



ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O BIODIESEL METÍLICO¹

Fabian Amorim Lopes¹; Carla Viviane Leite Chaves¹; Sérgio Rodrigues Barbedo²; João Inácio Soletti¹;
Sandra Helena Vieira de Carvalho¹

¹Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió - AL,² Universidade de Aveiro, Portugal -
lopesfabian@hotmail.com

RESUMO – Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido a partir de óleos vegetais, através de transesterificação e de uma posterior purificação. O consumo desse combustível pode ajudar um país a diminuir sua dependência do petróleo, contribuir para a redução da poluição atmosférica, uma vez que o biodiesel não contém enxofre em sua composição e, principalmente devido ao ciclo do carbono. Para a fabricação e purificação do biodiesel é de grande importância o conhecimento termodinâmico do processo. No trabalho apresenta a curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel metílico de mamona – metanol – glicerina, à temperatura de 30 °C. O processo de construção consiste na adição de duas substâncias em proporções conhecidas, seguindo da adição do terceiro componente até ser constatada uma alteração da turbidez da mistura, que após um tempo em repouso apresenta formação de duas fases bem definidas. A curva fica bem determinada a partir do momento que esse procedimento é realizado em várias proporções. O conhecimento dessas curvas é de grande ajuda na etapa de purificação do biodiesel, por determinar as composições que apresentam formação de fases.

Palavras-chave – Biodiesel, mamona, sistema ternário, equilíbrio líquido-líquido.

INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente, principalmente no que diz respeito à emissão de gases na atmosfera, vem aumentando nos últimos anos. Com a queima de combustíveis fósseis nos automóveis ocorre a liberação de CO₂, componente causador do efeito estufa. Esse fato levou a pesquisas acerca de fontes alternativas para os combustíveis automotivos, onde esse efeito fosse amenizado.

Desde 1970 o Brasil utiliza combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável, como é o caso do álcool. Atualmente toda a gasolina comercializada no território nacional contém 25% de álcool. Mas é outro biocombustível que vem chamando atenção nos últimos anos, o biodiesel (FRANÇA *et al.*, 2008).

¹ FINEP, MCT





Além de vantagens como a contribuição para minimizar a emissão de gases na atmosfera e diminuição da dependência de diesel mineral no país, o biodiesel pode ser considerado como combustível social, podendo ajudar no desenvolvimento do pequeno agricultor rural nas áreas mais pobres do nordeste brasileiro.

A cultura da mamona despertou grande interesse por parte do Programa Nacional para Uso e Obtenção de Biodiesel no que diz respeito ao desenvolvimento da região do semi-árido nordestino (PIRES *et al.*, 2004). Porém, devido à alta viscosidade e dificuldades na produção, muitos estudos ainda precisam ser realizados para que esta opção torne-se viável do ponto de vista industrial.

O biodiesel pode ser produzido pela esterificação de ácidos graxos com álcool de cadeia curta, mas a reação de transesterificação é o método mais usado para produção de biodiesel e ocorre na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (ZHANG *et al.*, 2003). Por serem menos corrosivos aos equipamentos, os catalisadores básicos são preferenciais nos processos industriais.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) tem fundamental importância para o planejamento, projeto e análise de várias operações e processos da indústria química e de alimentos (BURGOS-SOLÓRZANO *et al.*, 2004).

O conhecimento do equilíbrio de fases de sistemas contendo a mistura reacional do biodiesel é essencial para o entendimento do seu processo de separação, aumento da taxa de reação e a seletividade do produto desejado (NEGI *et al.*, 2006).

A obtenção dos dados experimentais de ELL pode ser feita: pelo método de titulação; ou, pelo método de análise. No método de titulação ou índice de refração, a transição de fase é indicada pelo desaparecimento ou aparecimento da turvação, quando o sistema muda de duas fases para uma, ou vice-versa, a partir da titulação de outro composto.

METODOLOGIA

Para a produção do biodiesel metílico de mamona foi utilizada uma unidade piloto, composta por um reator de 2 L, agitador e banho termostático. Durante a reação de transesterificação, a temperatura do reator foi mantida através do banho termostático e medida com um multímetro digital. Para a reação foram utilizadas as seguintes condições: 800 g de óleo de mamona; massa de catalisador (hidróxido de sódio P.A.) de 1,5% da massa do óleo; número de mols óleo/álcool metílico de 1:10; temperatura do banho termostático mantida em 70 °C; tempo total de reação de 120 min;





velocidade de agitação de 400 rpm. Inicialmente, foi colocado o óleo no reator e ao atingir a temperatura desejada (70 °C) foi adicionada a mistura de álcool e catalisador, sendo considerado esse momento como o início da reação.

Após o término da reação, procedeu-se com a purificação, com o objetivo de retirar a glicerina formada; reduzir o pH, inicialmente com valores próximos de 10, para valores entre 5 e 7 e retirar as impurezas do óleo. Para a purificação do biodiesel foram realizadas as seguintes etapas: acidificação com adição de ácido sulfúrico diluído 1:1000; separação de fases por centrifugação, com descarte da fase inferior; determinação do pH do biodiesel. Caso o pH se mantivesse acima de 7, era realizada a lavagem, com adição de água destilada (pH = 5), sendo este procedimento repetido até a obtenção do pH neutro.

Após as lavagens, as amostras de biodiesel devem estar livres de água e para este fim, foi usado como agente dessecante o sulfato de magnésio. O rendimento da reação foi determinado por cromatografia gasosa com detector FID, modelo CP-3800 da VARIAN.

Para a determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido foram adicionadas duas substâncias dentre as utilizadas na elaboração dos diagramas de fases (biodiesel de mamona, glicerina, álcool metílico), em quantidades estabelecidas na unidade experimental, sendo pré-requisito para a escolha dessas, a formação de uma mistura homogênea nas proporções utilizadas. Em seguida foi adicionada a terceira substância, até que fosse observado um aumento da turbidez da mistura como indicado no trabalho de Makareviciene *et al.* (2005) sendo esse procedimento repetido até que a curva de equilíbrio estivesse bem caracterizada.

As proporções das duas substâncias adicionadas inicialmente são as seguintes: 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, proporções essas em massa. Tendo a partir desses pontos uma boa definição da curva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o diagrama de fases para a mistura ternária de biodiesel de mamona metílico, glicerina e álcool metílico a temperatura de 30 °C. Nesta figura, os valores apresentados são expressos em termos de fração mássica. Os diagramas de fases são importantes, pois possibilitam identificar as zonas de miscibilidade da mistura, onde a área abaixo da curva representa as composições que apresentam formação de fases.





CONCLUSÃO

Apesar das dificuldades de manipulação do metanol, tanto por sua toxicidade, como por sua volatilidade, a curva de equilíbrio líquido-líquido a 30 °C do sistema ternário foi bem caracterizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURGOS-SOLÓRZANO, G. I. BRENNECKE J. F.; STADTHERR M. A. Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, v. 219, n. 2, p. 245-255, 2004.

FRANÇA, BRUNO BÔSCARO. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool, Rio de Janeiro-RJ, 2008

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMACKER R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.45, p.3693-3696, 2006.

MAKAREVICIENE, V., SENDZIKIENE, E., JANULIS, P. Solubility of multi-component biodiesel fuel systems. *Bioresource Technology* 96, p. 611–616, 2005.

PIRES, M. M., ALVES, J. M., NETO, J. A. A. "Biodiesel de mamona: Uma avaliação econômica". I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2004.

ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M. "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", *Bioresource Technology*, v. 89, n. 1, pp. 1-16, 2003.

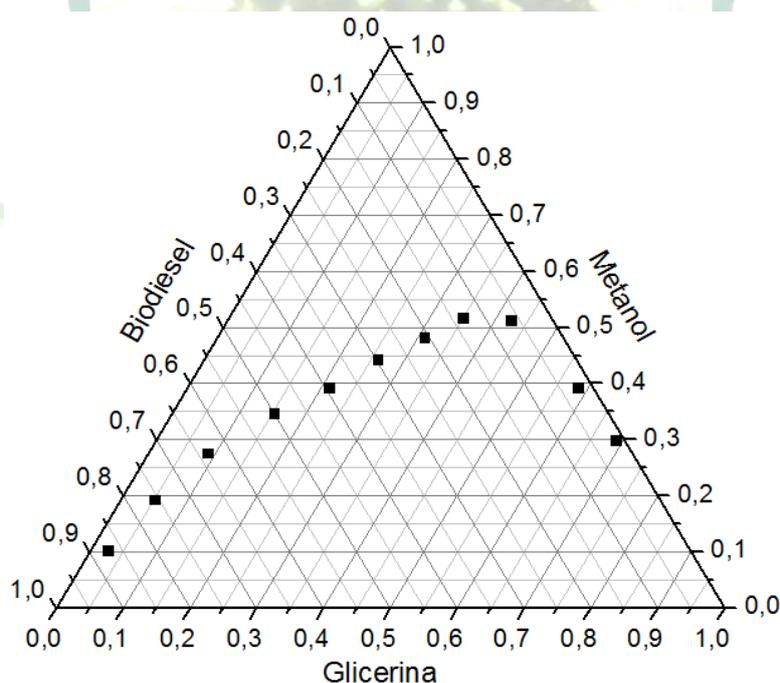


Figura 1 – Diagrama ternário biodiesel de mamona, metanol, glicerina a 30 °C.

