

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ÁLCOOIS NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA BIODIESEL DE SOJA + ÁLCOOL + GLICERINA

K. R. B. MELO¹, R. G. S. A. ANDRADE¹, W. T. VIEIRA¹, J. I. SOLLETTI¹, S. H. V. CARVALHO¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia (CTEC)
E-mail para contato: karlaraphaelamelo@gmail.com

RESUMO – Alguns líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas com diferentes composições. Se estas fases estão em equilíbrio termodinâmico, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido. Conhecer o equilíbrio de fases é fundamental para o projeto, operação e controle de unidades industriais. Dentre os processos que utilizam os conceitos de ELL, cita-se a produção de biodiesel a partir da transesterificação, na qual há a formação de duas fases, visto que os produtos são parcialmente miscíveis. Nesse processo, esses conceitos são empregados visando aperfeiçoar as etapas de purificação e separação dos produtos obtidos. Este trabalho objetivou estudar o ELL de dois sistemas biodiesel/álcool/glicerina, a partir do biodiesel de soja. Para isso foram obtidos, pelo método de turvação por titulação, dados para os sistemas biodiesel de soja etílico/etanol/glicerina e biodiesel de soja metílico/metanol/glicerina, a 25°C. A partir dos dados obtidos, construíram-se os diagramas ternários e os mesmos apresentaram um comportamento bem caracterizado, com uma ampla região de duas fases. Reproduziram-se também as *tie lines*, utilizando o método de secagem. Os resultados indicaram que os álcoois distribuem-se predominantemente na fase rica em glicerina e que o tipo de álcool exerce influência na solubilidade do sistema, sendo essa beneficiada pela presença de etanol.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível ecológico e renovável derivado de gorduras animais ou óleos vegetais, e ainda de óleos residuais provenientes de fritura ou mesmo de esgoto sanitário. Vários processos podem ser usados para a produção desse biocombustível, sendo os principais a hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação), esterificação e transesterificação. As rotas de produção são baseadas em reações catalíticas homogêneas, com catalisadores ácidos ou alcalinos; heterogêneas, com catalisadores químicos ou bioquímicos (enzimas); ou mesmo, na ausência de meios catalíticos, na presença de condições supercríticas (Falcão, 2011). A rota mais utilizada atualmente se baseia no uso da reação de

transesterificação em presença de catalisador alcalino e de um álcool de cadeia curta, em geral, metanol (Cavalcante, 2012).

1.2. Metanol vs. Etanol

Metanol e etanol são compostos orgânicos do grupo dos álcoois, caracterizados pela presença de uma hidroxila e dos grupos metil e etil em sua estrutura, respectivamente.

Devido a sua estrutura de cadeia curta, o metanol é um álcool altamente reativo. No entanto, o uso da rota tecnológica metílica como preferencial para a produção de biodiesel é constantemente discutido devido aos argumentos contrários ao uso do metanol. Em primeiro lugar, o metanol tem alta toxicidade, exigindo um cuidado maior com manipulação, e ainda, é quase totalmente produzido a partir de gás natural, sendo, portanto, um produto de origem fóssil. Por outro lado, em termos de economia de produção, o metanol é largamente utilizado por proporcionar melhores rendimentos que o etanol e promover etapas mais fáceis, e consequentemente de menor custo, de purificação e separação.

1.3. Equilíbrio Líquido-Líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Smith et al., 2000).

O conhecimento do equilíbrio de fases é essencial para a indústria química, tanto para planejamento quanto para projeto e análise de várias operações, como a extração por solventes. Os estudos nesta área têm por objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, em condições operacionais constantes, formarão duas fases, e quais serão as suas composições quando atingem o equilíbrio. Ilustrando a importância desse conhecimento, o equilíbrio líquido-líquido faz-se fundamental para o estudo de sistemas contendo a mistura reacional do biodiesel para a correta determinação das condições operacionais dos equipamentos de separação utilizados na etapa de purificação desse processo, como também para melhorar a taxa de reação, a seletividade do produto desejado, e promover a separação da mistura em componentes puros. (Hackbart, 2007).

2. METODOLOGIA

2.1. Produção do Biodiesel de Soja

A reação para produção do biodiesel metílico foi realizada em um reator de bancada, encamisado para circulação de água, acoplado a um agitador mecânico e um banho termostático. Foram utilizados como reagentes: álcool absoluto P.A. metílico, óleo de soja comercial e hidróxido de potássio P.A., como catalisador. Foram adotados parâmetros para a reação que possibilitassem um biodiesel de alto rendimento, foram eles: razão molar óleo/álcool de 1:7, quantidade de catalisador igual a 0,7% da massa de óleo, velocidade de agitação de 350 RPM, temperatura de 40°C e tempo de reação de 30 minutos.

Após o término da reação, o biodiesel foi purificado. Para isso, retirou-se o glicerol formado e reduziu-se o pH, inicialmente básico, para valores em torno de 7. Para a purificação utilizou-se ácido sulfúrico diluído e água destilada a fim de corrigir o pH. Para retirar resíduos de água do biodiesel, foi utilizado sulfato de magnésio como agente dessecante. O rendimento em ésteres foi obtido por cromatografia gasosa, sendo igual a 98,5%.

Para a produção do biodiesel etílico, os reagentes utilizados foram álcool etílico P.A., óleo de soja comercial e hidróxido de sódio P.A., como catalisador. As condições de reação foram razão molar óleo/álcool de 1:10, 1,5% de catalisador, velocidade de agitação de 350 RPM, temperatura de 70° C e tempo de reação de 30 min. Seguiu-se a mesma metodologia de reação e purificação. O rendimento obtido foi de 98,2%.

2.2. Construção dos diagramas ternários

Os dados de equilíbrio foram determinados usando uma célula de equilíbrio com agitação magnética. A temperatura de operação foi de 25°C, sendo controlada por circulação de água de um banho termostatizado. Os pontos da curva binodal foram determinados por titulação. Para o lado da curva rica em biodiesel, adicionou-se biodiesel e metanol na célula de equilíbrio em proporções mássicas pré-estabelecidas somando uma massa total de 10g. A titulação foi realizada com glicerina. Para a fase rica em glicerina, os pontos foram determinados titulando a mistura glicerina e metanol com biodiesel, seguindo a mesma metodologia.

Para a determinação das *tie lines*, foram selecionados pontos abaixo da curva binodal, de fração mássica conhecida (pontos de composição global). Prepararam-se amostras de aproximadamente 12g para cada ponto as quais ficaram em repouso até que fosse possível visualizar duas fases, das quais alíquotas foram retiradas. A determinação das *tie lines* deu-se utilizando a balança de secagem, à temperatura de 70°C. Primeiro, escolheu-se uma das amostras e retirou-se uma alíquota da fase rica em biodiesel (fase superior) e colocou-a na balança, obtendo a fração mássica de etanol nessa fase. Em seguida, repetiu-se a mesma metodologia, no entanto a alíquota a ser analisada foi retirada da fase rica em glicerina (fase inferior). O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras dos pontos de composição global, obtendo assim a composição de todos os pontos das *tie lines*. Como critério de avaliação da percentagem do material volatilizado, o álcool, os resultados foram obtidos quando a fração mássica manteve-se inalterada em intervalos de 30 segundos.

A mesma metodologia foi aplicada para a construção do diagrama ternário do sistema biodiesel de soja etílico + etanol + glicerina. No entanto, para determinação das *tie lines* a balança de secagem operou à 90°C, tendo em vista as diferentes temperaturas de ebulição do metanol e etanol.

3. RESULTADOS

3.1. Curva binodal

Os dados experimentais das frações mássicas de biodiesel de soja, álcool e glicerina (w_1 , w_2 e w_3 , respectivamente) para construção das curvas binodais para os sistemas ternários

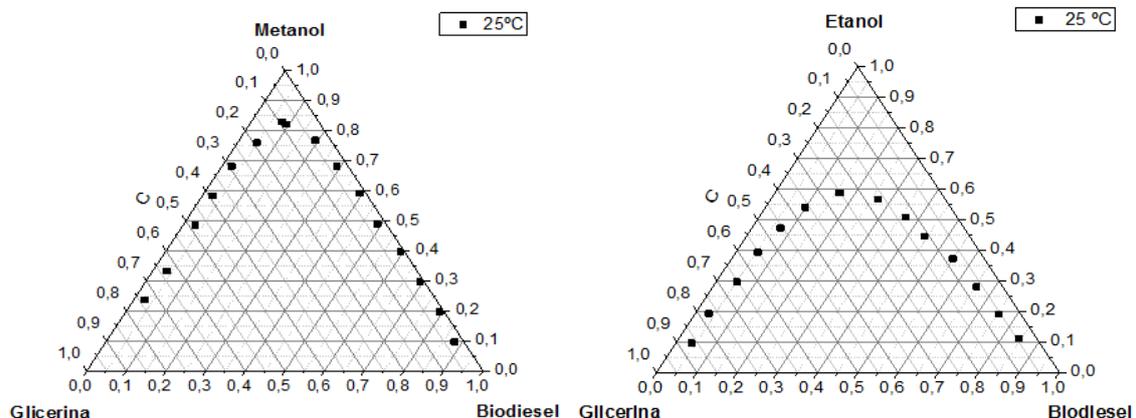
formados pelo biodiesel de soja metílico + metanol + glicerina (sistema A) e biodiesel de soja etílico + etanol + glicerina (sistema B) na temperatura de 25°C estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Dados do equilíbrio líquido – líquido dos sistemas ternários biodiesel de soja + álcool + glicerina, T= 25°C. Frações mássicas (w_i)

Sistema A			Sistema B		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,192	0,769	0,039	0,550	0,372	0,078
0,291	0,681	0,028	0,444	0,446	0,111
0,393	0,591	0,016	0,654	0,281	0,065
0,093	0,822	0,085	0,755	0,190	0,055
0,489	0,490	0,021	0,363	0,509	0,127
0,027	0,584	0,390	0,055	0,394	0,551
0,032	0,485	0,483	0,033	0,194	0,773
0,049	0,760	0,191	0,161	0,588	0,252
0,025	0,682	0,293	0,100	0,540	0,360
0,078	0,830	0,092	0,039	0,096	0,865
0,029	0,236	0,735	0,266	0,566	0,168
0,036	0,334	0,630	0,844	0,111	0,046
0,692	0,296	0,011	0,051	0,297	0,652
0,879	0,098	0,024	0,071	0,473	0,456
0,593	0,398	0,009			
0,792	0,198	0,010			

De posse dos dados experimentais, construíram-se os diagramas ternários. A Figura 1 mostra as curvas de equilíbrio dos sistemas ternários na temperatura de 25°C.

Figura 1 – Curvas binodais dos sistemas biodiesel de soja metílico + metanol + glicerina e biodiesel de soja etílico + etanol + glicerina, T=25°C.



As curvas binodais dos dois sistemas apresentaram um comportamento bem caracterizado, sendo possível visualizar nitidamente a zona de imiscibilidade. Nos dois diagramas observa-se que a zona de imiscibilidade, localizada abaixo da curva, caracteriza-se como uma ampla região, significando que em diversas proporções os três componentes do sistema não se misturam, formando assim misturas heterogêneas.

Comparando as curvas binodais da Figura 1, percebe-se que o sistema com metanol favorece a separação de fases, pois apresenta uma região de imiscibilidade muito maior em comparação à com etanol, comprovando que esse último favorece a solubilidade do sistema.

3.2. Linhas de amarração

Os dados das frações mássicas obtidos para construção das linhas de amarração encontram-se dispostos nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Dados das *tie-lines* do sistema biodiesel de soja metílico + metanol + glicerina, T=25°C

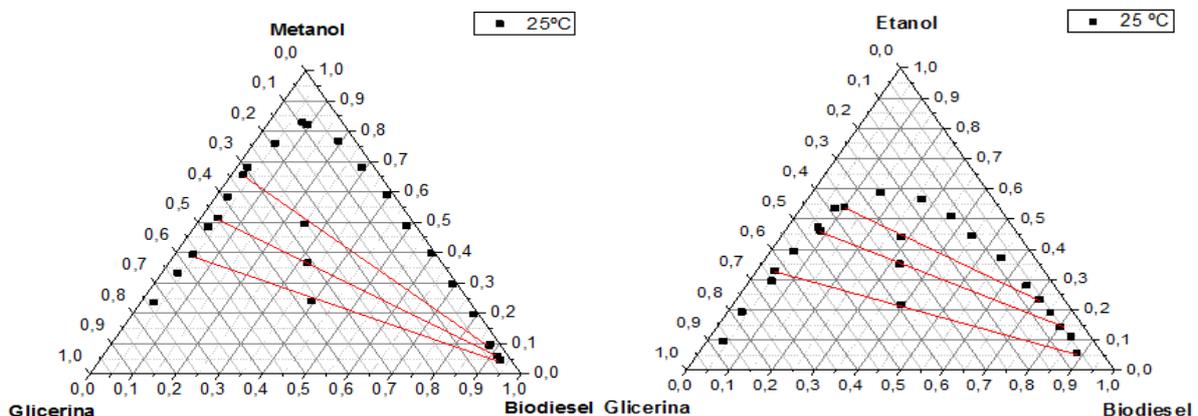
Composição global			Fase rica em glicerina (I)			Fase rica em biodiesel (II)		
w_1	w_2	w_3	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}
0,250	0,495	0,255	0,027	0,657	0,316	0,880	0,094	0,027
0,322	0,366	0,312	0,038	0,515	0,447	0,928	0,046	0,026
0,395	0,240	0,365	0,042	0,394	0,563	0,913	0,060	0,027

Tabela 3 – Dados das *tie-lines* do sistema biodiesel de soja etílico + etanol + glicerina, T=25°C

Composição global			Fase rica em glicerina (I)			Fase rica em biodiesel (II)		
w_1	w_2	w_3	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}
0,281	0,441	0,278	0,079	0,537	0,384	0,708	0,235	0,058
0,322	0,352	0,325	0,083	0,461	0,457	0,802	0,144	0,054
0,393	0,217	0,390	0,042	0,328	0,630	0,884	0,056	0,060

A obtenção dos dados das linhas de amarração possibilitou a representação do comportamento das fases dos diagramas ternários. Na Figura 3 podem ser visualizadas as curvas binodais e as linhas de amarração reproduzidas.

Figura 3 – Diagramas ternários dos sistemas biodiesel de soja metílico + metanol + glicerina e biodiesel de soja etílico + etanol + glicerina, T=25°C.



A inclinação das *tie lines* mostra que os álcoois apresentaram maior solubilidade na fase rica em glicerina, estando presentes em maior quantidade nessa fase. As *tie lines* demonstraram um comportamento bem característico para sistemas compostos por biodiesel + álcool + glicerina visto que em geral, nos sistemas compostos por biodiesel de soja, o álcool, seja ele etanol ou metanol, tem maior afinidade com glicerina em comparação com o biodiesel.

Comparando os dados dos dois sistemas, percebe-se que a solubilidade em biodiesel é maior do etanol que do metanol e ainda, que os sistemas apresentam comportamentos muito semelhantes na fase rica em glicerina.

4. CONCLUSÕES

As curvas binodais obtidas para os sistemas ternários biodiesel de soja + metanol + glicerina e biodiesel de soja + etanol + glicerina apresentaram um comportamento bem definido e uma tendência bem caracterizada dos pontos.

Percebeu-se que a presença de etanol contribui para a maior solubilidade do sistema, o que permite afirmar que o aumento da razão molar óleo de soja: etanol, com o intuito de deslocar o equilíbrio e favorecer a formação do produto, na produção de biodiesel pode acarretar em problemas nas etapas de separação e purificação.

A reprodução das linhas de amarração evidenciou que essas possuem uma expressiva inclinação para a fase rica em glicerina, o que comprova que essa fase tem maior afinidade com os álcoois em relação ao biodiesel de soja.

5. REFERÊNCIAS

- CAVALCANTE JUNIOR, F.S. Um estudo comparativo das eficiências e emissões de poluentes gerados na combustão assistida do glicerol bruto e da glicerina. Dissertação de Mestrado em ciências físicas aplicadas, Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza/CE, 2012.
- FALCÃO, P.W.C. Produção de biodiesel em meio supercrítico. Tese de Doutorado em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2011.
- HACKBART, L. M. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol- Água-solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos - Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2007.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.