

OBTENÇÃO DE DADOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA BIODIESEL DE CHICHÁ + ETANOL + GLICERINA

W. R. O. PIMENTEL¹, J.C. GOMES FILHO¹ e J. I. SOLETTI¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em engenharia Química

E-mail para contato: wropimen@yahoo.com.br

RESUMO – O chichá (*Sterculia Striata*) é uma árvore encontrada na Mata Atlântica brasileira com crescimento rápido, resistente a diferentes temperaturas e altitudes. Apresenta na sua amêndoa até 42 % de óleo, sendo candidata potencial para a obtenção de biodiesel. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando tornar a produção de biodiesel técnica e economicamente viável. Entretanto, pouco tem sido feito objetivando resolver problemas relacionados às etapas de separação e purificação. Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo experimental do equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel do chichá. Os dados do ELL para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina e suas *tie-lines* mostraram um comportamento característico dos sistemas contendo biodiesel, não tendo variação significativa nas temperaturas estudadas.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleo vegetal para produção do biodiesel como fonte alternativa de energia renovável e de qualidade produzem também ganhos ecológicos e sociais que devem ser considerados nos custos e benefícios da sua produção. O biodiesel vem sendo alvo de estudos e discussões que tentam viabilizar a sua cadeia produtiva. A legislação em vigor no Brasil prevê um aumento progressivo no percentual de biodiesel obrigatório no diesel, isto torna necessário buscar novas alternativas de oleaginosas para a produção de óleo visando à produção de biodiesel que não competem com oleaginosas usadas no setor alimentício.

O Brasil tem um grande potencial para produção de óleos vegetais, o país é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, algumas se destacam pelo alto teor de óleo ou por serem muito favoráveis à produção de biodiesel. Podem ser citados, além da soja, os óleos provenientes de: amendoim, coco, girassol, canola e mamona (VARGAS et al., 1998). Baseado nisto, será realizado um estudo da produção de biodiesel a partir do óleo do Chichá (*Sterculia striata*). O

chichá é uma espécie da família das *Sterculiaceae* (ARAÚJO et al., 2009). Essa espécie produz uma semente com casca fina e quebradiça de cor negra que tem em seu interior uma amêndoa oleosa, seus frutos são cápsulas lenhosas e alongadas. O óleo de chichá é fonte de ácidos graxos saturados e monoinsaturados. O principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico e o principal ácido graxo insaturado é o ácido oleico (SILVA, 2011). Esta planta é facilmente cultivável na região nordeste e sua semente é composta de aproximadamente 40% de óleo, o que a coloca como uma opção a ser estudada como possível fonte alternativa de óleo para produção de energia. (DUARTE et al., 2009).

Durante a produção do biodiesel pelo processo convencional à pressão atmosférica, os dois componentes iniciais álcool/triacilglicerídeo reagem dando origem a um sistema bifásico parcialmente miscível, constituído por álcool, glicerol e éster de ácido graxo. A fase inferior é rica em glicerol e a fase superior rica em éster de ácido graxo. Resíduos de catalisadores, água e sabões podem estar presentes na mistura reacional, o que dependerá dos processos de reação e das matérias primas utilizadas nestes processos (ANDREATTA et al, 2008).

Nas unidades industriais de produção de biodiesel, as etapas de purificação são responsáveis pela qualidade do combustível obtido, sendo decisivas na certificação do biocombustível para sua comercialização (NEGI et al., 2006). Para a correta realização do projeto e determinação das condições de operação destes equipamentos de separação, faz-se necessário conhecer o comportamento do equilíbrio de fases do sistema reacional, mais especificamente, o equilíbrio líquido-líquido, o qual é relevante na determinação da solubilidade dos compostos da mistura reacional. Os estudos do equilíbrio de fases de sistemas ternários compostos por ésteres de ácidos graxos, glicerol e alcoóis são fundamentais para viabilizar a simulação e otimização de reatores e de linhas de purificação em plantas de produção de biodiesel (ANDREATTA et al, 2008).

Trabalhos sobre o equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo o biodiesel podem ser encontrados na literatura como os de França et al. (2009) que estudaram o comportamento do equilíbrio de fases do sistema biodiesel de mamona + glicerol + metanol nas temperaturas de 25°C e 60°C e observando um aumento na solubilidade mútua do sistema. Mesquita et al. (2012) estudaram o equilíbrio ternário do sistema formado pelo biodiesel de algodão + glicerol + etanol nas temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C, nas quais mostraram ser pouco significativo na solubilidade do sistema estudado. Ardila et al. (2013) analisaram o equilíbrio dos sistemas ternários formados por biodiesel de soja + etanol + glicerol e biodiesel de rícino + etanol + água a 20°C e 60°C, avaliando a miscibilidade de cada sistema.

Apesar de haver publicações sobre a extração do óleo de chichá e sobre a produção de biodiesel a partir deste óleo, não há ainda na literatura informações sobre o comportamento de fases, dados experimentais e modelos termodinâmicos para o ELL deste sistema reacional nas condições de interesse.

Conhecer as condições de equilíbrio desse sistema 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 (NEGI et al., 2006), além de ser necessário para a simulação e otimização do reator para a sua produção e do extrator após a reação; a determinação dos dados do equilíbrio

líquido-líquido (ELL) é de fundamental importância uma vez que a etapa de separação dos produtos formados é uma das etapas de maior impacto na qualidade do produto que será comercializado.

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo experimental do equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel do chichá. Os dados do ELL para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina e suas *tie-lines* mostraram um comportamento característico dos sistemas contendo biodiesel, não tendo variação significativa nas temperaturas estudadas.

2. METODOLOGIA

2.1 – Produção de Biodiesel

As reações de transesterificação para a produção do biodiesel de chichá, por catálise homogênea, foram realizadas em unidade piloto. Para esta reação, o catalisador foi o hidróxido de sódio (NaOH) P.A. e o álcool foi o etanol anidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) P.A. O óleo de chichá foi adicionado ao reator com agitação magnética e com banho termostaticado. A agitação foi mantida constante em torno de 250 rpm e a temperatura foi controlada em 30°C . Após o óleo atingir a temperatura desejada, foi adicionado ao reator à mistura de álcool e catalisador (razão óleo/álcool de 1:10 e massa de catalisador de 1,5%), estabelecendo esse momento como o início da reação. Passado o tempo de 30 minutos de reação, a amostra é retirada do reator e é levada a centrifuga para separação das fases biodiesel e glicerina (NUNES et al., 2009).

Após o término da reação, procedeu-se com a purificação, com o objetivo de retirar o glicerol formado; reduzir o pH, inicialmente com valores próximos de 10, para valores entre 5 e 7 e retirar as impurezas do óleo (BARBELO et al., 2010). Para a purificação do biodiesel foram realizadas as seguintes etapas: acidificação com adição de ácido sulfúrico diluído 1:1000; separação de fases por centrifugação, com descarte da fase inferior; determinação do pH do biodiesel. Caso o pH se mantivesse acima de 7, era realizada a lavagem, com adição de água destilada ($\text{pH} = 5$), sendo este procedimento repetido até a obtenção do pH neutro. Para remover a água do biodiesel, após a lavagem, foi utilizado como agente dessecante o sulfato de magnésio. Em seguida foi obtido por cromatografia gasosa, um rendimento superior a 98,5%.

2.2 – Determinação da Curva de Equilíbrio

Para obtenção das curvas de equilíbrio, foi utilizada uma célula de equilíbrio líquido-líquido encamisada com agitação magnética, com a temperatura da mistura controlada por circulação de água com auxílio de um banho termostático. Para a elaboração das curvas de equilíbrio

líquido-líquido foram adicionados biodiesel e álcool, em proporções pré-estabelecidas no procedimento experimental, formando uma solução homogênea. Posteriormente esta solução foi titulada com glicerol P.A., até que se percebesse uma turbidez na mistura.

Cada amostra titulada representa um ponto na curva de equilíbrio, sendo estes pontos identificados em termos de percentagem no diagrama ternário. Com os pontos da curva de equilíbrio é possível determinar as *tie lines*, pois há formação de duas fases quando a solução titulada é deixada em repouso, essas fases representam os extremos das *tie lines* (BARBELO et al., 2010).

O método que forma as linhas de amarração ou *tie-lines* se baseia na análise quantitativa das fases formadas a partir do equilíbrio estabelecido após o período de separação dos compostos que formam a mistura. Para construção das *tie-lines* foram utilizados pontos abaixo da curva de equilíbrio, que formam duas fases quando em repouso, onde cada fase corresponde aos extremos das *tie-lines*. Analisou-se a porcentagem de álcool presente em cada fase utilizando a estufa, que funciona através da secagem do álcool em uma determinada temperatura, no caso 80°C, até que a massa permaneça constante, indicando que todo o álcool foi evaporado. Conhecendo a massa de álcool em um ponto da região de equilíbrio de fases utilizou-se um gráfico de calibração para cada fase do equilíbrio para determinação dos extremos das *tie-line* (PEITER et al., 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Obtenção das Curvas Binodais

Os resultados experimentais realizados para prever o sistema de equilíbrio biodiesel-etanol-glicerol podem ser tratados na forma de diagrama ternário, sendo possível visualizar a zona de imiscibilidade, que se caracteriza como sendo a zona na qual a fase rica em glicerol e a fase rica em biodiesel não se misturam.

A Tabela 01 apresenta os dados experimentais (frações mássicas) da curva binodal para o sistema ternário formado pelo biodiesel de chichá + glicerina + etanol nas temperaturas de 30°, 45°C e 60°C. A Figura 01 mostra as curvas de equilíbrio do mesmo sistema ternário, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60°C. Pode-se observar que, na faixa investigada, que um aumento de temperatura não terá grande influência sobre o sistema como acontece com outros sistemas ternários, apenas sendo visível um ligeiro aumento da solubilidade dos componentes para frações de etanol em torno de 50%.

Tabela 1: Dados do equilíbrio líquido-líquido ternário para o sistema biodiesel de chichá (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 30°C, 45°C e 60°C. Frações mássicas dos componentes da curva binodal (w_i).

30°C			45°C			60°C		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,885	0,099	0,016	0,884	0,099	0,017	0,885	0,103	0,013
0,787	0,196	0,017	0,781	0,195	0,023	0,734	0,235	0,031
0,666	0,289	0,045	0,664	0,287	0,050	0,670	0,290	0,040
0,556	0,371	0,072	0,551	0,367	0,082	0,547	0,365	0,087
0,442	0,462	0,097	0,445	0,442	0,114	0,436	0,436	0,128
0,346	0,510	0,144	0,344	0,506	0,149	0,321	0,499	0,180
0,246	0,572	0,181	0,240	0,558	0,203	0,232	0,543	0,225
0,153	0,609	0,238	0,150	0,590	0,260	0,148	0,586	0,266
0,068	0,608	0,324	0,068	0,599	0,333	0,066	0,576	0,358
0,026	0,098	0,876	0,010	0,102	0,889	0,015	0,101	0,883
0,021	0,197	0,782	0,009	0,199	0,792	0,011	0,200	0,789
0,018	0,296	0,686	0,010	0,297	0,693	0,024	0,295	0,681
0,023	0,390	0,588	0,017	0,416	0,567	0,016	0,394	0,590
0,017	0,492	0,491	0,017	0,493	0,490	0,019	0,491	0,489
0,042	0,575	0,383	0,045	0,570	0,385	0,056	0,565	0,378

3.2 – Determinação das Tie-Lines

Inicialmente foram analisados os pontos de separação de fases do sistema em estudo para construção de gráficos de calibração entre: biodiesel e álcool para fase rica em biodiesel e glicerina, e álcool para fase rica em glicerina. Para os gráficos de calibração foram selecionados os pontos que possuíam maior fração mássica de biodiesel para fase rica em biodiesel e maior fração de glicerina para fase rica em glicerina.

Com os dados das frações de álcool obtidos experimentalmente e com as equações obtidas nos gráficos, foram encontrados os pontos extremos das *tie-lines*. As Figuras 2, 3 e 4 mostram as *tie-lines* obtidas nas diferentes temperaturas estudadas.

Figura 1 – Curvas binodais do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de chichá (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 30°C, 45°C e 60°C

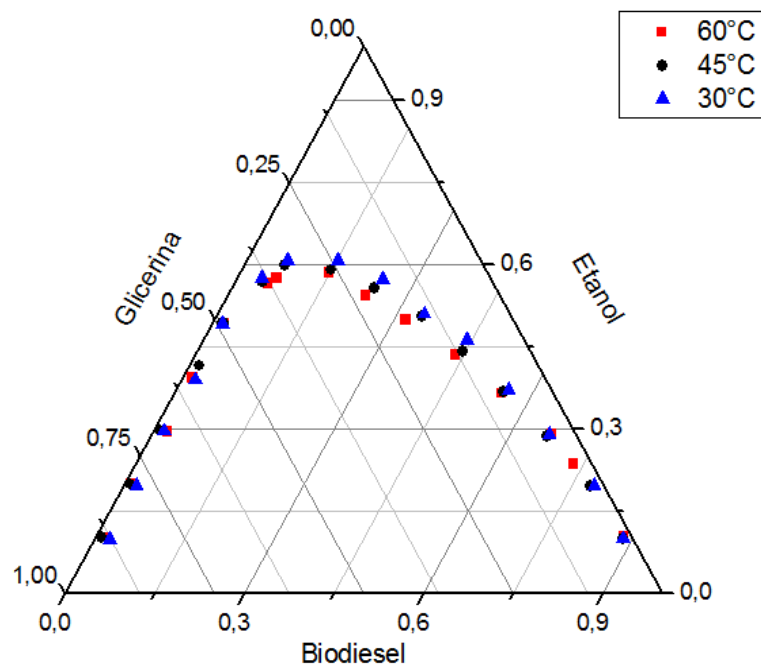


Figura 2 – Tie lines para o sistema biodiesel de chichá (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

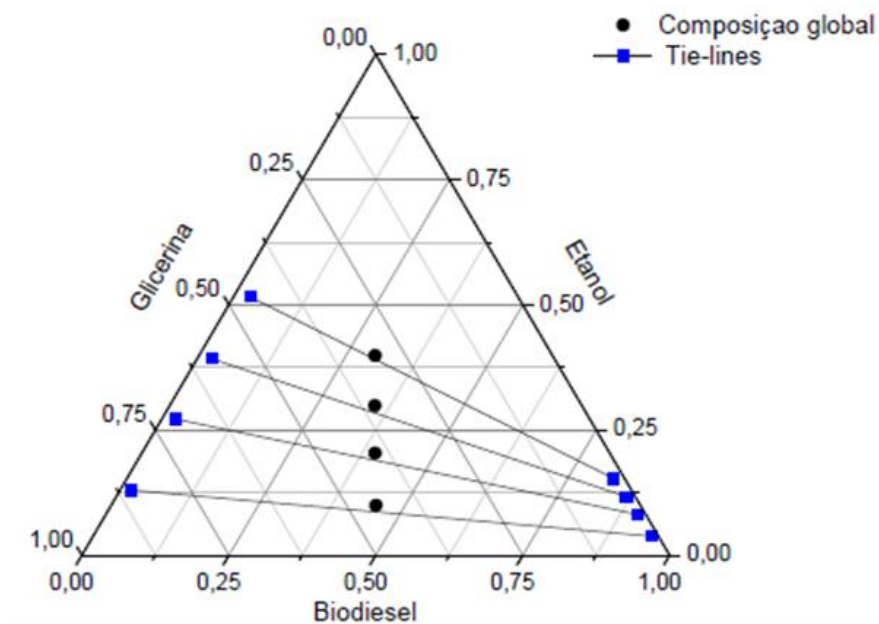


Figura 3 – *Tie lines* para o sistema biodiesel de chichá (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 45°C.

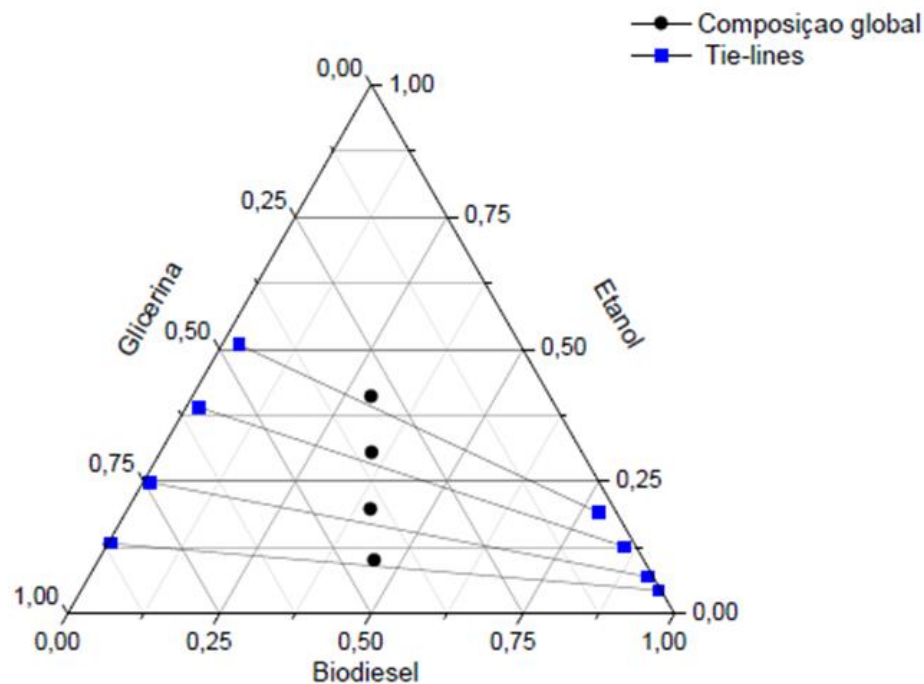
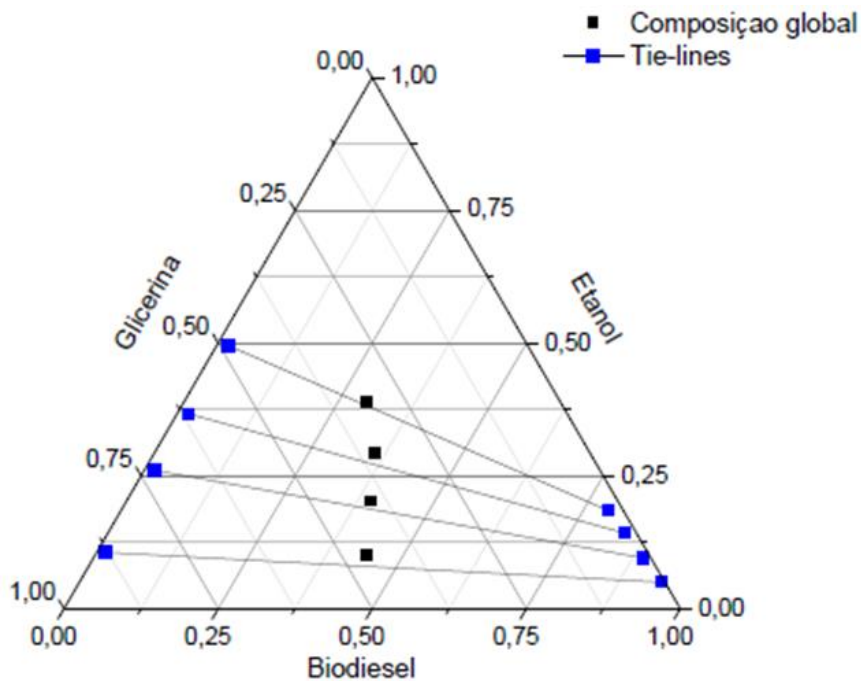


Figura 4 – *Tie lines* para o sistema biodiesel de chichá (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 60°C,



As *tie-lines* apresentaram uma inclinação bem característica para sistemas contendo biodiesel + álcool + glicerina, já que normalmente glicerina e álcool possuem uma maior afinidade em relação a biodiesel e álcool.

Os pontos de composição global deveriam estar sobre as *tie-lines*, mas devido à volatilidade do álcool, os valores encontrados para as extremidades das *tie-lines* apresentam uma perda de álcool o que faz a curva ficar um pouco abaixo da composição global. As três curvas apresentaram *tie-lines* praticamente iguais com mudanças apenas por erros experimentais, a temperatura não teve interferência significativa nos resultados.

4. CONCLUSÕES

Foram obtidas curvas binodais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30, 45 e 60 °C, as quais apresentaram comportamento muito semelhante e uma tendência bem definida dos pontos. A determinação das linhas de amarração (*tie-lines*) deste sistema ternário utilizando como método a análise quantitativa, foi satisfatória, chegando a resultados com boa representação.

Evidenciou-se que a quantidade de etanol é diferença em cada fase do equilíbrio ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina, pois as linhas de amarração sofrem uma considerável inclinação para a fase rica em glicerina, mostrando que essa fase tem uma maior afinidade com o etanol em relação ao biodiesel de chichá.

5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. M. M.; GOMES, A. F.; SALDANHA, K. A. S.; DUARTE, I. C. N.; MATIAS, L. G. O.; SOUZA, L. D. Caracterização físico-química do biodiesel feito com a *Sterculia striata* pela via etílica utilizando iodo sublimado como catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 49., Porto Alegre – RS, 2009.

ARDILA, Y. C., MACHADO, A. B., PINTO, G. M. F., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M. R. W., Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems Present in Biodiesel Purification from Soybean Oil and Castor Oil at (298.2 and 333.2) K. *J. Chem. Eng. Data*, 58, 605–610, 2013.

ANDREATTA, A.E., CASAS, L. M., HEGEL, P., BOTTINI, S. B., BRIGNOLE, E.A.. "Phase Equilibria in Ternary mixture of Methyl Oleate, Glycerol and methanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5157-5164.

BARBELO, S. R., CHAVEZ, C. V. L., LOPES, F. A., SOLETTI, J. I., COUTINHO, CARVALHO, S. H. V., Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Biodiesel Etílico de Soja, *Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS*, p. 98-102, 2010.

FRANCA, B. B., PINTO, F. M., PESSOA, F. L. P., ULLER, A. M. C., Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2359–2364, 2009.

MESQUITA, F. M. R., BESSA, A. M. M., LIMA, D. D., SANT'ANA, H. B., SANTIAGO-AGUIAR, R. S., Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K, *Fluid Phase Equilibria*, 318, 51–55, 2012.

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

NUNES, J. C.; PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. *Estudo do processo de produção para o biodiesel de girassol*. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. *Estudo de equilíbrio de fases líquido-líquido para o biodiesel etílico de mamona*. (Monografia) Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, 2010.

SILVA, A. G. M. Composição química e antinutrientes presentes nas amêndoas cruas e torradas de chicha (*Sterculia striata* A. St. Hill & Naudin). *Rev. Nutr.*, Campinas, v. 24, n. 2, p. 305-314, mar./abr., 2011.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. The importance of Química Nova and Journal of The Brazilian Chemical Society for the development of chemistry in Brazil. *Journal Brazilian Chemists Society*, v. 9, n. 1, p. 199, 1998.