

LEVANTAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR E LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS E BIODIESEL

L.F.F.CORRÊA, L.F.J. RIBEIRO, R. CERIANI*

Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos
E-mail para contato: rceriani@feq.unicamp.br

RESUMO – A indústria de óleos/gorduras e biodiesel tem movido cerca de US\$ 1 trilhão/ano para suprir demandas crescentes do mercado. Dentre os processos tecnológicos disponíveis, os processos de separação tem a descrição do equilíbrio de fases como um de seus pilares. Os sistemas graxos envolvidos são multicomponentes e a inerente complexidade dos mesmos, aliada à dificuldade na obtenção de dados experimentais de compostos puros e misturas, são fatores que levam ao interesse na aplicação de metodologias preditivas do equilíbrio de fases envolvido. Para a seleção adequada dos modelos termodinâmicos é fundamental o levantamento de dados experimentais já publicados na literatura. Nesse contexto, esse trabalho apresenta a seleção criteriosa e classificação de dados de equilíbrio de fases (líquido-vapor e líquido-líquido) para sistemas graxos à pressão (sub)atmosférica. O banco BDCGB-LPT desenvolvido nesse grupo de pesquisa é composto por 285 misturas diferentes envolvendo equilíbrio líquido-vapor (124 misturas) e equilíbrio líquido-líquido (161 misturas).

1. INTRODUÇÃO

A indústria de óleos/gorduras e biodiesel movimentou, no final da última década, cerca de US\$ 1 trilhão/ano suprimindo demandas crescentes de produtos de origem graxa para fins alimentícios e não alimentícios (sabão, surfactantes, glicerol, tintas e biodiesel).

Óleos e gorduras consistem predominantemente de triacilgliceróis (triésteres de ácidos graxos e glicerol) além de acilgliceróis parciais, ácidos graxos livres, gomas, lecitinas, peróxidos e outros produtos de reações de oxidação, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade (O'Brien, 2004). Os processos tecnológicos disponíveis para a indústria de óleos e gorduras são diversos e permitem mudanças em grande parte de suas propriedades, como odor, sabor, cor, estrutura molecular e propriedades termodinâmicas (O'Brien, 2004). Dentre eles, estão os processos de separação, como destilação, esgotamento e extração por solvente, para os quais a descrição do equilíbrio de fases (líquido-vapor ou líquido-líquido) é um dos pilares básicos no projeto de equipamentos, na simulação de computacional e otimização. A inerente complexidade dos sistemas químicos encontrados na indústria de óleos/gorduras e biodiesel, aliada à dificuldade na obtenção de dados experimentais de compostos puros e suas misturas, devido a baixa volatilidade, a baixa estabilidade térmica e oxidativa, a baixa variedade de compostos para aquisição no mercado com pureza adequada e o custo elevado

atrelado, são fatores que trazem o interesse no uso de modelos metodologias preditivas descrição do equilíbrio de fases envolvido. Para a seleção adequada dos modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, moleculares (Wilson, UNIQUAC ou NRTL) ou de contribuição de grupos (UNIFAC ou ASOG), é fundamental o ajuste de parâmetros e/ou teste da capacidade preditiva dos mesmos através da comparação com bancos de dados experimentais disponíveis na literatura aberta. Neste contexto, esse trabalho apresenta um levantamento e uma compilação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) à pressões subatmosféricas e de equilíbrio líquido-líquido (ELL) à pressão ambiente de sistemas (pseudo)binários, (pseudo)ternários e multicomponentes envolvendo compostos de interesse da indústria de óleos/gorduras e biodiesel, como ácidos graxos, ésteres graxos metílicos e etílicos, glicerol, mono-, di- e triacilgliceróis, biodieseis, óleos vegetais e gorduras. O banco de dados referente ao ELV é composto por 124 misturas e compreende um total de 4475 dados experimentais. Já o banco de dados referente ao ELL é composto por 161 misturas e apresenta cerca de 1800 dados experimentais de solubilidade e/ou linhas de amarração (composições em fração molar ou mássica dos pontos de mistura e das fases em equilíbrio). Ressalta-se que a compilação de dados apresentada nesse trabalho é bem maior que a publicada recentemente por Cunico *et al.* (2013), onde é reportado um banco de dados que contém 92 misturas envolvendo ELV e 91 misturas envolvendo ELL também para sistemas formados por (pseudo)compostos graxos e glicerol.

Os dados experimentais de ELV e ELL das 285 misturas foram agrupados e analisados de acordo com critérios apresentados e discutidos a seguir para assim constituírem o banco de dados BDCGB-LPT, um material de referência para trabalhos envolvendo o estudo termodinâmico de sistemas químicos presentes na indústria de óleos/gorduras e biodiesel.

2. METODOLOGIA

2.1. Levantamento de dados na literatura aberta

A ferramenta utilizada no levantamento dos dados experimentais de ELV e ELL foi o *Web of Science*, que permite a busca por artigos científicos publicados desde 1900, a partir da inserção de palavras-chaves. A estratégia de busca consistiu na seleção inicial de duas palavras-chaves em inglês: *vapor liquid equilib** para equilíbrio líquido-vapor, e *liquid-liquid equilib** para equilíbrio líquido-líquido, que foram introduzidas separadamente no campo “tópico”, resultando em 16393 e 6047 resultados, respectivamente. Note que o asterisco representa qualquer grupo de caracteres, incluindo nenhum. Esses resultados foram então refinados, realizando-se diferentes pesquisas a partir da introdução individual de outras palavras-chaves em inglês, no campo “Pesquisar nos resultados para”. Essas palavras-chaves caracterizam compostos específicos ou sistemas de interesse desse trabalho. Inicialmente foram selecionadas palavras-chaves mais genéricas, como *biodiesel*, *edible oil* para óleo comestível, *fat** para graxo ou gordura, **ethyl ester* para éster metílico ou etílico, *glycerol* para glicerol, *acylglycerol* para tri-, di- e monoacilgliceróis, *fatty acid* para ácido graxo e *fatty ester* para éster graxo. Na sequência, foram inseridas na busca palavras-chaves mais específicas, como *palm* para óleo ou biodiesel de palma, *soybean* para óleo ou biodiesel de soja, *oleate* para metil ou etil oleato, dentre outras. No total, foram selecionadas 76 palavras-chaves a partir de análise na literatura (Shahidi, 2006; Ma e Hanna, 1999), sendo 22 referentes à acilgliceróis, 18 à ésteres graxos, 28 à ácidos graxos e 8 à óleos, gorduras e biodiesel.

Esse levantamento criterioso permitiu a seleção de 127 artigos, sendo 42 com dados experimentais de ELV e 85 com dados experimentais de ELL.

2.2. Compilação dos dados experimentais de ELV

Os dados experimentais de ELV foram identificados, classificados e então agrupados no banco BDCGB-LPT, de acordo com os seguintes critérios: (1) Tipo de mistura: classificação das misturas em binária, ternária, multicomponente. No caso de um ou mais compostos serem pseudocompostos, as misturas foram classificadas em pseudobinária ou pseudoternária. Por exemplo, biodiesel é uma mistura de ésteres graxos metílicos ou etílicos; (2) Identificação dos (pseudo)compostos presentes na mistura; (3) Tipo de dados experimentais: PTx ou PTxy, isobáricos ou isotérmicos; (4) Faixa de pressão (kPa) e temperatura (K) analisadas; (5) Quantidade de dados experimentais reportados para a mistura; (6) Identificação dos modelos termodinâmicos utilizados. Nesse caso, foi identificado também se o artigo reporta a utilização das metodologias por contribuição de grupos UNIFAC e/ou ASOG (Poling et al., 2004); (7) Testes de consistência (Hála et al., 1967): discriminação dos testes de consistência termodinâmica aplicados aos dados experimentais do tipo PTxy, se houver.

2.3. Compilação dos dados experimentais de ELL

Os dados experimentais de ELL foram identificados, classificados e então agrupados, de acordo com os seguintes critérios: (1) Tipo de mistura: classificação das misturas em ternária ou quaternária. No caso de um ou mais compostos serem pseudocompostos, as misturas foram classificadas em pseudoternária ou pseudoquaternária. (2) Identificação dos (pseudo)compostos presentes na mistura; (3) Faixa de temperatura (K) analisada; (4) Número de linhas de amarração, pontos de mistura ou dados de solubilidade reportados para cada mistura a uma dada temperatura; (5) Identificação dos modelos termodinâmicos utilizados. Nesse caso, avaliou-se também se o artigo reporta a utilização das metodologias por contribuição de grupos UNIFAC e/ou ASOG; (6) Testes de Qualidade de Hand (1930) e/ou Othmer e Tobias (1942): discriminação dos testes de qualidade aplicados aos dados experimentais, se houver.

3. RESULTADOS

Os 42 artigos envolvendo o ELV de sistemas de interesse na indústria de óleos/ gorduras e biodiesel reportam 4475 dados experimentais envolvendo 124 misturas distintas, sendo que cerca de 40 % foram publicados a partir de 2009. A Tabela 1 apresenta o banco de dados experimentais de ELV agrupado nesse trabalho, de acordo com o tipo de mistura: binária/ pseudobinária, ternária/ pseudoternária ou multicomponente. A Tabela 2 traz a classificação das misturas discriminadas na Tabela 1, em relação ao tipo de dado experimental, PTxy, PTx, isotérmico (faixa de temperatura em K) ou isobárico (faixa de pressão em kPa), os modelos termodinâmicos utilizados e também as misturas que tiveram seus dados preditos pelo UNIFAC e/ou ASOG.

Na Tabela 1, pode-se observar que mais de 80 % das misturas (95 % dos dados experimentais) estão relacionadas à produção de biodiesel, envolvendo compostos como ésteres graxos, biodiesel, metanol, etanol, glicerol e água. Ressalta-se que o menor ácido carboxílico considerado no banco é o

ácido butírico, que está presente em 4 das 16 misturas binárias ácido graxo/ ácido graxo na Tabela 1.

Tabela 1 – Equilíbrio líquido-vapor de sistemas de interesse de acordo com o tipo de mistura: binária/ pseudobinária, ternária/ pseudoternária ou multicomponente

| Classe dos compostos | Tipo de mistura | Número de misturas | Número de dados experimentais |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|
| Ácido graxo/ ácido graxo | Binária | 16 ^a | 195 |
| Ácido graxo/ álcool | | 1 | 28 |
| Ácido graxo/ éster graxo | | 1 | 9 |
| Éster graxo/ álcool | | 32 | 1162 |
| Éster graxo/ éster graxo | | 9 | 163 |
| Éster graxo/ hidrocarboneto | | 8 | 344 |
| Acilglicerol/Acilglicerol | | 2 | 33 |
| Glicerol/água | | 5 | 276 |
| Glicerol/ álcool | | 10 | 543 |
| Água/álcool | | 1 | 66 |
| Biodiesel/ álcool | Pseudobinária | 8 | 1073 |
| Biodiesel/ hidrocarboneto | | 1 | 187 |
| Total | | 94 | 4079 |
| Éster graxo/ álcool/ glicerol | Ternária | 1 | 27 |
| Glicerol/ álcool/ água | | 3 | 63 |
| Biodiesel/óleo vegetal/ álcool | Pseudoternária | 7 | 48 |
| Biodiesel/ álcool/ água | | 4 | 100 |
| Biodiesel/ álcool/ glicerol | | 7 | 134 |
| Total | | 22 | 372 |
| Ésteres graxos | Multicomponente | 4 | 12 |
| Monoacilgliceróis | | 4 | 12 |
| Total | | 8 | 24 |

^a Ácido butírico está presente em 4 dessas misturas binárias.

Tabela 2 – Classificação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor das misturas discriminadas na Tabela 1 segundo o tipo de dado e os modelos/métodos termodinâmicos reportados.

| Tipo de mistura | Tipo de dado | | | | Modelo termodinâmico | | | | Contribuição de grupos | |
|-----------------|--------------|------|----------------------|---------------------|----------------------|------|--------|----------------|------------------------|------|
| | PTx | PTxy | Isobárico P (kPa) | Isotérmico T (K) | UNI QUAC | NRTL | Wilson | Outro | UNI FAC | ASOG |
| Binária | 31 | 54 | 74 (0,1 – 128) | 11 (273 – 453) | 27 | 31 | 29 | 4 ^a | 33 | 25 |
| Pseudobinária | 9 | 0 | 9 (7 – 101) | | 4 | | | | | |
| Ternária | 2 | 2 | 3 (7 – 101) | 1 (353 – 393) | 3 | 1 | | 1 ^a | 1 | |
| Pseudoternária | 18 | | 18 (7 – 92) | | 8 | | | | | |
| Multicomponente | 8 | | 8 (0,7 – 7) | | | | | | 8 | |

^a Equação de Redlich-Kister de quarta ordem, Van Laar, Margules e equação de estado com associação GCA-EoS.

Na Tabela 2, verifica-se que a maior parte dos dados experimentais (54,8 %) são do tipo PTx. Ressalta-se que apenas 35 dentre as 56 misturas com dados do tipo PTxy tiveram testes de consistência termodinâmica reportados nos artigos correspondentes, sendo todas elas binárias. A grande maioria das 21 misturas restantes não passou no teste de área ou de Herington (Hála et al., 1967) aplicado nesse trabalho. Entre os modelos termodinâmicos, o UNIQUAC foi o mais utilizado,

seguido dos modelos de NRTL e Wilson. Os modelos de Van Laar e de Margules e a equação de Redlich-Kister de quarta ordem também foram ajustados para 4 sistemas binários. A equação de estado com associação GCA-EoS foi aplicada para um sistema ternário. De uma forma geral, para a grande maioria das misturas são reportados parâmetros dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC simultaneamente. Porém, das 94 misturas binárias e pseudobinárias, 47 não apresentam ajuste de parâmetros para qualquer modelo termodinâmico para o coeficiente de atividade. O mesmo acontece em 10 das 22 misturas ternárias e pseudoternárias. Nas misturas multicomponentes, foram aplicados apenas as metodologias por contribuição de grupos. É interessante notar também que o UNIFAC é ainda o mais difundido dentre os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos para sistemas graxos e biodiesel.

Os 85 artigos envolvendo o ELL de sistemas graxos reportam cerca de 1800 dados de solubilidade e /ou de linhas de amarração para 161 misturas distintas. Desses artigos, apenas 6 foram publicados no século passado e 33 são referentes a sistemas encontrados na desacidificação por extração líquido-líquido de óleos/ gorduras (Rodrigues *et al.*, 2007), sendo o restante relacionado à produção de biodiesel. A Tabela 3 apresenta o banco de dados experimentais de ELL agrupado nesse trabalho.

Tabela 3 – Equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos e biodiesel

| Classe de compostos | Tipo de mistura | Número de misturas |
|--|-------------------|--------------------|
| Ácido graxo/ água/ ácido graxo ou álcool | Ternária | 2 |
| Éster graxo/ glicerol/ água ou álcool ou monooleína | | 20 |
| Éster graxo/ álcool/ água | | 5 |
| Triacilglicerol/ ácido graxo/ etanol | | 2 |
| Total | | 29 |
| Biodiesel/ álcool/ água ou glicerol ou biodiesel | Pseudoternária | 29 |
| Biodiesel/ água/ triacetina | | 1 |
| Óleo vegetal/ ácido graxo ou ácido acético/ álcool ou água ou dimetilsulfóxido | | 18 |
| Óleo vegetal/ álcool/ água ou n-hexano ou glicerol ou amina ou éter ou furano | | 33 |
| Óleo vegetal/ glicerol/ água | | 2 |
| Óleo vegetal/ óleo/ n-hexano | | 1 |
| Óleo vegetal/ éster graxo/ álcool ou glicerol | | 6 |
| Óleo vegetal/ lactato de etila/ tocoferol ou esqualeno | | 2 |
| Total | | 92 |
| Ácido graxo/ água/ álcool/ éster graxo | Quaternária | 1 |
| Éster graxo/ glicerol/ álcool/ n-hexano | | 1 |
| Glicerol/ álcool/ água/ cloreto de sódio | | 1 |
| Total | | 3 |
| Biodiesel/ álcool/ glicerol/ água ou hidróxido de sódio | Pseudoquaternária | 5 |
| Óleo vegetal/ álcool/ água/ n-hexano ou glicerol | | 6 |
| Óleo vegetal/ ácido graxo/ álcool/ água ou n-hexano ou n-heptano ou orizanol | | 26 |

As misturas envolvendo óleos vegetais trazem principalmente o óleo de soja (refinado, degomado e epoxidado), ao lado de outras 17 fontes oleaginosas, como palma, milho, semente de girassol, mamona, pinhão manso, dentre outras. No caso do biodiesel, os dados estão distribuídos entre algodão, canola, coco, colza, crambe, girassol, macaúba, mamona, palma e soja. Em muitas misturas, o glicerol, subproduto da reação de transesterificação, está presente, uma vez que é necessário conhecer o comportamento termodinâmico desse composto na mistura reacional, bem como nas etapas subsequentes de purificação do biodiesel.

A Tabela 4 traz a classificação das misturas discriminadas na Tabela 3, em relação aos modelos termodinâmicos utilizados na descrição dos dados experimentais obtidos, as misturas que tiveram seus dados preditos pelo UNIFAC e/ou ASOG e também aquelas que passaram pelos testes de qualidade de Hand (1930) e/ou Othmer-Tobias (1942).

Tabela 4 – Classificação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido das misturas discriminadas na Tabela 3 segundo os modelos/métodos termodinâmicos reportados e os testes de qualidade utilizados

| Tipo de mistura | Modelo termodinâmico | | Contribuição de grupos | | Testes de qualidade Hand e/ou Othmer-Tobias |
|-------------------|----------------------|-----------------|------------------------|------|--|
| | UNIQUAC/ NRTL | Outro | UNIFAC | ASOG | |
| Ternária | 13 | 12 ^a | 10 | 1 | 8 |
| Pseudoternária | 58 | 2 ^b | 11 | | 19 |
| Quaternária | 2 | | 1 | | 1 |
| Pseudoquaternária | 34 | | 1 | | 3 |

^a Equações de estado com associação GCA-EoS, CPA-EoS e PC-SAFT; ^b Equação de estado com associação GCA-EoS e Wilson.

Na Tabela 4, verifica-se que na maior parte dos dados experimentais foi aplicada alguma modelagem termodinâmica para o coeficiente de atividade. Dentre os modelos termodinâmicos, o UNIQUAC e o NRTL foram os mais utilizados. O modelo ASOG foi aplicado na predição dos dados de ELL de apenas uma mistura ternária, sendo o UNIFAC mais predominantemente utilizado. Em geral, observa-se uma baixa frequência de aplicação de modelos baseados no conceito de contribuição de grupos. De fato, Hirata *et al.* (2013) evidenciaram a limitada capacidade preditiva desse tipo de modelo sem um reajuste de parâmetros dos grupos em sistemas graxos em ELL. Equações de estado com associação foram também pouco utilizadas. Os testes de qualidade de Hand e Othmer-Tobias foram aplicados em uma minoria dos dados experimentais.

De uma forma geral, esse trabalho evidenciou a escassez de dados experimentais de ELV e ELL envolvendo compostos usuais das indústrias de óleos, gorduras e biodiesel. De acordo com Díaz-Továr *et al.* (2011), os compostos graxos e nutracêuticos importantes nos processos desse setor industrial somam mais de 200, sendo 120 acilgliceróis, 29 ácidos graxos, 58 ésteres graxos e 8 vitaminas e antioxidantes. A combinação desses compostos em misturas binárias, ternárias ou mesmo multicomponente soma-se aos milhares e, portanto, metodologias preditivas de elevada acurácia são

fundamentais para a modelagem, simulação e otimização visando o desenvolvimento de novas tecnologias e/ou o aprimoramento de tecnologias já existentes no setor. Para se atingir esse propósito, bancos de dados experimentais, como o gerado nesse trabalho (BDCGB-LPT), são de grande utilidade prática, pois evidenciam as carências que devem ser supridas em trabalhos futuros, tanto experimentais como de modelagem dos dados já existentes.

4. REFERÊNCIAS

CUNICO, L.P.; HUKKERIKAR, A.S.; CERIANI, R.; SARUP, B.; GANI, R. Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. *Fluid Phase Equilibr.*, v. 357, p. 2– 18, 2013.

DÍAZ-TOVAR, C., GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. *Fluid Phase Equilibr.*, v. 302, p. 284–293, 2011.

HALA, E.; PICK, J.; FRIED, V.; VILIM, O. Vapour-Liquid Equilibrium, Oxford: Pergamon Press, 1967.

HAND, D. B. Dimeric Distribution. *J. Phys. Chem.*, v. 34, p. 1961-2000, 1930.

HIRATA, G.F.; ABREU, C.R.A.; BESSA, L.C.B.A., FERREIRA, M.C.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid–liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. *Fluid Phase Equilibr.*, v. 360, p. 379–391, 2013.

MA, F., HANNA, M. A. Biodiesel production: a review, *Bioresource Technol.* v.70, p. 1-15, 1999.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. New York: CRC Press, 2004

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie-line Correlation. *Ind. Eng. Chem.*, v. 34, p. 693-696, 1942.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill, 2004.

RODRIGUES, C.E.C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction. *Recent Pat. Eng.*, v. 1, p. 95-102, 2007.

SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, 6^a ed., v.1, New York: John Wiley & Sons, 2005.

Agradecimentos: R. Ceriani agradece à FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e bolsas

individuais.