

Determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo éster metílico de ácidos graxos, glicerina bruta e metanol

D. de BASTIANI¹, G. G. TIROLLO¹, A. P. SILVA¹, M. LANZA¹

¹Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina. EQA/CTC/UFSC, Florianópolis - SC, Brasil.

E-mail para contato: mlanza@enq.ufsc.br

RESUMO - Estudos de equilíbrio líquido-líquido são fundamentais para prever dados de equilíbrio termodinâmico e assim auxiliar na otimização das operações que envolvem produção e purificação de substâncias. Neste estudo, dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados para compostos envolvidos na produção de ésteres metílicos. Sistemas contendo glicerina bruta, ésteres metílicos e metanol nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C foram analisados. As massas dos componentes presentes nas fases formadas após o equilíbrio foram quantificadas por métodos analíticos, e assim, foi possível determinar diagramas ternários de equilíbrio para os sistemas estudados. Os diagramas tiveram boa representatividade e foi possível verificar a influência da água e das impurezas presentes no sistema, oriundas da glicerina bruta.

1. INTRODUÇÃO

A previsão de esgotamento do petróleo tem incentivado a busca por fontes alternativas e renováveis de energia, o que incentivou a inserção do Biodiesel na matriz energética brasileira e despertou um grande interesse na comunidade científica (Ranganathan *et al.*, 2008). O biodiesel é definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, empregando catalisadores homogêneos (hidróxidos alcalinos ou ácidos) ou catalisadores heterogêneos (metais, enzimas e zeólitas) (Pousa *et al.*, 2007). A glicerina, coproduto da reação de transesterificação, possui muitas impurezas (ácidos graxos, catalisadores), sendo assim denominada de glicerina bruta. Com o aumento previsto da produção de biodiesel, o excedente de glicerina bruta também aumentará e sua inserção no mercado depende do seu grau de purificação (Pinto *et al.*, 2005). Na produção e purificação do biodiesel e da glicerina bruta, ocorre a formação de fases líquidas com diferentes composições de reagentes e/ou produtos da reação. A termodinâmica tem papel fundamental na predição de sistemas que formam fases líquidas com diferentes composições e através de diagramas de equilíbrio de fases pode prever o comportamento das substâncias envolvidas em um sistema em equilíbrio líquido-líquido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos utilizados neste trabalho receberam a seguinte notação: (1) biodiesel metílico (97% de pureza); (2) glicerina bruta (>80% de pureza); (3) metanol (composto puro);

(4) ésteres metílicos (composto puro); (5) glicerol livre (composto puro); (6) água (composto puro); (7) voláteis (metanol + água); (8) impurezas do biodiesel metílico; (9) impurezas da glicerina bruta. A tabela 1 apresenta a pureza dos compostos utilizados na geração dos pontos de mistura.

Tabela 1 - Proveniência e grau de pureza dos compostos envolvidos neste trabalho.

Nomenclatura	Proveniência	Pureza mínima em fração mássica (w)
Metanol	Vetec	0,9980
Biodiesel metílico	BS Bios ^a	0,9700 ^b
Glicerina bruta	BS Bios ^a	0,8227 ^c

^a Gentilmente cedidos pela empresa BS Bios, Marialva/PR; ^b pureza referente a quantidade de ésteres metílicos; ^c glicerina bruta apresenta glicerol livre (82,27%), água (11,41%) e impurezas (6,32%) em sua composição.

Experimento de equilíbrio líquido-líquido: O procedimento consistiu em adicionar massas pré-definidas, determinadas através do ponto de mistura que compreende a região bifásica, de biodiesel (1), glicerina bruta (2) e metanol (3) nas células de equilíbrio (que possuíam barras magnéticas em seu interior). É importante destacar que em todos os experimentos foram adicionados apenas biodiesel metílico (1), glicerina bruta (2) e metanol (3) para geração dos pontos de mistura. As células eram fechadas e conectadas a um banho com circulação constante (Micro Química MQBMP-01) e esse era ajustado à temperatura estudada. Inicialmente, as células foram agitadas com agitador magnético por 20 minutos e após esse período o agitador foi desligado e as células permaneciam conectadas ao banho termostático por 24 horas. As amostras das fases formadas após o equilíbrio, fase éster e fase glicerínica, foram retiradas pelos septos das células com auxílio de seringas. As composições das fases foram analisadas conforme descrito abaixo.

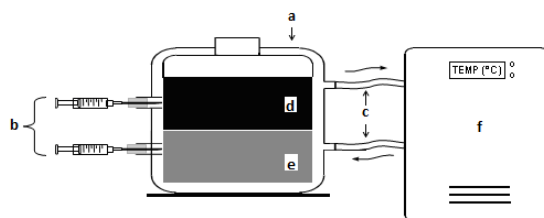


Figura 1 - Diagrama esquemático da célula de equilíbrio conectada ao banho termostático. a: célula; b: retirada de amostra das fases c: circulação de água; d: fase éster (FE); e: fase glicerínica (FG); f: banho termostático. Fonte: Lanza (2008).

Determinação da fração de glicerol livre: O método utilizado para determinação de glicerol livre foi descrito por Cocks e Van Rede (1966). O método consiste na reação do glicerol com o periodato de sódio (NaIO_4) em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico, este último é utilizado para determinar a quantidade de glicerol através de titulação com NaOH (0,125 N). A quantidade de glicerol livre contida na amostra foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{Glicerol livre } (w_5) = \left[\frac{9,209 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m_a} \right] / 100 \quad (1)$$

Onde: w_5 é a fração mássica de glicerol livre,
 N é a normalidade da solução de NaOH ,

V_1 é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL),
 V_2 é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL),
 m_a é a massa de amostra utilizada (g).

Determinação da fração de água: A glicerina bruta apresenta água de lavagem em sua composição e ao adicionar essa glicerina ao sistema, ambas às fases após o equilíbrio podem apresentar um significativo teor de água. Para determinar a água presente nas fases do sistema foi utilizado o método Karl Fischer. No procedimento foi utilizado um equipamento de titulação semiautomático, marca Quimis e solução Karl Fischer Combi Tritant 5 da Apura.

As análises foram realizadas em triplicata para cada fase. O volume de reagente Karl Fischer gasto na titulação da amostra foi então utilizado nos cálculos para o teor de umidade segundo a equação 2, onde o fator de correção foi previamente calculado.

$$\text{Água} (w_6) = \left(\frac{V \cdot F}{10 \cdot m} \right) / 100 \quad (2)$$

Onde: w_6 é a fração mássica de água,
 F é o fator de correção,
 m é a massa da amostra (g),
 V é o volume da solução Karl Fischer gasto (mL).

Determinação da fração de metanol: A fração mássica de voláteis foi determinada através de gravimetria em estufa com circulação de ar a 60 °C por um período de 24 horas. Na evaporação as massas iniciais e finais da gravimetria referem-se aos voláteis total (w_7), metanol e água, calculado pela Equação 3. Já a determinação do metanol foi dada pela Equação 4, sendo a fração de água (w_6) determinada previamente pelo método Karl Fischer.

$$\text{Voláteis} (w_7) = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}})}{m_{\text{inicial}}} \quad (3)$$

$$\text{Metanol} (w_3) = \text{Voláteis} (w_7) - \text{Água} (w_6) \quad (4)$$

Onde: w_7 é a fração mássica de voláteis ($w_7 = w_3 + w_6$);
 m_{inicial} e m_{final} são as massas inicial e final da amostra (g), respectivamente;
 w_3 é a fração mássica de metanol;

Determinação da fração de ésteres metílicos: A fração mássica de ésteres metílicos puros (w_4) das fases éster e glicerinoso pode ser determinada por diferença através do balanço de massa. A Equação 5 fornece a fração mássica de ésteres metílicos puros.

$$\text{Ésteres metílicos} (w_4) = 1 - w_5 - w_7 - w_8 - w_9 \quad (5)$$

Onde: w_4 é a fração mássica de ésteres metílicos puros das fases em equilíbrio;
 w_8 é a fração mássica de impureza do biodiesel metílico;
 w_9 é a fração mássica de impureza da glicerina bruta;

No entanto, as frações w_8 (impureza do biodiesel metílico) e w_9 (impureza da glicerina bruta) não puderam ser determinadas neste trabalho por limitações analíticas, visto que estas impurezas contêm diversas substâncias provenientes da reação do biodiesel e é difícil definir quais são estas substâncias o que as tornam impossíveis de serem quantificadas. Portanto, como a fração de ésteres metílicos (w_4) é calculada pela diferença no balanço de massa, o termo (w_4) deveria representar o valor real de éster metílico puro contido nas fases, mas na verdade representa a soma entre o valor real de éster metílico contido nas fases e as impurezas não quantificadas do biodiesel metílico e da glicerina bruta. Este valor pode ser representado conforme as equações 6 e 7:

$$w_{1'} = 1 - w_5 - w_7 \quad (6)$$

$$w_{1'} = w_4 + w_8 + w_9 \quad (7)$$

Onde: $w_{1'}$ é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta encontrada nas fases em equilíbrio (esse termo será chamado de “biodiesel residual”, cuja notação para sua fração mássica será $w_{1'}$).

Elaboração dos diagramas e desvio do balanço de massa das fases: Os diagramas de fases foram elaborados com o auxílio do software Origin 6.1. Para avaliar os desvios no balanço de massa das fases foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995). Conhecendo os desvios do balanço de massa foi possível avaliar a qualidade dos dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Dados experimentais para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 30 °C

Nos resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 30 °C (Tabela 2 e Figura 2), as frações de água presente tanto na fase éster (FE) quanto na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre, mostrando a interação do glicerol com a água (Kirk-Othemer, 2007).

Tabela 2 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura, biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3), a $(30 \pm 0,1)$ °C.

Ponto de mistura (PM)	Fase glicerínica (FG)				Fase éster (FE)			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)
$100w_1$ $100w_2$ $100w_3$	$100w_{1'}$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_{1'}$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1 38,78 45,32 15,96	4,48	71,50	13,41	10,62	95,39	0,56	3,85	0,20
P2 29,80 13,12 57,13	5,09	14,53	77,62	2,77	85,43	0,68	13,68	0,22

$w_{1'}$ é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 6; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Os desvios no balanço de massa podem ser observados na Tabela 3, sendo maior para o ponto de mistura com menor quantidade de glicerol livre. Os desvios, em geral, foram

relativamente baixos e dentro do esperado, pois testes de validação da análise do periodato foram realizados e apresentaram desvios que determinaram desvios na faixa de 0,12% até 4,07 % nas análises, podendo o desvio no balanço estar associado a uma superestimativa na determinação de glicerol livre, pois a massa calculada foi maior que a massa adicionada. O maior desvio observado a 30 °C foi de 2,724%, ficando dentro do desvio esperado.

Tabela 3 - Desvios no balanço de massa global das fases éster (FE) e glicerínica (FG) para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada (g)	Massa FE calculada (g)	Massa total calculada (g)	Massa total adicionada (g)	Desvio relativo (%)
P1	29,852	49,743	79,595	79,274	0,405
P2	21,080	45,448	66,528	68,391	2,724

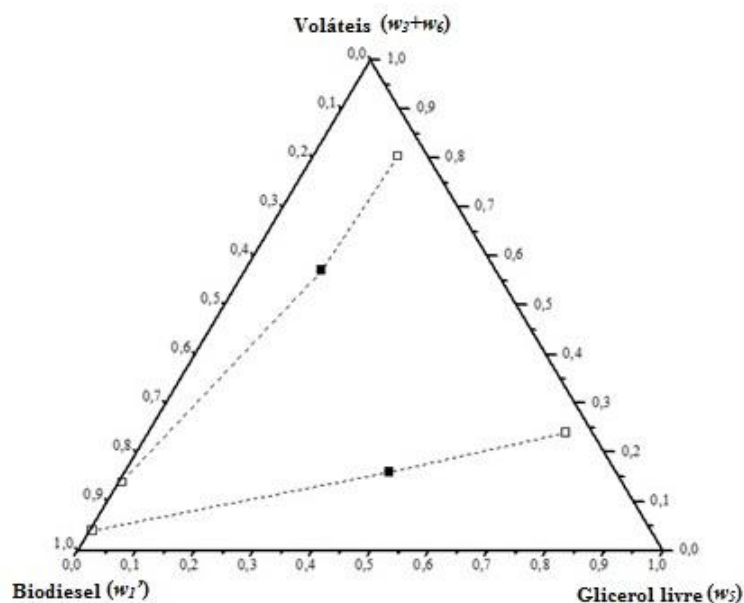


Figura 2 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.

3.2 Dados experimentais para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 45 °C

Os resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 45 °C (Tabela 4 e Figura 3). O comportamento dos componentes das fases apresentam os mesmos perfis verificados a 30 °C. As frações de água presente tanto na fase éster (FE) quanto na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre e a FG possui uma maior quantidade de água dissolvida. Analisando os desvios da Tabela 5, o maior desvio observado foi para o ponto de mistura com maior quantidade de glicerina. A glicerina possui impurezas e uma maior a quantidade dela no sistema sugere uma maior a quantidade

de impurezas, podendo assim, o desvio estar associado a influencia dessas impurezas na determinação do glicerol, causando uma superestimativa das massas no sistema.

Tabela 4 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(45 \pm 0,1)$ °C.

Ponto de mistura (PM)	Fase glicerinosa (FG)						Fase éster (FE)				
				Voláteis (w_7)					Voláteis (w_7)		
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	46,53	48,04	5,91	0,53	76,46	11,56	11,45	97,06	0,13	2,81	0,01
P2	29,63	17,00	53,53	1,60	23,60	71,40	3,40	87,01	0,60	12,00	0,39

w_1' é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 6; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

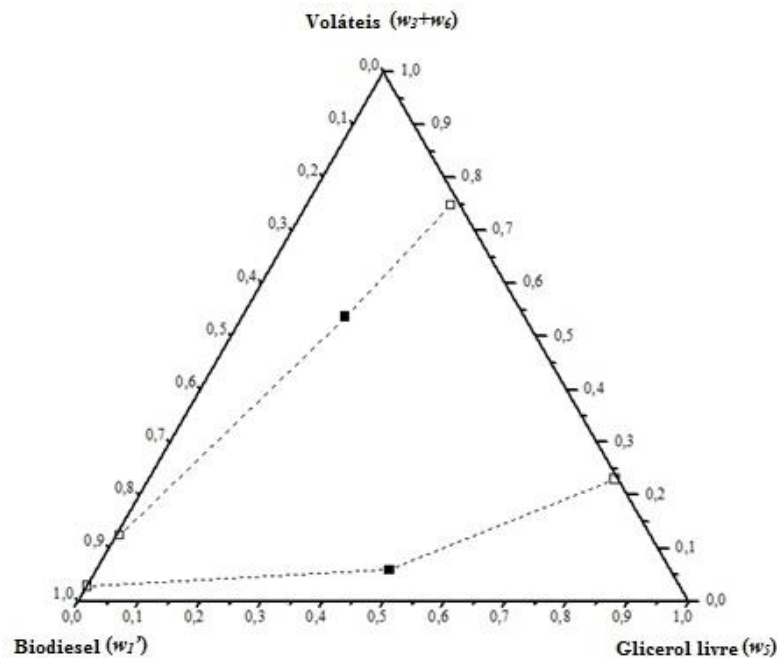


Figura 3 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(45 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■ PM; ---, linhas experimentais de amarração.

Tabela 5 - Desvios no balanço de massa global das fases éster (FE) e glicerinosa (FG) para o sistema contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(45 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada (g)	Massa FE calculada (g)	Massa total calculada (g)	Massa total adicionada (g)	Desvio relativo (%)
P1	38,319	47,907	86,226	81,316	6,038
P2	14,221	28,884	43,104	43,445	0,784

3.3 Dados experimentais para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 60 °C

Nos resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 60 °C (Tabela 6 e Figura 4), o comportamento foi semelhante ao observado nas temperaturas de 30 e 45 °C. O desvio observado na Tabela 7 foi maior para o ponto de mistura com uma maior quantidade de glicerina, assim como ocorre no sistema a 45 °C.

Tabela 6 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a (60 ± 0,1) °C.

Ponto de mistura (PM)	Fase glicerínosa (FG)						Fase éster (FE)				
				Voláteis (w_7)					Voláteis (w_7)		
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	41,90	46,86	11,27	2,95	64,26	22,95	9,84	93,53	0,17	6,26	0,05
P2	27,79	17,62	54,59	0,30	25,63	69,81	4,26	82,61	1,18	15,56	0,65

w_1' é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 6; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

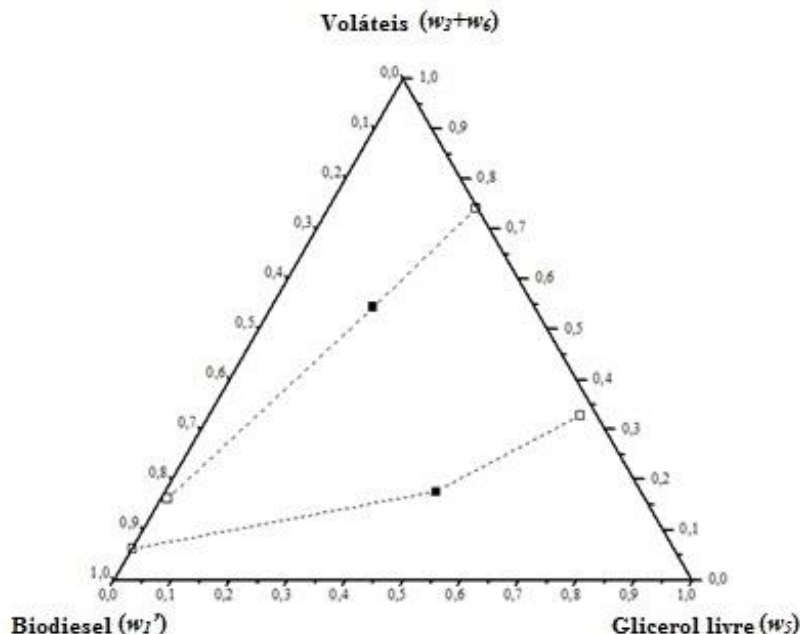


Figura 4 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a (60 ± 0,1) °C: □, FE e FG; ■ PM; ---, linhas experimentais de amarração.

Tabela 7 - Desvios no balanço de massa global das fases éster (FE) e glicerínica (FG) para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(60 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada (g)	Massa FE calculada (g)	Massa total calculada (g)	Massa total adicionada (g)	Desvio relativo (%)
P1	33,594	50,660	84,2536	80,1176	5,1625
P2	23,193	46,194	69,3872	69,4808	0,1348

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que métodos analíticos utilizados para determinar as composições da fase glicerínica e da fase éster apresentaram um bom desempenho nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Nos resultados obtidos, a todas as temperaturas, as frações de água presente na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre, demonstrando a interação do glicerol com a água por serem ambos polares. Quanto maior a fração de glicerina no sistema, maior o teor de água identificado nas análises, porém, esse teor de água não está associado ao desvio observado no balanço de massa. Para as temperaturas mais elevadas, 45 e 60°C, o desvio no balanço de massa foi maior que o esperado, ficando o erro associado à determinação de glicerol livre.

5. REFERÊNCIAS

- COCKS, L. V.; VAN REDE, C. *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis*. Acad. Press, Londres, p. 404, 1966.
- KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 5nd Edition, Vol. 1, Anthony Standen, Editor. Interscience, New York, 2007.
- LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 5-15, 2008.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GÁRCIA, A. N. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas quaternários água-etanol-acetona e cloreto de sódio a 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 112, 73-289 (1995).
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330, 2005.
- POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F. e SUAREZ, P. A. Z. History and Policy of Biodiesel In Brazil. *Energy Policy*, 35, 5393-5398, 2007.
- RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel. *Bioresource Technology*, 99, 3975-3981, 2008.