gordos, obtido essencialmente, a partir da transesterificação de óleos vegetais, figura neste cenário como umas das alternativas mais abundante dado a variedade de matéria-prima que pode ser utilizada para sua obtenção [2,3].

Para fornecer biodiesel com a qualidade regulada pelas normas (ASTM [4], DIN EN [3]), os processos de separação e purificação desempenham um papel muito importante no processo de produção. A Tabela 1 resume alguma informação sobre a gama de validade de algumas propriedades físicas como a densidade e a viscosidade. Entretanto, são inúmeros os parâmetros sob normalização, desde o pH à quantidade de cada composto em estado livre ou combinado [3,5,6].

Tabela 1 - Gama de composição normalizada (ASTM e DIN EN).

Propriedades	Norma	Especificações
Glicerol combinado (%m/m)	ASTM D6584	< 0.24
Glicerol total (% m/m)	ASTM D6584	< 0.24
	DIN EN	0.25
acidez (% m/m)	DIN EN	0.5
	ASTM D974	0.5 max
Metanol (% m/m)		
Ester (% m/m)	DIN EN	96.5
Água (mg/kg)	DIN EN	500
Contaminantes totais (mg/kg)	DIN EN	24
Densidade a 15 °C (kg/m3)	DIN EN	860 - 900
Ponto flash (◦C)	ASTM D93	> 130
	DIN EN	>110
Viscosidade (40◦C)	DIN EN	3.5-5.0
	ASTM D445	1.9 - 6.0

De entre as principais funções dos processos de separação e purificação podem-se descartar os seguintes:

- Assegurar a composição estabelecida pelas normas (ácidos gordos livres, álcool, glicerol e água);
- Purificar coprodutos de valor acrescentado;
- Prevenir danos causados pela presença de componentes indesejados;
- Recuperar os reagentes;

A operação correta e a respetiva otimização dependem grandemente da boa descrição do equilíbrio de fases que ocorre entre os componentes provenientes do reator (Figura 1), e que compõem as diferentes unidades de separação e purificação.

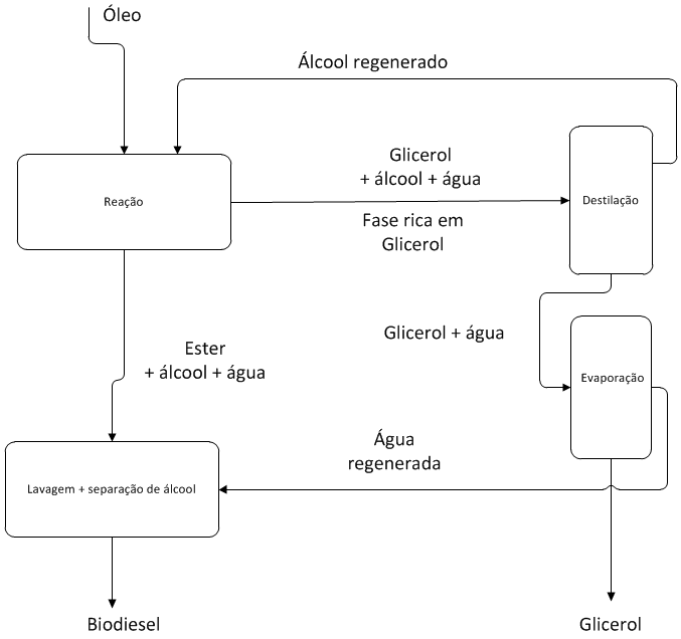

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de produção do biodiesel.

O estudo do equilíbrio de fases para além de fornecer uma descrição do mesmo, permite a seleção da matéria-prima, sendo evidente, a dependência geográfica do biodiesel produzido a nível mundial [2,7].

Sendo umas das desvantagens do biodiesel, o seu custo de produção, melhorias no processo quanto à sua eficiência e viabilidade aumentaria a competitividade. O processo de produção pode-se tornar competitivo se for possível reciclar reagentes como os álcoois (Etanol, metanol, 1-propanol) utilizados no processo de transesterificação, e forem valorizados coprodutos com o glicerol e para além disso, o biodiesel pode ser misturado em todas as proporções com o *diesel* regular [7].

O projeto dos processos de separação depende grandemente da disponibilidade das propriedades termofísicas do sistema em questão, a sua fiabilidade e exequibilidade depende da capacidade de descrição dos modelos adotados (por exemplo o modelo do equilíbrio)[1].

As propriedades físicas de qualquer substância dependem diretamente da natureza da sua composição. As propriedades termodinâmicas e de transporte estão relacionadas quantitativamente com o tamanho e velocidade das moléculas. Recentemente a forma das moléculas e assimetria na distribuição da carga é contabilizada através de funções de Potencial[1,8,9].

Sucintamente todas as propriedades macroscópicas estão relacionadas com a estrutura e as ligações intramoleculares, que por sua vez, determinam a magnitude e a predominância da forças intermoleculares [9].

Modelos termodinâmicos de carácter preditivo são ferramentas essenciais quando utilizadas em simuladores de processos no projeto e estudo das condições processuais ótimas[3,7,9–12].

Diante da escassez de informação na literatura, quer a nível de propriedades físicas, quer a nível de descrição de equilíbrio dos principais componentes do biodiesel pretende-se abordar, recorrendo à equação de estado soft-SAFT, a modelação dos sistemas relevantes na descrição do processo de produção e purificação de biodiesel, tirando partido da capacidade preditiva inerente à referida equação de estado.

A soft-SAFT tem sido aplicada na descrição de vários sistemas binários de compostos não e associativos, como por exemplo, os líquidos iónicos. Apenas um parâmetro binário e muito próximo da unidade, foi suficiente para a boa descrição de sistemas de líquidos iónicos com dióxido de carbono, dióxido de enxofre e água[12].

Em 2006, *Llovell et al.* aplicou a soft-SAFT no cálculo de algumas propriedades derivativas tais como, a capacidade calorífica, velocidade do som, o coeficiente de *Joule-Thomson*, etc., de alcanos, alcenos e álcoois primários enfatizando a importância do termo associativo na descrição de propriedades energéticas como a capacidade calorífica[13].

Com apenas um parâmetro ajustável, a soft-SAFT conseguiu capturar o comportamento de equilíbrio de fases com precisão aceitável, a par das fortes interações energéticas que ocorrem entre a água e o polietileno glicol [14].

Pedrosa et al. (2007) evidenciou a capacidade preditiva da soft-SAFT no estudo da solubilidade de gases, como o azoto, propano e o equilíbrio líquido-vapor para sistemas com solventes não associativos como o benzeno, bem como associativos como a água, metanol e etanol [14].

Em suma, pretende-se com este trabalho, descrever os sistemas relevantes que ocorrem durante o processo de produção do biodiesel tirando partido de uma equação de estado capaz de prever com fiabilidade, o equilíbrio de fases, bem como as propriedades termofísicas para a gama de condições das operações que compõem o referido processo.

Não obstante, a previsão deverá colmatar a escassez de dados experimentais indispensáveis na otimização dos processos responsáveis pela competitividade do biodiesel.

Outra equação de estado, a CPA (*Cubic-plus-Association*), foi aplicada no estudo do equilíbrio de fases que ocorre entre *ésteres e álcoois*[3], *ésteres e água*[11], cujos resultados revelaram a importância do termo associativo e a sua contribuição para a qualidade de descrição e previsão dos modelos termodinâmicos.

Processo de produção de biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável para motores *diesel*. Consiste numa mistura de ésteres alquílicos dos ácidos gordos de cadeia longa, essencialmente, ésteres metílicos e etílicos e é obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou mistura de ambos [3,4,7].

O principal processo de produção do biodiesel é a transesterificação, que designa um conjunto de reações em serie, onde triglicéridos (TG) são convertidos em diglicerídeos (DG) e estes, por sua vez, são convertidos em monoglicéridos (MG), de acordo com a Figura 2 [4]sendo uma reação é exotérmica[15].

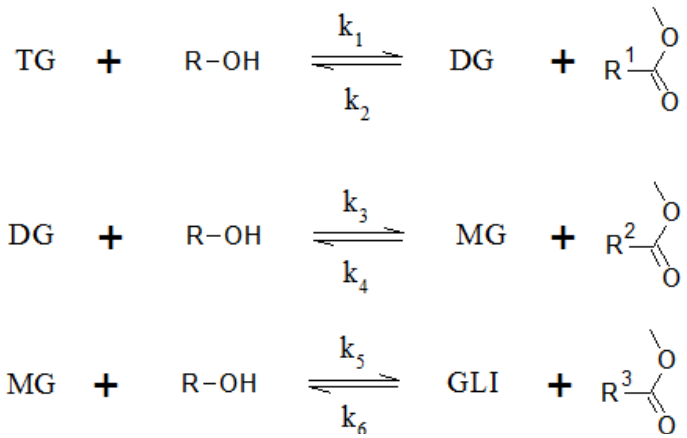

Figura 2 - Semirreações de transesterificação [4] (adaptado)

A formação dos esteres alquílicos pode ser favorecida aumentando a quantidade de álcool do lado dos reagentes ou através da remoção do glicerol do lado dos produtos[16]. Na prática, é utilizado um excesso de 100% de metanol, que posteriormente, é recuperado por destilação.

O método clássico da transesterificação do óleo vegetal com metanol tem sido abordado exaustivamente na literatura. Prende-se essencialmente na reação de um glicerídeo com um álcool com o número de carbonos na cadeia carbonada não superior a 4.

A razão álcool/óleo é normalmente de 6:1. O metanol é o álcool primário mais utilizado no processo de produção. São, igualmente usados, o etanol, o isopropanol e butanol.

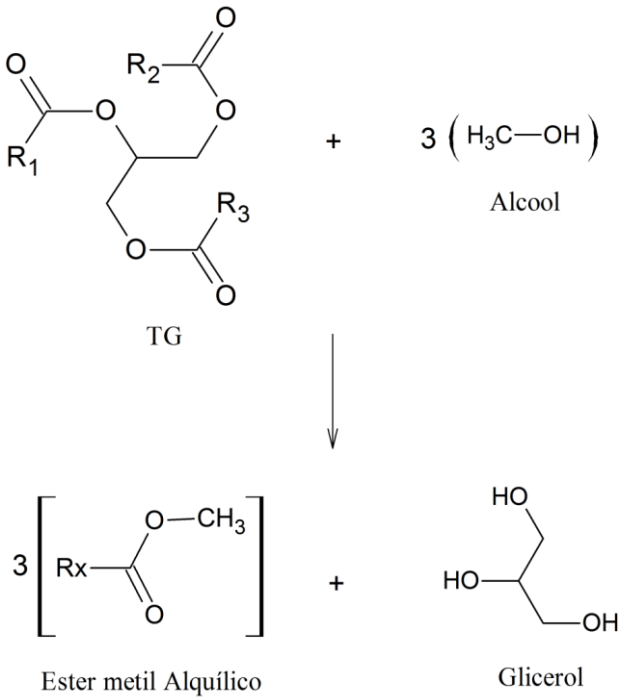

Figura 3 - Esquema da reação global de transesterificação [6,7].

A reação prossegue-se em condições preferencialmente anídricas, na presença de um catalisador básico em quantidade suficiente para neutralizar os ácidos gordos livres (FFA's) presentes no meio[4,15,16].

A maioria dos óleos vegetais contêm menos de 1% de FFA's, enquanto que a gordura animal pode conter até 15%. A Tabela 2 descreve a composição de alguns óleos vegetais quanto ao tipo de ácidos gordos presentes.

Tabela 2 - Composição dos óleos vegetais [4] (adaptado).

	Composição em ácidos gordos (%m/m)							
Óleo Vegetal	16:1	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	18:2	18:3
Milho	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	60.60	0.48
Semente de algodão	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	57.51	0.00
Semente de colza	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	31.95	0.93
Amendoim	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.40	22.30	8.23
Soja	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	55.53	6.31
Girassol	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	73.73	0.00

Normalmente, os óleos são refinados por forma a diminuir o teor em FFA's, e fosfolípidos, o que envolve uma reação com soda cáustica, i.é., sofrem saponificação (Figura 4) e são removidos por centrifugação.

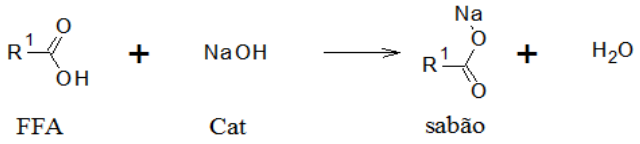

Figura 4 - Reação de saponificação do ácido gordo.

Contudo, no processo de pré-tratamento do óleo, por via ácida, ocorrem reações de esterificação de acordo com o ilustrado na Figura 5.

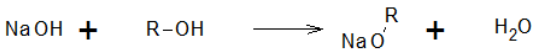

Figura 5 – Esterificação de FFA's por catálise ácida.

O teor elevado em água no álcool (ou na mistura reacional) diminui o rendimento da reação e aumenta o rendimento das reações secundárias como a saponificação. Contrariamente ao etanol, o metanol não forma azeótropo com a água, facilitando a sua posterior recuperação.

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos ou bases. Atendendo ao teor de FFA's, se menos que 5% (m/m), o catalisador é alcalino, nomeadamente, o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e os respetivos metóxidos. Os FFA's são neutralizados pelo catalisador e passam para a fase rica em Glicerol. Os catalisadores alcalinos são higroscópicos.

Devido ao problema que o teor da água pode causar à reação e a posterior recuperação do álcool, dá-se preferência ao metóxido de sódio em metanol. Para diminuir a quantidade de água no meio reacional pode-se recorrer a dissecantes.

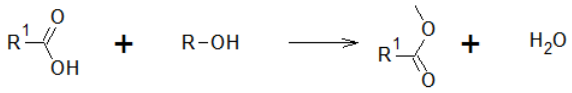

Figura 6 - Formação da água durante a preparação do catalisador.

Para teores em FFA's superiores a 5% (m/m), a reação é catalisada por um ácido. Este converte tanto o FFA's, como os triglicéridos em ésteres dos respetivos ácidos. Os ácidos mais comuns são o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico. A carga de catalisador é determinada por titulação do óleo.

A velocidade da reação por catálise ácida é menor relativamente à catalisada com uma base e requer quantidades superiores de álcool, tipicamente na proporção de 20 mol de álcool para cada mol de triglicérido. A reação por catálise ácida é desvantajosa devido à formação da água.

Existem outros métodos para a preparação de esteres alquílicos, particularmente os metílicos, como proposto por *Basheer et al.* 2010) [17]. Trata-se de um método enzimático onde uma ou mais enzimas regioespecí9cas, imobilizados num substrato conveniente, atuam sobre a estrutura do triglicérido, ou ácido gordo para formar os respetivos esteres.

A geometria do reator, bem com o sistema de agitação, desempenha um papel importante na eficiência do processo sendo muitas vezes diferente de um simples vaso reacional. *West*, (2010) [15] relacionou a carga da mistura reacional com a geometria do reator de modo a favorecer conversão e a qualidade de separação.

As impurezas do óleo que entra o processo levam ao pré-tratamento. Não obstante, a utilização de óleos usados, provenientes da indústria alimentar e outros sectores afins, reduz o custo de fabrico e diminui os riscos ambientais associados à deposição imprópria destes como a contaminação dos subsolos[15].

São vários os métodos de purificação do óleo, desde a lavagem com glicerol, seguida de decantação à filtração múltipla[15].

O biodiesel pode ser lavado com água ou tratado com resinas de permuta iónica com o objetivo de remover o glicerol, catalisador e ácidos gordos livres.

Descrição do processo de produção do biodiesel

Assim como abordado na secção anterior, o método de produção de ésteres alquílicos tem sido exaustivamente abordado na literatura. Inúmeras patentes abordam o processo com o objetivo de aprimorar a qualidade do produto final.

Diferem essencialmente nas unidades operatórias e, por conseguinte, no custo associado ao processo. Nesta perspetiva, muitas das patentes combinam operações unitárias como a destilação reativa para aumentar a capacidade de separação e diminuir os custos associados. De qualquer modo, o processo global pode ser ilustrado de acordo com a Figura 7**Error! Reference source not found.**.

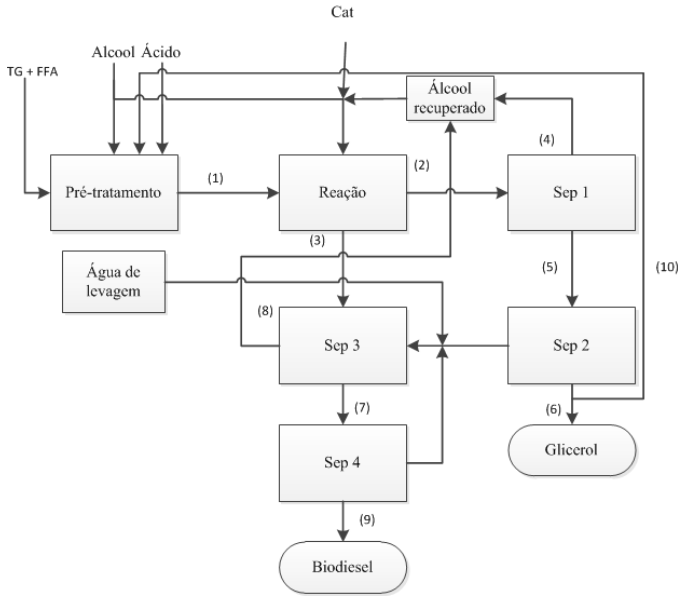

Figura 7 - Diagrama genérico do processo de produção do biodiesel.

De acordo com o ilustrado na Figura 7, a primeira unidade operatória está usualmente relacionada com o pré-tratamento do óleo, consoante a sua composição e o tipo de impurezas, no caso de óleos provenientes das atividades da indústria alimentar. Os FFA's presentes nesta fase são convertidos em ésteres de acordo com a reação descrita na Figura 5 e em certos casos, as impurezas são removidas a partir da lavagem com glicerol (corrente 10).

Após o pré-tratamento, a mistura de ésteres, triglicéridos, álcool e FFA's (corrente 1) entram no reator onde se dá a transesterificação. À saída do reator coexistem duas fases líquidas, uma rica em glicerol e outra rica em ésteres (biodiesel).

O álcool encontra-se distribuído entre as duas referidas fases, formando os sistemas *álcool + éster* na corrente rica em éster (corrente 3), usualmente recuperado por destilação. O álcool presente na corrente rica em glicerol segue para a purificação do glicerol *(corrente* 2), de onde é reciclado para o processo de transesterificação, (corrente 4).

Para além do facto do teor em álcool influenciar a flamibilidade do biodiesel, acelerar a deterioração de componentes do motor, principalmente, os componentes à base de borracha natural, alumínio e zinco, a sua recuperação (Sep 1 + Sep 3) reduz os custos de operação e os impactos ambientais[3,5,6].

Em sistemas com escoamento descontínuo, a recuperação do álcool pode ser melhorada com um pequeno vácuo no reator, após a decantação do glicerol, tornando-se bastante vantajoso quando se trata do metanol [6].

O teor elevado em glicerol pode significar problemas graves no sistema de injeção de combustível, desde o bloqueio dos injetores e filtros à queda de pressão. O glicerol é separado do álcool por destilação (Sep 1) e a água restante é evaporada (Sep 2) podendo esta ser reciclada para diminuir os custos de lavagem.

O processo de purificação do glicerol é de grande interesse dada a sua vasta aplicação na indústria, nomeadamente, farmacêutica, na preparação de cosméticos, etc..

A corrente que sai do reator, rica em ésteres, passa por um processo de lavagem (Sep 3) com água acidificada para neutralizar o catalisador e converter o sabão formado em FFA's. As impurezas que persistem nesta fase podem ser removidas por lavagem com água de lavagem [6].

Os sistemas *éster + água* relevantes para estudo encontram-se, tanto no processo de lavagem, realizado em ciclos compreendidos entre a agitação e decantação, como no processo de secagem (Sep 4) onde a quantidade de água é reduzida as especificações das normas que regulam a composição do biodiesel.

A água presente no biodiesel provem do processo de produção, tanto como produto de reação (figuras 4-6), como solvente nas reações neutralização e preparação de catalisadores. Sendo os ésteres, compostos higroscópicos, a água pode ser absorvida

mesmo após a armazenagem.

O teor elevado em água afeta o calor de combustão do biodiesel e para além disso, possibilita a formação de produtos de oxidação quando armazenado por períodos relativamente longos.

Os produtos da oxidação podem causar problemas nos sistemas de injeção dos motores e deteriorar peças em crómio e zinco. A presença da água promove o crescimento de microrganismos, e a diminuição da pureza do biodiesel devido a reações indesejadas às quais os ésteres estão suscetíveis nestas condições.

O problema do teor em água no biodiesel requer processos de separação suficientemente eficientes. Resinas de permuta iónica podem ser igualmente aplicadas, como as comercialmente conhecidas por AMBERLITE®, BD10DRY®,etc., cuja quantidade fica sujeita à quantidade de efluente à saída do reator e das propriedades da resina.

Soft-SAFT EoS

A SAFT (Statistical Association Fluid Theory) é uma equação de estado em que as diferentes contribuições para a energia livre são expressas como funções de energia potencial[8,12,14,18,19].

Assim sendo, consegue contabilizar as demais contribuições microscópicas na estimativa de propriedades macroscópicas dos fluidos. As referidas contribuições são expressas em termos de energia residual de *Helmholtz*.

A SAFT provem da aproximação de primeira ordem da teoria da perturbação de *Wertheim*, em que cada contribuição molecular é separada e quantificada como contribuições à energia residual de *Helmholtz* do sistema [11] de acordo com a equação 3.1.

$$A^{res} = A - A^{id} = A^{ref} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{polar} \tag{3.1}$$

$$A^{id} = k_B T\left(ln\rho\lambda^3 - 1\right) \tag{3.2}$$

Os expoentes *chain*, *assoc*, *polar*, referem-se à energia associada à formação das cadeias, associação das mesmas e interações polares, respetivamente[12,14].

As diversas versões da SAFT diferem essencialmente no termo de referencia, $A^{re}\ f$[19]. No caso da soft-SAFT[18], este termo representa o modelo de fluido esférico de Lernnard-Jonnes (LJ), sendo que o prefixo "*soft*" advém do facto de o sítio associativo poder estar localizado mesmo dentro da região de repulsão, tratando-se assim de uma abordagem "mais suave" dos modelos esféricos, que comporta, igualmente, um modelo de esferas rígidas.

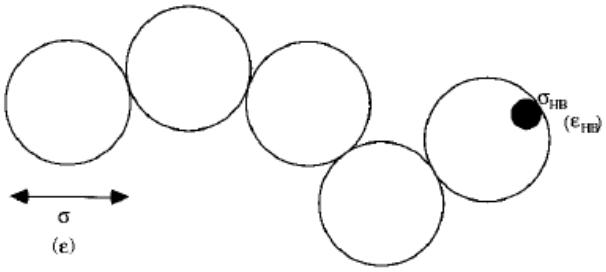

Figura 8 - Modelo Homonuclear constituído por esferas de Lennard-Jonnes com *m* segmentos de diâmetro σ e energia dispersiva, ε.

Este modelo contabiliza essencialmente as interações atrativas e repulsivas dos monómeros/segmentos que constituem a cadeia molecular.

O termo de referência, A^{ref} inclui dois parâmetros moleculares, designadamente o diâmetro do segmento, σ e a energia dispersiva entre os segmentos, ε/k_B, sendo k_B, a constante de *Boltzmann*. Neste trabalho, este termo, é avaliado recorrendo à equação *de Johnson et al.* [12].

Ao longo da literatura podemos encontrar várias equações de estado aplicáveis ao modelo de fluido de Lernnard-Jonnes com um número variável de parâmetros ajustáveis de acordo com a tabela 2.1.

O termo da extensão da cadeia, A^{chain}, contabiliza as influências do tamanho da cadeia a partir do parâmetro *m*, o número de segmentos de diâmetro σ, que compõem a cadeia molecular.

$$A^{chain} = k_B T(1-m) ln g_{LJ} \tag{3.3}$$

A soft-SAFT lida com o fenómeno da associação entre molécula recorrendo à força de ligação, $\Delta^{\alpha_i\beta_i}$, entre moléculas vizinhas, que por sua vez, depende do parâmetro da energia de associação, ε_{HB} .

$$A^{assoc} = k_B T \sum_i x_i \sum_\alpha \left(ln X_i^\alpha - \frac{X_i^\alpha}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \tag{3.4}$$

Uma das vantagens desta abordagem é que permite quantificar a fração molar de moléculas do componente *i* não associadas ao ponto associativo α.

$$X_i^\alpha = \frac{1}{1 + N_A \rho \sum_i x_i \sum_\beta X_j^\beta \Delta^{\alpha_i \beta_j}} \tag{3.5}$$

A força de ligação entre o sítio associativo α na molécula i e o sítio β na molécula j, $\Delta^{\alpha_i\beta_j}$, representa o equilíbrio entre a fração de monómeros que estão efetivamente associados e não associados.

$$\Delta^{\alpha_i\beta_j} = 4\pi\left(exp\left[\frac{\epsilon_{HB}^{\alpha_i\beta_j}}{k_B T}\right] - 1\right)K_{HB}^{\alpha_i\beta_j} \tag{3.6}$$

Quando a soft-SAFT é aplicada a misturas, recorre-se a regras de mistura com a de 1-fluido de *van der Waals* modificado de acordo com as equações[12].

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij}\left(\frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2}\right) \tag{3.7}$$

$$\varepsilon_{ij} = \xi_{ij}(\xi_{ii}\xi_{jj})^{1/2} \tag{3.8}$$

Com η_{ij} e ξ_{ij}, os parâmetros binários de *lorentz-Berthelot* que contabilizam as assimetrias no tamanho e à energia, respetivamente, dos diferentes constituintes da mistura.

O comportamento associativo das moléculas

Quando forças específicas atuam entre moléculas, existe a possibilidade de formação de complexos. Normalmente, tais complexos não são passiveis de serem isolados sendo que a sua existência tem sido comprovada através de estudos espetroscópicos[20].

Os complexos que se formam dada a interação ácido/base de Lewis, ou devido à formação de pontes de hidrogénio são exemplos das perturbações termodinâmicas que ocorrem no seio de fluidos/sistemas. O fenómeno da associação entende-se pela ocorrência de interações, isto é, formação de complexos entre espécies moleculares idênticas.

Outro fenómeno proveniente das perturbações supracitadas designa-se por solvatação, ocorrendo entre espécies diferentes. Na maior parte das vezes, tanto a associação como a solvatação estão associadas à formação de pontes de hidrogénio[20].

Na secção anterior, refere-se a 5 parâmetros claramente distintos mas intimamente relacionados, com o propósito de descrever os compostos, designadamente:

- m - o número de segmentos da cadeia homonuclear;
- σ - o diâmetro dos segmentos da cadeia;
- ε/k_B - a energia dispersiva devido à ligação entre os segmentos;
- ε_{HB}/k_B a energia de associação do sítio ou ponto associativo;
- K o volume de associação relacionado com o diâmetro σ_{HB};

Para determinar os parâmetros moleculares dos compostos puros é preciso lhes atribuir um esquema associativo[3], i.é., explicitar a forma como as iterações ocorrem entre os diferentes sítios associativos disponíveis. A energia e o volume de associação aparecem apenas no caso dos compostos associativos.

De acordo com a nomenclatura proposta por *Hwang e Radosz*[3], para os álcoois, o esquema associativo usualmente aplicado é o 2*B*. Alguns autores defendem ainda que o uso de um esquema mais rigoroso como o 3*B*, não contribui significativamente para melhorias na performance do modelo termodinâmico em questão.

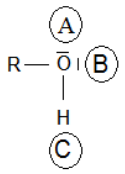

Figura 9 - Esquema associativo dos álcoois.

No Esquema 2*B*, os pares de eletrões não ligantes figuram como apenas um sítio associativo, enquanto que no esquema 3*B*, são sítios distintos com pesos iguais na fração de sítios disponíveis para a associação, de acordo com a equação 3.9.

$$X^A = X^B \tag{3.9}$$

Para a água é adotado o esquema 4*C*, considerando que tantos os hidrogénios, como os pares de eletrões não ligantes participam na formação das pontes de hidrogénio com moléculas vizinhas.

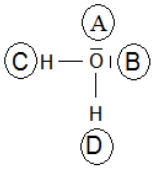

Figura 10 - Esquema associativo da água.

Os esteres são compostos não auto-associativos, sendo incapazes de estabelecerem pontes de hidrogénio entre si. Contudo, na presença de compostos associativos, como a água e os álcoois, sofrem solvatação, fenómeno que deverá ser contabilizado na descrição dos sistemas em que estejam presentes.

Parâmetros moleculares dos ésteres

O presente trabalho contempla o estudo dos esteres metílicos e etílicos dos ácidos gordos que compõem os sistemas binários no processo de produção do biodiesel de acordo com as estruturas a) e b) da Figura 11.

a) b)

Figura 11 -Nomenclatura para os ésteres a serem abordados.

A nomenclatura dos ésteres é feita com base no número de carbonos, *n*, da cadeia carbonada do respetivo ácido gordo, designados, por simplicidade, de $C_{n:i}$, com *i*, o número de insaturações do éster.

Os ésteres metílicos estudados (

Tabela 3) com *n* superior a 7 foram previamente modelados com a soft-SAFT. Os parâmetros dos restantes ésteres metílicos (de C_2 a C_7) foram obtidos neste trabalho.

Para além dos ésteres acima referidos foram estudados o metanoato de etilo, o propanoato de etilo e o butanoato de etilo.

Tabela 3 - ésteres metílicos utilizados no estudo com a soft-SAFT.

Composto		
NC	**FAME**	**Mw** g/mol
C_2	Acetato de metilo	74,08
C_3	Propionato de metilo	88,11
C_4	Butanoato de metilo	102,13
C_5	Pentanoato de metilo	116,16
C_6	acetato de n-pentilo	130,18
C_7	acetato de n-hexilo	144,21
C_8	Octanoato de metilo	158,24
C_{10}	decanoato de metilo	186,30
C_{12}	dodecanoato/laurato de metilo	214,35
C_{14}	tetradecanoato/meristato de metilo	242,40
C_{16}	hexadecanoato de metilo	270,46
C_{18}	Octadecanoato de metilo	298,51
$C_{18:1}$	Oleato de metilo	296,50
$C_{18:2}$	linolato de metilo	294,48
$C_{18:3}$	linolinato de metilo	292,46
C_{20}	eicosanoato de metilo	326,56
$C_{20:1}$	eicosenoato de metilo	311,53
C_{22}	docosanoato de metilo	354,62
$C_{22:1}$	docosenoato de metilo	352,60
C_{24}	pentacosanoato de metilo	382,67

O estudo dos ésteres com a soft-SAFT requer o conhecimento de algumas propriedades físicas como a pressão de vapor e a densidade. Os parâmetros moleculares são otimizados por regressão múltipla da pressão de vapor e da densidade do líquido e densidade de vapor em função da temperatura.

A pressão de vapor e a densidade dos ésteres compreendidos entre C_2 e C_7, inclusivé, foram retirados da base de dados DIPPR[21].

Para os ésteres a partir de C_8, foram utilizadas constantes de *Antoine*[22] para o cálculo d pressão de vapor e a para a densidade de líquido, –dados experimentais de Pratas et al.[23]. ~

Foi também necessário recolher informação sobre a temperatura crítica dos ésteres. A temperatura crítica dos ésteres com 10 a 24 carbonos, de acordo com nomenclatura adotada (C10 a C24), está publicada na literatura[22].

Para os restantes ésteres, a temperatura crítica foi retirada do livro de química disponível na web publicado pela NIST (National Institute of Standards and Tecnology)[24].

A partir da pressão de vapor e densidade de líquido, obtém-se os parâmetros moleculares dos ésteres puros recorrendo a recursos computacionais, um código desenvolvido em FORTRAN, previamente disponibilizado.

Os compostos não associativos, como é o caso dos ésteres, são modelados com apenas três parâmetros, designadamente, *m*, σ e ε/k_B. Para os compostos associativos contabiliza-se ainda o volume de associação e a respetiva energia com um total de cinco parâmetros, como por exemplo, a água e os álcoois (ver Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros moleculares da água, metanol e etanol.

Composto	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	ε/k_B (K)	K (Å^3)	ref.
água	1,000	3,154	365,0	2388	2932	[11,27]
metanol	1,491	3,375	220,4	3213	4847	[14]
etanol	1,740	3,635	234,8	3387	2641	[13]

Tabela 5 - Tabela de parâmetros moleculares dos ésteres.

Composto	FAME	M_w g/mol	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	AAD_P %	AAD_D %
C_2	Acetato de metilo	74.080	3.051	3.2	247.5	1.04	0.49
C_3	Propionato de metilo	88.105	3.227	3.4	254.1	1.22	0.54
C_4	Butanoato de metilo	102.130	3.419	3.5	260.4	1.11	0.79
C_5	Pentanoato de metilo	116.160	3.559	3.7	269.4	4.37	0.38
C_6	acetato de n-pentilo	130.180	3.712	3.8	275.8	4.43	0.62
C_7	acetato de n-hexilo	144.210	3.917	3.9	283.7	4.34	0.25
C_8	Octanoato de metilo	158.240	4.043	4.0	293.9	5.50	0.12
C_{10}	decanoato de metilo	186.295	4.274	4.2	309.7	2.37	0.03
C_{12}	dodecanoato/laurato de metilo	214.349	4.568	4.3	320.8	6.12	0.01
C_{14}	tetradecanoato/meristato de metilo	242.403	4.940	4.4	328.6	6.36	0.04
C_{16}	hexadecanoato de metilo	270.457	5.221	4.5	339.4	7.75	0.04
C_{18}	Octadecanoato de metilo	298.511	5.551	4.5	348.8	7.63	0.02
$C_{18:1}$	Oleato de metilo	296.495	5.551	4.5	342.1	6.27	0.04
$C_{18:2}$	linolato de metilo	294.479	5.260	4.6	343.3	7.20	0.03
$C_{18:3}$	linolinato de metilo	292.463	5.227	4.5	346.5	4.89	0.02
C_{20}	eicosanoato de metilo	326.565	5.860	4.6	346.7	3.87	0.09
$C_{20:1}$	eicosenoato de metilo	311.530	5.631	4.6	353.6	5.16	0.01
C_{22}	docosanoato de metilo	354.619	6.100	4.7	351.7	8.18	0.02
$C_{22:1}$	docosenoato de metilo	352.603	6.080	4.7	352.1	3.26	0.15
C_{24}	Pentacosanoato de metilo	382.673	6.400	4.7	356.7	6.95	0.06
C_1	Metanoato de etilo	88.105	2.680	3.4	261.9	0.73	0.17
C_3	Propanoato de etilo	116.160	3.595	3.5	251.4	0.98	0.62
C_4	Butanoato de etilo	130.180	3.153	3.9	280.8	1.14	0.25

Formatted: Left: 2.5 cm, Right: 2.5 cm, Top: 3 cm, Bottom: 3 cm, Width: 29.7 cm, Height: 21 cm

Formatted: Space Before: 6 pt

Formatted: Caption, Indent: First line: 1.25 cm, Keep with next

Geralmente, os parâmetros são correlacionados com a massa molecular para conferir transmissibilidade para os compostos da família, para os quais não há dados disponíveis para a densidade e pressão de vapor.

Assim como previsto na literatura [18] para os n-alcanos, o número de segmentos, *m*, aumenta linearmente com a massa molecular dos ésteres (Figura 12 e equação 4.1).

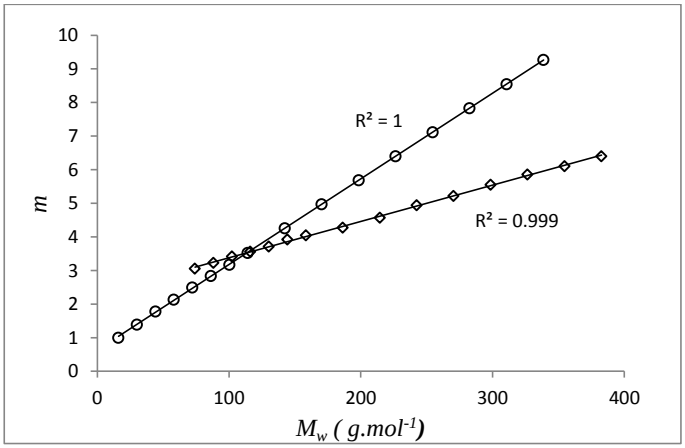

Figura 12 - m em função da massa molecular para os ésteres (◊) e alcanos (○).

$$m = 0{,}0108 M_w + 2{,}3004 \qquad (4.1)$$

Tratando-se da mesma família de compostos, a variação do diâmetro dos segmentos, σ, em função da massa molecular deve-se essencialmente à interdependência do conjunto de parâmetros necessários para modelar os ésteres.

A variação do σ é menos significativa quanto maior for a massa molecular do composto de acordo com a **Error! Reference source not found.**.

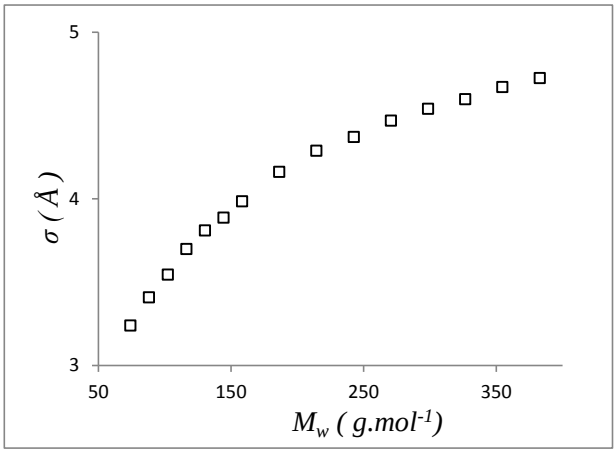

Figura 13 - Diâmetros dos segmentos, sigma, em função da massa molecular dos ésteres.

Comparativamente aos alcanos, a tendência do diâmetro dos segmentos em função da massa molecular desvia-se da linearidade, sendo o desvio mais significativo à medida que diminui a massa molecular.

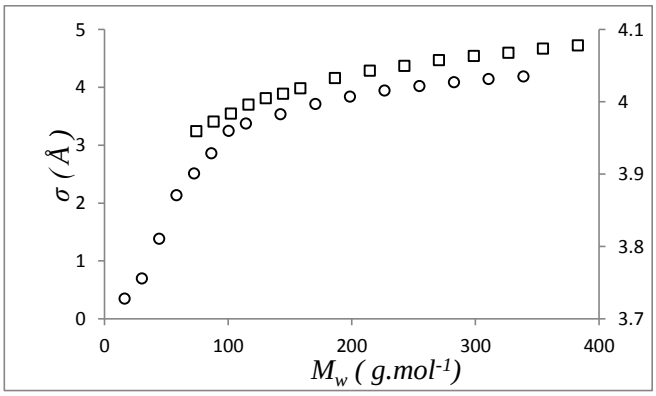

Figura 14 - Diâmetro dos segmentos, sigma, em função da massa molecular para os esteres (□) e alcanos (○).

A **Error! Reference source not found.** revela uma forte dependência deste parâmetro nos n-alcanos de cadeia curta desde do metano ao octano.

A energia dispersiva é tendencialmente linear à medida que diminui a massa molecular e (**Error! Reference source not found.**), em alguns casos, praticamente igual à dos alcanos como se pode concluir pela **Error! Reference source not found.**.

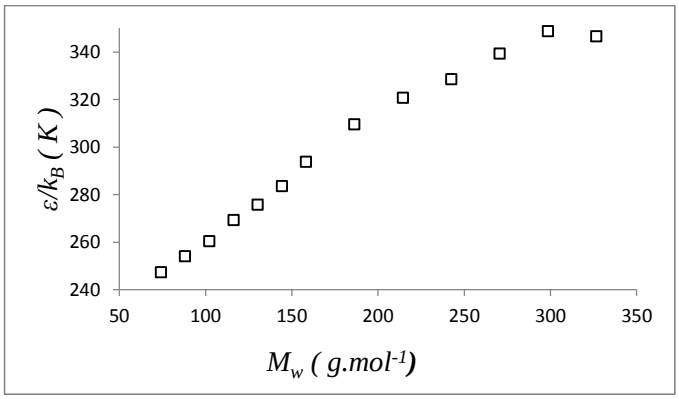

Figura 15 - energia dispersiva dos ésteres em função dos alcanos.

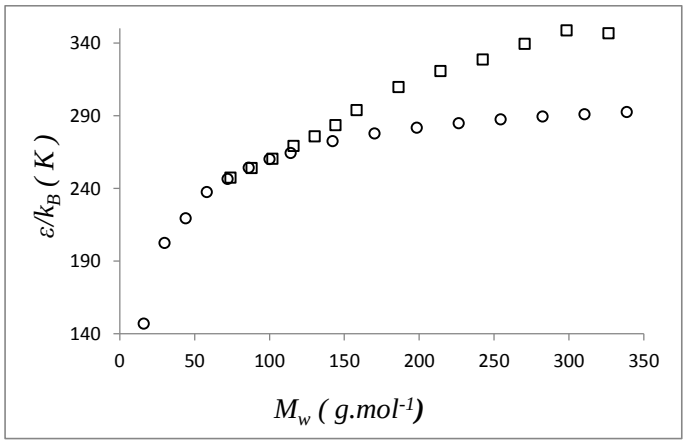

Figura 16 - Energia dispersiva dos ésteres (□) e alcanos (○).

Seguindo a abordagem apresentada por diversos autores, o σ, bem como o ε/k_B, são normalmente correlacionados como o produto destes com o *m* Figura 13 e 16.

Commented [P1]: Depois corrigir a numeração das figuras.

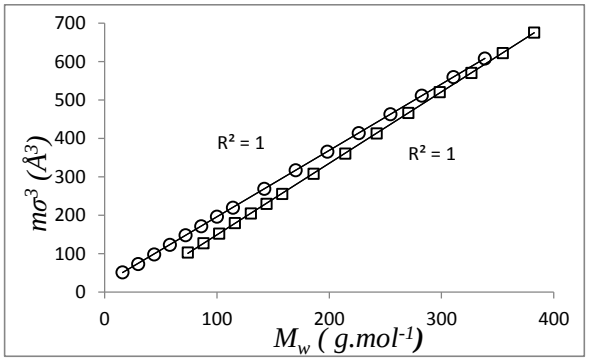

Figura 17 - diâmetro de segmento em função da massa molecular, a partir das correlações lineares, para os ésteres (□) e alcanos (○).

Estas dependências lineares podem ser descritas pelas equações 4.2 e 4.3

$$m\sigma^3 = 1{,}8595M_w - 36{,}56 \qquad (4.2)$$

$$m\varepsilon/k_B = 5{,}0513M_w - 381{,}65 \qquad (4.3)$$

O desvio da energia dispersiva dos esteres relativamente aos n-alcanos, reforça a ideia da interdependência dos parâmetros m, σ e ε/k_B.

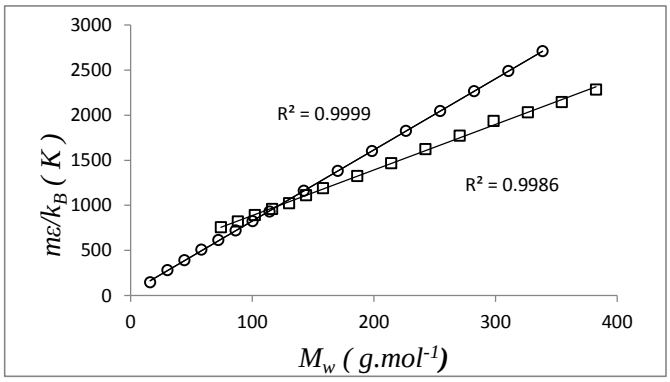

Figura 18 - Energia dispersiva dos ésteres em função da massa molecular para os ésteres (□) e alcanos (○)

Pressão de vapor

Uma vez obtidos os parâmetros dos compostos puros, avaliou-se a qualidade da descrição da pressão de vapor para os esteres metílicos e etílicos modelados neste trabalho (ver **Error! Reference source not found.**).

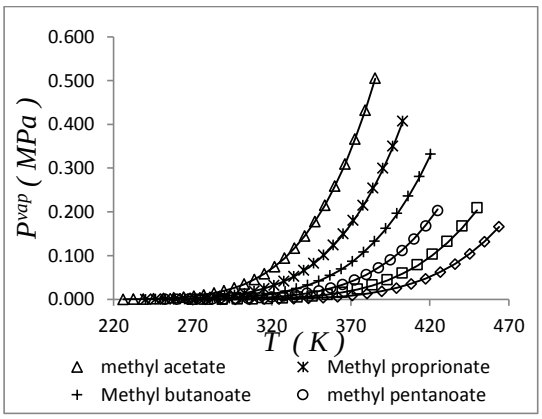

Figura 19 - Pressão de vapor dos ésteres metílicos e obtido pela soft-SAFT .

Como esperado, verificou-se boa concordância entre a descrição da soft-SAFT e os dados experimentais, com desvios na pressão de vapor à volta de 4% ilustrada na Figura 19. A soft-SAFT conseguiu acompanhar a diminuição da pressão de vapor com o aumento da cadeia alquílica dos ésteres.

Analogamente para os ésteres etílicos, a soft-SAFT descreveu a pressão de vapor com boa concordância com desvios à volta de 1%.

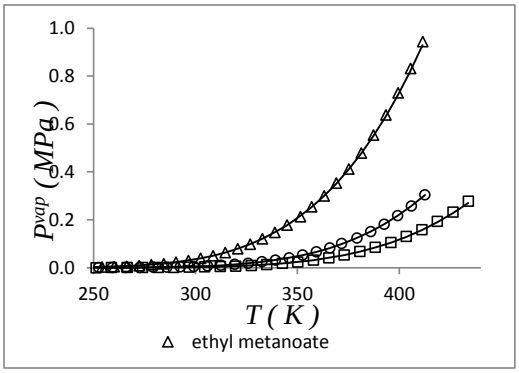

Figura 20 - Pressão de vapor dos ésteres etílicos.

Densidades

A boa descrição das densidades é essencial na descrição e previsão do equilíbrio de fases. Para analisar a performance da soft-SAFT quanto à descrição das fases líquida e vapor, comparou-se a densidade de líquido e densidade vapor obtidos com a soft-SAFT, após o ajuste dos parâmetros moleculares com os dados utilizados na otimização.

Os resultados demonstraram a boa descrição da densidade de líquido (Figura 21) e de vapor (Figura 23) pela soft-SAFT, capturando, essencialmente, o comportamento destas propriedades nas referidas fases, por um lado, praticamente linear na fase líquida e por outro, com variação significativa na fase de vapor como era espectável.

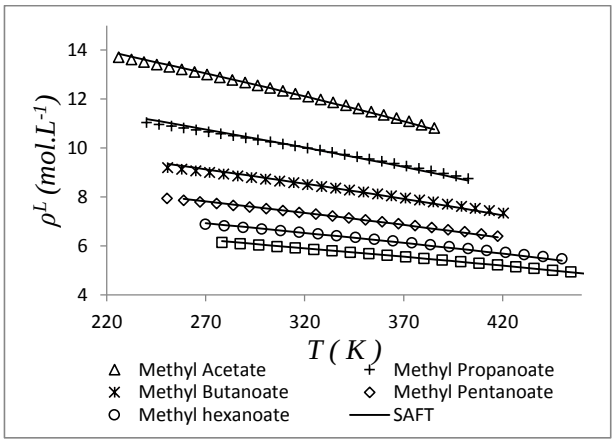

Figura 21 - densidade de líquido dos ésteres metílicos.

A performance da soft-SAFT foi avaliada, igualmente, para os ésteres etílicos, com resultados similares (Figura 22).

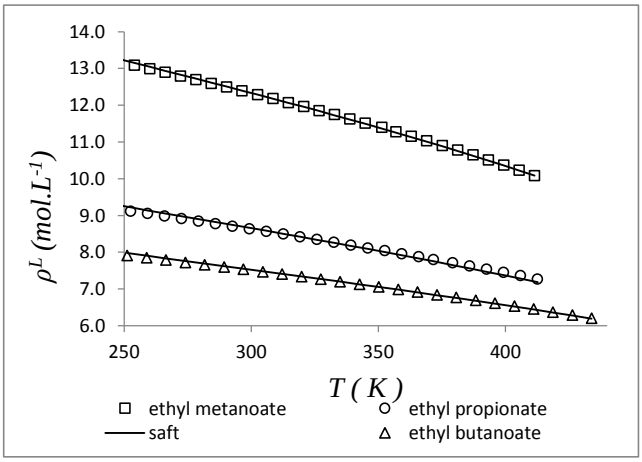

Figura 22 - densidade de líquido dos ésteres etílicos.

Para acetato de metilo (ver Figura 23), verificou-se uma ligeira discrepância na densidade de vapor a temperaturas mais elevadas com um desvio à volta de 0.5%.

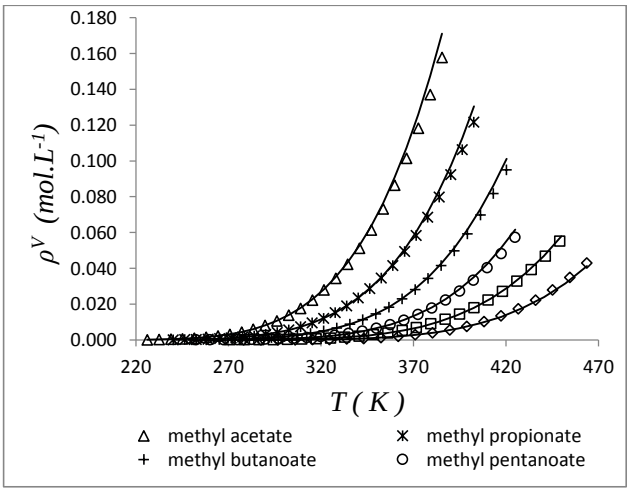

Figura 23 - Densidade de vapor de ésteres metílicos.

Nos ésteres etílicos, os maiores desvios na densidade de vapor foram obtidos na descrição do metanoato de etílo (Figura 24). De modo geral, o desvio na densidade não superou os 0.7% para os ésteres etílicos.

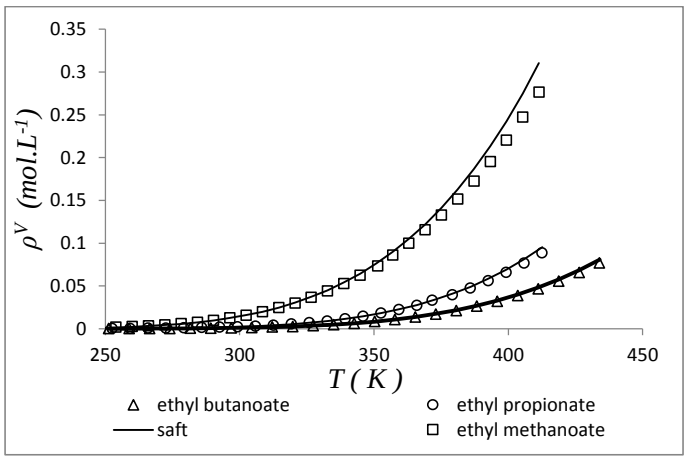

Figura 24 - densidades de vapor dos ésteres etílicos.

Equilíbrio de fases

Equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas

Os sistemas *álcool + éster* não são fáceis de modelar devido à diferença no tamanho das moléculas e as interações intermoleculares[5]. Contudo, foi possível descrever todos os sistemas com apenas um parâmetro binário e igual para todos os sistemas, sendo este muito próximo de 1.

Os dados experimentais, necessários para o ajuste dos parâmetros binários, foram retirados da literatura. Para o estudo dos sistemas com metanol foram encontrados dados do equilíbrio líquido-vapor do *acetato de etilo + metanol*[25], *propanoato de etilo + metanol*[26], *butanoato de etilo + metanol*[27], *laurato de metilo + metanol*, *meristato de metilo + metanol* e *oleatto de etilo + metanol*[10].

Para o estudo de sistemas com *éster + etanol*, foram utilizados dados de equilíbrio líquido-vapor de *etanoato de etilo + etanol*[28], *butanoato de metilo + etanol*[29], *acetato de n-hexilo + etanol*, *laurato de metilo + etanol*, *meristato de metilo + etanol* e *oleato de metilo + etanol e oleato de etilo + metanol*[10].

O parâmetro que mais influenciou a descrição dos dados experimentais foi o parâmetro da energia de *Lorentz-Berthelot* ($\xi = 1.05$). O segundo parâmetro, η, manteve-se constante e igual a 1.

Pela definição dos parâmetros binários, entende-se que a soft-SAFT conseguiu capturar não só as interações moleculares mas também as assimetrias devido à diferença no tamanho das moléculas supracitada.

Para o *acetato de metilo + metanol* (Figura 25), a temperaturas baixas, verificou-se boa descrição tanto na fase líquida como na fase de vapor. Embora não se tenha verificado o mesmo a temperaturas altas, a soft-SAFT previu a existência do azeótropo.

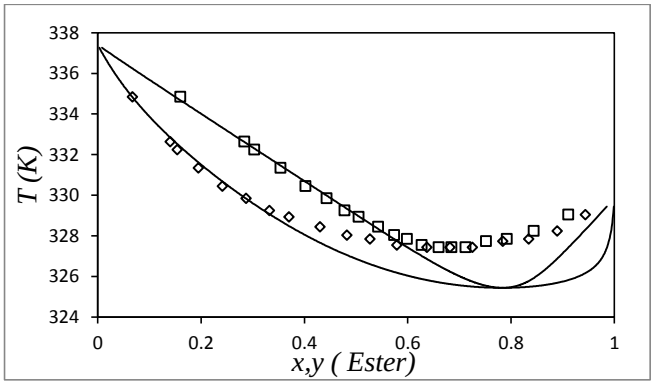

Figura 25 - Acetato de metilo + metanol.

No sistema do propanoato de *etilo + metanol* (Figura 26), a soft-SAFT descreveu bem a fase de vapor, praticamente em toda a gama de temperaturas, com maior discrepância na fase líquida, para temperaturas elevadas.

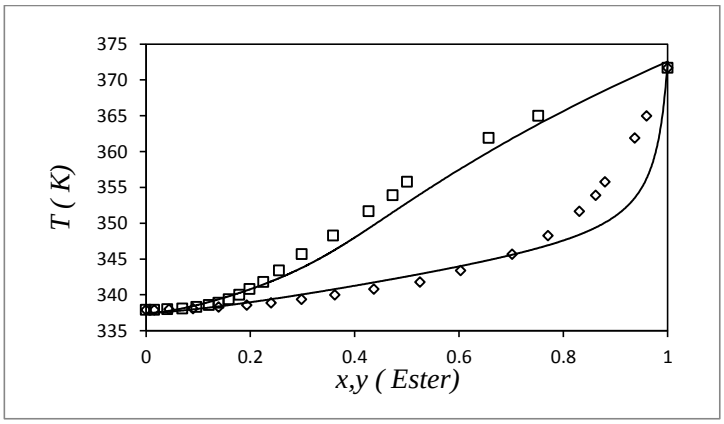

Figura 26 - Propanoato de etilo + metanol.

À medida que aumenta a cadeia, verificou-se melhorias significativas na descrição, com desvios apreciáveis, essencialmente, na fase líquida, como se pode verificar na descrição do sistema *butanoato de etilo + metanol* (Figura 27).

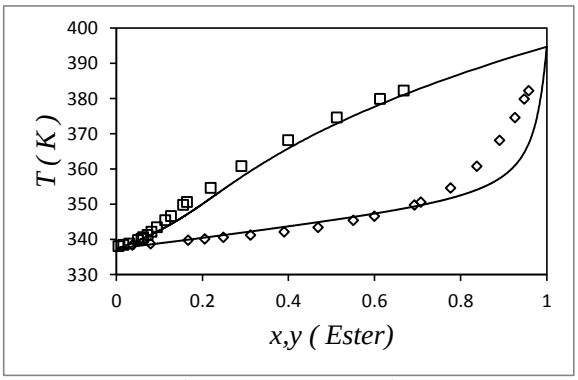

Figura 27 - Butanoato de etilo + metanol.

Commented [M2]: Houve uma troca aqui mas já está corrigida em pdf.

Devido à falta de dados experimentais não foi possível comparar os desvios na fase líquida com os registados na fase de vapor para os sistemas *laurato de metilo + metanol*, *meristato de metilo + metanol* e *oleato de metilo + metanol*. Entretanto, a soft-SAFT previu, de acordo com o esperado, um aumento da temperatura da ebulição com o aumento da cadeia alquílica dos referidos ésteres (Figura 28).

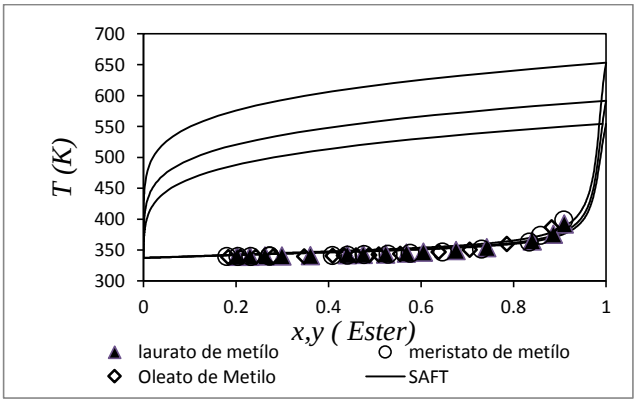

Figura 28 - Laurato de metilo + metanol, meristato de metilo + metanol e oleato de metilo + metanol.

A soft-SAFT descreveu a composição na fase líquida dos sistemas com ésteres de menor massa molecular, com desvios menos significativos nos sistemas com etanol comparativamente aos sistemas com metanol, como ilustra a Figura 29.

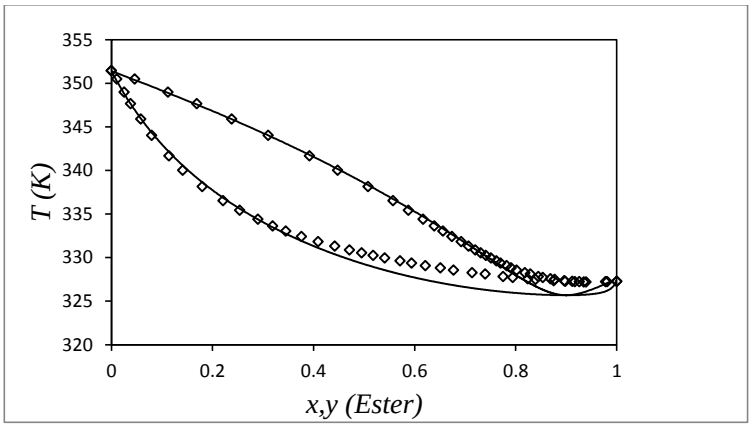

Figura 29 - metanoato de etilo + etanol

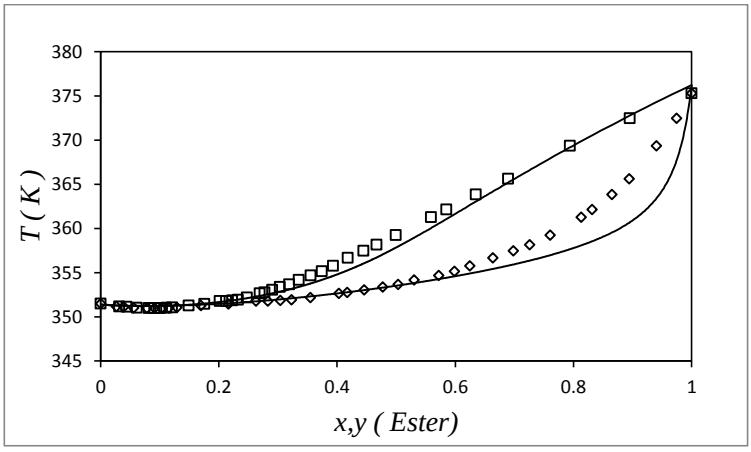

Figura 30 - Butanoato de metilo + etanol.

Tal como nos sistemas com metanol, a soft-SAFT previu com satisfação a fase de vapor e descreveu bem a fase líquida de acordo com os dados experimentais para os sistemas *laurato de metilo + etanol*, *meristato de metilo +etanol* e *oleato de metilo + etanol*.

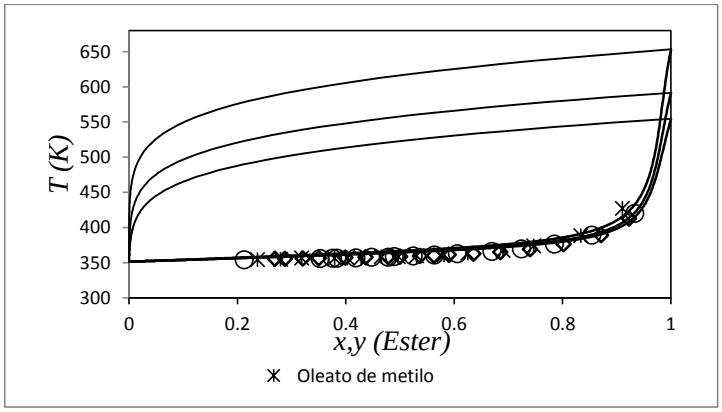

Figura 31 Laurato de metilo + etanol, meristato de metilo + etanol e oleato de metilo + etanol

Estando disponíveis, dados de equilíbrio líquido-vapor para o *acetato de n-hexilo + metanol e acetato de hexilo+ etanol*, comparou-se a descrição obtida pela soft-SAFT, verificando-se boa concordância com os dados experimentais.

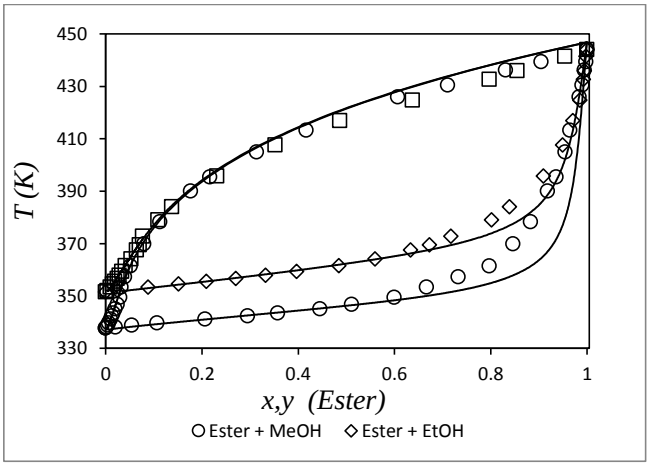

Figura 32 -acetato de n-hexilo + metanol (○), e acetato de n-hexilo + etanol (◊).

A região bifásica no sistema com metanol possui uma área maior relativamente ao sistema com etanol, evidenciando as vantagens do metanol no processo de produção do biodiesel.

Equilíbrio líquido-vapor a pressões elevadas

Para testar o carácter preditivo da soft-SAFT a pressões altas, foram estudados sistemas *éster + álcool* com dados experimentais recolhidos ao longo da literatura. Dados de equilíbrio líquido-vapor, pressão-composição, foram utilizados para estudar os sistemas *laurato de metilo + metanol*, *meristato de metilo + metanol*[5], *linoleato de metilo + metanol*[30], *laurato de metilo + etanol*, *meristato de metilo + etanol*[30], a três temperaturas diferentes.

Analogamente aos resultados obtidos a baixa pressão, obteve-se bons resultados com apenas um parâmetro binário. Para testar a capacidade preditiva da equação de estado foi utilizado o mesmo valor de ξ usado anteriormente nos sistemas a baixa pressão. Os resultados estão apresentados nas figuras 33 e 34 para sistemas com etanol e 35, 36 e 37 para os sistemas com metanol.

Os resultados da previsão foram bastantes bons para os sistemas com metanol, constituindo assim argumento para boa capacidade preditiva da soft-SAFT. Para os sistemas com etanol foi necessário usar um valor de ξ diferente de 1.10 para uma melhoria dos resultados obtidos com a equação de estado. No entanto, este valor foi sempre o mesmo para os diferentes sistemas com etanol.

Assim, os resultados obtidos evidenciam uma previsão quantitativa e qualitativamente boa, para os sistemas laurato de metilo, meristato de metilo, tanto com metanol como etanol.

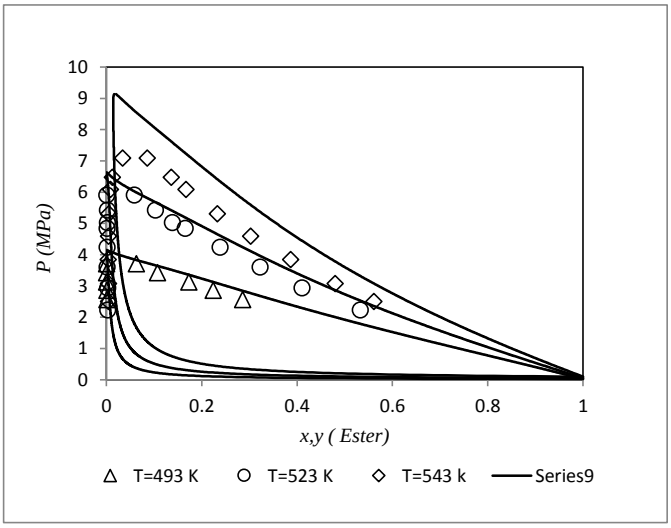

Figura 33 - diagrama p-x-y para o laurato de metilo + etanol com ξ=1,05.

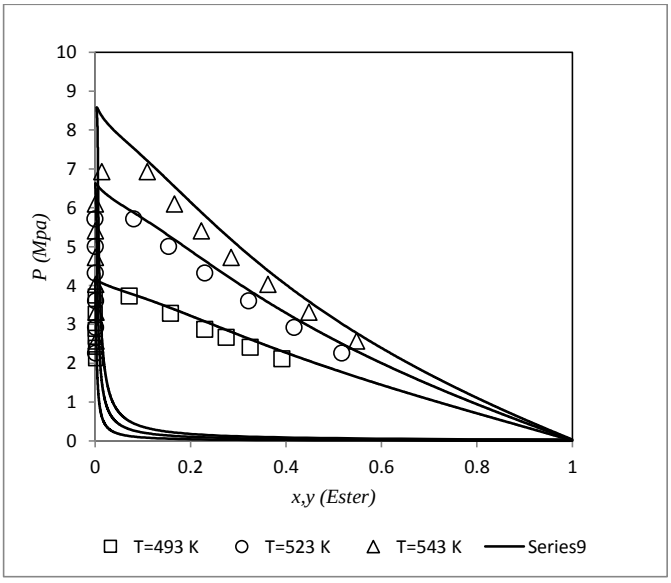

Figura 34 - diagrama p-x-y para o miristato de metilo + etanol com ξ=1,05.

Formatted: Caption, Centered, Indent: First line: 0 cm, Right: 0 cm, Line spacing: single, Widow/Orphan control, Adjust space between Latin and Asian text, Adjust space between Asian text and numbers

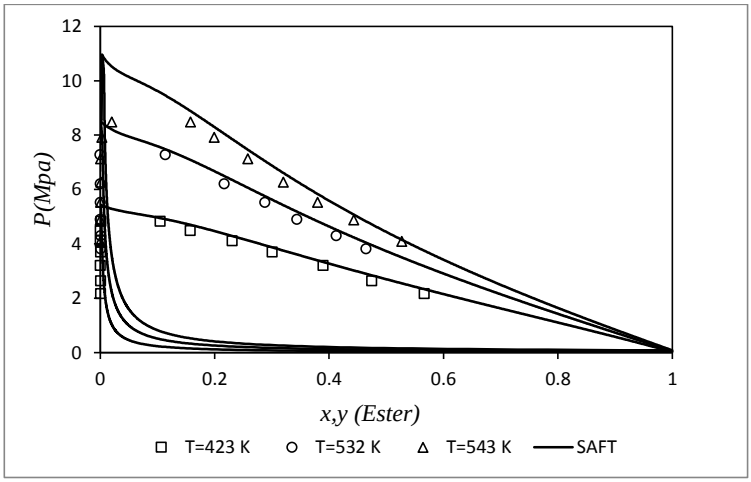

Figura 35 - Laurato de metilo + metanol .

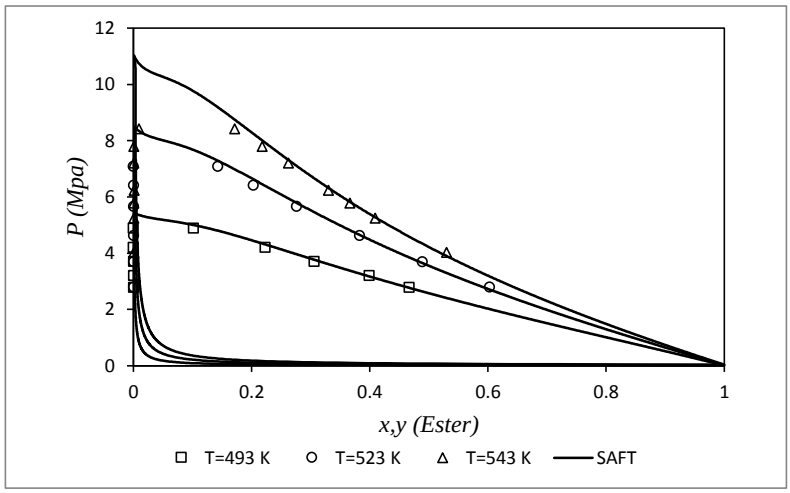

Figura 36 - meristato de metilo + metanol.

Os maiores desvios foram verificados no sistema com o éster insaturado, *linoleato de metilo + metanol* (Figura 377), com mais relevância à temperatura mais elevada.

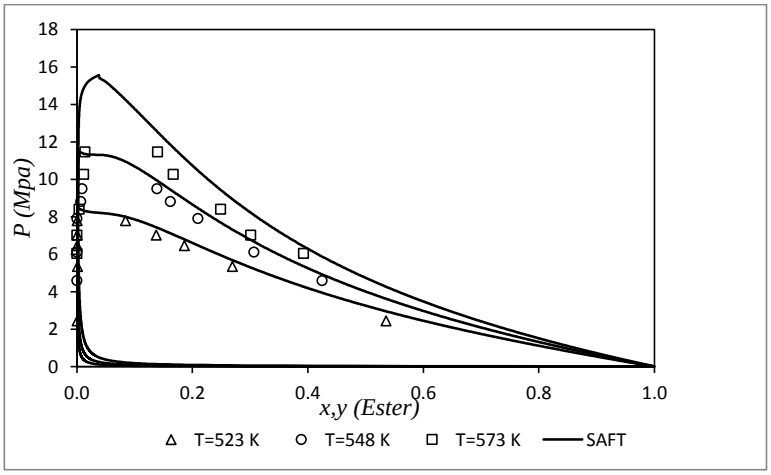

Figura 37 - linoleato de metilo + metanol.

Os dois sistemas *éster + etanol*, revelaram resultados similares, tendo-se verificado melhorias na descrição mesmo a temperaturas altas. Tendencialmente, a soft-SAFT descreveu melhor os sistemas com etanol a pressões baixas e pressões elevadas, respetivamente, comparando com os sistemas com metanol. Este comportamento era espectável, na medida em que, o metanol é uma molécula mais pequena que o etanol fazendo-se sentir com mais incidências as interações moleculares nos sistemas com o metanol.

Para melhorar a previsão dos sistemas *éster + etanol*, o valor do ξ foi ligeiramente alterado, sendo o seu valor final igual a 1,10, corrigindo com satisfação os desvios verificados a pressões mais elevadas como ilustram as figuras 37 e 38.

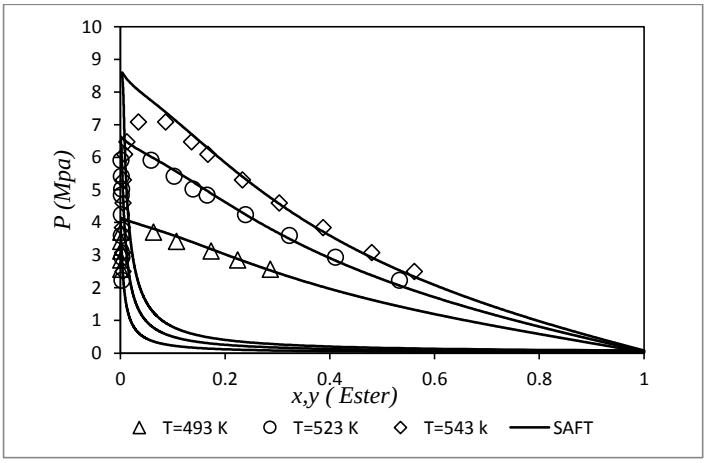

Figura 38 - Laurato de metilo + etanol.

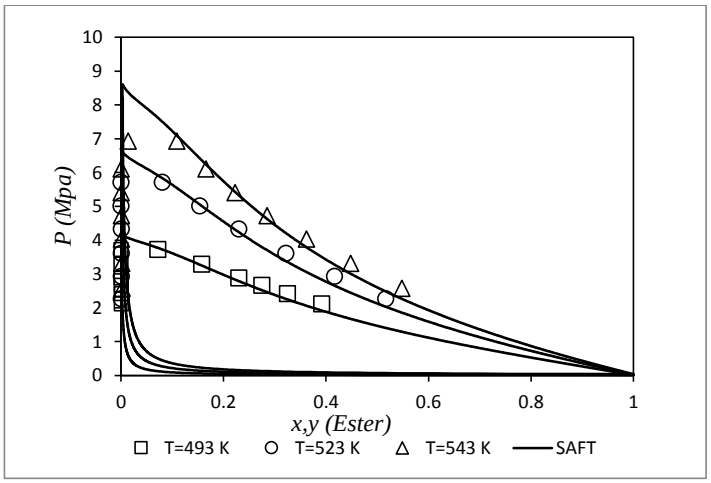

Figura 39 - meristato de metilo + etanol.

Equilíbrio líquido-liquido

Analogamente ao equilíbrio líquido-vapor, os parâmetros moleculares dos ésteres foram aplicados no estudo da solubilidade de sistemas *éster* + H_2O (**Error! Reference source not found.**)

A solubilidade da água em ésteres foi retirada da literatura[11] e utilizados no ajuste dos parâmetros binários. Para uma boa descrição deste equilíbrio foram necessários dois parâmetros binários diferentes de 1 cujos valores para cada sistema estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros binários dos sistemas estudados.

Sistema	η	ξ
éster + água		
Butanoato de etilo		
Hexanoato de Metilo	1,052	1,10
Heptanoato de metilo	1,050	1,09
Octanoate Metilo	1,100	1,05
Dodecanoato metilo	0,650	2,42
Tetradecanoato de metilo	0,631	1,55
hexadecanoato de metilo	0,631	1,25
Octadecanoato de metilo	0,510	1,16
Linoleato de metilo (C18:2)	0,962	1,03
Oleoato de metilo	0,780	1,05

Formatted: Justified, Indent: Left: 0.62 cm, First line: 0.63 cm, Right: 0.06 cm, Line spacing: 1.5 lines, No widow/orphan control, Don't adjust space between Latin and Asian text, Don't adjust space between Asian text and numbers

Para alguns sistemas, os dois parâmetros binários foram muito próximos da unidade. Entretanto como os desvios residem essencialmente na fase líquida, onde são mais significativas as interações moleculares era expectável que as correções necessárias a efetuar à energia e assimetria no tamanho das moléculas afastasse da unidade como ocorreu em alguns sistemas.

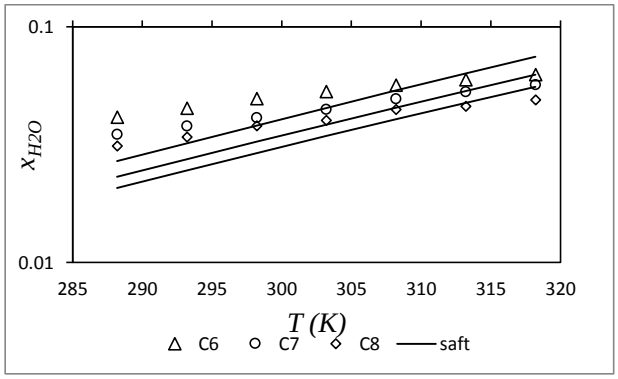

Figura 40- solubidade da água em hexanoato de metilo , heptanoato de metilo e octanoato de metilo.

Mesmo perante a evidência de desvios apreciáveis a temperaturas baixas e para ésteres de cadeia mais curta (Figura 40) , os resultados são bastante satisfatórios.

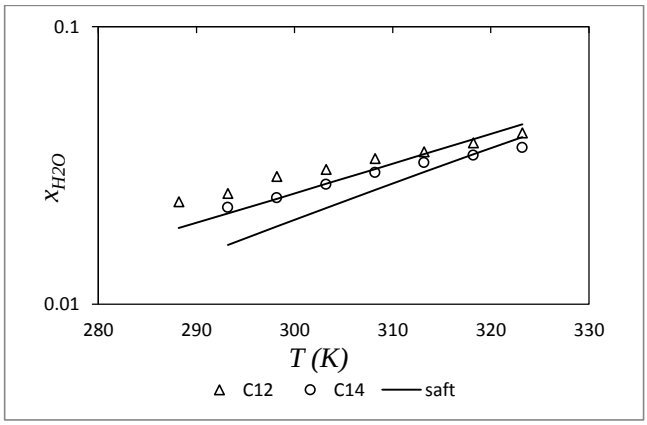

Figura 41 - solubilidade da água em dodecanoato de metilo e tetradecanoato de metilo.

Verificou-se melhorias na descrição com aumento da cadeia como no caso do hexadecanoato de metilo (Figura 42).

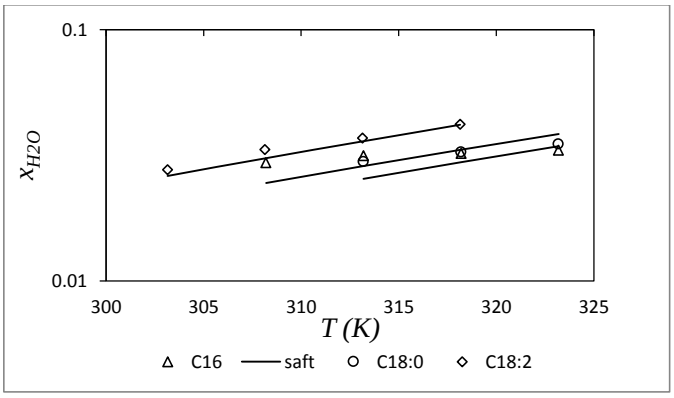

Figura 42 - solubilidade da água em hexadecanoato de metilo, octadecanoato de metilo e linoleato de metilo.

Notou-se uma tendência dos parâmetros binários com a massa molecular entre o dodecanoato e octoanoato de metilo, onde o ξ decresce em função desta e o η mantém-se praticamente constante.

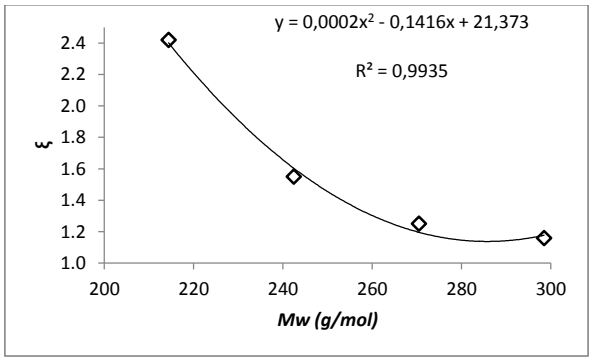

Figura 43 - ξ em função da massa molecular de C12 a C18:0.

No entanto, de um modo geral, não foi possível correlacionar os parâmetros binários com a massa molecular, em toda a gama de ésteres, em analogia com abordagens comummente apresentadas na literatura.

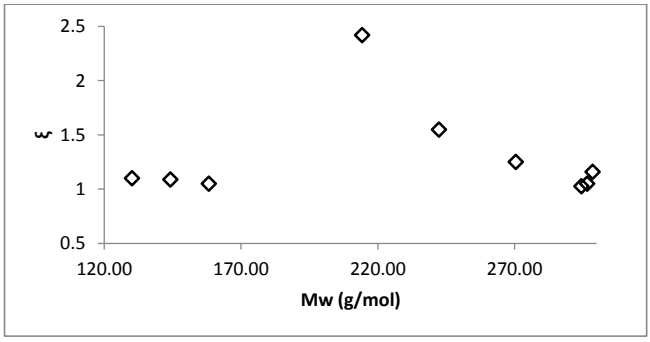

Figura 44 - ξ em função da massa molecular de C4 a C18.

Formatted: Centered

Formatted: Keep with next

Formatted: Centered

Conclusão

Face à conjuntura socioeconómica, política, ambiental e o declínio das reservas dos combustíveis fósseis, o biodiesel enquadra-se como uma alternativa energética cujo processo de produção tem vindo a ser estudado quanto à eficiência e viabilidade.

A otimização de todas e quaisquer unidades operatórias no processo de produção dependem de um conjunto de informações, nomeadamente, os equilíbrios que ocorrem em cada unidade e as propriedades termofísicas de cada componente do processo.

De acordo com os objetivos propostos para este trabalho, estudou-se um conjunto de sistemas binários relevantes no processo de produção de biodiesel, designadamente, os sistemas *éster + álcool* e *éster + água*, recorrendo-se a equação de estado *soft*-SAFT. Os álcoois selecionados para o estudo foram o metanol e o etanol, sendo os mais comuns na produção do biodiesel.

Recorreu-se ao ajuste de parâmetros moleculares para os ésteres não abrangidos pela literatura, somando assim a família dos ésteres às demais famílias já estudas e publicadas como n-alcanos, n-álcoois, etc..

Os desvios na pressão de vapor e na densidade, não superiores a 4.37% e 0.79%, respetivamente, permitiram uma boa descrição das referidas propriedades quando comparadas com os dados experimentais.

Os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor, evidenciam o carácter preditivo da *soft*-SAFT, bem como a capacidade de descrever sistemas com compostos polares e não ideais, prevendo a existência de azeótropos. Os sistemas estudados foram descritos com apenas um parâmetro ajustável e independente da temperatura. Este fator corretivo, o parâmetro de energia de *Lorentz-Berthelot*, ξ, permaneceu constante para todos os sistemas *éster + álcool*, a pressões baixas, sendo igual a 1.05.

A pressões elevadas o parâmetro foi reajustado para 1.10 para os sistemas com etanol, mantendo-se constante para os sistemas com metanol.

As solubilidades dos ésteres em água foram, igualmente, estudadas, obtendo-se boa descrição da fração de água na fase rica em éster comparativamente aos dados experimentais retirados da literatura.

Bibliografia

(1) Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's chemical engineer's Handbook*; McGrawn-Hill, 2007; p. 2640.

(2) 2012 Energy and Climate Outlook **2012**.

(3) Oliveira, M. B.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. In *Advances in Chemistry Research*; 2011; Vol. 4.

(4) Pachauri, N. Production of biodiesel **2010**.

(5) Shimoyama, Y.; Iwai, Y.; Jin, B. S.; Hirayama, T.; Arai, Y. *FLUID PHASE EQUILIBRIA* **2007**, *257*, 217–222.

(6) Moser, A. Biodiesel purification method ans system **2009**.

(7) Oliveira, M. B.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 1419–1427.

(8) Johnson, J. K.; Zollweg, J. A.; Gubbins, K. E. *Molecular Physics* **1993**, *78*, 591–618.

(9) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The properties of gases and liquids*; 5th ed.; McGrawn-Hill, 2001.

(10) Oliveira, M. B.; Miguel, S. I.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 3452–3458.

(11) Oliveira, M. B.; Varanda, F. R.; Marrucho, I. M.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 4278–4285.

(12) Oliveira, M. B.; Llovell, F.; Coutinho, J. A. P.; Vega, L. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 9089–9100.

(13) Llovell, F.; Vega, L. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11427–11437.

(14) Pedrosa, N.; Vega, L. F.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 4678–4685.

(15) West, J. Biodiesel production unit **2010**.

(16) Kovács, A. Transesterification of vegetable oils **2011**.

(17) Basheer, S.; HAJ, M.; KAIYAL, M. Robust multi-enzyme preparation for the synthesis of fatty acid alkyl esters **2010**.

(18) Blas, F. J.; Vega, L. F. *MOLECULAR PHYSICS* **1997**, *92*, 135–150.

(19) Tan, S. P.; Adidharma, H.; Radosz, M. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* **2008**, *47*, 8063–8082.

(20) Elliot J. Richard Lira, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*; Prentice Hall PTR, 1998.

(21) DIPPR Thermophysical properties database **1998**.

(22) Freitas, S. V. D.; Oliveira, M. B.; Lima, Á. S.; Coutinho, J. A. P. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 3048–3053.

(23) Pratas, M. J.; Freitas, S.; Oliveira, M. B.; Monteiro, S. C.; Lima, A. S.; Coutinho, J. A. P. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 2175–2180.

(24) NIST Chemical Webbook online **2013**.

(25) Tu, C. H.; Wu, Y. S.; Liu, T. L. *FLUID PHASE EQUILIBRIA* **1997**, *135*, 97–108.

(26) Resa, J. M.; Gonzalez, C.; De Landaluce, S. O.; Lanz, J. *JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA* **2002**, *47*, 435–440.

(27) Resa, J. M.; Gonzalez, C.; De Landaluce, S. O.; Lanz, J. *JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA* **2002**, *47*, 1123–1127.

(28) Soto, A.; Hernandez, P.; Ortega, J. *FLUID PHASE EQUILIBRIA* **1998**, *146*, 351–370.

(29) Ortega, J.; Susial, P.; De Alfonso, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1990**, *35*, 216–219.

(30) Shimoyama, Y.; Iwai, Y.; Abeta, T.; Arai, Y. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *264*, 228–234.

(31) Orchillés, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Martínez-Andreu, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 915–920.

Anexos

A – Estimativa da pressão de vapor para alguns ésteres.

Para além dos inúmeros métodos de estimativa da pressão de vapor abordados na literatura, a tabela faz referencia a coeficientes da equação de *Antoine* publicados por diferentes autores.

$$\ln\frac{P}{kPa} = A + BT^2 + \frac{C}{T} + DT^E \qquad \text{(A.1)}$$

$$\ln\frac{P}{kPa} = A - \frac{B}{\frac{T}{K} + C} \qquad \text{(A.2)}$$

O desvio médio na pressão de vapor é calculado de acordo com a equação A.3[31].

$$\delta P = \frac{1}{N}\sum\left|P_{exp} - P_{calc}\right| \qquad \text{(A.3)}$$

Tabela A.1: Paramêtros para a estimativa da pressão de vapor a partir das equações A.1 e A.2.

Ester	A	B	C	D	E	T_{gama}	$\delta P(kPa)$	Equação	Referência
Butirato de etilo	64.547	-6658.2	-6.0559	1.40×10^{-17}	6	-		eq. A.1	
acetato de metilo	14.6947	2898.84	-47.37			304-338	0.022	eq.A.2	Orchillés et al. (2007) [36]
Etanoato de metilo	6.49340	1329.46	-33.52					eq.A.2	Ortega e Susial(1990b) [37]
Butanoato de metilo	6.30360	1381.64	-53.60					eq.A.2	*Ortega et al.* [37]
Propanoato de metilo	6.58882	1469.36	-30.99					eq.A.2	Ortega e Susial(1990a) [37]
$C_{8:0}$	9.466	1765	-70.61					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{12:0}$	9.4297	1958.77	-96.99					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{16:0}$	9.5714	2229.94	-111.01					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{18:0}$	9.3746	2174.39	-131.23					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{18:1}$	9.9155	2583.52	-96.15					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{18:2}$	8.2175	1450.62	-188.03					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]
$C_{18:3}$	8.1397	1387.93	-196.16					eq.A.2	Yuan et al.(2005) [38]

B – Metodologia de modelação com a soft-SAFT

A presente abordagem contempla a utilização de recursos computacionais para a modelação e dos sistemas relevantes na produção do biodiesel, assim como retratado na capitulo do método de produção.

Dada a natureza da equação de estado e da complexidade dos algoritmos inerentes à sua aplicação na previsão de propriedades termodinâmicas, recorreu-se a software previamente desenvolvido para o devido efeito.

Trata-se de uma implementação de duas versões da SAFT, nomeadamente, soft-SAFT e PC-SAFT, cujo código foi desenvolvido em FORTRAM, podendo ser utilizado para vários propósitos tais como :

- Otimização de parâmetros moleculares;
- Cálculos de equilíbrio para misturas até 3 componentes;
- Cálculo de propriedades físicas;
- Cálculo de propriedades derivativas;

A versatilidade do software está aliada a uma grande variedade de dados de entrada e saída, exigindo uma harmonia perfeita entre os resultados e a definição dos dos dados de entrada como estimativas iniciais. Deste modo, a programação modular trouxe mais valias para a gestão da referida complexidade.

Tabela B. 1 Dados de entrada consoante o tipo de cálculo pretendido.

Nº de componetes	*Nº de fases*	*Variavel de iteração*	*Dados de entrada*
1	2	T	T, P, ρ1, ρ2
2	1	T	Tc, Pc
2	1	x	Tc, Pc, xc
2	2	T	T, P, x1, x2
2	2	x	T, P, x1, x2

Os dados de entrada variam consoante o número de componentes e as fases presentes. Na modelação de um composto puro, o número de componentes é igual a 1 e o número de fases igual a 2, de modo que, os dados necessários serão a densidade de líquido e de vapor, e a pressão em função da temperatura.

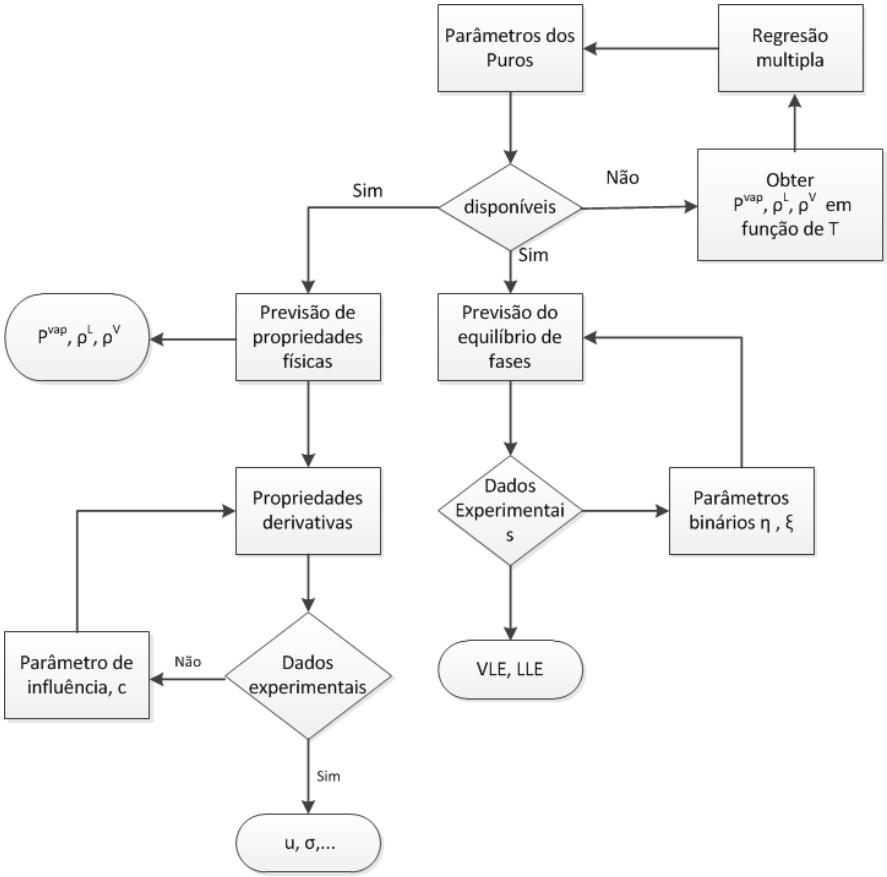

Figura B. 1 Metodologia generalizada de modelação com a soft-SAFT.

Os compostos não associativos, como é o caso dos ésteres, são modelados com apenas três parâmetros. Para os compostos associativos contabiliza-se ainda o volume de associação e a respetiva energia com um total de cinco parâmetros, como por exemplo, a água e os álcoois.

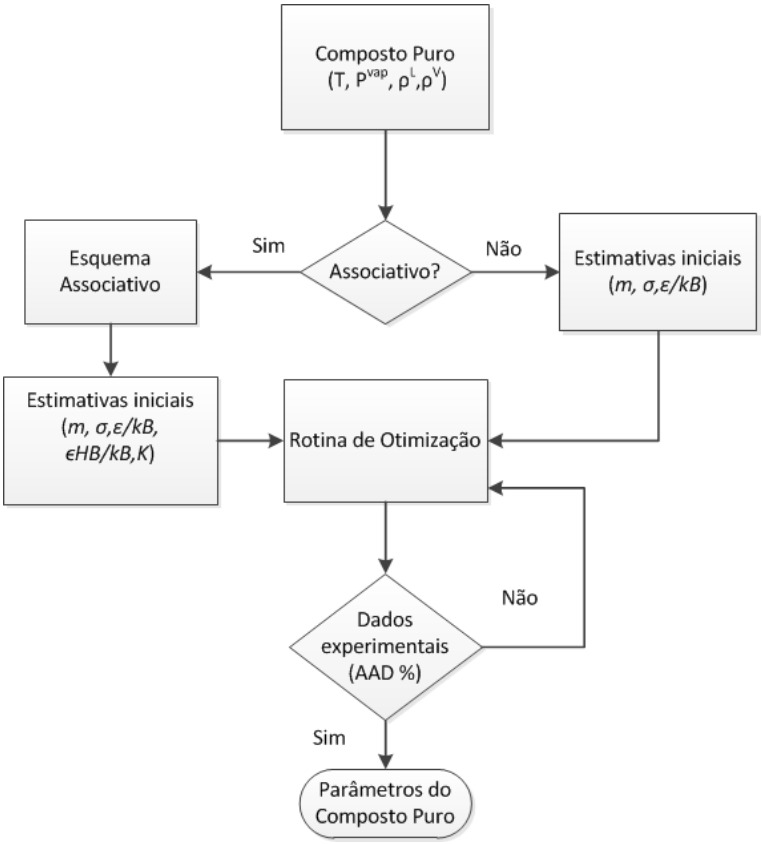

Figura B. 2 Modelação de compostos puros.