

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COMPONENTES DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA O MODELO NRTL

R. T. C. S. Ribeiro, E. R. A. Lima, M. L.L. Paredes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento Físico-Química
E-mail para contato: paredes@uerj.br

RESUMO – Com o passar do tempo, a população mundial vem se conscientizando mais sobre problemas ambientais. Isso fez surgir uma demanda por tecnologias novas que possam se encaixar no cenário de sustentabilidade. Instabilidades frequentes no cenário político-econômico global acabam por elevar o preço do barril do petróleo. Assim a indústria química começa a buscar por alternativas que tenham a mesma versatilidade do petróleo. Dentre as opções de combustíveis renováveis destaca-se o bio-óleo de pirólise. Seu interesse em estudos científicos vem do fato de poder-se utilizar do rejeito de processos como matéria prima, não necessitando competir por espaço com a plantação de alimentos. Sua composição pode ser representada por ácidos e fenóis. Em especial destacamos o ácido acético por estar presente em grandes quantidades. Sua separação das frações menos polares do bio-óleo pode ser realizada por meio de extração com água. No contexto deste trabalho, destaca-se o estudo de equilíbrio líquido-líquido no sistema água/ácido acético/componentes fenólicos do bio-óleo e obtenção de parâmetros para o modelo NRTL, nas temperaturas de (298,15, 310,65 e 323,15) K.

1. INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo, a população mundial vem se conscientizando mais sobre problemas ambientais. Isso fez surgir uma demanda por tecnologias novas que possam se encaixar no cenário de sustentabilidade, sendo que a queima de combustíveis fósseis é uma das maiores responsáveis pelo aumento de CO₂ na atmosfera terrestre. Instabilidades frequentes no cenário político-econômico global acabam por elevar o preço do barril do petróleo. Assim a indústria química começa a buscar cada vez mais alternativas que possam se alocar no lugar do petróleo com sua mesma versatilidade. Uma dessas alternativas pode vir do uso de biocombustíveis.

Com os biocombustíveis tornando-se cada vez mais rentáveis, uma maior demanda por terra de plantio era inevitável, concorrendo assim com cultivos para produção de alimentos e levando a um aumento do desflorestamento – (Ewing e Msangi, 2009) e (Fargione, *et al.*, 2008). Essa nova preocupação levou à necessidade de se obter biocombustíveis a partir de novos processos que não utilizem produtos alimentares, levando à criação dos biocombustíveis de 2^a geração. Entre seus produtos principais podemos citar álcoois de 2^a geração e o bio-óleo de pirólise rápida.

O bio-óleo de pirólise apresenta uma mistura complexa de compostos oxigenados e ácidos. Embora seus componentes possam ser usados para diversos fins, algumas propriedades termodinâmicas ainda foram pouco estudadas. A fim de calcular essas propriedades, torna-se necessário conhecer as composições no equilíbrio de fases líquidas de seus componentes corrosivos (fenóis/ácidos carboxílicos) nas diversas misturas envolvidas nos processos de produção e purificação desse produto. O conhecimento dessas composições pode ser usado em cálculos que preveem o equilíbrio de fases líquidas dos componentes, tornando-se possível dimensionar equipamentos que utilizem desse conhecimento para a separação de seus componentes.

Dado o potencial de aplicação do bio-óleo de pirólise como combustível, é preciso extrair os compostos que podem ser corrosivos. Essa separação de componentes pode ser feita com acurácia caso o conhecimento prévio das composições do equilíbrio de fases líquidas esteja disponível e através da utilização de um reagente barato, como a água, que tem potencial para se tornar um excelente agente de separação dos componentes desejados.

A composição do bio-óleo de pirólise varia de acordo com a matéria prima utilizada. Em sua dissertação de mestrado, Cunha (2013) faz uma revisão de seus possíveis componentes, separando-os por cada família e matéria-prima. Seu trabalho de revisão mostra que o bio-óleo pode possuir mais de 400 componentes diferentes.

Mesmo tendo essa grande importância, dados da interação entre alguns desses componentes não estão disponíveis em abundância na literatura e, por isso, o presente trabalho pretende estudar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários com os componentes: Água + Ácido Acético + m-Cresol/Guaiacol (298,15 e 323,15) K / o-Cresol /p-cresol (310,20 e 323,15) K. Estes componentes foram escolhidos devido à sua presença abundante no bio-óleo (Pollard *et al.*, 2012) e a água por ser um solvente de baixo custo e de fácil aquisição, que poderia ser usada em um processo de extração.

Ainda que o conhecimento dos componentes puros esteja amplamente disponível na literatura, dados de composições das fases corrosivas são escassos. Portanto, este trabalho tem como objetivos (i) obter dados das composições de equilíbrio líquido-líquido de misturas dos componentes corrosivos do bio-óleo de pirólise, assim como (ii) disponibilizar novos parâmetros para o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), que possam simular o comportamento de equilíbrio das composições de misturas na fase líquida que contenham esses componentes.

2. METODOLOGIA

2.1. Metodologia Experimental

Os dados experimentais foram obtidos por meio da titulação de uma mistura binária de composições iniciais conhecidas (*cloud point* ou ponto de névoa). Pode-se dizer que este ponto coincide com o ponto da curva de equilíbrio binodal e como o volume de cada componente é conhecido, pode-se calcular a fração molar de cada componente da mistura.

Os cálculos das incertezas experimentais seguiram a mesma metodologia adotada por Paredes *et*

al. (2001) para o cálculo da incerteza experimental combinada.

2.2. Modelagem Termodinâmica

A fim de modelar o equilíbrio entre as fases líquidas estudadas, utilizou-se o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), fixando o valor do parâmetro de não-aleatoriedade (α) em 0,3. Para a determinação dos demais parâmetros de interação binária, seguiram-se diferentes estratégias, a depender da identidade dos componentes, conforme descrito a seguir.

Água-Ácido Acético: Para determinar os parâmetros de interação entre as moléculas de água e ácido acético foram utilizados os dados de coeficiente de atividade compilados por Sebastiani e Lacquaniti (1967) e Kojima *et al.* (1997), minimizando a soma das diferenças quadráticas entre os valores calculados (γ_i^{calc}) e experimentais (γ_i^{exp}), sendo utilizado o método SIMPLEX (Nelder e Mead, 1965).

Água-Cresóis: Os pares de parâmetros referentes a cresóis-água foram obtidos a partir de dados de solubilidade de cresóis disponibilizados por Sidgwick *et al.* (1915). Utilizou-se um polinômio interpolador para representar a curva de equilíbrio referente aos dados experimentais obtidos pelos autores. Este passo foi necessário por não estarem disponíveis as composições das fases líquidas em equilíbrio na mesma temperatura. Resolveu-se então o sistema envolvendo duas equações resultantes do critério de equilíbrio de isofugacidade entre as temperaturas de (298,15 a 323,15) K, e duas incógnitas (parâmetros binários em uma dada temperatura), obtendo-se os parâmetros de interação do modelo NRTL. Os parâmetros foram expressos em função da temperatura na forma de uma função linear.

Cresóis/Guaiacol-Ácido Acético e Guaiacol-Água: Os pares de parâmetros restantes (Cresóis/Guaiacol-Ácido Acético e Guaiacol-Água) foram estimados a partir dos dados obtidos no presente trabalho (curva binodal para o sistema ternário). A metodologia utilizada tem suas etapas descritas resumidamente a seguir:

A partir de estimativas iniciais de parâmetros, a curva binodal é calculada. Em seguida, por meio de ajuste visual, esses parâmetros são ajustados reproduzindo o formato aproximado da curva. Posteriormente, é aplicado o algoritmo descrito a seguir e representado pelo fluxograma apresentado na Figura 1:

A função objetivo é a soma dos quadrados dos desvios entre as composições da binodal calculadas e experimentais para os três componentes, somadas ao quadrado do desvio entre a fração de líquido calculada e experimental para a fase mais presente (experimentalmente essa fração é igual a 1, mas o valor calculado por ser diferente de 1);

A partir de uma composição global experimental especificada (Z_{exp}) e com os parâmetros iniciais obtidos através do ajuste visual, aplicava-se o teste de estabilidade para verificar se os parâmetros utilizados seriam capaz de verificar a estabilidade dos pontos experimentais. Essa sendo verificada, os pontos obtidos no teste do plano tangente (TPD) eram utilizados como estimativas

iniciais de uma das fases (Fase I) para o cálculo do Flash Líquido-Líquido (Flash LL). Não sendo, é aplicado uma penalidade a função objetivo (0,05 multiplicado pelo número de vezes ocorridas).

Em seguida, utilizando dessas estimativas de fase (Fase I), era aplicado novamente o TPD para se obter estimativas para outra fase (Fase II) e a estabilidade dessa estimativa é verificada. Caso seja, a composição é interpolada até obter-se estimativas que estejam dentro da região de duas fases.

Se o flash convergir com valores fisicamente corretos, então a composição da fase em maior quantidade é informada para o cálculo da função obtivo, em conjunto com sua fração em quantidade de matéria.

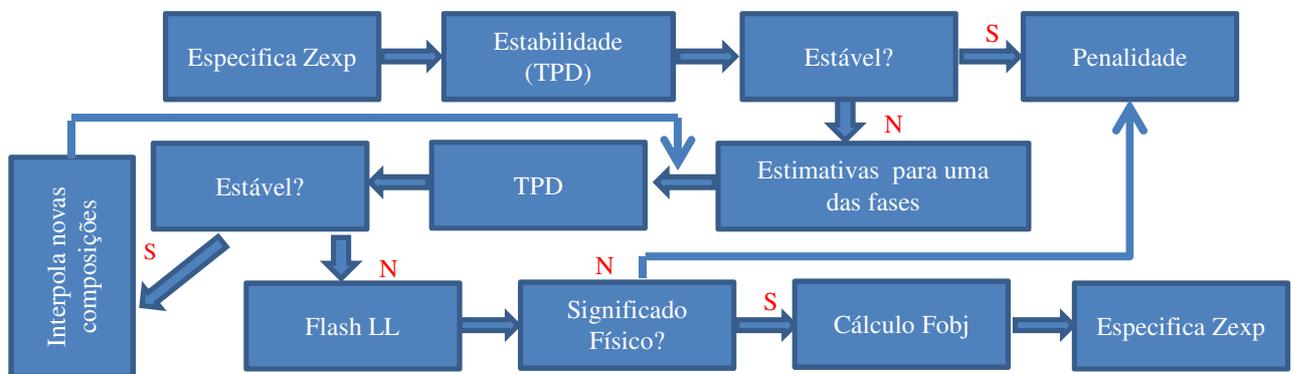


Figura 1: Algoritmo de ajuste de parâmetros

3. RESULTADOS

A Tabela 1 contém as incertezas experimentais referentes cada sistema estudado. Já a Tabela 2 apresenta os parâmetros de interação do modelo NRTL obtidos de acordo com o algoritmo apresentado na seção anterior.

Tabela 1: Incerteza experimental em dos componentes nos sistemas estudados

m-Cresol	Água	Ác. Acético	p-Cresol	Água	Ác. Acético
± 0,003	0,0034	0,0041	± 0,0014	0,0023	0,0036
o-Cresol	Água	Ác. Acético	Guaiacol	Água	Ác. Acético
± 0,0026	0,0072	0,0091	± 0,0018	0,0034	0,0037

Tabela 2: Parâmetros do modelo NRTL

m-Cresol (1) - Água (2)	(1,2)	-36,684	m-Cresol (1) - Ác. Acético	(1,2)	1536,13
	(2,1)	1582,2	(2)	(2,1)	-0,0013
o-Cresol (1) - Água (2)	(1,2)	-51,562	o-Cresol (1) - Ác. Acético	(1,2)	1460,71
	(2,1)	1540,99	(2)	(2,1)	-45,18
p-Cresol (1) - Água (2)	(1,2)	-84,165	p-Cresol (1) - Ác. Acético	(1,2)	1581,88
	(2,1)	1647,61	(2)	(2,1)	-47,79
Guaiacol (1) - Ác. Acético (2)	(1,2)	104,222	Guaiacol (1) - Água (3)	(1,2)	274,07
	(2,1)	-104,87		(2,1)	1874,08
Água (1) - Ác. Acético (2)	(1,2)	244,873			
	(2,1)	60,1508			

As Figuras 2 e 3, a seguir, mostram o resultado da curva binodal com os parâmetros obtidos, juntamente com dados experimentais levantados para cada sistema estudado. Para os sistemas contendo o-Cresol e p-Cresol na temperatura de 310,65k, apenas está sendo reportada uma temperatura, pois tanto os dados experimentais quanto os dados calculados ficam praticamente sobrepostos.

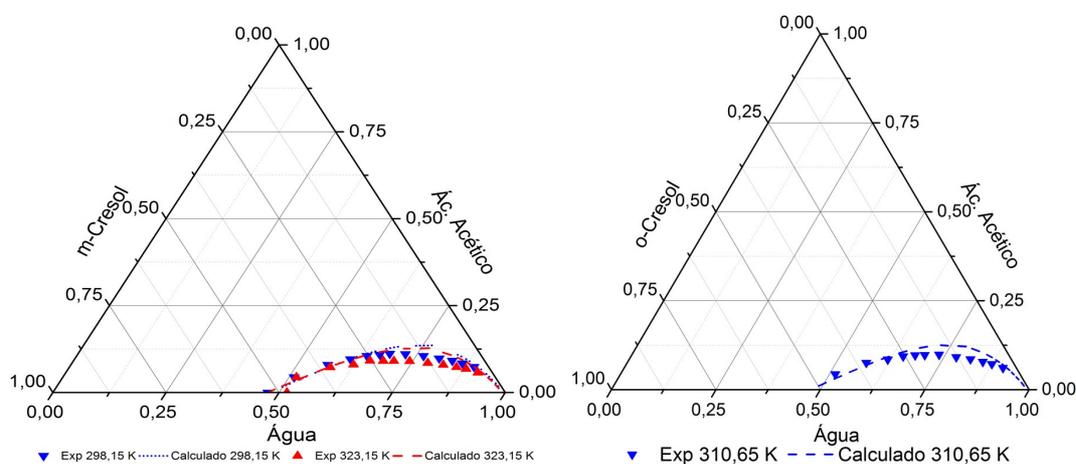


Figura 2: Resultados experimentais e modelagem para os sistemas m-cresol/Ác. Acético/ Água (esquerda) e sistemas o-cresol/Ác. Acético/ Água (direita)

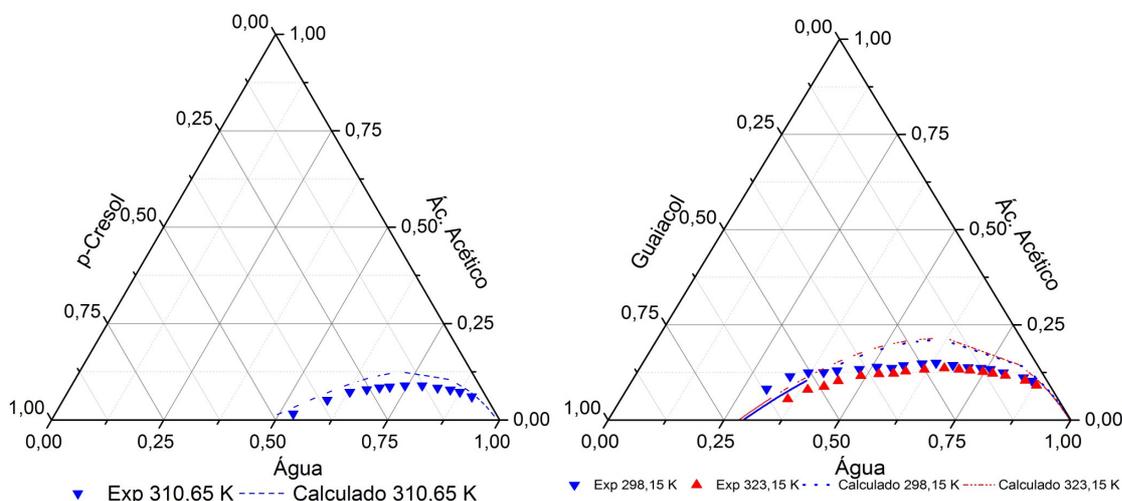


Figura 3: Resultados experimentais e de modelagem para os sistemas p-cresol/Ác. Acético/ Água (esquerda) e sistemas Guaiacol/Ác. Acético/ Água (direita)

Para medir a distância média entre os pontos da curva modelada e a experimental, um polinômio foi ajustado a partir dos dados da curva modelada e a distancia entre esta e os dados experimentais foi calculada. O resultado é apresentado na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Desvios médios entre os dados experimentais e previsões do modelo

		Temperatura		
		298,15 K	310,65 K	323,15 K
Sistema	m-cresol	0,0119		0,014
	o-cresol		0,0121	0,0161
	p-cresol		0,0155	0,0195
	guaiacol	0,0343		0,0353

Os desvios são cerca de 4 vezes a incerteza experimental da composição do fenólico para o m-Cresol; para o-Cresol até duas vezes; para o p-Cresol 4 a 5 vezes e, para o guaiacol uma ordem de grandeza maior. Com isso podemos concluir que os resultados são satisfatórios especialmente para os cresóis.

Ao analisar os dados experimentais de todos os fenóis estudados na mesma temperatura (323,15 K), nota-se que os cresóis possuem comportamento similar, praticamente sobrepondo-se os dados experimentais, comportamento este provavelmente decorrente do fato de serem isômeros. Nota-se também que a temperatura tem pouca influência na sua solubilidade, fazendo com que mesmo com uma diferença de 25 K, as binodais tenham se distanciando pouco em relação àquela a temperatura mais baixa.

No caso do Guaiacol, o componente menos solúvel em água, o modelo não conseguiu representado bem a curva binodal, mesmo utilizando 4 parâmetros ajustáveis, pois a curva de equilíbrio experimental foi mais achatada que as outras binodais, característica esta que não parece ser passível de reprodução pelo modelo NRTL. Esse formato incomum da curva pode ser justificado pela sua natureza hidrofóbica e pela formação de ligação de hidrogênio interna (Remko, 1979). Já as solubilidades dos cresóis podem ser relacionadas com a facilidade de formação de ligação de hidrogênio de suas estruturas com a água (Kudchadker *et al.*, 1978).

5. CONCLUSÕES

A utilização da titulação como metodologia experimental para a determinação dos dados de miscibilidade dos sistemas ternários foi bastante satisfatória, obtendo dados com pequenas incertezas experimentais.

A solubilidade dos cresóis segue a mesma tendência observada por Sidgwick *et al.* (1915): o p-Cresol tem a maior solubilidade e o-Cresol a menor, comportamento provavelmente influenciado pela facilidade de formação de ligação de hidrogênio deste último com a água. Dentre os fenóis estudados, o Guaiacol apresentou a menor solubilidade. Sua estrutura molecular forma ligações de hidrogênio internas, dificultando a interação desta molécula com outros componentes.

A temperatura é um fator que não tem muita influência na solubilidade dos sistemas estudados. Esse é um conhecimento importante para o desenvolvimento de processos de extração, uma vez que a escolha do solvente adequado influenciará muito mais do que a variação de temperatura no processo.

A metodologia utilizada para estimar parâmetros obteve resultados satisfatórios, podendo ser aplicada em casos nos quais exista apenas dados da curva binodal e não estejam disponíveis dados de ambas as fases. Uma consequência direta desse procedimento é a otimização do tempo de pesquisa, uma vez que determinar o comportamento da binodal sem as composições das fases gera uma economia de tempo para o pesquisador.

6. REFERÊNCIAS

- CUNHA, D. L.; PAREDES, M. L. L.; AZEVEDO DOS REIS, R. *Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2013.
- EWING, M.; MSANGI, S. Biofuels production in developing countries: assessing tradeoffs in welfare and food security. *Environmental Science & Policy*, 12, n. 4, 2009. 520-528.
- FARGIONE, J. *et al.* Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *SCIENCE*, n. 319, 2008. 1235-1238
- KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 131, p. 145-179, 1997.
- KUDCHADKER, S. A.; HEDGES, R. M.; ZWOLINSKI, B. J. Conformational analysis of o-, m- and p-cresol by molecular orbital calculations. *Journal of Molecular Structure*, 43, 1978. 259-265.

- NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7, 1965. 308–313.
- PAREDES, M. L. L. et al. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 4076–4082, 2011.
- POLLARD, A. S.; ROVERC, M. R.; BROWNA, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 129-138, 2012.
- REMKO, M. MO investigations on lignin model compounds VIII. A PCILO study of intramolecular hydrogen bond in guaiacol and o-vanillin. *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes*, 14, n. 4, 1979. 315–320.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, 14, 1968. 135-144
- SEBASTINE, E.; LACQUANITI, L. Acetic acid-water system thermodynamical correlation of vapor-liquid equilibrium data. *Chemical Engineering Science*, v. 22, p. 1155-1162, 1967.
- SIDGWICK, N. V.; SPURRELL, W. J.; DAVIES, T. E. The solubility of the nitrophenols and other isomeric disubstitution products of benzene. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 107, p. 1202-1213, 1915. ISSN 10.1039/CT9150701202.