

URI - CAMPUS ERECHIM

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JOSAMAIQUE GILSON VENERAL

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A BAIXAS PRESSÕES DE
ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E DE SISTEMAS
RELACIONADOS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

ERECHIM, RS - BRASIL

SETEMBRO DE 2010

URI - CAMPUS ERECHIM

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A BAIXAS PRESSÕES DE ÉSTERES
DE ÁCIDOS GRAXOS E DE SISTEMAS RELACIONADOS À
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

JOSAMAIQUE GILSON VENERAL

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

SETEMBRO DE 2010

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A BAIXAS PRESSÕES DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E DE SISTEMAS RELACIONADOS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Josamaique Gilson Venerai

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. José Vladimir de Oliveira, D. Sc.
Orientador

Prof. Marcio Antonio Mazutti, D. Sc.
Orientador

Prof. Lúcio Cardozo Filho, D. Sc.
Orientador

Prof. Vladimir Ferreira Cabral, D. Sc.

Prof. Marco Di Luccio, D. Sc.

Erechim, 24 de Setembro de 2010.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Este trabalho é dedicado primeiramente á *DEUS*, o único digno de toda honra e toda glória e a minha amada família por me ensinarem que gestos e atitudes, dizem mais do que palavras.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tornar tudo possível em minha jornada. Á este, obrigado por tudo que foi, é e ainda será em minha vida.

Aos meus orientadores Dr. José Vladimir de Oliveira, Dr. Lúcio Cardozo Filho e Dr. Marcio Antonio Mazutti, por sua paciência, dedicação, generosidade em compartilhar parte do seu conhecimento e pelas personalidades cativantes que me permitiram conhecer em si.

Ao professor e amigo Dr. Altemir Mossi, pelos sábios conselhos e pela solidariedade em momentos decisivos de minha vida pessoal e acadêmica.

Ao bolsista de iniciação científica e amigo, Dirceu Luís Rostirolla pelo empenho e dedicação na realização dos experimentos.

À colega e amiga Marceli, pela amizade e ajuda na formatação da Dissertação.

Aos colegas de mestrado, em especial Cleber, Tiago Weschenfelder, Viviane, Juliana e Claudia com quem partilhei discussões e experiências e compartilho minha amizade.

Aos amigos Lindomar (Biotecnologia), Tássio e Wagner pelas conversas, risadas e pelos conselhos.

Aos colegas e amigos dos Laboratórios de Termodinâmica Aplicada e Biotecnologia que de uma forma ou outra estiveram presentes em vida no decorrer destes anos.

Aos amigos adquiridos no DEQ Departamento de Engenharia Química da UEM em Maringá, principalmente o pessoal do Lab. de Simulação de Processos.

A URI, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, ao CENPES – Petrobrás e ao Programa PRÓ-Engenharias CAPES pelo suporte técnico e financeiro.

“As palavras dos Sábios devem em silêncio

ser ouvidas, mais do que o clamor

daqueles que dominam

sobre os tolos”.

Eclesiastes 9: 17

"Quem não sonha não realiza.

*Quem não ousa não conhece
seus limites!"*

Arquimedes Bastos

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A BAIXAS PRESSÕES DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E DE SISTEMAS RELACIONADOS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Josamaique Gilson Venerai

Setembro/2010

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Marcio Antonio Mazutti

Lúcio Cardozo Filho

O presente trabalho teve por objetivo a determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a baixas pressões para misturas contendo ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos e sistemas relacionados à produção de biodiesel. Os dados experimentais de ELV foram obtidos de forma isobárica através de um ebuliômetro de Othmer modificado de circulação da fase vapor. Foram analisados sistemas binários de ésteres metílicos/etílicos + álcool (metanol/etanol), glicerol + álcool (metanol/etanol) e sistemas ternários de ésteres metílicos/etílicos + álcool + água/glicerol, glicerol + álcool + água e glicerol + água + cloreto de sódio. Diagramas $T \times W$ foram obtidos para ambos os sistemas cobrindo toda a faixa de pressão de 50 a 500 mm Hg. Os dados de ELV obtidos experimentalmente para misturas envolvendo ésteres metílicos de ácidos graxos e sistemas relacionados à produção de biodiesel sem NaCl foram utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo UNIQUAC, o qual mostrou-se eficiente e satisfatório para

representação dos sistemas estudados. Em síntese, os dados experimentais de ELV obtidos mostraram-se consistentes, assim como a estratégia adotada para o cálculo de equilíbrio de fases, que provou ser eficiente e confiável.

Palavras-chave: Equilíbrio Líquido-Vapor; ésteres de ácidos graxos; UNIQUAC.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Graduate Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM AT LOW PRESSURES OF FATTY ACID ESTERS AND SYSTEMS RELATED TO PRODUCTION OF BIODIESEL

Josamaique Gilson Venerai

Setembro/2010

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Marcio Antonio Mazutti

Lúcio Cardozo Filho

The present work aimed at determining the experimental data and thermodynamic modeling of vapor-liquid equilibrium (ELV) data at low pressures for mixtures containing fatty acid methyl/ethyl esters and related systems to biodiesel production. The VLE experimental data were obtained from isobaric way through a modified ebulliometer Othmer by the circulation of vapor phase. We analyzed binary systems of methyl/ethyl esters + alcohol (methanol / ethanol), glycerol + alcohol (methanol / ethanol) and ternary systems of methyl/ethyl esters + alcohol + water / glycerol, glycerol + alcohol + water and glycerol + water + sodium chloride. Diagrams $T \times W$ were obtained for both systems covering the entire pressure range 50-500 mm Hg. The VLE data obtained experimentally for mixtures involving methyl esters of fatty acids and related systems to produce biodiesel without NaCl, were used for fitting the model parameters of UNIQUAC, which proved to be efficient and suitable for representation of the systems studied. In summary, the experimental VLE data obtained were

consistent, as well as the strategy adopted for the calculation of phase equilibrium, which proved to be efficient and reliable.

Palavras-chave: Vapor-Liquid Equilibrium; fatty acid esters; UNIQUAC.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIMBOLOS	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação e relevância	1
1.2 Objetivos	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Biodiesel	4
2.2 Equilíbrio Termodinâmico.....	6
2.2.1 <i>Equilíbrio de Fases</i>	7
2.2.2 <i>Fugacidade</i>	9
2.2.3 <i>Coefficiente de Fugacidade</i>	11
2.2.4 <i>Atividade</i>	13
2.2.5 <i>Função de Gibbs de Excesso e Coeficiente de Atividade</i>	13
2.3 Métodos Experimentais para Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor	14
2.3.1 <i>Método de Destilação</i>	15
2.3.2 <i>Método de Circulação</i>	16
2.3.3 <i>Método Estático</i>	22
2.3.4 <i>Método do Ponto de Bolha e Orvalho</i>	24
2.3.5 <i>Método de Fluxo</i>	27
2.3.6 <i>Método Isopiéstico</i>	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Materiais	31
3.1.1 <i>Óleos</i>	31
3.1.2 <i>Reagentes</i>	32
3.2 Métodos	32
3.2.1 <i>Método e Aparato para a obtenção dos ésteres</i>	32
3.2.2 <i>Procedimentos para a obtenção dos ésteres</i>	32

3.2.3	<i>Método Ebulliométrico e Aparato Experimental</i>	34
3.2.4	<i>Procedimentos para a obtenção do ELV</i>	36
3.2.5	<i>Validação da metodologia experimental</i>	37
4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Considerações gerais.....	43
5.2	Sistema reacional do Biodiesel de Soja	44
5.2.1	<i>ELV de sistemas binários</i>	44
5.2.2	<i>ELV de sistemas ternários</i>	47
5.3	Sistema reacional do biodiesel de pinhão manso.....	50
5.3.1	<i>ELV de sistemas binários</i>	50
5.3.2	<i>ELV de sistemas ternários</i>	52
5.4	Dados experimentais do ELV de Sistemas relacionados à produção do Biodiesel ...	55
5.4.1	<i>Sistemas binários</i>	55
5.4.2	<i>Sistemas ternários sem eletrólito</i>	59
5.4.3	<i>Sistema ternário com eletrólito</i>	61
5.5	Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel.....	63
5.5.1	<i>Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel de Soja</i> .	65
5.5.1.1	Sistemas binários	65
5.5.1.2	Sistemas ternários	68
5.5.2	<i>Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel metílico de Pinhão Manso</i>	71
5.5.2.1	Sistemas binários	71
5.5.2.2	Sistemas ternários	74
5.5.3	<i>Modelagem termodinâmica do ELV de Sistemas relacionados à produção do Biodiesel</i>	77
5.5.3.1	Sistemas binários	77
5.5.3.2	Sistemas ternários	79
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	82
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
	APÊNDICE A - MODELO DE GAMMA	90

APÊNDICE B - CONSTANTES DE ANTOINE.....92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do óleo de soja refinado.....	33
Tabela 2 - Composição química do óleo de pinhão manso.	34
Tabela 3 - Comparação de dados experimentais de temperatura de ponto bolha para o sistema binário glicerol + água deste trabalho com dados reportados por Gmehling e Onken (1991) e Soujanya <i>et al.</i> , (2010).	37
Tabela 4 - Parâmetros r e q para os Biodieseis de Soja, Biodieseis de Pinhão Manso, Água, Glicerol, Metanol e Etanol.	40
Tabela 5 - Constantes de Antoine para Metanol, Etanol, Glicerol e Água.....	41
Tabela 6 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol.	44
Tabela 7 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.	45
Tabela 8 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.	48
Tabela 9 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.....	48
Tabela 10 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.	50
Tabela 11 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel etílico de pinhão manso + etanol.....	51
Tabela 12 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.....	53
Tabela 13 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.....	54
Tabela 14 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + metanol.	56

Tabela 15 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + etanol.	58
Tabela 16 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários envolvendo Metanol, Etanol, Glicerol e Água.....	59
Tabela 17 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistemas ternário glicerol + água + NaCl.....	62
Tabela 18 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC para os sistemas binários e ternários analisados neste trabalho.	64
Tabela 19 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol.....	65
Tabela 20 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.	66
Tabela 21 - Comparação de temperaturas de ponto de bolha experimentais e calculadas a 750 mm Hg.	68
Tabela 22 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.	69
Tabela 23 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.	69
Tabela 24 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.....	72
Tabela 25 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel etílico de pinhão manso + etanol.	73
Tabela 26 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.	75
Tabela 27 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.....	75
Tabela 28 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário glicerol + metanol.	77

Tabela 29 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário glicerol + etanol.....	78
Tabela 30 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água.	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama esquemático de uma célula de circulação.	16
Figura 2 - Aparelho de Othmer. (Legenda: A - Vaso de ebulição; B - recipiente; K1, K2 - válvulas de amostragem; K3 - válvula de alívio; T - Termômetro; CH - Condensador; P - Tubo de vapor; O - Orifício; C - Conta gotas; M – Manômetro).	17
Figura 3 - Ebulliômetro com amostragem das fases líquida e vapor. (Legenda: C1 e C2 - condensadores; S1 e S2 - reservatório para amostragem com seringa; V1 e V2 - válvulas para introdução e remoção de amostras; H1 e H2 - bomba cottrell e aquecedor para evitar condensação; A e B - dispositivos de mistura; K - conta gotas; T – poço para termômetro; M – manostato; E - câmara de equilíbrio; J - jaqueta com vácuo).	19
Figura 4 - Ebulliômetro de “Fischer”.	21
Figura 5 - Princípio do método estático para medida d o ELV. (Legenda: L – fase líquida; P – medidor de pressão; S – agitador; V – fase vapor).	23
Figura 6 - Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método de ponto de bolha e orvalho.	25
Figura 7 - Instrumento de determinação dos pontos de bolha e orvalho.	26
Figura 8 - Ebulliômetro dinâmico de Fluxo de Cathala. (Legenda: <i>Sm</i> – câmara de mistura; K – coluna; C – bomba Cottrell; T – termômetro; P – entrada de vapor; Ka – entrada de líquido; O – saída do vapor; S – saída do líquido).	27
Figura 9 - Equipamento isopiéstico (Barela e Buchowski, 1988).	29
Figura 10 - Evaporador rotativo utilizado na separação do álcool e biodiesel.	33
Figura 11 - Dispositivos de medição do equilíbrio líquido-vapor. Legenda: (1) Computador; (2) Bomba de vácuo; (3) Placa de aquisição de dados; (4) Trap; (5) Agitador magnético; (6) Ebulliômetro; (7) Termômetro digital PT100; (8) Transmissor digital de pressão; (9) Fita de aquecimento; (10) Regulador de voltagem; (11) Banho termostático.	35
Figura 12 - Vista geral dos dispositivos de medição do ELV.	35
Figura 13 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição molar para diferentes pressões constantes para o sistema glicerol + água.	38

- Figura 14 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol...46
- Figura 15 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.....46
- Figura 16 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.....49
- Figura 17 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.....49
- Figura 18 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.51
- Figura 19 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistemas biodiesel etílico de pinhão manso + etanol. .52
- Figura 20 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.....54
- Figura 21 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.55
- Figura 22 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição para diferentes pressões para o sistema binário glicerol + metanol.....56
- Figura 23 - Comparação de dados de temperatura de ponto de bolha experimentais e reportados na literatura para o sistema binário glicerol + metanol.....57
- Figura 24 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição para diferentes pressões para o sistema binário glicerol + etanol.58
- Figura 25 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água.....60

- Figura 26 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistema ternário glicerol + água + NaCl com diferentes concentrações de NaCl em base livre, juntamente ao sistema glicerol + água.62
- Figura 27 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel metílico de soja + metanol a diferentes pressões constantes.67
- Figura 28 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel etílico de soja + etanol a diferentes pressões constantes.67
- Figura 29 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.70
- Figura 30 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.71
- Figura 31 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + metanol a diferentes pressões constantes.....73
- Figura 32 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + etanol a diferentes pressões constantes.....74
- Figura 33 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol. 76
- Figura 34 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.76
- Figura 35 - Diagrama de T versus W para o sistema glicerol + metanol a diferentes pressões constantes.78
- Figura 36 - Diagrama de T versus W para o sistema glicerol + etanol a diferentes pressões constantes.79
- Figura 37 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema glicerol + metanol + água.80
- Figura 38 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema glicerol + etanol + água.....81

LISTA DE SIMBOLOS

ELV	Equilíbrio líquido-vapor
T	Temperatura
P	Pressão
p^{Sat}	Pressão de saturação
n	Número de moles
V	Volume
S	Entropia
N e NC	Número de componentes
DMA	Desvio médio absoluto
\bar{G}	Energia livre de Gibbs parcial molar
R	Constante universal dos gases ideais
f	Fugacidade
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i na mistura
X e x	Composição molar na fase líquida
y	Composição molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade
a	Atividade
\bar{v}	Volume parcial molar
h	Entalpia
a_{ij} e a_{ji}	Parâmetro ajustável de interação UNIQUAC
μ_i	potencial químico do componente i
r_i	Parâmetro de volume para o componente i
r_j	Parâmetro de volume para o componente j

q_i	Parâmetro de área para o componente i
q_j	Parâmetro de área para o componente j
<i>UNIQUAC</i>	UNIversal QUAsi-Chemical Activity
α	Fase α
β	Fase β
γ	Coefficiente de atividade
$\hat{\varphi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i na mistura
θ_i	Fração de área superficial do componente i
τ_{ij}, τ_{ji}	Parâmetros ajustáveis por binário $i-j$ e $j-i$

Sobrescritos

<i>Sat</i>	Saturação
α e β	Fases
<i>L</i>	Estado líquido
<i>LO</i>	Estado líquido padrão
<i>o</i>	Estado padrão
<i>V</i>	Estado vapor
<i>VO</i>	Estado vapor padrão
<i>E</i>	Excesso
<i>ideal</i>	ideal

1 INTRODUÇÃO

A descrição quantitativa de processos de separação utilizados, tanto no campo industrial como científico, os quais envolvem transferência de massa como destilação, extração e absorção, exigem um íntimo conhecimento das fases presentes no equilíbrio termodinâmico.

O equilíbrio termodinâmico pode ser definido como uma condição estática na qual não ocorrem mudanças nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isto implica um estado no qual todos os potenciais capazes de provocar algum tipo de fluxo (potenciais térmico, mecânico e químico) sejam nulos, o que exige a igualdade de temperatura, pressão e potencial químico entre as fases envolvidas. A obtenção de tais grandezas termodinâmicas através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) é, na maioria das vezes, demorada e bastante onerosa, porém necessária.

Dados de ELV podem ser obtidos através de células de equilíbrio denominadas ebuliômetros, os quais podem operar tanto a pressão como a temperatura constante. Nas últimas décadas inúmeros equipamentos e métodos têm sido desenvolvidos e aprimorados para este propósito, cada qual com suas vantagens e desvantagens. A obtenção de dados consistentes de ELV é na maioria das vezes, demorada e bastante onerosa, porém essencial para a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, bem como para modelagem e simulação matemática destes sistemas, uma etapa cada vez mais necessária para a eliminação de operações custosas no desenvolvimento científico e industrial.

1.1 Motivação e relevância

O rápido esgotamento das reservas naturais de petróleo, devido ao estabelecimento de padrões de consumo cada vez mais intensos combinado com a sensibilidade crescente para o aquecimento global, levou a um maior interesse para o estudo e desenvolvimento de fontes de energias renováveis e ambientalmente amigáveis. Entre estas, podemos citar o biodiesel como uma das mais estudadas nos últimos anos.

O método mais comumente usado para a produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais. Transesterificação, também chamada alcoólise, consiste na reação dos

triglicerídeos com álcoois para produzir ésteres metílicos ou etílicos e glicerol como subproduto. Um catalisador é normalmente usado para melhorar a taxa de reação e rendimento. A reação requer excesso de álcool para aumentar a eficiência do processo de transesterificação (MEHER *et al.*, 2006).

O biodiesel é eficiente e limpo, uma energia alternativa 100% natural aos combustíveis fósseis. Devido à grande semelhança molecular do biodiesel aos compostos parafínicos do óleo diesel, este combustível alternativo tem a chance de cumprir as exigências que o motor diesel faz do seu combustível. Essencialmente, modificações no motor não são necessárias para que o biodiesel, substituto para o combustível diesel, mantenha o desempenho do motor (YONGSHENG *et al.*, 2007).

O mérito do biodiesel como uma alternativa ao diesel mineral compreende um combustível não-tóxico, biodegradável, produzido internamente e de fonte renovável. Além disso, o biodiesel possui maior número de cetano em comparação ao diesel de petróleo e um perfil de emissão de combustão favorável, tais como redução dos níveis de material particulado e monóxido de carbono e, sob certas condições, os óxidos de azoto (ZHANG *et al.*, 2003 e MCCORMICK *et al.*, 2001). Logo, esses combustíveis alternativos têm potencial para resolver muitos dos problemas atuais e preocupações sociais, decorrentes da poluição atmosférica e o aquecimento global afora outras melhorias ambientais e questões de sustentabilidade (MACLEAN e LAVE, 2003 e RAMADHAS *et al.*, 2004).

No entanto, a baixa volatilidade do biodiesel, provoca atrasos de ignição, vaporizações pobres e problemas de combustão em motores diesel (GOODRUM, 2002 e YUAN *et al.*, 2005). Alia-se a isso a crescente demanda por meios de recuperação da mistura de glicerina, álcool (metanol ou etanol) e água, resultante como subproduto da produção do biodiesel.

Dentre os processos utilizados na indústria química para separação de misturas, podemos destacar a destilação como um dos mais utilizados. No entanto, a separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um vasto conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio.

Neste contexto, propriedades termodinâmicas obtidas através de dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) do sistema reacional do biodiesel como pressão de vapor (P_v) e temperatura de ebulição ou temperatura de ponto de bolha (bp), figuram como promessa chave para avaliação das propriedades do combustível biodiesel. Isto se deve ao

fato de ambas estarem intrinsecamente relacionadas à volatilidade e aos processos de separação e purificação do biodiesel e seu subproduto, bem como por já desempenharem um papel vital e bem sucedido no controle de qualidade do combustível para motores diesel baseado no petróleo.

1.2 Objetivos

Neste contexto o presente trabalho teve como objetivo geral o estudo do equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões de ésteres de ácidos graxos e de sistemas relacionados à produção de biodiesel através da exploração simultânea de pesquisas experimentais e teórico-computacionais direcionadas para o mesmo.

Para tanto, foram adotados os seguintes objetivos específicos:

- Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões para uma série de sistemas envolvendo ésteres de ácidos graxos, juntamente as demais substâncias relacionadas à produção do biodiesel utilizando um ebuliômetro tipo Othmer modificado.
- Representação dos dados de ELV obtidos experimentalmente usando métodos computacionais baseados no modelo de coeficiente de atividade, UNIQUAC.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

Com exceção de hidrelétricas e da energia nuclear, a maior parte de toda a energia consumida no mundo vem do petróleo, do carvão e do gás natural. Como essas fontes são limitadas e deverão se esgotar no futuro, a visão de uma fonte alternativa de energia é de vital importância (NASCIMENTO *et al.*, 2001).

Sabemos ainda que, o setor petroquímico é responsável por grandes danos ambientais. A extração, transporte e os processos industriais de transformação do petróleo são responsáveis por derramamentos de óleo cru, pela geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade e contaminação dos lençóis freáticos por gasolina e seus aditivos. Além disso, a queima de combustíveis derivados do petróleo resulta no acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa. Finalmente, as atividades industriais baseadas no petróleo não são auto-sustentáveis e seus produtos não tem como característica principal a biodegradabilidade (BONN e PEREIRA Jr, 1999). Dessa forma, os derivados de petróleo deverão ser substituídos por formas limpas de energias.

Neste contexto, dentre as fontes disponíveis, a modificação de óleos e gorduras tem sido largamente investigada, por se tratar do processamento de uma fonte de energia renovável, com crescente disponibilidade, com produção disponível em vários países e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente (RAMOS *et al.*, 2003).

Entre os processos utilizados para modificação de óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão, decomposição térmica, craqueamento catalítico e transesterificação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Sem dúvida a transesterificação tem sido o método mais utilizado atualmente. Tal técnica consiste na reação de um triglicerídeo (de fonte vegetal ou animal) com um álcool na presença ou ausência de catalisador, da qual resulta uma mistura de ésteres de ácidos graxos denominada biodiesel, e o glicerol como subproduto (MA e HANNA, 1999).

O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias primas. Estas matérias primas incluem a maioria dos óleos vegetais (por exemplo, os óleos de soja, pinhão manso, caroço de algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão, coco) e gorduras de origem animal (usualmente sebo), bem como óleos de descarte (por exemplo, óleos usados

em frituras). A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos (KNOTHE, 2006).

De um modo geral, o biodiesel foi definido pela National Biodiesel Board (1998) dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo Diesel).

O biodiesel apresenta características físico-químicas muito semelhantes às do combustível diesel derivado do petróleo, podendo ser utilizado em motores de ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação. Neste contexto, Altin *et al.*, (2001) avaliaram o desempenho de motores a diesel, utilizando como combustível o biodiesel derivado de óleos vegetais e constataram que a performance do motor não é afetada pela utilização de biocombustíveis oriundos das diversas fontes vegetais.

A adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% no diesel de petróleo, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Ramos *et al.*, 2003). Além disso, o excedente de glicerina derivado da produção do biodiesel pode ainda, diminuir o preço da glicerina devido à substituição de outros meios onerosos de obtenção da mesma.

Contudo, a baixa volatilidade do biodiesel, provoca atrasos de ignição, vaporizações pobres e problemas de combustão em motores diesel (GOODRUM, 2002 e YUAN *et al.*, 2005). Alia-se a isso, o fato de misturas binárias e ternárias envolvendo glicerol juntamente a pequenas quantidades de álcool (metanol ou etanol) e água serem facilmente encontradas durante o processo de recuperação do biodiesel, necessitando desta forma de métodos práticos e rápidos para a recuperação do glicerol e do álcool a partir de misturas aquosas.

Devido a isso, normas de controle de qualidade na fabricação e distribuição do biodiesel, assim como métodos de recuperação para os constituintes do subproduto oriundo da produção do biodiesel estão sendo desenvolvidos para assegurar que combustíveis confiáveis, consistentes e ambientalmente amigáveis sejam oferecidos aos usuários.

Neste contexto, propriedades termodinâmicas obtidas através de dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) do sistema reacional do biodiesel como pressão de vapor

(P_v) e temperatura de ebulição ou temperatura de ponto de bolha (bp), figuram como promessa chave para avaliação das propriedades do combustível biodiesel. Isto se deve ao fato de ambas estarem intrinsecamente relacionadas à volatilidade e aos processos de separação e purificação do biodiesel e seu subproduto, bem como por já desempenharem um papel vital e bem sucedido no controle de qualidade do combustível para motores diesel derivado do petróleo.

De acordo com Goodrum (2002), se um método prático e rápido, para medidas rotineiras de ponto de bolha (bp) e da dependência da pressão de vapor pela temperatura estivessem disponíveis, um bp especificado seria um teste decisivo para a qualidade de um combustível biodiesel.

2.2 Equilíbrio Termodinâmico

A descrição quantitativa de processos de separação utilizados no campo industrial tanto como científico, os quais envolvem transferência de massa, exigem um íntimo conhecimento das fases envolvidas no equilíbrio termodinâmico, o qual pode ser definido como uma condição estática na qual não ocorrem mudanças nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isto implica um estado no qual todos os potenciais capazes de provocar algum tipo de fluxo (potenciais térmico, mecânico e químico) sejam nulos.

Devido ao fato de envolverem propriedades mensuráveis como pressão (P) e temperatura (T), os potenciais mecânico e térmico são facilmente detectáveis quando a pressão e a temperatura de ambas as fases presentes no sistema são iguais, isto é:

$$T^\alpha = T^\beta \dots = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \dots = P^\pi \quad (2.2)$$

onde $\alpha, \beta \dots \pi$ – identificam as fases presentes no sistema.

No entanto, para que o equilíbrio termodinâmico de um sistema ocorra é necessário que o equilíbrio químico seja alcançado, ou seja, o potencial químico de um componente i (μ_i) em uma fase deve ser igual ao potencial químico desse mesmo componente para todas as fases presentes no sistema.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.3)$$

Sabe-se ainda, que o potencial químico de uma substância não pode ser facilmente averiguado por se tratar de uma propriedade abstrata, ou seja, não diretamente mensurável. Neste contexto o desafio da termodinâmica é estabelecer relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em função de propriedades experimentalmente mensuráveis como temperatura (T), pressão (P) e composição ou número de moles de cada componente (n_i).

Tais relações foram definidas em 1875 por J.W. Gibbs, o qual definiu uma função chamada potencial químico que pode expressar matematicamente o problema do equilíbrio de fases em termos de composição (PRAUSNITZ *et al.*, 1986). Estas relações serão apresentadas sucintamente a seguir.

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs (G) é definida como uma função das variáveis usualmente medidas temperatura (T), pressão (P) e composição ou número de moles de cada componente (n_i), tratando-se, portanto, de uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs (\bar{G}_i):

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \quad (2.4)$$

A partir da diferenciação total da equação fundamental da termodinâmica expressa em termos da energia livre de Gibbs função G , pode-se então definir o (μ_i) justamente no termo que multiplica a variação do número de moles, como:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

Por integração a T e P constantes da Eq. (2.5), ou a partir do teorema de Euler, conclui-se que μ_i é uma propriedade parcial molar de G , o que resulta imediatamente:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.6)$$

2.2.1 Equilíbrio de Fases

Para um sistema fechado o equilíbrio é estabelecido pela minimização de G a T e P constantes. Se o sistema contém duas fases “ α ” e “ β ”, pode-se obter um critério alternativo de equilíbrio usando a equação (2.7):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = dG^\alpha + dG^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.7)$$

Onde μ_i^α é o potencial químico do componente “i” na fase “ α ” e μ_i^β é o potencial químico do componente “i” na fase “ β ”. Para o número de moles tem-se:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (2.8)$$

A condição necessária para que um sistema heterogêneo fechado multicomponente esteja em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, é que a função de Gibbs G , seja mínima. Deste modo temos:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.9)$$

Se o sistema é fechado, temos:

$$dn_i = 0 \quad \text{e assim} \quad dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (2.10)$$

Substituindo-se as Equações (2.9) e (2.10) na Equação (2.7), obtém-se:

$$0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (2.11)$$

Como $dn_i^\alpha \neq 0$, tem-se o critério de equilíbrio, expresso pela seguinte equação.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1...NC) \quad (2.12)$$

onde NC representa o número de componentes da mistura.

O critério de equilíbrio de fases expresso pela Equação 2.12 é o mesmo mencionado anteriormente Eq. (2.3), e é utilizado como ponto de partida na modelagem de diversos tipos de equilíbrio de fases.

Para uma substância i pura, o potencial químico está relacionado à pressão e temperatura pela seguinte equação diferencial (PRAUSNITZ *et al.*, 1999):

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (2.13)$$

onde s_i e v_i são a entropia molar e o volume molar respectivamente.

Integrando e resolvendo para μ_i em alguma temperatura e pressão do sistema, obtém-se:

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T^r, P^r) = - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (2.14)$$

onde o sobrescrito r refere-se a algum estado de referencia arbitrário.

Observa-se na Equação 2.14 que dados térmicos e volumétricos devem estar disponíveis sobre toda a faixa de integração de temperatura e pressão para que se possa avaliar $\mu_i(T, P)$. Esta tarefa pode ser inviável do ponto de vista prático. Além disso, o valor de potencial químico deve ser conhecido no estado de referencia fixado. A escolha deste estado de referência comumente chamada de estado padrão deve ser feita após uma análise cuidadosa do sistema, caso contrário, a solução do problema do equilíbrio pode tornar-se impraticável.

2.2.2 Fugacidade

Na maioria dos casos práticos de engenharia, o critério de equilíbrio de fases expresso pela Equação 2.12, não é uma quantidade conveniente para se trabalhar diretamente por necessitar de uma ampla gama de dados de difícil acesso.

Ciente de tais inconvenientes, Lewis em 1901 definiu uma função chamada *fugacidade*, a qual tem por objetivo expressar o potencial químico de forma generalizada através de uma variável concreta, isto é, uma pseudo-pressão, que foi denominada de fugacidade. Trata-se, portanto do equivalente físico do potencial químico. Lewis definiu a fugacidade para um sistema isolado termicamente (PRAUSNITZ *et al.*, 1999), para qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido, ou gás, puro ou mistura, ideal ou não, conforme:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (2.15)$$

onde o sobrescrito “0” refere-se ao estado padrão ou de referência adotado, \hat{f}_i e f_i^0 representam a fugacidade do componente “ i ” na mistura e no estado padrão, respectivamente. Deve-se salientar que, μ_i^0 e f_i^0 são valores arbitrários, no entanto, quando se escolhe o valor de um, o outro está fixado. Ou seja, eles não podem ser escolhidos independentemente.

No sentido de se ilustrar uma aplicação prática da fugacidade como critério de equilíbrio, é descrito a seguir um exemplo clássico e resumido do equilíbrio líquido-vapor de

um sistema multicomponente, onde expandindo a Eq. (2.15) para as fases líquida (L) e vapor (V), obtêm-se:

$$\mu_i^L - \mu_i^{0L} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L}} \right) \quad (2.16)$$

$$\mu_i^V - \mu_i^{0V} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^{0V}} \right) \quad (2.17)$$

Substituindo-se as Equações (2.16) e (2.17) no critério de equilíbrio expresso pela equação (2.12), obtêm-se:

$$\mu_i^{0L} + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L}} \right) = \mu_i^{0V} + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^{0V}} \right) \quad (2.18)$$

Assumindo-se o mesmo estado de referência para as fases “L” e “V”, tem-se:

$$\mu_i^{0L} = \mu_i^{0V} \quad (2.19)$$

Neste caso entende-se que:

$$f_i^{0L} = f_i^{0V} \quad (2.20)$$

Agrupando as Equações (2.18), (2.19) e (2.20), obtêm-se uma nova forma de equação fundamental para o equilíbrio de fases:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.21)$$

Esta equação é chamada de critério de isofugacidade, onde os dois lados da equação representam as fugacidades do componente “i” na fase líquida e na fase vapor, respectivamente. Verifica-se dessa forma, que o critério de equilíbrio expresso pela Eq. (2.12) pode ser substituído por outro equivalente, explicitado pela Eq. (2.21).

O problema do equilíbrio de fases converte-se agora em calcular os valores destas fugacidades no equilíbrio. Embora a Eq. (2.21) seja equivalente a Eq. (2.12), esta é mais conveniente de ser usada devido a fugacidade estar mais facilmente conectada a temperatura, pressão e composição do sistema por funções auxiliares, tais como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.22)$$

e,

$$\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.23)$$

Onde (γ_i) é definido como coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, o qual expressa o afastamento da solução ideal em relação ao comportamento da solução real. $(\hat{\varphi}_i)$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura da fase vapor, que por sua vez expressa o afastamento do gás ideal em relação ao comportamento do gás real. (x_i) e (y_i) são a fração molar do componente i na fase líquida e na fase vapor respectivamente. Os conceitos de gás ideal e solução ideal não serão aqui detalhados por tratar-se de conceitos amplamente difundidos da termodinâmica do equilíbrio de fases, podendo os mesmos ser analisados em detalhe em obras como as apresentadas por Sandler (1999), Smith *et al.*, (1996), Prausnitz *et al.*, (1986), Prausnitz *et al.*, (1999) e entre outros.

Substituindo-se as Eq. (2.22) e (2.23) na Eq. (2.21), tem-se:

$$\gamma_i x_i f_i = \hat{\varphi}_i y_i P \quad (2.24)$$

onde f_i é chamado de fugacidade do componente puro i na pressão e temperatura do sistema.

Para pressões abaixo da pressão crítica, a fase líquida (ou sólida) pode ser considerada como incompressível, neste caso f_i toma a seguinte forma:

$$f_i = P_i^{Sat} \frac{f_i^{Sat}}{P_i^{Sat}} \frac{f_i}{f_i^{Sat}} = P_i^{Sat} \varphi_i^{Sat} \exp \left[\frac{v_i^L (P - P_i^{Sat})}{RT} \right] \quad (2.25)$$

onde P_i^{Sat} é a pressão de saturação do componente puro i na temperatura do sistema “ T ”, φ_i^{Sat} é conhecido como coeficiente de fugacidade do componente puro i calculado em P_i^{Sat} . O termo exponencial é conhecido como *fator* ou *correção de Poynting*, o qual é responsável pela correção da pressão sobre a fugacidade do componente i líquido.

Contudo, se a pressão for menor que aproximadamente 10 atm e se o componente não for associável a seguinte relação é obtida:

$$\gamma_i x_i P_i^{Sat} = \hat{\varphi}_i y_i P \quad (2.26)$$

2.2.3 Coeficiente de Fugacidade

As propriedades volumétricas de um componente na fase vapor são rigorosamente relacionadas com sua fugacidade, podendo estas propriedades ser eficientemente

representadas por uma equação de estado. Equações de estado podem ser definidas como relações matemáticas cuja finalidade é a de representar com a máxima fidelidade as relações existentes entre pressão P , volume V e temperatura T de uma substância no estado de equilíbrio.

Diversas equações com tais finalidades têm sido propostas na literatura, podendo as mesmas ser divididas em duas classes: uma classe que expressa o volume (V) como função da temperatura (T), pressão (P) e número de moles (n) ($V = V(T,P,n)$), ou seja, explícita para o volume; e outra que expressa a pressão como uma função da temperatura, volume e número de moles ($P = P(T,V,n)$), ou seja, explícita para a pressão.

Neste contexto, o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura pode ser obtido através das seguintes relações termodinâmicas (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.27)$$

e,

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.28)$$

onde z é o fator de compressibilidade da mistura.

A Eq. (2.27) é usada quando dados volumétricos são determinados na forma explícita em volume, já a Eq. (2.28) é mais comumente empregada em casos quando dados volumétricos são expressos na forma de pressão explícita. Há baixas ou moderadas densidades a Eq. (2.27) pode ser utilizada, entretanto em altas densidades as propriedades volumétricas são mais bem representadas na forma de pressão explícita, requerendo o uso da Eq. (2.28).

Em densidades baixas ou moderadas, uma equação de estado sucinta e também bastante aplicada é a *equação do virial* truncada no termo de primeira ordem.

No entanto, merece destaque as equações de estado (EDE) da família de van der Waals, isto é, as cúbicas, como por exemplo: EDE de Redlich-Kwong-Soave e EDE de Peng-Robinson, onde por questão de simplicidade e robustez, têm sido as mais aplicadas nas simulações de processos. Contudo, tais equações não serão aqui detalhadas, devido ao

presente trabalho ter sido realizado em pressões abaixo da pressão atmosférica, podendo desta feita o $\hat{\phi}_i$ ser igualado à unidade sem acrescentar erros expressivos no resultado final da modelagem termodinâmica.

2.2.4 Atividade

A razão das fugacidades (\hat{f}_i/f_i^0) da equação (15) foi definida por Lewis *et al.*, (1961) como atividade. Ela expressa o quão ativa a substância está na solução em relação ao estado de referência adotado:

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \quad (2.29)$$

Analisando a equação (2.29), observa-se que para uma solução ideal onde $\gamma_i = 1$, a atividade é igual à própria concentração.

2.2.5 Função de Gibbs de Excesso e Coeficiente de Atividade

Funções de excesso podem ser definidas como a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma solução ideal nas mesmas condições.

Para a função de Gibbs molar em excesso, g^E , tem-se:

$$g^E = g - g^{ideal} \quad (2.30)$$

Onde os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso (PRAUSNITZ *et al.*, 1986), segundo a expressão:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (2.31)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (2.32)$$

onde v^E e h^E representam o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso, respectivamente.

Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem. A Equação (2.32) constitui a base de desenvolvimento de testes para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais.

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem é simplificada:

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right) \quad (2.33)$$

Em decorrência imediata da Eq. (2.31), pode-se escrever:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_t g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.34)$$

onde n_t é o número total de moles da mistura líquida.

O cálculo prático dos coeficientes de atividade é realizado através de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs de excesso, que relacionam-se com a composição e temperatura, assim como a Equação 2.34. Diversos modelos para a energia livre de Gibbs podem ser encontrados na literatura, dos quais a maioria é totalmente empírico, no entanto alguns possuem embasamento teórico. Esses modelos assim como ocorre com a energia livre de Gibbs de excesso, expressam o coeficiente de atividade em função da temperatura e composição. Tais modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, as quais são expressas na forma de parâmetros de interação binários.

O modelo utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade deste trabalho foi o UNIQUAC. Este modelo pode ser aplicado a misturas nas quais as moléculas diferem apreciavelmente de tamanho e forma, bem como para misturas multicomponentes de líquidos apolares e líquidos polares (incluindo aqueles que apresentam pontes de hidrogênio), misturas estas, contempladas no presente trabalho.

2.3 Métodos Experimentais para Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor

A determinação de dados de ELV pode ser realizada de forma isobárica ou isotérmica através de vários métodos descritos na literatura para a obtenção de tais dados. As obras de

Hála *et al.* (1967), Abbott (1986) e Chiavone-Filho (1988), reúnem as principais técnicas utilizadas e suas características.

De acordo com Hála *et al.*, (1967), os métodos de determinação direta do ELV podem ser divididos em cinco principais grupos:

- 1) Método de destilação;
- 2) Método de circulação;
- 3) Método estático;
- 4) Método do ponto de bolha e orvalho;
- 5) Método de fluxo.

De acordo com Abbott (1986), os diferentes métodos descritos por Hála *et al.*, (1967) podem ainda ser divididos basicamente em duas classes distintas: os métodos estáticos, onde o líquido e o vapor são mantidos dentro de um recipiente evacuado, a temperatura constante, até que a pressão no sistema permaneça inalterada; e os métodos dinâmicos, onde ocorre a circulação da fase líquida e/ou vapor.

Os métodos estáticos englobam o método estático propriamente dito e o método de ponto de bolha e orvalho. Já os métodos dinâmicos incorporam os de destilação, de circulação e de fluxo.

Além dos métodos relatados por Hála *et al.*, (1967), uma técnica comparativa aplicável exclusivamente para misturas contendo somente um componente volátil (solvente), denominada de *método isopiéstico* será também relatada no presente trabalho devido a sua robustez e aplicabilidade a pressões atmosféricas.

As técnicas de determinação experimental do ELV serão sucintamente apresentadas a seguir.

2.3.1 Método de Destilação

É o mais antigo método para a determinação do ELV. Destila-se uma pequena quantidade de líquido do frasco de destilação que inicialmente é alimentado com uma grande quantidade de mistura líquida a ser estudada. O sistema é mantido a pressão constante por meio de uma bomba de vácuo e então mede-se a temperatura na qual ocorre a destilação.

Supõe-se que a composição da fase líquida deva permanecer constante e analisa-se a amostra condensada do vapor. A utilização desta técnica pode acarretar grandes erros devido a condensação do vapor nas paredes frias do frasco no começo do experimento. Com o aparecimento e aperfeiçoamento de outras técnicas experimentais esta caiu em desuso a partir dos anos sessenta.

2.3.2 Método de Circulação

O princípio do método de circulação simples, isto é, somente com circulação de fase de vapor, é visto na Figura 1. Os vapores oriundos da mistura fervente do frasco A pelo aquecimento introduzido em B atravessam o canal de vapor (\leftarrow) e depois da condensação completa em C são coletados no coletor D. No momento em que o coletor atinge certo nível o vapor condensado retorna de uma maneira controlada (normalmente por um represa) por via de canal líquido (\rightarrow) para a câmara A de aquecimento. Após a recirculação continua, o estado estacionário é atingido e as composições das soluções líquidas nos frascos A e D permanecem invariantes no tempo. Neste momento, o líquido L e o vapor condensado V são coletados e analisados.

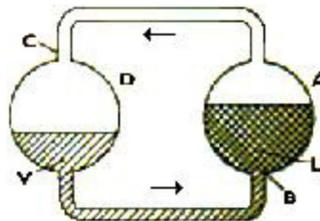


Figura 1- Diagrama esquemático de uma célula de circulação.

Observa-se claramente que num teste rigoroso, veja por exemplo Hála *et al.*, (1967), que no estado estacionário, a composição dos vapores emitidos em A é idêntica a composição do condensado em D. Porém, para que as amostras líquida L e condensada V representem o verdadeiro equilíbrio da fases líquida e vapor, respectivamente, as seguintes condições devem ser satisfeitas: (1) o líquido em A deverá estar bem misturado de forma que não haja gradiente de concentração no líquido fervente; (2) o retorno do condensado frio deve ser perfeitamente misturado com o líquido em A e transportado adequadamente a D (isto é, não há nenhuma condensação parcial nas paredes e nenhuma gota de líquido é lançada e arrastada pelo vapor

para D); (3) as paredes de A não deverão ser superaquecidas para evitar desequilíbrio pela evaporação total das bolhas líquidas espirradas nas paredes; e. (4) a mistura do líquido em equilíbrio L com uma porção do condensado que retorna deverá acontecer sem parar a circulação.

O primeiro aparelho de circulação da fase vapor que funcionou satisfatoriamente foi construído por Othmer (1928), conforme ilustrado na Figura 2.

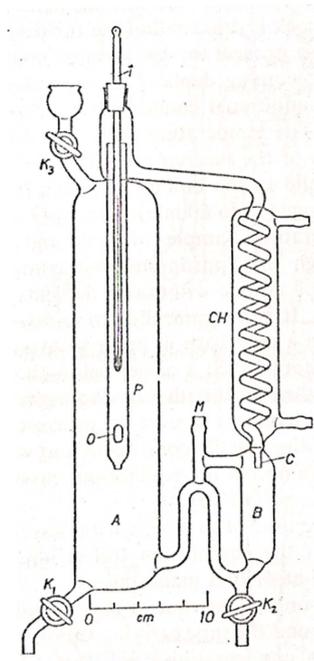


Figura 2 - Aparelho de Othmer. (Legenda: A - Vaso de ebulição; B - recipiente; K_1 , K_2 - válvulas de amostragem; K_3 - válvula de alívio; T - Termômetro; CH - Condensador; P - Tubo de vapor; O - Orifício; C - Conta gotas; M - Manômetro).

A forma de operação deste equipamento é realizada mediante o preenchimento inicial de aproximadamente um quinto da altura do frasco de destilação com o líquido a ser analisado o qual é levado a ebulição por um aquecedor ou uma resistência elétrica. O vapor então preenche o espaço acima do líquido e expelle o ar do recipiente. Depois de todo o ar ter sido retirado, a válvula K_3 é fechada e o aquecimento prossegue. O vapor entra no orifício elíptico (O) do tubo de vapor e então segue para o condensador, onde depois da condensação total, preenche o vaso B. Os vapores que envolvem o tubo de vapor evitam a condensação parcial em sua parede. Depois de preencher uma parte do frasco B, o condensado retorna ao frasco de destilação e neste momento a temperatura cai. Após uma série de refluxos alcança-se o estado

estacionário, no qual a composição de ambas as fases permanece constante com o tempo. Este estado é também observado pela constância da temperatura.

Através das válvulas de amostragem K_1 e K_2 , amostras da fase líquida e vapor condensado podem ser retiradas para devidas análises. A quantidade de amostra retirada depende do método analítico a ser usado. Recomenda-se resfriar o frasco contendo o líquido quente para evitar erros causados pela vaporização. O vaso de destilação é então preenchido com uma nova solução e o experimento é repetido. O instrumento pode ser usado a pressões que vão desde alguns milímetros de mercúrio até relativamente altas. Se o equipamento não for utilizado a pressão atmosférica, um manômetro deve ser conectado em M.

Os resultados mensurados com este equipamento podem, no entanto, conter certos erros devido à condensação parcial de vapor nas paredes do tubo de vapor. Isto é evidenciado especialmente em sistemas contendo altos pontos de ebulição.

Devido a isso Othmer e seus colaboradores, propuseram inúmeras melhorias e inovações que vão desde diferentes dispositivos de controle e aferição dos dados experimentais, a modificações na própria estrutura dos equipamentos, com o objetivo de contornar estes problemas, o que gerou uma série de outros equipamentos utilizados para o ELV. Tais equipamentos podem ser observados de forma minuciosa na obra de Hála *et al.*, (1967).

Malanowski (1982a) apresenta um trabalho de revisão de métodos especificamente para os dispositivos de circulação, onde são enfatizados os princípios de operação, as vantagens e as desvantagens dos vários projetos. Os aspectos importantes destes aparelhos são o estabelecimento distinto de um estado estacionário, a minimização de flutuações de pressão e a determinação de valores consistentes. As variáveis temperatura e composição da fase vapor são normalmente as mais sensíveis. Contudo, um dispositivo dinâmico bem projetado pode frequentemente prover bons dados de equilíbrio líquido-vapor com rapidez e baixo custo quando comparado ao estático. É interessante notar também a dependência de técnicas especializadas para operação destes aparelhos. Outra limitação dos equipamentos de circulação é que não podem operar sob altas pressões, pois os mesmos são geralmente construídos de vidro.

Um bom exemplo de um moderno e eficiente projeto a ser discutido é o dispositivo dinâmico de circulação aperfeiçoado por Rogalski e Malanowski (1980), apresentado na Figura 3.

Dois projetos foram apresentados por Malanowski (1982a,b): o primeiro permitindo amostragem de líquido (S_2) e vapor (S_1) condensado por meio de seringa no “equilíbrio”, obtendo análises completas (dados “ PT_{xy} ”); e o segundo, um simples aparelho no qual tal provisão não é feita. No segundo caso, as composições em equilíbrio das fases líquida e vapor são determinadas via balanço de massa, uma vez que é conhecida a composição global, temperatura a pressão.

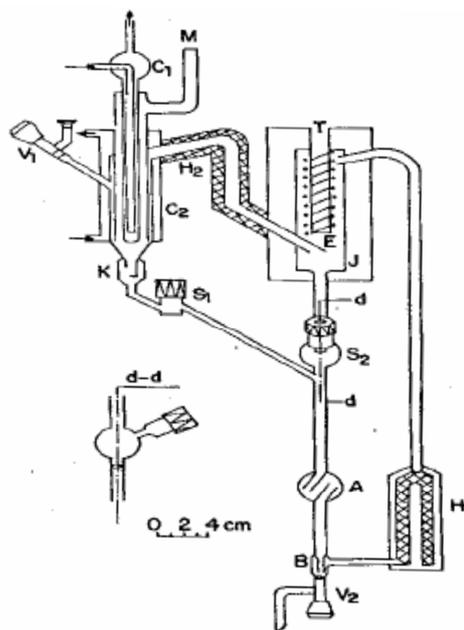


Figura 3 - Ebuliômetro com amostragem das fases líquida e vapor. (Legenda: C_1 e C_2 - condensadores; S_1 e S_2 - reservatório para amostragem com seringa; V_1 e V_2 - válvulas para introdução e remoção de amostras; H_1 e H_2 - bomba cottrell e aquecedor para evitar condensação; A e B - dispositivos de mistura; K - conta gotas; T - poço para termômetro; M - manostato; E - câmara de equilíbrio; J - jaqueta com vácuo).

Neste equipamento o controle da pressão é dado por um manostato (M). Dados isotérmicos podem ser obtidos através da variação da pressão, com a introdução ou remoção de um gás inerte. A resposta da temperatura pela variação da pressão é rápida, tanto que a operação isotérmica é somente um pouco mais difícil do que a isobárica. A operação isotérmica é normalmente referida ao método estático onde a temperatura é controlada e a

pressão é medida, no entanto, dados isotérmicos podem ser obtidos com o método dinâmico. O projeto permite a introdução e remoção de amostras de líquido sem interromper a saturação no ebulliômetro.

Dependendo da configuração experimental (ebulliômetro e acessórios), precisão de ± 3 Pa, e $\pm 0,05$ K são obtidos. As precisões nas medidas de composição são limitadas pelo procedimento de amostragem-manuseio (um problema particular do método), e pela precisão da técnica de análise. Se as composições são calculadas, necessita-se de uma boa estimativa da razão molar de vapor e líquido “f” ou do coeficiente de evaporação. Esta quantidade “f” varia pouco de sistema para sistema e também não é uma função muito forte da pressão ou da temperatura quando o ebulliômetro é corretamente projetado e adequadamente operado. As faixas de operação satisfatórias dos dois ebulliômetros discutidos e tomados como exemplo são de 5 a 300 kPa e de 300 a 500 K, respectivamente. São adequados para análises a baixas concentrações (valores limites dos coeficientes de atividade), consomem pouco tempo por análise e fornecem resultados relativamente precisos.

Algumas das principais qualidades, aplicações, desvantagens e especificações de um dispositivo de circulação, ou seja, um ebulliômetro foram mostradas através do método descrito anteriormente. Contudo, um avanço sensível nos projetos de aparelhos de circulação foi obtido com o ebulliômetro de Fischer.

O ebulliômetro “Fischer” (Figura 4) tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). O roteiro básico para uma operação em condições isobáricas é descrito a seguir:

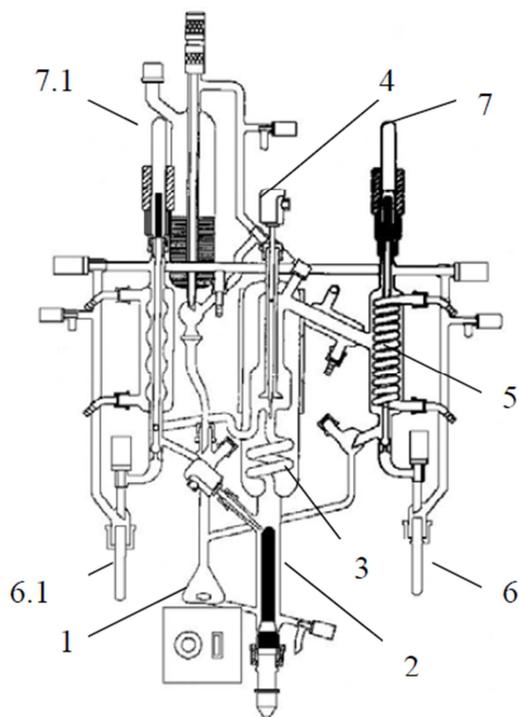


Figura 4 - Ebuliômetro de “Fischer”.

A mistura líquida a ser analisada é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de “bomba Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras das fases líquida (6.1) e vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. Estas amostras são analisadas através de um cromatógrafo, densímetro ou refratômetro, para que sejam determinadas suas composições. Desta maneira obtém-se

todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

As vantagens e desvantagens na utilização deste método são apresentadas a seguir:

Vantagens:

- o estabelecimento do equilíbrio é comparativamente rápido;
- dados precisos podem ser convenientemente obtidos;
- não requer degaseificação, somente precauções padrões são necessárias para evitar o contato com umidade atmosférica e oxigênio (degradação térmica).

Desvantagens e limitações:

- usualmente são requeridas análises das fases em equilíbrio;
- exigem-se técnicas e habilidade na confecção em vidro do dispositivo, pois a geometria do instrumento é importante;
- não é adequado para sistemas com extrema diferença na volatilidade relativa;
- uso limitado para compostos termicamente instáveis, pois o superaquecimento local é inevitável.

2.3.3 Método Estático

Neste método, o procedimento experimental consiste em colocar uma solução em um cilindro evacuado, mantido a temperatura constante e promover a agitação até que as fases entrem em equilíbrio, retirando-se em seguida, amostras de ambas as fases (HÁLA *et al.*, 1967). Geralmente, utilizam-se banhos termostáticos de óleo ou água, acoplados a reguladores de temperatura para controlar a temperatura do líquido na célula de equilíbrio e, para a fase vapor, fitas de aquecimento com resistência elétrica acoplada a um variador de voltagem ou mesmo camisas com fluido circulante análogo a um trocador de calor.

Observando-se o esquema do método estático (Figura 5), pode-se dizer que tal método é conceitualmente muito simples, no entanto o mesmo oferece certas dificuldades na obtenção de amostras, principalmente a baixas pressões, sem que se cause perturbações no equilíbrio. Isto ocorre porque a quantidade de vapor requerida para a análise é da mesma ordem de

grandeza do vapor em equilíbrio no interior da célula. Mais recentemente foram elaboradas técnicas semi-micro que se baseiam na análise cromatográfica de pequenos volumes da fase vapor e, por essas razões, são mais adequadas para trabalhos a pequenas e médias pressões.

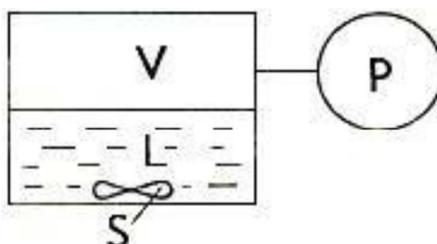


Figura 5 - Princípio do método estático para medição do ELV. (Legenda: L – fase líquida; P – medidor de pressão; S – agitador; V – fase vapor).

Outra forma de utilização deste método em pressões baixas e normais é através da implementação do método da pressão total, isto é, somente a temperatura, pressão total e composição da fase líquida são determinadas, considerando que a composição da fase vapor pode então ser calculada usando-se a equação de Gibbs-Duhem, podendo ser razoavelmente descrita por uma simples (normalmente virial truncada) equação de estado.

Outro problema crucial desta técnica origina-se do fato de que a quantidade dos componentes a serem introduzidos num sistema fechado deve ser degaseificada de forma que se evitem medidas errôneas de pressão. Isto implica na necessidade de um procedimento para remover gases de líquidos voláteis, inicialmente presentes dentro da célula de equilíbrio, o que pode tornar o processo demasiadamente oneroso.

As vantagens e desvantagens na utilização deste método são apresentadas a seguir:

Vantagens:

- simplicidade conceitual, verdadeiro equilíbrio de fases (livre de qualquer gradiente) pode ser obtido;
- o consumo de substâncias puras é pequeno;
- não é necessário análises das fases em equilíbrio;
- podem ser obtidos dados muito precisos;
- podem ser estudados sistemas de qualquer razão de volatilidade;

- não há limitação da pressão.

Desvantagens e limitações:

- é requerida uma completa degaseificação das substâncias;
- a manipulação para carregar (e coletar amostra) requer habilidade e cuidado se as misturas são preparadas por pesagem;
- a construção e montagem exigem bastante técnica e habilidade.

2.3.4 Método do Ponto de Bolha e Orvalho

O método do Ponto de Bolha e Orvalho baseia-se na determinação de uma série de dados P - V para misturas de composição constante em condições isotérmicas. Quando medidas isobáricas são efetuadas, determinam-se pares T - V para amostras de concentração conhecida. Um diagrama de pressão versus volume ou temperatura versus volume é construído e os pontos de bolha e orvalho da mistura são determinados a partir dos pontos de inflexão destas curvas.

O método efetuado de forma isotérmica pode ser observado esquematicamente na Figura (6), o qual consiste basicamente em retirar esses dados à temperatura constante, a partir da redução da pressão do sistema. Uma amostra com uma composição (x_i) é submetida a uma pressão inicial (P_i) superior a pressão de vapor da mistura. A pressão total do sistema é reduzida gradualmente até que se atinja um valor (P_1), em que se formará uma quantidade mínima de vapor. Neste ponto (M), considera-se que o vapor formado está em equilíbrio termodinâmico com o líquido, atingindo assim o chamado “Ponto de Bolha”. Continuando a diminuir a pressão, chega-se a outro valor de pressão (P_2), em que praticamente todo o líquido é vaporizado e uma quantidade infinitesimal de líquido está em equilíbrio com o vapor. Este por sua vez, possui a mesma composição que a mistura original. Nesse ponto é atingido o chamado “Ponto de Orvalho” (N).

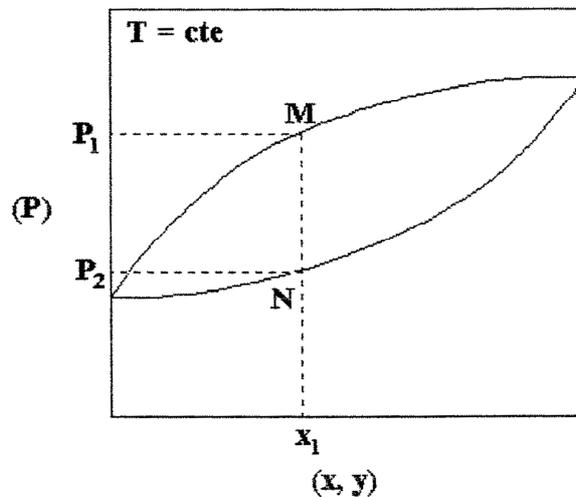


Figura 6 - Curva de equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante de um sistema binário para ilustrar o método de ponto de bolha e orvalho.

A generalização do método para misturas com mais de dois componentes é possível, na medição de pontos de ebulição, particularmente a pressões reduzidas, é indispensável que a mistura líquida esteja perfeitamente degaseificada. Na determinação experimental de pontos de orvalho, o efeito de gases dissolvidos numa pequena quantidade de líquido ou numa grande quantidade de vapor é desprezível.

Este método foi muito usado no estudo do comportamento de fases de hidrocarbonetos importantes para a indústria petroquímica. Os sistemas estudados continham substâncias de baixo peso molecular tais como metano, etano, etc. Estes são comumente gases ou líquidos de baixo ponto de ebulição. As células geralmente eram construídas de metal, podendo ser usadas para determinações a altas pressões, em alguns casos as células continham capilares de vidro (KAY, 1936).

Feller e McDonald (1950) apresentaram um aparelho em vidro, especialmente destinado a operar sob pressões inferiores à pressão atmosférica e em condições isotérmicas, que se encontra imerso num banho termostatizado. O aparelho encontra-se representado esquematicamente na Figura (7).

2.3.5 Método de Fluxo

Este método é utilizado principalmente para obtenção de dados para sistemas que apresentam miscibilidade limitada e/ou sistemas reativos, problemas que geram inconveniências ao método de recirculação. Neste tipo de equipamento um fluxo constante e uniforme de composição, que pode ser um líquido ou um vapor, ou uma mistura de ambos, é alimentado através de um aquecedor na câmara de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são então rapidamente separadas. Portanto, as substâncias investigadas são aquecidas à temperatura de ebulição por alguns segundos e as amostras das fases em equilíbrio de uma determinada alimentação podem ser coletadas rapidamente.

O dispositivo dinâmico de Cathala *et al.*, (1950) é um bom exemplo de ebuliômetro baseado neste princípio (Figura 8). Neste equipamento um dos componentes é adicionado na forma de vapor superaquecido, enquanto o segundo componente é adicionado como líquido pré-aquecido. A câmara de mistura permite o perfeito contato entre as duas fases. A mistura é então impelida através da coluna até o tubo de Cottrell. Após passar pelo tubo de Cottrell ocorre a separação das fases na câmara de equilíbrio e esta temperatura é registrada pelo termômetro.

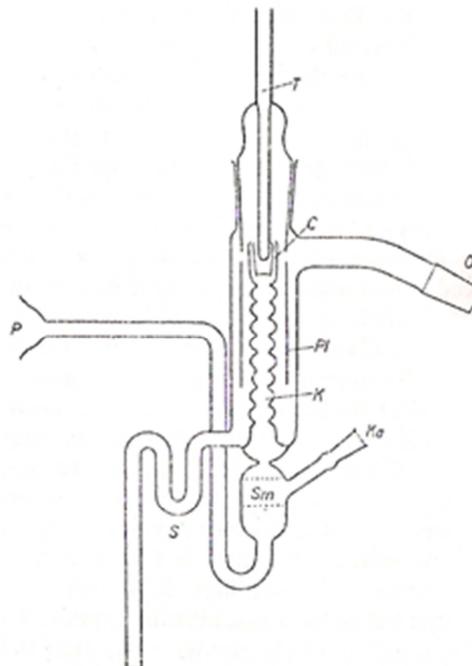


Figura 8 - Ebuliômetro dinâmico de Fluxo de Cathala. (Legenda: *Sm* – câmara de mistura; *K* – coluna; *C* – bomba Cottrell; *T* – termômetro; *P* – entrada de vapor; *Ka* – entrada de líquido; *O* – saída do vapor; *S* – saída do líquido).

As vantagens e desvantagens na utilização deste método são apresentadas a seguir:

Vantagens:

- o alcance do equilíbrio é muito rápido;
- projetado para compostos termicamente instáveis e reativos;
- aplicável também para sistemas de ELLV;
- não necessita degaseificação;
- útil também para altas pressões.

Desvantagens e Limitações:

- alimentação é bastante complicada, exigindo sintonia na introdução da alimentação e do calor;
- é necessário análise das fases em equilíbrio;
- consumo de substância pura é grande.

2.3.6 Método Isopiéstico

O método isopiéstico é uma técnica comparativa aplicável exclusivamente para misturas contendo somente um componente volátil (solvente).

A solução de soluto (componente não volátil investigado) e a solução de um soluto de referência no mesmo solvente são colocadas em vasos separados hermeticamente fechados, semelhante a um dessecador. Os recipientes, normalmente são feitos de metal e assentados em um bloco de metal perfurado para assegurar as condições isotérmicas. Ar é bombeado para fora do dessecador e o sistema fechado é deixado em equilíbrio. O solvente é lentamente destilado entre as soluções, até que as composições de equilíbrio sejam alcançadas tal que as atividades do solvente em ambas as soluções sejam as mesmas. As composições de equilíbrio das soluções são então determinadas através de análises ou por pesagem (das cargas iniciais e das soluções resultantes). A pressão de vapor saturado sobre a solução estudada, determinada desde a concentração conhecida, é dependente da pressão de vapor da solução do soluto de referência.

Um estudo isopiéstico completo de soluções diluídas de fenóis em ciclohexano foi recentemente descrito por Barela e Buchowski (1988), apresentando detalhes úteis sobre o equipamento e procedimento. O equipamento contendo quatro recipientes idênticos feitos de prata e coberto com ouro é mostrado na Figura 9. Difenil é usado como o soluto de referência em dois dos recipientes, sendo os outros dois carregados com a mistura a ser investigada. Todas as soluções são preparadas gravimetricamente e depois de atingirem o equilíbrio são novamente pesadas. Finalmente, as soluções após atingirem o equilíbrio são analisadas por cromatografia gasosa para determinar suas concentrações. As correções máximas para o coeficiente de atividade devido a este efeito foram estimadas em 1,5%. O erro relativo global na relação isopiéstica foi de cerca de 0,3%.

Uma peculiaridade desse tipo de método é que medidas de pressão não são necessárias. Porém, os tempos de equilíbrio são da ordem de dias.

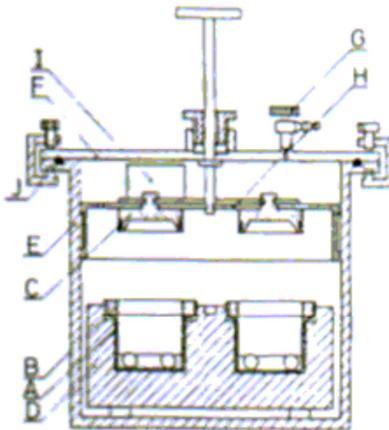


Figura 9 - Equipamento isopiéstico (Barela e Buchowski, 1988).

As vantagens e desvantagens na utilização deste método são apresentadas a seguir:

Vantagens:

- medidas corretas das pesagens;
- a pressão não é medida, não requer degaseificação.

Desvantagens e Limitações:

- aplicável somente para sistemas com um componente volátil;

- exige longo tempo para alcance do equilíbrio.

Muitos dos métodos descritos acima (seção 2.3), assim como variações destes, têm sido utilizados na obtenção de dados experimentais de ELV para biodieseis (mistura de ésteres de ácido graxo), ésteres puros ou em misturas com álcool, bem como de sistemas relacionados à produção de biodiesel (misturas de glicerol + álcool/água). Neste contexto, Goodrum (2002) obteve dados de ponto de ebulição a 750 mm Hg para os biodieseis metílicos e etílicos puros de soja, canola, sebo e colza, através do método de análise termogravimétrica (TGA). Guo *et al.*, (2007) e (2009) utilizando-se de um método quase-estático obtiveram dados experimentais de ELV para diversas misturas de biodiesel etílico de girassol + etanol e biodiesel metílico de girassol + etanol respectivamente para pressões atmosféricas e sub-atmosféricas. Silva *et al.*, (2010) e (2011) obtiveram dados de ELV para ésteres etílicos. Utilizando-se do método de circulação, Oliveira *et al.*, (2009) obtiveram dados de ELV para diversas misturas de glicerol + álcool a pressão atmosférica e Soujanya *et al.*, (2010) obtiveram dados de ELV para diversas misturas de metanol + água e glicerol + metanol/água a pressões atmosféricas e sub-atmosféricas.

Entretanto tais informações são insuficientes ou inexistentes na literatura para misturas binárias e/ou ternárias envolvendo biodiesel metílico/etílico de soja/pinhão manso + álcool + água, bem como de grande parte dos de sistemas relacionados à produção de biodiesel, a pressões sub-atmosféricas, tema este, foco do presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas, inicialmente, as especificações dos materiais utilizados para a obtenção dos ésteres metílicos e etílicos, bem como para a determinação dos dados experimentais de ELV. Em seguida, é realizada a descrição do aparato e do procedimento experimental adotado para a obtenção dos ésteres, o método utilizado encontra-se amplamente difundido na literatura, podendo o mesmo ser analisado em maior detalhe no trabalho realizado por Tapanes *et al.*, (2008). Logo após são apresentados o aparato e o procedimento experimental utilizados para a obtenção dos dados experimentais de ELV, dos sistemas binários (a) e ternários (b):

- a) (biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol, biodiesel metílico de pinhão manso + metanol, glicerol + metanol/etanol);
- b) (biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol + água, biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol + glicerol, biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água, biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol, glicerol + metanol/etanol + água, e glicerol + água + NaCl).

A validação da metodologia experimental adotada para obtenção dos dados experimentais de ELV do presente trabalho é apresentada no final deste capítulo.

3.1 Materiais

3.1.1 Óleos

Para a obtenção dos ésteres etílicos de soja e dos ésteres metílicos de pinhão manso foram utilizados dois tipos de óleo: a) óleo de soja refinado (Soya) adquirido no comércio local e b) óleo de pinhão manso doado pela companhia produtora de biodiesel - BIOTINS ENERGIA (Tocantins). Os ésteres metílicos de soja foram cedidos gentilmente pela empresa de produção de biodiesel BSBIOS - Indústria e Comércio de biodiesel do Sul do Brasil (Passo Fundo).

3.1.2 Reagentes

Metanol e etanol PA (Merck 99,9%), hidróxido de sódio PA (Quimex 97%), glicerol PA (Nuclear 99,5% de pureza), cloreto de sódio PA (Quimex 99%) e água deionizada foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 Métodos

3.2.1 Método e Aparato para a obtenção dos ésteres

A obtenção dos ésteres metílicos e etílicos foi realizada através do método de transesterificação de óleo de soja ou de pinhão manso juntamente à um álcool (metanol ou etanol) na presença do catalisador NaOH. O aparato experimental consistiu de três reatores (balões de três bocas) acoplados a um banho termostático (NOVA ÉTICA – 1500w, com uma incerteza de $\pm 0,1$ K) para controle da temperatura da água circulante dos condensadores e placas de agitação e aquecimento (VELP Scientifica – 780w, modelo ARE, 220v).

3.2.2 Procedimentos para a obtenção dos ésteres

Primeiramente, o banho termostático era iniciado com temperatura de 278,15 K para a água circulante dos condensadores. Depois de alcançada a temperatura pré-fixada para os mesmos, os reatores eram parcialmente imersos em um banho de água (banho-maria) e mantidos a uma temperatura e agitação constantes. Inicialmente, os reatores eram preenchidos com 150 g de óleo (de soja ou de pinhão manso) e aquecidos a 333,15 K. As soluções de catalisador, preparadas com 1% de NaOH dissolvido em álcool (metanol ou etanol) com razão molar óleo / álcool = 1/6, eram então adicionadas aos reatores. Logo após, os reatores eram fechados e a reação iniciava-se. Após 90 min de reação, o glicerol era separado por gravidade. O catalisador e o álcool não reagidos eram removidos por lavagens com água destilada a 353,15 K. Finalmente, os ésteres eram secos em um evaporador rotativo Fisatom modelo 5502 na presença de vácuo a 343,15 K (Figura 10).

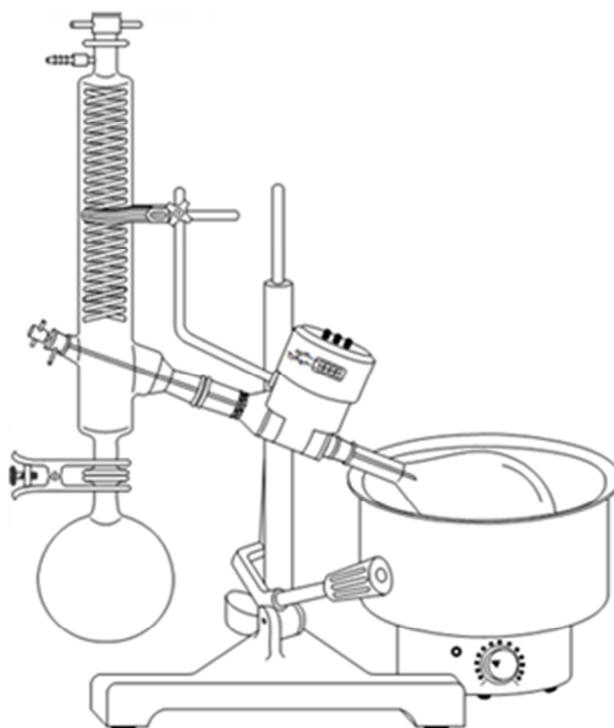


Figura 10 - Evaporador rotativo utilizado na separação do álcool e biodiesel.

O conteúdo de ésteres foi avaliado segundo a norma EN14103 (2002), obtendo valores de 97,8% de conteúdo de ésteres para o biodiesel metílico de soja, 97,5% para o biodiesel metílico de pinhão manso, 97,2% para o biodiesel etílico de soja e 96,8% para o biodiesel etílico de pinhão manso. As composições químicas dos óleos de soja (DEMIRBAS, 2006) e pinhão manso (TAPANES *et al.*, 2008), são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Composição química do óleo de soja refinado.

Ácido Graxo	Cx:y	Massa Molecular g·mol ⁻¹	Composição (%)
palmitico	C16:0	256,43	11,2
stearico	C18:0	284,49	3,45
oleico	C18:1	282,47	23,41
linoleico	C18:2	280,45	54,21
linolenico	C18:3	278,44	5,75
translinolenico	C18:3	278,44	1,06
aracídico	C20:0	312,54	0,43
behenico	C22:0	340,59	0,49

onde, Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

Tabela 2 - Composição química do óleo de pinhão manso.

Ácido Graxo	Cx:y	Massa Molecular g·mol ⁻¹	Composição (%)
palmitico	C16:0	256,43	16
stearico	C18:0	284,49	6 - 7,0
oleico	C18:1	282,47	42 - 43,5
linoleico	C18:2	280,45	33 -34,4
linolenico	C18:3	278,44	0,8
aracídico	C20:0	312,54	0,2
mirístico	C14:0	228,38	0,38
palmitoleico	C16:1	254,42	1 - 3,5
gadoleico			0,12

onde, Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

3.2.3 Método Ebulliométrico e Aparato Experimental

As medidas de ELV foram realizadas através do método dinâmico de circulação da fase vapor usando um ebulliômetro de Othmer modificado, desenvolvido por Oliveira (2003). Com o objetivo de alcançar uma maior precisão dos dados de temperatura e pressão do sistema, um transmissor de pressão digital acoplado à uma placa de aquisição de dados digitais foram usados para a aquisição on-line de dados de temperatura e pressão. O aparato experimental consistiu de um ebulliômetro de Othmer, um microcomputador, placa de aquisição de dados (NOVUS - Field Logger, 220v), dispositivos de medição de temperatura (Termômetro digital com sensor de platina PT100 – SLACAS, com uma incerteza de $\pm 0,1$ K) e pressão (SMAR – LD 301, versão 6, modelo A3, 220v, com uma incerteza de $\pm 2,5$ mm Hg), e dispositivos auxiliares tais como banho termostático (NOVA ÉTICA – 1500w, com uma incerteza de $\pm 0,1$ K), “trap”, bomba de vácuo de duplo estágio (QUIMIS – 600w. 220v), agitador magnético (IKA RH basic 2 – 415w, 220v), regulador de aquecimento (FISATON – 750W, 115v) e fita de aquecimento (REAL OF 3418 – D, 130w, 110v). Um esquema geral dos dispositivos utilizados pode ser observado na Figura 11.

Com o objetivo de evitar a perda de calor para o ambiente, bem como problemas de condensação parcial na circulação do vapor, o ebulliômetro foi devidamente isolado com lã de vidro envolta em papel alumínio conforme apresentado na Figura 12.

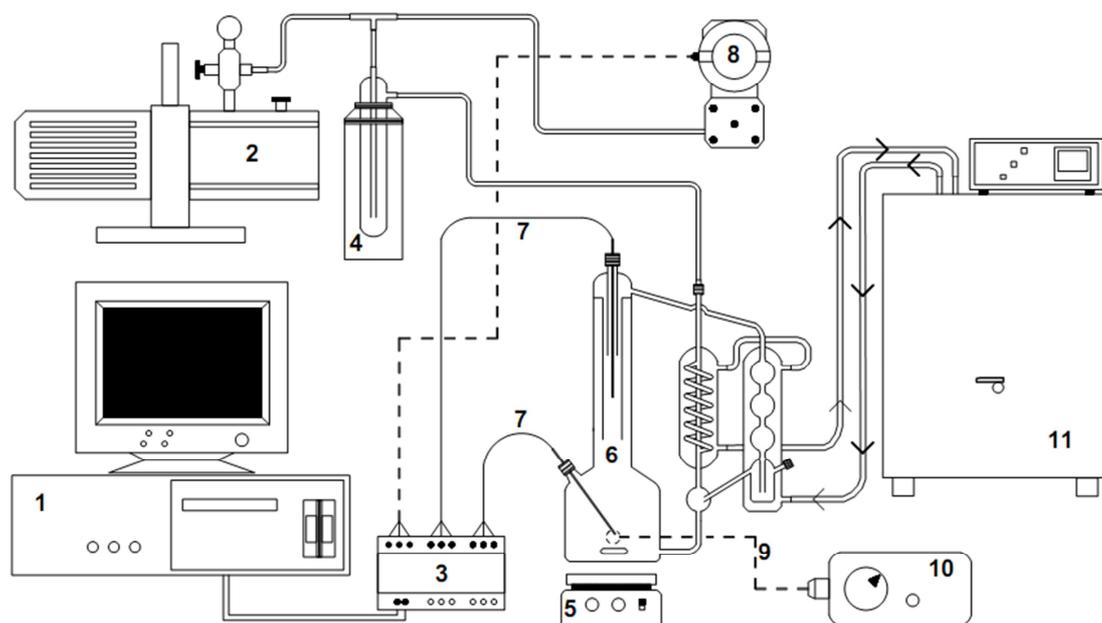


Figura 11 - Dispositivos de medição do equilíbrio líquido-vapor. Legenda: (1) Computador; (2) Bomba de vácuo; (3) Placa de aquisição de dados; (4) Trap; (5) Agitador magnético; (6) Ebuliômetro; (7) Termômetro digital PT100; (8) Transmissor digital de pressão; (9) Fita de aquecimento; (10) Regulador de voltagem; (11) Banho termostático.



Figura 12 - Vista geral dos dispositivos de medição do ELV.

3.2.4 Procedimentos para a obtenção do ELV

Os procedimentos para a obtenção dos dados de ELV iniciam-se procurando detectar possíveis vazamentos no sistema. Para isso, o mesmo foi submetido a uma pressão de 30 mm Hg e observou-se a manutenção da mesma por no mínimo 30 minutos. Um sistema composto de manifold, trap e uma bomba de vácuo com regulagem manual de pressão foi utilizado para estabelecer a pressão constante no sistema.

Depois de constatada a inexistência de vazamentos no sistema, a obtenção experimental dos dados desejados pôde ser iniciada.

O banho termostático acoplado ao ebulliômetro era iniciado na temperatura de 276,15 K para a água circulante nos condensadores visando evitar a perda de vapores do sistema. Após os condensadores do ebulliômetro estarem sob a refrigeração desejada introduzia-se a quantidade aproximada de 300 g de amostra em sua câmara de mistura para se adquirir um nível adequado e em seguida inseria-se os dispositivos de medição de pressão e temperatura. Logo após, o ebulliômetro era totalmente fechado e ligava-se o agitador magnético para obter-se a homogeneização da mistura. Após a homogeneização total da mistura, reduzia-se a pressão do sistema até a menor pressão desejada e ligava-se o sistema de aquecimento. Após o sistema entrar em equilíbrio (regime permanente), (o que era observado pela constância da temperatura, pressão, evaporação e refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro), por pelo menos 20 a 30 minutos, os dados de pressão e temperatura eram anotados de forma *on-line* pela observação na tela do computador. Em seguida a pressão era aumentada manualmente até a próxima pressão desejada através de uma válvula de regulagem acoplada originalmente à bomba de vácuo. Procedia-se sempre da menor até a maior pressão avaliada visando evitar um superaquecimento do sistema. O refluxo de vapor condensado adotado foi de aproximadamente 60 gotas por minuto, faixa esta recomendada por Malanowski (1982a, b) para a caracterização do estado de equilíbrio. Cabe salientar que nas regiões de baixa concentração do componente mais volátil (2,5 a 10 %), foram necessários maiores tempos de espera para o equilíbrio termodinâmico, o qual foi em torno de 40 minutos.

3.2.5 Validação da metodologia experimental

A validação da metodologia experimental adotada neste trabalho foi realizada através da comparação dos dados experimentais do sistema binário glicerol+água com aqueles reportados por Gmehling e Onken (1991) e Soujanya *et al.*, (2010), para o mesmo sistema em termos da curva $T-x$ (Tabela 3). Pequenas variações nas temperaturas de transição de fases (temperatura de ponto de bolha) observadas entre os dados experimentais e os reportados na literatura podem ocorrer devido a diferenças na pureza dos reagentes, bem como a precisão dos equipamentos utilizados para aferição de pressão e temperatura. Nesse sentido, os dados experimentais obtidos nesse trabalho apresentaram uma boa reprodutibilidade.

A Figura 13 descreve o comportamento do sistema glicerol+água através do diagrama das temperaturas de ponto de bolha (K) versus a composição molar (x) a diferentes pressões constantes (50, 100 e 500 mm Hg), juntamente a dados reportados na literatura para o mesmo sistema.

Tabela 3 - Comparação de dados experimentais de temperatura de ponto bolha para o sistema binário glicerol + água deste trabalho com dados reportados por Gmehling e Onken (1991) e Soujanya *et al.*, (2010).

x Água	Este trabalho			Gmehling e Onken			Soujanya	
	Pressão (mm Hg)			Pressão (mm Hg)			Pressão (mm Hg)	
	50	100	500	50	100	500	106	715
	Temperatura (K)			Temperatura (K)			Temperatura (K)	
0	477,25	493,35	-	480,15	528,65	-	497,1	560,8
0,2	360,55	377,65	428,05	364,35	380,55	424,65	379,65	448,7
0,4	336,75	352,85	396,65	338,45	353,25	391,85	353,75	410,35
0,6	323,65	338,05	379,65	325,55	339,75	378,45	339,9	390,55
0,8	316,75	330,45	368,45	316,85	331,05	369,35	331,35	378,7
1	311,15	324,55	361,85	311,35	324,75	361,95	326,1	371,45

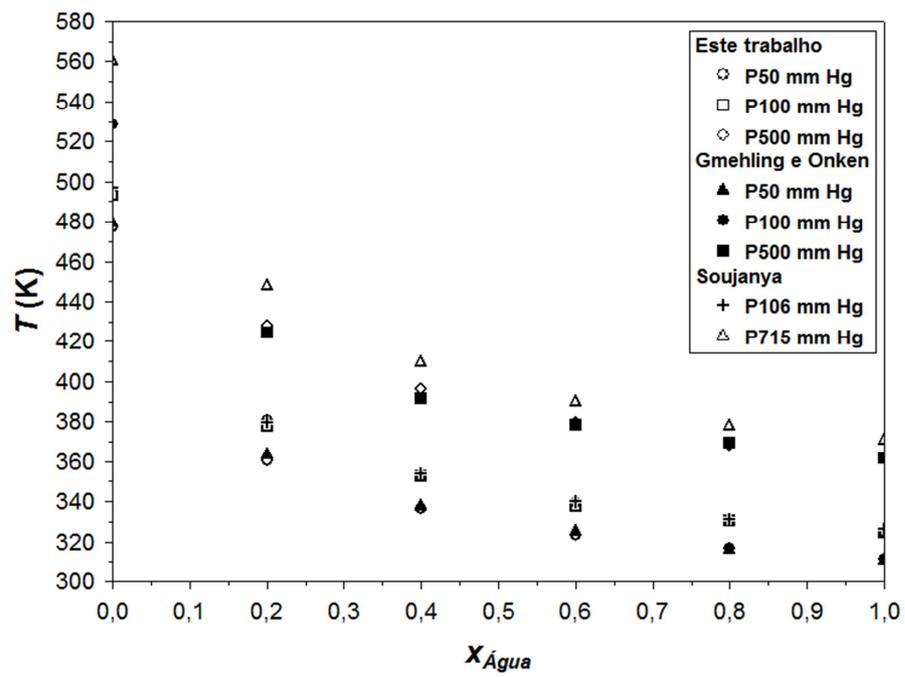


Figura 13 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição molar para diferentes pressões constantes para o sistema glicerol + água.

4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os dados de ELV obtidos no presente trabalho foram utilizados para o ajuste de parâmetros de interação do modelo UNIQUAC (APÊNDICE A), exceto os sistemas contendo NaCl. A determinação dos parâmetros foi realizada de forma a obter-se parâmetros globais, isto é, válidos para toda a faixa de pressão avaliada.

Para o processo de ajuste dos parâmetros, os biodieseis (pseudo-componentes formados por uma mistura de ésteres de ácido graxo) metílicos e etílicos de soja e pinhão manso foram tratados como um éster simples. A massa molar média (\bar{M}) dos biodieseis foi calculada de acordo com a composição de ácidos graxos presentes nos óleos de soja e pinhão manso, as quais são apresentadas nas Tabelas 1 e 2 da seção 3.2.2 deste trabalho respectivamente. Deve-se salientar que devido à falta de dados experimentais de temperatura de ponto de bolha na literatura para alguns ésteres, os ácidos graxos translinolênico e behênico presentes no óleo de soja e os ácidos graxos gadoleico e palmitoleico presentes no óleo de pinhão manso foram desconsiderados durante o cálculo da \bar{M} dos pseudo-componentes metílicos. Já para os pseudo-componentes etílicos de soja e pinhão manso somente os ácidos graxos: palmítico, stearico, oleico e linoleico foram utilizados para o cálculo da \bar{M} dos pseudo-componentes. No entanto, devido à baixa concentração dos ácidos graxos desprezados nos óleos mencionados, o erro acrescentado devido a tal simplificação pode ser desprezado. A partir destas informações foi definido um pseudo-componente (biodiesel metílico de soja) de \bar{M} 292,139 g/mol, um pseudo-componente (biodiesel metílico de pinhão manso) de \bar{M} 291,249 g/mol, um pseudo-componente (biodiesel etílico de soja) de \bar{M} 306,0137 g/mol e um pseudo-componente (biodiesel etílico de pinhão manso) de \bar{M} 305,4437 g/mol.

Os valores de massa molar para os componentes, glicerol \bar{M} 92,095, metanol \bar{M} 32,042, etanol \bar{M} 46,068 e água \bar{M} 18,015, estudados no presente trabalho foram obtidos por NIST Chemistry WebBook (2010).

Os valores de r e q obtidos para o modelo UNIQUAC são apresentados na Tabela 4, os quais foram calculados usando-se as Eqs. (4.1) e (4.2) para água, glicerol, metanol e etanol, e as Eqs. (4.3) e (4.4) para os biodieseis (pseudo-componentes).

$$r_i = \sum_k^{NG} v_k^i \cdot R_k \quad (4.1)$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_k^i \cdot Q_k \quad (4.2)$$

$$r_i = \sum_m^{NC} x_m^i \sum_k^{NG} v_k^m \cdot R_k \quad (4.3)$$

$$q_i = \sum_m^{NC} x_m^i \sum_k^{NG} v_k^m \cdot Q_k \quad (4.4)$$

onde v_k^i é o número de grupos k no component i , NG é o número de grupos, x_m^i é a fração molar da molécula m no pseudo-componente i , v_k^m é o número de grupos k na molécula m , NC é o número de componentes no biodiesel i . Os parâmetros R_k e Q_k foram obtidos de acordo com Magnussen *et al.*, (1981).

Tabela 4 - Parâmetros r e q para os Biodieseis de Soja, Biodieseis de Pinhão Manso, Água, Glicerol, Metanol e Etanol.

Componente	r	q
Biodiesel Metílico de Soja	13,0855	10,7676
Biodiesel Metílico de P. Manso	13,0962	10,7869
Biodiesel Etilico de Soja	13,1295	10,7895
Biodiesel Etilico de P. Manso	13,1378	10,8064
Água	0,9200	1,4000
Glicerol	4,7957	4,9080
Metanol	1,9011	2,0480
Etanol	2,5755	2,5880

Os dados experimentais de temperatura de ponto de bolha foram utilizados para a obtenção das *constantes de Antoine* (Tabela 5) e pressões de saturação dos componentes: glicerol, metanol, etanol e água de acordo com a seguinte equação.

$$\log P_i^{Sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.5)$$

onde P_i^{Sat} é a pressão de saturação do componente i (Pa), T é a temperatura do sistema (K) e A , B , e C são parâmetros ajustáveis para cada componente i .

Tabela 5 - Constantes de Antoine para Metanol, Etanol, Glicerol e Água.

Componente	A	B	C
Metanol	9,2023	1056,5150	-85,9724
Etanol	11,0835	2085,8690	-7,7520
Glicerol	8,7365	1356,4720	-200,0000
Água	10,1620	1718,3710	-39,9580

As pressões de saturação dos ésteres metílicos e etílicos de ácido graxo presentes nos pseudo-componentes foram calculadas de acordo com Yuan *et al.*, (2005) pela seguinte equação:

$$P_i^{Sat} = \sum_{es}^{NC} P_{es}^{Sat} \cdot x_m^i \quad (4.6)$$

onde P_i^{Sat} é a pressão de saturação do pseudo-componente i , P_{es}^{Sat} é a pressão de saturação do éster metílico ou etílico de ácido graxo es no pseudo-componente i . P_{es}^{Sat} foi calculado através da equação de Antoine utilizando-se os parâmetros A , B , e C obtidos por Yuan *et al.*, (2005) e Silva *et al.*, (2011) para os ésteres metílicos (APÊNDICE B – Tabela B1) e etílicos (APÊNDICE B – Tabela B2) respectivamente. A forma da equação de Antoine utilizada é descrita a seguir:

$$\log P_{es}^{Sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.7)$$

onde T é a temperatura do sistema (K) e A , B , e C são parâmetros ajustáveis para cada componente i .

Os parâmetros de interação estimados pelo modelo UNIQUAC foram baseados na minimização da seguinte função objetivo:

$$OF(T) = \sum_p^{NP} (T_p^{calc} - T_p^{exp})^2 \quad (4.8)$$

onde NP é o número de pontos experimentais, T_p^{calc} é a temperatura de bolha calculada e T_p^{exp} é a temperatura de bolha experimental. O subscrito p é o ponto experimental.

Os parâmetros do modelo UNIQUAC foram usados para calcular o coeficiente de atividade de cada componente/pseudo-componente na mistura (γ_i). Estes coeficientes de atividade foram usados para o cálculo da fase vapor correspondente (y_i^{calc}) no ponto de bolha, de acordo com a seguinte equação:

$$y_i^{calc} = \frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{Sat}}{p_{exp}} \quad (4.9)$$

onde x_i é a fração molar do componente/pseudo-componente i na mistura e P^{exp} é a pressão experimental do sistema. Na Eq. (4.9) devido às baixas pressões adotadas no presente trabalho, a fase vapor foi assumida como tendo comportamento ideal, podendo dessa forma o coeficiente de fugacidade de cada componente/pseudo-componente na mistura ($\hat{\phi}_i$) ser igualado à unidade.

Na minimização da função objetivo, a soma da fração molar calculada da fase vapor deve ser igual à unidade. Durante o processo de minimização, a temperatura de bolha calculada (T_b^{calc}) e os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC foram considerados na decisão das variáveis. Os parâmetros de interação foram calculados utilizando a ferramenta "solver", incluída na planilha do Excel para Windows, juntamente ao pacote de suplementos "XSEOS" desenvolvido por Castier (2008).

O desvio médio absoluto entre as temperaturas de bolha experimental e calculada foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$DMA(\%) = \frac{100}{NP} \cdot \sum_p \frac{\Delta T_p}{T_p^{exp}} \quad (4.10)$$

onde ΔT_p é o valor absoluto da diferença entre a temperatura de bolha experimental e calculada, e NP é o número de pontos experimentais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor apresentação dos dados de ELV obtidos no presente trabalho, os mesmos foram divididos e serão apresentados neste capítulo em cinco grupos assim denominados:

- a) Considerações gerais (informações e/ou limitações concernentes a alguns ou a ambos os sistemas avaliados experimentalmente);
- b) Sistema reacional do Biodiesel de Soja (biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol, biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol + água e biodiesel metílico/etílico de soja + metanol/etanol + glicerol);
- c) Sistema reacional do Biodiesel de Pinhão Manso (biodiesel metílico/etílico de pinhão manso + metanol/etanol, biodiesel metílico/etílico de pinhão manso + metanol/etanol + água e biodiesel metílico/etílico de pinhão manso + metanol/etanol + glicerol);
- d) Sistemas relacionados à produção do Biodiesel (glicerol + metanol/etanol, glicerol + metanol/etanol + água e glicerol + água + NaCl).
- e) Modelagem Termodinâmica dos dados experimentais de ELV.

5.1 Considerações gerais

- i) A quantidade mássica de cada mistura foi de $\pm 300\text{g}$.
- ii) Dados de temperatura de ponto de bolha para os biodieseis puros não foram obtidos devido aos mesmos serem degradados pelas altas temperaturas antes de alcançarem a transição de fase, um problema inerente ao próprio ebuliômetro devido ao superaquecimento da solução quando o biodiesel fora analisado puro.

De acordo com Yuan *et al.*, (2005) e Goodrum (2002), este problema pode ocorrer devido às baixas pressões e altas temperaturas necessárias para a obtenção das temperaturas de ponto de bolha do combustível biodiesel puro.

- iii) Os sistemas ternários envolvendo biodiesel foram analisados na região de miscibilidade total entre seus componentes de acordo com Silva (2010).

iiii) Os dados experimentais deste trabalho foram realizados em duplicata obtendo-se os maiores valores de desvio experimental nas regiões de baixa concentração do componente mais volátil. O maior valor de desvio experimental foi de 3,2 %, observado para o sistema biodiesel etílico de soja + etanol na região de 2,5 % de etanol e pressão de 50 mm Hg.

5.2 Sistema reacional do Biodiesel de Soja

5.2.1 ELV de sistemas binários

Os dados experimentais de ELV obtidos neste trabalho para o sistema reacional do biodiesel de soja foram avaliados para uma série de pressões de 50 a 500 mm Hg para 13 misturas com diferentes composições de biodiesel metílico de soja + metanol e 13 misturas de biodiesel etílico de soja + etanol. Tais dados podem ser observados nas Tabelas 6 e 7 respectivamente, onde o W representa a fração mássica do álcool.

As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, os diagramas de temperatura de ponto de bolha (T) versus a fração mássica (W) para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol e biodiesel etílico de soja + etanol em uma série de pressões constantes compreendidas entre 50 e 500 mm Hg.

Tabela 6 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,025	300,65	316,55	326,85	335,25	343,15	349,25	353,75	357,85	361,65	365,35
0,05	290,45	304,65	314,25	322,05	328,15	333,45	338,25	341,65	345,35	348,45
0,075	286,45	299,55	308,65	315,45	319,95	324,75	328,15	331,65	334,95	337,95
0,1	285,15	297,15	305,35	311,45	316,55	321,05	324,85	328,35	331,45	334,35
0,2	283,35	295,25	303,25	309,25	314,05	317,85	321,45	324,55	327,45	330,05
0,3	283,15	294,65	302,55	308,35	313,15	316,95	320,35	323,45	326,35	328,85
0,4	283,05	294,45	302,35	308,15	312,95	316,75	320,05	323,15	326,05	328,55
0,5	282,95	294,35	302,25	308,05	312,75	316,55	319,85	322,85	325,75	328,25
0,6	282,85	294,15	302,05	307,85	312,55	316,35	319,65	322,65	325,45	327,95
0,7	282,75	294,05	301,85	307,75	312,35	316,15	319,45	322,45	325,15	327,75
0,8	282,65	293,95	301,75	307,65	312,15	315,95	319,25	322,25	324,95	327,55
0,9	282,65	293,85	301,65	307,55	312,05	315,85	319,15	322,15	324,75	327,35
1,0	282,55	293,75	301,45	307,35	311,85	315,75	319,05	322,05	324,65	327,25

Tabela 7 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,025	321,85	338,25	348,95	357,25	364,35	369,55	374,65	378,95	382,75	386,25
0,05	310,85	325,75	334,85	342,55	349,35	355,35	360,65	363,65	366,95	369,95
0,075	305,65	319,55	329,35	335,25	341,15	346,05	350,45	354,65	358,25	362,05
0,1	302,35	315,85	324,85	330,55	335,75	340,25	344,35	347,95	351,25	354,45
0,2	297,75	310,65	318,75	324,75	329,75	333,85	337,35	340,65	343,65	346,35
0,3	297,15	309,75	317,65	323,65	328,35	332,35	335,75	338,95	341,85	344,35
0,4	296,85	309,35	317,05	323,05	327,75	331,65	335,05	338,25	341,15	343,65
0,5	296,65	308,95	316,55	322,55	327,15	331,05	334,45	337,55	340,45	343,05
0,6	296,35	308,65	316,25	322,25	326,85	330,75	334,15	337,25	340,05	342,65
0,7	296,05	308,35	315,95	321,95	326,55	330,45	333,85	336,95	339,65	342,25
0,8	295,75	308,05	315,65	321,65	326,25	330,15	333,45	336,55	339,35	341,85
0,9	295,45	307,75	315,35	321,35	325,95	329,85	333,15	336,25	338,95	341,45
1,0	295,25	307,45	315,05	321,05	325,65	329,55	332,85	335,95	338,65	341,15

O biodiesel puro tem uma baixa pressão de vapor, o que pode provocar atrasos de ignição e problemas de combustão. No entanto a adição de pequenas quantidades de álcool (metanol ou etanol) aumentam expressivamente a pressão de vapor do biodiesel diminuindo drasticamente as temperaturas de ponto de bolha do mesmo, o que pode ser observado nas Figuras 14 e 15. Contudo, concentrações de álcool (metanol ou etanol) acima de 10% pouco influenciam as temperaturas de transição de fases obtidas.

Neste sentido, pode-se dizer que a adição de pequenas concentrações de um álcool de cadeia curta tem um efeito crítico sobre a pressão de vapor e comportamento de equilíbrio do biodiesel, diminuindo consideravelmente as temperaturas necessárias para sua combustão. Estes resultados podem ser muito úteis no desenvolvimento de combustíveis alternativos ambientalmente amigáveis. Ambos os sistemas avaliados nesta seção apresentam desvios positivos em relação à *lei de Raoult*, o que implica em forças moleculares mais intensas entre moléculas iguais do que entre moléculas diferentes. Como esperado, o sistema biodiesel metílico de soja + metanol apresenta maior volatilidade quando comparado ao binário biodiesel etílico de soja + etanol.

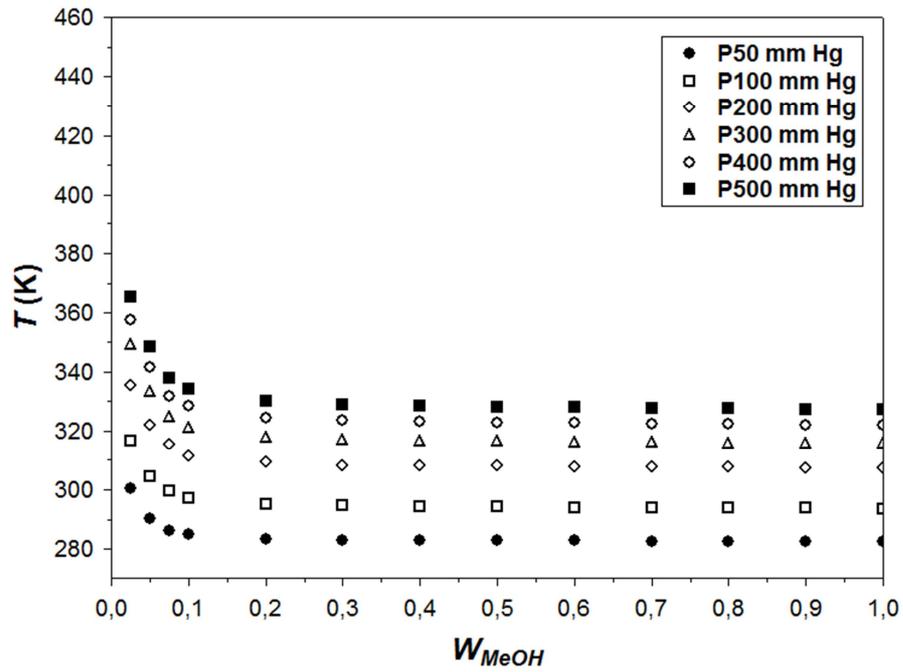


Figura 14 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol.

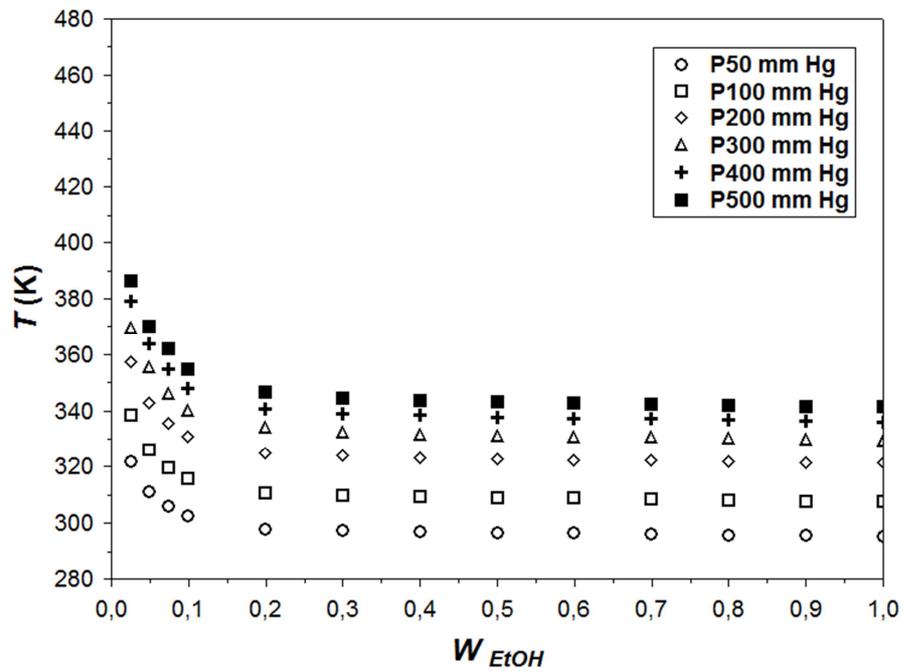


Figura 15 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.

5.2.2 ELV de sistemas ternários

As medidas de ELV para os sistemas ternários foram realizadas a diferentes pressões constantes para uma série de misturas, a saber: 3 misturas de biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol, 2 misturas de biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol, 2 misturas de biodiesel metílico de soja + metanol + água e 3 misturas de biodiesel etílico de soja + etanol + água.

Como mencionado na seção 5.1, estas misturas foram analisadas na região de miscibilidade total entre seus componentes. Contudo, miscibilidades totais nestes sistemas só ocorrem em regiões com altas concentrações de álcool (metanol ou etanol), o que implica em temperaturas de ponto de bolha muito próximas entre os sistemas contendo o mesmo álcool, como por exemplo: biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel metílico de soja + metanol + água.

Desta forma, com o objetivo de evitar sobreposições entre as isóbaras ou repetições de considerações em comum entre os sistemas, as tabelas e figuras dos sistemas analisados nesta seção, foram apresentados de forma a comparar as temperaturas de ponto de bolha entre os sistemas metílicos e etílicos. Neste contexto, os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol são reportados na Tabela 8, enquanto que os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água, são apresentados na Tabela 9.

A Figura 16 apresenta a comparação entre os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol, já a Figura 17 ilustra a comparação entre os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.

Observa-se nas Figuras 16 e 17, que os sistemas contendo etanol como álcool apresentam maiores temperaturas de ponto de bolha do que os sistemas contendo metanol, o que é condizente com a literatura devido a menor pressão de vapor do etanol em relação ao metanol. No entanto pode-se observar ainda, que as isóbaras contendo o mesmo álcool, quase se sobrepõem mesmo em misturas com diferenças de frações mássicas de solvente na ordem de 10 % ou mais. Logo pequenas variações de concentração do solvente nos sistemas avaliados, pouco influenciam as temperaturas de transição de fases.

Tabela 8 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,85										
Glicerol	0,075	282,95	294,65	302,45	308,35	313,05	316,85	320,25	323,25	325,95	328,45
Bio. Soja	0,075										
Metanol	0,9										
Glicerol	0,05	282,75	294,35	302,05	308,05	312,65	316,55	319,95	322,85	325,55	328,15
Bio. Soja	0,05										
Metanol	0,95										
Glicerol	0,025	282,65	294,15	301,85	307,75	312,45	316,25	319,65	322,45	325,15	327,85
Bio. Soja	0,025										
Etanol	0,9										
Glicerol	0,05	295,75	307,85	315,45	321,45	325,95	329,85	333,25	336,35	333,15	341,65
Bio. Soja	0,05										
Etanol	0,95										
Glicerol	0,025	295,55	307,65	315,25	321,25	325,75	329,65	332,95	336,05	338,85	341,35
Bio. Soja	0,025										

Tabela 9 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,9										
Água	0,05	283,55	295,45	303,25	309,15	313,75	317,55	320,95	323,95	326,55	329,25
Bio. Soja	0,05										
Metanol	0,95										
Água	0,025	283,05	294,85	302,55	308,55	313,05	316,95	320,25	323,25	325,85	328,45
Bio. Soja	0,025										
Etanol	0,85										
Água	0,075	296,05	308,25	315,85	321,75	326,35	330,25	333,45	336,55	339,25	341,75
Bio. Soja	0,075										
Etanol	0,9										
Água	0,05	295,45	307,65	315,25	321,25	325,85	329,75	333,05	336,15	338,85	341,35
Bio. Soja	0,05										
Etanol	0,95										
Água	0,025	295,35	307,55	315,15	321,15	325,75	329,65	332,95	336,05	338,75	341,25
Bio. Soja	0,025										

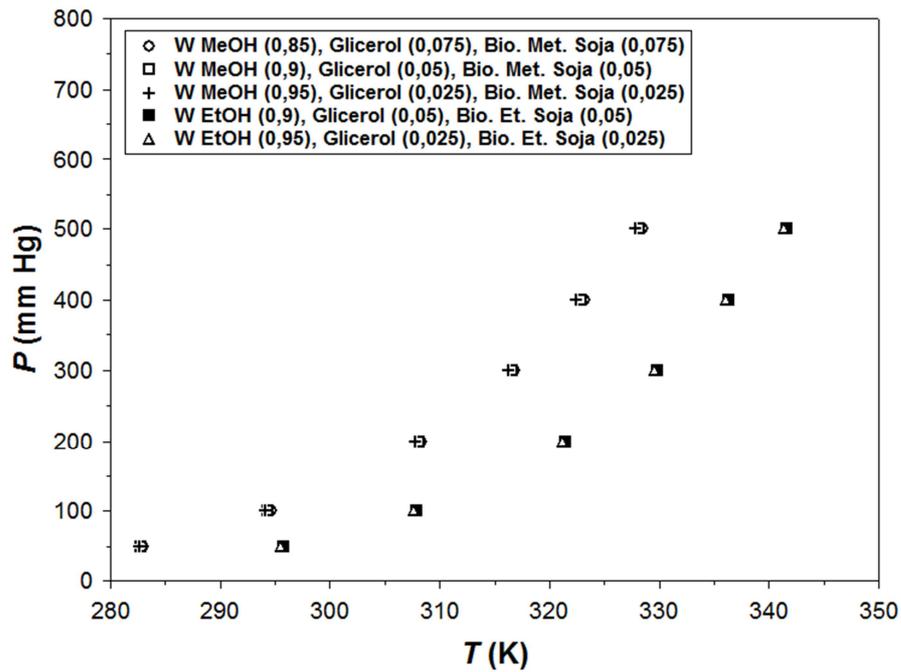


Figura 16 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.

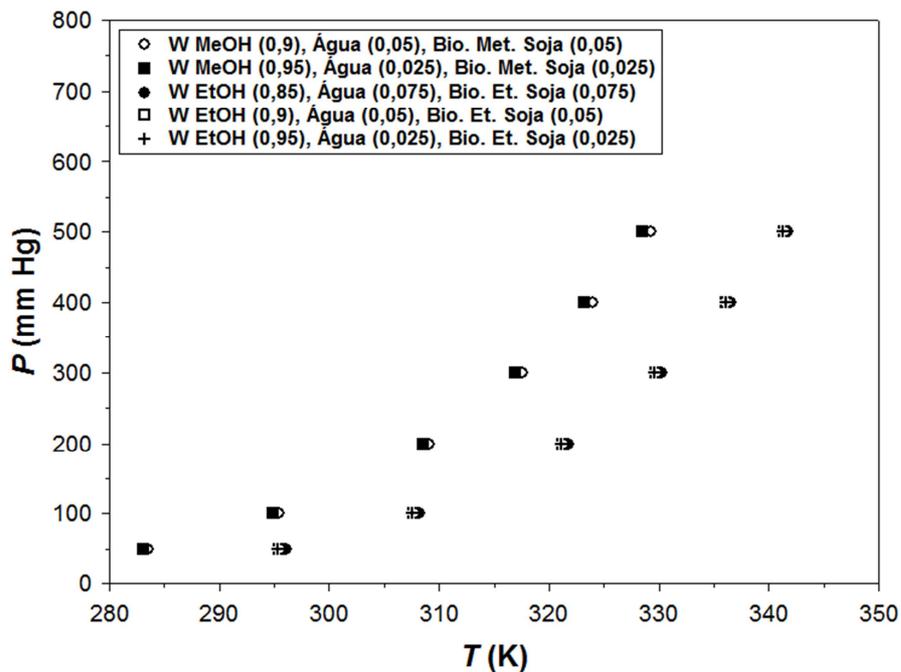


Figura 17 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.

5.3 Sistema reacional do biodiesel de pinhão manso

5.3.1 ELV de sistemas binários

Os dados experimentais de ELV obtidos neste trabalho para o sistema reacional do biodiesel de pinhão manso foram avaliados para uma série de pressões de 50 a 500 mm Hg para 13 misturas com diferentes composições de biodiesel metílico de pinhão manso + metanol e 13 misturas de biodiesel etílico de pinhão manso + etanol. Tais dados podem ser observados nas Tabelas 10 e 11 respectivamente, onde o W representa a fração mássica do álcool.

Tabela 10 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,025	297,95	313,55	324,25	333,35	339,45	344,65	348,95	354,45	357,95	360,75
0,05	288,65	302,25	311,05	318,05	323,75	327,75	331,85	335,55	338,35	342,55
0,075	286,25	298,65	307,25	313,95	319,25	323,85	327,85	331,45	334,75	337,55
0,1	285,05	296,85	305,05	311,25	316,25	320,25	323,95	327,15	330,25	332,95
0,2	283,15	294,75	302,75	308,75	313,55	317,55	321,05	324,05	327,05	329,65
0,3	283,05	294,45	302,35	308,25	312,95	316,85	320,25	323,25	326,15	328,75
0,4	282,95	294,35	302,15	307,95	312,75	316,65	320,05	323,05	325,75	328,35
0,5	282,85	294,25	302,15	307,95	312,65	316,55	319,85	322,85	325,55	328,15
0,6	282,85	294,15	302,05	307,85	312,45	316,35	319,65	322,65	325,35	327,95
0,7	282,75	294,05	301,95	307,75	312,35	316,25	319,55	322,55	325,15	327,75
0,8	282,65	293,95	301,75	307,65	312,15	316,05	319,35	322,35	324,95	327,55
0,9	282,65	293,85	301,65	307,55	312,05	315,95	319,25	322,25	324,85	327,35
1,0	282,55	293,75	301,45	307,35	311,85	315,75	319,05	322,05	324,65	327,25

As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, os diagramas de temperatura de ponto de bolha (T) versus a fração mássica (W) para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol em uma série de pressões constantes compreendidas entre 50 e 500 mm Hg.

Observa-se nas Figuras 18 e 19, assim como ocorrido nos sistemas binários do sistema reacional do biodiesel de soja que, adições de pequenas concentrações de metanol acarretam variações expressivas no comportamento de equilíbrio do biodiesel, diminuindo

acentuadamente sua temperatura de ponto de bolha. Estes sistemas também apresentam desvio positivo em relação à lei de Raoult.

Tabela 11 - Dados experimentais de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário biodiesel etílico de pinhão manso + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
0,025	318,45	334,95	345,25	353,45	361,65	364,95	371,55	375,45	378,85	382,45
0,05	308,25	323,65	332,25	339,85	346,25	352,65	357,55	360,75	364,45	366,85
0,075	303,85	317,25	326,75	332,85	338,85	343,35	347,65	351,75	355,35	358,95
0,1	300,95	314,85	323,35	329,45	334,45	339,35	342,75	346,25	349,65	352,55
0,2	297,55	310,45	318,55	324,45	329,45	333,65	337,15	340,55	343,45	346,05
0,3	297,05	309,65	317,45	323,35	327,95	332,15	335,45	338,55	341,55	343,05
0,4	296,75	309,25	316,85	322,75	327,55	331,35	334,75	338,05	340,85	343,35
0,5	296,55	308,75	316,45	322,35	326,95	330,75	334,35	337,35	340,25	342,85
0,6	296,25	308,55	316,15	322,05	326,65	330,65	334,15	337,25	339,95	342,45
0,7	295,95	308,25	315,75	321,85	326,35	330,25	333,65	336,85	339,45	342,05
0,8	295,65	307,95	315,45	321,45	325,95	330,05	333,25	336,35	339,15	341,75
0,9	295,45	307,75	315,35	321,35	325,85	329,75	333,15	336,15	338,85	341,35
1,0	295,25	307,45	315,05	321,05	325,65	329,55	332,85	335,95	338,65	341,15

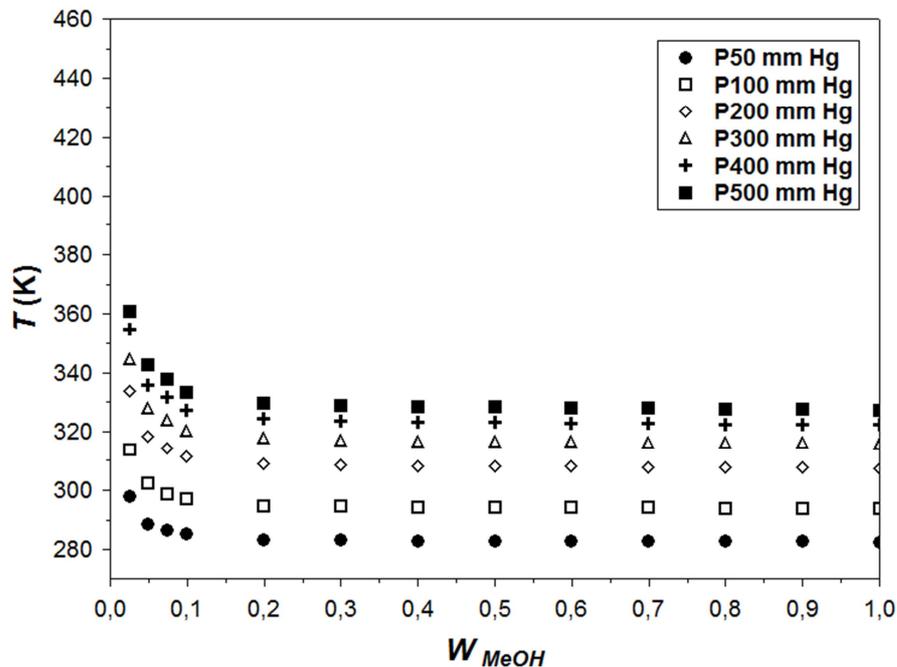


Figura 18 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.

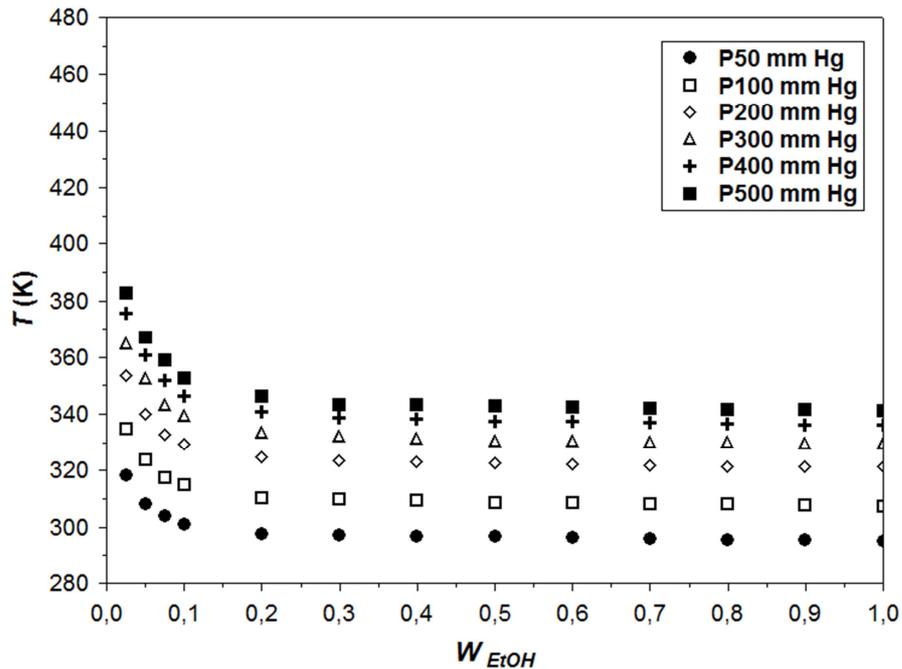


Figura 19 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistemas biodiesel etílico de pinhão manso + etanol.

5.3.2 ELV de sistemas ternários

As medidas de ELV para os sistemas ternários foram realizadas a diferentes pressões constantes para uma série de misturas, de acordo com a seção 5.1 para: 3 misturas de biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol, 2 misturas de biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol, 2 misturas de biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e 3 misturas de biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água,

Estes sistemas também foram apresentados de forma a comparar as temperaturas de ponto de bolha entre os sistemas metílicos e etílicos. Desta forma, os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol são reportados na Tabela 12, enquanto que os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água, são apresentados na Tabela 13.

A Figura 20 apresenta a comparação entre os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol, já a Figura

21 ilustra a comparação entre os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.

A exemplo dos sistemas ternários avaliados para o sistema reacional do biodiesel de soja, quando analisamos as Figuras 20 e 21, observa-se que pequenas variações de concentração do solvente nos sistemas avaliados, pouco influenciam as temperaturas de transição de fases.

Tabela 12 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol

Fração Mássica dos Componentes (W)	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Metanol	0,8									
Glicerol	0,1									
Bio. P. Manso	0,1									
Metanol	0,9									
Glicerol	0,05									
Bio. P. Manso	0,05									
Metanol	0,95									
Glicerol	0,025									
Bio. P. Manso	0,025									
Etanol	0,85									
Glicerol	0,075									
Bio. P. Manso	0,075									
Etanol	0,9									
Glicerol	0,05									
Bio. P. Manso	0,05									
Etanol	0,95									
Glicerol	0,025									
Bio. P. Manso	0,025									

Tabela 13 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,9										
Água	0,05	283,45	295,35	303,15	309,05	313,65	317,45	320,85	323,95	326,55	329,25
Bio. P. Manso	0,05										
Metanol	0,95										
Água	0,025	283,05	294,75	302,45	308,45	312,95	316,95	320,15	323,25	325,85	328,45
Bio. P. Manso	0,025										
Etanol	0,85										
Água	0,075	295,85	308,25	315,95	321,75	326,65	330,35	333,95	337,05	339,65	342,05
Bio. P. Manso	0,075										
Etanol	0,9										
Água	0,05	295,65	307,95	315,65	321,45	326,25	330,35	333,55	336,55	339,25	341,65
Bio. P. Manso	0,05										
Etanol	0,95										
Água	0,025	295,45	307,75	315,35	321,25	325,95	329,95	333,25	336,25	338,95	341,35
Bio. P. Manso	0,025										

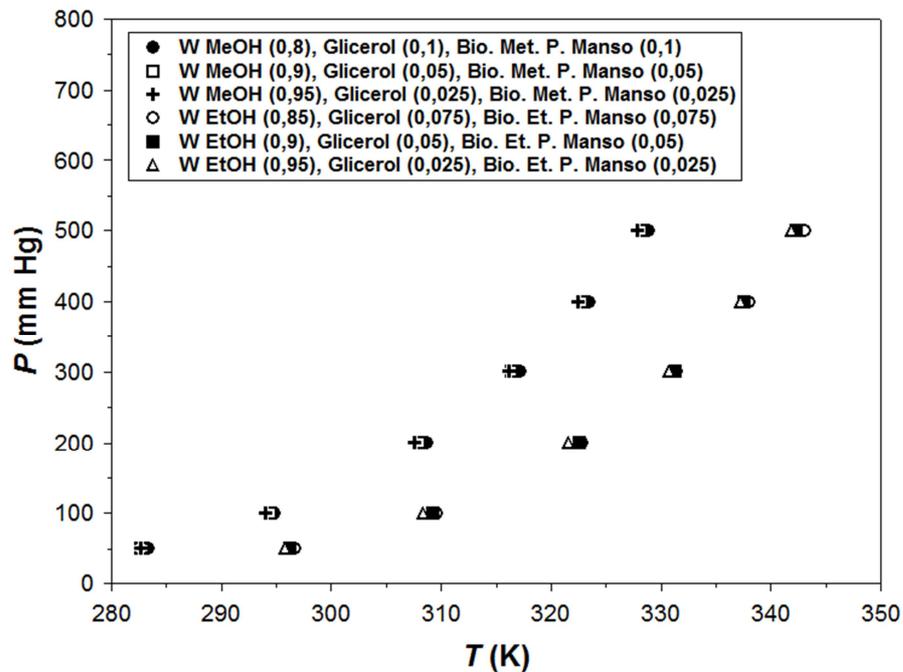


Figura 20 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.

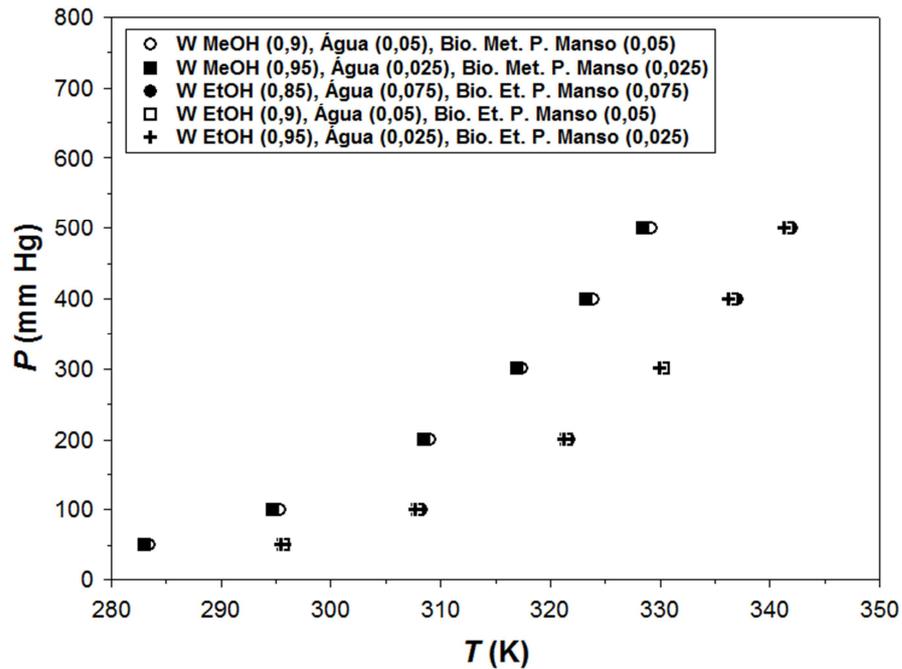


Figura 21 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.

5.4 Dados experimentais do ELV de Sistemas relacionados à produção do Biodiesel

5.4.1 Sistemas binários

Dados de ELV para o sistema binário glicerol + metanol foram obtidos em diferentes composições para uma faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg, os quais podem ser observados na Tabela 14.

A Figura 22 apresenta o diagrama de temperatura de ponto de bolha (K) versus a fração mássica (W) para o sistema binário glicerol + metanol numa faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg.

A Figura 23 apresenta uma comparação de dados experimentais do sistema binário glicerol + metanol do presente trabalho com dados reportados na literatura por Soujanya *et al.*, (2010) para o mesmo sistema. Observa-se que os dados experimentais e obtidos na literatura apresentam uma boa concordância entre suas tendências, apesar de pequenas diferenças existentes entre as pressões adotadas.

Tabela 14 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0	477,25	493,35	505,55	513,95	520,65					
0,05	324,55	340,65	350,45	358,45	365,45	371,95	376,95	381,25	384,45	388,35
0,075	316,35	331,65	340,55	347,65	353,95	358,85	362,95	366,85	370,55	374,05
0,1	309,75	322,95	331,75	338,75	344,95	349,75	353,85	357,75	361,35	364,65
0,2	296,45	308,95	317,05	323,35	328,65	333,05	336,85	340,25	343,45	346,35
0,3	290,65	303,05	311,15	317,35	322,35	326,65	330,35	333,55	336,65	339,35
0,4	287,45	299,75	307,85	314,05	318,85	323,05	326,65	329,75	332,75	335,45
0,5	285,95	298,15	306,25	312,35	316,95	321,05	324,55	327,55	330,55	333,25
0,6	285,25	297,05	305,15	311,15	315,75	319,85	323,35	326,35	329,25	331,95
0,7	284,55	296,15	304,05	310,05	314,65	318,75	322,25	325,25	328,05	330,65
0,8	283,85	295,25	303,05	309,05	313,65	317,65	321,15	324,15	326,75	329,35
0,9	283,15	294,45	302,25	308,15	312,65	316,65	320,05	323,05	325,65	328,25
1,0	282,55	293,75	301,45	307,35	311,85	315,75	319,05	322,05	324,65	327,25

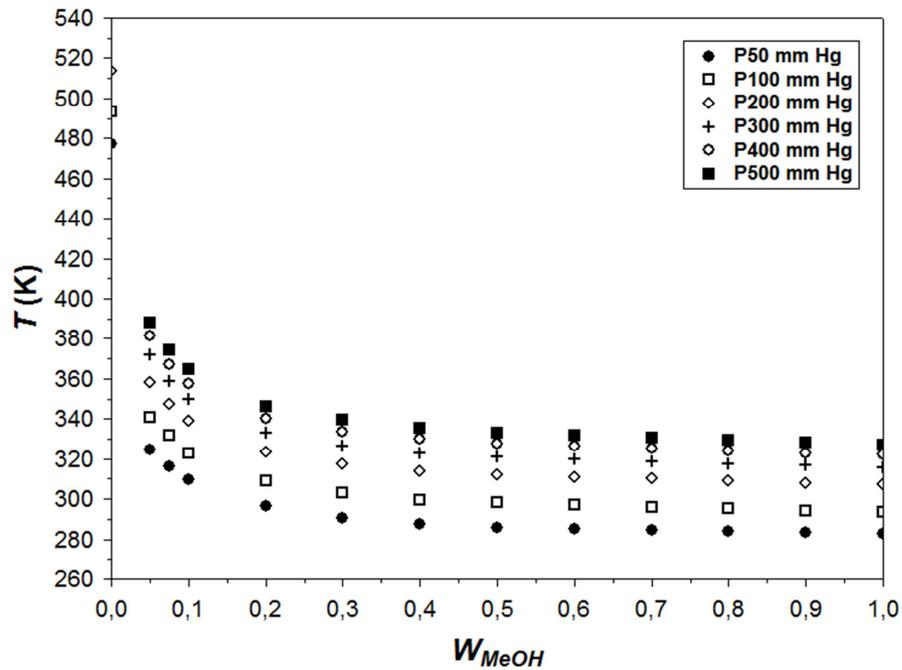


Figura 22 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição para diferentes pressões para o sistema binário glicerol + metanol.

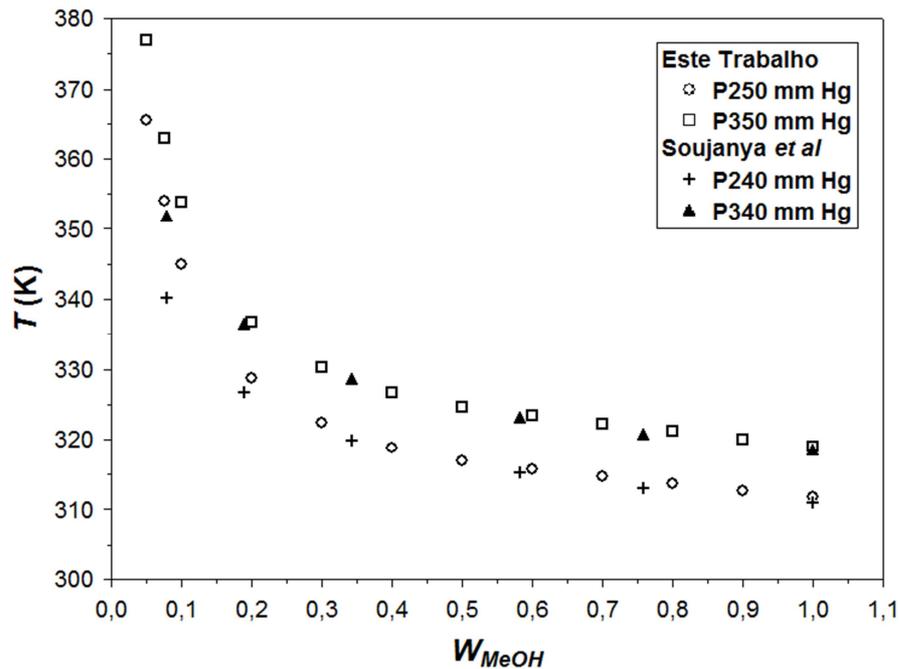


Figura 23 - Comparação de dados de temperatura de ponto de bolha experimentais e reportados na literatura para o sistema binário glicerol + metanol.

Os dados de ELV para o sistema binário glicerol + etanol são apresentados na Tabela 15 para uma faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg. A Figura 24 apresenta o diagrama de $T \times W$ para o sistema binário glicerol + etanol numa faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg.

Observa-se nas Figuras 22, 23 e 24 que a temperatura de transição de fases aumenta notavelmente em misturas com baixa concentração de álcool (metanol ou etanol), isso deve-se a grande diferença de massa molar entre as substâncias contidas na mistura.

Os sistemas demonstram ainda um comportamento altamente não ideal e desvio positivo em relação à lei de Raoult. Estes resultados refletem forças moleculares mais intensas entre moléculas iguais do que entre moléculas diferentes.

Tabela 15 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistema binário glicerol + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0	477,25	493,35	505,55	513,95	520,65					
0,05	335,95	352,65	363,85	371,75	378,75	384,35	389,45	393,45	398,05	401,45
0,075	327,35	341,65	351,65	359,65	365,95	371,35	376,45	381,25	385,25	387,45
0,1	319,55	332,25	342,75	349,55	355,85	360,85	364,85	368,95	372,45	375,85
0,2	305,85	320,55	328,85	335,05	339,95	344,45	348,75	351,85	355,95	358,25
0,3	301,55	314,15	322,15	328,35	333,25	337,35	341,25	344,55	347,55	350,35
0,4	299,85	312,45	320,45	326,65	331,55	335,65	339,35	342,65	345,55	348,35
0,5	298,65	311,25	319,25	325,35	330,15	334,25	337,85	341,05	343,85	346,55
0,6	297,75	310,25	318,25	324,35	329,15	333,15	336,65	339,85	342,65	345,35
0,7	296,95	309,35	317,35	323,45	328,05	332,05	335,55	338,65	341,45	344,15
0,8	296,35	308,55	316,45	322,55	327,15	331,15	334,55	337,65	340,45	343,05
0,9	295,75	307,95	315,75	321,75	326,35	330,25	333,65	336,75	339,55	342,05
1,0	295,25	307,45	315,05	321,05	325,65	329,55	332,85	335,95	338,65	341,15

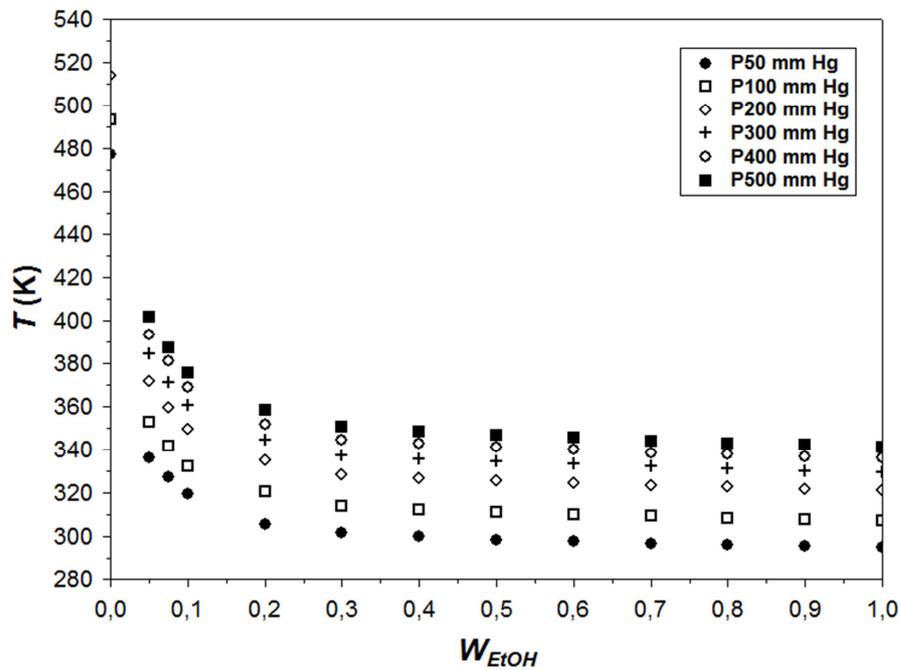


Figura 24 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição para diferentes pressões para o sistema binário glicerol + etanol.

5.4.2 Sistemas ternários sem eletrólito

Dados de ELV para os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água foram obtidos em diferentes composições para uma faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg, os quais podem ser observados nas Tabelas 16.

A Figura 25 apresenta o diagrama das temperaturas de ponto de bolha (K) versus a fração mássica (W) para ambos os sistemas ternários sem eletrólito, avaliados numa faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg.

Tabela 16 - Dados de temperatura de ponto de bolha para os sistemas ternários envolvendo Metanol, Etanol, Glicerol e Água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)					
		50	100	200	300	400	500
		Temperatura (°C)					
Metanol	0,2						
Água	0,6	300,15	312,85	326,85	335,95	342,55	348,15
Glicerol	0,2						
Metanol	0,6						
Água	0,2	287,95	300,85	314,15	322,95	329,45	334,75
Glicerol	0,2						
Metanol	0,2						
Água	0,2	296,85	309,55	323,75	333,15	340,05	345,95
Glicerol	0,6						
Etanol	0,2						
Água	0,6	303,25	314,95	328,55	337,45	343,95	349,35
Glicerol	0,2						
Etanol	0,6						
Água	0,2	298,35	310,05	323,45	332,05	338,65	343,85
Glicerol	0,2						
Etanol	0,2						
Água	0,2	303,85	315,65	329,35	338,35	345,85	351,65
Glicerol	0,6						

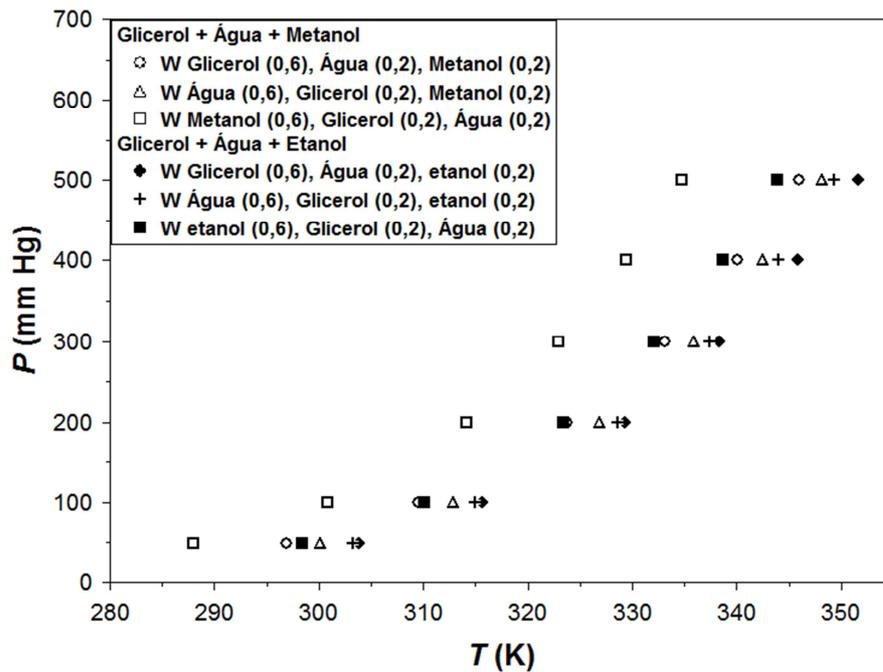


Figura 25 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água.

Ao analisar-se a Figura 25 observa-se que, apesar do ponto de ebulição do glicerol puro ser bem maior que o da água, o sistema ternário glicerol + metanol + água na composição de 60% de água, demonstrou maiores temperaturas de transição de fase em relação ao mesmo sistema na composição de 60% de glicerol, nas mesmas condições de pressão. Tal fenômeno pode ter ocorrido pela formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e as de metanol, as quais aumentam acentuadamente com o incremento na composição da água.

Ao observarmos o sistema glicerol + etanol + água, nas mesmas composições mencionadas, mas agora em relação ao etanol, este fenômeno ocorre em menor proporção, o que é plausível devido ao menor número de moles de etanol em tais concentrações.

5.4.3 Sistema ternário com eletrólito

Dados de ELV para sistemas contendo glicerol + água na presença de cloreto de sódio (NaCl) são extremamente necessários em inúmeros processos industriais e teóricos. No entanto, deve-se fazer uma análise prévia das concentrações de NaCl passíveis de solubilização completa nas diferentes pressões avaliadas, pois concentrações muito altas de NaCl podem acarretar apenas solubilidades parciais do mesmo na mistura, caracterizando um equilíbrio sólido-líquido-vapor, tema este não estudado no presente trabalho.

Neste sentido, as concentrações de NaCl adotadas para a obtenção dos dados de temperatura de ponto de bolha para o sistema glicerol + água + NaCl, foram embasados em regiões de miscibilidade total entre seus constituintes de acordo com David e Thompson (1970).

As concentrações de NaCl adotadas para o sistema glicerol + água + NaCl foram de 7 % de NaCl para misturas contendo de 0,0 a 40 % de água e 15 % de NaCl em misturas contendo de 50 a 100 % de água. Cabe salientar que tais concentrações de NaCl foram adotadas em base livre, para tanto, 15 % de NaCl é igual a 15 g de NaCl por 100 g de solução. Tais dados foram obtidos em uma faixa de 50 a 500 mm Hg para 13 misturas do sistema mencionado e são reportados na Tabela 17.

Com a finalidade de obter-se uma comparação entre o sistema glicerol + água + NaCl e o sistema glicerol + água, a Figura 26 apresenta um diagrama das temperaturas de ponto de bolha (K) versus a fração mássica (W) a diferentes pressões constantes, para ambos os sistemas mencionados. Vale salientar que os dados para o sistema glicerol + água foram apresentados na seção 3.2.5 na Tabela 3.

Ao analisar-se a Figura 26, observa-se claramente um aumento de temperatura de ponto de bolha do sistema glicerol + água com o incremento de NaCl. Nota-se ainda a existência de duas tendências no sistema ternário glicerol + água + NaCl, uma de 0,0 a 40 % de água e outra de 50 a 100 % de água. Isso deve-se as duas concentrações de NaCl adotadas no presente trabalho. Os maiores aumentos nas temperaturas de transição de fases devido a adição de NaCl são observados nas regiões de maior saturação de NaCl no sistema. Resultados semelhantes foram obtidos por David e Thompson (1970) avaliando os mesmos sistemas, porém a pressão atmosférica.

Tabela 17 - Dados de temperatura de ponto de bolha para o sistemas ternário glicerol + água + NaCl.

W Água	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0	479,85	496,05	508,25	516,75	523,55					
0,05	361,65	383,45	395,95	405,55	413,15	419,45	425,15	429,95	434,45	438,45
0,075	352,25	370,45	382,25	390,95	397,75	403,25	408,15	412,35	416,35	420,05
0,1	345,05	362,35	373,05	380,95	387,55	392,85	397,65	401,75	405,35	408,55
0,2	329,95	345,55	354,85	361,85	367,65	372,35	376,45	380,25	383,55	386,55
0,3	323,45	338,25	347,35	354,15	359,55	363,95	367,75	371,35	374,55	377,45
0,4	320,35	334,55	343,45	350,25	355,55	359,85	363,55	367,05	370,25	373,05
0,5	320,15	334,65	343,65	350,25	355,55	359,85	363,65	367,05	370,25	373,05
0,6	318,55	332,65	341,55	348,15	353,45	357,75	361,45	364,85	367,95	370,75
0,7	317,15	331,05	339,95	346,45	351,75	356,05	359,75	363,05	366,15	368,95
0,8	315,95	329,65	338,55	344,95	350,15	354,35	357,95	361,25	364,25	367,05
0,9	314,85	328,45	337,35	343,65	348,85	353,05	356,65	359,95	362,95	365,75
1,0	313,85	327,45	336,35	342,65	347,85	352,05	355,65	358,95	361,85	364,65

Para W de 0,0 a 0,4 de água utilizou-se 7 % de NaCl em base livre; para W de 0,5 a 1,0 de água utilizou-se 15 % de NaCl em base livre.

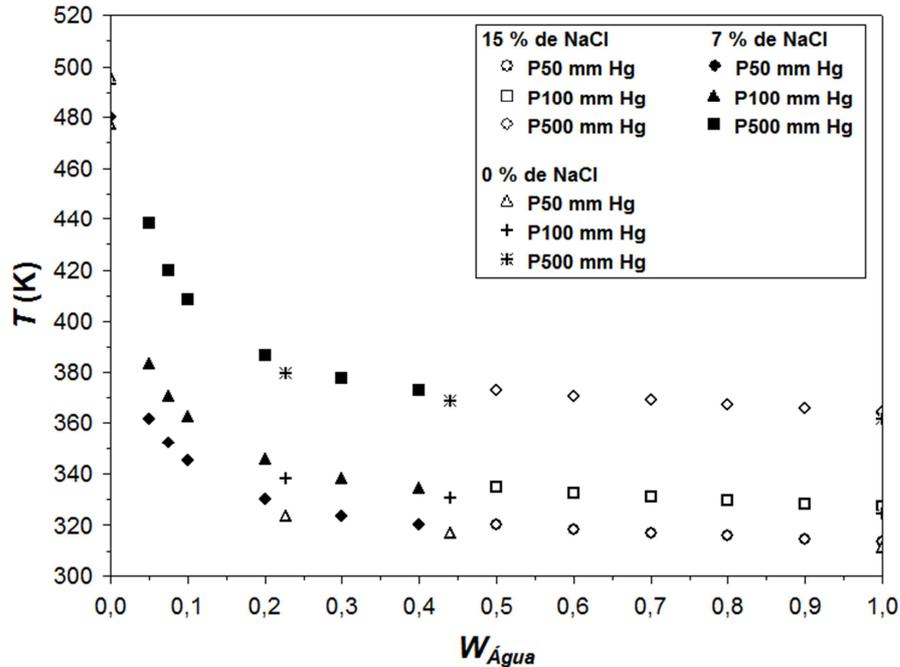


Figura 26 - Diagrama de temperatura de ponto de bolha versus composição a diferentes pressões constantes para os sistema ternário glicerol + água + NaCl com diferentes concentrações de NaCl em base livre, juntamente ao sistema glicerol + água.

5.5 Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel

Os dados de ELV obtidos no presente trabalho foram correlacionados pelo modelo UNIQUAC (APENDICE A) de acordo com a seção 4 deste trabalho, exceto os sistemas contendo NaCl.

Para uma melhor apresentação dos dados correlacionados com o modelo UNIQUAC, os mesmos foram divididos em três grupos, a saber:

- a) Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel de Soja;
- b) Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel de Pinhão Manso;
- c) Modelagem termodinâmica do ELV de Sistemas relacionados à produção do Biodiesel.

A determinação dos parâmetros foi realizada de forma a obter-se parâmetros globais, isto é, válidos para toda a faixa de pressão avaliada. Os conjuntos de parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 18, juntamente aos sistemas em que foram e podem ser utilizados.

Tabela 18 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC para os sistemas binários e ternários analisados neste trabalho.

Sistemas	Intervalo de Pressão	Par ij	UNIQUAC	
			aij	aji
Biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2)		1-2	185,4578432	2,978477919
		1-3	25964,67707	6104,364322
Biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + água (3)	50 a 500 mm Hg	1-4	14099,0515	7090,17781
		2-3	313,7439617	-155,6419976
Biodiesel metílico de soja (1) + metanol (2) + glicerol (4)		2-4	319,9054334	-165,3075084
		3-4	-197,8037698	179,1048769
Biodiesel etílico de soja (5) + etanol (6)		5-3	7036,406429	101,310898
		5-4	-284,7008455	344,6440109
Biodiesel etílico de soja (5) + etanol (6) + água (3)	50 a 500 mm Hg	5-6	89,89094831	26,758262
		6-3	244,556773	-36,79777159
Biodiesel etílico de soja (5) + etanol (6) + glicerol (4)		6-4	309,6745607	-138,7338093
Biodiesel metílico de p. manso (7) + metanol (2)		7-2	246,3313374	-26,96514422
Biodiesel metílico de p. manso (7) + metanol (2) + água (3)	50 a 500 mm Hg	7-3	16589,36508	7756,911433
		7-4	13068,78275	6138,720998
Biodiesel metílico de p. manso (7) + metanol (2) + glicerol (4)				
Biodiesel etílico de p. manso (8) + etanol (6)		8-3	6434,001738	6529,172417
Biodiesel etílico de p. manso (8) + etanol (6) + água (3)	50 a 500 mm Hg	8-4	11877,3034	5984,949496
		8-6	160,5223016	-17,84045549
Biodiesel etílico de p. manso (8) + etanol (6) + glicerol (4)				
Glicerol (4) + metanol (2)				
Glicerol (4) + etanol (6)	50 a 500 mm			
Glicerol (4) + metanol (2) + água (3)	Hg			
Glicerol (4) + etanol (6) + água (3)				

5.5.1 Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel de Soja

5.5.1.1 Sistemas binários

Os dados de ELV dos sistemas biodiesel metílico de soja + metanol e biodiesel etílico de soja + etanol foram correlacionados pelo modelo UNIQUAC, os quais podem ser observados respectivamente nas Tabelas 19 e 20 juntamente com os desvios médios absolutos (*DMA*) entre os dados calculados pelo modelo UNIQUAC e os dados experimentais de cada faixa de pressão adotada. *DMA* é calculado de acordo com a Eq. 4.10 da seção 4 deste trabalho.

Tabela 19 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel metílico de soja + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0*	515,63	538,81	553,79	565,13	574,36	582,22	589,08	595,20	600,74	605,80
0,025	302,30	317,67	327,75	335,46	341,80	347,23	352,00	356,29	360,19	363,77
0,05	292,36	306,12	315,07	321,89	327,47	332,24	336,42	340,16	343,56	346,67
0,075	288,13	301,18	309,65	316,07	321,33	325,80	329,72	333,23	336,41	339,32
0,1	285,88	298,53	306,71	312,92	317,98	322,30	326,07	329,44	332,50	335,30
0,2	282,91	294,91	302,65	308,51	313,27	317,32	320,86	324,01	326,87	329,48
0,3	282,49	294,32	301,93	307,68	312,35	316,32	319,79	322,88	325,67	328,23
0,4	282,55	294,31	301,87	307,58	312,22	316,15	319,59	322,66	325,43	327,96
0,5	282,66	294,40	301,93	307,62	312,24	316,17	319,59	322,64	325,40	327,92
0,6	282,73	294,45	301,97	307,65	312,26	316,17	319,59	322,63	325,39	327,90
0,7	282,74	294,44	301,95	307,62	312,22	316,13	319,54	322,58	325,32	327,83
0,8	282,68	294,36	301,86	307,52	312,12	316,02	319,42	322,46	325,20	327,70
0,9	282,56	294,23	301,72	307,37	311,96	315,85	319,25	322,28	325,01	327,51
1,0	282,41	294,05	301,53	307,17	311,75	315,64	319,03	322,05	324,78	327,27
DMA (%)	0,017	0,016	0,013	0,011	0,015	0,015	0,016	0,014	0,016	0,015

* Dados não utilizados para o cálculo de *DMA*.

Tabela 20 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel etílico de soja + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0*	529,21	548,27	560,36	569,39	576,67	582,80	588,12	592,83	597,07	600,93
0,025	324,23	340,27	350,43	358,02	364,15	369,32	373,81	377,79	381,37	384,63
0,05	312,33	327,07	336,37	343,31	348,90	353,60	357,69	361,30	364,55	367,51
0,075	306,74	320,86	329,75	336,38	341,70	346,19	350,08	353,52	356,61	359,42
0,1	303,47	317,21	325,85	332,28	337,46	341,81	345,58	348,91	351,91	354,63
0,2	298,15	311,19	319,38	325,47	330,35	334,46	338,01	341,16	343,98	346,54
0,3	296,65	309,43	317,45	323,41	328,18	332,20	335,67	338,74	341,49	344,00
0,4	296,14	308,80	316,74	322,62	327,35	331,32	334,75	337,78	340,50	342,98
0,5	295,94	308,53	316,41	322,26	326,96	330,90	334,31	337,32	340,02	342,48
0,6	295,81	308,35	316,21	322,04	326,71	330,63	334,03	337,02	339,71	342,16
0,7	295,68	308,19	316,02	321,83	326,49	330,40	333,78	336,77	339,45	341,89
0,8	295,52	308,00	315,81	321,61	326,25	330,16	333,53	336,51	339,18	341,61
0,9	295,32	307,77	315,57	321,35	325,99	329,88	333,25	336,22	338,89	341,31
1,0	295,08	307,51	315,29	321,06	325,69	329,57	332,93	335,90	338,56	340,98
DMA (%)	0,019	0,016	0,012	0,012	0,008	0,009	0,012	0,013	0,015	0,017

*Dados não utilizados para o cálculo de *DMA*.

As Figuras 27 e 28 apresentam respectivamente os diagramas de temperatura de ponto de bolha (*T*) versus a fração mássica (*W*) para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol e biodiesel etílico de soja + etanol em uma faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg, juntamente aos dados calculados pelo modelo UNIQUAC, os quais demonstram uma boa correlação com os dados experimentais, o que pode ser observado ainda pelos valores de *DMA* (Tabelas 19 e 20).

No entanto, a pesar da massa molar (\bar{M}) do biodiesel etílico ser maior que a do biodiesel metílico, para pressões acima de 300 mm Hg o modelo UNIQUAC calculou temperaturas de ponto de bolha menores para o biodiesel etílico puro em relação ao biodiesel metílico puro. Isto se deve a utilização de constantes de Antoine diferentes para cada biodiesel mencionado. Logo, visando estabelecer a capacidade de extrapolação das constantes de Antoine adotadas neste trabalho, as mesmas foram utilizadas para o cálculo de temperaturas de ponto de bolha de ambos os biodieseis metílico e etílico puros a 750 mm Hg e posterior comparação a dados experimentais obtidos por Goodrum (2002) na mesma pressão adotada. Tais dados podem ser observados na Tabela 21.

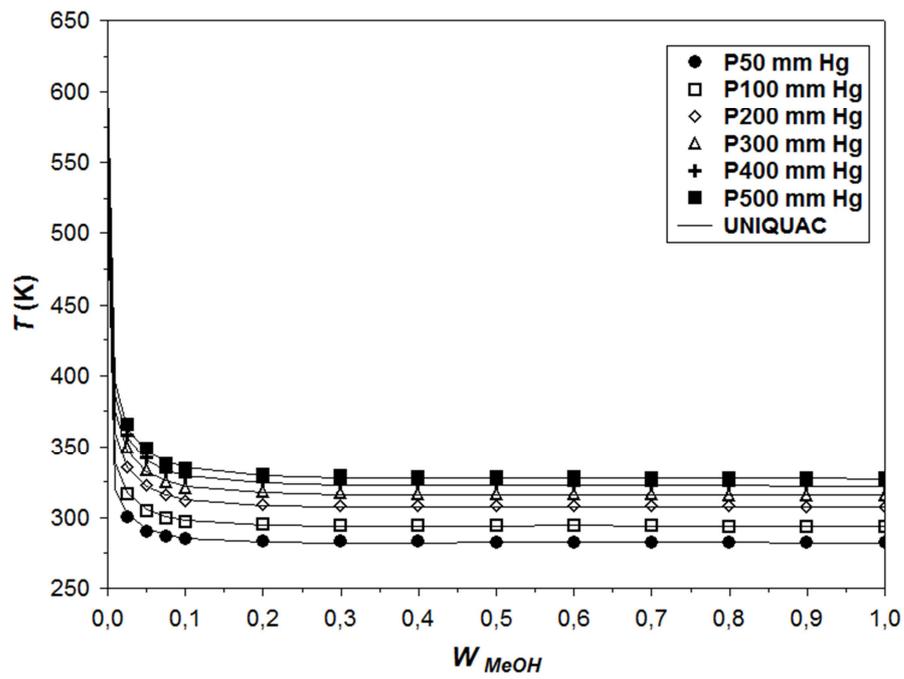


Figura 27 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel metílico de soja + metanol a diferentes pressões constantes.

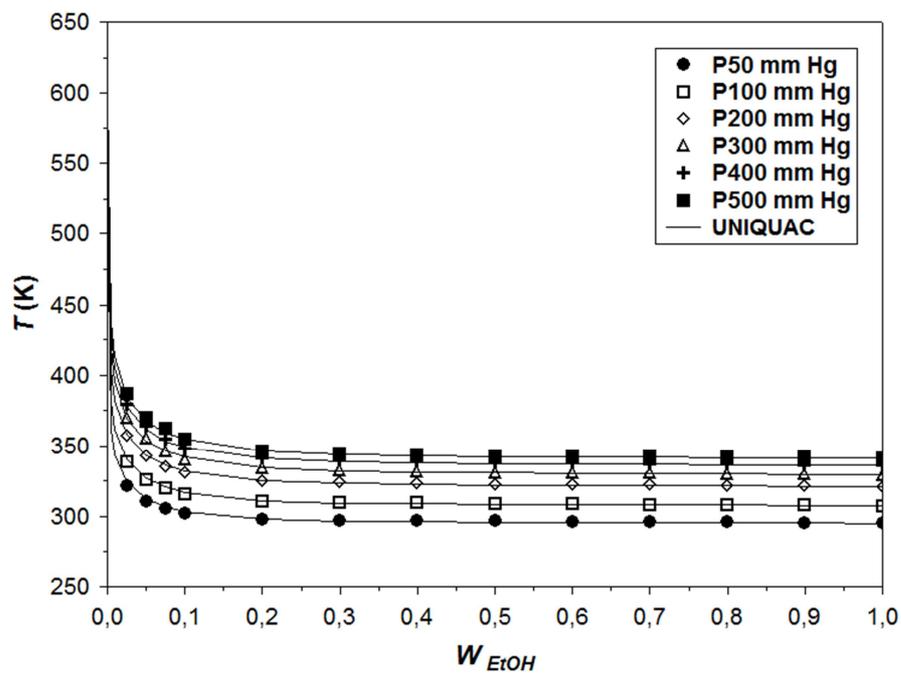


Figura 28 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel etílico de soja + etanol a diferentes pressões constantes.

Tabela 21 - Comparação de temperaturas de ponto de bolha experimentais e calculadas a 750 mm Hg.

Pseudo-componente	^a T (K) Calc.	^b T (K) Exp.	Erro absoluto (K)	DMA (%)
Biodiesel metílico de soja	626,38	620,8	5,58	0,9
Biodiesel etílico de soja	616,37	628,39	12,02	1,95

^a Calculadas pelo modelo UNIQUAC.

^b Obtidos por Goodrum (2002).

Observa-se na Tabela 21 que os maiores desvios entre as temperaturas de ponto de bolha experimental e calculada ocorrem para o biodiesel etílico de soja. Isto ocorre devido a menor amplitude de aplicação das constantes de Antoine (APENDICE B – tabela B2) utilizadas para o cálculo das pressões de vapor do biodiesel etílico de soja, as quais foram obtidas pela correlação de dados experimentais de pressão de vapor de ésteres etílicos, compreendidos em uma faixa de pressão de 1,33 a 9,33 mm Hg enquanto que as constantes (APÊNDICE B – Tabela B1) utilizadas para o cálculo das pressões de vapor do biodiesel metílico de soja foram obtidas pela correlação de dados experimentais ou preditos de pressão de vapor de ésteres metílicos, compreendidos em uma faixa de pressão de 2 a 100 mm Hg.

A eficácia na extrapolação das constantes de Antoine utilizadas para o cálculo das temperaturas de ponto de bolha do biodiesel metílico de soja a pressões atmosféricas já havia sido comprovada por Yuan *et al.*, (2005) por métodos semelhantes.

5.5.1.2 Sistemas ternários

Na Tabela 22 são apresentados os dados de ELV para sistemas ternários, biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol, calculados pelo modelo UNIQUAC, juntamente com os desvios médios absolutos (*DMA*) de cada isóbara em relação aos dados experimentais.

Os sistemas ternários, biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água, calculados pelo modelo UNIQUAC, são apresentados na Tabela 23 juntamente com seus valores de *DMA*.

Tabela 22 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,85										
Glicerol	0,075	283,13	294,87	302,41	308,10	312,72	316,64	320,07	323,12	325,87	328,39
Bio. Soja	0,075										
Metanol	0,9										
Glicerol	0,05	282,84	294,55	302,06	307,73	312,33	316,24	319,65	322,69	325,43	327,95
Bio. Soja	0,05										
Metanol	0,95										
Glicerol	0,025	282,61	294,28	301,77	307,42	312,01	315,91	319,31	322,34	325,07	327,58
Bio. Soja	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,012	0,020	0,005	0,033	0,038	0,030	0,028	0,014	0,009	0,018
Etanol	0,9										
Glicerol	0,05	295,75	307,85	315,45	321,45	325,95	329,85	333,25	336,35	339,25	341,65
Bio. Soja	0,05										
Etanol	0,95										
Glicerol	0,025	295,55	307,65	315,25	321,25	325,75	329,65	332,95	336,05	338,85	341,35
Bio. Soja	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,057	0,008	0,038	0,005	0,026	0,026	0,028	0,010	0,017	0,020

Tabela 23 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,9										
Água	0,05	283,48	295,23	302,77	308,46	313,08	317,00	320,41	323,46	326,21	328,72
Bio. Soja	0,05										
Metanol	0,95										
Água	0,025	282,92	294,62	302,13	307,79	312,39	316,29	319,69	322,72	325,46	327,96
Bio. Soja	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,017	0,038	0,074	0,117	0,106	0,096	0,085	0,079	0,056	0,077
Etanol	0,85										
Água	0,075	295,12	307,57	315,37	321,17	325,82	329,72	333,10	336,09	338,77	341,20
Bio. Soja	0,075										
Etanol	0,9										
Água	0,05	295,00	307,44	315,23	321,02	325,66	329,56	332,93	335,91	338,58	341,01
Bio. Soja	0,05										
Etanol	0,95										
Água	0,025	294,98	307,41	315,20	320,97	325,61	329,50	332,87	335,84	338,51	340,93
Bio. Soja	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,051	0,038	0,019	0,034	0,030	0,029	0,019	0,030	0,033	0,039

De forma semelhante ao que fora realizado na seção 5.2.2 do presente trabalho os sistemas descritos acima foram apresentados de forma a comparar as correlações entre os dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas metílicos e etílicos. Neste sentido, os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol são apresentados na Figura 29, já os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água, são ilustrados na Figura 30.

De maneira geral pode-se dizer que o modelo UNIQUAC apresentou um ótimo desempenho para todos os sistemas ternários metílicos e etílicos descritos nesta seção, o que pode ser confirmado pelos baixos valores de DMA (Tabelas 22 e 23). Tais resultados indicam uma boa capacidade de correlação dos parâmetros binários (obtidos no presente trabalho) quando utilizados para a modelagem de sistemas ternários.

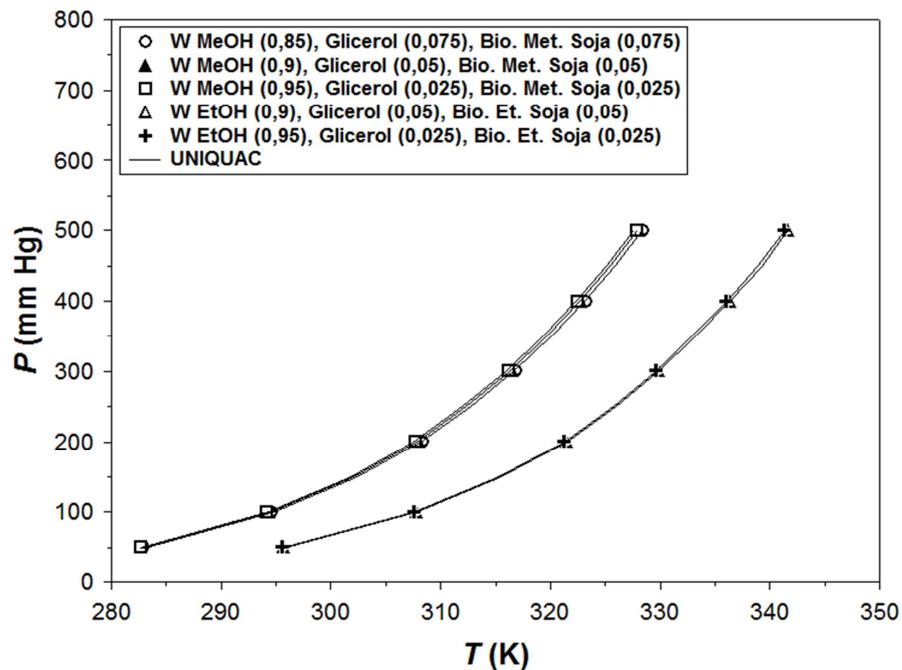


Figura 29 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + glicerol e biodiesel etílico de soja + etanol + glicerol.

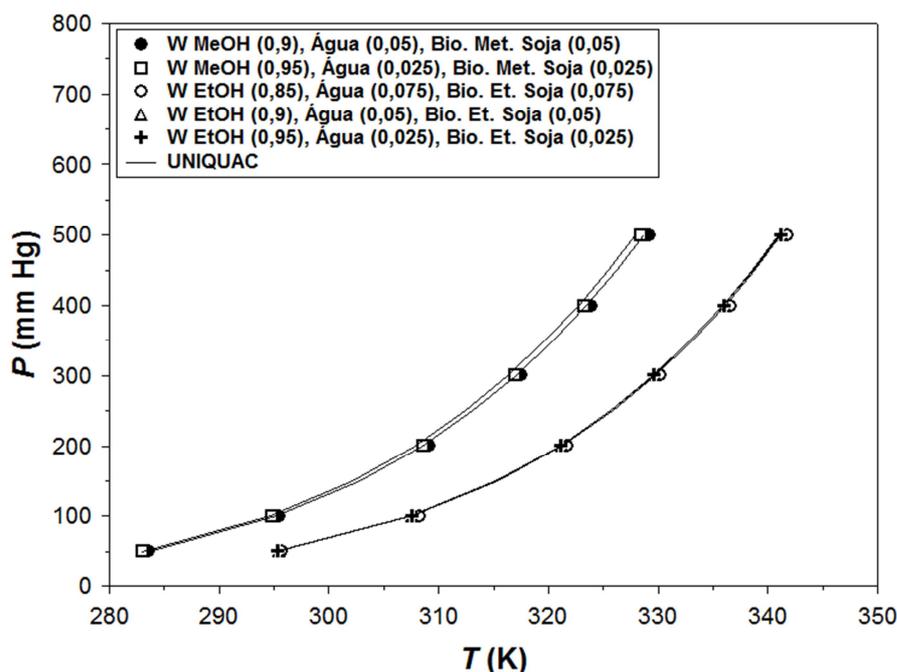


Figura 30 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água.

5.5.2 Modelagem termodinâmica do ELV do Sistema Reacional do Biodiesel metílico de Pinhão Manso

5.5.2.1 Sistemas binários

Os dados de ELV dos sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol correlacionados pelo modelo UNIQUAC são apresentados respectivamente nas Tabelas 24 e 25 juntamente com seus valores de *DMA*.

As Figuras 33 e 34 apresentam os diagramas de temperatura de ponto de bolha (T) versus a fração mássica (W) para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol em uma faixa de pressão compreendida entre 50 e 500 mm Hg, juntamente aos dados calculados pelo modelo UNIQUAC, demonstrando uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados, o que pode ser observado ainda pelos valores de *DMA* (Tabelas 24 e 25).

Entretanto, de forma semelhante ao ocorrido com os sistemas binários contendo biodiesel de soja na seção 5.5.1 deste trabalho, as temperaturas de ponto de bolha calculadas

pelo modelo UNIQUAC para o biodiesel etílico de pinhão manso puro foram menores que as calculadas para o biodiesel metílico de pinhão manso puro, porem agora, o modelo calculou temperaturas menores para o biodiesel etílico a partir de 150 mm Hg.

Ao analisar-se as constantes de Antoine (APENDICE B – Tabela B2), observa-se que os maiores desvios relativos são obtidos para os ésteres etílicos palmítico e oleico, ésteres estes, encontrados em maior proporção no óleo de pinhão manso do que no óleo de soja. Estes fatos podem explicar em parte a maior intensidade de erro dos dados calculados para o componente puro biodiesel etílico de pinhão manso em relação ao componente puro biodiesel etílico de soja.

Tabela 24 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel metílico de pinhão manso + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Temperatura (K)										
0,0*	514,51	537,15	551,66	562,59	571,46	578,97	585,52	591,35	596,60	601,41
0,025	299,23	314,56	324,43	331,88	337,94	343,08	347,58	351,58	355,21	358,52
0,05	289,85	303,82	312,76	319,49	324,95	329,57	333,60	337,19	340,43	343,39
0,075	286,05	299,41	307,94	314,34	319,53	323,93	327,75	331,15	334,22	337,02
0,1	284,13	297,15	305,44	311,66	316,70	320,96	324,67	327,96	330,93	333,64
0,2	281,91	294,39	302,31	308,24	313,03	317,08	320,60	323,72	326,53	329,10
0,3	281,77	294,10	301,91	307,76	312,48	316,47	319,93	323,00	325,76	328,29
0,4	281,90	294,18	301,95	307,77	312,46	316,42	319,86	322,91	325,66	328,16
0,5	282,01	294,26	302,02	307,82	312,50	316,45	319,88	322,92	325,66	328,15
0,6	282,05	294,28	302,03	307,82	312,49	316,43	319,86	322,89	325,62	328,11
0,7	282,01	294,23	301,97	307,75	312,42	316,36	319,77	322,80	325,53	328,02
0,8	281,92	294,13	301,85	307,63	312,29	316,22	319,63	322,66	325,38	327,86
0,9	281,78	293,97	301,69	307,46	312,11	316,03	319,44	322,46	325,18	327,66
1,0	281,61	293,78	301,49	307,25	311,89	315,81	319,21	322,23	324,94	327,41
DMA (%)	0,025	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	0,011	0,014	0,016	0,012

* Dados não utilizados para o cálculo de DMA.

Tabela 25 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário biodiesel etílico de pinhão manso + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0*	521,02	540,28	552,62	561,92	569,45	575,83	581,39	586,32	590,78	594,84
0,025	321,14	337,04	347,12	354,65	360,73	365,86	370,31	374,26	377,81	381,05
0,05	309,87	324,49	333,72	340,60	346,15	350,81	354,86	358,45	361,68	364,61
0,075	304,77	318,77	327,60	334,17	339,46	343,91	347,77	351,19	354,26	357,05
0,1	301,89	315,52	324,10	330,49	335,62	339,94	343,69	347,00	349,97	352,68
0,2	297,51	310,49	318,64	324,69	329,55	333,64	337,17	340,30	343,10	345,66
0,3	296,44	309,18	317,17	323,11	327,87	331,87	335,33	338,38	341,13	343,62
0,4	296,12	308,75	316,67	322,54	327,25	331,21	334,64	337,66	340,38	342,85
0,5	295,98	308,55	316,42	322,27	326,95	330,89	334,29	337,30	340,00	342,45
0,6	295,86	308,39	316,24	322,06	326,73	330,65	334,05	337,04	339,73	342,17
0,7	295,72	308,22	316,05	321,86	326,51	330,42	333,80	336,79	339,47	341,91
0,8	295,54	308,01	315,83	321,62	326,27	330,17	333,54	336,52	339,19	341,62
0,9	295,32	307,78	315,57	321,36	325,99	329,88	333,25	336,22	338,89	341,31
1,0	295,08	307,51	315,29	321,06	325,69	329,57	332,93	335,90	338,56	340,98
DMA (%)	0,018	0,013	0,012	0,010	0,007	0,009	0,010	0,011	0,012	0,014

* Dados não utilizados para o cálculo de DMA.

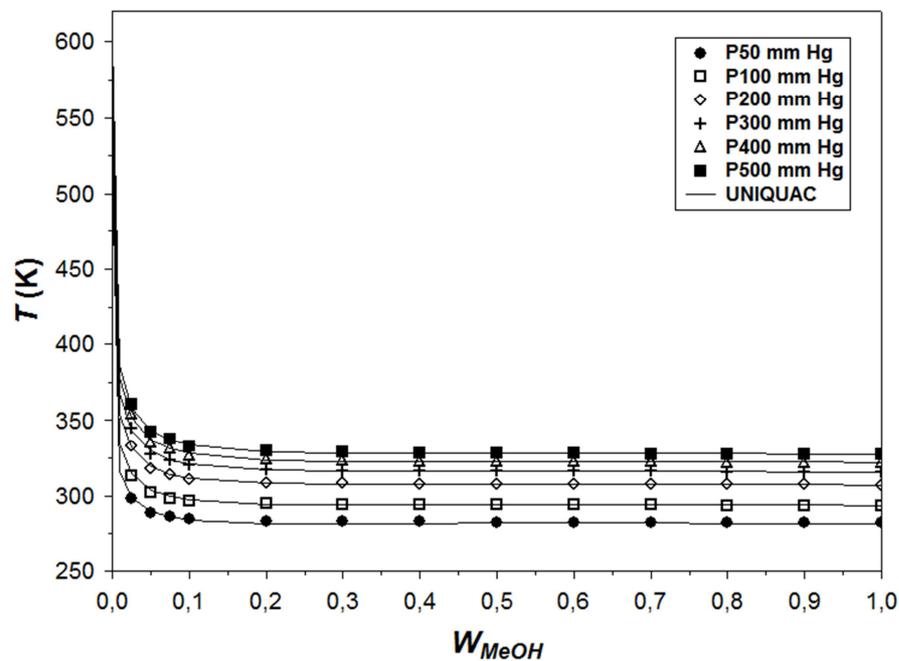


Figura 31 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + metanol a diferentes pressões constantes.

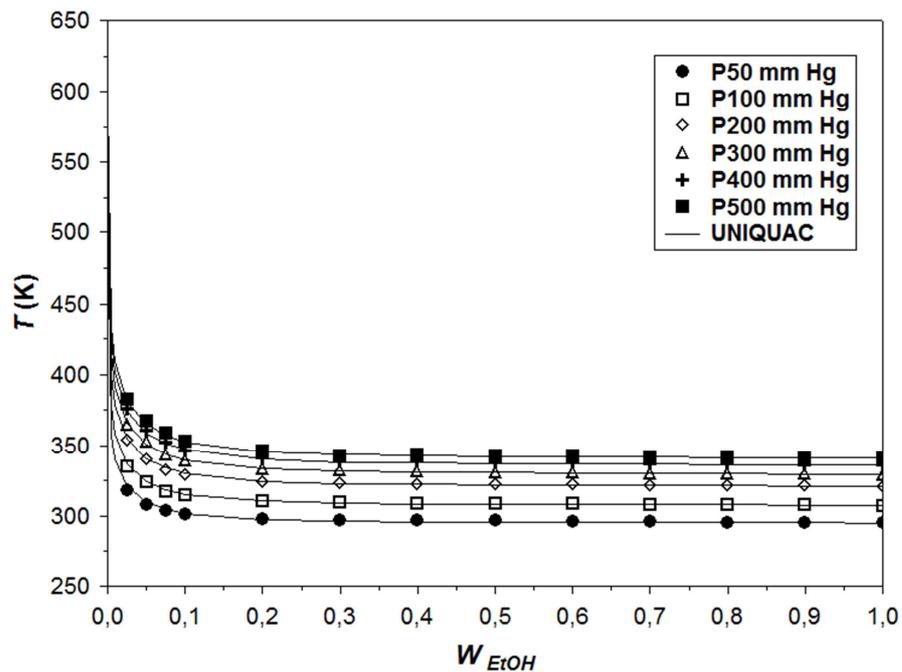


Figura 32 - Diagrama de T versus W para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + etanol a diferentes pressões constantes.

5.5.2.2 Sistemas ternários

Na Tabela 26 são apresentados os dados de ELV dos sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol calculados pelo modelo UNIQUAC, juntamente com seus valores de DMA .

Os sistemas ternários, biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água calculados pelo modelo UNIQUAC, são apresentados na Tabela 27 juntamente com seus valores de DMA .

As correlações entre os dados experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol são apresentados na Figura 35, já os sistemas biodiesel metílico de soja + metanol + água e biodiesel etílico de soja + etanol + água, são ilustrados na Figura 36. Ambas as figuras apresentam uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados, bem como, baixos valores de DMA (Tabelas 26 e 27).

Tabela 26 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (°C)									
Metanol	0,8										
Glicerol	0,1	283,12	294,86	302,40	308,09	312,71	316,63	320,05	323,10	325,86	328,38
Bio. P. Manso	0,1										
Metanol	0,9										
Glicerol	0,05	282,84	294,54	302,05	307,72	312,33	316,23	319,65	322,68	325,43	327,94
Bio. P. Manso	0,05										
Metanol	0,95										
Glicerol	0,025	282,60	294,28	301,77	307,42	312,01	315,91	319,31	322,34	325,07	327,57
Bio. P. Manso	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,014	0,012	0,021	0,044	0,046	0,034	0,029	0,022	0,027	0,036
Etanol	0,85										
Glicerol	0,075	296,14	308,68	316,53	322,36	327,03	330,95	334,35	337,34	340,03	342,47
Bio. P. Manso	0,075										
Etanol	0,9										
Glicerol	0,05	295,73	308,22	316,05	321,85	326,50	330,41	333,79	336,77	339,45	341,88
Bio. P. Manso	0,05										
Etanol	0,95										
Glicerol	0,025	295,38	307,84	315,64	321,42	326,06	329,95	333,32	336,30	338,96	341,39
Bio. P. Manso	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,026	0,028	0,025	0,015	0,022	0,018	0,009	0,015	0,039	0,026

Tabela 27 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + água e biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)									
		50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
		Temperatura (K)									
Metanol	0,9										
Água	0,05	283,48	295,23	302,77	308,46	313,07	316,99	320,41	323,45	326,20	328,71
Bio. P. Manso	0,05										
Metanol	0,95										
Água	0,025	282,92	294,62	302,13	307,79	312,39	316,29	319,69	322,72	325,46	327,96
Bio. P. Manso	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,014	0,021	0,058	0,102	0,091	0,088	0,070	0,079	0,057	0,078
Etanol	0,85										
Água	0,075	295,33	307,79	315,60	321,41	326,07	329,98	333,37	336,36	339,05	341,50
Bio. P. Manso	0,075										
Etanol	0,9										
Água	0,05	295,00	307,43	315,23	321,01	325,66	329,55	332,93	335,91	338,58	341,01
Bio. P. Manso	0,05										
Etanol	0,95										
Água	0,025	294,97	307,40	315,19	320,97	325,61	329,50	332,86	335,84	338,50	340,93
Bio. P. Manso	0,025										
<i>DMA (%)</i>		0,062	0,048	0,033	0,037	0,052	0,054	0,053	0,058	0,056	0,052

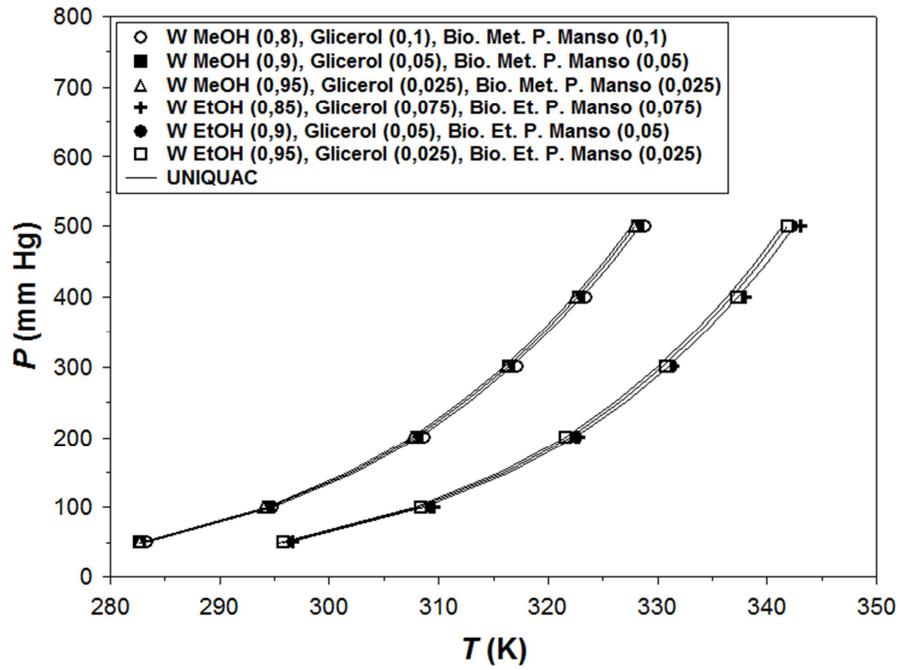


Figura 33 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + metanol + glicerol.

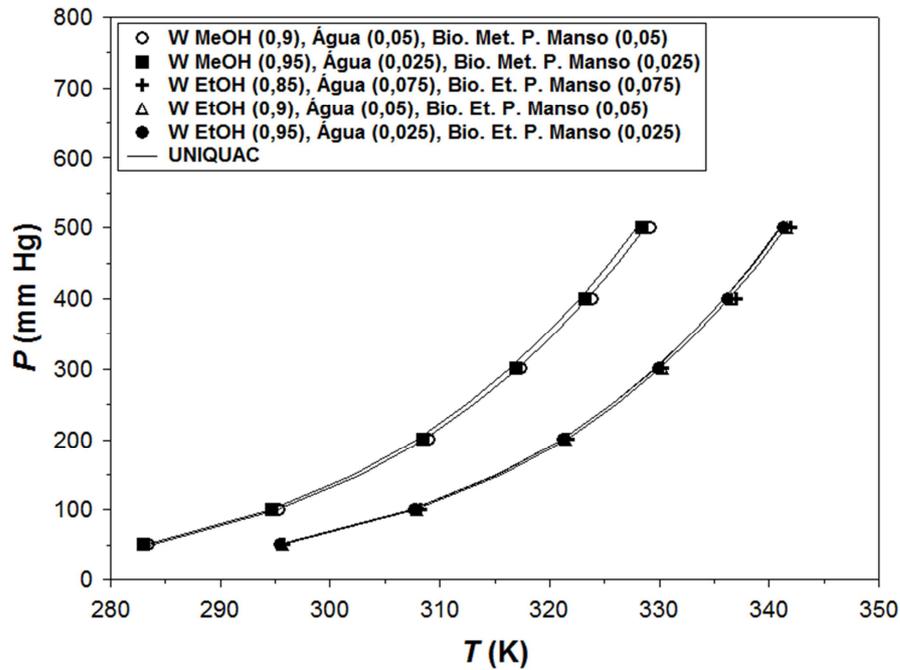


Figura 34 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + etanol + glicerol.

5.5.3 Modelagem termodinâmica do ELV de Sistemas relacionados à produção do Biodiesel

5.5.3.1 Sistemas binários

Os dados de ELV calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas glicerol + metanol e glicerol + etanol são apresentados respectivamente pelas Tabelas 28 e 29 juntamente com seu valores de *DMA*.

As Figuras 39 e 40 apresentam respectivamente os sistemas glicerol + metanol e glicerol + etanol, juntamente aos dados calculados pelo modelo UNIQUAC. Ambas as figuras demonstram uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados, além de baixos valores de *DMA* (Tabelas 28 e 29).

Tabela 28 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário glicerol + metanol.

W Metanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Temperatura (K)										
0,0	476,50	494,81	506,39	515,04	522,01	527,88*	533,01*	537,55*	541,64*	545,36*
0,05	322,08	338,64	349,29	357,32	363,85	369,39	374,23	378,54	382,43	385,99
0,075	313,78	329,35	339,33	346,85	352,95	358,12	362,63	366,65	370,27	373,58
0,1	308,33	323,28	332,83	340,02	345,86	350,79	355,10	358,93	362,38	365,54
0,2	296,78	310,46	319,17	325,71	331,00	335,48	339,37	342,83	345,95	348,80
0,3	291,18	304,30	312,64	318,88	323,93	328,20	331,91	335,21	338,18	340,88
0,4	287,86	300,65	308,78	314,86	319,77	323,92	327,53	330,73	333,62	336,25
0,5	285,71	298,31	306,30	312,28	317,11	321,19	324,73	327,87	330,70	333,28
0,6	284,29	296,75	304,66	310,57	315,34	319,36	322,86	325,96	328,76	331,31
0,7	283,33	295,70	303,53	309,40	314,13	318,12	321,58	324,66	327,43	329,95
0,8	282,65	294,95	302,74	308,56	313,26	317,22	320,67	323,72	326,47	328,97
0,9	282,13	294,37	302,11	307,90	312,57	316,51	319,93	322,96	325,70	328,18
1,0	281,61	293,78	301,49	307,25	311,89	315,81	319,21	322,23	324,94	327,41
DMA (%)	0,027	0,020	0,019	0,020	0,020	0,023	0,024	0,023	0,021	0,021

* Dados não utilizados para o cálculo de *DMA*.

Tabela 29 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para o sistema binário glicerol + etanol.

W Etanol	Pressão (mm Hg)									
	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
	Temperatura (K)									
0,0	476,50	494,81	506,39	515,04	522,01	527,90*	533,01*	537,55*	541,63*	545,36*
0,05	333,12	350,07	360,99	369,25	375,97	381,69	386,69	391,15	395,19	398,89
0,075	324,70	340,61	350,81	358,51	364,77	370,08	374,72	378,85	382,59	386,01
0,1	319,21	334,46	344,22	351,56	357,53	362,58	367,00	370,92	374,47	377,72
0,2	307,80	321,71	330,57	337,21	342,59	347,14	351,10	354,62	357,80	360,70
0,3	302,53	315,84	324,29	330,62	335,74	340,06	343,82	347,16	350,17	352,91
0,4	299,61	312,58	320,80	326,95	331,92	336,11	339,75	342,99	345,90	348,56
0,5	297,92	310,67	318,75	324,78	329,65	333,76	337,33	340,50	343,35	345,95
0,6	296,95	309,56	317,53	323,49	328,30	332,35	335,88	339,00	341,81	344,37
0,7	296,42	308,92	316,83	322,73	327,49	331,51	334,99	338,08	340,86	343,40
0,8	296,10	308,52	316,37	322,23	326,96	330,94	334,40	337,46	340,22	342,73
0,9	295,79	308,13	315,93	321,75	326,44	330,40	333,83	336,87	339,61	342,10
1,0	295,20	307,47	315,21	320,99	325,65	329,57	332,98	336,00	338,72	341,19
DMA (%)	0,022	0,022	0,021	0,024	0,025	0,026	0,026	0,027	0,026	0,025

* Dados não utilizados para o cálculo de DMA.

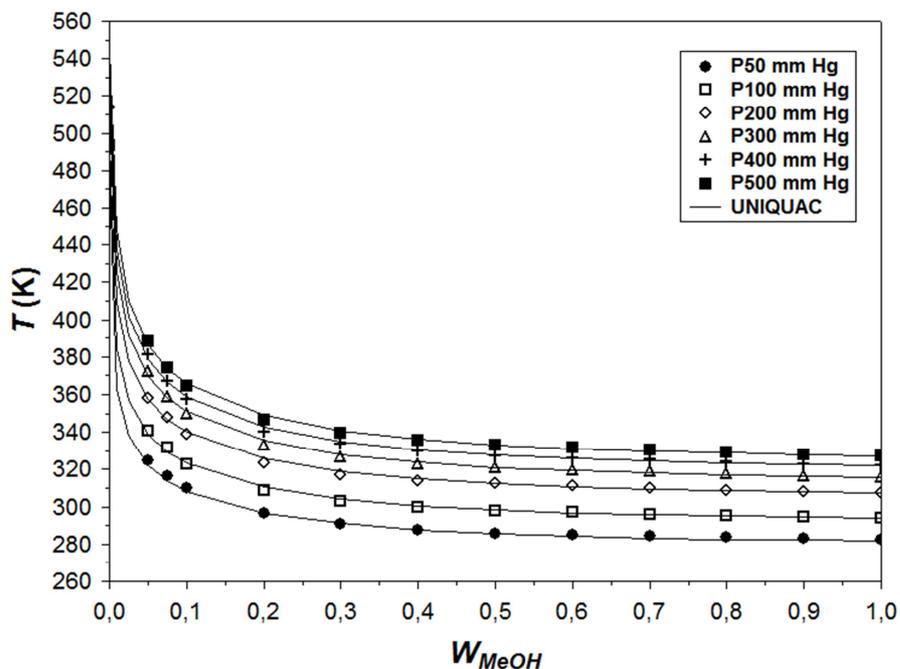


Figura 35 - Diagrama de T versus W para o sistema glicerol + metanol a diferentes pressões constantes.

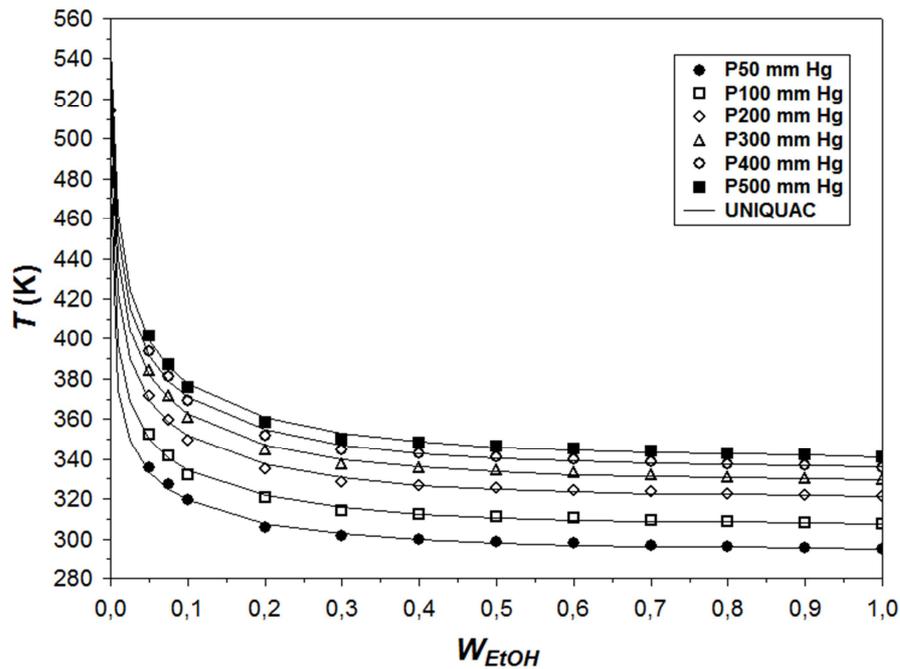


Figura 36 - Diagrama de T versus W para o sistema glicerol + etanol a diferentes pressões constantes.

5.5.3.2 Sistemas ternários

A Tabela 30 apresenta os dados de ELV dos sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água calculados pelo modelo UNIQUAC, juntamente com seus valores de DMA

As Figuras 41 e 42 apresentam respectivamente os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água, correlacionados pelo modelo UNIQUAC. Observa-se nestas figuras que os desvios entre os dados experimentais e calculados tiveram maior amplitude em relação aos demais sistemas modelados neste trabalho. Tais variações ocorrem devido a estes sistemas abrangerem substâncias de massas molares muito distintas entre si, além da presença da água, substância essa, muito polar e que pode formar pontes de hidrogênio com os diferentes álcoois utilizados. O que confere maior desafio para a modelagem dos dados. No entanto o modelo UNIQUAC conseguiu descrever as tendências das isóbaras de forma satisfatória.

Tabela 30 - Dados de temperatura de ponto de bolha calculados pelo modelo UNIQUAC para os sistemas ternários glicerol + metanol + água e glicerol + etanol + água.

Fração Mássica dos Componentes (W)		Pressão (mm Hg)					
		50	100	200	300	400	500
		Temperatura (K)					
Metanol	0,2						
Água	0,6	298,97	312,1	326,61	335,84	342,75	348,34
Glicerol	0,2						
Metanol	0,6						
Água	0,2	286,40	298,91	312,76	321,56	328,16	333,49
Glicerol	0,2						
Metanol	0,2						
Água	0,2	297,53	310,9	325,73	335,18	342,27	348,01
Glicerol	0,6						
<i>DMA (%)</i>		0,044	0,027	0,008	0,004	0,007	0,006
Etanol	0,2						
Água	0,6	301,2	314,19	328,54	337,67	344,52	350,05
Glicerol	0,2						
Etanol	0,6						
Água	0,2	295,54	307,97	321,7	330,42	336,95	342,23
Glicerol	0,2						
Etanol	0,2						
Água	0,2	303,93	317,22	331,96	341,35	348,39	354,1
Glicerol	0,6						
<i>DMA (%)</i>		0,076	0,027	0,001	0,007	0,018	0,022

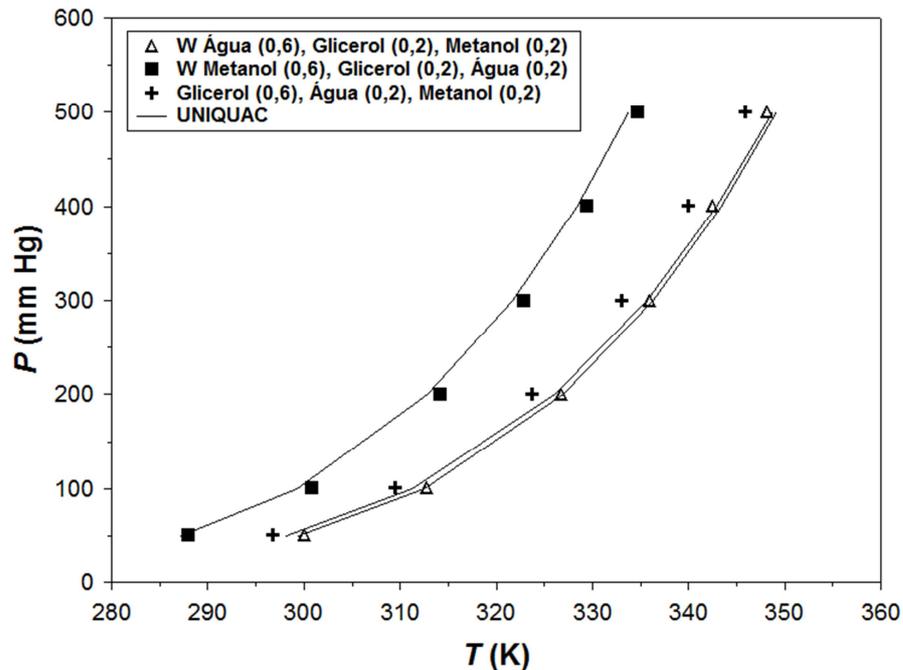


Figura 37 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema glicerol + metanol + água.

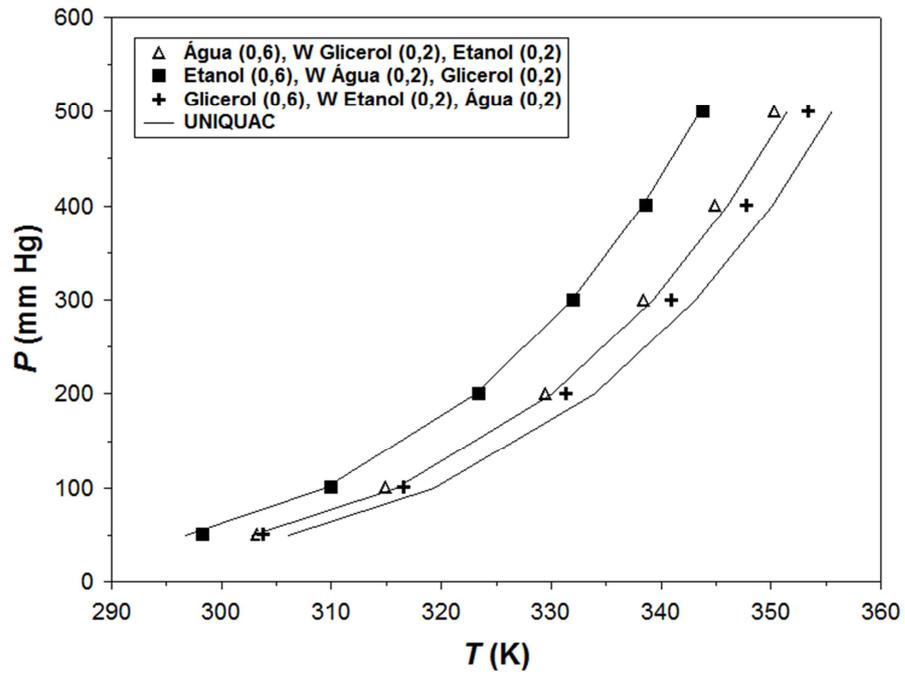


Figura 38 - Diagrama de pressão de vapor versus temperatura de ponto de bolha a diferentes composições para o sistema glicerol + etanol + água.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A metodologia experimental empregada neste trabalho mostrou-se adequada para determinação dos dados experimentais de ELV de substâncias puras ou de misturas. Ambos os sistemas estudados apresentam desvios muito positivos em relação à lei de Raoult, refletindo forças moleculares mais intensas entre moléculas iguais do que entre moléculas diferentes. Alguns dos sistemas avaliados são inéditos na literatura.

Os dados experimentais obtidos apresentaram-se confiáveis, o que pode ser corroborado pela coerência entre dados experimentais binários e ternários de um mesmo sistema e valores de desvio médio absoluto entre dados experimentais e calculados relativamente baixos.

Quanto ao modelo utilizado no cálculo do coeficiente de atividade (γ) pode-se afirmar que o modelo com parâmetros ajustáveis, UNIQUAC, mostrou-se capaz de representar de maneira satisfatória os dados experimentais obtidos para os diferentes sistemas avaliados. Os bons resultados deste modelo correlativo devem-se a qualidade dos dados experimentais, bem como pela implementação de um algoritmo de otimização global robusto e de fácil manuseio oferecido no pacote de suplementos "XSEOS" o qual fora incorporado a ferramenta "solver", incluída na planilha do Excel para Windows.

Ressalta-se a qualidade da modelagem termodinâmica obtida pelo modelo UNIQUAC, devido ao mesmo demonstrar-se eficiente para ajustes globais, resultando em um único conjunto de parâmetros para correlação de misturas binárias e ternárias de forma conjunta, algo nada trivial na literatura. Além disso, o modelo mostrou-se eficiente e flexível para a correlação de dados de misturas altamente não ideais compostas por substâncias de massas molares muito distintas entre si, bem como misturas contendo substâncias apolares e muito polares juntas, o que é condizente com a literatura.

Os baixos valores de desvio médio absoluto, obtidos entre dados experimentais e calculados para cada faixa de pressão estudada conferem confiabilidade aos parâmetros estimados mesmo em amplos intervalos de pressão como é o caso do presente trabalho. Tais resultados são consequência da qualidade dos dados experimentais, da robustez do algoritmo de otimização e da consistência da estratégia de cálculo de equilíbrio utilizada.

Considerando os desafios e as dificuldades encontradas neste trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser citadas:

- A obtenção de dados de temperatura de ponto de bolha e/ou pressão de vapor dos pseudo/componentes (biodieseis) puros utilizados e/ou a obtenção de tais dados para os ésteres etílicos contidos no biodiesel analisado em uma faixa mais ampla de aplicação.
- Aplicação da estratégia de cálculo desenvolvida neste trabalho, a outros sistemas de ELV, inclusive sistemas quaternários, assim como em sistemas de ELLV.
- Comparação da estratégia de cálculo de equilíbrio apresentada neste trabalho com outras já consolidadas na literatura.
- Utilização de outros modelos de coeficiente de atividade correlativos e ou preditivos visando à modelagem de sistemas com eletrólitos, bem como para a comparação da eficiência entre os modelos na modelagem dos sistemas analisados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M. M. **Low Pressure Equilibria: Measurement of VLE**, Fluid Phase Equilibria, v. 29, p. 193-207 (1986).

ALTIN, R., ÇETINKAYA S., YUCESU H. S. **The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines**. Energy Conversion and Management, v.42, pp.529-538, 2001.

ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. **Industrial & Engineering Chemical Process Design and Development**, v. 17, p. 552 (1978).

BARELA, R.; BUCHOWSKI, H. **Fluid Fase Equilibria**. v. 39, p. 293 (1988).

BONN, E. P. S.; PEREIRA, JR. N. **Tecnologia Enzimática**. Rio de Janeiro; Fundação Biblioteca Nacional, p. 113 (1999).

CASTIER, M. **XSEOS Thermodynamic Properties using Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State**, (2008).

CATHALA, J.; HARDIC, D.; LECLERC, R. **Bull. Soc. Chim. France**. 17, 1129 (1950).

CHIAVONE-FILHO, O. **Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas Baixas Pressões**. Tese de Mestrado, UFRJ/COPPE (1988).

DAVID, H. T. C.; THOMPSON, A. R. **Isobaric vapor-liquid equilibria for the systems glycerol-water and glycerol-water saturated with sodium chloride.** J. Chem. Eng. Data, 15:4 (1970).

DEMIRBAS, A. **Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics.** Energy Conversion & Management, v. 47, p. 2271-2282 (2006).

DIADEM Public v. 1.2-DIPPR® – Design Institute for Physical Property Data. Information and data Evaluation Manager (2000).

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, prEN 14103. **Determination of Ester and linolenic acid methyl ester contents.** English version (2002).

FELLER, M.; McDONALD, H. J. **Anal. Chem.** v. 22, p. 338 (1950).

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection: aqueous-organic systems.** 2. ed. Part. 1, Frankfurt; DECHEMA (1991).

GOODRUM, J. W. **Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow.** Biomass Bioenergy. v. 22, p. 205-211 (2002).

GUO, Y.; WEI, H.; YANG, F.; LI, D.; FANG, W.; LIN, R. **Study on volatility and flash point of the pseudo-binary mixtures of sunflowerseed-based biodiesel + ethanol.** J. Hazard. Mater. (2009).

GUO, Y.; ZHONG, J.; XING, Y.; LI, D.; LIN, R. **Volatility of Blended Fuel of Biodiesel and Ethanol.** Energy & Fuels. v. 21, p. 1188-1192 (2007).

HÁLA, E.; PICK, J.; FRIED, V.; VILÍM, O. **Vapor-Liquid Equilibrium**. Pergamon Press, (1967).

KAY, W. B. “**Density of Hydrocarbon Gases and Vapor at high temperature and pressure**”, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 1014 (1936).

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. – **Manual de biodiesel**. 1.ed. São Paulo: Blucher (2006).

MA, F.; HANNA, M. **Biodiesel production : a review**. *Biresource Technology*. v. 70, pp. 1-15 (1999).

MACLEAN, H. L.; LAVE, L. B. **Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies**. *Prog Energy Combust Sci. Sci. Direct*. v. 29, p. 1-69 (2003).

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** v. 20, p. 331–339 (1981).

MALANOWSKI, S. **Experimental Methods for Vapor-Liquid Equilibria**. Part a. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilibria*, v.8, p.197-219 (1982a).

MALANOWSKI, S. **Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria**. Part b. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilibria*, v.8, p.197-219 (1982b).

MALANOWSKI, S. **Proceedings of 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry**. Berlin (1980).

MCCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. **Impact of biodiesel source materials and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine.** Environ. Sci. Technol. v. 35, p. 1742-1747 (2001).

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review.** Ren. and Sust. En. Reviews. v. 10, p. 248-268 (2006).

NASCIMENTO, M. G.; NETO, P. R. C.; MAZZUCO, L. M. **“Biotransformação de óleos e gorduras”.** Biotecnologia. Ciência & Desenvolvimento. ano 3, n.19, pp. 28-31 (2001).

NATIONAL BIODIESEL BOARD. In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos;** Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência. Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba; Brasil; 19-22 jul; p. 42 (1998).

NIST CHEMISTRY WEBBOOK, NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry>. August 20 (2010).

OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. Brasil. (2003).

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. **Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State.** Fluid Phase Equilibria (2009).

OTHMER, D. F. Ind. Eng. Chem. **Anal**, Ed. 20, p.743-763 (1928).

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVÊDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall. Inc. (1986).

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVÊDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall. Inc. (1999).

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. **Use of vegetable oils as IC engine fuels—A review**. R. Energy. v. 29, p. 727-742 (2004).

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMIGOS, A. K.; WILHEIM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. v. 31, pp. 27-37 (2003).

ROGALSKI, M.; MALANOWSKI, S. **Fluid Fase Equilibria**. v. 5, p. 97 (1980).

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3° ed., p. 309-310 (1999).

SILVA, J. R. F. **Equilíbrio Líquido-Líquido e Determinação de Propriedades Termofísicas de ésteres de ácidos graxos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim. RS, Brasil (2010).

SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. **Determination of the vapor pressure of ethyl esters by differential scanning calorimetry**. J. Chem. Thermodyn. (Accepted Manuscript) (2011).

SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. **Vapor-liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC**. Thermochemica Acta (2010).

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. Ed.5^a, McGraw-Hill, (1996).

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. **Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures**, J. Chem. Thermodyn. (2010).

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 4, pp. 111-133 (2000).

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. **Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides : Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction**. Fuel. v. 87, p. 2286-2295 (2008).

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. **Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels**. Fuel. v. 84, p. 943-950 (2005).

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment**. Bioresource Technol. v. 89, p. 1 16 (2003).

APÊNDICE A - MODELO DE GAMMA

UNIQUAC (UNIversal QUase-Chemical)

O modelo UNIQUAC usado neste trabalho foi o definido por Anderson e Prausnitz (1978). onde o cálculo dos coeficientes de atividade para misturas multicomponentes é definido da seguinte forma;

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (A1)$$

A parte combinatorial é descrita pela seguinte equação

$$\ln\gamma_i^C = 1 - \phi_i + \ln\phi_i - \frac{z}{2}q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \right) \quad (A2)$$

O parâmetro ϕ_i pode ser calculado pelo emprego de um volume relativo de van der Walls para diferentes grupos.

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (A3)$$

$$\text{Com, } r_i = \sum_{k=1}^g v_k^i R_k \quad (A4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (A5)$$

$$\text{Com, } q_i = \sum_{k=1}^g v_k^i Q_k \quad (A6)$$

Os valores de R_k e Q_k , definidos como volume e área do grupo k , respectivamente, são definidos por Magnunsen *et al.* (1981).

A parte residual é descrita pela seguinte equação;

$$\ln_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{A7})$$

$$\text{onde } \tau_{ij} = \exp \left(-\frac{G_{ij}}{T} \right) \quad (\text{A8})$$

$$\text{com, } a_{ij} = \frac{G_{ij}}{R} \quad (\text{A9})$$

APÊNDICE B - CONSTANTES DE ANTOINE

As pressões de vapor dos biodieseis metílico/etílico de soja e pinhão manso foram obtidas de acordo com a seção 4 deste trabalho, através das constantes de Antoine para FAMEs (ésteres metílicos de ácido graxo) (Tabela B1) e FAEEs (ésteres etílicos de ácido graxo) (Tabela B2) dadas por Yuan *et al.*, (2005) e Silva *et al.*, (2011) respectivamente. Cabe salientar que, as constantes dadas para FAME foram obtidas pela correlação de dados experimentais e/ou preditos para uma faixa de pressão de 2 a 100 mm Hg enquanto que as constantes dadas para FAEE foram obtidas pela correlação de dados experimentais compreendidos em uma faixa de pressão de 1,33 a 9,33 mm Hg.

Tabela B1 – Constantes da equação de Antoine para FAMEs.

FAME	Cx:y	A	B	C
mirístico	C14:0	9,6258	2194,36	-95,50
palmitico	C16:0	9,5714	2229,94	-111,01
stearico	C18:0	9,3746	2174,39	-131,23
oleico	C18:1	9,9155	2583,52	-96,15
linoleico	C18:2	8,2175	1450,62	-188,03
linolenico	C18:3	8,1397	1387,93	-196,16
aracídico	C20:0	10,3112	2987,15	-84,56

onde, Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

Tabela B2 – Constantes da equação de Antoine para FAEEs.

FAME	Cx:y	A	B	C
palmitico	C17:0	5,9527	1602,59	78,5311
stearico	C19:0	5,6797	1276,84	11,5369
oleico	C19:1	5,2087	1183,11	20,907
linoleico	C19:2	8,0466	2969,27	161,3364

onde, Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.