

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO  
BIODIESEL DE MAMONA + GLICERINA + ÁLCOOL

Bruno Bôscaro França

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Angela Maria Cohen Uller, Dr. Ing.

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof. Nei Pereira Jr., Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2008

FRANÇA, BRUNO BÔSCARO

Equilíbrio líquido-líquido de  
sistemas contendo biodiesel de mamona +  
glicerina + álcool [Rio de Janeiro] 2008

XIII, 74 p.29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
M.Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação – Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, COPPE

1. Equilíbrio líquido-líquido;
2. Técnicas de separação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação aos meus pais, Edson e Rita, e meu irmão Alexandre pelo grande incentivo ao longo desse trabalho. O apoio de vocês foi muito importante para seguir em frente e enfrentar todos os obstáculos encontrados.

À minha noiva Gracielli pela paciência e pelo carinho nos momentos mais difíceis. Seu amor e sua ajuda foram muito importantes.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas oportunidades colocadas em meu caminho.

Aos meus orientadores, Ângela e Fernando, por acreditarem no meu potencial e confiarem no meu trabalho. Obrigado pela ajuda e amizade durante todo o tempo.

Aos professores do PEQ que estiveram dispostos a ajudar com seus conhecimentos, contribuindo de forma significativa para a realização desse trabalho.

A toda galera do grupo GIPQ, grupo no qual tive grande satisfação de conhecer e trabalhar em conjunto.

Aos funcionários do laboratório COPPEComb pelos ensinamentos, pelo biodiesel concedido para os experimentos e ajuda nas análises de densidade.

Aos amigos do PEQ que sofreram comigo durante o período de disciplinas. Conseguimos seguir em frente.

Aos funcionários da secretaria do PEQ que sempre mostraram disposição para ajudar sempre que preciso.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO  
BIODIESEL DE MAMONA + GLICERINA + ÁLCOOL

Bruno Bôscaro França

Março / 2008

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

Um estudo sobre possíveis técnicas para a separação da mistura biodiesel de mamona + glicerina + metanol foi realizado levando-se em conta as propriedades dos componentes puros. Para isso, seguiram-se as metodologias propostas por Jaksland (1996) e Barnicki e Fair (1990), baseadas em regras heurísticas que exploram as diferenças nas propriedades dos componentes, possibilitando identificar diferentes técnicas para a separação dos componentes.

Dados de solubilidade para o sistema contendo biodiesel de mamona, glicerina e álcool foram levantados nas temperaturas de 25 °C (metanol), 25 e 60 °C (etanol). O tipo de álcool exerceu influência na solubilidade da fase rica em glicerina para os sistemas estudados e observou-se um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. O sistema contendo biodiesel produzido a partir do óleo de mamona mostrou-se mais solúvel quando comparado a dados da literatura para o biodiesel produzido com as oleaginosas pinhão manso e colza.

Uma nova metodologia foi desenvolvida para obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido baseada na análise da densidade da mistura. Linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol foram obtidas a 25 °C. Os resultados mostraram quantidades significativas de glicerina e metanol na fase rica em biodiesel, fator que pode contribuir para uma maior dificuldade no processo de refino do biodiesel de mamona.

Abstract of Dissertation presented to COPPE / UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF SYSTEMS CONTAINING  
CASTOR OIL BIODIESEL + GLYCEROL + ALCOHOL

Bruno Bôscaro França

March / 2008

Advisors: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

Possible techniques for the castor oil biodiesel + glycerol + methanol system were studied considering pure component properties. The methodologies proposed by Jaksland (1996) and Barnicki and Fair (1990) were carried out, based on heuristic rules that explore differences between component properties, allowing identify different techniques for the components separation.

Solubility data for the system containing castor oil biodiesel, glycerol and alcohol were experimentally measured at 25 °C (methanol), 25 and 60 °C (ethanol). The type of alcohol influenced the solubility of glycerol enriched phase between the systems and an increase in the solubility was observed when temperature increased. The systems with castor oil biodiesel showed a greater solubility compared to data obtained for *Jatropha curcas* and rapeseed methyl esters.

A new methodology was developed to determine liquid-liquid equilibrium data based on the behavior of mixture density. Castor oil biodiesel + glycerol + methanol tie lines were measured at 25 °C. The results showed significant amounts of glycerol and methanol in biodiesel enriched phase and this factor should contribute to increase difficulties in castor oil biodiesel purification.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xii
Capítulo 1: Introdução .....	1
1.1 – Dificuldades na obtenção do biodiesel de mamona.....	2
1.2 – Tecnologias para purificação de biodiesel.....	3
Capítulo 2: Revisão da literatura .....	5
2.1 – Importância dos combustíveis alternativos.....	5
2.2 – A expansão do biodiesel .....	6
2.2.1 – Produção de biodiesel e cenário mundial .....	6
2.2.2 – Incorporação na matriz energética brasileira.....	9
2.3 – Matérias-primas para produção do biodiesel.....	12
2.4 – Produção e características do biodiesel de mamona.....	13
2.5 – Processos de separação de misturas multicomponente.....	15
2.5.1 – Influência das propriedades na escolha das técnicas de separação .....	17
2.5.2 – Síntese de processos baseada em regras heurísticas.....	18
2.5.3 – Escolha da tecnologia para separação da mistura.....	20
2.6 – Dados de equilíbrio de fases.....	21
Capítulo 3: Identificação de técnicas de separação .....	23
3.1 – Definição do problema .....	23
3.2 – Propriedades dos componentes puros.....	24
3.2.1 – Cálculo das propriedades do biodiesel .....	25
3.2.2 – Banco de dados.....	26
3.3 – Seleção de técnicas viáveis.....	27

3.3.1 – Matriz de razões binárias.....	27
3.3.2 – Identificação das técnicas de separação.....	28
Capítulo 4: Metodologia experimental.....	35
4.1 – Materiais utilizados .....	35
4.2 – Desenvolvimento do método de análise .....	36
4.2.1 – Dados de solubilidade.....	38
4.2.2 – Curvas de calibração.....	39
4.2.3 – Linhas de amarração.....	42
Capítulo 5: Resultados e discussão.....	44
5.1 – Dados de solubilidade.....	44
5.1.1 – Sistema 1: biodiesel de mamona + glicerina + metanol.....	44
5.1.2 – Sistema 2: biodiesel de mamona + glicerina + etanol .....	48
5.2 – Curvas de densidade .....	50
5.2.1 – Fase rica em biodiesel .....	50
5.2.2 – Fase rica em glicerina.....	53
5.3 – Linhas de amarração para o sistema 1 .....	55
5.4 – Modelagem termodinâmica .....	59
Capítulo 6: Conclusões e propostas futuras.....	63
Referências Bibliográficas.....	65

## APÊNDICES

A	Índices de viabilidade .....	69
B	Hierarquia de síntese de sistemas .....	70
C	Erro experimental .....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mercado de petróleo e diesel no Brasil (fonte: Ministério de Minas e Energia).....	10
Figura 2. Estimativa do custo de produção do biodiesel por região.....	13
Figura 3: Fórmula estrutural da molécula do ácido ricinoleico.....	14
Figura 4: Figura 4: Hierarquia da síntese de separação. ( □ ) indica a seleção do material, tipo de mistura ou técnica de separação ( ◊ ) indica desenvolvimento da técnica (Adaptado de Barnicki e Fair, 1990).....	16
Figura 5: Ilustração da representação trapezoidal .....	19
Figura 6: Seletor de mistura zeotrópica (BARNICKI e FAIR, 1990).....	31
Figura 7: Etapa final da identificação de técnicas de separação para misturas líquidas (adaptado de BARNICKI e FAIR, 1990).....	32
Figura 8: Esquema do aparato experimental: (1) banho termostático, (2) entrada da água do banho, (3) saída da água do banho, (4) barra magnética, (5) adição de mistura e coleta de amostra, (6) termômetro e (7) agitador magnético.....	38
Figura 9: Sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol sendo agitado. Células acopladas ao mesmo banho termostático.....	39
Figura 10: Curva de solubilidade a 25 °C. (o) GOMIS-YAGÜES <i>et al.</i> (1998) (Δ) Dados experimentais .....	40
Figura 11: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de butanol.....	41
Figura 12: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de propanol .....	41
Figura 13: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de água .....	42
Figura 14: Ampliação do diagrama ternário do sistema butanol + propanol + água a 25 °C. (o) GOMIS-YAGÜES <i>et al.</i> (1998) e (▲) Dados experimentais.....	44
Figura 15: Dados de solubilidade. Biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C .....	47
Figura 16: Dados de solubilidade a 25 °C. Biodiesel de colza (■) Komers <i>et al.</i> (1995) binodal I (◆) Komers <i>et al.</i> (1995) binodal II. Biodiesel de mamona (●) Dados experimentais.....	48
Figura 17: Diagramas de fase de biodiesel + glicerina + metanol. Diagrama da	

esquerda com dados de ZHOU <i>et al.</i> (2006); (●) 298 K, (▲) 308 K, (▼) 318 K e (■) 328.15 K. Diagrama da direita com dados experimentais para biodiesel de mamona.....	48
Figura 18: Dados de solubilidade. Biodiesel de mamona + glicerina + álcool: (◆) metanol e (□) etanol.....	49
Figura 19: Dados de solubilidade. Biodiesel de mamona + glicerina + etanol: (□) 25 °C, (●) 60 °C.....	51
Figura 20: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de biodiesel.....	52
Figura 21: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de glicerina.....	53
Figura 22: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de metanol.....	53
Figura 23: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de biodiesel.....	54
Figura 24: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de glicerina.....	55
Figura 25: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de metanol.....	55
Figura 26: Mistura de biodiesel + glicerina + metanol sendo agitada.....	56
Figura 27: Foto do sistema 1 em equilíbrio líquido-líquido.....	57
Figura 28: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1 a 25 °C.....	58
Figura 29: Dados de equilíbrio líq-líq. (■) sistema 1 a 25 °C, (■) NEGI <i>et al.</i> (2006) a 60 °C.....	59
Figura 30: Ampliação do diagrama ternário do sistema butanol + propanol + água a 25 °C. (o) Gomis-Yagües <i>et al.</i> (1998), (▲) Dados experimentais e (x) UNIQUAC.....	61
Figura 31: Diagrama ternário do sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C. (●) Dados experimentais e (■) UNIQUAC.....	63
Figura 32: Seletor de separação de fases.....	71
Figura 33: Fluxograma para identificação do tipo de sistema.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Emissões de biodiesel comparadas ao diesel de petróleo.....	7
Tabela 2: Tributos aplicados ao biodiesel e ao diesel de petróleo (fonte: PNPB) .....	11
Tabela 3: Composição do óleo de mamona representada pelos principais ácidos graxos .....	14
Tabela 4: Relação entre técnicas de separação e propriedades do componente Puro (JAKSLAND, 1996) .....	18
Tabela 5: Classificação e método de predição das propriedades.....	24
Tabela 6: Valores das propriedades para os componentes puros .....	27
Tabela 7: Matriz de razões binárias.....	27
Tabela 8: Técnicas viáveis para separação da mistura adotando a metodologia proposta por JAKSLAND <i>et al.</i> (1995).....	29
Tabela 9: Técnicas viáveis para separação da mistura adotando a metodologia proposta por BARNICKI e FAIR (1990) .....	31
Tabela 10: Seleção final para as técnicas de separação viáveis .....	34
Tabela 11: Ensaios para caracterização do biodiesel de mamona.....	37
Tabela 12: Dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração a 25 °C .....	41
Tabela 13: Resultado da estimação dos parâmetros das curvas de calibração para o sistema preliminar.....	43
Tabela 14: Dados de solubilidade do sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C .....	46
Tabela 15: Dados de solubilidade do sistema biodiesel de mamona + glicerina + etanol a 25 e 60°C.....	50
Tabela 16: Dados de densidade e composição das curvas de calibração a 25 °C .....	52
Tabela 17: Parâmetros das curvas de calibração .....	55
Tabela 18: Composição global do sistema 1 a 25 °C .....	56
Tabela 19: Dados de linha de amarração para o sistema 1 a 25 °C.....	57
Tabela 20: Comparação entre a fração mássica da glicerina e do metanol na fase rica em biodiesel para os sistemas contendo biodiesel de mamona e metil oleato .....	59
Tabela 21: Desvio entre valores medidos e calculados para o sistema preliminar.....	60

Tabela 22: Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema butanol (1) + propanol (2) + água (3) em equilíbrio líquido-líquido a 25 °C .....	61
Tabela 23: Parâmetros $a_{ij}$ [K <sup>-1</sup> ] do modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel de mamona (1) + glicerina (2) + metanol (3) em equilíbrio líquido-líquido a 25 °C.....	62
Tabela 24: Desvio entre valores medidos e calculados para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C.....	62
Tabela 25: Valores recomendados para índice de viabilidade das técnicas de separação.....	70
Tabela 26: Erro experimental associado a medidas de densidade a 25 °C para o sistema 1 .....	73
Tabela 27: Erro experimental associado a medidas de solubilidade a 25 e 60 °C para o sistema 2 .....	74

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

A preocupação com o meio ambiente, principalmente no que diz respeito à emissão de gases na atmosfera, vem aumentando nos últimos anos. Com a iniciativa abordada no Protocolo de Kyoto em 1997, criou-se um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa, considerado, de acordo com a maioria das investigações científicas, como causa do aquecimento global.

A queima de combustíveis fósseis nos automóveis constitui uma das principais causas da emissão de CO<sub>2</sub>, considerado o principal componente causador do efeito estufa. Esse fato levou pesquisadores e industriais a buscarem fontes alternativas para os combustíveis automotivos, que pudessem amenizar o problema. Combustíveis produzidos a partir da biomassa atendem ao propósito, pois o CO<sub>2</sub> emitido pela combustão é consumido durante o crescimento da biomassa.

O Brasil utiliza combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável desde 1970, como é o caso do álcool. Atualmente toda a gasolina comercializada no território nacional contém 25% de álcool. Mas é um outro biocombustível que vem chamando atenção nos últimos anos, o biodiesel.

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, porém nem todas as fontes de ácidos graxos viabilizam o processo em escala industrial. Os resíduos graxos também aparecem como matéria-prima para a produção do biocombustível. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refinação, a matéria graxa dos esgotos, óleos ou gorduras vegetais ou animais, etc.

Além de vantagens como a contribuição para minimizar a emissão de gases na atmosfera e diminuição da dependência de diesel mineral no país, o biodiesel pode ser considerado como combustível social, podendo ajudar no desenvolvimento do pequeno agricultor rural nas áreas mais pobres do nordeste brasileiro.

As discussões no Brasil a respeito do biodiesel têm procurado priorizar oleaginosas que propiciem maior emprego de mão-de-obra e insira regiões que estejam à margem do processo de desenvolvimento econômico.

Podendo ser produzida pelo sistema de agricultura familiar, a cultura da mamona despertou grande interesse por parte do Programa Nacional para Uso e Obtenção de Biodiesel no que diz respeito ao desenvolvimento da região do semi-árido nordestino (PIRES *et al.*, 2004). Porém, devido à alta viscosidade e dificuldades na produção, muitos estudos ainda precisam ser realizados para que esta opção torne-se viável do ponto de vista industrial.

### **1.1 – Dificuldades na obtenção do biodiesel de mamona**

Ao realizar-se uma reação de transesterificação com óleo vegetal e álcool ocorre a formação de ésteres monoalquílicos, chamados biodiesel, e glicerina. Normalmente o álcool é colocado em excesso para garantir uma maior conversão em ésteres.

O óleo da mamona tem alto índice de acidez e teor de água, fatores que contribuem para dificultar a reação de transesterificação. Após a reação, os ésteres resultantes devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador. Em geral, separa-se a glicerina via decantação ou centrifugação. Seguidamente eliminam-se os sabões, restos de catalisador e de álcool por um processo de lavagem com água. O processo de destilação também pode ser usado para promover a separação do álcool e, conseqüentemente, facilitar a purificação dos componentes.

Quando o biodiesel é produzido a partir do óleo de mamona, dependendo da quantidade de álcool utilizada, ao final da reação não se observa a formação de duas fases líquidas. Essa dificuldade na separação dos componentes foi relatada por alguns autores (MENEGHETTI *et al.*, 2004; LIMA NETO *et al.*, 2006; MENEGHETTI *et al.*, 2006) e pode ser explicada pela presença do éster ricinoleico na composição deste biodiesel.

O óleo de mamona é constituído por aproximadamente 90 % p/p de triglicerídeos derivados do ácido ricinoleico. Este ácido contém em sua cadeia um grupamento hidroxila, responsável por proporcionar interações fortes, do tipo ponte de hidrogênio, entre o biodiesel, a glicerina e o álcool (metanol ou etanol). Logo, a separação da mistura em componentes puros fica prejudicada. Isso explica porque, em

alguns casos, não ocorre a formação de duas fases líquidas após a reação de transesterificação.

Devido às fortes interações entre os componentes, o sistema ternário biodiesel de mamona + glicerina + álcool tem uma solubilidade maior quando comparado a sistemas contendo biodiesel proveniente de outras oleaginosas. Dados experimentais de solubilidade de sistemas ternários contendo biodiesel (pinhão-manso, colza e éster oleato de metila) com glicerina e metanol foram apresentados por alguns autores (ZHOU *et al.*, 2006; NEGI *et al.*, 2006; TIZVAR *et al.*, 2008) através da curva de solubilidade, chamada de binodal, ou do equilíbrio líquido-líquido.

## **1.2 – Tecnologias para purificação de biodiesel**

A literatura a respeito da etapa de purificação de biodiesel é limitada. Embora a decantação, seguida de lavagem dos ésteres com água, seja uma técnica de separação simples e muito utilizada na obtenção de biodiesel, a identificação de outras técnicas pode trazer novas perspectivas ao processo.

Alguns autores apresentam metodologias para identificar técnicas de separação através de regras heurísticas que levam em conta a natureza do sistema estudado (BARNICKI e FAIR, 1990) e as propriedades físicas dos componentes puros e da mistura (JAKSLAND *et al.*, 1996). A síntese de processos pode ser otimizada, posteriormente, utilizando-se modelos matemáticos rigorosos.

A síntese de processos de separação engloba três categorias básicas: (1) espaço de busca; (2) seleção das técnicas; (3) desenvolvimento. O espaço de busca chama a atenção para a necessidade de explorar de forma sistemática e eficiente as sequências de separação. Em paralelo está a seleção das técnicas a serem empregadas na separação da mistura em questão. O desenvolvimento torna-se necessário devido a importância atribuída à modelagem do processo e à sua avaliação econômica.

Em vista do apresentado os objetivos do presente trabalho são:

- 1) Realizar um estudo que indique possíveis técnicas de separação para purificação do biodiesel de mamona. No âmbito de viabilizar novas técnicas de separação para a purificação deste biodiesel, abordagens que levam em conta regras heurísticas serão adotadas indicando novos caminhos a serem seguidos.

- 2) Levantar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol, a fim de contribuir para o desenvolvimento de novos processos de separação ou para a otimização de métodos existentes, uma vez que a qualidade do biodiesel comercializado no Brasil deve satisfazer às especificações da Agência Nacional do Petróleo.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 – Importância dos combustíveis alternativos

O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível líquido em motores de combustão interna data de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em sua invenção (SHAY, 1993). Porém, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade, o petróleo tornou-se a fonte de energia dominante e o diesel de petróleo o combustível primário para motores de combustão interna (POUSA *et al.*, 2007).

Situações emergenciais como a 1ª e 2ª Guerras Mundiais e a crise de energia de 1970 (RANESES *et al.*, 1999), somadas à preocupação com o declínio dos recursos mundiais não-renováveis, e à consciência ambiental, promoveram um novo entusiasmo na busca por fontes de combustíveis renováveis (HILL, 2000; RANESES *et al.*, 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

Para superar o desafio de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável causando o menor impacto possível ao meio ambiente, tornou-se necessário buscar alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. O limite ao uso do petróleo não vai se dar pelo esgotamento da fonte, mas pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos da sua combustão. Considerando os impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis – sendo o mais complexo deles o aquecimento global produzido pela intensificação do efeito estufa, provocado pelas emissões de CO<sub>2</sub> –, cabe ressaltar a necessidade da formulação de uma política energética para o setor de transporte que promova sua maior eficiência e reduza a dependência do petróleo e das emissões de poluentes atmosféricos. É, portanto, de extrema relevância diversificar a matriz energética para o mundo (Scientific American, outubro 2006).

O petróleo tem um papel muito importante no desenvolvimento industrial e nos setores de transporte e agrícola. Porém, a demanda mundial por energia cresce rapidamente devido ao uso excessivo de combustíveis. Por causa do limite dos reservatórios de petróleo e principalmente pelo sério problema associado ao aumento da emissão de poluentes, os pesquisadores estão buscando combustíveis alternativos (SHAHID e JAMAL, 2007).

Na Europa, o interesse pela implementação de biocombustíveis vem crescendo continuamente. Neste contexto, a União Europeia (EU) encoraja fortemente o uso de biocombustíveis através de diretrizes seguidas por medidas e incentivos políticos, fiscais e técnicos (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

Esforços contínuos em busca de soluções para os problemas da segurança no suprimento de energia e dos impactos ambientais causados pelo setor de transportes levaram, através de atividades de pesquisa intensiva, ao desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos. Biocombustíveis líquidos, produzidos a partir da biomassa, podem ser utilizados como combustíveis numa ampla variedade de veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

## **2.2 – A expansão do biodiesel**

### **2.2.1 – Produção de biodiesel e cenário mundial**

Dentre possíveis candidatos a combustível obtido através da biomassa e potencialmente viável para uso em motores de ignição por compressão, o biodiesel mostrou-se a alternativa mais atrativa. Para utilizar óleo vegetal em um motor de ciclo a diesel comum, é necessário submetê-lo a uma reação química com o propósito de diminuir a viscosidade do óleo a valores próximos ao do diesel mineral.

Biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matéria-prima renovável, como óleos vegetais ou gordura animal. “Bio” representa sua fonte renovável e biológica em contraste com o diesel mineral; “diesel” refere ao uso em motores a diesel. O biodiesel

pode ser usado como combustível alternativo em misturas com o diesel à base de petróleo.

Muitos méritos podem ser atribuídos ao uso do biodiesel como combustível alternativo. Um balanço entre agricultura, desenvolvimento econômico e meio ambiente pode ser estabelecido com o uso do biocombustível (MEHER *et al.*, 2006). O biodiesel possui alto número de cetano (aproximadamente 60 contra apenas 40 para o diesel mineral) e um alto ponto de flash ( $> 130$  °C) (KISS *et al.*, 2006). Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel tem uma emissão de gases de combustão favorável, como a baixa emissão de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos e o dióxido de carbono emitido pode ser reciclado pela fotossíntese realizada durante o crescimento da matéria-prima (ZHANG *et al.*, 2003; SHAHID e JAMAL, 2007). A Tabela 1 (KISS *et al.*, 2006) mostra as emissões médias do biodiesel comparadas ao diesel de petróleo.

Tabela 1: Emissões de biodiesel comparadas ao diesel de petróleo.

Tipo de emissão	B20	B100
Total de hidrocarbonetos	- 20 %	- 67 %
Monóxido de Carbono (CO)	- 12 %	- 48 %
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) - ciclo de vida da produção	- 16 %	- 79 %
Material particulado	- 12 %	- 47 %
Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> )	+ 2 %	+ 10 %
Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> )	- 20 %	- 100 %
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	- 13 %	- 80 %
HPA Nitrados (nHPA)	- 50 %	- 90 %

B20 – Mistura contendo 80 % de diesel mineral com 20 % de biodiesel

B100 – Biodiesel puro

O biodiesel pode ser produzido pela esterificação de ácidos graxos com álcool de cadeia curta, mas a reação de transesterificação é o método mais usado para produção de biodiesel e ocorre na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (ZHANG *et al.*, 2003). Por serem menos corrosivos aos equipamentos, os catalisadores básicos são preferenciais nos processos industriais. A concentração de catalisador na faixa de 0,5 – 1,0 % (p/p) gera um rendimento de 94 – 99 % na conversão do óleo vegetal em ésteres e o aumento na concentração do catalisador além de 1,0 % (p/p) não afeta a conversão, mas adiciona custo extra, pois o catalisador precisa ser removido da

mistura reacional após o término da reação (BARNWAL e SHARMA, 2005). Impurezas no óleo vegetal afetam a conversão consideravelmente. Segundo FREEDMAN *et al.* (1984), a conversão pode chegar a 65 – 84 % com a utilização do óleo vegetal cru, em comparação com 94 – 97 % de rendimento quando da utilização de óleo refinado, nas mesmas condições de reação.

O refino dos produtos da reação de transesterificação é difícil e promove custo extra. Motores a diesel modernos têm um sistema de controle de injeção de combustível muito sensível. A alta viscosidade ocasiona uma atomização pobre do combustível, além disso, pode ocorrer uma combustão incompleta, formação de coque nos injetores e acúmulo de combustível no óleo lubrificante. O grau de pureza do biodiesel tem um efeito significativo nas suas propriedades combustíveis. Especialmente, a presença de triglicerídeos pode causar sérios problemas em sua aplicação. O combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996).

SHAHID e JAMAL (2007) fizeram uma revisão sobre o uso do biodiesel em motores a diesel baseada nos resultados de pesquisadores e produtores, publicados entre 1990 e 2005. Os resultados mostraram que, quando testado por um longo período, misturas com mais de 20% do biocombustível (>B20) causaram problemas de manutenção e, em alguns casos, danos aos motores. Porém, as propriedades lubrificantes do biodiesel são melhores do que as do diesel e resultam no aumento da vida útil do motor.

Segundo GELLER e GOODRUM (2004), regulamentações na quantidade de enxofre do diesel de petróleo comercial resultam num decréscimo do poder de lubrificação deste combustível. Esta redução pode causar danos ao motor e ao sistema de injeção do combustível. O diesel obtido a partir de óleo vegetal, se usado como aditivo, pode ser uma solução para o problema.

De acordo com RYAN *et al.* (2006) os combustíveis automotivos causaram duas mudanças importantes para a União Européia. A primeira, diz respeito à abordagem da Convenção de Mudanças Climáticas feita no Protocolo de Kyoto, quando a União Européia concordou em reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, ao mesmo tempo em que o consumo de combustíveis aumentou e, conseqüentemente, a emissão desses gases. Em segundo lugar, a dependência na importação de óleo diesel pela política “volátil” do Oriente Médio gerou preocupações a respeito das flutuações nos preços e possibilidade de interrupções no fornecimento.

Segundo um artigo publicado pela revista Globo Rural (novembro de 2006), a Alemanha é a maior produtora e consumidora de biodiesel do planeta, com demanda de dois bilhões de litros por ano (4% de seu consumo de diesel). A ascensão do combustível nesse e em outros países da União Européia, como França e Itália, fez com que o bloco passasse de exportador a importador de grãos como colza e soja. Os países da região decidiram que, até 2010, irão adicionar 5,75% de biodiesel ao diesel comum. Porém, para muitos países da União Européia a demanda dos biocombustíveis será alcançada somente se houver importação do material. Atualmente, a República Tcheca que produz biodiesel e a Polônia que produz etanol têm alguma experiência na produção de grandes volumes de biocombustíveis (KONDILI e KALDELLIS, 2007).

Os países da Ásia não são auto suficientes em óleos comestíveis, e precisam explorar os óleos não-comestíveis como matéria-prima para produção de biodiesel. A Índia tem potencial para ser uma das maiores potências em biodiesel do mundo, desde que sua produção se baseie em óleos não-comestíveis como *Jatropha Curcas*, *Pongamia Pinata* e *Madhuca Indica* (SARIN *et al.*, 2007).

Em dezembro de 2005 a Câmara de Deputados do México aprovou uma iniciativa de vasta aplicação sobre o uso de energia renovável intitulada Lei para Promoção e Uso de Fontes Renováveis de Energia. Em abril de 2007 foi dado um importante passo para o setor de biocombustíveis com a criação da Lei para Promoção e Desenvolvimento de Biocombustíveis (ISLAS *et al.*, 2007).

### 2.2.2 – Incorporação na matriz energética brasileira

A Figura 1 mostra a demanda, produção e importação de petróleo e diesel desde 1990 até 2006. Observa-se que, mesmo tendo um aumento no consumo, houve um declínio na importação do petróleo causado pelo crescimento da produção interna. Por outro lado, o consumo de diesel aumentou consideravelmente e a produção brasileira tem sido complementada pela importação direta deste produto. De fato, enquanto o aumento na produção de petróleo no Brasil tem sido significativo, a dependência de diesel externo estabilizou na última década.

Em 2003 um grupo de trabalho interministerial criado pelo Governo Federal considerou que o biodiesel deveria ser introduzido na matriz energética brasileira imediatamente e fez as seguintes recomendações: (I) o uso não deveria ser mandatório;

(II) não deveria haver uma rota tecnológica nem matéria-prima preferencial para a produção do biodiesel e; (III) o desenvolvimento sócio-econômico das regiões mais pobres deveria ser incluído (POUSA *et al.*, 2007).

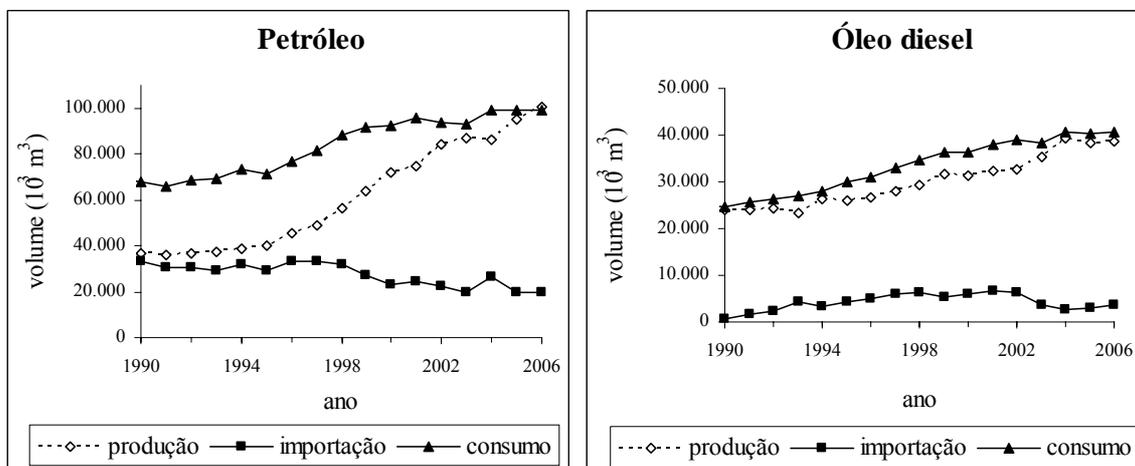


Figura 1: Mercado de petróleo e diesel no Brasil (fonte: Ministério de Minas e Energia).

Um ano depois foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de garantir a produção de biodiesel economicamente viável, a inclusão social e o desenvolvimento regional (POUSA *et al.*, 2007). O programa prevê que o biocombustível seja adicionado ao diesel mineral em quantidades a serem gradativamente modificadas: B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel) de forma autorizada até 2008; B2 de forma obrigatória a partir de 2008; e B5 (5% de biodiesel) de forma obrigatória a partir de 2013.

Como 80% do consumo de diesel são provenientes dos transportes públicos e de cargas, aumentar ou manter a dependência externa deste combustível pode ser dramático para a economia brasileira no caso de ocorrer escassez de diesel no mercado mundial. Sob este ponto de vista, a substituição parcial de diesel por biodiesel contribui não apenas para o desenvolvimento social e da agricultura, mas torna-se importante para diminuir a dependência externa do Brasil por combustíveis fósseis (POUSA *et al.*, 2007).

A área plantada necessária para atender ao percentual de mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é estimada em 1,5 milhões de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares plantados e disponíveis para agricultura no Brasil. Este número não inclui as regiões ocupadas por pastagens e florestas. As regras permitem a produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas, possibilitando a

participação do agronegócio e da agricultura familiar. O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel têm grande potencial de geração de empregos, promovendo a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. No Semi-Árido brasileiro e na região Norte, a inclusão social é ainda mais premente (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, PNPB).

O Selo Combustível Social é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio de geração de emprego e renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do PRONAF.

Por meio do selo de combustível social, o produtor de biodiesel terá acesso a alíquotas de PIS/Pasep e Cofins com coeficientes de redução diferenciados, acesso às melhores condições de financiamentos junto ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES e suas Instituições Financeiras Credenciadas que possuam condições especiais de financiamento para projetos com Selo Combustível social. O produtor de biodiesel também poderá usar o selo para fins de promoção comercial de sua empresa.

As regras tributárias para o uso do biodiesel referentes às contribuições Federais determinam que estes tributos sejam cobrados apenas uma vez e o valor incidente seja igual ao coletado na produção do diesel de petróleo. Com o intuito de promover o desenvolvimento sócio econômico regional, três níveis distintos de redução deste tributo foram estabelecidos, de acordo com o tipo de óleo adquirido pela indústria (POUSA *et al.*, 2007). A Tabela 2 fornece os valores dos tributos aplicados ao biodiesel e diesel de petróleo. Cabe destacar que o modelo tributário institui alíquotas diferenciadas de PIS/Pasep e Cofins, segundo a região em que se cultiva a matéria-prima da qual se origina o biodiesel e a utilização de produtos da agricultura familiar.

Tabela 2. Tributos aplicados ao biodiesel e ao diesel de petróleo (fonte: PNPB)

Biodiesel					
	Agricultura familiar no Norte, Nordeste e Semi-Árido, com mamona ou palma	Agricultura familiar em geral	Agricultura intensiva no Norte, Nordeste e Semi-Árido, com mamona ou palma	Regra geral	Diesel de Petróleo
Tributo	Preço (R\$/L)				
Cide	-	-	-	-	0,070
PIS/Cofins	0,00	0,07	0,148	0,218	0,148
Somatório dos tributos federais	0,00	0,07	0,148	0,218	0,218

### 2.3 – Matérias-primas para produção do biodiesel

Devido à sua ampla biodiversidade, ao clima diversificado e às condições do solo, o Brasil tem diferentes fontes de óleos vegetais, incluindo soja, mamona, algodão, palma, girassol entre outros. Indubitavelmente, como o Brasil é hoje o segundo maior produtor de soja no mundo, e tem uma indústria de processamento de soja bem desenvolvida, essa matéria-prima ocupa uma posição proeminente no desenvolvimento de combustíveis feitos a partir de óleos vegetais. Entretanto, nos estados do semi-árido nordestino, o óleo de mamona e de palma parecem ser boas alternativas. De fato, a cultura da mamona se adapta muito bem às terras do semi-árido, promovendo uma agricultura sustentável numa das regiões mais pobres do Brasil (POUSA *et al.*, 2007).

A mamona é uma planta que não requer muitos cuidados, cresce bem em condições tropicais e promove um alto rendimento em óleo, mas exige ampla mão-de-obra. Sua colheita é viável e pode ajudar a melhorar a vida do pequeno produtor rural do nordeste brasileiro, assim como suprir a demanda de energia para múltiplos propósitos sem agredir o meio ambiente (SCHOLZ e SILVA, 2007).

Uma das grandes restrições à produção do biodiesel pode ser a garantia de abastecimento de matéria-prima nas diversas regiões brasileiras. BARROS *et al.* (2006) fizeram um levantamento sobre o custo de produção de biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas agrícolas em cada região brasileira, em plantas industriais de diferentes escalas. Para cada região foi considerado o uso de matérias-primas compatíveis com suas respectivas vocações agrícolas. A Figura 2 apresenta os custos de

produção em unidades industriais de 40 mil toneladas encontrados por BARROS *et al.* (2006). Os valores apresentados foram obtidos em cálculos que consideraram a inserção de matéria-prima sem considerar o arrendamento da terra no custo da produção agrícola.

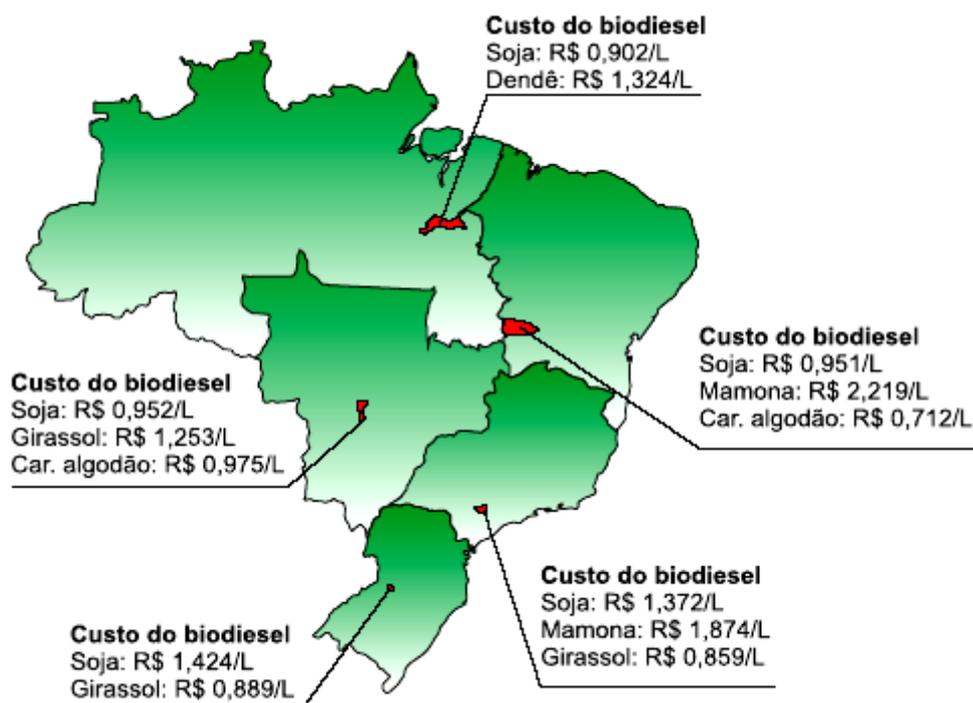


Figura 2: Estimativa do custo de produção do biodiesel por região.

## 2.4 – Produção e características do biodiesel de mamona

A cultura da mamona é um recurso natural de baixo custo que traz benefícios ao meio ambiente. Seu óleo possui alta viscosidade, tem uma coloração amarelo pálido, odor característico e tempo de prateleira maior que outros óleos vegetais. Existem diferentes variedades de sementes de mamona com um teor de óleo médio de 46-55% em peso. A Índia é a maior exportadora do óleo de mamona no mundo, seguido da China e Brasil (OGUNNIYI, 2006).

O óleo de mamona é mais do que uma matéria-prima com grande demanda pelas indústrias química e farmacêutica. Em muitos países do Hemisfério Sul seu uso na produção de biocombustível para ser adicionado ao diesel de petróleo tem sido muito discutido, em conjunto com aspectos sociais e ecológicos. Isto, porém, chama a atenção

para a perda no valor do óleo, comparado ao que tem sido pago no mercado mundial (SCHOLZ e SILVA, 2007).

A Tabela 3 apresenta a composição do óleo representada pelos respectivos ácidos graxos. Segundo MENEGHETTI *et al.* (2006), por causa da presença de uma hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoleico, o óleo da mamona possui propriedades físicas e químicas únicas que podem ser exploradas em várias aplicações industriais incluindo a produção de revestimentos, plásticos e cosméticos.

Tabela 3: Composição do óleo de mamona representada pelos principais ácidos graxos.

Ácidos graxos	Composição (% peso)	
	Conceição et al. (2005)	Goodrum e Geller (2005)
Ricinoleico (C18:1,OH)	90,2	89,54
Linoleico (C18:2)	4,40	4,10
Oleico (C18:1)	2,80	2,63
Estearico (C18:0)	0,90	1,01
Palmítico (C16:0)	0,70	0,86
Linolênico (C18:3)	0,20	0,36

GELLER e GOODRUM (2004) realizaram um estudo sobre o uso do biodiesel como aditivo ao óleo mineral, para melhorar a capacidade de lubrificação no motor. Os resultados mostraram que a composição dos ésteres pode ter um impacto na sua eficiência como lubrificante. Possivelmente fatores como grau de saturação, tamanho da cadeia e presença de hidroxilas podem influenciar o desempenho destes aditivos. Por exemplo, o óleo de plantas como mamona e *Lesquerella*, que contém uma alta concentração de ácidos graxos hidroxilados, produz uma mistura de ésteres com poder de lubrificação mais efetivo do que óleos que não contém ácidos graxos hidroxilados. A Figura 3 mostra a representação da molécula do ácido ricinoleico, cujo triglicéride do qual é derivado está presente em grande quantidade no óleo de mamona.

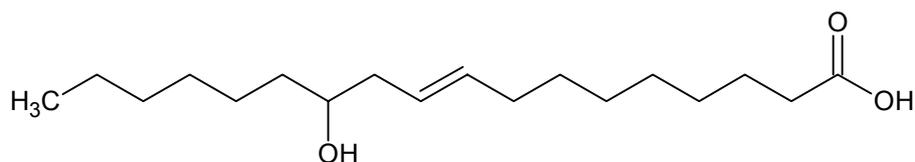


Figura 3: Fórmula estrutural da molécula do ácido ricinoleico.

LIMA NETO *et al.* (2006), realizaram um estudo sobre a produção do biodiesel de mamona utilizando metanol e etanol como reagentes. No preparo do biodiesel via rota metílica os autores utilizaram 100 g de óleo de mamona, 20 g de metanol e 0,5 g de NaOH. No caso da via etílica, ao invés de 20 g de álcool, foram utilizados 40 g. Os autores relatam que, para o biodiesel obtido via rota metílica os produtos da reação formaram duas fases líquidas, diferente do comportamento observado na rota etílica onde os produtos não formaram duas fases. O rendimento da reação foi maior para o biodiesel metílico.

No trabalho realizado por MENEGHETTI *et al.* (2006) foram conduzidos experimentos de reação de transesterificação com etanol e óleo de mamona na razão molar 6:1. Segundo os autores, em todos os casos estudados, houve dificuldade na separação das fases ricas em biodiesel e glicerina após a reação.

## **2.5 – Processos de separação de misturas multicomponente**

Quase todo fluxograma de processo químico contém uma parte envolvendo separação de uma mistura multicomponente em produtos. Para cada etapa de separação, mais de uma técnica de separação pode ser viável. Entretanto, é comum encontrar processos com mais de uma etapa de separação, sendo necessário estabelecer qual a melhor seqüência para estas etapas.

Geralmente, o problema de síntese de processos de separação envolve decisões interligadas. Em síntese e projeto de processos existe uma hierarquia de decisões a serem tomadas, onde o desenvolvimento é fortemente dependente da identificação das técnicas e das etapas de separação.

A região de busca para uma solução ótima aumenta com o número de componentes do sistema a serem separados e o número de diferentes técnicas de separação consideradas. Considere a separação de três componentes A, B e C. Para uma única técnica de separação podem-se identificar seis seqüências. Para a primeira etapa existem três alternativas: A/BC, B/AC ou C/AB. Para cada uma dessas alternativas necessita-se de mais uma etapa para a separação da mistura em componentes puros, o que resulta em seis seqüências diferentes.

As propriedades físicas, químicas e estruturais desempenham um papel importante na metodologia desenvolvida por JAKSLAND *et al.* (1995). Tais

propriedades podem ser divididas entre aquelas que são relevantes para a identificação das técnicas de separação (síntese de processos), aquelas relevantes para a estimação das condições de operação (projeto de processos) e outras utilizadas na identificação de solventes (projeto de produtos).

BARNICKI e FAIR (1990) apresentaram uma metodologia que seleciona e organiza em etapas os métodos para separação de misturas líquidas multicomponente. O desenvolvimento se baseia em uma estrutura de decisões as quais obedecem a uma hierarquia (Separation Synthesis Hierarchy, SSH). A Figura 4 apresenta de forma esquemática a hierarquia de seleção/organização completa.

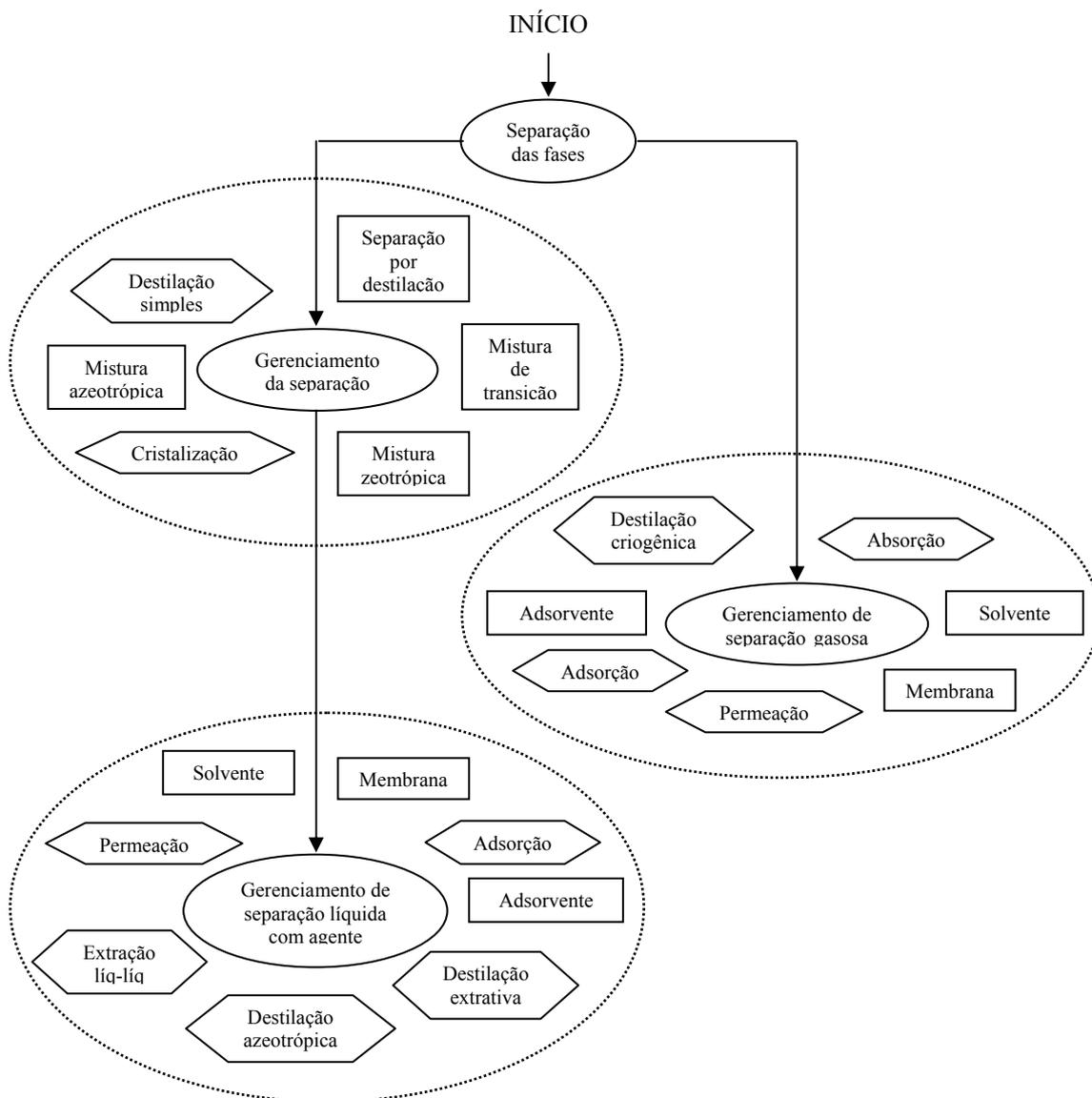


Figura 4: Hierarquia da síntese de separação: ( □ ) indica a seleção do tipo de mistura ou da técnica de separação (◻) indica desenvolvimento da técnica (Adaptado de Barnicki e Fair, 1990).

Segundo JAKSLAND *et al.* (1995), propriedades físicas, químicas e estruturais estão intimamente relacionadas com os princípios dos processos de separação porque diferenças nos valores das propriedades entre os componentes da mistura a serem separados são explorados pelas técnicas de separação.

Uma das motivações para muitos processos de separação é a diferença das propriedades físicas ou químicas entre um par de componentes. A razão entre os valores das propriedades dos componentes distante da unidade indica facilidade na separação, enquanto valores próximos da unidade indicam uma separação difícil, que pode necessitar de um grande número de estágios ou um agente de separação – solvente, adsorvente, membrana.

### 2.5.1 – Influência das propriedades na escolha das técnicas de separação

As propriedades dos componentes puros e misturas podem depender da temperatura, pressão, composição e/ou estrutura molecular, e são classificadas como primárias ou secundárias.

Propriedades primárias são aquelas que dependem de parâmetros físicos, químicos ou estruturais relacionados à molécula somente. As propriedades secundárias são aquelas que, além dos parâmetros das propriedades primárias, podem ser função de outras propriedades primárias ou secundárias. Um exemplo de propriedade primária é o volume de van der Waals, que depende somente da estrutura molecular do componente. A temperatura de ebulição de um componente puro é um exemplo de propriedade secundária, pois depende da pressão. Matematicamente as propriedades primárias e secundárias podem ser representadas pelas equações (2.1) e (2.2), respectivamente.

$$p_p = f(m_s, c_f, x) \quad (2.1)$$

$$p_s = f(m_s, c_f, T, P, x, p_p) \quad (2.2)$$

onde  $m_s$  indica parâmetro estrutural da molécula,  $c_f$  indica parâmetros da forma molecular e  $x$  é o vetor de composição (para propriedades do componente puro,  $x = 1$ ),

$p$  subscrito indica que a propriedade é primária e  $s$  subscrito propriedade secundária.  $T$  é a temperatura e  $P$  é a pressão.

A relação entre algumas técnicas de separação e as propriedades dos componentes puros está apresentada na Tabela 4, em termos da técnica de separação, do estado físico da alimentação e dos produtos, da necessidade de um agente de separação (mássico, externo ou energético) e do princípio da separação.

Tabela 4: Relação entre técnicas de separação e propriedades do componente puro (JAKSLAND, 1996).

Técnica de Separação	Fase da Alimentação	Agente de Separação	Fase em Equilíbrio	Produtos	Princípio da Separação (diferenças em)
Adsorção (física)	gasosa ou líquida	EA	VSE LSE	VAP/LIQ + SOLIDO	diâmetro cinético, polarisabilidade volume de van der Waals
Destilação azeotrópica	vapor e/ou líquida	MSA	VLLE	LIQ + VAP	pressão de vapor, azeótropos parâmetro de solubilidade
Decantação	líquida	MSA	LLE	LIQ + LIQ	parâmetro de solubilidade
Destilação	vapor e/ou líquida	ESA	VLE	LIQ + VAP	pressão de vapor, calor de vaporização, temp. de ebulição
Destilação extrativa	vapor e/ou líquida	MSA	VLE	LIQ + VAP	pressão de vapor, calor de vap. temp. ebulição, parâ. de solubilidade
Extração líquido-líquido	líquida	MSA	LLE	LIQ + LIQ	parâmetro de solubilidade
Membrana p/ líquidos	gasosa ou líquida	EA	-	LIQ + LIQ	parâmetro de solubilidade volume molar, raio de giração
Microfiltração	líquida	EA	-	LIQ + LIQ	tamanho, peso molecular
Pervaporação	líquida	EA	-	LIQ + VAP	volume molecular, parâmetro de solubilidade, momento dipolo
Arraste a vapor	líquida	ESA	VLE	LIQ + VAP	parâmetro de solubilidade
Extração supercrítica	líquida	MSA	LLE	LIQ + LIQ	parâmetro de solubilidade, temp. crítica, pressão crítica
Ultrafiltração	líquida	EA	-	LIQ + LIQ	tamanho, peso molecular

Na Tabela 4, EA significa agente externo de separação, como uma membrana ou peneira molecular, ESA indica a utilização de um agente energético como no caso de separações que necessitam de calor e MSA significa agente de separação mássico, ou seja, utilização de solvente. Na coluna das fases em equilíbrio as siglas indicam a fase sólida (S), líquida (L) ou vapor (V) em equilíbrio (E).

## 2.5.2 – Síntese de processos baseada em regras heurísticas

QIAN e LIEN (1995) apresentaram um procedimento para gerar a síntese de processos de separação através de regras heurísticas que utilizam uma representação trapezoidal. Parte da metodologia tem como base o conhecimento qualitativo de

problemas de separação. Um algoritmo de busca foi criado para que o usuário possa identificar técnicas de separação viáveis para determinado sistema de interesse, as quais poderão ser avaliadas posteriormente por métodos mais rigorosos.

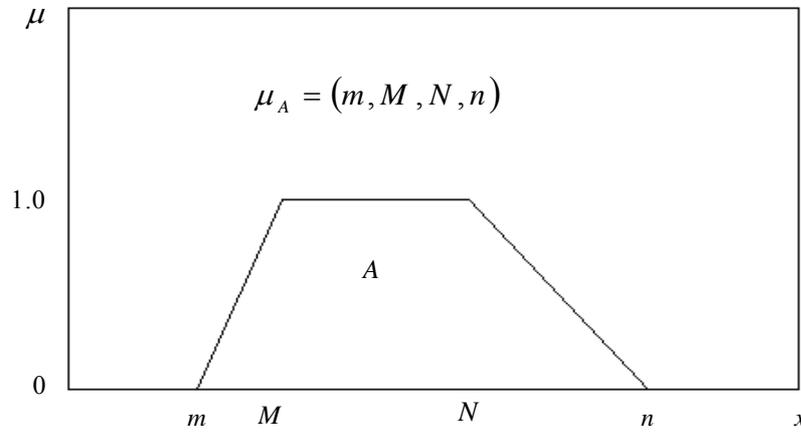


Figura 5: Ilustração da representação trapezoidal.

As regras heurísticas são abordadas através de uma “interpretação trapezoidal”. Existem limites internos,  $M$  e  $N$  ( $M < N$ ), em cujo intervalo  $[M;N]$  determinadas regras são perfeitamente aplicáveis. Fora deste intervalo existem outros dois limites externos,  $m$  e  $n$  ( $m < n$ ;  $m < M$ ;  $n > N$ ), que limitam a aplicabilidade das regras heurísticas. Porém, entre os limites internos e externos ( $m-M$  e  $N-n$ ) a regra torna-se parcialmente aplicável, ou seja, não existe garantia de sucesso completo. A metodologia está ilustrada na Figura 5. Os limites  $m$ ,  $M$ ,  $N$  e  $n$  definem a distribuição de probabilidades:

$$\mu(x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{se } x \leq m \\ \frac{x - m}{M - m} & \text{se } m \leq x \leq M \\ 1 & \text{se } M \leq x \leq N \\ \frac{n - x}{n - N} & \text{se } N \leq x \leq n \\ 0 & \text{se } x \geq n \end{array} \right\} \quad (2.3a)$$

representada de forma compacta como:

$$\mu(x) = \{m, M, N, n\} \quad (2.3b)$$

onde determinado valor da variável  $x$  satisfaz a uma regra heurística particular.

### 2.5.3 – Escolha da tecnologia para separação da mistura

Uma mistura com  $NC$  componentes tem  $NB = NC(NC - 1)/2$  pares binários. Para cada par binário  $i$ , dada uma propriedade  $p_j$ , a razão entre os valores das propriedades dos componentes  $A$  e  $B$  é dada por:

$$r_{ij} = \frac{P_{jA}}{P_{jB}} \quad (2.4)$$

onde  $P_{jA} \geq P_{jB}$ .

Sendo  $NP$  o número total de propriedades primárias e secundárias para os componentes puros, pode-se construir uma matriz de razões binárias de dimensão  $NB$  vs  $NP$ , onde as linhas representam os pares binários e as colunas os valores das razões binárias.

De acordo com QIAN e LIEN (1995), pode-se determinar a extensão na qual uma técnica é viável para a separação de um par de componentes através da determinação da “distribuição de probabilidades”,  $\mu(r_{ij})$ . A distribuição de probabilidades é calculada com o conhecimento de  $r_{ij}$  e dos índices de seleção ( $m$ ,  $M$ ,  $N$  e  $n$ ), que são os limites superior e inferior de  $r$ .

A regra para seleção da técnica de separação pode ser representada da seguinte forma:

#### **Regra Heurística 1:**

Para o par binário  $i$  e a técnica de separação  $k$ , se,

→  $r_{ij} \leq m_{kj}$ ,  $j = 1, NP$ , então a técnica de separação  $k$  é **inviável** para o binário  $i$ , e  $\mu(r_{ij}) = 0$ .

→  $m_{kj} < r_{ij} < M_{kj}$ ,  $j = 1, NP$ , então a técnica de separação  $k$  é **viável** para o binário  $i$ , e  $\mu(r_{ij}) = (r_{ij} - m_{kj}) / (M_{kj} - m_{kj})$ .

→  $M_{kj} \leq r_{ij} \leq N_{kj}$ ,  $j = 1, NP$ , então a técnica de separação  $k$  é **muito viável** para o binário  $i$ , e  $\mu(r_{ij}) = 1$ .

→  $N_{kj} < r_{ij} < n_{kj}$ ,  $j = 1, NP$ , então a técnica de separação  $k$  é **viável** para o binário  $i$ , e  $\mu(r_{ij}) = (n_{kj} - r_{ij}) / (n_{kj} - N_{kj})$ .

→  $r_{ij} \geq n_{kj}$ ,  $j = 1, NP$ , então a técnica de separação  $k$  é **inviável** para o binário  $i$ , e  $\mu(r_{ij}) = 0$ .

Repetindo a regra para todos os pares binários e técnicas de separação, completa-se a busca por técnicas de separação viáveis.

## 2.6 – Dados de equilíbrio de fases

Segundo NEGI *et al.* (2006), o conhecimento do equilíbrio de fases é essencial não só para um melhor entendimento do processo de produção de biodiesel como também para melhorar a taxa de reação, a seletividade do produto desejado, e promover a separação da mistura em componentes puros.

Duas fases líquidas em equilíbrio, a baixas pressões, podem ser descritas, do ponto de vista termodinâmico, pela seguinte expressão:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2.5)$$

Na ausência de dados experimentais, os coeficientes de atividade  $\gamma_i$  podem ser calculados através de métodos preditivos por contribuição de grupos como UNIFAC, o qual fornece resultados satisfatórios para muitos sistemas multicomponentes. Porém, este tipo de metodologia pode resultar em desvios da realidade, tornando necessária a obtenção de dados experimentais para validar o modelo (NEGI *et al.*, 2006).

A glicerina é o principal subproduto da reação de transesterificação e deve ser removida do biodiesel para não causar impactos negativos em suas propriedades. Estágios consecutivos de lavagem com água são comumente utilizados para purificação do biodiesel, sendo utilizado, às vezes, algum outro solvente como hexano ou éter de

petróleo (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996; AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002; ENCINAR *et al.*, 2005; FELIZARDO *et al.*, 2006).

KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) investigaram a etapa de refino da mistura obtida pela reação de transesterificação de óleo de colza com metanol. O primeiro procedimento utilizado pelos autores foi colocar a mistura em um funil de separação ocorrendo assim a formação de duas fases líquidas. A fase inferior, rica em glicerina, pôde ser separada por decantação e a fase superior seguiu para três diferentes processos de refino: (I) lavagem da mistura com água destilada aquecida a 50, 65 e 80 °C; (II) dissolução da mistura em éter de petróleo seguido de lavagem com água destilada; (III) neutralização da mistura com ácido sulfúrico. Para a remoção da água residual, o uso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquecido mostrou-se apropriado.

ZHANG *et al.* (2003), desenvolveram quatro diferentes fluxogramas para produção de biodiesel através de simulação de processos utilizando o programa computacional HYSYS. A técnica utilizada para separar o biodiesel da glicerina, do metanol e do catalisador foi a extração líquido-líquido. Dois diferentes modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade foram utilizados, NRTL e UNIQUAC.

TIZVAR *et al.* (2008) apresentaram dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica via UNIFAC do sistema quaternário composto por oleato de metila + glicerina + hexano + metanol para verificar a eficiência do hexano como solvente. Os autores concluíram que o modelo UNIFAC pode ser usado para desenvolver processos de separação para o sistema e que o hexano tem potencial como solvente para separação da glicerina e do oleato de metila.

Dados de solubilidade do sistema biodiesel de pinhão-mansão + glicerina + metanol a 25, 35, 45 e 55 °C foram apresentados por ZHOU *et al.* (2006). Os autores relatam que a baixa solubilidade indica a facilidade da separação da glicerina da mistura reacional simplificando o processo e reduzindo o custo.

No trabalho de NEGI *et al.* (2006) foram apresentados dados experimentais e calculados utilizando o modelo UNIFAC para os sistemas oleato de metila + glicerina + metanol a 60 °C. Segundo os autores o modelo representa adequadamente o comportamento do sistema.

## CAPÍTULO 3

### IDENTIFICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO

#### 3.1 – Definição do problema

A metodologia utilizada na identificação de técnicas para separar a mistura biodiesel de mamona + glicerina + metanol seguiu a primeira parte do algoritmo proposto por JAKSLAND *et al.* (1995) e a abordagem da síntese de processos de separação apresentada por BARNICKI e FAIR (1990). Em ambas, os valores das propriedades dos componentes puros são explorados com o intuito de gerar uma lista de técnicas viáveis para a separação dos pares formados entre os componentes da mistura. As metodologias diferem entre si pelos tipos de regras heurísticas abordadas.

A primeira etapa consiste da classificação e caracterização da mistura. A composição da mistura foi calculada com base nas quantidades de biodiesel, glicerina e álcool residual obtidas após a reação de transesterificação. A regra heurística 2 foi utilizada para determinar o estado físico dos componentes a 25 °C e 1 atm (condições de referência).

#### **Regra Heurística 2:**

Se  $T_b \geq T$ , então o componente puro é um líquido na pressão especificada.

Se  $T_b < T$ , então o componente puro é vapor na pressão especificada.

Se  $T_b \leq 278 \text{ K}$  a 1 atm, então o componente puro é vapor.

- Sistema de interesse – biodiesel metílico de mamona (1), glicerina (2) e metanol (3)
- Composição –  $w_1 = 0,78$ ;  $w_2 = 0,07$  e  $w_3 = 0,14$
- Número de binários – 3
- Tipo de mistura – Sistema não ideal com presença de compostos polares

- Estado físico da mistura – Os componentes encontram-se na fase líquida nas condições de referência.
- Reatividade – Nas condições de referência não ocorre reação.
- Família química – éster, álcool e álcool.
- Formação de azeótropos – nenhum (considerou-se a hipótese de que não existe glicerina nem biodiesel na fase vapor nas condições de referência)
- Formação de eutético – Os dados experimentais de solubilidade e equilíbrio de fases não indicaram a formação de eutéticos.

### 3.2 – Propriedades dos componentes puros

A tabela 5 apresenta a classificação das propriedades e os métodos de predição utilizados no cálculo das propriedades do biodiesel de mamona, o qual foi representado pelo éster ricinoleato de metila, já que poucos dados são encontrados na literatura a respeito das propriedades do biodiesel de mamona. As constantes críticas, por exemplo, não podem ser medidas, pois o biodiesel degrada antes de alcançar as condições críticas. No caso das propriedades não encontradas na literatura utilizaram-se modelos termodinâmicos para prever os valores.

Tabela 5: Classificação e método de predição das propriedades.

Propriedade	Classificação	Primária/ Secundária	Método de Predição (biodiesel)
Vol. van der Waals	estrutural	$p_p$	Bondi, 1964
Peso Molecular	estrutural	$p_p$	
Volume Molar	química	$p_s$	Medido
Momento Dipolo	química	$p_p$	Beerbower e Dickey, 1969
Temp. Crítica	física	$p_p$	Constantinou e Gani, 1995
Temp. de Ebulição	física	$p_s$	Constantinou e Gani, 1995
Parâm. de Solubilidade	física	$p_s$	Barton, 1983
Tensão Superficial	transporte	$p_s$	Horvath, 1992

### 3.2.1 – Cálculo das propriedades do biodiesel

Modelos termodinâmicos baseados no princípio de contribuição de grupos foram utilizados para os cálculos das propriedades do biodiesel. O biodiesel de mamona será representado pelo éster ricinoleato de metila devido à composição rica neste componente (aproximadamente 90 %).

O valor do volume de van der Waals foi calculado pela equação proposta por BONDI (1964). A equação consiste no somatório do número de grupos multiplicado pelo valor atribuído a contribuição de cada grupo, conforme equação (3.1).

$$V_w = \sum_i N_i V_i \quad (3.1)$$

onde  $N_i$  é o número de grupos e  $V_i$  o valor da contribuição.

BARTON (1983) apresentou uma metodologia para predição do parâmetro de solubilidade, por contribuição de grupos, levando em consideração forças de dispersão  $F_{di}$ , polares  $F_{pi}$ , ligação de hidrogênio  $E_{hi}$  e o volume molar  $v$ , permitindo calcular o parâmetro de solubilidade total  $\delta_t$ , conforme equações (3.2) a (3.5).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{v} \quad (3.2)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{v} \quad (3.3)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{v}} \quad (3.4)$$

$$\delta_t^2 = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2) \quad (3.5)$$

A partir do parâmetro de solubilidade e do volume molar foi possível calcular o momento dipolo pela equação (3.6) (BEERBOWER e DICKEY, 1969) e a tensão superficial através da equação (3.7) (HORVATH, 1992).

$$\mu = 0,0267(\delta_p v^{1/2}) \quad (3.6)$$

$$\gamma = 0,01707\delta_t^2 v^{1/3} \quad (3.7)$$

Um método de estimação de propriedades por contribuição de grupos foi proposto por CONSTANTINOUS e GANI (1994). As predições são baseadas exclusivamente na estrutura molecular do componente e demonstrou melhoras significativas na precisão e na aplicabilidade quando comparado a outros métodos de predição. O método foi utilizado para o cálculo das temperaturas crítica e normal de ebulição, conforme equações (3.8) e (3.9), respectivamente.

$$\exp(T_c / t_{c0}) = \sum_i N_i t_{cli} + \sum_j M_j t_{c2j} \quad (3.8)$$

$$\exp(T_b / t_{b0}) = \sum_i N_i t_{bli} + \sum_j M_j t_{b2j} \quad (3.9)$$

onde  $t_{c0}$  e  $t_{b0}$  são parâmetros de ajuste,  $N_i$  é o número de ocorrências do grupo de primeira ordem tipo  $i$  e  $M_j$  é o número de ocorrências do grupo de segunda ordem tipo  $j$  no componente,  $t_{cli}$ ,  $t_{c2j}$ ,  $t_{bli}$  e  $t_{b2j}$  são as contribuições dos grupos para o cálculo da temperatura crítica e temperatura de ebulição, respectivamente.

### 3.2.2 – Banco de dados

As propriedades do metanol e da glicerina foram obtidas através do banco de dados termodinâmicos DIPPR (DAUBERT e DANNER, 1989). A Tabela 6 mostra os valores das propriedades para os três componentes da mistura, a 25 °C e 1 atm, e serve de base para o cálculo das razões entre propriedades.

Tabela 6: Valores das propriedades para os componentes puros.

Propriedade	Unidade	Componente		
		Glicerina	Metanol	Biodiesel
Vol. de van der Waals	[cm <sup>3</sup> /mol]	51,36	21,71	197,26
Peso Molecular	[g/mol]	92,09	32,04	312,48
Volume Molar	[cm <sup>3</sup> /mol]	73,20	40,58	340,78
Momento Dipolo	[debye]	2,68	1,70	1,01
Temperatura Crítica	[K]	850,00	512,50	761,25
Temp. de Ebulição	[K]	561,00	337,85	624,37
Parâmetro de Solubilidade	[MPa <sup>1/2</sup> ]	34,54	29,44	18,37
Tensão Superficial	[dina/cm]	63,06	22,23	40,22

### 3.3 – Seleção de técnicas viáveis

#### 3.3.1 – Matriz de razões binárias

As razões entre os valores das propriedades dos binários formados pelos componentes do sistema, apresentadas na Tabela 7, foram calculadas de acordo com a equação 2.4 para cada propriedade listada na Tabela 6. Uma matriz de razões binárias pôde ser construída, onde os índices das linhas indicam as propriedades e os índices das colunas indicam os pares dos componentes. Os elementos da matriz podem indicar a viabilidade das técnicas de separação correspondentes às propriedades.

Tabela 7: Matriz de razões binárias.

Propriedade	Razão entre propriedades		
	glicerina/ metanol	glicerina/ biodiesel	metanol/ biodiesel
Vol. de van der Waals	2,37	3,84	9,09
Peso Molecular	2,87	3,39	9,75
Volume Molar	1,80	4,66	8,40
Momento Dipolo	1,58	2,65	1,68
Temperatura Crítica	1,66	1,12	1,49
Temp. ebulição	1,66	1,11	1,85
Parâm. de Solubilidade	1,17	1,88	1,60
Tensão Superficial	2,84	1,57	1,81

### 3.3.2 – Identificação das técnicas de separação

Seguindo a representação trapezoidal proposta por QIAN E LIEN (1995) e abordada por JAKSLAND *et al.* (1995), realizou-se a seleção preliminar das técnicas de separação viáveis para os pares de componentes com base nas propriedades dos componentes e na regra heurística 1, apresentada no capítulo anterior. Os valores dos índices  $m$ ,  $M$ ,  $N$  e  $n$  recomendados para diferentes propriedades e técnicas de separação são apresentados na Tabela 23 do APÊNDICE A. Estes valores foram selecionados pela combinação de dados da literatura, conceitos físicos e resultados de simulação, e não devem ser considerados como valores permanentemente fixos.

Note que, se os valores de  $r_{ij}$  não são próximos da unidade, a princípio, a técnica de separação estaria habilitada para explorar as diferenças na propriedade  $j$  para um binário  $i$ , sendo que a magnitude do desvio da unidade varia para as diferentes relações entre propriedade e técnica de separação. Porém, o valor da razão entre propriedades próximo da unidade indica dificuldade na etapa de separação.

De acordo com JAKSLAND (1996), para os pares de componentes que apresentam alta solubilidade, como no caso do biodiesel com álcool e da glicerina com álcool, e requerem um agente de separação mássico (solvente), uma identificação preliminar de técnicas de separação pode ser realizada baseando-se na Tabela 4, considerando que o agente de separação possa ser determinado. Para pares de componentes que formam equilíbrio líquido-líquido, como no caso do biodiesel com a glicerina, as técnicas de separação que exploram o equilíbrio de fases apresentadas na Tabela 4 foram consideradas viáveis.

Além dos índices apresentados no APÊNDICE A, foram abordadas as regras heurísticas 3 e 4, propostas por JAKSLAND (1996), que levam em conta o equilíbrio de fases do sistema, para selecionar as técnicas de separação apresentadas na Tabela 8, onde as técnicas destacadas apresentaram-se muito viáveis de acordo com os índices da Tabela A.1.

#### **Regra Heurística 3:**

Se o binário consiste de pelo menos um componente sensível a temperatura, identifique extração líquido-líquido, arraste a vapor ou absorção, dependendo do estado físico dos componentes a serem separados.

#### **Regra Heurística 4:**

Para binários que formam equilíbrio líquido-líquido identifique a extração líquido-líquido e a decantação como técnicas de separação viáveis.

Tabela 8: Técnicas viáveis para separação da mistura adotando a metodologia proposta por JAKSLAND *et al.* (1995).

Etapa	Técnica de Separação	Etapa	Técnica de Separação
glicerina/ metanol	<b>Arraste a vapor</b> Absorção Destilação extrativa	glicerina/ biodiesel	<b>Destilação extrativa</b> Arraste a vapor Extração líquido-líquido Membrana p/ gases
metanol/ biodiesel	<b>Arraste a vapor</b> Absorção Destilação extrativa Extração líquido-líquido Separação com espuma		Absorção Separação com espuma Decantação Extração supercrítica

Diferenças significativas nas propriedades que descrevem o tamanho e a forma das moléculas (por exemplo, volume de van der Waals) podem ser exploradas pelas técnicas de adsorção em peneira molecular ou separação por membranas. Porém, se as diferenças no tamanho ou forma das moléculas não forem suficientemente grandes a adsorção em peneira molecular ainda pode ser uma opção viável contanto que existam diferenças significativas na polaridade das moléculas. A eficácia de uma dada membrana para separação depende da difusividade dos vários componentes na mesma.

Componentes com forma e peso molecular próximos, na mesma família química, tendem a exibir propriedades físicas similares e, conseqüentemente, solubilidade similar em solventes.

Adsorventes comerciais podem ser divididos em polares e não polares. Em ambos os casos, uma alta seletividade pode ser alcançada quando existe uma diferença grande de polaridade entre o adsorvato desejado e o líquido não adsorvido. Porém, a adsorção pode ser uma opção viável quando as polaridades do adsorvato e do líquido não adsorvido são semelhantes, desde que exista uma diferença significativa na estrutura e no tamanho das moléculas.

A temperatura de ebulição ( $T_b$ ) dos componentes a serem separados pode indicar o método de separação mais favorável. Por exemplo, arraste a vapor é preferencial para componentes com baixa temperatura de ebulição, enquanto extração líquido-líquido e

destilação extrativa são melhores para componentes com alta  $T_b$ . Alguns componentes podem se decompor na temperatura necessária para ocorrer o processo de destilação. Neste caso, os métodos de destilação simples, extrativa e azeotrópica não são recomendados.

A identificação das técnicas baseada no trabalho de BARNICKI e FAIR (1990) levou em conta os fluxogramas apresentados nas Figuras 31 e 32 do APÊNDICE B, assim como das Figuras 6 e 7. O biodiesel foi considerado como sendo um componente sensível à temperatura e a mistura foi caracterizada como concentrada por não conter nenhum componente com composição menor que 5 % p/p. A metodologia abordada pelos autores segue as regras heurísticas representadas em forma de uma seqüência de perguntas como mostra a Figura 7.

A metodologia proposta por BARNICKI e FAIR (1990) permitiu avaliar outras técnicas de separação. As figuras 6 e 7 apresentam as etapas finais de seleção das técnicas viáveis à separação do sistema em questão, onde os autores apresentam a síntese de processos de separação como uma hierarquia de decisões a serem tomadas. A forma da hierarquia é guiada por dois princípios. Em primeiro lugar, deve-se fazer o menor número de cálculos possível. Muitas decisões nos níveis mais elevados da hierarquia são baseadas em relações qualitativas somente. O segundo princípio considera a destilação como o primeiro método para todas as separações. Porém, quando outro método apresenta resultados satisfatórios, sua aplicabilidade deve ser considerada.

Segundo BARNICKI e FAIR (1990) a extração líquido-líquido torna-se favorável frente à destilação quando uma mistura está diluída e os componentes apresentam alto ponto de ebulição e alta polaridade, uma boa alternativa para remoção da glicerina residual no processo de refino do biodiesel. A adsorção em peneira molecular pode ser considerada uma técnica viável quando a diferença na polaridade e no tamanho das moléculas for alta, apropriada, por exemplo, para remoção de álcool do biodiesel.

## SEPARAÇÃO LÍQUIDA

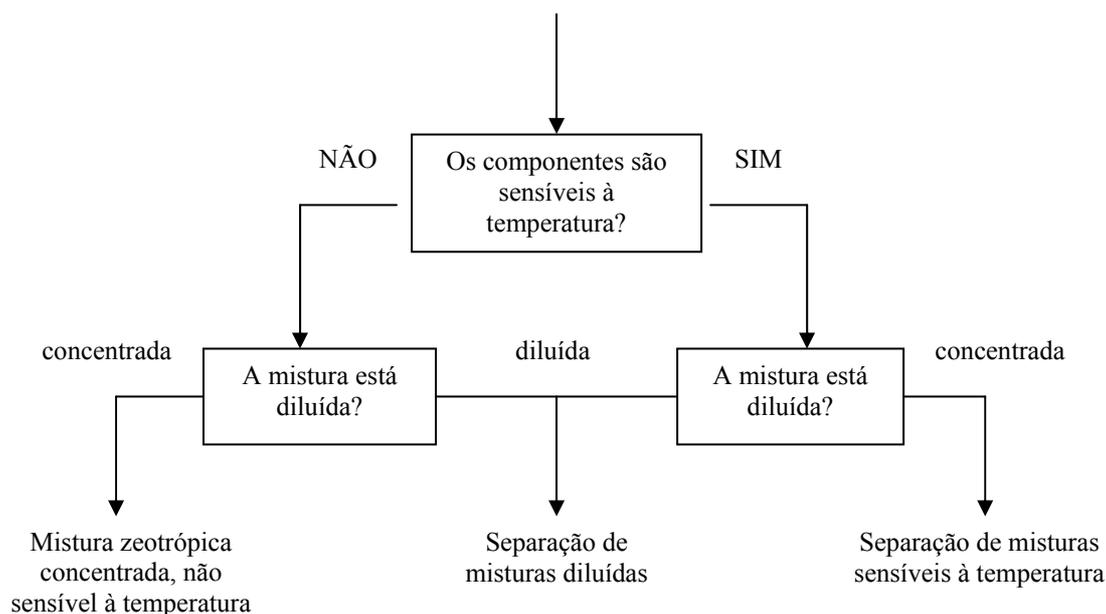


Figura 6: Seletor de mistura zeotrópica (BARNICKI e FAIR, 1990).

A Tabela 9 apresenta as técnicas de separação consideradas viáveis para o sistema de interesse de acordo com as regras propostas por BARNICKI e FAIR (1990), sendo a destilação considerada como a primeira técnica a ser utilizada, salvo os casos em que a viabilidade de outra técnica seja maior.

Tabela 9: Técnicas viáveis para separação da mistura adotando a metodologia proposta por BARNICKI e FAIR (1990).

Etapa	Técnica de Separação	Etapa	Técnica de Separação
glicerina/ metanol	<b>Destilação</b> Ads. em peneira molecular Cristalização	glicerina/ biodiesel	<b>Destilação</b> Arraste a vapor Extração líquido-líquido Ads. em peneira molecular
metanol/ biodiesel	<b>Destilação</b> Extração líquido-líquido Arraste a vapor Ads. em peneira molecular Cristalização		Adsorção Cristalização

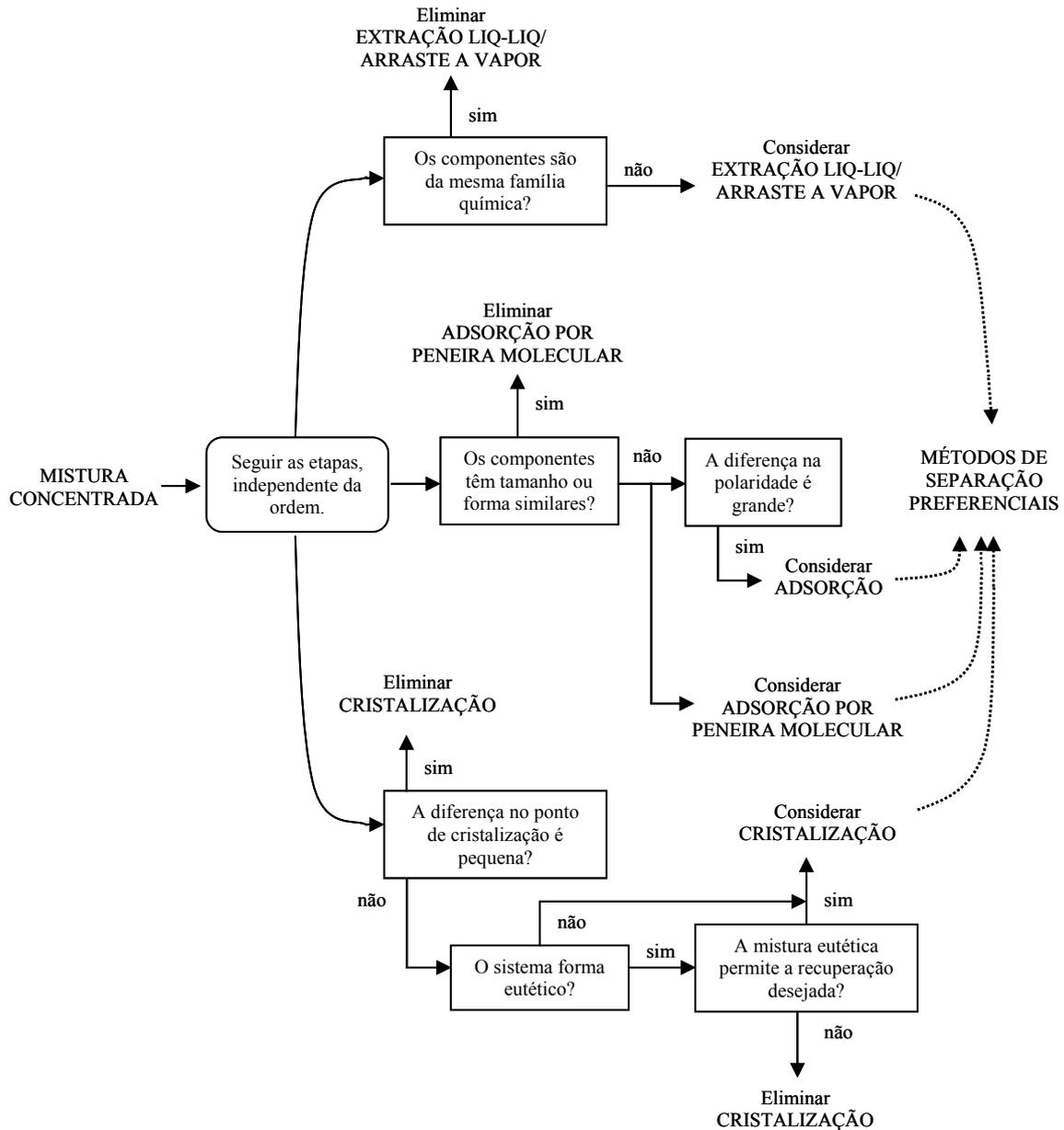


Figura 7: Etapa final da identificação de técnicas de separação para misturas líquidas. (adaptado de BARNICKI e FAIR, 1990).

Enquanto a temperatura e/ou pressão não afetam as propriedades químicas e estruturais dos componentes puros, estas afetam a escolha e a aplicabilidade do agente externo necessário às técnicas de separação. Além disso, mesmo que o valor da razão binária possa ser alto, a separação dos componentes pode sugerir condições extremas de operação, inviabilizando algumas das técnicas previamente selecionadas. As condições de operação e seus efeitos nos valores das propriedades foram empregados, através das regras heurísticas 5 a 8, para selecionar as técnicas mais viáveis entre aquelas

apresentadas nas Tabelas 8 e 9. JAKSLAND (1996) atribui penalidades que podem ir de zero até cinco, dependendo da propriedade considerada, para faixas de valores de determinadas propriedades, dentro de um limite superior ou inferior. Essas penalidades foram comparadas com os valores das propriedades dos componentes do sistema e serviram para eliminar algumas técnicas que exigem uma faixa de temperatura e/ou pressão considerada adversa pelas regras heurísticas.

➤ Propriedade secundária – Temperatura normal de ebulição.

Limite superior	400 - 500 K	0
	500 - 600 K	1
	600 - 700 K	2
	> 700 K	3

**Regra Heurística 5:**

Se a penalidade  $> 0$  para a espécie com ponto de ebulição mais alto, rejeitar as técnicas de separação que requerem aquecimento:

- Destilação
- simples
- extrativa
- azeotrópica

Limite inferior	283 - 250 K	0
	250 - 200 K	1
	200 - 150 K	2
	150 - 100 K	3
	100 - 50 K	4
	< 50 K	5

**Regra Heurística 6:**

Se a penalidade  $> 0$  para a espécie com ponto de ebulição mais baixo, rejeitar as técnicas de separação que possam requerer etapas posteriores de resfriamento:

- Destilação
- criogênica
- simples
- azeotrópica

- extrativa  
Pervaporação

➤ Propriedade secundária – Temperatura crítica.

Limite superior	450 - 650 K	0
	> 650 K	1

**Regra Heurística7:**

Se a penalidade > 0 para o componente com maior temperatura crítica, rejeitar:  
Membrana para gases.

➤ Propriedade secundária – Temperatura normal de cristalização.

Limite inferior	283 - 250 K	0
	250 - 200 K	1
	200 - 150 K	2
	150 - 100 K	3
	100 - 50 K	4
	< 50 K	5

**Regra Heurística 8:**

Se a penalidade > 0 para o componente com maior temperatura de cristalização, rejeitar as técnicas de separação que requerem resfriamento:

Cristalização

A temperatura de cristalização dos componentes do sistema de interesse são: biodiesel  $T_m = 307$  K (CONSTANTINOUS e GANI, 1994); glicerina  $T_m = 291,33$  K (DAUBERT e DANNER, 1989); metanol  $T_m = 175,47$  K (DAUBERT e DANNER, 1989).

A Tabela 10 mostra a seleção final para as técnicas de separação viáveis levando-se em conta regras heurísticas, que exploram as propriedades dos componentes puros, e a presença de equilíbrio líquido-líquido. As técnicas apresentadas podem não ser viáveis do ponto de vista econômico ou para utilização em escala industrial. Para

uma avaliação mais precisa devem ser consideradas as propriedades da mistura e os aspectos econômicos de cada uma das técnicas. Porém, de modo geral, esses resultados servem para indicar a necessidade de realizar pesquisas com novas técnicas para purificação do biodiesel.

Tabela 10: Seleção final para as técnicas de separação viáveis.

Etapa	Técnica de Separação	Etapa	Técnica de Separação
glicerina/ metanol	Arraste a vapor	glicerina/ biodiesel	Arraste a vapor
	Absorção		Extração líquido-líquido
	Ads. em peneira molecular		Absorção
metanol/ biodiesel	Arraste a vapor		Separação com espuma
	Absorção		Decantação
	Ads. em peneira molecular		Extração supercrítica
	Extração líquido-líquido		Ads. em peneira molecular
	Separação com espuma		Adsorção

Embora a seleção final das técnicas de separação apresente uma grande diversidade, algumas técnicas ainda necessitam de mudanças nas condições de operação para serem realizadas. Logo, o estudo individual de cada técnica apresentada pode inviabilizar algumas opções.

A decantação e a extração líquido-líquido são as técnicas mais utilizadas na purificação de biodiesel proveniente de outros óleos diferentes da mamona. O conhecimento do equilíbrio de fases do sistema ajuda a identificar uma seqüência na separação dos componentes, auxiliando no processo de separação. Além disso, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido são necessários à modelagem termodinâmica do sistema, que possibilita realizar a otimização e a simulação dos processos de separação.

## **CAPÍTULO 4**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **4.1 – Materiais utilizados**

Inicialmente, utilizou-se um sistema ternário contendo n-butanol, n-propanol e água, para que a técnica experimental desenvolvida pudesse ser avaliada. Os álcoois butanol e propanol utilizados foram adquiridos da Vetec Química com pureza de 99,5%. A água utilizada sofreu filtração e posterior destilação.

O sistema de interesse constituiu-se de biodiesel metílico produzido a partir do óleo de mamona no Laboratório de Análises Químicas do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, glicerina fornecida pela Vetec Química com pureza de 99,5%, e álcoois metílico e etílico, também fornecidos por Vetec Química com pureza similar.

Os ésteres metílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de mamona refinado e metanol, empregando hidróxido de potássio (KOH) e excesso de álcool. O tempo de reação foi de 90 min a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Após a reação adicionou-se água ao sistema para promover a formação de duas fases líquidas. A fase rica em glicerina foi separada por decantação e a fase rica em biodiesel foi submetida a duas etapas de lavagem com água destilada e uma etapa de lavagem com água + ácido acético. Por último, o biodiesel foi aquecido até 106 °C para remoção do álcool residual. O rendimento final em massa de ésteres foi de 86,4 %.

As análises de densidade foram realizadas em um equipamento digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500. O equipamento funciona com base no princípio de tubo oscilatório e fornece a densidade da mistura líquida em  $\text{g/cm}^3$  com cinco casas decimais.

Foram realizados alguns dos testes exigidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) para caracterização de biodiesel. Os resultados indicam que o biodiesel utilizado

nos experimentos encontra-se dentro das especificações, exceto pelo alto teor de água. A Tabela 11 apresenta o resultado dos ensaios realizados, assim como os valores exigidos pela ANP e o método utilizado nas análises.

Tabela 11: Ensaios para caracterização do biodiesel de mamona.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE (ANP)	BIODIESEL UTILIZADO	MÉTODO
Massa específica a 20 °C	Kg/m <sup>3</sup>	anotar <sup>(1)</sup>	916,95	ASTM D-4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	anotar <sup>(2)</sup>	14,98	ASTM D-445
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	0,531	
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	158,5	ASTM D-93
Resíduo de carbono	% massa	0,10	0,10	ASTM D-189
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,012	ASTM D-874
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	0,487	ASTM D-664

(1) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20 °C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40 °C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

## 4.2 – Desenvolvimento do método de análise

A metodologia desenvolvida neste trabalho leva em conta a densidade de misturas ternárias cuja composição faz parte da curva de equilíbrio. Primeiramente devem ser levantados dados de solubilidade do sistema, seguido da medida da densidade. Os valores encontrados serviram para obter dados de linha de amarração a serem utilizados para a modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases do sistema estudado.

Para determinar a curva de solubilidade (binodal) utilizou-se o método da titulação, que consiste na observação visual da mudança de duas para uma fase em equilíbrio no sistema. No momento em que esta mudança ocorre, pode-se dizer que a composição da mistura coincide com um ponto da curva de equilíbrio. Como o volume de cada componente acrescentado ao sistema foi previamente determinado, ao final de cada experimento foi possível calcular a composição em fração molar ou mássica da mistura. Quando o equilíbrio foi atingido, retirou-se uma amostra para medir a densidade. O procedimento foi repetido em diferentes pontos da curva. Com esses dados

foi possível construir curvas de calibração de densidade da mistura contra a fração molar ou mássica para cada componente na temperatura dos experimentos.

O aparato experimental consiste de uma célula de equilíbrio de vidro transparente, um banho termostático de circulação externa que mantém a temperatura constante, uma bureta para fazer a titulação e um termômetro acoplado à célula de equilíbrio para indicação da temperatura. A água do banho circula nas células de equilíbrio, não havendo contato com os reagentes em seu interior, como mostrado na Figura 8. Uma bureta com volume de 10 ml foi utilizada para fazer as titulações. Quando a mistura contida no interior da célula de equilíbrio atinge a binodal, ou seja, muda de duas para uma única fase líquida, a titulação é interrompida e uma amostra de aproximadamente 10 ml é retirada para determinação da densidade da mistura cuja composição é conhecida. Note que os experimentos são conduzidos de forma que somente misturas cuja composição faz parte da curva de equilíbrio têm a densidade medida, isso garante que os dados de densidades obtidos na determinação das linhas de amarração sejam comparados com dados de equilíbrio usados para construir as curvas de calibração.

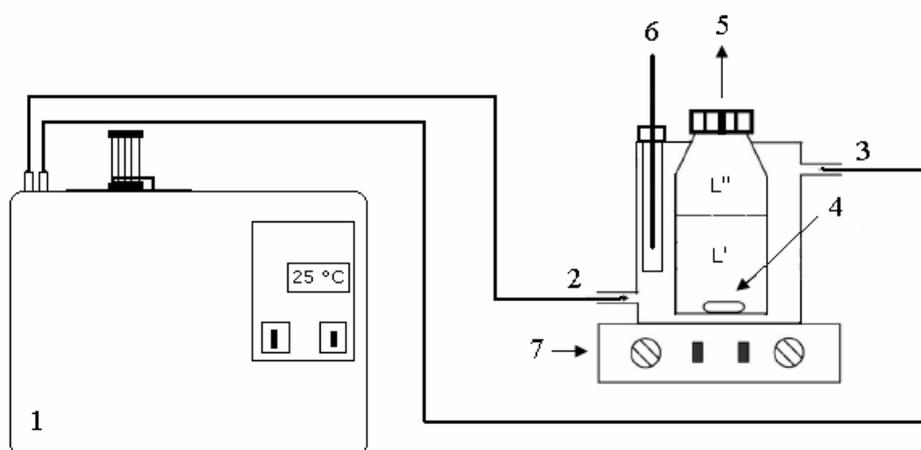


Figura 8: Esquema do aparato experimental: (1) banho termostático, (2) entrada da água do banho, (3) saída da água do banho, (4) barra magnética, (5) adição de mistura e coleta de amostra, (6) termômetro e (7) agitador magnético.

Com a finalidade de otimizar os experimentos, ou seja, possibilitar a execução de dois experimentos ao mesmo tempo, uma segunda célula de equilíbrio foi montada para ser operada em série com a primeira. Ambas foram conectadas no mesmo banho termostático. Para isso, foi necessária a utilização de outro agitador magnético, bureta e

termômetro. O controle da temperatura durante o experimento foi rigoroso. Uma foto das células de equilíbrio operando em série pode ser vista na Figura 9.



Figura 9: Sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol sendo agitado. Células acopladas ao mesmo banho termostático.

#### 4.2.1 – Dados de solubilidade

Primeiramente, mediram-se dados de solubilidade do sistema ternário butanol + propanol + água para que os resultados pudessem ser comparados com os da literatura, com o objetivo de testar a validade da técnica experimental. GOMIS-YAGÜES *et al.* (1998) realizaram um estudo sobre a influência da temperatura no equilíbrio líquido-líquido deste sistema. O trabalho apresenta dados de linha de amarração determinados com o auxílio da cromatografia, em diferentes temperaturas. A Figura 10 mostra que os resultados obtidos experimentalmente a 25 °C apresentaram uma concordância aos dados de GOMIS-YAGÜES *et al.* (1998).

A solubilidade do sistema biodiesel de mamona + glicerina + álcool foi medida com a mesma metodologia do sistema preliminar. Como não existem dados de equilíbrio de fases para este sistema na literatura, alguns testes iniciais foram feitos com o intuito de adquirir um conhecimento qualitativo do comportamento do sistema. Estes testes serviram para identificar de forma aproximada a região bifásica possibilitando, através da metodologia descrita, obter dados de solubilidade com maior precisão.

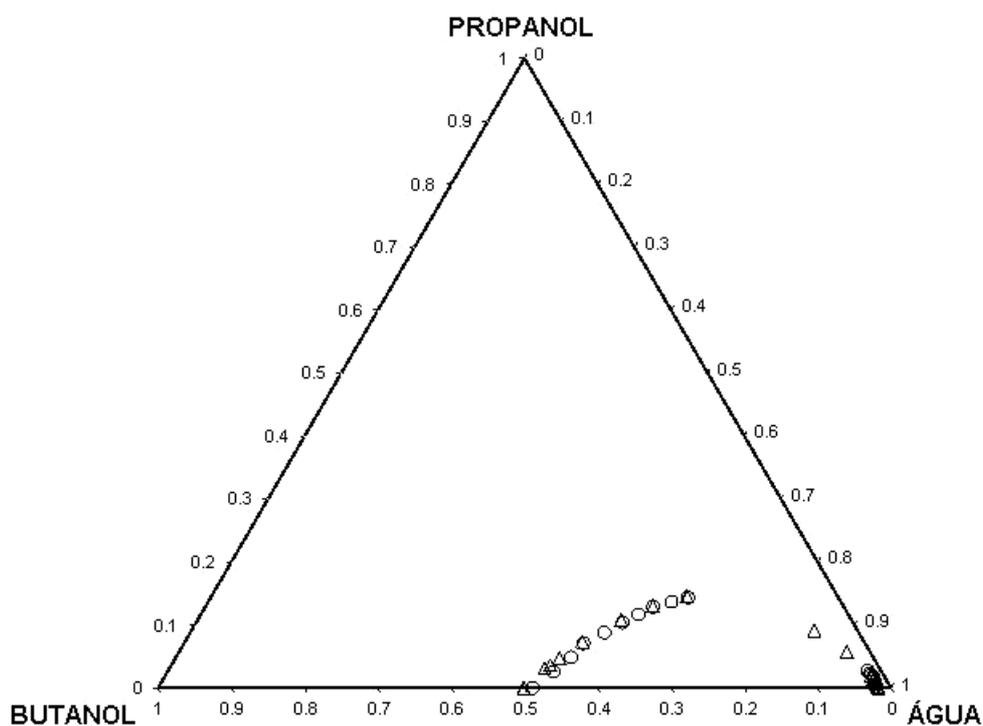


Figura 10: Curva de solubilidade a 25 °C. (O) Gomis-Yagües *et al.* (1998)  
 (Δ) Dados experimentais.

#### 4.2.2 – Curvas de calibração

Os dados de densidade contra fração molar de cada componente do sistema serviram para construir curvas de calibração, que foram ajustadas por um polinômio de segundo grau conforme equação 4.1. As curvas de calibração têm como finalidade a obtenção de um modelo que correlacione a densidade da mistura com a fração molar de cada componente, permitindo determinar a composição de uma mistura em equilíbrio líquido-líquido através da análise de sua densidade. Essas curvas serviram de base para obter dados de linha de amarração dos sistemas apresentados a 25 °C. A Tabela 12 mostra os dados experimentais utilizados para construir as curvas de calibração que podem ser visualizadas nas Figuras 11 a 13.

$$d = ax^2 + bx + c \quad (4.1)$$

onde  $d$  é a densidade,  $x$  é a fração molar e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros do modelo.

Tabela 12: Dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração a 25 °C.

Amostra	Fração molar dos componentes			Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	n-butanol	n-propanol	água	
(Fase 'Orgânica')				
01	0,3139	0,1086	0,5775	0,85182
02	0,3840	0,0737	0,5423	0,84638
03	0,5003	0,0000	0,4997	0,83975
04	0,2050	0,1447	0,6503	0,86560
(Fase 'Aquosa')				
05	0,0164	0,0000	0,9835	0,98595
06	0,0177	0,0092	0,9730	0,98089
07	0,0591	0,0909	0,8500	0,92215
08	0,0316	0,0574	0,9110	0,94972

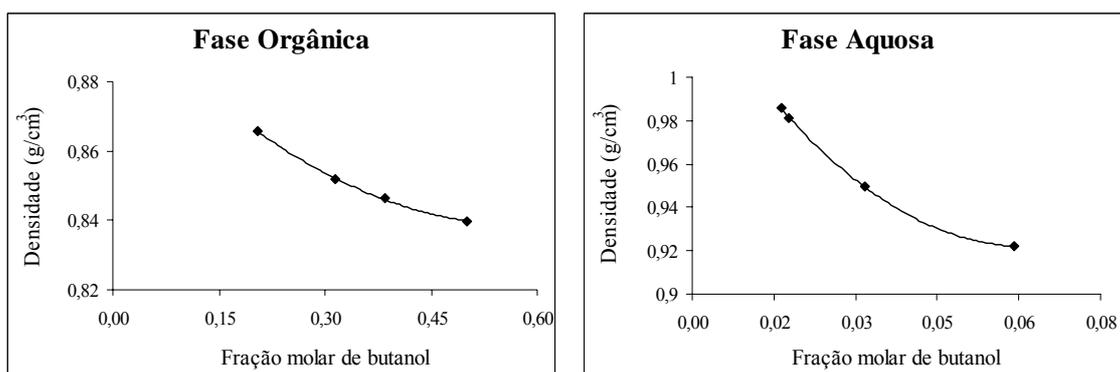


Figura 11: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de butanol.

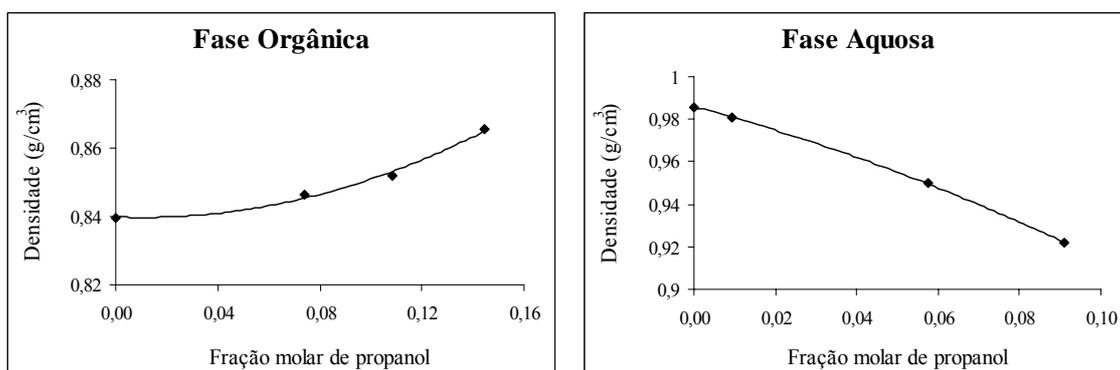


Figura 12: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de propanol.

Na Figura 11 observa-se uma diminuição no valor da densidade da mistura com o aumento da concentração de butanol. A Figura 12 mostra a curva de calibração do

propanol. Neste caso, a densidade na fase orgânica tem um comportamento diferente da fase aquosa. Como pode ser visto na Tabela 12, a concentração de propanol diminui com a diminuição da concentração de água na fase orgânica e tem comportamento inverso na fase aquosa. Essa pode ser a causa da inversão de comportamento entre uma fase e outra. Como a água está presente em maior quantidade em ambas as fases, e tem densidade diferente dos álcoois, esta pode ser considerada como o componente determinante no comportamento da densidade da mistura. As densidades da água, do butanol e do propanol foram medidas fornecendo os seguintes resultados: 0,9956; 0,8035 e 0,7956 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C, respectivamente.

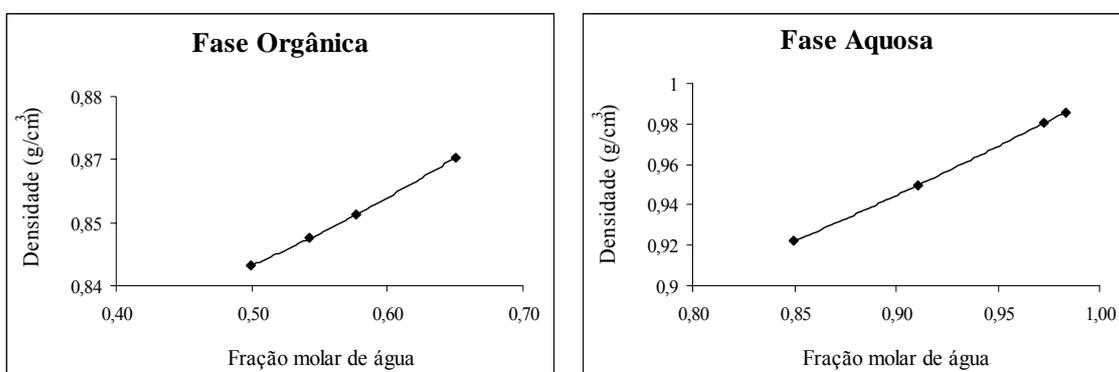


Figura 13: Curvas de calibração. Densidade vs fração molar de água.

Os parâmetros das curvas de calibração para o sistema n-butanol + n-propanol + água foram estimados, apresentando uma representatividade satisfatória dos dados experimentais. A Tabela 13 mostra os valores dos parâmetros, assim como o desvio padrão e o valor do R<sup>2</sup> para cada componente nas fases orgânica e aquosa. Cabe ressaltar que os valores obtidos para os parâmetros são válidos apenas para a faixa de composição dos experimentos a 25°C.

Tabela 13: Resultado da estimação dos parâmetros das curvas de calibração para o sistema preliminar.

Componente	parâmetros			R <sup>2</sup>
	a	b	c	
(Fase 'Orgânica')				
n-butanol	0,1891	- 0,2203	0,9027	0,9992
n-propanol	1,4174	- 0,0312	0,8399	0,9904
água	0,2008	- 0,0599	0,8196	0,9998
(Fase 'Aquosa')				
n-butanol	31,544	- 3,8596	1,0401	0,9996
n-propanol	- 2,0985	- 0,5100	0,9858	0,9999
água	0,3591	- 0,1789	0,8147	0,9999

#### 4.2.3 – Linhas de amarração

Uma vez obtidos os dados de solubilidade e densidade da mistura ao longo da binodal, os experimentos para obter linhas de amarração foram conduzidos. As linhas de amarração foram obtidas preparando-se uma mistura com concentração global conhecida, de modo que formasse duas fases líquidas em equilíbrio a 25 °C. A mistura foi agitada vigorosamente durante 30 minutos e depois deixada em repouso à temperatura constante até que o equilíbrio fosse atingido, o que levou cerca de 3 h. Uma amostra de cada fase em equilíbrio foi coletada e sua densidade foi medida em um densímetro digital. Os dados obtidos foram substituídos nas equações das curvas de calibração determinando-se a composição de cada fase. As composições calculadas representam as duas fases líquidas em equilíbrio.

Na Figura 14 pode-se observar as linhas de amarração experimentais deste estudo comparadas com as do trabalho de GOMIS-YAGÜES *et al.* (1998). O diagrama mostra uma concordância satisfatória entre os dados. Os resultados preliminares indicaram que a metodologia criada neste estudo foi viável para determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido. A mesma metodologia foi utilizada para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + álcool. Porém, o tempo que este sistema necessitou para alcançar o equilíbrio na determinação das linhas de amarração foi maior. As misturas, depois de agitadas vigorosamente, permaneceram em repouso por um período de 30 horas, quando se observou uma interface nítida entre as fases para os experimentos realizados.

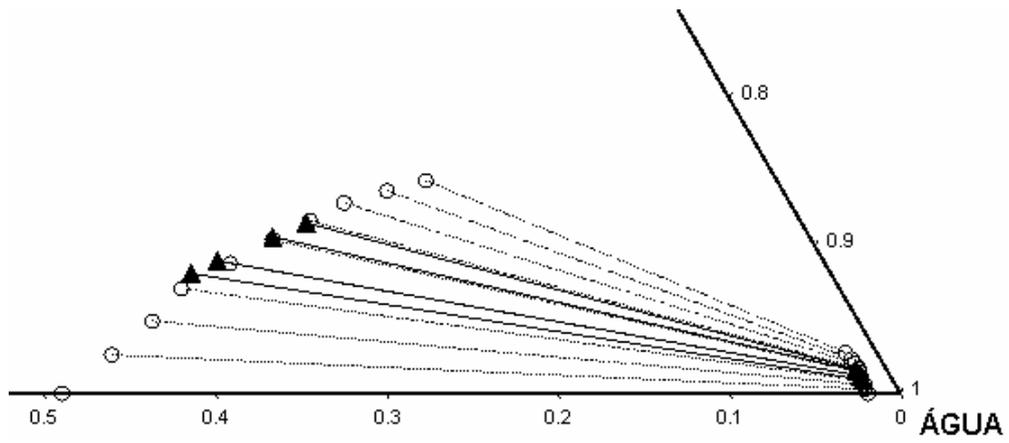


Figura 14: Ampliação do diagrama ternário do sistema butanol + propanol + água a 25 °C. (○) GOMIS-YAGÜES *et al.* (1998) e (▲) Dados experimentais.

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1 – Dados de solubilidade**

A solubilidade dos sistemas contendo biodiesel metílico de mamona + glicerina + metanol e + etanol foi determinada experimentalmente utilizando-se o método da titulação. Embora o biodiesel metílico seja formado na reação de transesterificação com metanol, o etanol foi utilizado para verificar a influência do tipo de álcool na solubilidade dos sistemas descritos, pois estes componentes estão presentes em maior quantidade após a reação. Os dados obtidos podem ser utilizados na modelagem termodinâmica.

##### **5.1.1 – Sistema 1: biodiesel de mamona + glicerina + metanol**

Os dados de solubilidade para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol que será citado como sistema 1 ao longo do texto, apresentados na Tabela 14, podem ser visualizados no diagrama ternário da Figura 15. Através do diagrama pode-se observar que o biodiesel de mamona e a glicerina são praticamente insolúveis entre si, mas ambos apresentam solubilidade com o álcool.

Os pontos experimentais da fase rica em glicerina (lado direito do diagrama) não tocam no eixo metanol-glicerina, mas estão muito próximos devido à baixa solubilidade do biodiesel nesta fase. Porém, na fase rica em biodiesel a glicerina e o álcool estão presentes em quantidades suficientes para limitar o uso do biocombustível em motores automotivos caso não seja realizada sua purificação de forma adequada. Este comportamento aponta para a necessidade de buscar técnicas de separação eficientes para a remoção de glicerina e álcool residual do biodiesel de mamona de modo a

atender as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo para o produto final.

Cabe ressaltar que os experimentos na região da curva que representa a transição da fase rica em biodiesel para a fase rica em glicerina mostraram-se de difícil visualização. Durante a mudança de duas para uma única fase em equilíbrio o sistema apresentou certa turbidez, dificultando identificar o ponto exato da mudança de fase. Porém, os testes realizados apontam para o comportamento descrito pelo ponto destacado na Figura 15, correspondente aos valores destacados na Tabela 14. Depois de realizado este experimento, a mistura permaneceu em repouso por 24 h e, embora a solução tenha permanecido ligeiramente turva, não foi observada a presença de duas fases líquidas. As dificuldades descritas não prejudicaram a obtenção das linhas de amarração.

Tabela 14: Dados de solubilidade do sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C.

Experimentos	<u>Fração mássica dos componentes</u>		
	biodiesel	glicerina	metanol
Ponto central	0,2918	0,2987	0,4097
	0,4126	0,2213	0,3661
Região rica em biodiesel	0,5401	0,1400	0,3199
	0,6327	0,0962	0,2710
	0,7857	0,0433	0,1708
	0,8899	0,0152	0,0950
	0,1478 *	0,3846 *	0,4676 *
Região rica em glicerina	0,0022	0,5987	0,3991
	0,0017	0,6988	0,2994
	0,0010	0,7993	0,1997

\* Coordenadas do ponto em destaque na Figura 15.

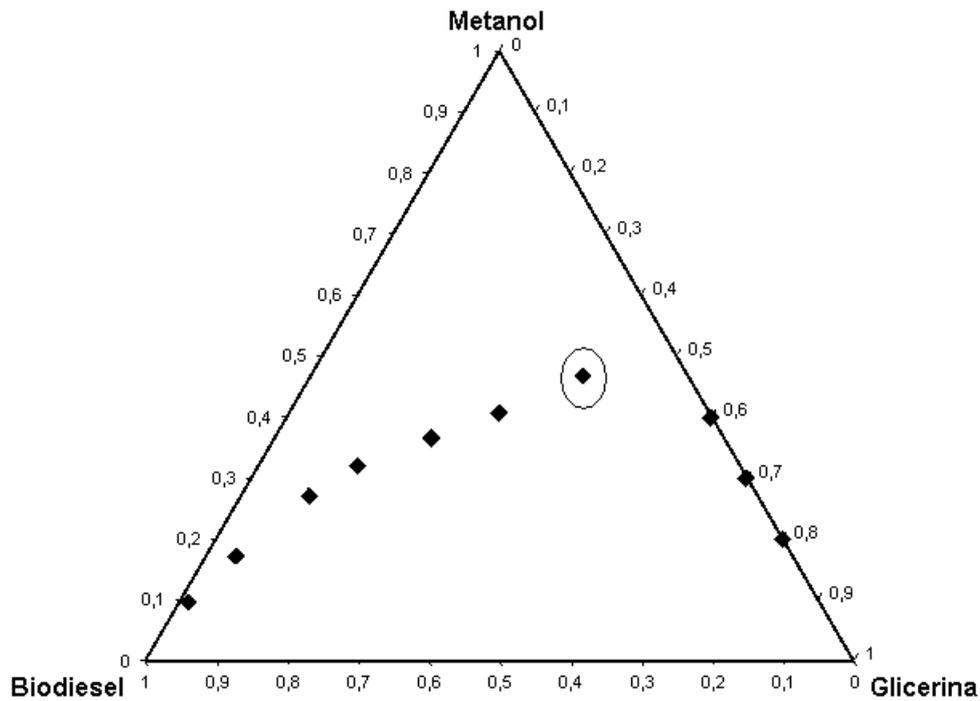


Figura 15: Dados de solubilidade. Biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C.

KOMERS *et al.* (1995), apresentaram dados de solubilidade para dois sistemas compostos por biodiesel de colza + glicerina + metanol, um contendo glicerina com percentagem em peso de água  $\leq 0,025$  e outro com 1 % de água na glicerina. Os autores mostraram a formação de duas curvas de solubilidade para cada um dos sistemas estudados. A Figura 16 compara os dados obtidos por KOMERS *et al.* (1995) (água  $\leq 0,025$  % p/p) com os dados experimentais do sistema contendo biodiesel de mamona. Os resultados mostram que a solubilidade do sistema ternário contendo biodiesel de mamona foi maior comparada ao sistema contendo biodiesel de colza.

Da mesma forma, os dados para o sistema contendo biodiesel de mamona foram comparados com os dados de ZHOU *et al.* (2006) como mostra a Figura 17. Os autores utilizaram o biodiesel de pinhão manso. Novamente o biodiesel de mamona apresentou uma maior solubilidade.

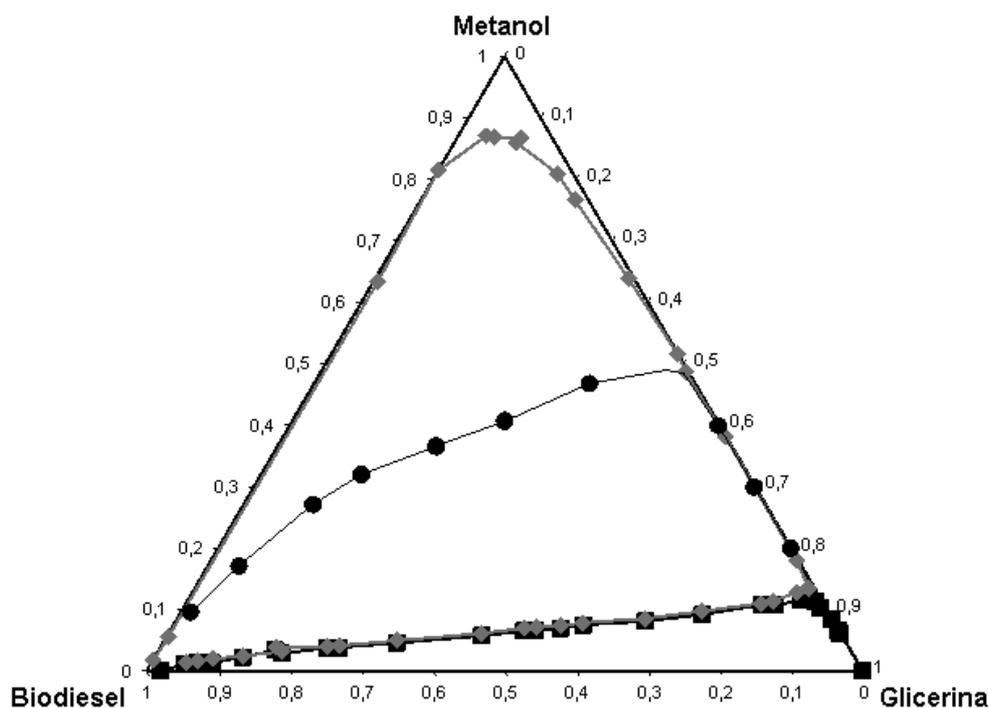


Figura 16: Dados de solubilidade a 25 °C. Biodiesel de colza (■) KOMERS *et al.* (1995) binodal I (◆) KOMERS *et al.* (1995) binodal II. Biodiesel de mamona (●) Dados experimentais.

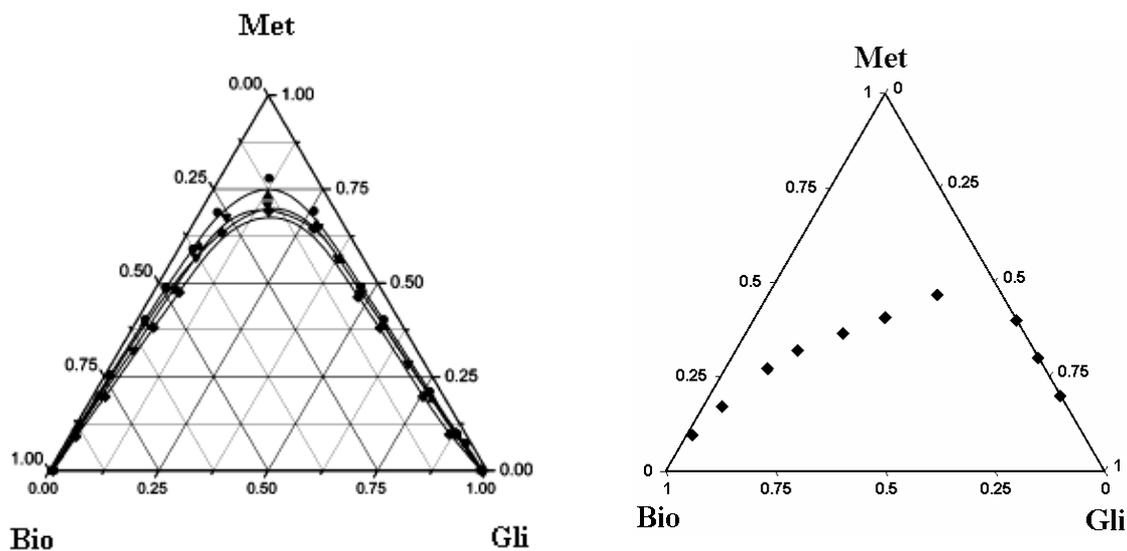
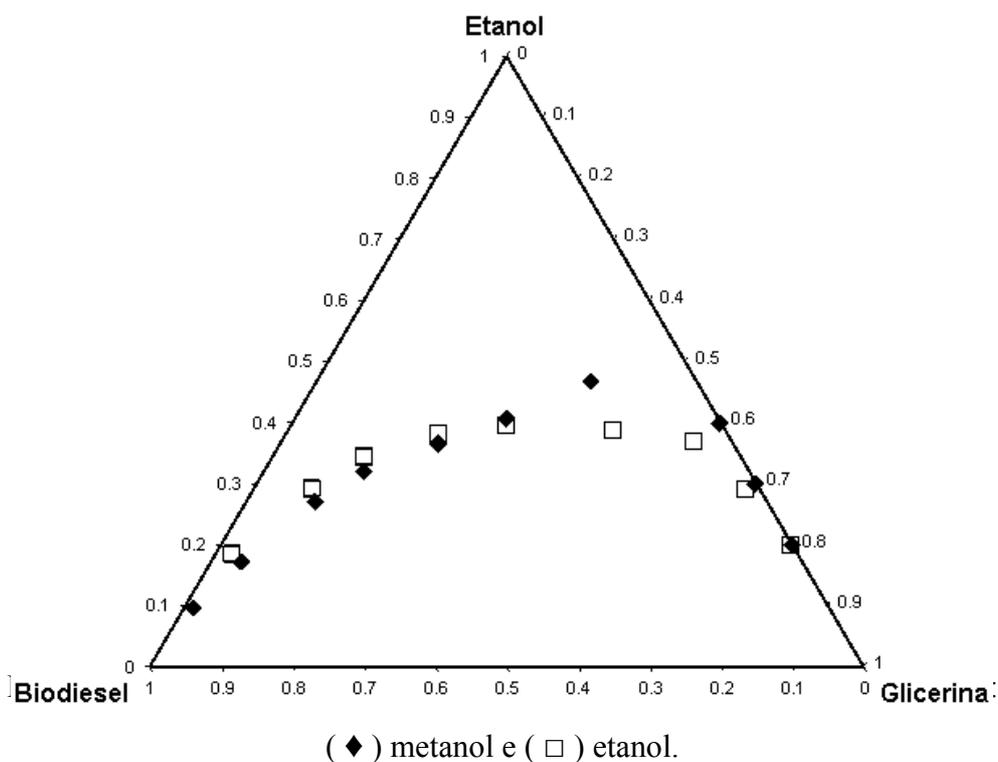


Figura 17: Diagramas de fase de biodiesel + glicerina + metanol. Diagrama da esquerda com dados de ZHOU *et al.* (2006); (●) 298 K, (▲) 308 K, (▼) 318 K e (■) 328.15 K. Diagrama da direita com dados experimentais para biodiesel de mamona.

### 5.1.2 – Sistema 2: biodiesel de mamona + glicerina + etanol

O biodiesel metílico de mamona foi utilizado para levantar dados de solubilidade com glicerina e etanol, a fim de verificar a influência do tipo de álcool no sistema. Os resultados mostraram que o sistema sofreu influência na região rica em glicerina quando comparado ao sistema contendo metanol. A região da curva rica em glicerina apresentou uma mudança de fase mais nítida, permitindo obter dados experimentais ao longo de toda curva de equilíbrio com maior confiabilidade. Devido a maior certeza na observação visual do comportamento dos experimentos, o sistema contendo etanol foi utilizado também para verificar a influência da temperatura na solubilidade.

A Figura 18 mostra o diagrama ternário para os sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool (metanol e etanol) a 25 °C. A diferença entre o biodiesel produzido com metanol (metílico) ou etanol (etílico) está no último grupo da cadeia ligado ao grupamento éster. Considerando que os grupamentos metil e etil não exercem influência significativa no comportamento do sistema, frente o tamanho da cadeia molecular dos ésteres, espera-se que a solubilidade do sistema contendo biodiesel etílico seja próxima do sistema estudado, contendo biodiesel metílico.



Na Tabela 15 estão apresentados os dados de solubilidade para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + etanol tanto a 25 quanto a 60 °C. Os valores do desvio padrão para os dados de solubilidade dos sistemas 1 e 2 estão apresentados nas Tabelas 24 e 25 no APÊNDICE C.

Tabela 15: Dados de solubilidade do sistema biodiesel de mamona + glicerina + etanol a 25 e 60°C.

Experimentos	Fração mássica dos componentes		
	biodiesel	glicerina	etanol
<u>25 °C</u>			
Ponto central	0,2974	0,3044	0,3981
	0,4046	0,2129	0,3825
Região rica em biodiesel	0,5276	0,1275	0,3449
	0,6270	0,0808	0,2923
	0,7926	0,0224	0,1850
	0,1581	0,4547	0,3872
Região rica em glicerina	0,0534	0,5772	0,3694
	0,0199	0,6887	0,2915
	0,0037	0,7970	0,1993
----- <u>60 °C</u>			
Ponto central	0,3150	0,3151	0,3699
	0,7819	0,0544	0,1651
Região rica em biodiesel	0,6372	0,1113	0,2514
	0,5485	0,1480	0,3035
	0,4275	0,2368	0,3357
	0,2045	0,4415	0,3541
Região rica em glicerina	0,0855	0,5634	0,3511
	0,0269	0,6847	0,2884
	0,0144	0,7915	0,1941

A Figura 19 mostra a influência da temperatura na solubilidade dos sistemas contendo biodiesel de mamona. A partir do diagrama ternário apresentado pode-se observar que houve um pequeno aumento na solubilidade do sistema com o aumento da temperatura.

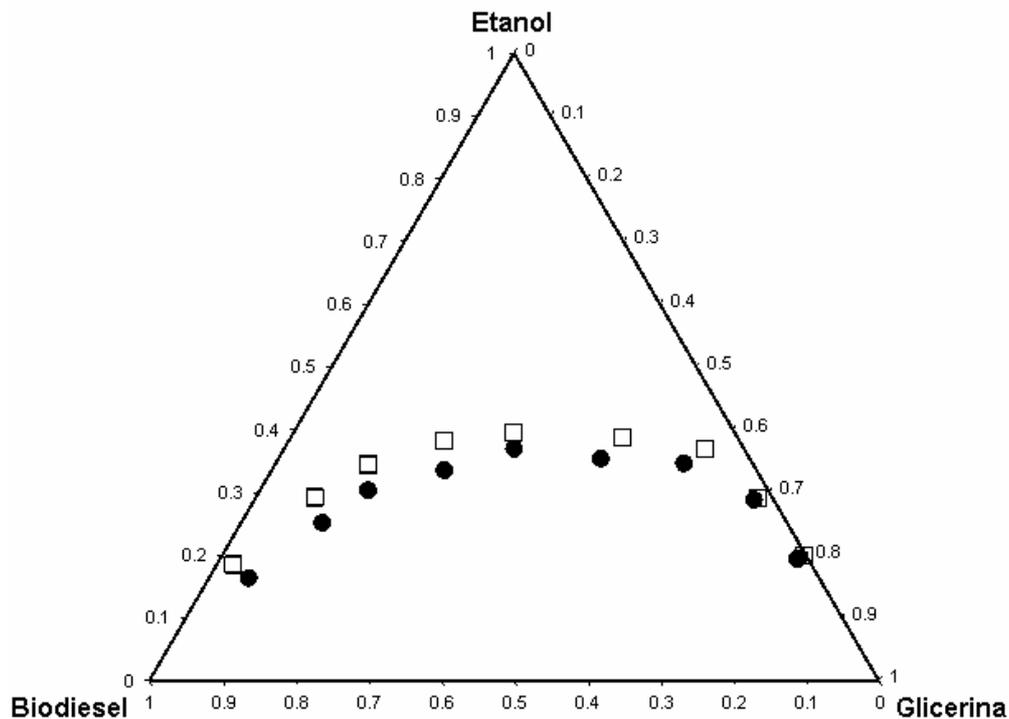


Figura 19: Dados de solubilidade. Biodiesel de mamona + glicerina + etanol:

( □ ) 25 °C, ( ● ) 60 °C.

## 5.2 – Curvas de densidade

As curvas de densidade versus fração mássica foram obtidas com as amostras retiradas dos experimentos de solubilidade. Essas curvas serviram para determinar as linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25°C, ou seja, identificar a composição das duas fases em equilíbrio líquido-líquido para uma mistura cuja composição global é conhecida.

### 5.2.1 – Fase rica em biodiesel

As figuras 20, 21 e 22 mostram a densidade da mistura do sistema 1, contendo metanol, na fase rica em biodiesel versus a fração mássica de biodiesel, glicerina e metanol, respectivamente. Todos os dados de densidade utilizados na confecção das curvas de calibração foram determinados para misturas cuja composição pertence à curva de equilíbrio. Os valores da densidade para cada ponto podem ser visualizados na Tabela16.

Tabela 16: Dados de densidade e composição das curvas de calibração a 25 °C.

Amostra	Fração mássica dos componentes			Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	biodiesel	glicerina	metanol	
(Fase 'biodiesel')				
01	0,5401	0,1400	0,3199	0,9045
02	0,6327	0,0962	0,2710	0,9024
03	0,7857	0,0433	0,1708	0,9035
04	0,8899	0,0152	0,0950	0,9087
(Fase 'glicerina')				
05	0,0022	0,5987	0,3991	1,0353
06	0,0017	0,6988	0,2994	1,0872
07	0,0010	0,7993	0,1997	1,1379

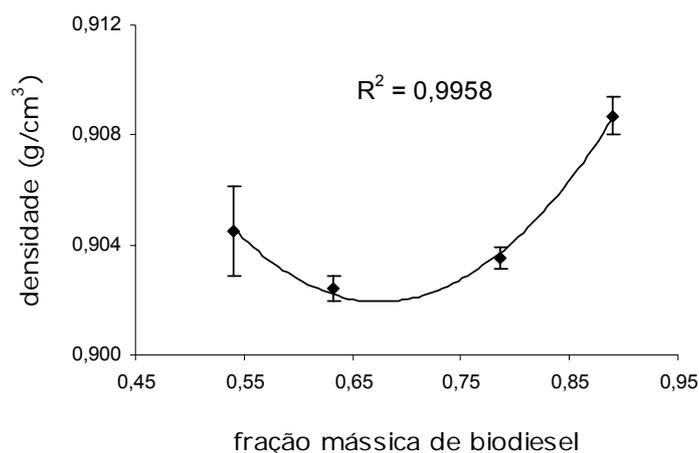


Figura 20: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de biodiesel.

A curva de calibração de densidade versus fração mássica de glicerina na fase rica em biodiesel apresentou um pequeno desvio em relação aos dados experimentais. A estimação dos parâmetros das curvas de calibração foi feita levando-se em consideração o desvio padrão de cada ponto. A Tabela 17 mostra os valores dos parâmetros para cada curva de calibração.

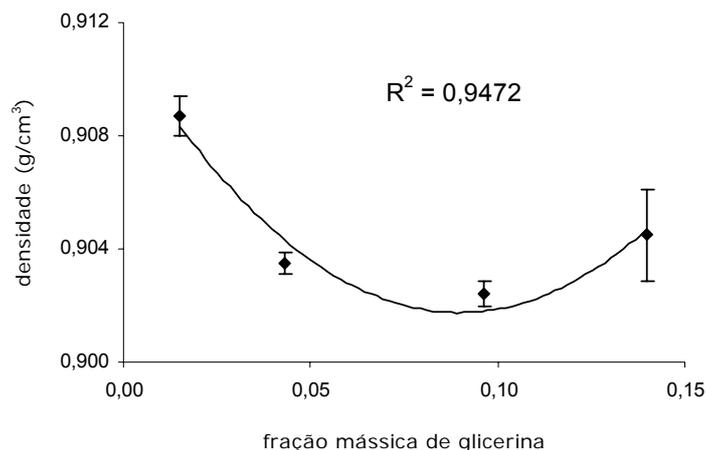


Figura 21: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de glicerina.

Os dados de densidade contra fração mássica foram ajustados através de um polinômio de segundo grau, que leva a duas raízes reais e positivas em alguns pontos da curva. Porém, apenas uma raiz pode ser considerada para a determinação da concentração dos componentes nas fases em equilíbrio. Para identificar a resposta correta são necessários os seguintes critérios: (1) a partir da densidade medida, obtêm-se os valores das frações mássicas dos componentes e soma-os; o ponto será considerado válido se o somatório der o valor 1; (2) além disso, a densidade deve ser comparada com o valor obtido nos pontos da binodal, seguindo a mesma faixa de concentração dos três componentes. Por fim, as fases em equilíbrio precisam cruzar a composição global para que os dados estejam corretos.

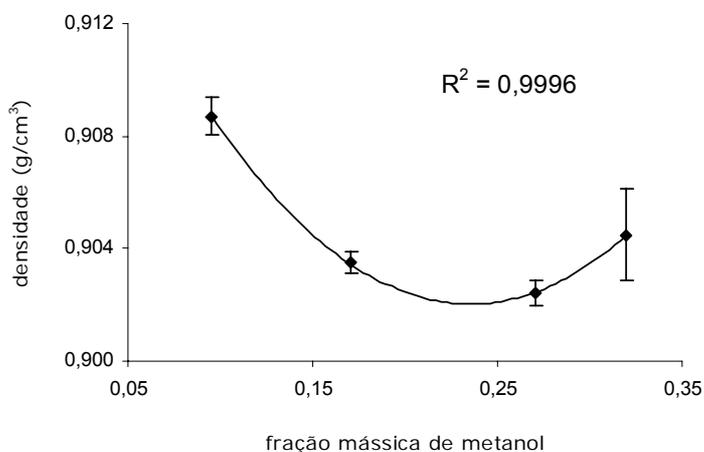


Figura 22: Curva de calibração para fase rica em biodiesel. Densidade vs fração mássica de metanol.

As curvas de densidade versus fração mássica para os três componentes do sistema 1 apresentaram comportamento similar. Num primeiro momento a densidade da mistura diminui, até atingir um ponto de mínimo. Em seguida ocorre o comportamento inverso. Nos dois primeiros pontos a glicerina pode estar influenciando na densidade da mistura. Como sua fração mássica diminui a densidade também diminui. A partir do ponto de mínimo a baixa quantidade de glicerina passa a não ter efeito sobre a densidade da mistura, quando o biodiesel começa a guiar o comportamento da densidade.

### 5.2.2 – Fase rica em glicerina

Na fase rica em glicerina as curvas de calibração seguem um comportamento padrão para os três componentes. Para o biodiesel, o primeiro ponto da curva equivale à densidade de  $1,1379 \text{ g/cm}^3$ , maior que a densidade do biodiesel puro que é igual a  $0,9169 \text{ g/cm}^3$ . Logo, com o aumento da quantidade de biodiesel ocorre uma diminuição da densidade da mistura, conforma pode ser visto na Figura 23. O mesmo comportamento foi apresentado para o metanol, mostrado na Figura 25. Com a glicerina ocorre o comportamento inverso, ou seja, o primeiro ponto equivale à densidade de  $1,0353 \text{ g/cm}^3$ , menor que a densidade da glicerina pura que é de  $1,2580 \text{ g/cm}^3$ . Portanto, o aumento da fração mássica leva ao aumento da densidade, como mostra o gráfico da Figura 23.

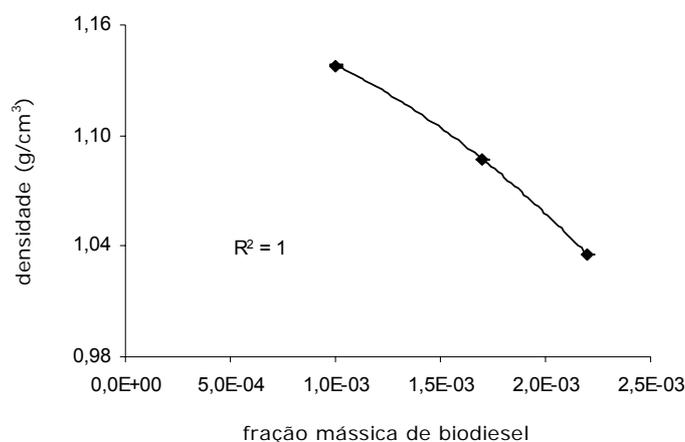


Figura 23: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de biodiesel.

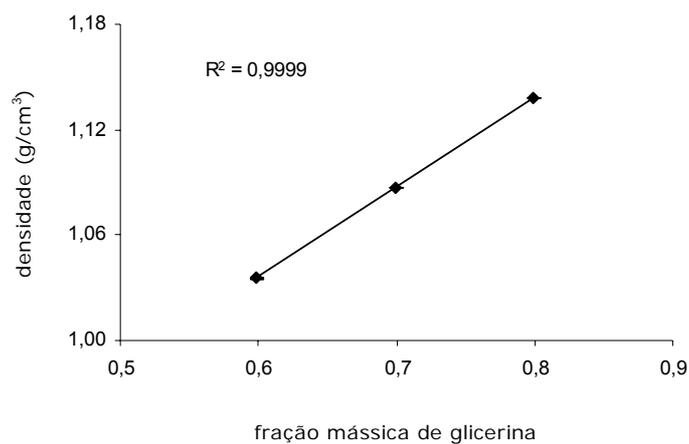


Figura 24: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de glicerina.

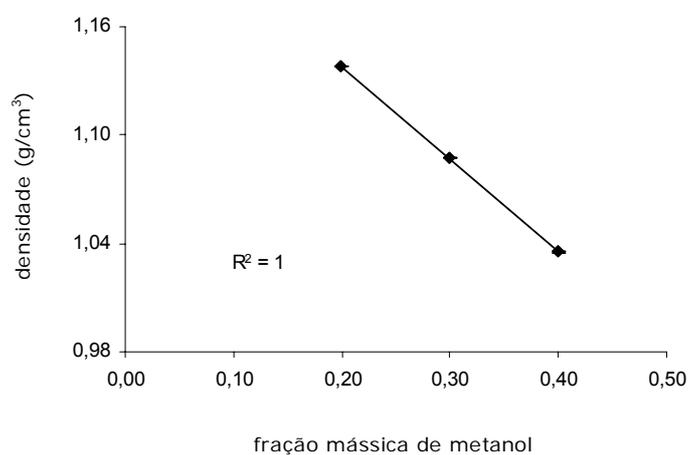


Figura 25: Curva de calibração para fase rica em glicerina. Densidade vs fração mássica de metanol.

Tabela 17: Parâmetros das curvas de calibração.

Curva	parâmetros		
	a	b	c
Fase 'biodiesel'			
biodiesel	0,1496	-0,2029	0,9707
glicerina	1,2196	-0,2127	0,911
metanol	0,3357	-0,1584	0,9207
Fase 'glicerina'			
biodiesel	-1,0E+05	-34,4906	1,1707
glicerina	-0,0673	0,6056	0,6968
metanol	-0,0595	-0,4789	1,2359

### 5.3 – Linhas de amarração para o sistema 1

Os experimentos para determinação das linhas de amarração do sistema 1 foram feitos partindo-se dos valores de composição global apresentados na Tabela 18. O sistema foi agitado vigorosamente por cerca de 30 minutos e deixado em repouso durante 30 horas, a temperatura constante, até a mistura apresentar duas fases líquidas em equilíbrio. As Figuras 26 e 27 mostram fotos tiradas de uma das células de equilíbrio com o sistema 1 sob agitação vigorosa e 30 horas depois com as fases em equilíbrio, respectivamente.

Tabela 18: Composição global do sistema 1 a 25 °C.

<u>Fração mássica dos componentes</u>		
biodiesel	glicerina	metanol
0,375	0,375	0,250
0,400	0,400	0,200
0,350	0,350	0,300
0,360	0,360	0,280
0,420	0,420	0,160
0,385	0,385	0,230
0,410	0,410	0,180

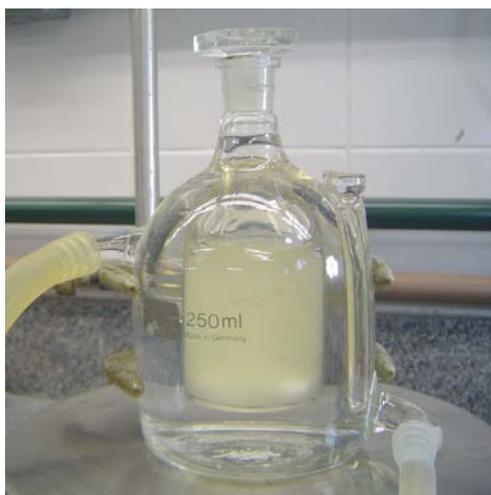


Figura 26: Mistura de biodiesel + glicerina + metanol sendo agitada.

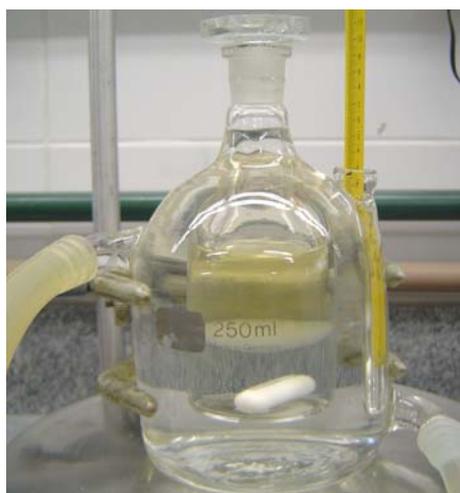


Figura 27: Foto do sistema 1 em equilíbrio líquido-líquido.

As medidas de densidade das amostras retiradas das duas fases em equilíbrio serviram para calcular a composição de cada fase a partir das curvas de calibração obtidas pela equação 4.1 com os parâmetros a, b e c apresentados na tabela 17.

A Tabela 19 apresenta os resultados dos cálculos de fração mássica dos componentes, que representam as linhas de amarração do sistema 1 a 25 °C, mostradas no diagrama ternário da Figura 28.

Tabela 19: Dados de linha de amarração para o sistema 1 a 25 °C.

Fração mássica da fase rica em biodiesel			Fração mássica da fase rica em glicerina		
biodiesel	glicerina	metanol	biodiesel	glicerina	metanol
0,8057	0,0433	0,1546	0,0021	0,5893	0,4085
0,8839	0,0155	0,1024	0,0015	0,7186	0,2798
0,9235	0,0014	0,0763	0,0003	0,7729	0,2259
0,8432	0,0299	0,1294	0,0018	0,6504	0,3475
0,8158	0,0397	0,1478	0,0020	0,6138	0,3841
0,8562	0,0266	0,1232	0,0018	0,6782	0,3197
0,9085	0,0067	0,0861	0,0011	0,7446	0,2539

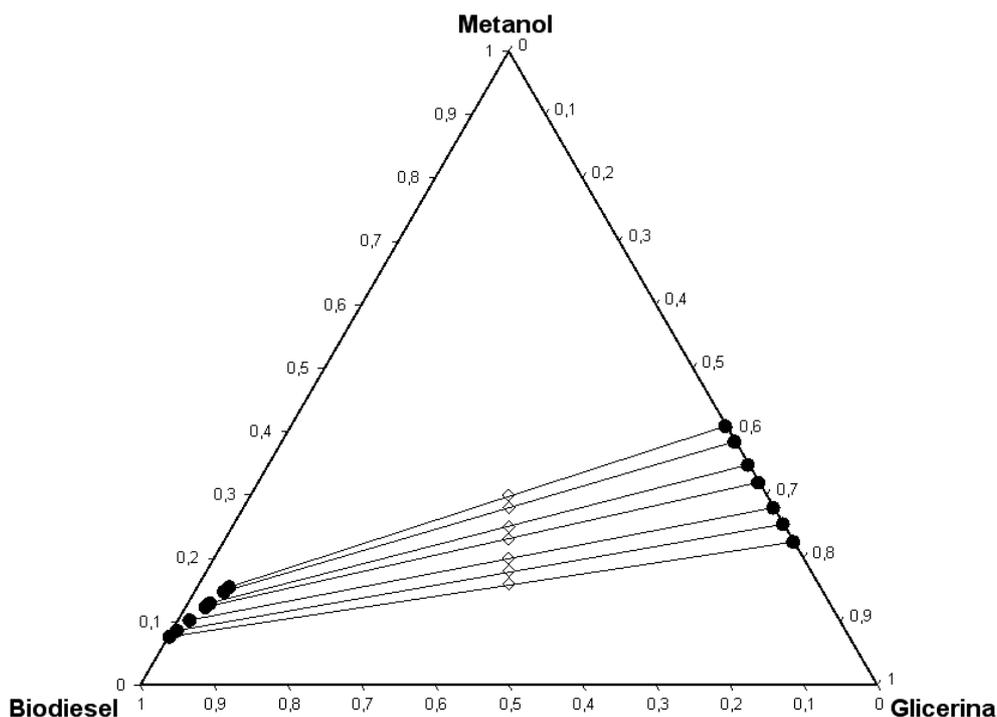


Figura 28: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1 a 25 °C.

NEGI et al. (2006), apresentaram dados de equilíbrio do sistema metil oleato + glicerina + metanol. Os autores concluíram que, para o sistema estudado, o álcool não exerce influência na solubilidade. Com isso, o excesso de metanol utilizado para aumentar o rendimento da reação de transesterificação não afetaria a separação entre a fase rica em glicerina e a fase rica em biodiesel por decantação.

O comportamento do sistema ternário contendo biodiesel de mamona mostrou-se diferente do ternário contendo metil oleato, éster em maior quantidade no biodiesel de soja. O excesso do álcool provocou um aumento na solubilidade do sistema. Dependendo da concentração de metanol utilizado, não deverá ocorrer a formação de duas fases líquidas após a reação de transesterificação, dificultando o processo de purificação do biodiesel de mamona. Através do diagrama ternário apresentado na Figura 29 pode-se observar que a distribuição dos componentes na fase rica em biodiesel é diferente para os dois sistemas. Porém, a partir do diagrama não foi possível fazer uma comparação precisa entre a solubilidade dos dois sistemas, uma vez que NEGI *et al.* (2006) apresentaram dados em uma região limitada do diagrama.

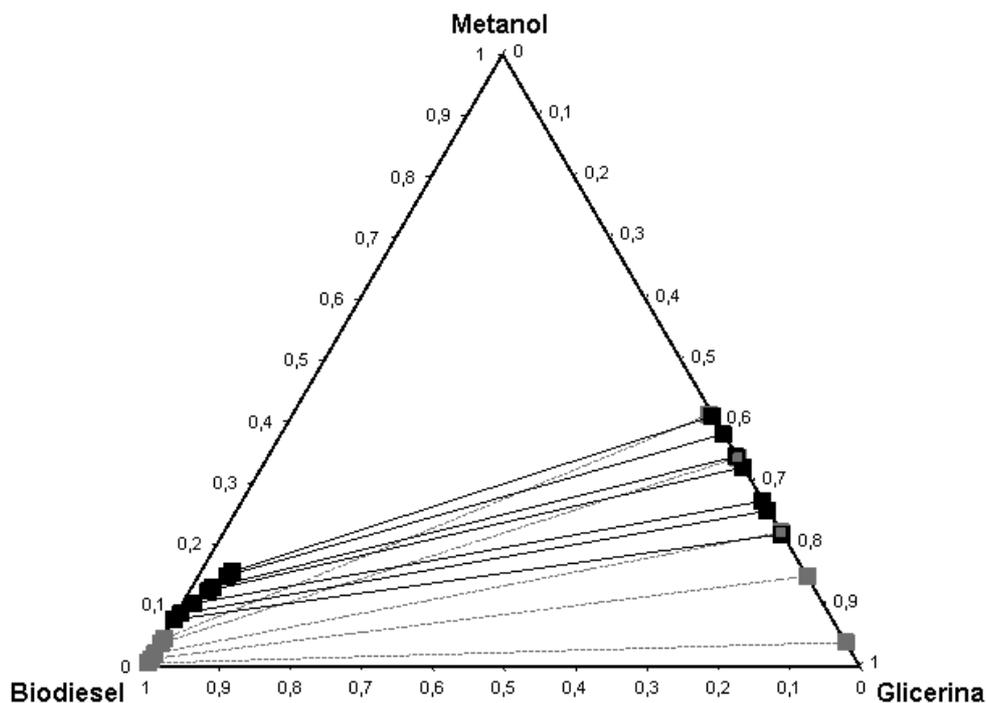


Figura 29: Equilíbrio líq-líq. ( ■ ) sistema 1 a 25 °C, ( ■ ) NEGI *et al.* (2006) a 60 °C.

A fim de analisar melhor a distribuição dos componentes na fase rica em biodiesel para os sistemas apresentados na Figura 29, foi feita uma comparação entre a fração mássica da glicerina e do metanol. Através dos valores apresentados na Tabela 19 pode-se concluir que a solubilidade da glicerina no éster metil oleato é muito baixa, assim como a do metanol. Para o biodiesel de mamona, os dados experimentais do sistema 1 mostram que, mesmo numa temperatura mais baixa, a solubilidade tanto da glicerina quanto do metanol são maiores quando comparadas ao sistema contendo metil oleato.

Tabela 20: Comparação entre a fração mássica da glicerina e do metanol na fase rica em biodiesel para os sistemas contendo biodiesel de mamona e metil oleato.

Fração mássica de glicerina		Fração mássica de metanol	
metil oleato (NEGI <i>et al.</i> , 2006)	sistema 1 (dados exp.)	metil oleato (NEGI <i>et al.</i> , 2006)	sistema 1 (dados exp.)
0,0006	0,0433	0,0048	0,1546
0,0027	0,0155	0,0120	0,1024
0,0025	0,0299	0,0210	0,1294
0,0033	0,0397	0,0380	0,1478
0,0034	0,0266	0,0450	0,1232

## 5.4 – Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica para sistemas envolvendo o equilíbrio líquido-líquido tem grande importância no desenvolvimento e otimização de processos de separação. O modelo UNIQUAC pode ser utilizado para representar a não-idealidade das fases líquidas, mas para isso é preciso obter dados experimentais que possibilitem estimar os parâmetros do mesmo. O cálculo do equilíbrio líquido-líquido fornece a composição das fases em equilíbrio a partir da composição global, daí a importância dos dados de linha de amarração para a modelagem termodinâmica.

O algoritmo proposto por PRAUSNITZ *et al.* (1991) foi implementado em FORTRAN para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido do sistema preliminar contendo n-butanol + n-propanol + água a 25 °C, utilizando-se o modelo UNIQUAC para calcular o coeficiente de atividade. A estimação dos parâmetros de interação binária foi realizada com o método Simplex também implementado em FORTRAN. A Tabela 21 apresenta a média dos desvios absolutos entre os dados experimentais e os valores calculados para o sistema preliminar, onde  $p^{exp}$  indica o valor determinado experimentalmente e  $p^{calc}$  o valor calculado pelo modelo, onde  $p$  é a fração molar dos componentes.

Tabela 21: Desvio entre valores medidos e calculados para o sistema preliminar.

Componente	Desvio Absoluto (DA) $ p^{exp} - p^{calc} $	Desvio percentual $ DA / p^{exp}  \times 100$
<u>fase orgânica</u>		
butanol	1,34E-03	7,84
propanol	6,28E-04	6,41
água	1,27E-03	0,13
<u>fase aquosa</u>		
butanol	4,01E-03	1,22
propanol	1,05E-03	1,28
água	4,67E-03	0,82

A Figura 30 mostra o resultado da modelagem termodinâmica comparando os dados experimentais e os retirados do trabalho de GOMIS-YAGUES *et al.* (1998). Os parâmetros de interação binária estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Parâmetros  $a_{ij}$  [ $K^{-1}$ ] do modelo UNIQUAC para o sistema butanol (1) + propanol (2) + água (3) em equilíbrio líquido-líquido a 25 °C.

$a_{12}$	7,2669	$a_{23}$	- 166,8600
$a_{13}$	32,0234	$a_{31}$	856,6589
$a_{21}$	- 14,1604	$a_{32}$	684,6660

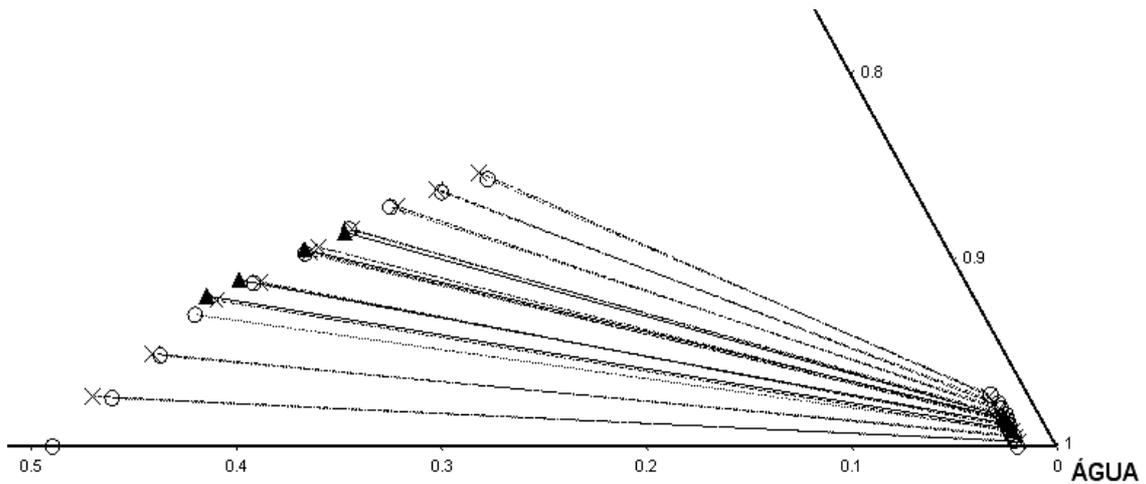


Figura 30: Ampliação do diagrama ternário do sistema butanol + propanol + água a 25 °C. (o) Gomis-Yagües *et al.* (1998), (▲) Dados experimentais e (x) UNIQUAC.

Da mesma forma, a modelagem termodinâmica foi realizada para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C. Neste caso os dados em fração mássica foram transformados para fração molar pela equação (5.1), com os valores dos dados experimentais em fração molar os parâmetros de interação binária puderam ser estimados. O resultado da modelagem foi transformado novamente para fração mássica e mostrado na Figura 31. A Tabela 23 apresenta os parâmetros estimados para o sistema em questão e a Tabela 24 mostra a média dos desvios entre os dados experimentais e os valores calculados.

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum (w_i/M_i)} \quad (5.1)$$

Tabela 23: Parâmetros  $a_{ij}$  [ $K^{-1}$ ] do modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel de mamona (1) + glicerina (2) + metanol (3) em equilíbrio líquido-líquido a 25 °C.

$a_{12}$	4585,7	$a_{23}$	- 432,56
$a_{13}$	- 300,11	$a_{31}$	5953,38
$a_{21}$	2219,00	$a_{32}$	4816,01

Tabela 24: Desvio entre valores medidos e calculados para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C.

Componente	Desvio Absoluto (DA) $  p^{exp} - p^{calc}  $	Desvio percentual $  DA / p^{exp}   \times 100$
<u>fase rica em biodiesel</u>		
biodiesel	3,23E-02	7,89
glicerina	2,93E-03	6,21
metanol	2,94E-02	5,56
<u>fase rica em glicerina</u>		
biodiesel	3,21E-05	11,02
glicerina	7,90E-03	1,77
metanol	1,86E-02	3,51

Note que o desvio absoluto médio para o biodiesel na fase rica em glicerina foi o menor, mas teve o maior desvio percentual entre os dados experimentais e os valores calculados. Este resultado pode ser atribuído à baixa solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina, cujos valores das frações molares foram os menores encontrados entre os componentes do sistema, nas duas fases em equilíbrio.

O modelo UNIQUAC representou de forma satisfatória o comportamento do equilíbrio de fases dos sistemas estudados. O biodiesel foi considerado como um pseudo-componente tanto na determinação experimental das linhas de amarração quanto na modelagem termodinâmica, na qual foi representado pelo éster ricinoleato de metila.

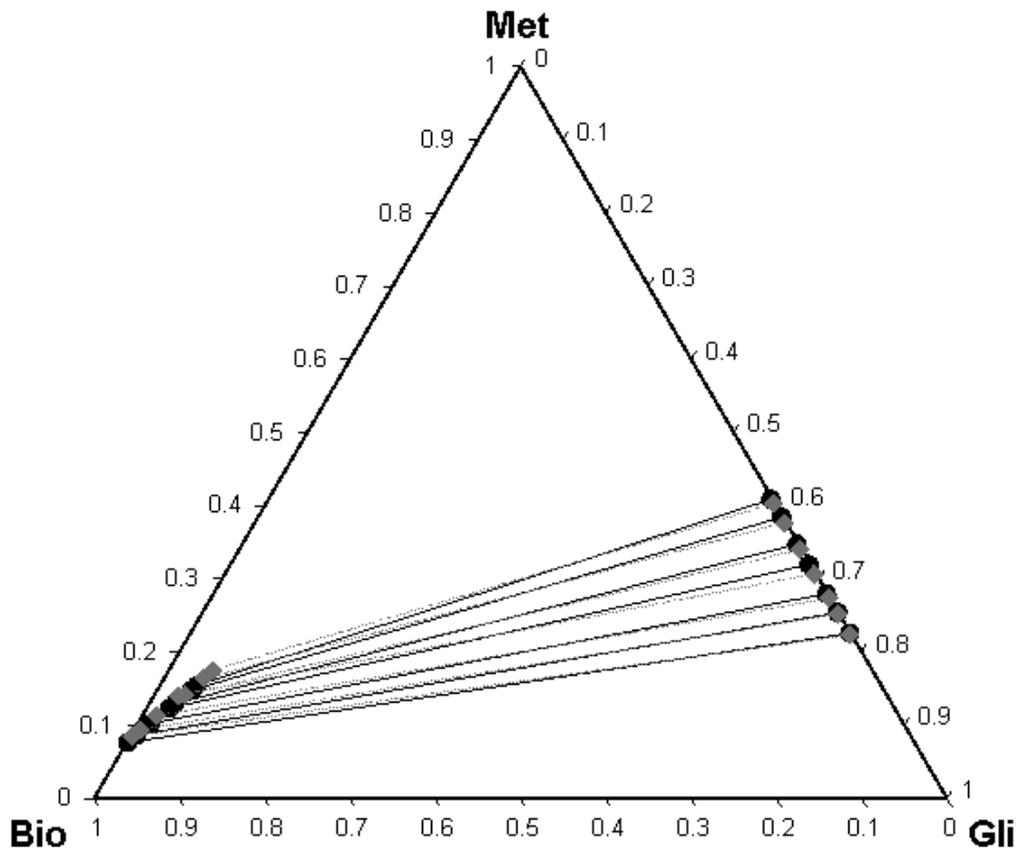


Figura 31: Diagrama ternário do sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25 °C. (●) Dados experimentais e (■) UNIQUAC.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida para determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados mostrou-se satisfatória, obtendo-se dados de solubilidade acurados. Os dados de solubilidade foram medidos pelo método de titulação a partir de observação visual da mudança das fases em equilíbrio, sendo realizadas réplicas em cada experimento. As linhas de amarração para o ternário biodiesel da mamona + glicerina + metanol a 25 °C passam pelo ponto de composição global dentro do erro experimental, mostrando a eficiência da metodologia desenvolvida na determinação do equilíbrio de fases líquidas. A metodologia permite que o biodiesel seja tratado como um pseudo-componente, minimizando os erros de análise da composição.

A solubilidade da glicerina no biodiesel produzido a partir do óleo de mamona aumentou com o aumento da quantidade de álcool no sistema, diferente da conclusão feita por NEGI *et al.* (2006), que estudaram o sistema ternário contendo metil oleato representando o biodiesel, glicerina e metanol. O ternário biodiesel de mamona + glicerina + metanol/etanol mostrou maior solubilidade quando comparado aos sistemas contendo biodiesel de pinhão-manso e colza, fator que contribui para dificultar o processo de purificação do biodiesel de mamona. O tipo de álcool utilizado influenciou a solubilidade do sistema ternário na região da fase rica em glicerina, sendo que os experimentos realizados com metanol apresentaram menor solubilidade. A partir dos dados de linha de amarração pode-se concluir que a quantidade de biodiesel presente na fase rica em glicerina foi muito baixa, indicando pouca perda do produto caso seja utilizado o processo de decantação para separar as fases. Porém, dependendo da quantidade de álcool utilizada, pode não ocorrer a formação de duas fases líquidas ao final da reação de transesterificação.

A temperatura não influencia de forma significativa na solubilidade do sistema. Logo, processos que utilizam calor para promover a separação dos componentes podem não ser a melhor alternativa para este tipo de sistema. Contudo, a remoção do álcool através de destilação simples faz com que o sistema apresente duas fases líquidas em equilíbrio, facilitando a separação dos componentes. O estudo do equilíbrio de fases do sistema é muito importante para que estas e outras questões referentes aos processos de separação possam ser abordadas. A modelagem termodinâmica pode auxiliar na simulação dos processos de separação, economizando tempo e minimizando custos. O modelo UNIQUAC mostrou-se satisfatório na representação do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados.

As metodologias utilizadas na identificação de técnicas viáveis para a separação da mistura proveniente da reação de transesterificação do óleo de mamona com metanol apontaram para diferentes caminhos. Assim como estudos realizados para biodiesel produzido a partir de outras oleaginosas, a extração líquido-líquido pode ser considerada uma técnica viável para separar o biodiesel de mamona tanto do álcool quanto da glicerina. Estudos das técnicas de separação para o processo de refino do biodiesel de mamona merecem destaque e podem resultar na obtenção de um biocombustível de alta pureza e que atenda as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo. Neste contexto, as pesquisas com o biodiesel de mamona devem continuar para que o óleo da mamona se torne uma alternativa viável na produção de biodiesel em larga escala, possibilitando o desenvolvimento sócio econômico de áreas mais pobres do Brasil.

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- Fazer um levantamento de possíveis agentes de separação (solventes) e sua influência no equilíbrio de fases do sistema composto pelos produtos da reação de transesterificação do biodiesel de mamona para possibilitar um estudo mais aprofundado das técnicas de separação.
- Utilizar um programa computacional para simular o processo de separação do sistema com base nos dados de equilíbrio de fases e nas propriedades dos componentes para os sistemas estudados.
- Obter dados de equilíbrio para sistemas contendo biodiesel proveniente de outras oleaginosas como a soja, matéria-prima mais utilizada atualmente na produção de biodiesel no Brasil.

## Bibliografia

- AL-WIDYAN, M.I., AL-SHYOUKH, A.O., 2002, "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel", *Bioresource Technology*, v. 85, n. 3, pp. 253-256.
- BARNICKI, S.D., FAIR, J.R., 1990, "Separation system synthesis: A knowledge-based approach. 1. Liquid mixture separations", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 3, pp. 421-432.
- BARNWAL, B.K., SHARMA, M.P., 2005, "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 4, pp. 363-378.
- BARROS, G.S.C., SILVA, A.P., PONCHIO, L.A., et al., 2006, "Custo de produção de biodiesel no Brasil", *Revista de política Agrícola*, ano XV, n° 3, jul/ago/set.
- BARTON, A.F.M., 1983, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press Inc., Florida.
- BEERBOWER, A., DICKEY, J.R., 1969, "Advanced methods for predicting elastomers-fluids interactions", *Trans. Amer. Soc. Lubric. Eng.*, v. 12, pp. 1.
- BONDI, A., 1964, "van der Waals volumes and radii", *The Journal of Physical Chemistry*, v. 68, n. 3, pp. 441-451.
- CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A., 2004, "Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems", *Fluid Phase Equilibria*, v. 215, n. 2, pp. 227-236.
- CONCEICAO, M.M., CANDEIA, R.A., SILVA, F.C., et al., 2007, "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 5, pp. 964-975.
- CONSTANTINOU, L., GANI, R., 1994, "New group contribution method for estimating properties of pure compounds", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 40, n. 10, pp. 1697-1710.
- DAUBERT, T.E., DANNER, R.P., 1989, *Physical and thermodynamic properties of pure compounds: Data compilation*, Hemisphere, New York.
- ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A., 2005, "Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 15, pp. 5491-5499.
- FELIZARDO, P., NEIVA CORREIA, M.J., RAPOSO, I., et al., 2006, "Production of biodiesel from waste frying oils", *Waste Management*, v. 26, n. 5, pp. 487-494.

- FREEDMAN B., PRYDE E. H., MOUNTS T. L., 1984, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 61, n. 10, pp. 1638-1643.
- GELLER, D.P., GOODRUM, J.W., 2004, "Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity", *Fuel*, v. 83, n. 17-18, pp. 2351-2356.
- GOMIS-YAGUES, V., BEVIÁ, F.R., NOFUENTES, M.R., et al., 1998, "The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol-1-propanol-water", *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, n. 1-2, pp. 139-145.
- GOODRUM, J.W., GELLER, D.P., 2005, "Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity", *Bioresource Technology*, v. 96, n. 7, pp. 851-855.
- GRABOSKI, M.S., MCCORMICK, R.L., 1998, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 24, n. 2, pp. 125-164.
- HILL, K., 2000, "Fats and oils as oleochemical raw materials", *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 7, pp. 1255-1264.
- HORVATH, A.L., 1992, *Molecular design*, Elsevier, Amsterdam.
- ISLÁS, J., MANZINI, F., MASERA, O., 2007, "A prospective study of bioenergy use in Mexico", *Energy*, v. 32, n. 12, pp. 2306-2320.
- JAKSLAND, C.A., 1996, *Separation Process Design and Synthesis Based on Thermodynamic Insights*. Ph.D. dissertation, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- JAKSLAND, C.A., GANI, R., LIEN, K.M., 1995, "Separation process design and synthesis based on thermodynamic insights", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 3, pp. 511-530.
- KARAOSMANOGLU, F., CIGIZOGLU, K.B., TUTER, M., ERTEKIN, S., 1996, "Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production", *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, pp. 890-895.
- KISS, A.A., OMOTA, F., DIMIAN, A.C., et al., 2006, "The heterogeneous advantage : biodiesel by catalytic reactive distillation", *Topics in Catalysis*, v. 40, n. 1-4, pp. 141-150.
- KOMERS, K., TICHY, J., SKOPAL, F., 1995, "Ternares phasen diagram Biodiesel-Methanol-Glyzerin", *Journal fur Praktische Chemie*, v. 337, pp. 328-331.
- KONDILI, E.M., KALDELLIS, J.K., 2007, "Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, pp. 2137-2151.
- KORBITZ, W., 1999, "Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect", *Renewable Energy*, v. 16, n. 1-4, pp. 1078-1083.

- KRISNANGKURA, K., YIMSUWAN, T., PAIRINTRA, R., 2006, "An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures", *Fuel*, v. 85, n. 1, pp. 107-113.
- LIMA NETO, A.F., SANTOS, L.S.S., MOURA, C.V.R., 2006, "Biodiesel de mamona obtido por via etílica". Presente em [[http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/produção/Via\\_Etilica03.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/produção/Via_Etilica03.pdf)] > Acessado em janeiro de 2008.
- MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N., 2006, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n. 3, pp. 248-268.
- MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., CARVALHO, S.H.V., et al., 2004, "Obtenção de biodiesel a partir do óleo de mamona: Estudo comparativo entre diferentes catalisadores, na reação de transesterificação, empregando-se metanol e etanol." *I Congresso Brasileiro de Mamona*, Campina Grande, Paraíba, Brasil.
- MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., WOLF, C.R., et al., 2006, "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts", *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 33, n. 9, pp. 819-822.
- NEGI, D.S., SOBOTKA, F., KIMMEL, T., et al., 2006, "Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 10, pp. 3693-3696.
- OGUNNIYI, D.S., 2006, "Castor oil: A vital industrial raw material", *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, pp. 1086-1091.
- PIRES, M.M., ALVES, J.M., NETO, J.A.A., et al., 2004, "Biodiesel de mamona: Uma avaliação econômica". *I Congresso Brasileiro de Mamona*, Campina Grande, Paraíba, Brasil.
- POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z., 2007, "History and policy of biodiesel in Brazil", *Energy Policy*, v. 35, n. 11, pp. 5393-5398.
- PRAUSNITZ, J., ANDERSON, T., GRENS, E., 1980, *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*, Prentice-Hall.
- PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL, Presente em [<http://www.biodiesel.gov.br/>] > Acessado em janeiro de 2008.
- QIAN, Y., LIEN, K.M., 1995, "Rule based synthesis of separation systems by predictive best first search with rules represented as trapezoidal numbers", *Computers and Chemical Engineering*, v. 19, n.11, pp. 1185-1205.
- RANESES, A.R., GLASER, L.K., PRICE, J.M., DUFFIELD, J.A., 1999, "Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States", *Industrial Crops and Products*, v. 9, n. 2, pp. 151-162.

- RYAN, L., CONVERY, F., FERREIRA, S., 2006, "Stimulating the use of biofuels in the European Union: Implications for climate change policy", *Energy Policy*, v. 34, n. 17, pp. 3184-3194.
- SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., MALHOTRA, R.K., 2007, "Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia", *Fuel*, v. 86, n. 10-11, pp. 1365-1371.
- SCHOLZ, V., DA SILVA, J.N., 2007, "Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel", *Biomass and Bioenergy*, In Press, Corrected Proof.
- SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M.L., ALVES, A.R., 2001, "The petrochemical industry in the next century: How to replace petroleum as raw material", *Quimica Nova*, v. 24, n. 2, pp. 247-251.
- SHAHID, E.M., JAMAL, Y.A review of biodiesel as vehicular fuel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. In Press, Corrected Proof.
- SHAY, E.G., 1993, "Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities", *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 4, pp. 227-242.
- TIZVAR, R., MCLEAN, D.D., KATES, M., DUBE, M.A., 2008, "Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane-Methanol System", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 2, pp. 443-450.
- YUAN, W., HANSEN, A.C., ZHANG, Q., 2005, "Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels", *Fuel*, v. 84, n. 7-8, pp. 943-950.
- ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M., 2003, "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", *Bioresource Technology*, v. 89, n. 1, pp. 1-16.
- ZHOU, H., LU, H., LIANG, B., 2006, "Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 3, pp. 1130-1135.

# APÊNDICE A

## Índices de viabilidade

Tabela 25: Valores recomendados para índice de viabilidade das técnicas de separação (JAKSLAND, 1996).

Processo de Separação		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	P <sub>7</sub>	P <sub>8</sub>
Absorção	m	—	—	—	—	—	—	1,11	—
	M							2,18	
Destilação criogênica	m	—	—	—	—	—	1,12	—	—
	M						1,17		
Destilação	m	—	—	—	—	—	1,01	—	—
	M						1,02		
Destilação extrativa	m	—	—	—	—	—	0,00	—	—
	M						1,00		
	N						1,12		
	n						1,15		
Operação de flash	m	—	—	—	—	—	1,23	—	—
	M						1,40		
Separação com espuma	m	—	—	—	—	—	—	—	1,57
	M								2,08
Membrana p/ gases	m	1,07	—	—	—	1,10	—	—	—
	M	1,10				1,20			
Membrana p/ líquidos	m	—	—	1,40	—	—	—	1,20	—
	M			1,47				1,28	
Microfiltração	m	—	1,90	—	—	—	—	—	—
	M		2,40						
Adsorção c/ peneira molecular	m	1,07	—	—	1,05	—	—	—	—
	M	1,10			1,10				
Condensação parcial	m	—	—	—	—	—	1,90	—	—
	M						2,15		
Pervaporação	m	—	—	3,20	—	—	—	1,90	—
	M			4,00				2,50	
Arraste a vapor	m	—	—	—	—	—	—	0,00	—
	M							1,00	
	N							1,63	
	n							3,90	
Ultrafiltração	m	—	1,70	—	—	—	—	—	—
	M		2,30						

P<sub>1</sub> – Volume de van der Waals

P<sub>2</sub> – Peso molecular

P<sub>3</sub> – Volume molar

P<sub>4</sub> – Momento dipolo

P<sub>5</sub> – Temperatura crítica

P<sub>6</sub> – Temperatura normal de ebulição

P<sub>7</sub> – Parâmetro de solubilidade

P<sub>8</sub> – Tensão superficial

# APÊNDICE B

## Hierarquia de síntese de sistemas

Fluxogramas para seleção de técnicas de separação adaptados do trabalho de BARNICKI E FAIR (1990).

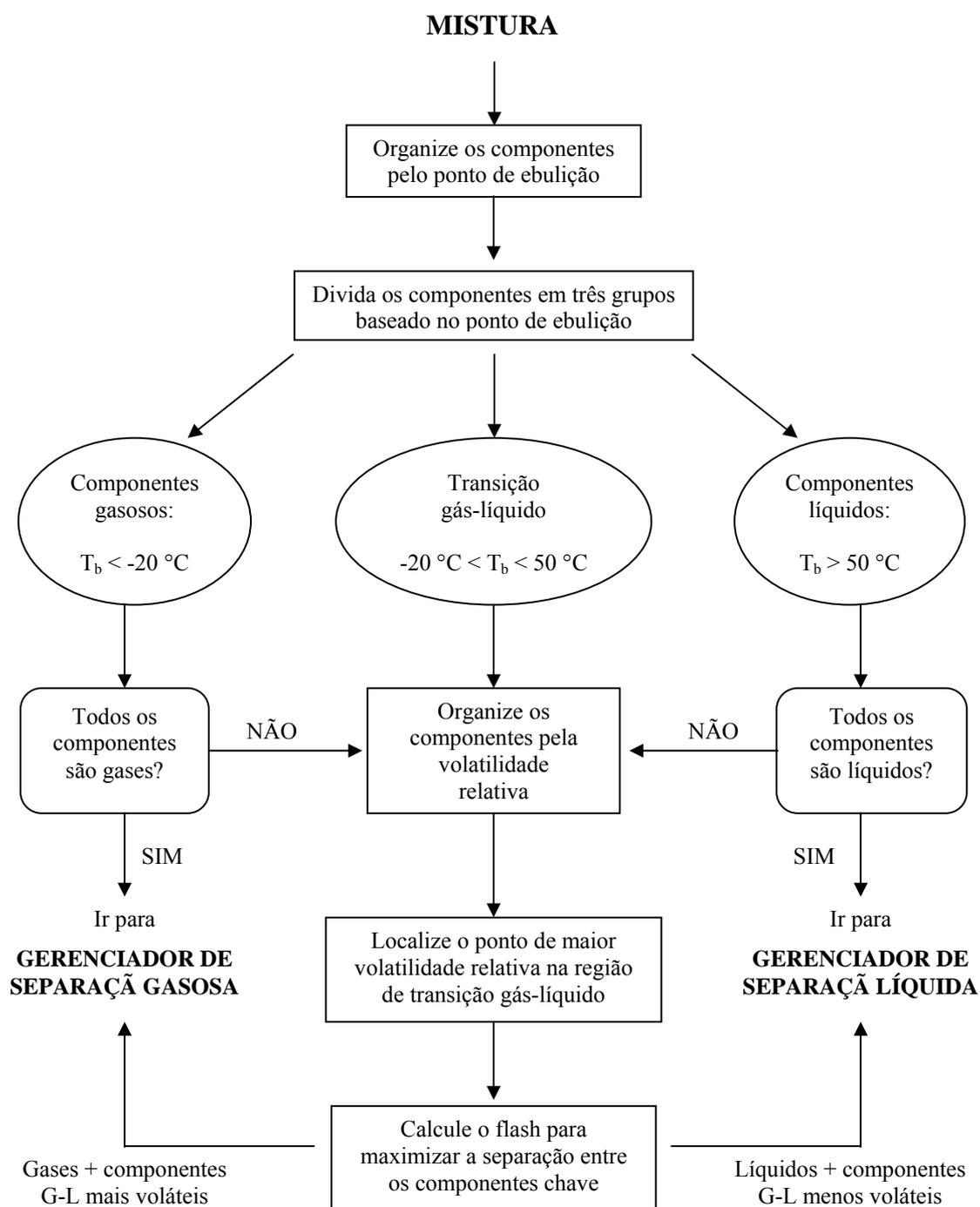


Figura 32: Seletor de separação de fases.

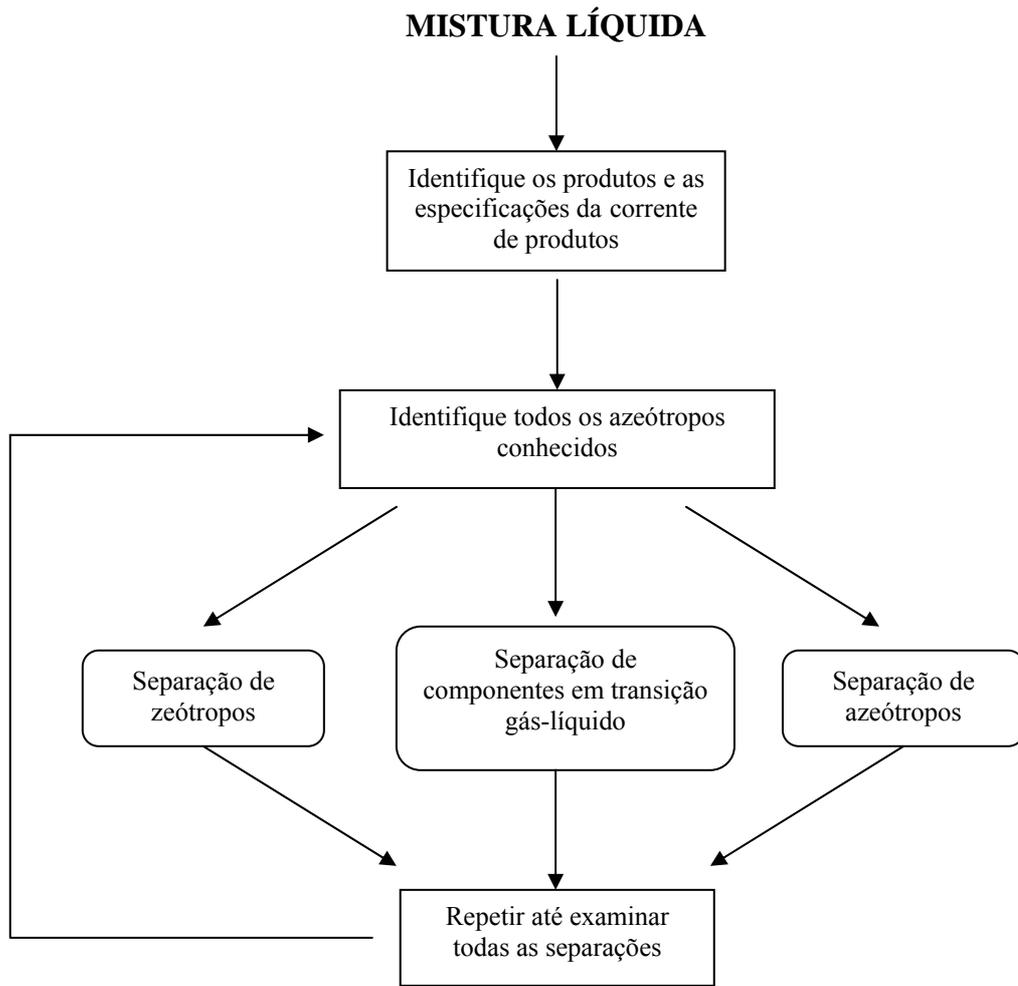


Figura 33: Fluxograma para identificação do tipo de sistema.

## APÊNDICE C

### Erro experimental

No cálculo do desvio padrão dos dados experimentais de solubilidade levou-se em consideração o erro associado à observação visual da mudança de duas para uma única fase líquida, através da reprodutibilidade dos experimentos, e o erro associado ao preparo das misturas, no qual foi considerado um desvio de  $\pm 0,02$  ml no volume das pipetas utilizadas no preparo dos experimentos.

As medidas de solubilidade foram feitas em um aparelho digital. Com isso, o erro associado às análises de densidade foi obtido através das réplicas realizadas.

Tabela 26: Erro experimental associado a medidas de solubilidade a 25 °C e densidade para o sistema 1.

Amostra	Desvio padrão nas composições			Desvio na densidade
	biodiesel	glicerina	metanol	
Ponto central	3,41E-03	2,16E-03	3,14E-03	5,82E-04
Região rica em biodiesel	1,40E-03	2,75E-03	1,44E-03	8,95E-04
	1,02E-03	1,31E-03	2,45E-04	1,62E-03
	8,73E-04	1,05E-03	2,56E-04	4,42E-04
	1,07E-03	8,16E-04	1,98E-04	3,96E-04
Região rica em glicerina	1,71E-03	1,75E-03	6,47E-04	6,78E-04
	3,97E-04	2,65E-04	1,49E-04	2,35E-04
	6,25E-04	5,47E-04	1,34E-04	1,53E-04
	3,09E-04	3,68E-04	9,43E-05	2,06E-04

Tabela 27: Erro experimental associado a medidas de solubilidade a 25 e 60 °C para o sistema 2.

Experimentos	Desvio padrão nas composições		
	biodiesel	glicerina	etanol
<u>25 °C</u>			
Ponto central	3,53E-03	1,54E-03	2,28E-03
Região rica em biodiesel	3,24E-04	5,76E-04	4,78E-04
	1,34E-03	1,58E-03	2,03E-03
	8,66E-04	9,47E-04	4,57E-04
	7,85E-04	6,37E-04	1,41E-04
Região rica em glicerina	3,27E-04	8,16E-04	2,45E-04
	9,39E-04	5,72E-04	3,68E-04
	4,08E-04	3,68E-04	4,71E-04
	2,05E-04	2,45E-04	4,71E-04
<u>60 °C</u>			
Ponto central	4,71E-04	1,63E-04	1,25E-04
Região rica em biodiesel	4,08E-04	3,27E-04	2,00E-03
	6,13E-04	5,72E-04	4,71E-04
	1,14E-03	1,35E-03	1,63E-04
	3,27E-04	5,31E-04	2,05E-04
Região rica em glicerina	2,87E-04	4,72E-04	2,45E-04
	8,27E-03	3,58E-03	4,72E-03
	6,76E-03	9,51E-04	5,32E-04
	1,37E-03	1,53E-04	5,48E-04