

Introdução

A produção de biodiesel apresenta um comportamento de fase complexo devido em grande parte à baixa miscibilidade do álcool com os triacilgliceróis. A obtenção de dados de equilíbrio é importante para estimar as regiões e condições de ocorrência de uma ou mais fases em equilíbrio e compreender o mecanismo e a cinética das reações envolvidas no processo. A descrição do equilíbrio de fases de sistemas reacionais são as bases fundamentais para o desenho dos principais equipamentos de separação na indústria de processos.

Metodologia

✓ O biodiesel foi obtido através da catálise alcalina usando etóxido de sódio como catalisador seguido de lavagem, secagem e destilação à vácuo. A composição do óleo em ácidos graxos e do biodiesel em ésteres de ácidos graxos foi feita através de cromatografia gasosa.

✓ Os compostos da mistura foram pesados e adicionados diretamente em tubos de ensaio e foram hermeticamente vedados, agitados e introduzidos ao banho termostático permanecendo em repouso por 24h. As amostras das duas fases foram então retiradas e analisadas por cromatografia líquida por exclusão de tamanho (HPSEC).

✓ Os dados experimentais foram submetidos aos cálculos de balanço de massa global através da Equação (1). O ajuste dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL foi baseado na minimização da função objetivo das composições de acordo com a Equação (2).

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_n \left| \frac{(m_n^{FS} + m_n^{FO} - m_n^{MT})}{m_n^{MT}} \right| \quad (1)$$

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FS,exp} - w_{i,n,m}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FS}}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Resultados e Discussão

✓ A composição do óleo e do biodiesel de girassol usados nos sistemas de equilíbrio estão exposta na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do óleo e do biodiesel de girassol em Ácido Graxo

		Óleo	Biodiesel
Ácido Graxo	Cx:y ^a	100w	100w
Láurico	C12:0	0,06	0,08
Mirístico	C14:0	0,02	0,03
Palmítico	C16:0	6,30	6,92
Palmitoleico	C16:1	0,09	0,10
	C16:1t ^c	0,03	0,01
Margárico	C17:0	0,03	0,03
	C17:1	0,04	0,03
Esteárico	C18:0	3,31	3,26
Oleico	C18:1	35,98	35,00
Linoleico	C18,2	52,75	53,09
	C18:2t ^c	0,11	0,11
Linolênico	C18:3	0,78	0,87
Araquídico	C20:0	0,30	0,27
Gadoleico	C20:1	0,22	0,20
Massa Molar Média (g.mol ⁻¹)		877,61	307,64

^a Cx:y onde x = número de carbonos e y = número de duplas ligações. t^c isômero trans.

✓ Para fins práticos os diversos triacilgliceróis presentes no óleo e biodiesel foram considerados um único pseudo-componente com propriedades físico-químicas médias.

✓ A Tabela 2 apresenta os desvios médios para o balanço de massa global do sistema dos dados experimentais (δ), os parâmetros de interação binários ajustados para o modelo NRTL dos sistemas sob estudo e os desvios médios entre as composições experimentais e as calculadas.

Tabela 2. Parâmetros de interação binária para o modelo NRTL.

Binário	303,15 K			323,15 K		
	A(0) _{ij} (k)	A(0) _{ji} (k)	A _{ij}	A(0) _{ij} (k)	A(0) _{ji} (k)	A _{ij}
12	-80	245	0,435	-80	240	0,435
13	600	1380	0,547	650	1240	0,59
23	5000	715	0,63	5000	710	0,645
Desvio NRTL						
δ		0,9672%		0,9214%		0,1139%

✓ Os desvios indicam uma boa qualidade dos dados experimentais e uma boa descrição do modelo NRTL para esses sistemas, o que também pode ser observado na Figura 1 onde os dados experimentais são apresentados juntamente com os dados calculados.

✓ O etanol e o óleo de girassol apresentam restrição em solubilidade, sendo que o biodiesel de girassol se distribuiu nas duas fases e tem uma afinidade maior pela fase rica em óleo. Pode-se observar o efeito da temperatura na solubilidade das fases do sistema, sendo que um aumento na temperatura diminuiu a região de separação de fases entre os componentes.

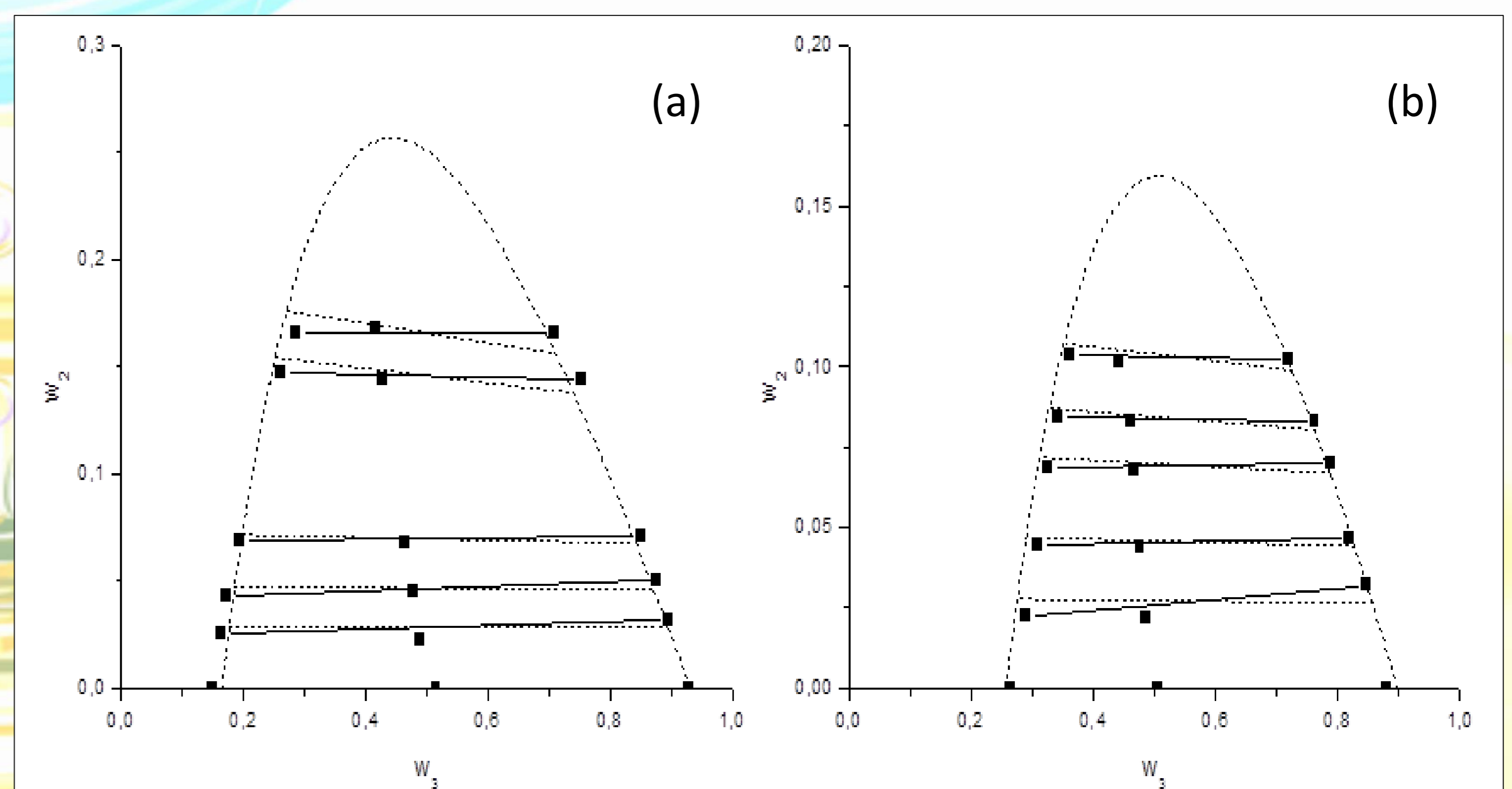


Fig. 1. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de girassol (1) + biodiesel etílico de girassol (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 303,15 K (a) e 323,15 K (b). (■—■) dados experimentais; (-----) modelo NRTL.

Conclusão

Os resultados do presente estudo mostram que o biodiesel etílico de girassol se distribuiu em ambas as fases ricas em óleo de girassol e em etanol, tendo uma afinidade maior pela fase rica em óleo. A solubilidade entre o óleo de girassol e o etanol é baixa. Elevadas quantidades de biodiesel torna o sistema totalmente miscível. O efeito da temperatura observado é bastante acentuado, pois um aumento de temperatura diminuiu a região de separação de fases. Os dados experimentais foram correlacionados com sucesso pelo modelo NRTL.