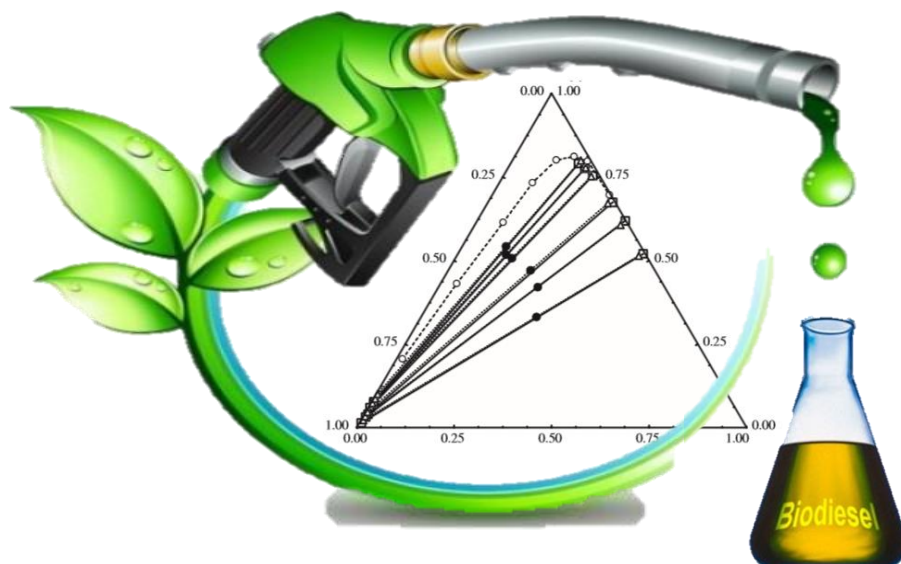




**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água**

**TÂNIA VANESSA MARQUES DOS SANTOS**

(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes

Doutor Jaime Felipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Prof. António Gonçalves da Silva

Vogais:

Profª Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Profª Doutora Helena Maria Nóbrega Avelino

Prof. Doutor Jaime Felipe Borges Puna

**Janeiro de 2015**





**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA  
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

# **Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água**

**TÂNIA VANESSA MARQUES DOS SANTOS**

(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Doutor Jaime Felipe Borges Puna

Júri:

Presidente: Prof. António Gonçalves da Silva

Vogais:

Prof<sup>a</sup> Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias  
Prof<sup>a</sup> Doutora Helena Maria Nóbrega Avelino  
Prof. Doutor Jaime Felipe Borges Puna

**Janeiro de 2015**



## **Agradecimentos**

Gostaria de expressar o meu agradecimento aos meus orientadores Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes e Professor Doutor Jaime Felipe Borges Puna, pelo apoio e orientação prestados durante a realização desta tese.

Quero ainda agradecer:

À Eng<sup>a</sup>. Marina Reis pela disponibilidade prestada, em nome da Sovena, pela cedência do biodiesel, que permitiu a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Ângela Nunes, pela disponibilidade do laboratório enquanto foi necessário e pela amabilidade em ceder o viscosímetro e o picnómetro, imprescindíveis para a concretização deste trabalho.

À Professora Doutora Celeste Serra e à Mestre Ana Margarida Granada por terem disponibilizado a placa de aquecimento, o qual foi determinante para a realização de vários ensaios laboratoriais.

Ao Professor Doutor Valério Palmeira e Professor Doutor João Silva por todo o apoio despendido na modulação termodinâmica em *Aspen*.

Aos funcionários do Laboratório de Tecnologia Química e Ambiente da Área Departamental de Engenharia Química do ISEL, pelo auxílio ocasionalmente prestado.

À minha família e amigos por todo o apoio e disposição ao longo da realização da tese. O apoio deles foi fundamental.



## Resumo

Este trabalho teve como objectivo a utilização de extracção líquido-líquido em detrimento da decantação e destilação, utilizadas no processo de produção de biodiesel. A extracção poderá conduzir a redução dos custos operatórios e uma melhoria na qualidade final do biodiesel. Para tal, procedeu-se à construção de curvas binodais, estudando o efeito da temperatura, para 25, 30 e 40 °C, para o sistema ternário de biodiesel/metanol/água, e 25 °C, para o sistema biodiesel/etanol/água, na solubilidade dos sistemas. Adicionalmente, teve por objectivo a construção e previsão das respectivas *tie-lines*, avaliando o efeito da temperatura e a composição da alimentação, 80/20 e 70/30 % (v/v), de biodiesel/álcool, para diferentes percentagens de água (20, 40 e 60 % (v/v)), assim como, a determinação da percentagem de álcool extraído e coeficiente de selectividade. A previsão das *tie-lines* foi efectuada utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema com metanol, apresentando desvios médios globais (AAD) de, aproximadamente, 42 e 20 %, respectivamente e, para o sistema com etanol, o modelo NRTL, com um desvio médio global de 24 %.

Adicionalmente foram realizados estudos preliminares numa unidade piloto de extracção líquido-líquido, para o sistema biodiesel/etanol/água, em regime contínuo, sem refluxo, à temperatura ambiente. Foi avaliado a razão de alimentação/solvente, no qual foi mantido constante o caudal de alimentação a 100 mL/min, variando-se o caudal de solvente em 60, 100 e 120 mL/min.

As curvas binodais obtidas mostraram a existência de um sistema imiscível para o sistema com metanol, revelando uma solubilidade ligeiramente superior para o sistema com etanol. Por sua vez, as *tie-lines* obtidas experimentalmente, a nível laboratorial e na instalação piloto, não vão de encontro ao esperado, pela literatura e por simulação em *Aspen*, pois o declive pouco acentuado é indicativo que a separação não é satisfatória, ou seja, não há uma clara separação entre o soluto (álcool) e o diluente (biodiesel).

Relativamente aos parâmetros de projecto, verificou-se que existe uma relação directamente proporcional entre o coeficiente de selectividade e a percentagem de álcool extraído, no qual, é tanto maior quanto maior for temperatura e a percentagem de água e menor for a composição de álcool na alimentação.

**Palavras-chave:** Curvas binodais; *Tie-lines*; Extracção líquido-líquido; Biodiesel/álcool/água; Lavagem de biodiesel; NRTL; UNIQUAC.



## Abstract

This work had the main objective of the liquid-liquid extraction utilization in detriment of decanting and distillation, used in biodiesel's production process. The extraction could lead the reduction of the operative costs and improve final biodiesel's quality. Therefore, it was proceed the construction of binodal curves studying the temperature effect (25, 30 e 40 °C) for the ternary system biodiesel/methanol/water, and 25 °C for biodiesel/ethanol/water system, in the system solubility. Additionally, it had the objective, of tie-lines' construction and prediction by evaluating the temperature effect and feed composition (80/20 and 70/30,% (v / v)), for different water percentages (20, 40 and 60 % (v / v)), as well as, the determination of extracted alcohol's percentage and selectivity coefficient. The prediction of the tie-lines was carried out using NRTL and UNIQUAC models, for the system with methanol, with overall average deviation (AAD) of, approximately, 42 and 20 %, respectively, and for the ethanol's system, the NRTL model, with an overall average deviation of 24 %.

It was also studied the alcohol's continuous extraction process, without reflux, for biodiesel/ethanol/water system, in a liquid-liquid extraction pilot unit, at room temperature, using water as solvent. It was evaluated the ratio of feed/solvent, which was kept constant at 100 mL/min, with variation of solvent's flow rate (60, 100 and 120 mL/min).

The obtained curves demonstrated the existence of an immiscible system for methanol's system, revealing a slightly higher solubility for the ethanol's system. In turn, the tie-lines obtained experimentally, laboratory and pilot plant level, didn't meet the expected, by simulation in the literature and *Aspen*, since the little steep slope is indicative that the separation is not satisfactory, this is, there isn't a clear separation between the solute (alcohol) and the diluent (biodiesel).

Relatively to the design parameters, it was found that there is a directly proportional relationship between the selectivity coefficient and the extracted alcohol's percentage, which is greater as higher the temperature and water's percentage and as lower alcohol's composition in feed.

**Key-words:** Binodal curves; Tie-lines; Liquid-liquid extraction; Biodiesel/alcohol/water; Biodiesel purification; NRTL; UNIQUAC.



# Índice de matérias

CAPÍTULO I – APRESENTAÇÃO AO TRABALHO .....	1
1. Principais objectivos do trabalho experimental .....	2
2. Plano de trabalhos.....	2
2.1. Construção de curvas de calibração .....	2
2.2. Diagramas ternários dos sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/ etanol/água.....	3
2.3. Construção das <i>tie-lines</i> relativas aos sistemas ternários .....	3
2.4. Simulação termodinâmica das curvas binodais em NRTL e UNIQUAC .....	4
2.5. <i>Scale-up</i> a uma unidade piloto de extracção líquido-líquido para extracção de etanol do biodiesel utilizando água como solvente .....	4
2.6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuras .....	4
3. Metodologia de investigação .....	5
4. Estrutura de tese .....	5
5. Trabalhos publicados .....	7
CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	9
1. Enquadramento Energético e Ambiental .....	9
O fim da era do petróleo.....	10
2. Biocombustíveis .....	16
Legislação comunitária e nacional .....	18
3. Biodiesel .....	20
3.1. Propriedades do biodiesel como combustível alternativo .....	25
3.2. Normas de qualidade do biodiesel .....	27
3.3. Produção de biodiesel a nível europeu e nacional .....	29
3.4. Gerações de produção de biodiesel.....	31
4. Tecnologias de produção de biodiesel.....	33
5. Matérias-primas.....	38
6. Reacções químicas e parâmetros.....	45

Variáveis processuais .....	50
7. Purificação do biodiesel .....	51
7.1. Extracção Líquido-Líquido.....	52
Diagramas ternários e curva binodal.....	54
Simulação termodinâmica .....	56
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	65
1. Reagentes .....	65
2. Materiais e equipamentos utilizados .....	66
3. Metodologia para a construção das curvas de calibração das misturas binárias metanol/água e etanol/água .....	67
4. Metodologia para a construção das curvas binodais das misturas ternárias biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/ água.....	69
5. Metodologia para a construção das <i>tie-lines</i> .....	70
6. Metodologia para a simulação termodinâmica em <i>Aspen</i> .....	71
CAPÍTULO IV – REGISTO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
1. Curvas de calibração metanol/água e etanol/água.....	73
2. Sistema biodiesel/metanol/água .....	78
2.1. <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/metanol/água .....	83
Porcentagem de soluto extraído .....	98
Coeficiente de selectividade do solvente .....	100
2.2. Simulação termodinâmica do sistema biodiesel/metanol/água .....	102
3. Sistema biodiesel-etanol-água .....	117
3.1. <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/etanol/água .....	121
Porcentagem de soluto extraído .....	131
Coeficiente de selectividade do solvente .....	133
3.2. Simulação termodinâmica do sistema biodiesel/etanol/ água .....	135
4. Unidade Piloto .....	142
Porcentagem de soluto extraído .....	158
Coeficiente de selectividade do solvente .....	160

CAPÍTULO V – Conclusões .....	163
CAPÍTULO 6 – Perspectivas de Trabalho Futuras .....	168
Referências bibliográficas .....	170
ANEXOS.....	182



## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Esquematização da metodologia de investigação adoptada para o trabalho .....	5
Figura 2.1 – Consumo mundial de energia primária (adaptado de BP, 2014).....	10
Figura 2.2 – Distribuição das reservas mundiais de petróleo (adaptado de BP, 2014).....	11
Figura 2.3 – Variação do preço do crude nos mercados internacionais.....	11
Figura 2.4 – Variação do preço de venda ao consumidor final, em Portugal, de alguns produtos petrolíferos.....	12
Figura 2.5 – Consumo mundial de petróleo (adaptado de BP, 2014).....	13
Figura 2.6 – Consumo das fontes energéticas por sector de actividade em Portugal no ano de 2012.....	13
Figura 2.7 – Consumo total de energia final por sector de actividade em Portugal .....	14
Figura 2.8 – Consumo mundial de energias renováveis.....	14
Figura 2.9 – Variação da dependência energética em Portugal.....	15
Figura 2.11 – Produção mundial de etanol e de biodiesel (adaptado de Vernat-Prieur & His, 2007) .....	17
Figura 2.10 – Produção de biocombustíveis à escala mundial.....	17
Figura 2.12 – Metas, para 2020, de teor de biocombustível de cada Estado-Membro, para o sector dos transportes (adaptado de Perdigoto, 2011).....	19
Figura 2.13 – Emissões gasosas de alguns componentes resultantes da queima de biodiesel como biocombustível (adaptado de Demirbas, 2009b) .....	23
Figura 2.14 – Emissões dos gases de efeito de estufa/km, para um automóvel “médio” .....	23
Figura 2.15 – Produção mundial de biodiesel e respectivas previsões .....	29
Figura 2.16 - Evolução da produção de biodiesel em Portugal .....	30
Figura 2.17 – Processo de produção de biodiesel de 1ª geração, utilizando metanol como exemplo (adaptado de Puna, 2012b).....	31
Figura 2.18 – Processo HVO para produção de biodiesel (adaptado de Puna, 2012b) .....	32
Figura 2.19 – Processo de produção de biodiesel de 2ª geração (adaptado de Puna, 2012b) .	32
Figura 2.20 – Processo de produção de biodiesel de 3ª geração (adaptado de Puna, 2012b) .	33

Figura 2.21 – Classificação dos diferentes processos de transesterificação (adaptado de Atabani <i>et. al.</i> , 2012) .....	35
Figura 2.22 – Plantas e respectivas sementes de oleaginosas alimentares .....	39
Figura 2.23 – Plantas e respectivas sementes de óleos não alimentares e gordura animal .....	39
Figura 2.24 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais por tipo de cultura .....	40
Figura 2.25 – Preços globais dos óleos vegetais (Puna, 2014).....	41
Figura 2.26 – Óleos vegetais mais usados na produção de biodiesel.....	41
Figura 2.27 – Estrutura de um triglicérido .....	42
Figura 2.28 – Perfil de composição de ácidos gordos em diferentes matérias-primas .....	43
Figura 2.29 – Reacção química global de transesterificação (adaptado de Machado, 2013)....	46
Figura 2.30 – Etapas da reacção de transesterificação (Borges & Díaz, 2012).....	47
Figura 2.31 – Mecanismo reaccional da reacção de transesterificação por catálise básica .....	48
Figura 2.32 – Reacção secundária de saponificação dos triglicéridos (adaptado de Machado, 2013) .....	48
Figura 2.33 – Reacção secundária de hidrólise dos triglicéridos (adaptado de Torres, 2011) ..	49
Figura 2.34 – Reacção de neutralização dos ácidos gordos livres (adaptado de Machado, 2013) .....	49
Figura 2.35 – Reacção de esterificação dos ácidos gordos livres (adaptado de Borges & Díaz, 2012) .....	50
Figura 2.36 – Unidade de extracção líquido-líquido.....	53
Figura 2.37 – Tipos de diagramas de fases (adaptado de Jorge, 2011) .....	54
Figura 2.38 – Diagrama triangular do tipo 1 (adaptado de Puna, 2012a).....	55
Figura 3.1 – Representação esquemática do viscosímetro capilar .....	68
Figura 3.2 – Exemplo do método de titulação utilizando MeOH/H <sub>2</sub> O como titulado e biodiesel como titulante .....	69
Figura 3.3 – Exemplo de separação da mistura binária biodiesel/metanol (70/30), adicionando 60 % de água, a 25 °C .....	70
Figura 4.1 - Curvas de calibração da mistura binária metanol/água, para várias temperaturas	75
Figura 4.2 - Curva de calibração da mistura binária etanol/água, a 25 °C .....	76

Figura 4.3 – Curva de calibração das misturas binárias metanol/água e etanol/água, a 25 °C .	77
Figura 4.4 – Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/metanol/água a 25 (a), 30 (b) e 40 (c) °C .....	80
Figura 4.5 - Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/metanol/água a 25, 30 e 40 °C	81
Figura 4.6 - Traçado das curvas binodais, experimental e de literatura, para os sistemas biodiesel/metanol/água e linoleato de metilo/metanol/água, respectivamente.....	82
Figura 4.7 – <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/metanol/água a 25 °C .....	95
Figura 4.8 – <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/metanol/água a 30 °C .....	96
Figura 4.9 - <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/metanol/água a 40 °C .....	96
Figura 4.10 – Efeito da temperatura nas <i>tie-lines</i> para o sistema biodiesel/metanol/água: (a) 20 % água; (b) 40 % água; (c) 60 % água .....	98
Figura 4.11 – (a) Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C; (b) Curva binodal e respectivas <i>tie-lines</i> obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC. ....	103
Figura 4.12 - Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C .....	104
Figura 4.13 - Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C .....	104
Figura 4.14 – <i>Tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C.....	106
Figura 4.15 - <i>Tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C.....	106
Figura 4.16 - <i>Tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C.....	107
Figura 4.17 - (a) Curvas binodais e <i>tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C; (b) Curva binodal e respectivas <i>tie-lines</i> obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC. ....	109
Figura 4.18 - <i>Tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C.....	110
Figura 4.19 - <i>Tie-lines</i> obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C.....	111

Figura 4.20 - (a) <i>Tie-lines</i> obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 25 °C; (b) <i>Tie-lines</i> obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC.....	113
Figura 4.21 - <i>Tie-lines</i> obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 30 °C .....	114
Figura 4.22 - <i>Tie-lines</i> obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 40 °C .....	114
Figura 4.23 - Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/etanol/água a 25 °C .....	117
Figura 4.24 - Comparação entre a curva binodal obtida experimentalmente e a curva de literatura obtida por Ardila (2010).....	119
Figura 4.25 – Comparação das curvas binodais para os sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água, a 25 °C .....	120
Figura 4.26 - <i>Tie-lines</i> do sistema biodiesel/etanol/água a 25 °C.....	129
Figura 4.27 – Efeito do álcool utilizado nas <i>tie-lines</i> para os sistemas biodiesel/álcool/água..	130
Figura 4.28 - (a) Curvas binodais obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/etanol, a 25 °C; (b) Curva binodal e respectivas <i>tie-lines</i> obtidas por Kanda (2013), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo NRTL e UNIQUAC. ....	136
Figura 4.29 - (a) <i>Tie-lines</i> obtidas pelo modelo NRTL, para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C; (b) <i>Tie-lines</i> obtidas por Kanda (2013), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo NRTL e UNIQUAC.....	138
Figura 4.30 – Influência do tipo de álcool na previsão de dados de equilíbrio líquido-líquido, para o modelo NRTL .....	140
Figura 4.31 – (a) Representação esquemática da unidade piloto de extração líquido-líquido; (b) Instalação piloto de extração líquido-líquido utilizada para o presente trabalho .....	143
Figura 4.32 - <i>Tie-lines</i> da unidade piloto com um caudal de solvente de 60 mL/min .....	155
Figura 4.33 - <i>Tie-lines</i> da unidade piloto com um caudal de solvente de 100 mL/min .....	155
Figura 4.34 - <i>Tie-lines</i> da unidade piloto com um caudal de solvente e 120 mL/min .....	156
Figura 4.35 – Efeito do caudal de solvente nas <i>tie-lines</i> para a instalação piloto: (a) 30 min; (b) 45 min; (c) 60 min; (d) 90 min .....	157

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel (adaptado de Gonçalves, 2009) .....	22
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens das propriedades mecânicas do biodiesel .....	25
Tabela 2.3 – Especificações de qualidade do biodiesel, segundo a norma europeia EN 1421428	
Tabela 2.4 – Comparação entre as tecnologias de produção de biodiesel .....	34
Tabela 2.5 – Condições operatórias para os principais métodos de transesterificação .....	36
Tabela 2.6 – Comparação entre os vários processos de transesterificação conhecidos .....	37
Tabela 2.7 – Fórmulas químicas dos principais ácidos gordos constituintes das matérias-primas (adaptado de Atabani <i>et. al.</i> , 2012) .....	44
Tabela 2.8 – Teor de óleo e rendimento anual de óleo extraído, por hectare de cultivo das principais plantas oleaginosas (adaptado de Atabani <i>et. al.</i> , 2012) .....	44
Tabela 2.9 – Algumas propriedades físicas dos óleos vegetais mais utilizados (Endalew <i>et. al.</i> , 2011) .....	45
Tabela 2.10 – Principais vantagens e desvantagens dos processos de destilação .....	53
Tabela 2.11 - Resultados publicados de sistemas ternários, condições experimentais e modelos termodinâmicos aplicados, encontrados na literatura, para purificação do biodiesel .....	61
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para a curva de calibração a 25 °C da mistura binária metanol/água .....	73
Tabela 4.2 - Resultados obtidos para a curva de calibração a 30 °C da mistura binária metanol/água .....	74
Tabela 4.3 - Resultados obtidos para a curva de calibração a 40 °C da mistura binária metanol/água .....	74
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para a curva de calibração da mistura binária etanol/água ...	76
Tabela 4.5 - Resultados para o traçado da curva binodal a 25 °C .....	78
Tabela 4.6 - Resultados para o traçado da curva binodal a 30 °C .....	78
Tabela 4.7 - Resultados para o traçado da curva binodal a 40 °C .....	79
Tabela 4.8 - Resultados de preparação das soluções .....	83
Tabela 4.9 - Resultados após decantação .....	84

Tabela 4.10 – Resultados obtidos após a destilação para a fase aquosa .....	85
Tabela 4.11 - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e metanol .....	87
Tabela 4.12 - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase aquosa e orgânica.....	88
Tabela 4.13 – Determinação das fracções mássicas de metanol, biodiesel e água, na fase de extracto.....	89
Tabela 4.14 - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel.....	90
Tabela 4.15 - Determinação da percentagem de água e metanol, por balanço de massa, para a fase orgânica .....	91
Tabela 4.16 – Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado .....	92
Tabela 4.17 – Perdas globais relativas ao balanço global.....	93
Tabela 4.18 – Pontos para o traçado das <i>tie-lines</i> do sistema biodiesel/metanol/água.....	94
Tabela 4.19 – Determinação da percentagem de metanol extraído.....	99
Tabela 4.20 – Determinação do coeficiente de selectividade.....	101
Tabela 4.21 – Determinação dos desvios médios globais dos modelos com os dados obtidos experimentalmente.....	116
Tabela 4.22 - Resultados para o traçado da curva binodal a 25 °C .....	117
Tabela 4.23 - Resultados da preparação das misturas ternárias .....	121
Tabela 4.24 - Resultados após decantação.....	122
Tabela 4.25 - Resultados após destilação para a fase rica em água e etanol a 25 °C .....	122
Tabela 4.26 - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e etanol.....	123
Tabela 4.27 - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase rica em água e etanol.....	124
Tabela 4.28 - Determinação das fracções mássicas de etanol, biodiesel e água, na fase de extracto.....	124
Tabela 4.29 - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel.....	125
Tabela 4.30 - Determinação da percentagem de água e etanol, por balanço de massa, para a fase rica em biodiesel.....	126
Tabela 4.31 – Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado .....	127
Tabela 4.32 – Perdas globais relativas ao balanço global.....	128
Tabela 4.33 – Pontos para o traçado das <i>tie-lines</i> do sistema biodiesel/etanol/água.....	128

Tabela 4.34 – Determinação da percentagem de etanol extraído.....	132
Tabela 4.35 – Determinação do coeficiente de selectividade.....	133
Tabela 4.36 – Coeficiente de selectividade e percentagem de álcool extraído para o metanol e etanol.....	134
Tabela 4.37 – Comparação dos desvios médios globais para o modelo NRTL, entre o metanol e o etanol.....	141
Tabela 4.38 – Condições impostas nos ensaios realizados na instalação piloto .....	144
Tabela 4.39 – Conversão dos caudais e fracções volumétricas a caudais e fracções mássicas .....	145
Tabela 4.40 – Amostras de refinado e extracto dos ensaios realizados na unidade piloto.....	145
Tabela 4.41 - Resultados após destilação para a fase rica em água e etanol, na unidade piloto .....	146
Tabela 4.42 - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e etanol.....	147
Tabela 4.43 - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase de extracto e refinado.....	148
Tabela 4.44 – Determinação da fracção mássica de álcool na mistura .....	149
Tabela 4.45 – Determinação do caudal de refinado e extracto .....	150
Tabela 4.46 - Determinação das fracções mássicas de etanol, biodiesel e água, na fase de extracto.....	150
Tabela 4.47 - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel.....	152
Tabela 4.48 - Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado .....	153
Tabela 4.49 – Pontos para o traçado das <i>tie-lines</i> do sistema biodiesel/etanol/água.....	154
Tabela 4.50 - Determinação da percentagem de etanol extraído.....	159
Tabela 4.51 - Determinação do coeficiente de selectividade .....	160



## Lista de Acrónimos

% C	Percentagem de soluto extraído
$a_0$	Coeficiente de grau zero
AAD	Desvio Médio Global
AGL	Ácidos Gordos Livres
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
$\beta$	Coeficiente de Selectividade
B2	2 % de biodiesel e 98 % gasóleo
B5	5 % de biodiesel e 95 % gasóleo
B20	20 % de biodiesel e 80 % gasóleo
B30	30 % de biodiesel e 70 % gasóleo
B100	100 % de biodiesel
BioETBE	Bioeteretil-terc-butílico
BioMTBE	Biometeretil-terc-butílico
$E_1$	Caudal/massa total de extracto
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-vapor
EN	<i>European Norm</i> (Norma Europeia)
ENE	Estratégia Nacional para a Energia
EUA	Estados Unidos da América

F	Caudal/massa de alimentação biodiesel/álcool
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i> (Ésteres etílicos de ácidos gordos)
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i> (Ésteres metílicos de ácidos gordos)
FER	Directiva Fontes de Energia Renováveis
FT	<i>Fischer-Tropsch</i>
GPL	Gás de Petróleo Liquefeito
$\eta$	Viscosidade dinâmica (Pa.s)
HVO	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i> (Óleo Vegetal Hidrogenado)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
$m_F^{Biodiesel}$	Massa de biodiesel na alimentação
$m_{E1}^{Biodiesel}$	Massa de biodiesel no extracto
$m_{Rn}^{Biodiesel}$	Massa de biodiesel no refinado
$m_F^{H2O+álcool}$	Massa de água e álcool (metanol ou etanol) na alimentação
$m_{E1}^{H2O+álcool}$	Massa de água e álcool (metanol ou etanol) no extracto
$m_{Rn}^{H2O+álcool}$	Massa de água e álcool (metanol ou etanol) no refinado
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
PM	Matéria particulada
$\rho$	Massa volúmica
$Q_F^i$	Caudal volumétrico/mássico ( $i$ = alimentação, solvente)
$R_n$	Caudal/massa total de refinado

S	Caudal/massa de solvente (água)
SCM	<i>Super Critical Methanol</i> (Metanol Supercrítico)
tep	Toneladas equivalentes de petróleo
UE	União Europeia
UNIFAC	<i>UNiversal quasi-chemical Functional group Activity Coefficient</i>
UNIQUAC	<i>UNiversal QUAsi-Chemical</i>
$x_F^{álcool}$	Fracção mássica de álcool (metanol ou etanol) na alimentação
$x_{Rn}^{álcool}$	Fracção mássica de álcool (metanol ou etanol) no refinado
$x_{Rn}^{Biodiesel}$	Fracção mássica de biodiesel no refinado
$x_M^C$	Fracção mássica de álcool na mistura
$y_S^{álcool}$	Fracção mássica de álcool (metanol ou etanol) no solvente
$y_{H2O}^{álcool}$	Fracção mássica de álcool (metanol ou etanol) na água
$y_{E1}^{álcool}$	Fracção mássica de álcool (metanol ou etanol) no extracto
$y_{E1}^{Biodiesel}$	Fracção mássica de biodiesel no extracto
$y_{E1}^{H2O}$	Fracção mássica de água no extracto





***”O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo (...) O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas, com o tempo, irão tornar-se tão importantes quanto o petróleo e o carvão são actualmente.”***

*Rudolf Diesel, 1912.*



# Capítulo I – Apresentação ao Trabalho

---

## **CAPÍTULO I – APRESENTAÇÃO AO TRABALHO**

A crescente instabilidade nas reservas de petróleo tem originado uma oscilação dos combustíveis, nomeadamente o gasóleo, criando uma necessidade energética face a um crescimento populacional muito elevado e um uso abusivo de combustíveis fósseis. Apesar dos esforços em reduzir a dependência do petróleo, aumentando a utilização das energias renováveis, o sector dos transportes ainda é o maior responsável pelo consumo significativo destes combustíveis fósseis.

Assim, tem-se procurado encontrar soluções alternativas viáveis, de forma sustentável, como a utilização de biocombustíveis, em particular, o biodiesel. O biodiesel é um combustível proveniente de fontes renováveis e é considerado, actualmente, das melhores propostas para substituir progressivamente o gasóleo, uma vez que é um combustível que emite substancialmente menos emissões para a atmosfera de gases de efeito de estufa, como o dióxido de carbono. Tem o potencial de resolver grande parte dos actuais problemas sociais e preocupações ambientais, contribuindo para uma sociedade ambientalmente sustentável.

O método de produção de biodiesel mais utilizado industrialmente, recorre à catálise homogénea alcalina. No entanto, este apresenta custos relativamente elevados, nomeadamente no custo da matéria-prima e à necessidade de serem necessárias várias etapas de purificação, a fim de separar e eliminar impurezas resultantes da reacção do biodiesel, de modo a proporcionar um biocombustível, com níveis de qualidade exigidos pelas especificações internacionais de normalização, para além de ser difícil e onerosa a recuperação do catalisador após o processo reaccional.

Assim, é fundamental reduzir os custos associados à fase da purificação do biodiesel, que, em conjunto com o preço das matérias-primas, torna o biodiesel dificilmente competitivo com o gasóleo. A utilização de extracção líquido-líquido poderá ser uma solução para a minimização dos custos nas etapas de purificação do biodiesel, todavia os dados de equilíbrio de fases dos componentes envolvidos ainda são escassos para se apostar numa escala industrial desta unidade.

## **1. Principais objectivos do trabalho experimental**

Este trabalho final de mestrado teve por objectivo conhecer os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo biodiesel, água e álcool (metanol ou etanol) construindo diagramas ternários de equilíbrio de solubilidade dessas misturas (curvas binodais), as respectivas *tie-lines*, avaliando o efeito da temperatura e da quantidade de solvente adicionado ao processo de extracção. Do mesmo modo, outro objectivo importante prendeu-se na caracterização analítica da alimentação, do extracto e do refinado, obtidos na unidade de extracção líquido-líquido, assim como, a realização de simulação processual em *Aspen*, utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL, a fim de comparar e validar os resultados experimentais com modelos teóricos aplicados em unidades similares.

## **2. Plano de trabalhos**

Descrevem-se em seguida os principais pontos de trabalho experimental:

### **2.1. Construção de curvas de calibração**

As curvas de calibração foram construídas em função da fracção mássica metanol/água e etanol/água, com as respectivas viscosidades destas soluções, a fim de determinar a composição das misturas ternárias após a separação. As curvas de calibração têm como objectivo a obtenção de um modelo que correlacione a viscosidade dinâmica relativa com a fracção mássica de cada componente, permitindo deste modo, determinar a composição da mistura ternária em equilíbrio. Os resultados referentes a esta etapa foram obtidos através da realização de soluções padrão, com composição conhecida, entre 0 a 100 % de massa de álcool, com uma variação intercalar de 10 %.

### **2.2. Diagramas ternários dos sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água**

Foram construídos diagramas de equilíbrio de solubilidade de misturas ternárias, biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água, através do método de titulação associado à medição de viscosidade, avaliando os efeitos da temperatura, solubilidade dos componentes e tipo de álcool utilizado. O método de titulação consiste, a temperatura e agitação constante, na observação de uma mudança visual na mistura ternária, de aspecto límpido para turvo, correspondendo à mudança de uma única fase homogénea para o início da formação de 2 fases em equilíbrio no sistema. Quando esta mudança ocorre, significa que a composição da solução ternária coincide com um ponto da curva de equilíbrio, ou curva binodal. Uma vez que cada componente foi previamente pesado, é possível determinar a composição mássica da mistura ternária, após a titulação.

### **2.3. Construção das *tie-lines* relativas aos sistemas ternários**

Para concluir os dados de equilíbrio dos sistemas em estudo, foi efectuada, igualmente, a construção de *tie-lines*. Esta metodologia é fundamental para obter todos os dados necessários ao equilíbrio líquido-líquido do sistema em questão, permitindo deste modo, estimar os parâmetros requeridos para a construção do modelo termodinâmico. Assim, foram preparadas misturas ternárias de biodiesel, álcool e água, com composições conhecidas e, a fim de atingirem o equilíbrio (formação de 2 fases), foram deixadas em repouso durante 24 h, a temperatura constante. Uma vez atingido o equilíbrio, a fase menos densa rica em biodiesel e a mais densa, rica em água e álcool, foram separadas por ampolas de decantação, tendo sido posteriormente evaporadas numa montagem laboratorial de destilação, para purificação de ambas as fases. Isto é, na fase mais densa, para separar álcool e água de vestígios de biodiesel e, na fase menos densa, para eliminar vestígios de álcool e água presentes no biodiesel. Posteriormente, através das curvas de calibração álcool/água obtidas anteriormente, foi possível quantificar a composição de cada componente em cada mistura ternária estudada.

#### **2.4. Simulação termodinâmica das curvas binodais em NRTL e UNIQUAC**

A simulação termodinâmica, teve como objectivo a utilização de modelos NRTL e UNIQUAC a fim de prever o comportamento de determinados sistemas, entre os quais, sistemas ternários, a diferentes temperaturas, de modo a correlacionar com os dados experimentais obtidos, a partir dos coeficientes de actividade estimados, averiguando se o modelo pode ser aplicado ao referido sistema. Esta é uma técnica importante para o desenvolvimento e optimização das etapas de separação e purificação, da produção de biodiesel.

#### **2.5. *Scale-up* a uma unidade piloto de extracção líquido-líquido para extracção de etanol do biodiesel utilizando água como solvente**

Foi realizado, adicionalmente, um *scale-up* do processo, no qual foi estudada a influência da razão de alimentação/solvente numa unidade piloto de extracção líquido-líquido, utilizando uma alimentação com composição fixa de biodiesel e etanol (80/20 %), no qual o solvente (água) extrai o soluto (etanol) ao longo de um tempo de ensaio de 90 min.

#### **2.6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuras**

Por fim, foram enumeradas as conclusões respeitantes a todo o trabalho experimental efectuado, destacando os aspectos inovadores do mesmo, ou seja, aspectos que poderiam ser relevantes para aumentar o conhecimento nesta área de investigação, assim como, algumas lacunas encontradas no decurso do mesmo. Do mesmo modo, foram evidenciados alguns aspectos que poderão ser considerados para desenvolvimento de trabalho futuro.

# Capítulo I – Apresentação ao Trabalho

## 3. Metodologia de investigação

De forma a cumprir os objectivos propostos referidos para este trabalho e tendo em conta o plano de trabalhos definido, desenvolveu-se a seguinte metodologia de investigação apresentada na figura 1:

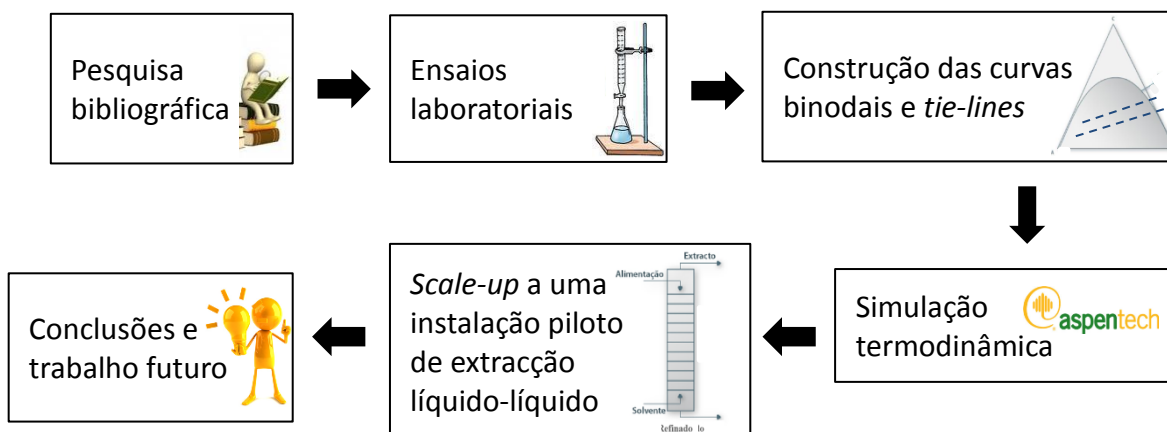


Figura 1.1 – Esquematização da metodologia de investigação adoptada para o trabalho

## 4. Estrutura de tese

Seguindo a metodologia de investigação adoptada, a tese divide-se nos seguintes capítulos:

Capítulo I Apresentação ao Trabalho: Presente capítulo no qual se faz um pequeno enquadramento do trabalho com o estado de arte da área, enumera os principais objectivos propostos a alcançar no trabalho experimental, o plano de trabalhos a desenvolver, metodologia de investigação e estrutura da tese.

Capítulo II Introdução Teórica: Revisão do estado de arte do enquadramento energético e ambiental dos combustíveis fósseis e biocombustíveis, nomeadamente o biodiesel, processos de produção de biodiesel, em particular das etapas de purificação inerentes ao processo e dos

processos de lavagem/extracção líquido-líquido actualmente disponíveis em engenharia química.

Os capítulos referentes ao trabalho experimental estão discriminados nos capítulos seguintes:

Capítulo III Metodologia Experimental: Descrição dos reagentes, materiais e equipamentos utilizados, assim como, as metodologias referentes à construção das curvas de calibração das misturas binárias álcool/água, curvas binodais e *tie-lines* para os sistemas biodiesel/álcool/água e simulação termodinâmica em *Aspen*.

Capítulo IV Registo de Resultados e Discussão: Apresentação e discussão dos resultados relativos às curvas de calibração de metanol/água e etanol/água, às curvas binodais dos sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água e respectivas *tie-lines*, para as diversas temperaturas estudadas, e às curvas obtidas por simulação através dos modelos NRTL e UNIQUAC para ambos os sistemas e comparação com os dados obtidos experimentalmente

Capítulo V Unidade Piloto: Descrição da metodologia utilizada numa unidade piloto de extracção líquido-líquido para purificação do biodiesel, registo dos resultados experimentais obtidos e respectivo tratamento.

Capítulo VI Conclusões: Conclusões finais obtidas para as várias etapas de estudo deste trabalho final de mestrado

Capítulo VII Perspectivas de Trabalho Futuro: Consideração de alguns aspectos que poderão ser perspectivados para trabalho futuro de investigação nesta área.

### **5. Trabalhos publicados**

Os dados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho permitiram a apresentação de duas comunicações em *poster*, uma para a Conferência Científica e Tecnológica em Engenharia Química (Chempor 2014), realizada no passado mês de Setembro, e outra para o XX Encontro Luso-Galego de Química, que decorreu no final do mês de Novembro, ambos realizados no Porto.

Adicionalmente, foi efectuada a submissão de um artigo científico para publicação, à revista científica internacional *Fuel Processing Technology*, com arbitragem.



### CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO TEÓRICA

#### 1. Enquadramento Energético e Ambiental

A sociedade tem necessitado, desde sempre, de energia para crescer e se desenvolver constantemente, de tal modo que, é um dos factores mais importantes na natureza, podendo mesmo considerar-se como a sua força motriz no qual, actualmente, sem ela não se consegue sobreviver.

O tipo de energia disponível varia desde a energia primária, que se pode obter directamente a partir dos recursos que o planeta oferece, como o carvão, petróleo, Sol e vento, até à energia secundária, que advém da transformação da energia primária, em produtos geradores de energia, tais como a gasolina, o gasóleo, a electricidade, entre outros. A energia secundária porventura, irá ser utilizada sob a forma de calor, electricidade e combustíveis líquidos, tendo a designação de energia final (Puna, 2008).

Outra classificação existente para as fontes de energia consiste na sua renovabilidade ou não, dentro de um período de vida compatível com a escala humana. Assim, para as fontes renováveis integram-se a energia solar, a eólica, a hídrica, a geotérmica, e a biomassa, enquanto que, para as fontes não renováveis, estas provêm da energia dos produtos petrolíferos, do gás natural, do carvão e da nuclear (Puna, 2008).

Os recursos primários mais explorados são, sem dúvida, as fontes não renováveis, nomeadamente, o petróleo, o carvão e o gás natural, como se pode observar pela figura 2.1, no qual se indica o consumo mundial de energia primária, expresso em milhões de toneladas equivalentes de petróleo. O recente crescimento da utilização do gás natural, por parte dos Estados-Membros da União Europeia, surge como uma alternativa energética e ambiental, face à elevada dependência do petróleo, permitindo assim, reduzir em parte a sua importação, porém, não reduz a dependência de energia, dado que o gás natural é igualmente importado (Puna, 2008).

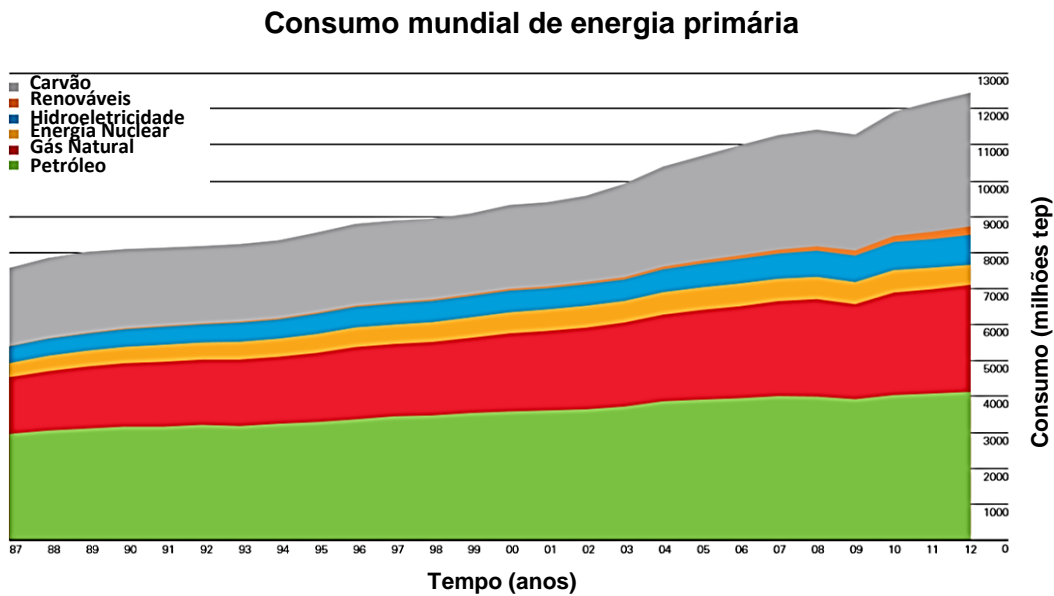


Figura 2.1 – Consumo mundial de energia primária (adaptado de BP, 2014)

- **O fim da era do petróleo**

Nos últimos 80 anos, cerca de dois terços da energia final consumida teve origem em combustíveis fósseis, nomeadamente, petróleo e gás natural, e especialistas afirmam que a humanidade terá que conseguir, num futuro próximo, alternativas viáveis (Puna, 2008).

As necessidades energéticas de um crescimento populacional muito elevado, associado ao uso abusivo de combustíveis fósseis, provocaram a instabilidade das reservas petrolíferas, levando à necessidade de explorar reservas potenciais em zonas geográficas onde a extracção é cada vez mais difícil (Kafuku & Mbrarawa, 2010; Comissão das Comunidades Europeias, 2006). A figura 2.2 mostra a distribuição das reservas pelo mundo, expressas numa razão reservas/produção (R/P), isto é, o volume de barris em petróleo disponíveis, em função do consumo mundial, no qual se observa um abrandamento significativo da disponibilidade do petróleo, à excepção das reservas correspondentes à América Central e do Sul, nas quais se registou um abrupto crescimento em 2007, derivado da descoberta de reservas petrolíferas no Brasil (BP, 2014; Globo.com, 2007; EBC, 2008).

## Capítulo II – Introdução Teórica

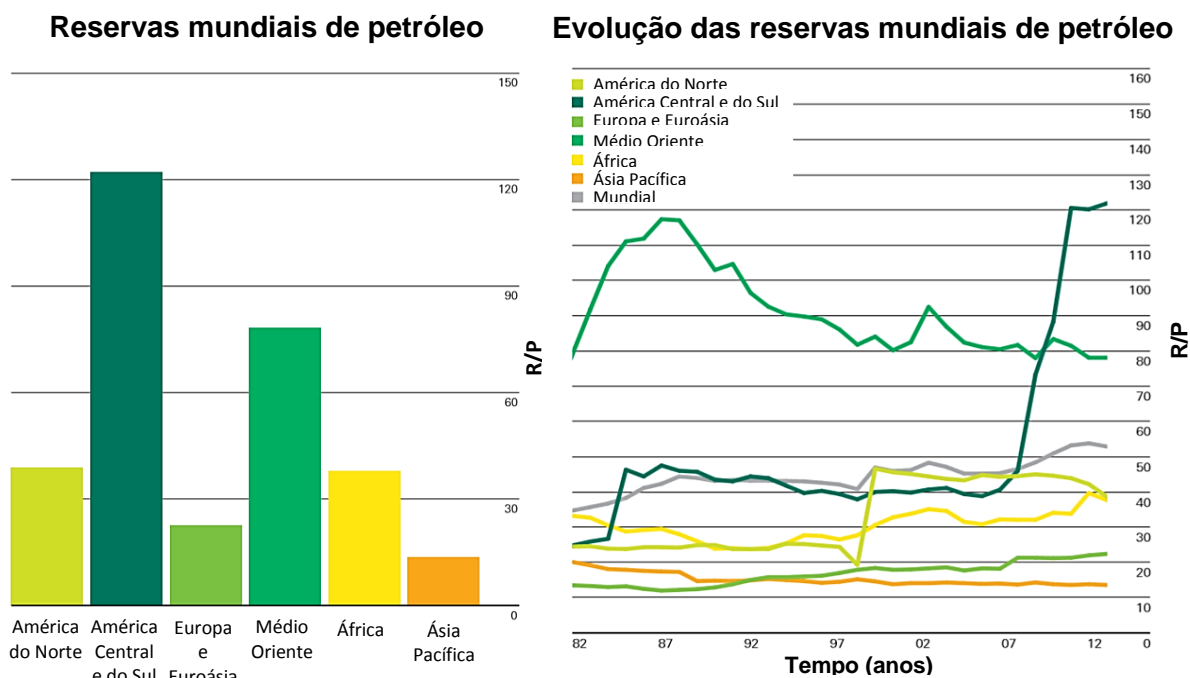


Figura 2.2 – Distribuição das reservas mundiais de petróleo (adaptado de BP, 2014)

Este défice e instabilidade crescente nas reservas origina uma oscilação crescente dos preços, reflectindo-se no preço do crude (figura 2.3) e, conseqüentemente, nos preços dos respectivos derivados com valor comercial (figura 2.4) (Kafuku & Mbrarawa, 2010; Comissão das Comunidades Europeias, 2006). É de referir que os preços apresentados nestas duas figuras correspondem a valores médios anuais, sendo que o preço para 2014, na figura 2.4, refere-se à média entre Janeiro e Junho.

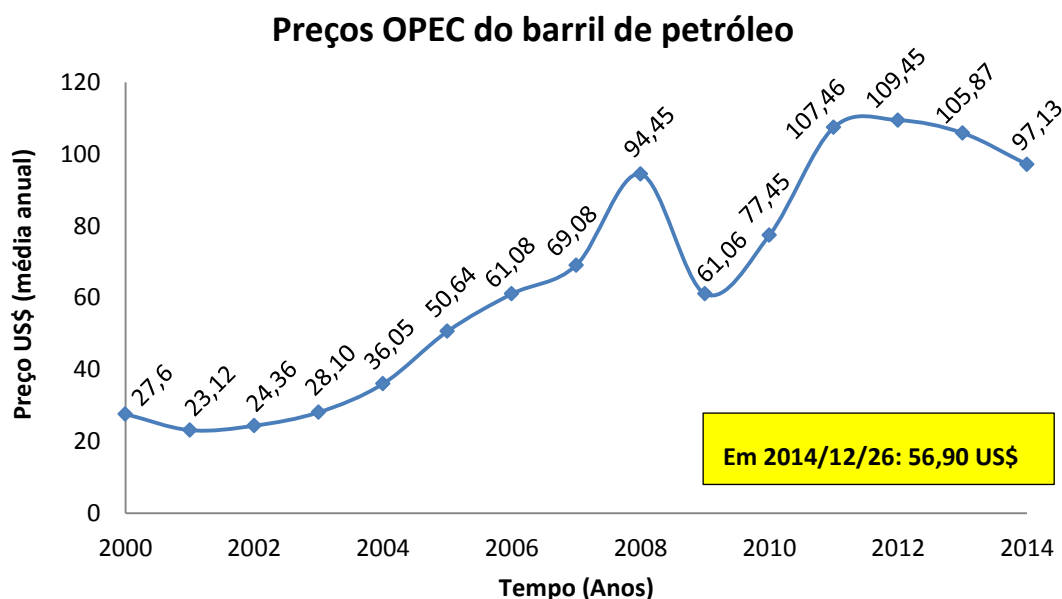
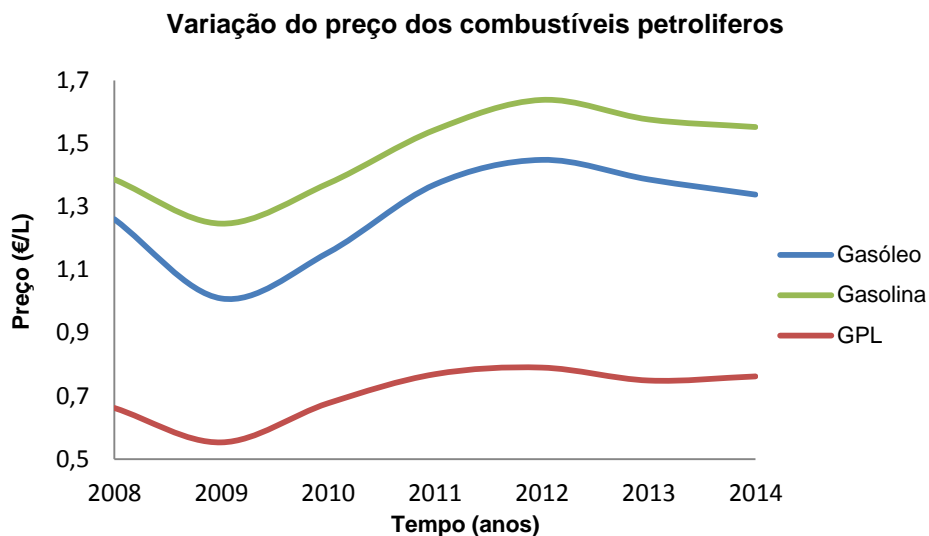


Figura 2.3 – Variação do preço do crude nos mercados internacionais (adaptado de OPEC, 2014)



**Figura 2.4** – Variação do preço de venda ao consumidor final, em Portugal, de alguns produtos petrolíferos (adaptado de Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014)

Apenas em 2009, houve uma inversão temporária desta tendência, devido às reservas descobertas no Brasil dois anos antes. Porém, no ano seguinte, voltaram a registar-se máximos históricos, consequência dos persistentes conflitos no Médio Oriente. Apesar do cenário tendencialmente negativo, o petróleo continua a ser a fonte energética com maior consumo, particularmente nas regiões da Ásia Pacífica, América do Norte, Europa e Euroásia (figura 2.5), devido às suas vantagens em termos de custo, versatilidade, transportabilidade e extracção (International Energy Agency, 2012).

Esta dependência excessiva de petróleo reside, essencialmente, no sector dos transportes rodoviários, cerca de 98 % a nível mundial (Puna, 2008). Assim, a utilização abusiva de combustíveis fósseis nos transportes, origina uma série de implicações ao nível estratégico e desenvolvimento económico dos Estados Europeus, face aos países produtores, oriundos da instabilidade das reservas, devido à natureza finita do petróleo (Comissão das Comunidades Europeias, 2006).

## Capítulo II – Introdução Teórica

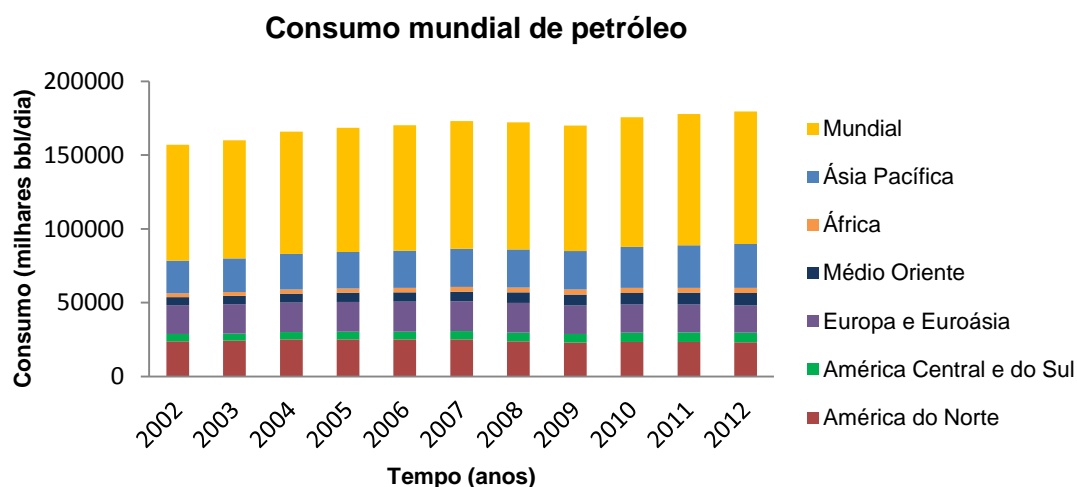


Figura 2.5 – Consumo mundial de petróleo (adaptado de BP, 2014)

Portugal, como um dos Estados-Membros, importa para consumo, cerca de 85 % da energia não renovável, nomeadamente, petróleo, carvão e gás natural (Fernandes, 2008). À semelhança do consumo mundial de petróleo, Portugal apresenta a mesma tendência com o sector dos transportes a contribuir mais para esse consumo, com cerca de 36 %, seguido do sector da indústria com 32 %, para o ano de 2012 (figura 2.6) (Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014).

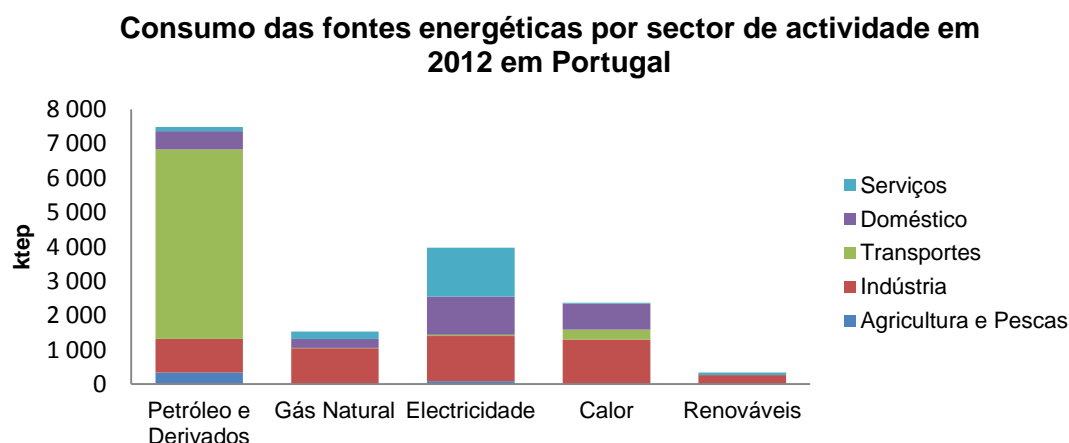


Figura 2.6 – Consumo das fontes energéticas por sector de actividade em Portugal no ano de 2012 (adaptado de Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014)

A recente diminuição de consumo de energia final, em particular de petróleo (figura 2.7), desde 2006, deve-se a uma maior aposta nas fontes renováveis, não só em Portugal mas também no mundo (figura 2.8), com um aumento de produção das mesmas, assim como, numa maior taxa de incorporação de biocombustíveis nos *blends* de gasóleo e gasolina correspondentes, reflectindo-se deste modo, na dependência energética do país (figura 2.9).

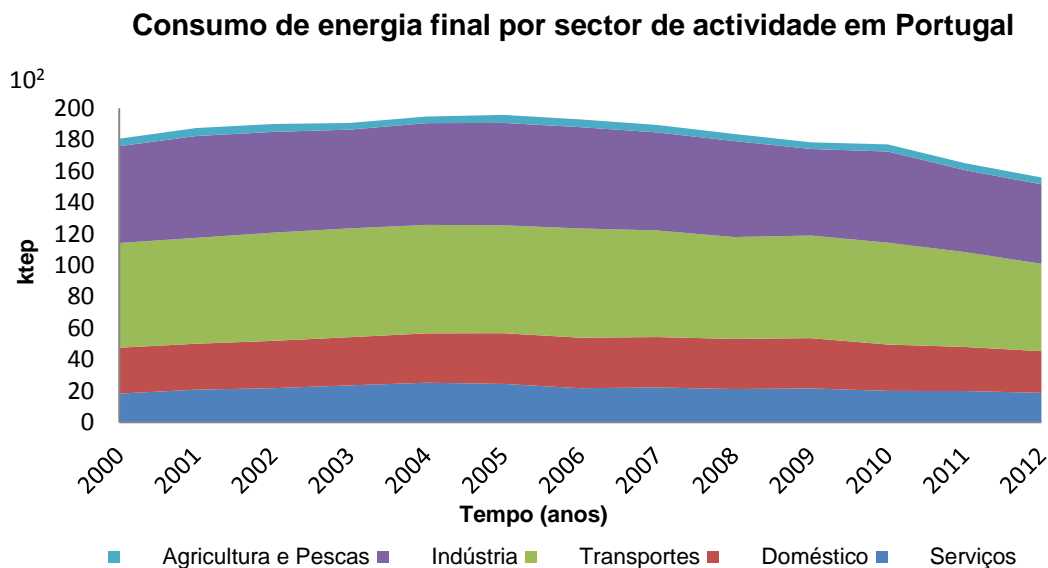


Figura 2.7 – Consumo total de energia final por sector de actividade em Portugal (adaptado de Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014)

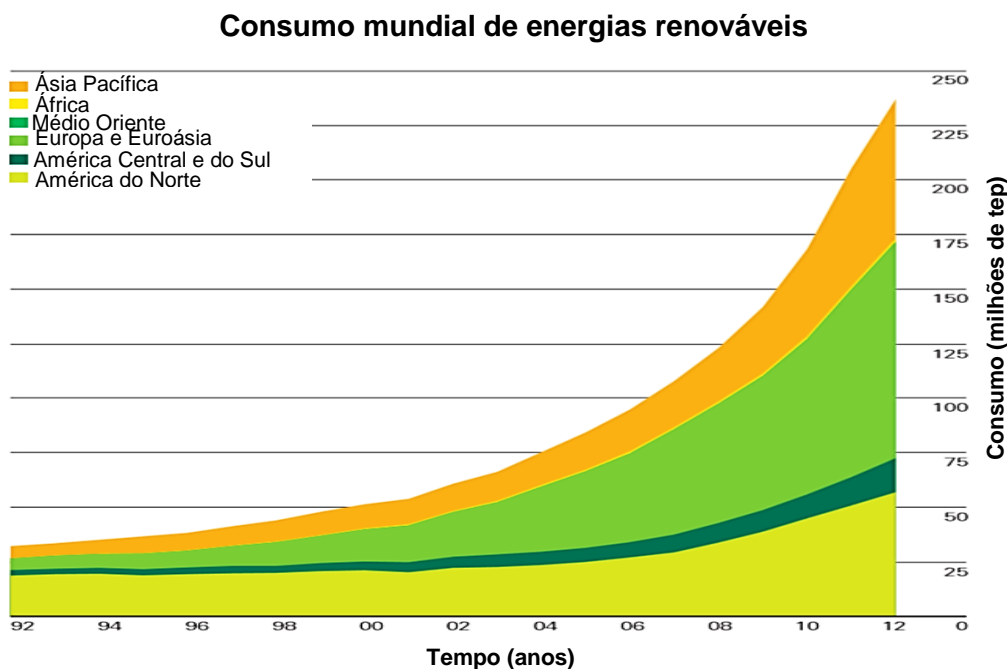
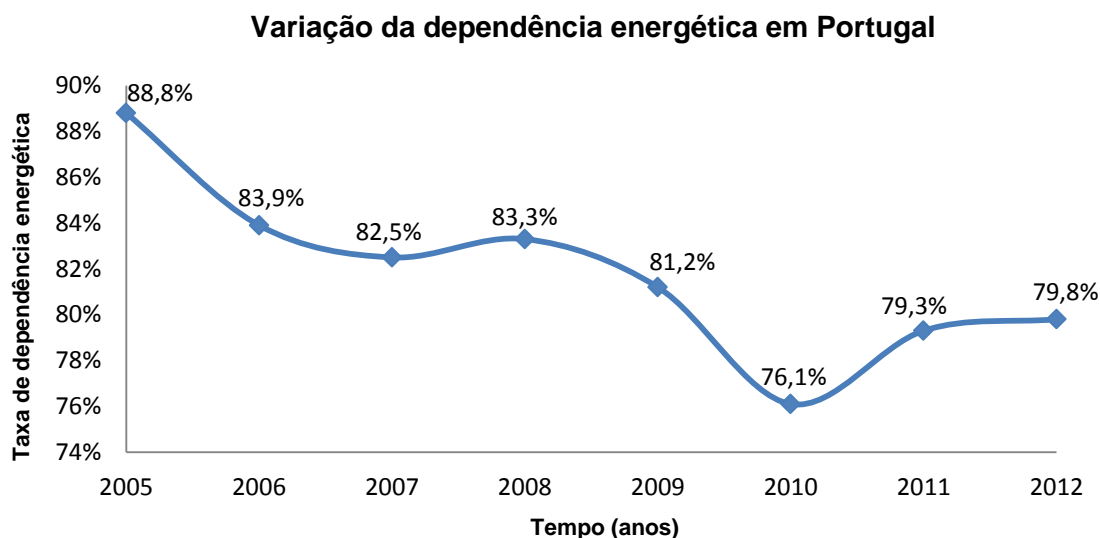


Figura 2.8 – Consumo mundial de energias renováveis (adaptado de BP, 2014)



**Figura 2.9** – Variação da dependência energética em Portugal (adaptado de Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014)

Apesar dos esforços em reduzir a dependência do petróleo e aumentar a utilização das energias renováveis, o sector dos transportes ainda é o maior responsável pelo uso abusivo de petróleo, libertando cerca de 20 % em emissões de dióxido de carbono, das quais mais de 50 % são derivadas do transporte rodoviário particular (Gomes *et. al.*, 2008; Puna, 2008). Assim, o sector dos transportes é considerado como o maior responsável pelas alterações climáticas evidentes e preocupantes, com consequente deterioração da qualidade de vida das populações, e da dependência dos países importadores de petróleo face aos países exportadores (Kafuku & Mbrarawa, 2010).

Face a este enquadramento energético e ambiental torna-se imperativo adoptar políticas, em particular para os países importadores de petróleo, a fim de minimizar o impacto ambiental e económico, ou seja, a dependência dos combustíveis fósseis e as respectivas emissões características destas fontes não renováveis, responsáveis pela poluição da água, solo e atmosfera (Kafuku & Mbrarawa, 2010). Deste modo, tem-se procurado encontrar soluções alternativas viáveis, de forma sustentável, através do aumento da eficiência energética, diminuição dos consumos e utilização de combustíveis alternativos, nomeadamente os biocombustíveis.

## 2. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são produzidos a partir de matéria orgânica, nomeadamente, biomassa líquida, e podem dar origem a uma vasta gama de produtos renováveis alternativos aos combustíveis fósseis. A biomassa tem origem na fotossíntese e apresenta um balanço de emissões de dióxido de carbono nulo, uma vez que, apesar de a sua queima libertar CO<sub>2</sub> para a atmosfera, este havia sido previamente absorvido pelas plantas que deram, por sua vez, origem ao biocombustível transformando CO<sub>2</sub>, água e minerais (nutrientes) em oxigénio e açúcares. Os açúcares sendo compostos de carbono, oxigénio e hidrogénio, funcionam como “combustível” às plantas que podem ser utilizados como fonte de energia renovável. A biomassa pode estar na forma sólida (produtos e resíduos de agricultura e florestas), biocombustível gasoso (biogás) ou biocombustível líquido (Puna, 2008; Demirbas, 2011).

De acordo com o Decreto-Lei nº 62/2006 de (21 de Março) são considerados biocombustíveis, os seguintes produtos:

- ✓ Bioálcool (bioetanol e biometanol)
- ✓ Biogás (mistura de metano e dióxido de carbono)
- ✓ Bioéteres (bio-ETBE, bio-MTBE, bioéter dimetílico)
- ✓ Bio hidrogénio
- ✓ Biocombustíveis sintéticos (hidrocarbonetos ou mistura de hidrocarbonetos sintéticos)
- ✓ Óleo vegetal puro produzido através de plantas oleaginosas (óleo quimicamente inalterado)
- ✓ Biodiesel (monoalquil ésteres de ácidos gordos – FAME ou FAEE).

Estes combustíveis alternativos têm a vantagem de, além de serem renováveis, serem biodegradáveis, não tóxicos e isentos de enxofre e aromáticos, de tal modo que permitem obter uma redução significativa nas emissões gasosas globais, para a atmosfera, de gases de efeito de estufa, nomeadamente CO<sub>2</sub> (Puna, 2008; Demirbas, 2008). Do mesmo modo, têm uma maior disponibilidade de matéria-prima e têm a possibilidade de minimizar os efeitos colaterais políticos e económicos, uma vez que

## Capítulo II – Introdução Teórica

promovem a agricultura tornando-se, portanto um factor fundamental para a independência nacional, relativamente às nações exportadoras de petróleo, assim como, uma solução para a crescente crise energética de transporte, satisfazendo deste modo, as necessidades energéticas nacionais e, conseqüentemente, garantindo a sustentabilidade a médio-longo prazo (Demirbas, 2006; Galp energia, 2010).

De entre esta gama diversa de produtos, destacam-se o bioetanol e o biodiesel, uma vez que constituem as melhores alternativas para substituir dois dos combustíveis mais consumidos a nível mundial, no sector dos transportes, a gasolina e o gasóleo, respectivamente (Kafuku & Mbrarawa, 2010; Utomo, 2013). Tanto o bioetanol como o biodiesel têm propriedades físicas semelhantes aos combustíveis fósseis análogos, pelo que podem ser introduzidos nos motores de combustão interna com pouca ou nenhuma modificação.

Por esta razão, a produção de bioetanol e biodiesel tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos, e prevê-se que este crescimento seja progressivo (figuras 2.10 e 2.11). No entanto, actualmente, devido ao seu crescimento ainda relativamente baixo e aos custos de produção associados, estes dois biocombustíveis ainda não têm a capacidade para substituir os combustíveis fósseis na sua totalidade, porém têm-se desenvolvido estratégias e aplicado diversa legislação para uma introdução cada vez maior destes biocombustíveis.

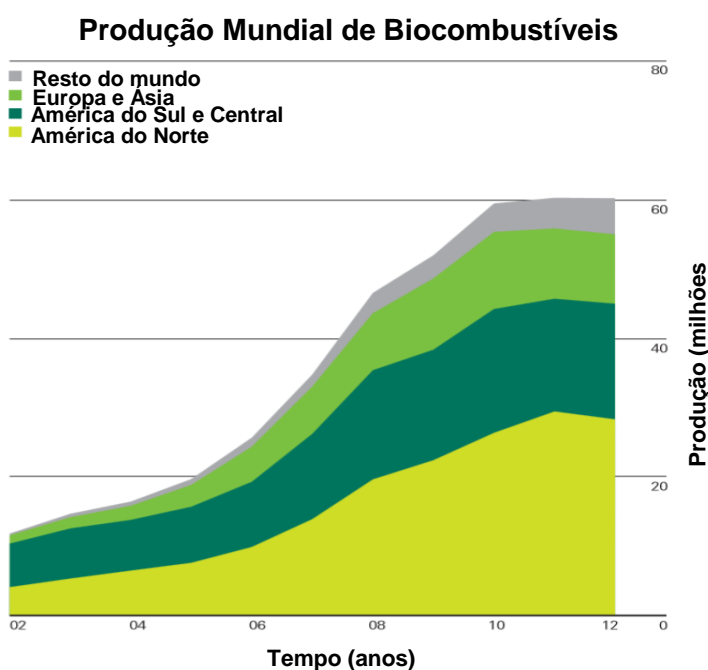


Figura 2.11 – Produção de biocombustíveis à escala mundial (adaptado de BP, 2014)

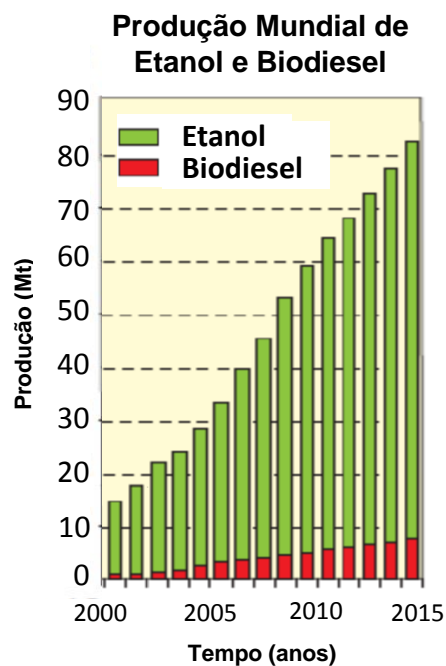


Figura 2.10 – Produção mundial de etanol e de biodiesel (adaptado de Vernat-Prieur & His, 2007)

- **Legislação comunitária e nacional**

A implementação de biocombustíveis tem vindo a ser fortemente encorajada, sobretudo a nível europeu, através da aplicação de directrizes apoiadas por medidas e incentivos políticos, técnicos e fiscais (Kondili & Kaldellis, 2007). Assim, a estratégia para os combustíveis baseia-se em determinados pontos-chave (Puna, 2008; Matos *et. al.*, 2009; Silva, 2010):

- ✓ Reduzir a dependência energética criada pelas importações dos combustíveis fósseis;
- ✓ Rentabilizar tecnologias na produção de biocombustíveis, com uma cultura optimizada das matérias-primas utilizadas, a fim de permitir uma maior redução das emissões dos gases de efeito de estufa;
- ✓ Apostar no desenvolvimento de biocombustíveis de 2ª e 3ª geração;
- ✓ Continuar a promover o desenvolvimento sustentável dos biocombustíveis na União Europeia e nos países em desenvolvimento;
- ✓ Examinar as possibilidades de produção de matérias-primas em países em desenvolvimento.

A Directiva 2003/30/CE ou Directiva da Promoção das Energias Renováveis, também designada por directiva 20-20-20, pressupõe três grandes metas estratégicas, a nível de sustentabilidade energética e ambiental, a atingir até 2020, a fim de solucionar o problema emergente do aquecimento global, não suprimindo porém, as necessidades energéticas da Europa (Galp energia, 2010; Silva, 2010; IMVF, 2011):

- ✓ Reduzir o desperdício energético, em 20 %, através do aumento da eficiência energética;
- ✓ Aumentar 20 % na incorporação de energia final proveniente de fontes renováveis;
- ✓ Reduzir cerca de 20 % de emissões de gases de efeito de estufa.

Esta directiva conduziu à criação de um Plano Nacional de Acção e legislação específica para cada Estado Membro, nomeadamente a Directiva 2009/28/CE ou Directiva Fontes de Energia Renováveis (FER), definindo metas obrigatórias, de 20 %

## Capítulo II – Introdução Teórica

como meta global da UE no consumo de energia final e em particular uma quota específica de 10 % (teor energético), para os transportes, como objectivo obrigatório mínimo, de incorporação de biocombustíveis nos *blends* de gasóleo, de forma economicamente eficaz, até 2020 (Galp energia, 2010; Silva, 2010). A meta determinada para os biocombustíveis é adequada desde que a produção seja sustentável e os biocombustíveis de 2ª geração estejam comercialmente disponíveis.

O Decreto-Lei 117/2010, de 25 de Outubro, transpõe a Directiva Comunitária 2009/28/CE para o quadro legal português e define os limites mínimos de incorporação obrigatória de biocombustíveis, em teor energético, nos transportes entre os anos de 2011 e 2020:

- ✓ 2011 e 2012 – 5 % (corresponde a 6,75 % em volume)
- ✓ 2013 e 2014 – 5,5 %
- ✓ 2015 e 2016 – 7,5 %
- ✓ 2017 e 2018 – 9 %
- ✓ 2019 e 2020 – 10 %

A figura 2.12 mostra os objectivos mínimos obrigatórios a cumprir até 2020 para todos os Estados-Membros da UE.

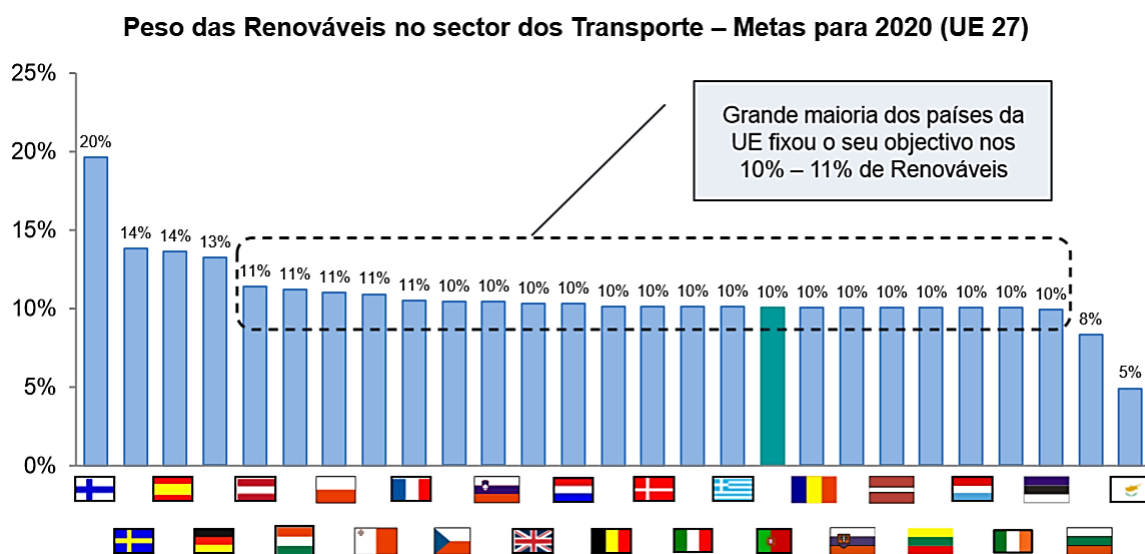


Figura 2.12 – Metas, para 2020, de teor de biocombustível de cada Estado-Membro, para o sector dos transportes (adaptado de Perdigoto, 2011)

A nível nacional, Portugal definiu uma Estratégia Nacional para a Energia (ENE 2020) a fim de alcançar os objectivos propostos pela Comissão Europeia. A ENE 2020, assenta na integração das energias renováveis, a longo-prazo, como um pilar fundamental para os objectivos políticos e socioeconómicos do país garantindo, em simultâneo, a sustentabilidade económica e ambiental do mesmo, para o horizonte de 2020. Deste modo, a ENE 2020 tem objectivos um pouco mais ambiciosos que os da Europa, entre os quais, reduzir a dependência energética para 74 %, dos 83 a 85 % actuais, e aumentar cerca de 31 % a utilização de fontes renováveis no consumo final de energia, 10 % dos quais tenham origem no sector dos transportes (Silva, 2010; Gírio *et. al.*, 2010; República Portuguesa, 2009).

No entanto, é necessário desenvolver e otimizar métodos de produção sustentáveis, que possibilitem o uso de biocombustíveis a larga escala e economicamente competitivos com o petróleo e, conseqüentemente, atingir os objectivos propostos definidos nas directivas e planos de acção (Demirbas, 2009b). Assim, a formulação de políticas energéticas é de extrema relevância, de forma a diversificar a matriz energética mundial, para que se tenha a possibilidade de solucionar os problemas sociais e ambientais, assim como, questões de sustentabilidade inerentes (Demirbas, 2006 e 2009b).

### **3. Biodiesel**

O biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos, em particular, metílicos ou etílicos, de ácidos gordos de cadeia longa, de C<sub>14</sub> a C<sub>22</sub> (FAME ou FAEE), obtidos pelo processo de transesterificação, e é derivado a partir de uma fonte de lípidos renovável, nomeadamente de origem animal (gordura) ou vegetal (óleos vegetais) (Demirbas, 2009b). Segundo a Directiva 2009/28/CE, esta define o biodiesel como um “éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores a diesel, para utilização como biocombustível” (Directiva, 2009). Pode ser misturado com o gasóleo (BXX) ou utilizado como combustível puro (B100), sendo que as misturas de biodiesel introduzidas nos motores dos automóveis, são realizadas em conjunto com o gasóleo e têm a designação de BXX, no qual os “XX” indicam a percentagem em volume de biodiesel presente na mistura (Demirbas,

## Capítulo II – Introdução Teórica

---

2009b). Existem actualmente 4 níveis de concentração de biodiesel utilizados no mercado (Silva & Fernandes, 2006):

- ✓ Puro (B100)
- ✓ Misturas (B20 – B30)
- ✓ Aditivo (B5)
- ✓ Aditivo de lubricidade (B2)

Devido à sua origem proveniente de fontes biológicas (biomassa), o biodiesel é considerado um combustível de queima limpa que tem a singularidade de poder ser utilizado como alternativa ao gasóleo (Demirbas, 2009b).

A primeira aplicação de óleos vegetais como fonte de combustível, data de 1912, em que Rudolph Diesel testou a sua invenção do motor a diesel, utilizando óleo de amendoim directamente no motor. Porém, devido à elevada disponibilidade do petróleo na época, e o baixo custo dos respectivos derivados, em conjunto com a elevada viscosidade típica dos óleos vegetais e a fraca preocupação ambiental, a hipótese de se utilizar uma fonte renovável resultou numa via economicamente menos atractiva, tornando o petróleo a fonte de energia predominante. Somente após a crise energética de 1973, no qual os países importadores de petróleo foram seriamente afectados, em conjunto com a consciencialização para os problemas ambientais, se retomou a ideia de utilizar alternativas renováveis como fonte de combustível (Demirbas, 2009b; Boyd *et. al.*, 2004; Pousa *et. al.*, 2007).

O biodiesel, como combustível alternativo, tem o potencial em resolver grande parte dos actuais problemas sociais e preocupações ambientais, contribuindo para uma sociedade ambientalmente sustentável, pelas suas diversas vantagens, a nível ambiental e económico, porém apresenta também algumas desvantagens (ver tabela 2.1) (Demirbas, 2006).

Comparativamente ao gasóleo, o biodiesel tem a capacidade de reduzir significativamente as emissões dos motores que causam o efeito de estufa e

correspondente aquecimento global, nomeadamente, CO, partículas em suspensão, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, aldeídos, CO<sub>2</sub> e matéria particulada (fuligem).

**Tabela 2.1** – Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel (adaptado de Gonçalves, 2009)

Parâmetros	Vantagens	Desvantagens
<b>Ambiental</b>	Renovável	Emissões de exaustão de NO <sub>x</sub> ligeiramente superiores
	Biodegradável	
	Queima limpa	
	Redução dos gases de efeito de estufa	
	Isto de aromáticos e enxofre	
	Permite recuperação de resíduos	
<b>Económico</b>	Evita desertificação	Custo ainda superior ao gasóleo Subida dos preços das matérias-primas usadas na alimentação Necessidade de área útil para cultivo das oleaginosas Produção de óleo vegetal e gordura animal insuficiente para substituir o uso do gasóleo
	Disponibilidade imediata	
	Desenvolvimento da agricultura, economia e ambiente	
	Redução da importação do petróleo – reduz dependência energética	
	Fomenta poupança de recursos	
	Permite variedade de cultivo de oleaginosas	

Do mesmo modo, o biodiesel tem a vantagem de ser isento de enxofre e aromáticos. Dorado (2003) relatou que o biodiesel pode reduzir em 48 % as emissões de CO, 78 % as emissões de CO<sub>2</sub>, 30 % de partículas em suspensão, 67 % de hidrocarbonetos (HC), 50 % de matéria particulada (PM) e 98 % de enxofre relativamente ao gasóleo, porém as emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) aumentam ligeiramente, devido à combustão do biocombustível, como se pode observar pela figura 2.13 (Utomo, 2013; Demirbas, 2009b; Puna, 2008; Drapcho *et. al.*, 2008).

Adicionalmente, a figura 2.14 ilustra como a introdução do biodiesel nos *blends* de gasóleo (e mesmo no seu estado puro), tem sobre o meio ambiente, através das reduções das emissões de CO<sub>2</sub>, comparando ainda com outros tipos de motores como o de gás natural e os eléctricos. Tendo em conta que a emissão específica do biodiesel é cerca de 74 g CO<sub>2</sub>/km e do gasóleo 210 g CO<sub>2</sub>/km, implica que para um consumo médio de um automóvel de 7 L/100 km, enquanto o biodiesel produz apenas 1 kg de CO<sub>2</sub>, o gasóleo por sua vez, produz cerca de 3 kg de CO<sub>2</sub>, evidenciando assim, o impacto ambiental positivo que o biodiesel exerce sobre as questões ambientais (Nunes, 2011).

## Capítulo II – Introdução Teórica

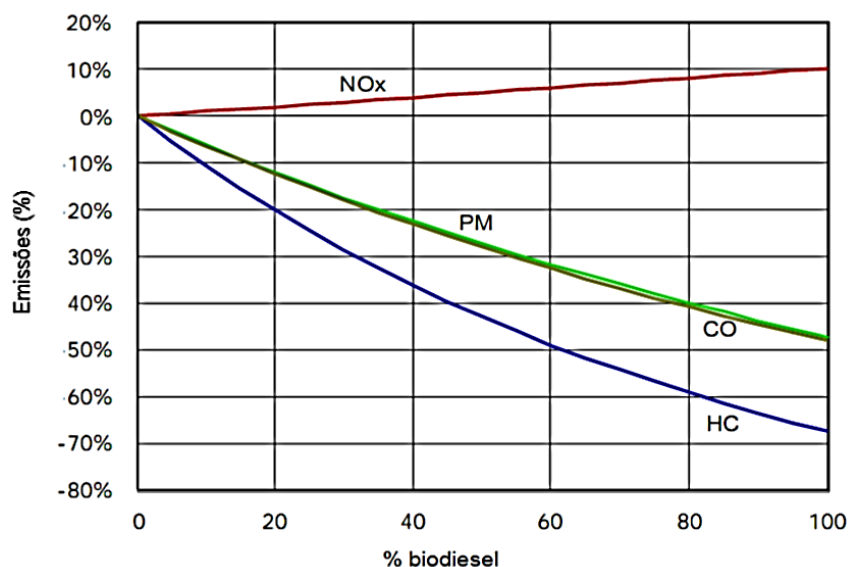


Figura 2.13 – Emissões gasosas de alguns componentes resultantes da queima de biodiesel como biocombustível (adaptado de Demirbas, 2009b)

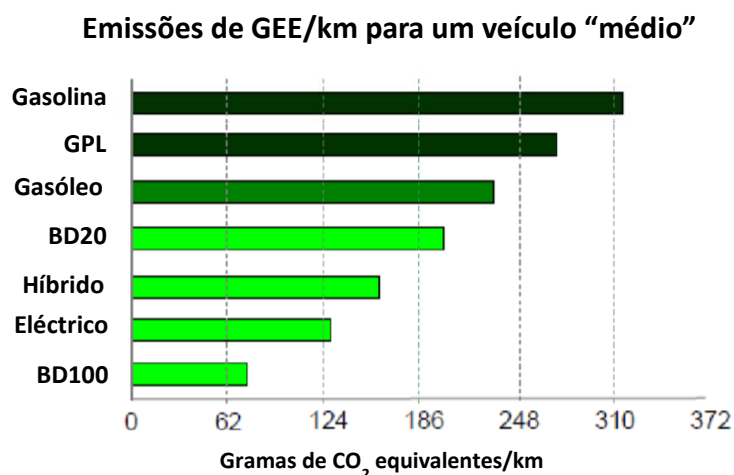


Figura 2.14 – Emissões dos gases de efeito de estufa/km, para um automóvel “médio” (adaptado de Nunes, 2011)

Devido ao seu teor em oxigénio (11 % em massa), o biodiesel confere uma maior biodegradabilidade, de tal modo, que este se degrada cerca de 4 vezes mais rápido que o gasóleo (Demirbas, 2009b). A produção de biodiesel pode ser ainda considerada como uma forma de reciclagem, na medida que fomenta a recuperação de resíduos líquidos (óleos alimentares usados), reutilizando-os como matéria-prima

mais barata, assim como, estimula a agricultura rural evitando a desertificação (Puna, 2008; Weaver, 2013).

A utilização de biocombustíveis promove o desenvolvimento económico e agrícola do país através da criação de empregos a montante e durante o processo produtivo, reduz a dependência energética do país face a uma menor necessidade de importação de petróleo, evita a desertificação uma vez que permite uma variedade de cultivo de oleaginosas. O biodiesel tem disponibilidade imediata devido à origem doméstica dos óleos vegetais e fomenta a poupança de recursos face a sua capacidade de reutilização de resíduos (Demirbas, 2009b; Puna, 2008).

O principal impedimento para que não haja uma maior produção de biodiesel como combustível alternativo consiste no elevado preço das matérias-primas, especialmente dos óleos vegetais, como girassol e colza, assim como, numa capacidade de produção limitada, devido à sua elevada utilização para fins alimentares (Puna, 2008). Este factor reflecte-se nos custos operatórios totais, sendo que cerca de 80 % dos custos são derivados das matérias-primas, e no custo directo do biodiesel que, actualmente pode chegar a ser 1,5 a 3 vezes mais caro que o gasóleo (Demirbas, 2009b). Deste modo, o preço do biodiesel depende da matéria-prima de base, área agrícola disponível e variabilidade na produção das oleaginosas de época para época, de tal modo que, o biodiesel só tem capacidade para substituir parcialmente o gasóleo (Utomo, 2013; Demirbas, 2009b). Como potencial solução para redução destes custos poderão utilizar-se fontes de matérias-primas alternativas, nomeadamente, gordura animal, óleos de fritura usados e mesmo óleos vegetais não alimentares (Demirbas, 2009b).

Em suma, o biodiesel é a melhor alternativa na substituição do gasóleo uma vez que, reduz consideravelmente as emissões de gases de efeito de estufa, minimizando os impactos ambientais contribuidores para o aquecimento global, está facilmente disponível, é tecnicamente realizável e tem a capacidade de relacionar as necessidades energéticas do país, com o cumprimento das metas impostas a nível europeu (Demirbas, 2009b; Ardila *et. al.*, 2010; Weaver, 2013). Necessita-se, todavia, de ultrapassar determinadas barreiras técnicas e políticas de modo a impulsionar a produção deste biocombustível.

### 3.1. Propriedades do biodiesel como combustível alternativo

O biodiesel possui diversas propriedades físico-químicas e mecânicas que o tornam um combustível atractivo em termos operacionais num motor de combustão. A tabela 2.2 apresenta algumas dessas propriedades.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens das propriedades mecânicas do biodiesel

Vantagens	Desvantagens
Compatível com motores a gasóleo com pouca ou nenhuma modificação	Incorporação superior a B20 pode causar problemas a longo prazo
Melhor lubrificante que o gasóleo	Problemas de arranque a frio
Maior eficiência de combustão	Menor velocidade e potência do motor
Não inflamável e não explosivo	Injector de coque
Motores são silenciosos, rápidos, poderosos e limpo	Ponto de turvação e congelação mais elevado
Reduz emissões de tubo de escape, fumos nocivos e visíveis, odores, poliaromáticos e ruído	Teor de glicerol superior ao especificado pode causar deposição de carbono
Prolonga vida do motor	
Ponto de inflamação superior ao do gasóleo	Teor de H <sub>2</sub> O ou índice de acidez elevado origina corrosão
Índice de cetano elevado	
Maior segurança no transporte	

O grande benefício em se utilizar biodiesel nos motores de combustão é precisamente o facto de ser compatível com a maioria desses motores, sem necessidade de qualquer modificação, para uma mistura até B20. *Blends* superiores a este também são compatíveis, com pouca ou nenhuma alteração nos motores, inclusive biodiesel puro (B100), porém poderão surgir problemas a longo prazo ao nível de manutenção e performance (Mesquita *et. al.*, 2012; Demirbas, 2009b).

Gerpen (1996) realizou testes nos motores utilizando biodiesel, tendo-se verificado alguns aspectos negativos revelados a longo prazo, entre os quais, deposição de coque nos injectores, assim como, acumulação de carbono no motor e tanques de armazenamento, devido a alguns resíduos de glicerol no combustível. Igualmente, se o processo de purificação não for eficaz, o biodiesel poderá conter alguns vestígios do álcool utilizado no processo de produção, o que implica uma diminuição do ponto de inflamação (Demirbas, 2006 e 2009b; Rostami *et. al.*, 2013a).

O biodiesel é operacionalmente mais vantajoso que o gasóleo dado que tem um ponto de inflamação elevado, cerca de 150 °C, enquanto o do gasóleo é de somente 63 °C,

apresentando-se, assim, o biocombustível com um baixo risco de explosão, o que torna o transporte e armazenamento bastante mais seguro. Uma vez que tem um índice de cetano superior ao gasóleo (aproximadamente 60 contra 40 de gasóleo), este confere uma melhor qualidade de ignição do motor, assim como, a rotação do motor se torna mais suave (Demirbas, 2009b; Weaver, 2013; Kiss *et. al.*, 2006). Do mesmo modo, beneficia na lubricidade que, de acordo com Kulkarmi e Dalai (2006), é cerca de 60 % melhor que o gasóleo, com apenas 1 % de biodiesel, o que permite o prolongamento de vida do motor devido a uma combustão mais eficiente (Mesquita *et. al.*, 2011 e 2012; Demirbas, 2009b). Assim, quanto maior a percentagem de biodiesel, menos poluente é o combustível e, conseqüentemente, maior a redução da necessidade de manutenção pois há um menor desgaste do motor (Demirbas, 2009b). Devido à sua característica particular de lubricidade do biodiesel, os motores de combustão são mais silenciosos e limpos, reduzindo as emissões de tubo de escape, fumos nocivos, odores e ruído do próprio motor (Demirbas, 2006 e 2009b; Weaver, 2013).

No entanto, a aplicação do biodiesel como combustível apresenta algumas limitações, nomeadamente, a redução de velocidade e potência do motor, entre 3,5 % e 5 %, comparativamente ao motor a gasóleo (Utomo, 2013; Demirbas, 2009b). Do mesmo modo, ao utilizar biodiesel, o seu consumo é ligeiramente superior relativamente ao gasóleo. Inicialmente, o consumo diminui, porém vai aumentando à medida que a velocidade aumenta. Tal deve-se ao facto de, a velocidades baixas, grande parte do biodiesel ser consumido para ultrapassar a fricção do motor, assim como, devido ao seu teor em oxigénio, este também ocupa espaço, contribuindo para o aumento do consumo (Demirbas, 2009b).

O ponto de turvação é a temperatura à qual o combustível forma a primeira gota de cera, enquanto o ponto de congelação é a temperatura mais baixa à qual um combustível pode fluir no motor, pelo que é importante estes parâmetros terem valores baixos, para um combustível poder ser competitivo com os seus análogos, particularmente no caso do biodiesel. Todavia, este apresenta um ponto de turvação e congelação ligeiramente superior ao gasóleo, cerca de -3 a 12 °C e -15 a -16 °C, respectivamente, comparativamente aos valores de -19 a 5 °C e -35 a -15 °C,

correspondentes do gasóleo, o que causa problemas no arranque a frio (Demirbas, 2009b; Drapcho, *et. al.*, 2008).

### 3.2. Normas de qualidade do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário que este cumpra um conjunto de determinadas especificações, de modo a não ser prejudicial para o meio ambiente, assim como, preservar a integridade dos motores e a segurança no transporte e manuseio, assegurando a introdução adequada do biodiesel no mercado combustível (Gomes *et. al.*, 2008; Viscardi, 2004). Deste modo, todo o processo reaccional e respectivo processo de purificação do biodiesel devem ser rigorosamente controlados, especialmente, ao nível das etapas de separação de biodiesel/metanol, biodiesel/catalisador e biodiesel/água, realizados durante o processo de lavagem do biocombustível, dado que a presença de contaminantes danifica consideravelmente o motor de combustão, assim como, a origem da matéria-prima utilizada afecta a qualidade do biodiesel resultante do processo (Endalew *et. al.*, 2011; Gomes *et. al.*, 2008).

Assim, as especificações de qualidade do biodiesel regem-se segundo normas internacionais que determinam as características e propriedades de um biocombustível, nomeadamente, a EN 14214 e a ASTM D6751 (*American Society for Testing Materials*), a nível europeu e para os EUA, respectivamente (Atabani *et. al.*, 2012; Demirbas *et. al.*, 2009). A tabela 2.3 lista os parâmetros de qualidade do biodiesel estipulados na norma europeia EN 14214.

Um dos parâmetros mais importantes para um biodiesel qualificado para combustível automóvel, consiste no teor de água e ácidos gordos livres que, um valor superior ao estipulado, pode provocar um aumento dos consumos, redução da performance e originar problemas de corrosão, assim como, o teor de glicerina que pode causar a deposição de partículas na câmara de combustão e a formação de um teor elevado de acroleína no gás de escape do motor automóvel (Demirbas, 2009b; Gomes *et. al.*, 2008).

Tabela 2.3 – Especificações de qualidade do biodiesel, segundo a norma europeia EN 14214

Parâmetros	Unidades	Limite		Norma de análise
		Mínimo	Máximo	
Teor de ésteres	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidade a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846/84
Resíduo carbonoso (10 % resíduo destilação)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Humidade	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão à lâmina de cobre (3 h a 50 °C)	-	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, 110 °C	Horas	6,0	-	prEN 15751 EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de iodo	g I/100 g	-	120	EN 14111
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Teor de metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105/6
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metais do grupo I (Na + K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108/9 EN 14538
Metais do grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Teor de fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107

### 3.3. Produção de biodiesel a nível europeu e nacional

O recente aumento na produção de biodiesel, sobretudo na Europa, deve-se essencialmente à criação de directivas que estipulam metas anuais obrigatórias a atingir, para todos os Estados-Membros, até um determinado período de tempo, para o consumo de energia final e em particular para os transportes. Adicionalmente, cada Estado-Membro, a fim de garantir os objectivos energéticos, promove incentivos fiscais aos promotores, de modo a estimular a produção de fontes renováveis, nomeadamente de biodiesel (Comissão das Comunidades Europeias, 2006).

Os maiores produtores mundiais de biodiesel são a Alemanha, Brasil e os Estados Unidos da América (EUA), nos quais a Europa se destaca como líder no ranking dos produtores e consumidores de biodiesel, correspondendo a cerca de 57 % de toda a produção mundial, face aos objectivos definidos pela Comissão Europeia, para utilização deste biocombustível (Banco Espírito Santo, 2013). A Alemanha é o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel com produção de cerca de 2800 t, seguida da França com 1559 t (EBB, 2014). A figura 2.15 mostra a evolução da produção de biodiesel no mundo e respectivas previsões do mesmo até 2017.

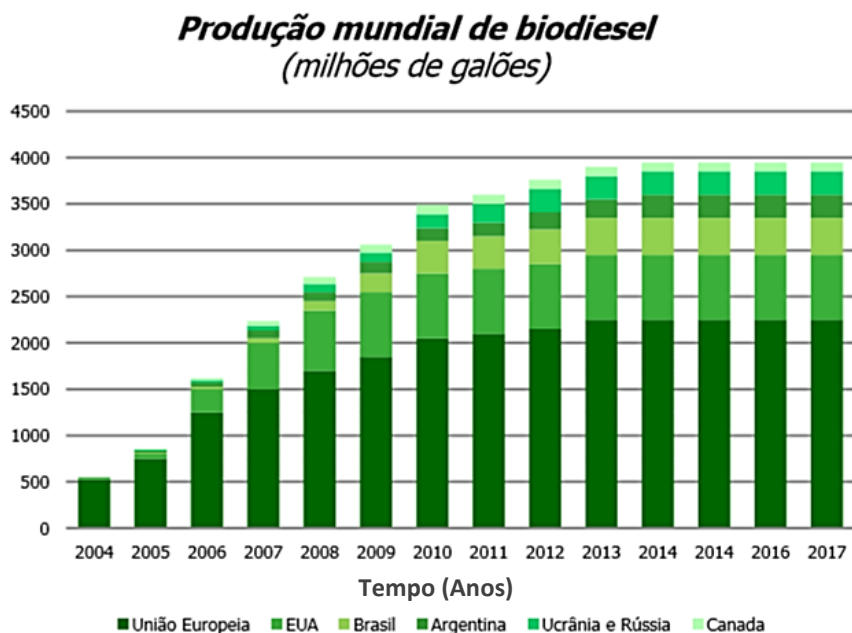
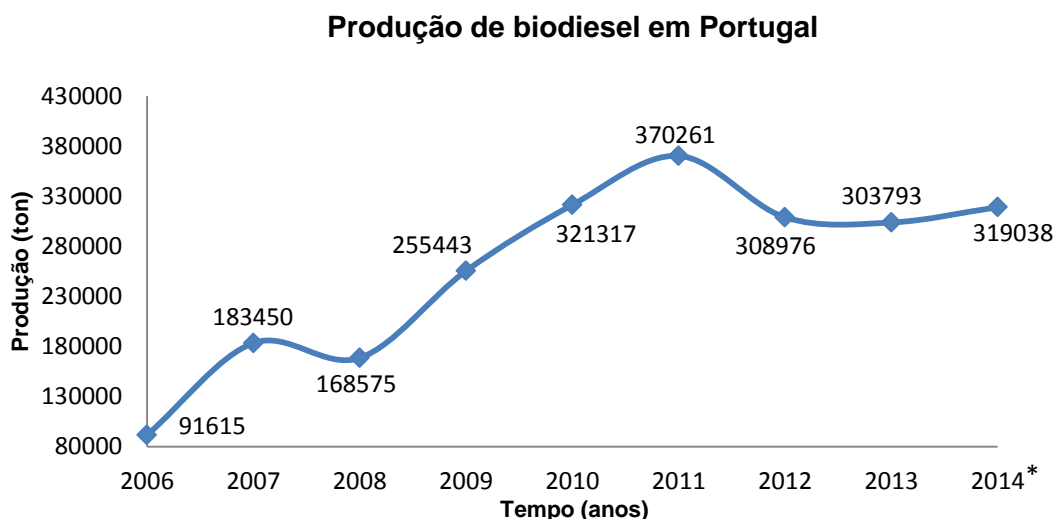


Figura 2.15 – Produção mundial de biodiesel e respectivas previsões (adaptado de Banco Espírito Santo, 2013)

Portugal encontra-se entre os principais líderes na promoção da eficiência energética através do desenvolvimento de fontes renováveis, colocando-se em 8º lugar como consumidor/produzidor de biodiesel, de entre os 27 Estados-Membros da UE, com uma produção anual de 327 milhões de litros de biodiesel referente ao ano de 2012, que foram posteriormente introduzidos no *blend* de gasóleo (Banco Espírito Santo, 2013; EBB, 2014). Existem sete grandes produtores nacionais de biodiesel: Sovena, Iberol, Torrejana, Biovegetal, Prio-Biocombustíveis, Valourodiesel e Bioportdiesel. Estas utilizam como matérias-primas maioritárias, óleos de soja, colza e palma, no qual são importadas dependendo do preço a que cada uma tiver no mercado (Banco Espírito Santo, 2013). A figura 2.16 mostra a evolução da produção de biodiesel, em toneladas, no país.



\*Ano-móvel: Maior de 2013 a Abril de 2014

**Figura 2.16** - Evolução da produção de biodiesel em Portugal (adaptado de Direcção Geral de Energia e Geologia, 2014)

### 3.4. Gerações de produção de biodiesel

O biodiesel pode ter características diferentes de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada na sua produção (Galp energia, 2010). A cada tipologia de matéria-prima usada é aplicado o termo “geração”.

O biodiesel de 1ª geração é fabricado a partir de produtos agrícolas, como colza, girassol e soja, através de um processo de transesterificação (IMVF, 2011). Os óleos vegetais alimentares são obtidos a partir da extracção das sementes correspondentes, transformando-se, posteriormente, pela reacção de transesterificação, em ésteres metílicos ou etílicos, dependendo se o álcool utilizado foi metanol ou etanol, respectivamente, formando-se como subproduto da reacção, glicerina (Puna, 2012b). A figura 2.17 ilustra o processo reaccional e produtos obtidos para matérias-primas de 1ª geração. Este processo sendo derivado de matérias-primas agrícolas entra em concorrência com a indústria alimentar. O biodiesel obtido pode ser introduzido em veículos automóveis, como alternativa ao gasóleo, porém, segundo a especificação da Norma EN590, tem um limite de incorporação no *blend* até 7 % (v/v) devido ao facto de ser um produto quimicamente diferente ao gasóleo (Galp energia, 2010; Bianchi-de-Aguiar *et. al.*, 2010).



Figura 2.17 – Processo de produção de biodiesel de 1ª geração, utilizando metanol como exemplo (adaptado de Puna, 2012b)

Recentemente, surgiu um processo diferente ao referido anteriormente. A matéria-prima continua a ser a biomassa líquida (óleos vegetais), no entanto, em vez de ocorrer por uma reacção de transesterificação, a matéria-prima sofre uma reacção de hidrogenação, seguida de um processo reaccional de isomerização, obtendo-se como

um dos produtos principais, biodiesel composto essencialmente por alcanos. A este processo dá-se o nome de HVO e está ilustrado na figura 2.18.



Figura 2.18 – Processo HVO para produção de biodiesel (adaptado de Puna, 2012b)

O biodiesel de 2ª geração é produzido a partir da biomassa sólida lenho-celulósica, como a celulose, através de um processo em 2 etapas químicas. A primeira etapa consiste na transformação da biomassa em gás de síntese ( $CO$  e  $H_2$ ) através de um processo de gaseificação, seguido de uma segunda etapa, no qual o gás de síntese obtido sofre uma reacção de *Fischer-Tropsch* (FT) resultando, além do biodiesel, em produtos secundários de elevado valor comercial, nomeadamente, ceras e gasolina (Puna, 2012b; IMVF, 2011). Este tipo de biodiesel ganha vantagem relativamente ao de 1ª geração, devido ao facto de ser quimicamente semelhante ao gasóleo utilizado nos motores, razão pela qual, não existem limites de incorporação nos mesmos, assim como, possui características que lhe conferem um produto de elevada qualidade, como o índice de cetano elevado, o ponto de congelação elevado, entre outros (Galp energia, 2010). A figura 2.19 mostra o processo reaccional desta tipologia de matérias-primas.

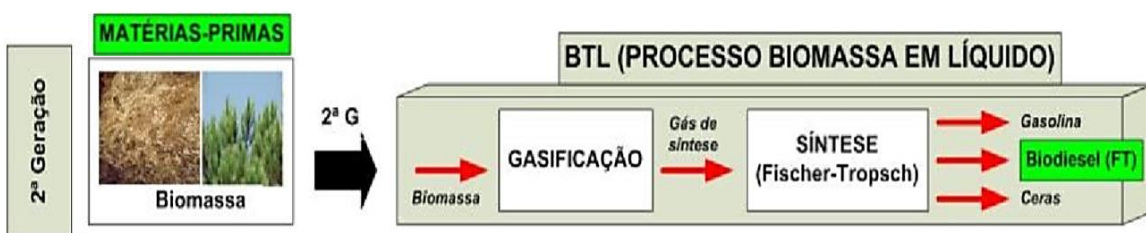


Figura 2.19 – Processo de produção de biodiesel de 2ª geração (adaptado de Puna, 2012b)

Por fim, existe ainda o biodiesel de 3ª geração, produzido a partir de microalgas. Este tipo de processo consiste em extrair o óleo através de bioreactores, procedendo depois, à semelhança do biodiesel de 1ª geração, à reacção de transesterificação, obtendo assim o biodiesel de ésteres metílicos e, como subproduto, a glicerina (Puna, 2012b). Apesar do elevado potencial energético das microalgas em produzir óleo, o

## Capítulo II – Introdução Teórica

rendimento, por hectare, é 200 vezes superior ao rendimento dos melhores óleos vegetais), a extracção do óleo é extremamente difícil, devido à presença de açúcares, resultando em custos operacionais muito elevados, de tal modo que este tipo de processo ainda se encontra numa fase inicial de investigação (Demirbas, 2009b). A figura 2.20 ilustra o processo reaccional para este tipo de produção.



Figura 2.20 – Processo de produção de biodiesel de 3ª geração (adaptado de Puna, 2012b)

### 4. Tecnologias de produção de biodiesel

Devido às características dos óleos vegetais, estes não são adequados para utilização directa como biocombustível, nos motores, uma vez que a sua elevada viscosidade e baixa volatilidade, origina deposição de coque e uma má combustão do motor. Deste modo, é necessário arranjar métodos que permitam solucionar estes problemas, nomeadamente reduzir a sua viscosidade (Demirbas, 2009a). A tabela 2.4 lista algumas das principais tecnologias conhecidas para produção de biodiesel, a partir da biomassa, no qual todos consistem na redução de viscosidade da matéria-prima utilizada (Atabani *et. al.*, 2012; Demirbas *et. al.*, 2009; Ma & Hanna, 1999).

Tabela 2.4 – Comparação entre as tecnologias de produção de biodiesel  
(adaptado de Helwani *et. al.*, 2009)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
<b>Diluição</b>	Processo simples	Elevada viscosidade Má volatilidade e estabilidade
<b>Pirólise</b>	Processo simples Não poluente	Processo a temperatura elevada Custo elevado Produto termicamente instável Baixa pureza
<b>Micro-emulsão</b>	Processo simples	Elevada viscosidade Má volatilidade e estabilidade Baixo índice de cetano
<b>Transesterificação</b>	Características físicas do biodiesel semelhantes às do gasóleo Processo relativamente simples Baixo custo Elevadas conversões Adequado para escala industrial	Na catálise homogénea: Dificuldade na separação dos produtos obtidos Produção de efluentes líquidos Reacções secundárias

Face a problemas incontornáveis pelas três primeiras tecnologias, tais como, o facto de a aplicação directa de óleos vegetais e respectivas misturas (diluição e micro-emulsão) nos motores, serem consideradas inviáveis devido à má volatilidade resultante, assim como, os custos elevados associados ao método de pirólise, entre outros, tornam a transesterificação a tecnologia mais usada nos dias de hoje (Atabani *et. al.*, 2012).

A transesterificação é um método simples de obter um biocombustível (biodiesel), com propriedades semelhantes ao seu análogo não renovável (gasóleo), e um subproduto, glicerina, com valor comercial na indústria farmacêutica, alimentar e cosmética (Demirbas, 2009b; Puna, 2008). A reacção envolve a matéria-prima proveniente da biomassa, como óleo vegetal ou ainda gordura animal, com um álcool, como o metanol ou o etanol, sendo catalisada por catálise homogénea (ácida ou básica), enzimática ou ainda heterogénea. Por via não catalítica, o álcool utilizado na reacção tem de estar em condições supercríticas (Atabani *et. al.*, 2012). O esquema seguinte (figura 2.21) representa os vários tipos de transesterificação referidos acima (Atabani *et. al.*, 2012).

## Capítulo II – Introdução Teórica

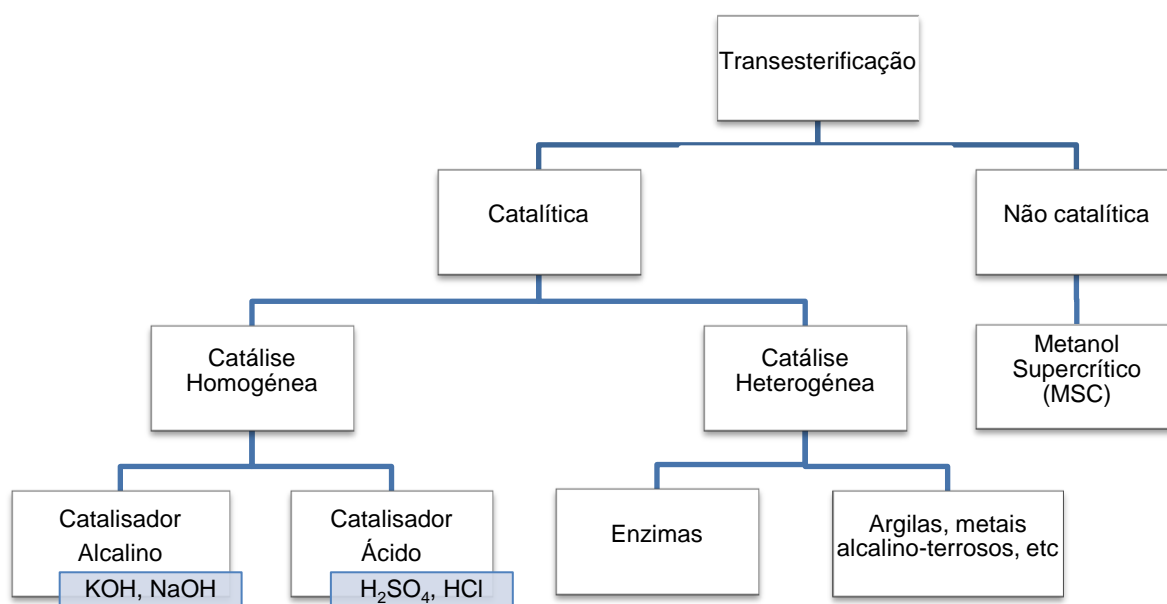


Figura 2.21 – Classificação dos diferentes processos de transesterificação (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)

De entre os métodos referidos, o mais utilizado é a catálise básica homogénea, uma vez que os catalisadores estão facilmente acessíveis e a reacção é rápida, resultando numa elevada conversão em ésteres metílicos (biodiesel), a condições moderadas, ao contrário de outras alternativas, nomeadamente, a catálise homogénea ácida, metanol supercrítico e catálise heterogénea, proporcionando um meio economicamente viável para a produção industrial, ao invés da catálise enzimática. No entanto, requer uns passos adicionais de separação e purificação do biodiesel de modo a cumprir as especificações exigidas pela norma europeia referente aos biocombustíveis, EN 14214, encarecendo os custos processuais e, por conseguinte, o preço final de venda do biocombustível aos incorporadores. A tabela 2.5, mostra as condições necessárias para cada um destes processos bem como, características específicas dos mesmos (Gomes *et. al.*, 2008; Helwani *et. al.*, 2009; Atabani *et. al.*, 2012; Marchetti, 2012; Chouhan & Sarma, 2011).

Tabela 2.5 – Condições operatórias para os principais métodos de transesterificação  
(adaptado de Helwani *et. al.*, 2009)

Variável Processual	Catálise Alcalina Homogénea	Catálise Ácida Homogénea	Catálise Enzimática	Metanol Supercrítico	Catálise Heterogénea
Temperatura (°C)	60-70	55-80	30-40	239-385	180-220
Pressão (bar)	1	1	1	100-250	1-15
Rendimento em FAME (wt %)	>96	>90	>90	>98	>95
Tempo reaccional	1-2 h	4-70 h	8-70 h	4-10 min	3-10 h
Custo do catalisador	Barato	Barato	Elevado	Sem catalisador	Potencialmente barato
Remover por purificação	Metanol, catalisador, glicerol, sabões		Glicerol, enzimas	Metanol	Metanol, glicerol
Purificação do biodiesel	Difícil	Difícil	Fácil	Fácil	Fácil
Teor de AGL na matéria-prima	Sabões	Ésteres	Ésteres	Ésteres	Ésteres

Apesar de a catálise básica homogénea ser a mais utilizada, esta apresenta desvantagens significativas que reflectem posteriormente no preço do biodiesel e são o principal factor pelo qual este biocombustível ainda não é a fonte de energia predominante. Tal deve-se ao facto de, em conjunto com a catálise heterogénea, além do custo associado às plantas oleaginosas, estas necessitam de ter um baixo teor em ácidos gordos livres (AGL), entre 0,5 e 3 % (wt), obrigando a um pré-tratamento destas, uma vez que acima disso, ocorre a formação de sabões (saponificação) que dificultam o processo de purificação do biodiesel. Tal não acontece, com os restantes métodos, uma vez que os AGL promovem a formação dos ésteres que constituem o biodiesel, de tal maneira que ganham vantagem ao permitir a utilização de matérias-primas mais baratas como óleos de fritura. A tabela 2.6, nomeia algumas das principais vantagens e desvantagens dos respectivos métodos de transesterificação existentes (Gomes *et. al.*, 2008; Helwani *et. al.*, 2009; Atabani *et. al.*, 2012; Marchetti, 2012).

## Capítulo II – Introdução Teórica

Tabela 2.6 – Comparação entre os vários processos de transesterificação conhecidos

	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Catálise Alcalina Homogénea</b>	Tempo de reacção rápido Baixo custo Elevada disponibilidade Conversão elevada Requer menor razão molar álcool/óleo	Sensível na presença de água e AGL Separação/purificação difícil Requer pré-tratamento das matérias-primas
<b>Catálise Ácida Homogénea</b>	Rendimento elevado Menos sensível à presença de AGL	Sensível na presença de água Elevado tempo de reacção Alto poder corrosivo nos motores Separação/purificação difícil Requer maior razão molar álcool/óleo
<b>Catálise Enzimática</b>	Purificação do biodiesel mais simples Menos sensível à presença de água Não há reacções indesejáveis Evitam formação de sabões	Elevado tempo de reacção Custos elevados Difícil recuperação e reutilização das enzimas
<b>Metanol Supercrítico</b>	Elevado rendimento num curto espaço de tempo Não é sensível na presença de água e AGL Purificação mais simples Utilização de grande variedade de matérias-primas	Requer temperaturas e pressões elevadas Custos onerosos Elevado consumo de energia Requer maior razão molar álcool/óleo
<b>Catálise Heterogénea</b>	Maior tempo de vida do catalisador Purificação mais simples Menores custos de produção Maior sustentabilidade ambiental	Elevado tempo de reacção Não adequado para matérias-primas não refinadas

O principal motivo pelo qual a catálise ácida não é aplicada industrialmente, além do elevado tempo de reacção não ser rentável, deve-se ao facto de os ácidos utilizados como catalisadores poderem provocar danos nos equipamentos e tubagens, assim como, na estrutura dos motores de combustão devido ao alto poder de corrosão. Por sua vez, a catálise enzimática, dificilmente passará da escala laboratorial e piloto, devido ao elevado custo que as enzimas acarretam e, semelhantemente à catálise ácida, de requerer um tempo de reacção considerável (Utomo, 2013; Demirbas, 2009b; Gomes *et. al.*, 2008).

O processo não catalítico, o qual usa metanol supercrítico, apresenta bastantes vantagens, uma vez que, ao não utilizar catalisador simplifica significativamente as etapas de separação/purificação de biodiesel e, conseqüentemente, de glicerina. Permite ainda uma variada utilização de matérias-primas, devido à capacidade de não

ser sensível na presença de água ou de AGL, uma vez que a presença destes ácidos podem ser esterificados pelo metanol supercrítico. Todavia, requer temperaturas e pressões elevadas, conduzindo a custos operatórios e consumo de energia elevados, tornando este processo economicamente pouco viável (Helwani *et. al.*, 2009; Demirbas, 2009b; Kusdiana & Saka, 2004; Han *et. al.*, 2005).

A catálise heterogénea consegue eliminar algumas das desvantagens inerentes aos processos por catálise homogénea, nomeadamente, eliminar passos na etapa de separação e purificação do biodiesel, reduzindo os custos operatórios, permitindo assim que este processo tenha rentabilidade económica e que apresente competitividade ao nível industrial. Todavia, a reacção é igualmente lenta e as matérias-primas sem pré-tratamento, não são adequadas para este tipo de processo (Gomes *et. al.*, 2008). Assim, na generalidade dos processos, é fundamental reduzir os custos associados na fase de purificação do biodiesel, assim como, rentabilizar estes processos de modo a que se possa utilizar uma variada gama de matérias-primas sem serem restringidas pelo teor de ácidos gordos livres.

## 5. Matérias-primas

Uma das grandes vantagens em se apostar no biodiesel como uma fonte energética renovável alternativa ao gasóleo, reside na grande variedade de matérias-primas que podem dar origem a este biocombustível (Janaun & Ellis, 2010). Existem 4 grandes categorias de matérias-primas (Atabani *et. al.*, 2012):

- Óleos vegetais alimentares: óleo de soja, amendoim, girassol, palma, colza, etc.
- Óleos vegetais não alimentares: óleo de *jatropha*, algas, *karanja*, etc.
- Gorduras animais: sebo de bovino, banha, gordura de galinha amarela, óleos de peixe, etc.
- Óleo residual ou reciclado.

## Capítulo II – Introdução Teórica

As figuras 2.22 e 2.23 ilustram algumas imagens de plantas oleaginosas alimentares e respectivas sementes mais comumente utilizadas como matérias-primas, na produção de biodiesel.



Figura 2.22 – Plantas e respectivas sementes de oleaginosas alimentares (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)



Figura 2.23 – Plantas e respectivas sementes de óleos não alimentares e gordura animal (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)

As oleaginosas são plantas que contêm um elevado teor de óleo nas suas sementes e frutos, podendo ser utilizadas para produção de óleo vegetal, que irá actuar, posteriormente como matéria-prima, para a produção de biodiesel (Banco Espírito Santo, 2013).

No entanto, esta variedade é restringida, essencialmente devido a factores económicos e geográficos, assim como, parâmetros específicos de cada óleo, reduzindo consideravelmente a quantidade de óleos disponíveis e eficientes a utilizar para a produção de biocombustível (Murugesan *et. al.*, 2009). Actualmente, os óleos

vegetais alimentares são a fonte predominante para a produção de biodiesel, sendo que os EUA utilizam preferencialmente o óleo de soja, enquanto que, a nível europeu, são mais utilizados os óleos de colza e girassol e, no sudeste asiático, o óleo de palma é o mais usado (Murugesan *et. al.*, 2009). A figura 2.24, ilustra alguns dos óleos mais utilizados para a produção de biodiesel, a nível mundial. Face a esta procura, em particular para os óleos vegetais alimentares, registou-se uma inflação dos preços destes, devido à competição entre alimento e energia, contribuindo conseqüentemente, com 75 % dos custos totais de produção de biodiesel (IMVF, 2011; Atabani *et. al.*, 2012). A figura 2.25 ilustra a evolução dos preços de algumas das principais oleaginosas, onde se pode verificar que os óleos de colza e girassol são actualmente os mais caros, de entre os óleos vegetais alimentares.

A figura 2.26, mostra a evolução da produção mundial de oleaginosas, que tem posteriormente como consequência, devido à sua valorização energética, o aumento dos custos das mesmas.

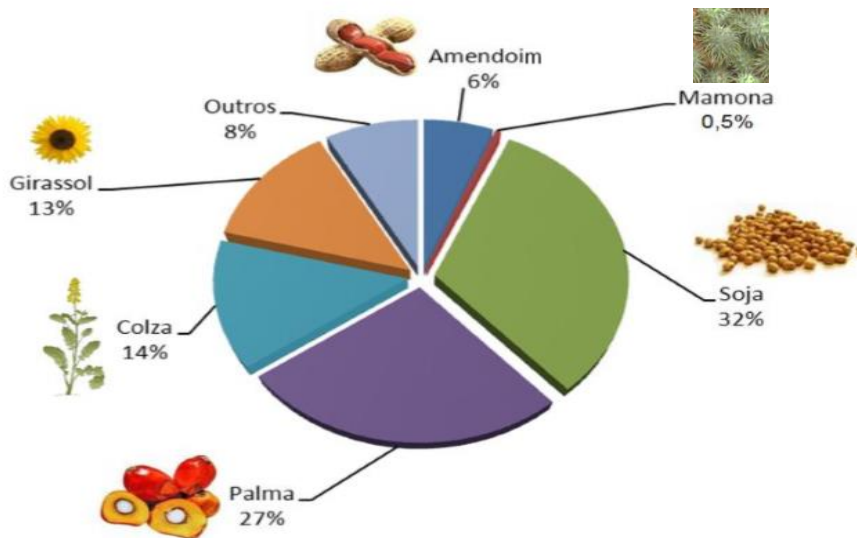


Figura 2.24 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais por tipo de cultura (adaptado de Gonçalves, 2009)

## Capítulo II – Introdução Teórica

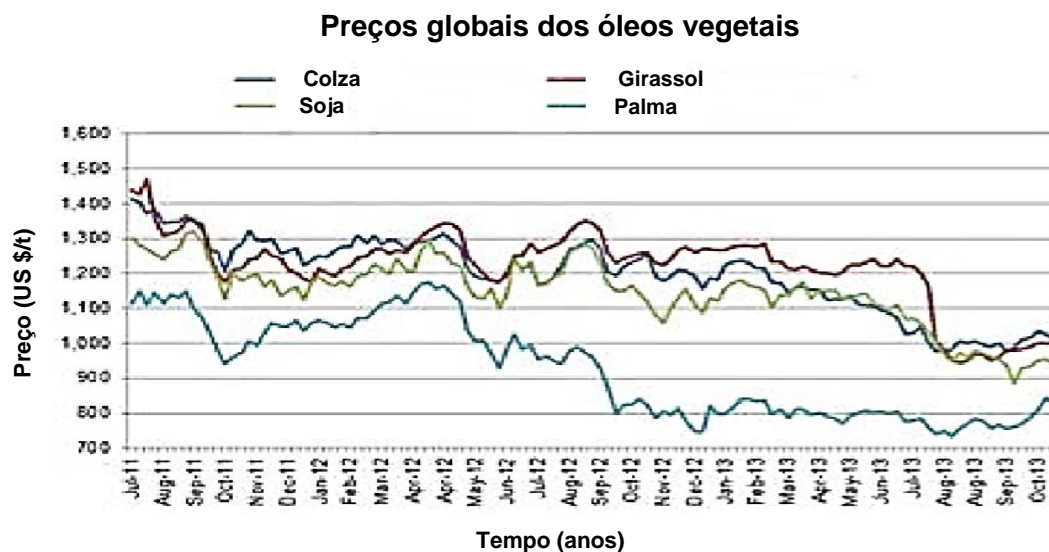


Figura 2.25 – Preços globais dos óleos vegetais (Puna, 2014)

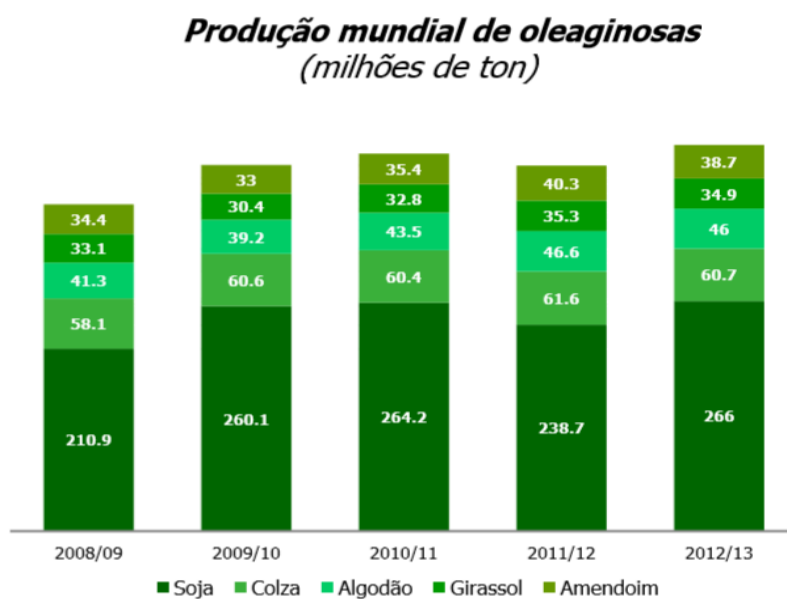


Figura 2.26 – Óleos vegetais mais usados na produção de biodiesel (adaptado de Banco Espírito Santo, 2013)

Assim, com a utilização de óleos vegetais alimentares, é necessário equilibrar entre as necessidades energéticas e os possíveis impactos sociais e alimentares, nomeadamente nos países em desenvolvimento, assim como, reduzir os custos associados na produção de biodiesel. Deste modo, tem-se procurado viabilizar a

utilização de fontes alternativas para a transesterificação, como óleos vegetais não alimentares, gordura animal e mesmo óleos alimentares usados (IMVF, 2011).

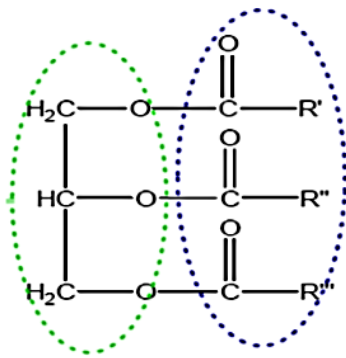


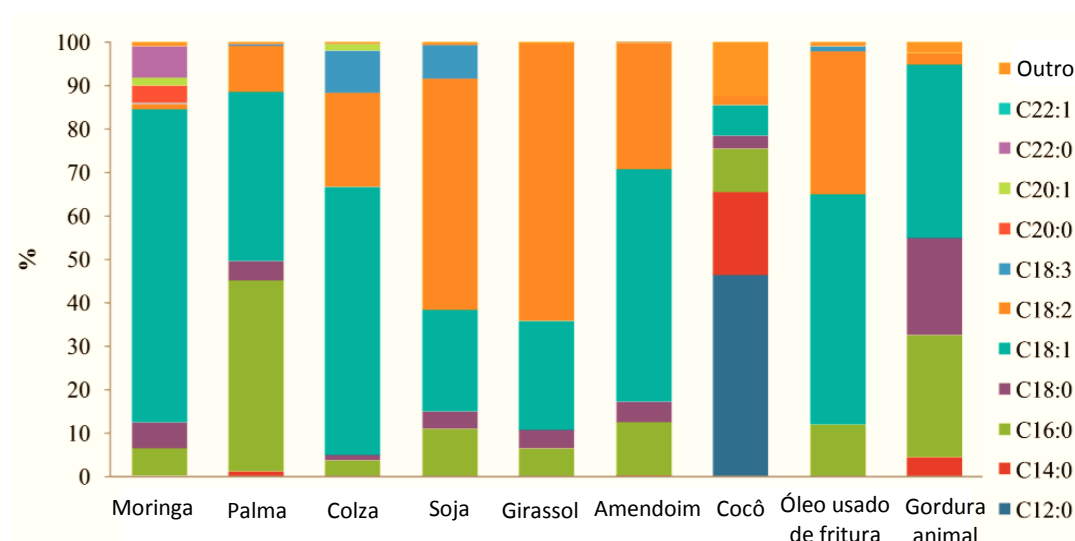
Figura 2.27 – Estrutura de um triglicérido

A composição química destas matérias-primas é constituída maioritariamente por moléculas de triglicéridos, com diferentes graus de saturação, e são os compostos mais abundantes na natureza, correspondendo a cerca de 95 a 97 % existente nos óleos vegetais. Por outras palavras, são um conjunto de ésteres de diversos ácidos carboxílicos de cadeia longa ( $C_{12}$  a  $C_{24}$ ) (ácidos gordos), constituintes das oleaginosas, que por sua vez, estão associados a uma molécula de glicerol (Demirbas, 2009b; Ma & Hanna,

1999; Neto *et. al.*, 2000). A figura 2.27 ilustra a estrutura de um triglicérido, onde a verde se observa a estrutura do glicerol e a azul a estrutura do ácido gordo no qual  $R'$ ,  $R''$  e  $R'''$  representam cadeias carbonatadas (Bernardo, 2010). Cada óleo possui uma mistura variada de ácidos gordos, como se pode observar pela figura 2.28. A nomenclatura CX:Y, dada aos ácidos gordos, indica o número de átomos de carbono (X) e o número de ligações duplas (Y) (Pinto *et. al.*, 2005).

A diferença da produção de biodiesel a partir de matérias-primas diferentes reside, precisamente, na composição e natureza dos ácidos gordos presentes nos triglicéridos constituintes das mesmas.

## Capítulo II – Introdução Teórica



**Figura 2.28** – Perfil de composição de ácidos gordos em diferentes matérias-primas (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)

Uma vez que após a transesterificação se obtêm os ésteres dos ácidos gordos correspondentes que constituem os óleos vegetais, para óleos mais saturados (C12:0, C14:0, C16:0 e C18:0), como o caso do óleo de palma, coco e gordura animal, têm um maior índice de cetano e lubricidade do combustível. No entanto, apresentam um maior ponto de congelação, tendo problemas no arranque a frio, assim como, requerem maior energia a fim de quebrar as ligações. Do mesmo modo, óleos predominantemente insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) têm um elevado ponto de fusão, assim como, uma maior viscosidade, devido às reacções de polimerização, e é quimicamente menos estável. Assim, óleos com uma boa proporção de ácidos monoinsaturados, como o caso do C18:1 (ácido oleico) presente no óleo de colza, são os que apresentam melhores propriedades para a utilização de um biocombustível de qualidade, uma vez que, a ocorrência de reacções de polimerização é substancialmente menor. (Demirbas, 2009b; Drapcho, 2008; Ma & Hanna, 1999; Pinto *et. al.*, 2005). A tabela 2.7 apresenta as fórmulas e nomenclaturas dos principais ácidos gordos constituintes das matérias-primas.

**Tabela 2.7** – Fórmulas químicas dos principais ácidos gordos constituintes das matérias-primas (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)

Ácido gordo	Estrutura (CX:Y)	Nome IUPAC	Fórmula química
Ácido láurico	C12:0	Ácido dodecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Ácido mirístico	C14:0	Ácido tetradecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	C16:0	Ácido hexadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido esteárico	C18:0	Ácido octadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	C18:1	Ácido cis-9-octadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	C18:2	Ácido cis-9,2-octadecadienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolénico	C18:3	Ácido cis-9,12,15-octadecatrienóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido araquídico	C20:0	Ácido eicosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Ácido behénico	C22:0	Ácido docosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Ácido erúcico	C22:1	Ácido cis-13-docosenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Ácido lignocérico	C24:0	Ácido tetracosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

Uma vez que cada óleo apresenta uma composição de ácidos gordos específica e característica das oleaginosas que lhe dá origem, estas providenciam igualmente determinados teores de óleo e, deste modo, rendimentos anuais de óleo extraído, por hectare de cultivo. A tabela 2.8 apresenta alguns desses parâmetros das principais oleaginosas e a tabela 2.9, apresenta algumas das propriedades físicas desses óleos vegetais, utilizados para a produção de biodiesel de 1ª geração.

**Tabela 2.8** – Teor de óleo e rendimento anual de óleo extraído, por hectare de cultivo das principais plantas oleaginosas (adaptado de Atabani *et. al.*, 2012)

Semente	Soja	Girassol	Colza	Palma	<i>Jatropha</i>
Teor em óleo (%)	15-20	25-35	38-46	30-60	35-40
$\eta$ de óleo (L/ha/ano)	446	952	1190	5950	1892

## Capítulo II – Introdução Teórica

Tabela 2.9 – Algumas propriedades físicas dos óleos vegetais mais utilizados (Endalew *et. al.*, 2011)

Óleo	Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
Soja	0,91	32,9	< 3,0	39,6
Colza	0,91	35,1	< 3,0	39,7
Girassol	0,92	32,6	< 3,0	39,6
Palma	0,92	39,6	< 3,0	39,1
<i>Jatropha</i>	0,92	29,4	28,0	38,5

Como se pode constatar, as oleaginosas com maior rendimento em óleo extraído por hectare são a palma, seguido da *jatropha* e colza. Por sua vez, a oleaginosa com menor rendimento é a soja. Em termos de poder calorífico inferior todos os óleos referidos apresentam sensivelmente os mesmos valores, não havendo diferenças significativas, porém o óleo de *jatropha*, em contraste com os óleos vegetais alimentares, apresenta um elevado índice de acidez, embora, por outro lado, possua uma viscosidade bastante inferior, comparativamente aos restantes óleos.

### 6. Reacções químicas e parâmetros

A reacção de transesterificação para produção de biodiesel de 1ª geração, consiste numa alcoólise entre os triglicéridos constituintes da matéria-prima (óleos vegetais ou gordura animal), utilizando preferencialmente, um álcool de cadeia curta, como metanol ou etanol, denominando-se, metanólise ou etanólise respectivamente, na presença de um catalisador homogéneo alcalino (NaOH, KOH ou NaOCH<sub>3</sub>). Como produtos desta reacção, obtém-se uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos (FAME ou FAEE) correspondentes, e como subproduto, glicerol (Puna *et. al.*, 2010; Rostami *et. al.*, 2011 e 2013a;). Apesar de o etanol ser renovável e, deste modo, menos prejudicial para o meio ambiente, o metanol é o álcool mais amplamente utilizado a nível industrial, devido ao seu baixo custo e a vantagens físicas e químicas, nomeadamente, o facto de ser o álcool de cadeia alquílica mais curta e, de ter uma polaridade superior à do etanol, conferindo uma maior facilidade de separação, a jusante do processo, na etapa de separação dos ésteres com o glicerol (Demirbas, 2009b; Ma & Hanna, 1999). A estequiometria da reacção é de 1 mole de triglicéridos para 3 moles de álcool, porém, na prática, devido ao carácter reversível da reacção, é

utilizado um excesso de álcool (normalmente uma razão molar álcool/óleo de 6:1), a fim de deslocar o equilíbrio da reacção para os produtos e assim, garantir a conversão praticamente completa dos triglicéridos (Demirbas, 2006 e 2009b; Puna, 2008; Helwani *et. al.*, 2009). A figura 2.29 ilustra a reacção química global de transesterificação.

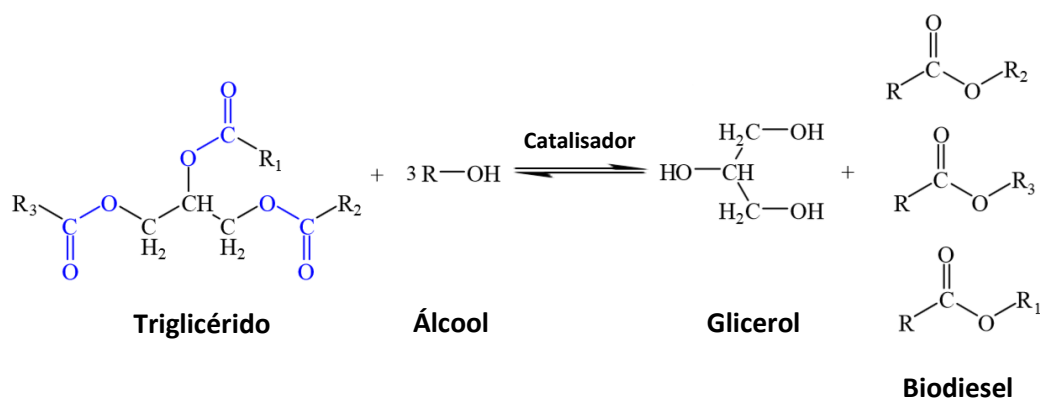


Figura 2.29 – Reacção química global de transesterificação (adaptado de Machado, 2013)

A reacção consiste numa sequência de 3 passos de equilíbrio reaccionais reversíveis e consecutivos, no qual ocorre a formação de 2 produtos intermediários, monoglicéridos e diglicéridos. Em cada passo há, simultaneamente, o consumo de 1 mole de álcool e a formação de 1 mole de éster monoalquílico, pelo qual, na reacção global, são formadas 3 moles de ésteres metílicos (Demirbas, 2009b; Rinaldo *et. al.*, 2007). A figura 2.30 apresenta a sequência das etapas da reacção de transesterificação, utilizando o metanol como álcool.

É o último passo da reacção, que determina a velocidade da reacção, onde ocorre a formação dos ésteres a partir dos monoglicéridos, uma vez que estes são o intermediário mais estável. A utilização do catalisador destina-se a aumentar a velocidade da reacção e, conseqüentemente, o rendimento da mesma (Demirbas, 2009b).

## Capítulo II – Introdução Teórica

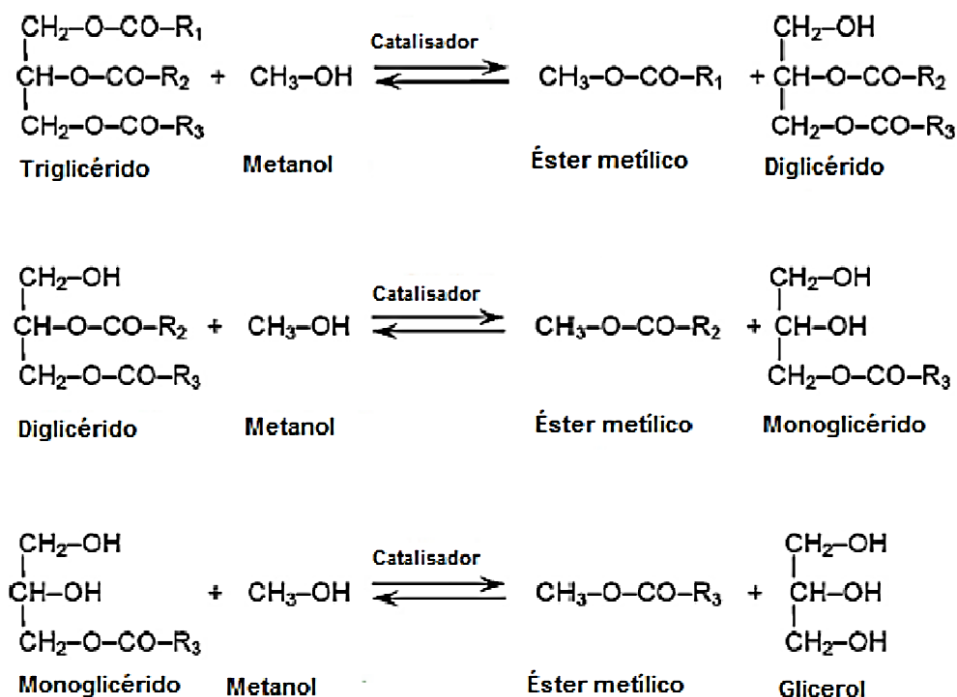


Figura 2.30 – Etapas da reacção de transesterificação (Borges & Díaz, 2012)

Como já foi referido anteriormente, a transesterificação homogénea alcalina é o mecanismo mais utilizado a nível industrial, devido ao baixo custo dos catalisadores disponíveis e à obtenção de conversões elevadas num curto período de tempo (Demirbas, 2008; Mesquita *et. al.*, 2011). O mecanismo da catálise está representado na figura 2.31.

Para este tipo de catálise dá-se, primeiramente, a reacção de um álcool (metanol ou etanol) com uma base forte (NaOH ou KOH), originando a formação de um alcóxido e um catalisador protonado. Esse alcóxido vai provocar um ataque nucleófilo ao grupo carbonilo do triglicérido, criando um composto intermediário tetraédrico, no qual o anião correspondente do diglicérido e um éster monoalquílico são formados.

Após a desprotonação do catalisador, obtendo conseqüentemente, o diglicérido, este irá reagir com uma nova molécula de álcool, iniciando assim outro ciclo catalítico. Os produtos intermediários, diglicéridos e monoglicéridos são assim convertidos, pelo mesmo mecanismo, numa mistura de ésteres alquílicos e glicerol. R', R'' e R''' representam as cadeias de ácidos gordos correspondentes da composição

característica da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel. (Demirbas, 2008 e 2009)

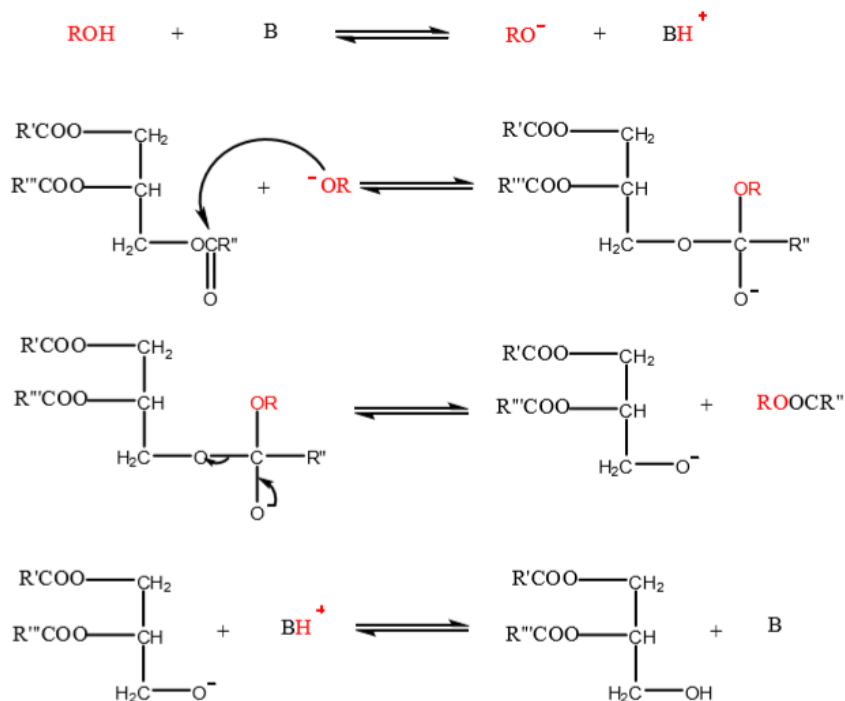


Figura 2.31 – Mecanismo reaccional da reacção de transesterificação por catalise básica (adaptado de Machado, 2013)

No entanto, a transesterificação, é sensível à presença de água, de tal modo, que quer os triglicéridos, do óleo vegetal ou gordura animal, quer o álcool utilizado necessitam de serem anidros, de forma a evitar a formação de sabões (% H<sub>2</sub>O entre 0,1 e 0,3 % (wt)). A reacção de saponificação encontra-se ilustrada na figura 2.32, em que se utiliza hidróxido de sódio (NaOH) como exemplo do catalisador. A formação de sabões consome catalisador, diminuindo, conseqüentemente, o rendimento em FAME, assim como, dificulta a fase de separação do glicerol, face à formação de emulsões (Helwani *et. al.*, 2009; Sharma *et. al.*, 2011).

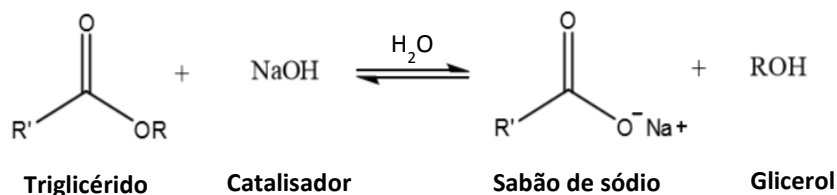


Figura 2.32 – Reacção secundária de saponificação dos triglicéridos (adaptado de Machado, 2013)

## Capítulo II – Introdução Teórica

Do mesmo modo, a presença de água pode potencializar a hidrólise dos triglicéridos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais, produzindo ácidos gordos livres, que por sua vez, irá consumir o catalisador do processo, diminuindo o rendimento da reacção de transesterificação (Marchetti, 2012). A figura 2.33 demonstra a reacção de hidrólise dos triglicéridos.

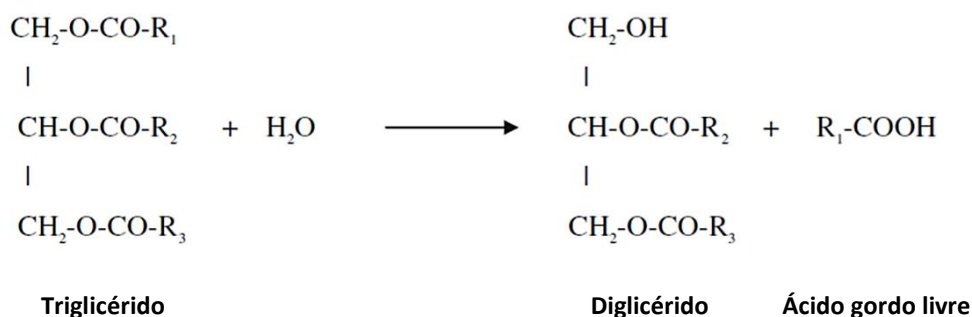


Figura 2.33 – Reacção secundária de hidrólise dos triglicéridos (adaptado de Torres, 2011)

Adicionalmente, a transesterificação por catálise básica é inviável para matérias-primas com um índice de acidez elevado, devido à presença de AGL (superior a 0,5 % (wt)), uma vez que reagem com o metal proveniente do catalisador (Na ou K), originando sabões (reacção de neutralização), acelerando a desactivação do catalisador (Borges & Díaz, 2012; Marchetti *et. al.*, 2007; Drapcho *et. al.*, 2008). Na figura 2.34 está esquematizada a reacção de neutralização, utilizando NaOH como catalisador. Esta reacção pode surgir como alternativa neste tipo de catálise, quando se pretende neutralizar os ácidos gordos livres, sem o recurso à reacção de esterificação. A quantidade de catalisador utilizado é dependente do teor de ácidos livres existentes na matéria-prima.

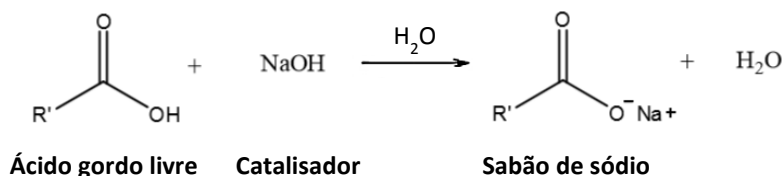


Figura 2.34 – Reacção de neutralização dos ácidos gordos livres (adaptado de Machado, 2013)

Face às reacções indesejáveis que podem ocorrer na catálise alcalina, a reacção de esterificação surge como uma opção para utilização de matérias-primas com índice de acidez elevado, funcionando como pré-tratamento das mesmas, no qual os ácidos

gordos livres são convertidos a ésteres alquílicos e água, sob a actuação de um catalisador ácido, tais como, ácido clorídrico ou ácido sulfúrico (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), evitando assim uma utilização significativa do catalisador básico (Endalew *et. al.*, 2011; Drapcho *et. al.*, 2008). A figura 2.35 ilustra a reacção de esterificação, utilizando o metanol como álcool.

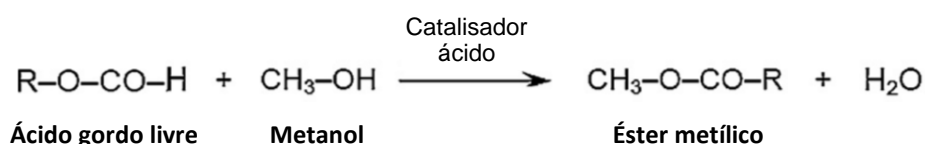


Figura 2.35 – Reacção de esterificação dos ácidos gordos livres (adaptado de Borges & Díaz, 2012)

- **Variáveis processuais**

De modo a se obter o maior rendimento possível em ésteres alquílicos, é necessário proceder à optimização de diversos factores reaccionais (Ramos *et. al.*, 2003). Esses parâmetros incluem (Demirbas, 2009b):

- ✓ Temperatura e pressão reaccionais
- ✓ Razão molar álcool/óleo
- ✓ Quantidade de água e teor de ácidos gordos livres
- ✓ Tempo reaccional
- ✓ Tipo e quantidade de catalisador utilizado

Estas variáveis irão reflectir-se na velocidade da reacção de transesterificação, que sendo uma reacção reversível, o rendimento desta irá depender do deslocamento do equilíbrio a favor dos produtos (Demirbas, 2009b; Ramos *et. al.*, 2003).

### 7. Purificação do biodiesel

Após o término da reacção, a fase rica em biodiesel é separada da fase rica em glicerol mais densa, geralmente por decantação (Pinheiro *et. al.*, 2014). Face aos níveis de qualidade rigorosos exigidos pelas especificações internacionais de normalização, para aplicação como biocombustível, é necessário o biodiesel passar por um processo de purificação, uma vez que, após a separação maioritária do glicerol, ainda contém impurezas resultantes da reacção, nomeadamente, metanol e vestígios de catalisador dissolvido, ou ainda triglicéridos não reagidos, água e ácidos gordos livres que tenham permanecido durante a reacção, provenientes das matérias-primas (Mesquita *et. al.*, 2012; Follegatti-Romero *et. al.*, 2010). Esse processo consiste numa série de três etapas de lavagem com água, alternando com uma solução ácida fortemente diluída, como ácido nítrico, primeiramente para remover impurezas existentes, depois para eliminar resíduos de catalisador, terminando com uma última lavagem com água, a fim de retirar vestígios do ácido utilizado na lavagem anterior (Parente, 2003; Tagol, 2007). Para finalizar o processo, o biodiesel é submetido a uma etapa de secagem/evaporação de modo a eliminar a água e/ou recuperar o álcool remanescente nas operações precedentes (Parente, 2003). Esta última etapa pode ser realizada por aquecimento ou destilação a vácuo, porém requer consumo de energia elevado, assim como, para o caso de se utilizar etanol como álcool para a reacção de transesterificação, este apresenta um azeótropo com a água, de modo que a destilação destes dois componentes só é possível até uma pureza do álcool de 95,6 % (Vane, 2008; Ramyadevi *et. al.*, 2012; Parente, 2003; Agarwal, 2007).

Deste modo, apesar de a catálise homogénea alcalina ser a mais utilizada a nível industrial, esta está fortemente influenciada pelos preços das matérias-primas que condicionam o tipo de biodiesel produzido, assim como, o processo de purificação de biodiesel que acarreta custos consideráveis, afectando consequentemente, a viabilidade do processo, pelo que tem-se desenvolvido outras alternativas. Uma dessas alternativas consiste, precisamente, na utilização da extracção líquido-líquido, em detrimento da destilação, uma vez que, poderá conduzir a resultados satisfatórios, quer na redução dos custos operatórios, quer na qualidade do produto final (Vane, 2008; Negi *et. al.*, 2006).

## 7.1. Extracção Líquido-Líquido

A extracção líquido-líquido é uma operação unitária, a qual consiste na separação de um ou mais componentes de uma mistura líquida através da adição de um solvente líquido insolúvel com o diluente, onde o componente a separar da mistura (soluto) se dissolve preferencialmente no solvente (Puna, 2012a).

Esta operação unitária tem vindo a ganhar importância, nos últimos anos, devido a necessidades cada vez mais estritas, como ter especificações com pureza cada vez mais elevada, devido à capacidade de utilizar solventes com alta selectividade. A extracção é preferida a outras operações unitárias de separação, como a destilação e a absorção, quando estão dissolvidas substâncias complexas inorgânicas em soluções orgânicas ou aquosas, ou quando o composto a separar está presente em quantidades pequenas, ou ainda quando o soluto tem um ponto de ebulição muito elevado. Também é preferida quando se pretende separar misturas com grande percentagem de água, ou que dão origem a azeótropos, ou ainda, quando se pretende recuperar compostos sensíveis à temperatura, ou com pontos de ebulição muito próximos (Seader & Henley, 2006).

No entanto, a destilação, que tem como propriedade base a volatilidade, continua a ser a operação mais utilizada por ser uma unidade com procedimentos e dimensionamento de operação bem estabelecidos, assim como, origina misturas binárias com um elevado grau de pureza, ao contrário da extracção, cuja propriedade baseia-se na solubilidade. Esta operação necessita de trabalho experimental prévio, em laboratório, para a selecção do solvente adequado à separação pretendida e os produtos requerem tratamento para a recuperação do solvente, normalmente por destilação. A tabela 2.10 enumera algumas das principais vantagens e desvantagens das unidades de destilação e extracção líquido-líquido (Vane, 2008; Seader & Henley, 2006; Puna, 2012a).

## Capítulo II – Introdução Teórica

**Tabela 2.10** – Principais vantagens e desvantagens dos processos de destilação e de extracção líquido-líquido

Processo	Vantagens	Desvantagens
Destilação	Origina produtos praticamente puros (misturas binárias)	Ineficiente para viscosidades e diferença de densidade de fases elevadas
	Operação madura	Intensidade energética elevada
Extracção Líquido-Líquido	Maior flexibilidade na selecção das condições operatórias	Não fornece produtos puros (misturas ternárias)
	Baixo requisito de energia	Requer energia mecânica
	Mais barato que a destilação a vácuo	Requer tratamentos posteriores
	Maior resistência à transferência de massa	Necessário realizar trabalho experimental prévio

A extracção líquido-líquido envolve um sistema ternário, baseando-se numa alimentação constituída por, pelo menos, dois componentes, o soluto e o arrastador ou diluente. A alimentação por sua vez, é misturada com um solvente que, além de não ser tóxico, deve ser barato e facilmente recuperável, por destilação, a jusante desta operação, deverá ser o mais imiscível possível com os componentes à excepção do soluto em que deve ter uma grande afinidade, bem como, ter uma densidade diferente da alimentação de modo a facilitar a separação. Nesta operação unitária, obtêm-se duas correntes, uma rica em solvente que conterá grande parte do soluto (extracto) e outra rica no arrastador (refinado) (Puna, 2012a; Seader & Henley, 2006). A figura 2.36 esquematiza a unidade de extracção líquido-líquido.



**Figura 2.36** – Unidade de extracção líquido-líquido (adaptado de Puna, 2012a)

Assim, para que se possa rentabilizar e viabilizar o processo de transesterificação e obter um biocombustível de elevada qualidade, é essencial ter conhecimento do equilíbrio de fases dos componentes envolvidos, de maneira a seleccionar o solvente ideal e mais eficiente para a fase de separação e purificação do biodiesel (Negi, *et. al.*, 2006; Rostami *et. al.*, 2013a).

### • Diagramas ternários e curva binodal

A composição do equilíbrio líquido-líquido de uma mistura ternária pode ser determinada a partir da construção de diagramas de fases, ou diagramas ternários, os quais são fundamentais para o estudo de solubilidade dos componentes do referido sistema. Neste trabalho experimental em particular, pretende-se que o biodiesel possa cumprir com os parâmetros de qualidade referentes ao teor de água e de metanol, estipulados nas normas europeias, de modo a poder ser utilizado nos motores automóvel, puro ou misturado com o gasóleo.

Existem diversos tipos de diagramas de fases, porém, somente diagramas do tipo 1 e 2, dependendo da temperatura, podem ser aplicados para misturas ternárias em que o soluto e solvente são completamente ou parcialmente miscíveis (Seader & Henley, 2006; Puna, 2012a). Os diagramas do tipo 0 e 3 representam, respectivamente, misturas em que os componentes, ou não são miscíveis ou, são todos miscíveis (Jorge, 2011). A figura 2.37 mostra as diferentes categorias de diagramas de fases.

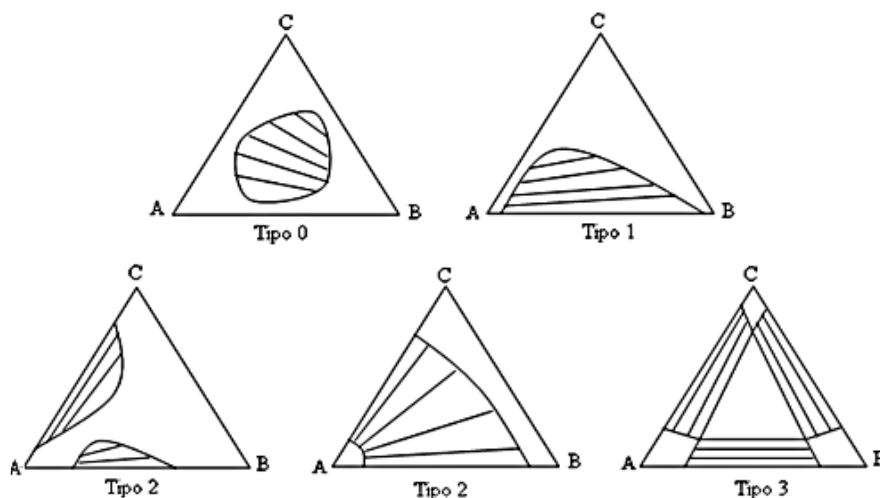


Figura 2.37 – Tipos de diagramas de fases (adaptado de Jorge, 2011)

## Capítulo II – Introdução Teórica

Um diagrama de fases é representado por um diagrama triangular no qual, cada vértice representa um componente puro do sistema ternário, sendo que os lados do triângulo retratam as misturas binárias correspondentes. São caracterizados pela existência de uma curva de equilíbrio (curva binodal), a qual representa os limites de miscibilidade, ou seja, separa a região bifásica da monofásica. Existem ainda as *tie-lines*, que são rectas que descrevem a composição de duas fases em equilíbrio (extracto e refinado) e estão delimitadas na zona bifásica (Ramyadevi *et. al.*, 2012; Seader & Henley, 2006; Puna, 2012a). A figura 2.38 esquematiza um diagrama ternário do tipo 1, o mais comum para extracção líquido-líquido com sistema ternário.

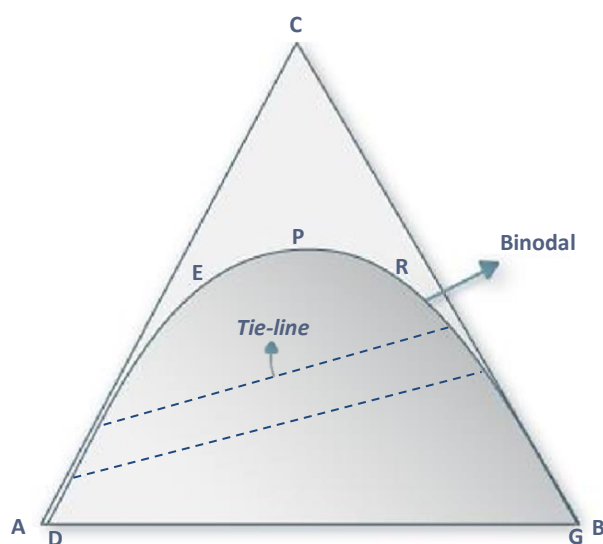


Figura 2.38 – Diagrama triangular do tipo 1 (adaptado de Puna, 2012a)

O diagrama ilustrado pela figura 2.38 apresenta como coordenadas A,B e C, no qual representam respectivamente, o diluente, o solvente e o soluto. Por sua vez, a fase de refinado, rica em diluente, está representada pelos pontos sob curva binodal DEP e a fase de extracto, rica em solvente, está apresentada pelos pontos correspondentes à curva binodal PRG. O ponto P, comum às duas fases, retrata o ponto crítico, no qual estas têm composições idênticas (Seader & Henley, 2006).

- **Simulação termodinâmica**

O desenvolvimento de modelos teóricos, na termodinâmica molecular, no comportamento de soluções líquidas é baseado no conceito de “composição local”. Este conceito foi introduzido por Wilson (1964) através da equação que permitiu correlacionar os dados de equilíbrio líquido-líquido permitindo, deste modo, o desenvolvimento de modelos alternativos de composições local, nomeadamente, o modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*), o modelo UNIQUAC (*UNiversal QUAsi-Chemical*) e ainda o método UNIFAC (*UNiversal quasi-chemical Functional group Activity Coefficient*) baseado na equação de UNIQUAC, no qual são determinados os coeficientes de actividade a partir das contribuições de variados grupos que constituem as moléculas de uma solução (Smith & Van Ness, 1987).

Estes modelos permitem descrever o equilíbrio de fases e assim, prever o comportamento de determinados sistemas, nomeadamente, sistemas ternários, a diferentes temperaturas, de modo a correlacionar os dados experimentais obtidos com os coeficientes de actividade estimados, averiguando se o modelo pode ser ou não aplicado ao referido sistema (Rostami *et. al.*, 2011 e 2013a; Oliveira *et. al.*, 2011b). Adicionalmente, têm a vantagem de conseguir lidar com sistemas apolares, polares e associativos, porém, a sua aplicação apenas resulta numa gama de temperaturas restrita e para pressões baixas, assim como, não têm a capacidade de prever para novos sistemas (Oliveira *et. al.*, 2011b).

Assim, a simulação termodinâmica é uma parte integrante fundamental para o dimensionamento e respectiva optimização das unidades de separação processuais existentes, actualmente, nos processos de produção de biodiesel.

O modelo NRTL foi proposto por Prausnitz, em 1968, e pode ser aplicado a sistemas ternários e de ordem superior, em que utilizam parâmetros de regressão dos dados de equilíbrio binário. O modelo NRTL tem a capacidade de combinar as vantagens das equações de Wilson com as equações de Van Laar, na estimação dos coeficientes de actividade, podendo representar razoavelmente bem o equilíbrio líquido-líquido. Porém, devido à estrutura característica da equação de NRTL (equação 1), esta pode produzir múltiplas lacunas erróneas de miscibilidade (Hesketh & LaMarca, 2006).

## Capítulo II – Introdução Teórica

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (1)$$

No qual,

$\gamma_i$  – Coeficiente de actividade do componente i

$$G_{ij} = e^{[-\tau_{ij} \alpha_{ij}]}$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT}$$

$x_i$  – Fracção molar do componente i

T – Temperatura (K)

n – Número total de componentes

$a_{ij}$  – Parâmetro de energia independente da temperatura entre os componentes i e j (cal/gmol)

$b_{ij}$  – Parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes i e j (cal/gmol-K)

$\alpha_{ij}$  – Constantes do modelo NRTL não aleatórias, para interacção binária. Notar que  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  para todos os binários.

Destes parâmetros presentes, cinco são ajustáveis:  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$  e  $b_{ji}$

O modelo UNIQUAC proposto por Abrams e Prausnitz, em 1975, é aplicado sobretudo para sistemas não ideais, a temperaturas e pressões baixas, ganhando vantagem relativamente ao NRTL, devido à sua simplicidade e capacidade de representar o equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor com precisão. No entanto, é necessário obter, previamente, dados experimentais a fim de estimar os parâmetros do modelo. A equação relativa ao modelo UNIQUAC (equação 2) é mais detalhada que o NRTL e pode ser aplicada a uma grande variedade de misturas entre as quais,

água, álcoois e ésteres. Do mesmo modo, os parâmetros ajustados apresentam uma menor dependência da temperatura, tornando-os válidos para extrapolação, conferindo assim uma maior fiabilidade do modelo (Smith & Van Ness, 1987; Hesketh & LaMarca, 2006).

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 0.5Zq_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + L_i - \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left( 1.0 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (2)$$

Em que,

$\gamma_i$  – Coeficiente de actividade do componente i

$x_i$  – Fracção molar do componente i

T – Temperatura (K)

n – Número total de componentes

$$L_j = 0,5Z(r_j - q_j) - r_j + 1$$

$$\theta_i = \frac{b_i x_i}{\sum q_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp - \left[ \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT} \right]$$

Z – número de co-ordenação (Z = 10,0)

$a_{ij}$  – Parâmetro de energia independente da temperatura entre os componentes i e j (cal/gmol)

$b_{ij}$  – Parâmetro de energia dependente da temperatura entre os componentes i e j (cal/gmol-K)

$q_i$  – Parâmetro relativo à Área de *Van der Waals* –  $q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \times 10^9}$

$A_w$  – Área de *Van der Waals*

$r_i$  – Parâmetro relativo ao Volume de *Van der Waals* –  $r_i = \frac{V_{wi}}{15,17}$

## Capítulo II – Introdução Teórica

---

$V_{wi}$  – Volume de *Van der Waals*

O modelo UNIFAC, tal como o modelo UNIQUAC foi proposto em 1975, por Fredenslund, com o objectivo de prever o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e os pontos de azeotropia. De forma a melhorar a representação do equilíbrio de fases, reestimaram-se os parâmetros de iteração a dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) (UNIFAC-ELL) (Ribeiro, 2010). Este modelo, apresenta uma gama de aplicabilidade vasta, devido aos diversos modelos modificados que foram criados, como o UNIFAC-ELL, porém a precisão e aplicação correspondente do modelo depende muito da qualidade dos parâmetros de interacção disponíveis (Ribeiro, 2010).

A equação para o modelo UNIFAC (equação 3) baseia-se no coeficiente de actividade de um componente numa mistura em que é constituído por duas partes, uma parte combinatorial e uma parte residual (Voutsas & Tassios, 1997):

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{comb} + \ln\gamma_i^{res} \quad (3)$$

A parte combinatoria consiste numa função da fracção molar dos componentes da mistura e é dada pelas equações 4 a 6 (Voutsas & Tassios, 1997):

$$\ln\gamma_i^{comb} = \ln F_i + 1 - F_i - 5q_i \left( \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (4)$$

$$F_i = \frac{r_i^k}{\sum_j x_j r_j^k}, k = 1 \quad (5)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (6)$$

Em que,  $q_i$  e  $r_i$  correspondem à área e volume de *Van der Waals*, respectivamente.

Por sua vez, a parte residual é representada pela equação 7 e 8 (Voutsas & Tassios, 1997):

$$\ln\gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln\tau_k - \ln\tau_k^{(i)}) \quad (7)$$

$$\ln\tau_i = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_m \psi_{nm}} \right] \quad (8)$$

Em que,  $\theta_m$  é a fracção de área do grupo,  $X_m$  é a fracção molar do grupo e  $\psi_{nm}$  o parâmetro de interacção do grupo, determinadas pelas equações 9 a 11, respectivamente (Voutsas & Tassios, 1997):

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (9)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (10)$$

$$\psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right) \quad (11)$$

Assim estes modelos possibilitam, a partir dos coeficientes de actividade prever a miscibilidade de sistemas, em particular, misturas ternárias.

Para o âmbito deste trabalho a tabela 2.11 resume uma lista de alguns dos resultados obtidos para o traçado de diagramas ternários com os sistemas biodiesel/metanol/água, biodiesel/etanol/água e biodiesel/glicerol/água.

## Capítulo II – Introdução Teórica

**Tabela 2.11** - Resultados publicados de sistemas ternários, condições experimentais e modelos termodinâmicos aplicados, encontrados na literatura, para purificação do biodiesel

Sistema	Referência	Condições	Modelo	Observações
FAME + Água + Metanol	(Lee M. <i>et. al.</i> , 2010)	T = 25 °C Oleato e linoleato de metilo	UNIQUAC NRTL UNIFAC	O UNIFAC não consegue prever com rigor as composições de fase das <i>tie-lines</i> . O UNIQUAC é melhor com um desvio de 0,0017 % e 0,0101 % de oleato de metilo e linoleato de metilo, respectivamente, comparativamente aos 0,0042 % e 0,0101 %, do NRTL
	(Pinheiro <i>et. al.</i> , 2014)	T = 40 °C Biodiesel de soja, cocô e milho	UNIQUAC NRTL UNIFAC	Os modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram desvios globais de 1,34 %, enquanto o UNIFAC apresentou um desvio de 4,13 %
	(Rostami <i>et. al.</i> , 2013a)	T = 30 e 40 °C Biodiesel de girassol	UNIQUAC	O modelo foi satisfatório apresentando um desvio de 2,80 e 4,41 %, para 30 e 40 °C, respectivamente
FAME + Glicerol + Metanol	(Lee <i>et. al.</i> , 2010)	T = 25 °C Oleato e linoleato de metilo	UNIQUAC NRTL UNIFAC	O UNIFAC não consegue prever com rigor as composições de fase das <i>tie-lines</i> . O UNIQUAC é melhor com um desvio de 0,0067 % e 0,0050 % de oleato de metilo e linoleato de metilo, respectivamente, comparativamente aos 0,0114 % e 0,0119 %, do NRTL
	(Mazutti <i>et. al.</i> , 2013)	T = 30 °C Biodiesel de soja	UNIQUAC	Modelo satisfatório com um desvio global de 2,11 %
FAEE + Água + Etanol	(Ribeiro, 2010)	T = 25 e 40 °C Laurato de metilo	UNIFAC	Modelo apresentou um desvio de 7,92 e 5,48 % para 25 e 40 °C, respectivamente
	(Mazutti <i>et. al.</i> , 2013)	T = 30 °C Biodiesel de soja	UNIQUAC	Modelo satisfatório com um desvio global de 2,11 %
FAEE + Glicerol + Etanol	(Mesquita <i>et. al.</i> , 2011)	T = 25 e 40 °C Biodiesel de soja e girassol	NRTL	Modelo satisfatório com um desvio global de 1,90 %
	(França, 2008)	T = 25 °C Biodiesel de mamona	UNIQUAC	Modelo satisfatório com um desvio global de 1,52 %
	(Basso, <i>et. al.</i> , 2012)	T = 25 °C Biodiesel de óleo de crambe	NRTL UNIFAC-LLE	O modelo NRTL foi o melhor com um desvio de 0,82 % enquanto o UNIFAC-LLE teve um desvio de 2,72 %
	(Mazutti <i>et. al.</i> , 2013)	T = 30 °C Biodiesel de soja	UNIQUAC	Modelo satisfatório com um desvio global de 1,39 %
	(França, 2009)	T = 25 °C Biodiesel de óleo de castor	UNIQUAC	Modelo satisfatório com um desvio global de 1,52 %
	(Kanda, 2013)	T = 25 e 40 °C Palmitato de etilo	UNIQUAC NRTL com UNIFAC-LL	Modelo satisfatório com desvios globais de 1,19, 0,77 e 1,34 % para UNIFAC-LL, UNIQUAC e NRTL, respectivamente



# Parte Experimental



### **CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão abordados e descritos os procedimentos experimentais efectuados, para o traçado das curvas de calibração, das misturas binárias metanol/água e etanol/água, assim como, o procedimento experimental para o traçado das linhas de equilíbrio (curvas binodais) das misturas ternárias biodiesel/álcool/água.

França (2009) testou e validou o procedimento experimental utilizado neste trabalho, nomeadamente, o método de titulação para a determinação das curvas binodais, tendo para tal, estudado a solubilidade do sistema ternário butanol/propanol/água a 25 °C, comparando os resultados obtidos com os de literatura. França verificou que os resultados revelaram ser satisfatoriamente reprodutíveis, validando o procedimento para determinar as curvas binodais com o referido método e respectivas *tie-lines*, através das curvas de calibração (França et. al., 2009).

#### **1. Reagentes**

Para o desenvolvimento deste trabalho experimental foi utilizado biodiesel fornecido pela unidade fabril Sovena, localizada perto da zona de Trafaria, concelho de Almada. Este biodiesel cumpre todos os requisitos de qualidade da Norma EN 14214. Este biodiesel foi obtido por catálise homogénea com metóxido de sódio, usado como agente de alcoólise, metanol (Tagol, 2007).

Em laboratório, foram utilizados ainda os seguintes reagentes: metanol (Riedel-de Haën) com um teor máximo de água de 0,005 %, etanol (Scharlau) com um máximo de teor de água de 0,01 % e água destilada.

## 2. Materiais e equipamentos utilizados

Para a determinação das curvas de calibração, curvas binodais e *tie-lines*, foram preparadas soluções binárias e ternárias respectivamente, utilizando para as pesagens, a balança analítica *METTLER Toledo, PB3002* ( $e = \pm 0,1$  g,  $d = \pm 10$  mg), pipetas volumétricas para o biodiesel de 50 mL *LINEX DIN* ( $e = \pm 0,05$  mL), para a água de 10 mL *LINEX, DIN* ( $e = \pm 0,02$  mL) e para o álcool *FORTUNA w-Germany, DIN* ( $e = \pm 0,03$  mL), introduzindo em erlenmeyers *Labbox* de 100 mL. De seguida, as misturas binárias, preparadas para o traçado das curvas de calibração, foram sujeitas a medições de viscosidade utilizando o viscosímetro capilar de 10 mL, *CSHOTT GERÄTE, KPG Cannon-Fenske*, num banho termoestático *JULABO, F-32*, no qual as misturas foram transferidas com o auxílio de uma pipeta volumétrica *NORMAX* de 10 mL. Após a medição da viscosidade procedeu-se à determinação da densidade, utilizando para tal, um picnómetro de 10 mL, *LINEX, nº 32*.

O procedimento para a determinação das curvas binodais consistiu no método de titulação, utilizando para tal, uma placa de aquecimento com agitação, *AGIMATIC-N*, para as temperaturas 25, 30 e 40 °C, buretas de 50 mL *E-ML, B.S. 846* e *FORTUNA Germany, DIN* ( $e = \pm 0,05$  mL), onde se introduziu o titulante, biodiesel ou água, dependendo da fase, estando a mistura binária água/álcool ou biodiesel/álcool correspondente, nos erlenmeyers de 100 mL *Labbox*. Após a titulação as soluções ternárias foram submetidas, analogamente às curvas de calibração, à medição de viscosidade e densidade.

No fim do procedimento anterior, as misturas foram guardadas em balões volumétricos de 50 mL *FORTUNA Germany* ( $e = \pm 0,06$  mL), *DURAN* 100 mL *LINEX, DURAN* ( $e = \pm 0,1$ ) e *HIRSCHMANN, DURAN* ( $e = \pm 0,1$  mL) e 200 mL *DURAN, NORMAX* ( $e = \pm 0,15$  mL).

Para a determinação das *tie-lines*, relativamente aos sistemas em estudo, procedeu-se à preparação de soluções-mãe de 580 mL, em balões volumétricos *DURAN, NORMAX DIN*, de composição conhecida de biodiesel/álcool, numa primeira fase com uma razão 80/20 % (v/v) e posteriormente, com uma razão de 70/30 % (v/v). De seguida, fez-se

tomas de 100 mL para as diferentes temperaturas em estudo (25, 30 e 40 °C), variando o volume de água (20, 40 e 60 % (v/v)), para cada temperatura.

Após agitação das misturas ternárias, estas foram transferidas para ampolas de decantação, *S/IMAX*, *NZ 29.2/32*, de 1000 e 500 mL, a temperatura constante, durante um período não inferior a 6h, a fim de se proceder à separação de fases. Uma vez obtida uma separação de fases bem definidas, estas foram recolhidas em balões volumétricos utilizados anteriormente, prosseguindo para pesagem, tendo seguidamente, sido encaminhadas para uma montagem de destilação com o objectivo de determinar as quantidades de água/metanol presentes em cada uma das fases (extracto e refinado).

### **3. Metodologia para a construção das curvas de calibração das misturas binárias metanol/água e etanol/água**

As curvas de calibração têm como objectivo a obtenção de um modelo experimental que correlacione a viscosidade dinâmica relativa com a fracção mássica de cada componente da mistura álcool/água, permitindo deste modo, posteriormente, determinar a composição da mistura ternária em equilíbrio.

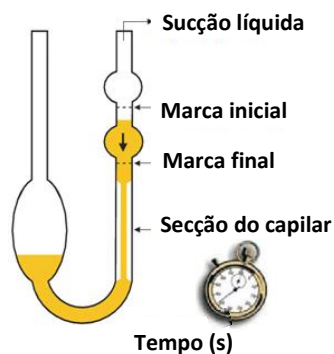
Para este trabalho experimental, utilizaram-se soluções padrão, com composição conhecida, de metanol/água e etanol/água, entre 0 e 100 % de massa de álcool, com uma variação intercalar de 10 %, utilizando um viscosímetro capilar de 10 mL, a temperatura constante e um banho termostático. A equação utilizada para a determinação da viscosidade dinâmica relativa foi a seguinte:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \times \frac{\rho}{\rho_0} \quad (12)$$

No qual,  $t$  e  $\rho$  correspondem, respectivamente, ao tempo cronometrado a que a mistura binária álcool/água demorava a percorrer o capilar e, à determinação da massa volúmica da referida mistura, através do picnómetro utilizado. Por sua vez,  $\eta$ ,

corresponde à determinação da viscosidade relativa da mesma mistura binária. Do mesmo modo,  $t_0$  e  $\rho_0$  representam, respectivamente, o tempo cronometrado da solução de referência (água) e massa volúmica, determinados pelos mesmos equipamentos e,  $\eta_0$  corresponde à viscosidade relativa da referida substância de referência, obtida da literatura consultada ( $0,996 \text{ g/cm}^3$  e  $0,00096 \text{ Pa.s}$ , respectivamente).

A viscosidade foi então medida, introduzindo cada solução padrão no viscosímetro capilar, a temperaturas de 25, 30 e 40 °C, cronometrando, de seguida, o tempo que esta demorava a escoar entre os dois traços de referência existentes no referido capilar, como é possível observar pela figura 3.1.



**Figura 3.1** – Representação esquemática do viscosímetro capilar

Na determinação da massa volúmica utilizou-se um picnómetro de 10 mL, no qual pesava-se este inicialmente vazio, introduzindo seguidamente a solução, até transbordar. Após retirar o excesso com papel adsorvente, pesou-se novamente o picnómetro, desta vez cheio, calculando assim a correspondente massa volúmica, adoptando como volume os referidos 10 mL:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Em que,  $m$  representa a massa da mistura e  $V$  o volume correspondente ao picnómetro utilizado.

### 4. Metodologia para a construção das curvas binodais das misturas ternárias biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água

A metodologia para a construção das curvas binodais dos sistemas ternários biodiesel/álcool/água consistiu, tal como para as curvas de calibração álcool/água, na determinação da viscosidade das respectivas misturas, cuja composição corresponde aos dados referentes às curvas de equilíbrio respectivas.

As curvas binodais foram traçadas através do método de titulação, a temperatura e agitação constantes, no qual se observa uma mudança visual na mistura ternária, de aspecto límpido para turvo, correspondendo à mudança de uma única fase homogénea para o início de formação de 2 fases em equilíbrio no sistema. Quando esta mudança ocorre, significa que a composição da solução ternária coincide com um ponto da curva de equilíbrio, ou curva binodal. Uma vez que cada componente foi previamente pesado, é possível determinar a composição mássica da mistura ternária, após a titulação.



**Figura 3.2** – Exemplo do método de titulação utilizando MeOH/H<sub>2</sub>O como titulado e biodiesel como titulante

Foram preparadas diversas misturas binárias álcool/biodiesel e álcool/água, as quais foram tituladas, respectivamente, com água e com biodiesel. Uma vez finalizada a titulação para cada ensaio, recolheu-se uma amostra de 10 mL, para medição da correspondente viscosidade, procedendo-se de maneira análoga ao que foi realizado aquando da construção das curvas de calibração álcool/água.

## 5. Metodologia para a construção das *tie-lines*

Uma vez obtidos os dados necessários à construção das curvas binodais, procedeu-se à determinação experimental das *tie-lines* para os sistemas em estudo. Esta metodologia é fundamental para obter todos os dados necessários ao equilíbrio líquido-líquido do sistema em questão, permitindo deste modo, estimar os parâmetros requeridos para a construção do modelo termodinâmico.

Para tal, foram preparadas soluções-mãe de misturas binárias de biodiesel e álcool de concentração conhecida, adicionando-se posteriormente a tomas de 100 mL destas, diferentes volumes de água, as quais foram agitadas durante um determinado período de tempo, tendo sido deixadas em repouso durante 24 h, a temperatura constante, de modo a formarem duas fases imiscíveis.



**Figura 3.3** – Exemplo de separação da mistura binária biodiesel/metanol (70/30), adicionando 60 % de água, a 25 °C

Seguidamente, as duas fases em equilíbrio foram separadas numa ampola de decantação, sendo que, a menos densa (rica em biodiesel) e a mais densa (rica em água e em álcool extraído), foram ambas colocadas numa montagem de destilação a pressão atmosférica. Este procedimento destinou-se a retirar, respectivamente, vestígios de álcool e água existentes na fase menos densa (biodiesel) e, na fase mais densa, a retirar vestígios do biocombustível dos restantes componentes. Através da pesagem, em cada fase, do biodiesel purificado e, da determinação do teor mássico de álcool e da água, pelas curvas de calibração de viscosidade anteriormente obtidas, foi possível determinar a composição de cada componente, em cada ponto do traçado das *tie-lines*.

### **6. Metodologia para a simulação termodinâmica em Aspen**

Os resultados experimentais obtidos das curvas binodais e *tie-lines*, podem ser ajustados através da aplicação de modelos matemáticos de modo a representar o seu comportamento em função da temperatura. A selecção adequada desses modelos influencia fortemente os cálculos do equilíbrio líquido-líquido, razão pela qual se escolheram, para a realização deste trabalho, os modelos NRTL e UNIQUAC, devido à presença de compostos polares, como o caso do metanol (García *et. al.*, 2010). No entanto, quando alguns coeficientes binários da fase de equilíbrio, do sistema em questão, não estão disponíveis no *Aspen*, em particular, os ésteres maioritários constituintes do biodiesel, é necessário recorrer ao modelo UNIFAC para estimar esses mesmos parâmetros (Kuramochi *et. al.*, 2009; Basso *et. al.*, 2013).

Assim, para este trabalho, os resultados experimentais foram ajustados, de acordo com dois modelos, NRTL e UNIQUAC, no qual os coeficientes binários dos componentes em questão foram utilizados a partir dos referenciados por Lee (2010), para o sistema com metanol, e por Kanda (2013), para o sistema com etanol, em que ambos obtiveram os respectivos coeficientes segundo o modelo UNIFAC-LLE, a fim de se poder comparar a escolha do melhor modelo para previsão de sistemas ternários, em específico, biodiesel/álcool/água.



### CAPÍTULO IV – REGISTO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1. Curvas de calibração metanol/água e etanol/água

As curvas de calibração foram realizadas para os sistemas envolvendo biodiesel, metanol e água e biodiesel, etanol e água, estudando o comportamento das misturas binárias álcool/água a diferentes temperaturas. Estas curvas destinaram-se à determinação das *tie-lines* dos respectivos sistemas em estudo, isto é, identificar a composição de álcool na fase rica em água e na fase rica em biodiesel, no equilíbrio líquido-líquido da mistura ternária correspondente no qual se conhece a sua composição global. As *tie-lines* estão apresentadas no ponto 2 e 4, do presente capítulo, para os sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água, respectivamente. As tabelas 4.1 a 4.3, mostram os resultados obtidos das curvas de calibração para essas misturas a temperaturas de 25, 30 e 40 °C, para o sistema com metanol, estando representadas graficamente na figura 4.1 enquanto que, a tabela 4.4 corresponde aos resultados obtidos para o sistema com etanol, a 25 °C, estando ilustrado na figura 4.2.

**Tabela 4.1** – Resultados obtidos para a curva de calibração a 25 °C da mistura binária metanol/água

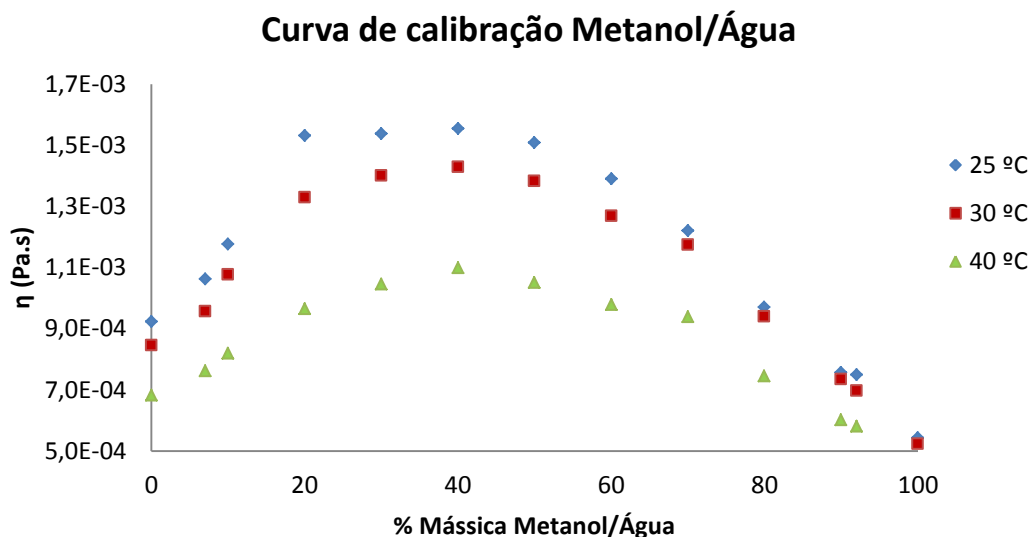
% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
0,00	256,7	254,0	255,4	9,59	0,959	9,24x10 <sup>-4</sup>
7,02	297,8	296,7	297,3	9,48	0,948	1,06x10 <sup>-3</sup>
9,99	331,7	331,2	331,5	9,41	0,941	1,18x10 <sup>-3</sup>
20,00	441,2	437,2	439,2	9,24	0,924	1,53x10 <sup>-3</sup>
29,99	447,2	446,8	447,0	9,12	0,912	1,54x10 <sup>-3</sup>
40,01	461,6	459,4	460,5	8,95	0,895	1,56x10 <sup>-3</sup>
49,97	454,7	456,7	455,7	8,78	0,878	1,51x10 <sup>-3</sup>
60,01	430,5	431,2	430,9	8,55	0,856	1,39x10 <sup>-3</sup>
69,99	388,3	388,3	388,3	8,34	0,834	1,22x10 <sup>-3</sup>
79,96	319,0	318,0	318,5	8,08	0,808	9,71x10 <sup>-4</sup>
89,97	257,0	256,5	256,8	7,82	0,782	7,58x10 <sup>-4</sup>
92,00	255,4	254,9	255,2	7,79	0,779	7,50x10 <sup>-4</sup>
100,0	191,0	191,0	191,0	7,55	0,755	5,44x10 <sup>-4</sup>

**Tabela 4.2** - Resultados obtidos para a curva de calibração a 30 °C da mistura binária metanol/água

% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
0,00	228,9	228	228,5	9,57	0,957	8,46x10 <sup>-4</sup>
7,02	261,5	260,0	260,8	9,48	0,948	9,57x10 <sup>-4</sup>
9,99	296,0	295,5	295,8	9,41	0,941	1,08x10 <sup>-3</sup>
20,00	376,2	368,3	372,3	9,23	0,923	1,33x10 <sup>-3</sup>
29,99	398,9	396,7	397,8	9,10	0,910	1,40x10 <sup>-3</sup>
40,01	414,5	413,7	414,1	8,91	0,891	1,43x10 <sup>-3</sup>
49,97	408,5	409,1	408,8	8,74	0,874	1,38x10 <sup>-3</sup>
60,01	385,4	384,0	384,7	8,52	0,852	1,27x10 <sup>-3</sup>
69,99	362,2	361,9	362,1	8,38	0,838	1,17x10 <sup>-3</sup>
79,96	302,6	298,3	300,5	8,08	0,808	9,40x10 <sup>-4</sup>
89,97	242,7	243,7	243,2	7,81	0,781	7,35x10 <sup>-4</sup>
92,00	231,0	234,2	232,6	7,75	0,775	6,98x10 <sup>-4</sup>
100,0	179,6	179,3	179,5	7,53	0,753	5,23x10 <sup>-4</sup>

**Tabela 4.3** - Resultados obtidos para a curva de calibração a 40 °C da mistura binária metanol/água

% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
0,00	191,3	189	190,2	9,53	0,953	6,82x10 <sup>-4</sup>
7,02	217,5	211,3	214,4	9,45	0,945	7,62x10 <sup>-4</sup>
9,99	233,2	230,9	232,1	9,39	0,939	8,20x10 <sup>-4</sup>
20,00	279,6	277,8	278,7	9,20	0,920	9,65x10 <sup>-4</sup>
29,99	307,9	306,8	307,4	9,04	0,904	1,05x10 <sup>-3</sup>
40,01	323,5	322,6	323,1	9,04	0,904	1,10x10 <sup>-3</sup>
49,97	322,9	321,5	322,2	8,67	0,867	1,05x10 <sup>-3</sup>
60,01	307,8	307,1	307,5	8,46	0,846	9,79x10 <sup>-4</sup>
69,99	307,8	292,6	300,2	8,31	0,831	9,39x10 <sup>-4</sup>
79,96	248,5	247,6	248,1	7,99	0,799	7,46x10 <sup>-4</sup>
89,97	207,6	207,1	207,4	7,72	0,772	6,03x10 <sup>-4</sup>
92,00	199,7	202,4	201,1	7,69	0,769	5,82x10 <sup>-4</sup>
100,0	158,9	158,6	158,8	7,47	0,747	4,46x10 <sup>-4</sup>



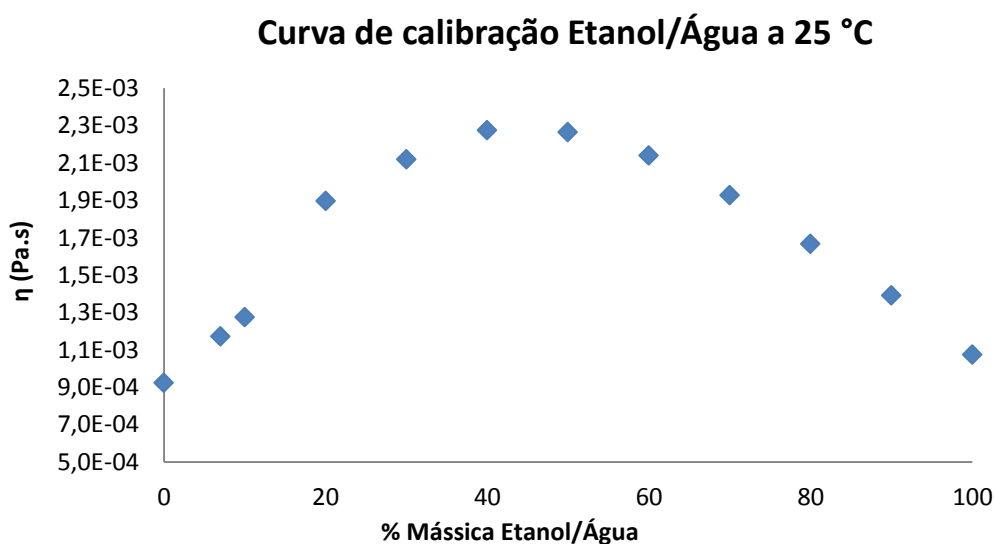
**Figura 4.1** - Curvas de calibração da mistura binária metanol/água, para várias temperaturas

Através da figura 4.1, verifica-se que para temperaturas superiores a viscosidade das soluções padrão é menor, tal como o esperado. Do mesmo modo, observa-se para, as três temperaturas em estudo, que o comportamento parabólico da fracção mássica da mistura binária metanol/água com a respectiva viscosidade, foi similar. Tal indica uma viscosidade máxima para uma fracção mássica de 40 % de metanol para todas as temperaturas estudadas.

A redução de viscosidade está associada com o aumento de temperatura, uma vez que, a distância intermolecular entre os componentes é directamente proporcional à temperatura, isto é, o aumento da distância intermolecular reduz as forças de atracção entre as moléculas diminuindo, consequentemente, a viscosidade.

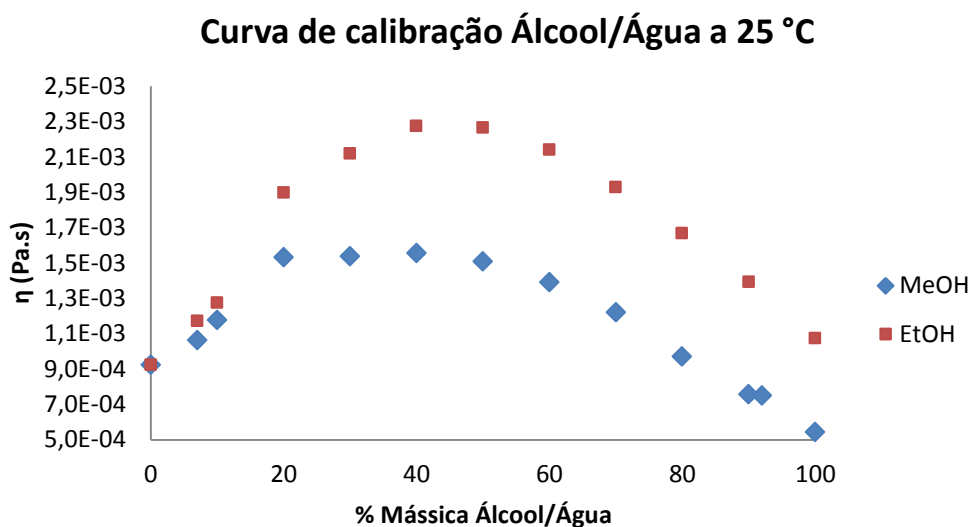
**Tabela 4.4** – Resultados obtidos para a curva de calibração da mistura binária etanol/água

% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (m/m)	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
0,00	256,7	254,0	255,4	9,59	0,959	9,24x10 <sup>-4</sup>
7,00	327,6	327,1	327,4	9,49	0,949	1,17x10 <sup>-3</sup>
10,00	359,7	358,0	358,9	9,42	0,942	1,28x10 <sup>-3</sup>
20,03	543,8	545,0	544,4	9,24	0,924	1,90x10 <sup>-3</sup>
29,99	615,8	612,1	614,0	9,15	0,915	2,12x10 <sup>-3</sup>
39,98	672,2	673,2	672,7	8,96	0,896	2,27x10 <sup>-3</sup>
49,96	686,8	685,5	686,2	8,75	0,875	2,27x10 <sup>-3</sup>
59,99	665,5	665,0	665,3	8,53	0,853	2,14x10 <sup>-3</sup>
69,99	616,4	614,4	615,4	8,30	0,830	1,93x10 <sup>-3</sup>
79,95	548,0	547,7	547,9	8,07	0,807	1,67x10 <sup>-3</sup>
90,00	470,6	472,7	471,7	7,82	0,782	1,39x10 <sup>-3</sup>
100,0	376,4	376,2	376,3	7,57	0,757	1,07x10 <sup>-3</sup>



**Figura 4.2** - Curva de calibração da mistura binária etanol/água, a 25 °C

Através da figura 4.2, pode-se observar um comportamento similar ao registado para o sistema anterior, metanol/água, com uma viscosidade máxima para uma percentagem de 40 % de etanol. A figura 4.3 compara as curvas de calibração das misturas binárias metanol/água e etanol/água, para uma temperatura de 25 °C.



**Figura 4.3** – Curva de calibração das misturas binárias metanol/água e etanol/água, a 25 °C

Através da figura 4.3 verifica-se que a mistura binária etanol/água apresenta uma maior viscosidade comparativamente à mistura metanol/água, para a temperatura estudada, para qualquer fracção mássica do rácio álcool/água. Tal deve-se ao facto de existir uma diminuição da miscibilidade entre o álcool/água, devido a um crescimento da cadeia de carbono, uma vez que ocorre um aumento da parte apolar da molécula.

## 2. Sistema biodiesel/metanol/água

A determinação dos pontos da curva binodal, foram efectuados a partir do método de titulação para a mistura ternária biodiesel/metanol/água, obtendo-se os resultados para a fase rica em biodiesel e para a fase rica em água. As tabelas 4.5 a 4.7 correspondem aos resultados obtidos para o traçado das curvas binodais a 25, 30 e 40 °C, respectivamente, estando assim as curvas representadas nas figuras 4.4/4.5.

Tabela 4.5 - Resultados para o traçado da curva binodal a 25 °C

Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)
0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
6,77	89,24	3,99	0,04	9,99	89,97
9,69	87,02	3,29	0,04	20,00	79,96
19,69	78,66	1,65	0,46	29,89	69,66
29,56	68,94	1,50	0,18	39,91	59,91
39,81	59,68	0,52	0,18	49,90	49,92
49,65	49,63	0,71	0,24	59,86	39,90
59,71	39,79	0,50	0,08	69,94	29,98
69,68	29,84	0,48	0,48	79,60	19,92
79,76	19,84	0,40	0,69	89,32	9,98
89,72	9,98	0,30	1,67	90,46	7,87
91,54	8,02	0,44	0,00	100	0,00
100	0,00	0,00	-	-	-

Tabela 4.6 - Resultados para o traçado da curva binodal a 30 °C

Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)
0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
6,79	89,77	3,43	0,001	10,00	90,04
9,65	86,86	3,49	0,24	19,95	79,81
19,62	78,42	1,96	0,40	29,87	69,73
29,62	69,11	1,26	0,42	39,84	59,74
39,37	59,04	1,59	0,52	49,71	49,77
49,59	49,57	0,83	0,18	59,90	39,92
59,64	39,75	0,62	0,34	69,75	29,91
69,65	29,87	0,48	0,58	79,50	19,92
79,97	19,99	0,04	0,89	89,16	9,94
89,95	10,03	0,02	2,04	90,09	7,87
91,62	7,97	0,42	0,00	100	0,00
100	0,00	0,00	-	-	-

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

Tabela 4.7 - Resultados para o traçado da curva binodal a 40 °C

Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	% Biodiesel (m/m)	% CH <sub>3</sub> OH (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)
0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
6,68	87,95	5,37	0,02	10,05	89,93
9,59	86,01	4,39	0,18	19,96	79,86
19,45	77,75	2,80	0,04	30,01	69,95
29,52	68,91	1,57	0,48	39,84	59,68
39,32	58,99	1,69	0,10	49,93	49,97
49,39	49,33	1,28	0,22	59,85	39,93
59,34	39,59	1,07	0,12	69,93	29,95
69,47	29,82	0,71	1,15	79,04	19,82
79,63	19,90	0,48	1,59	88,52	9,89
89,41	9,93	0,66	4,01	88,28	7,71
91,58	7,98	0,44	0,00	100	0,00
100	0,00	0,00	-	-	-

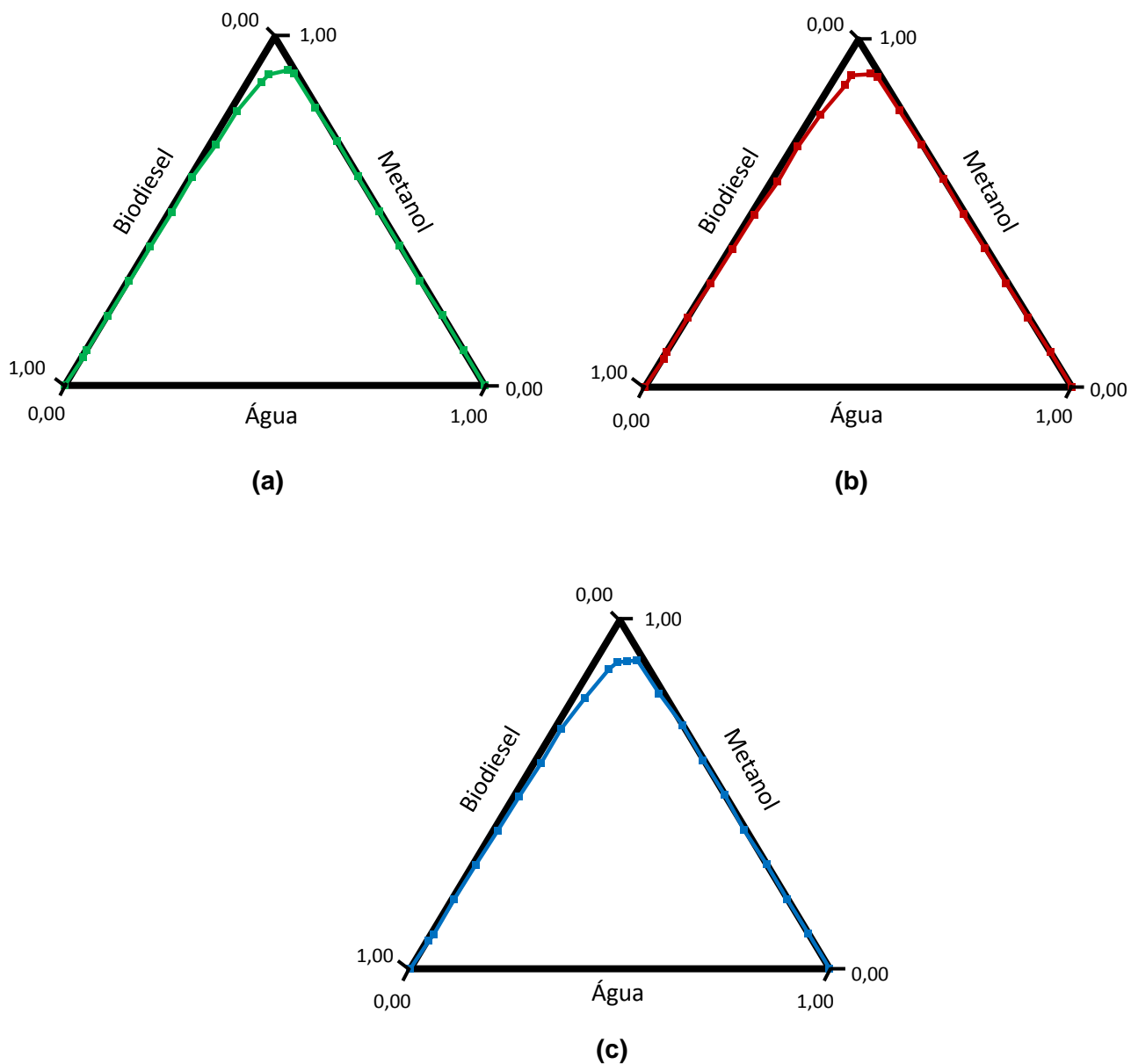


Figura 4.4 – Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/metanol/água a 25 (a), 30 (b) e 40 (c) °C

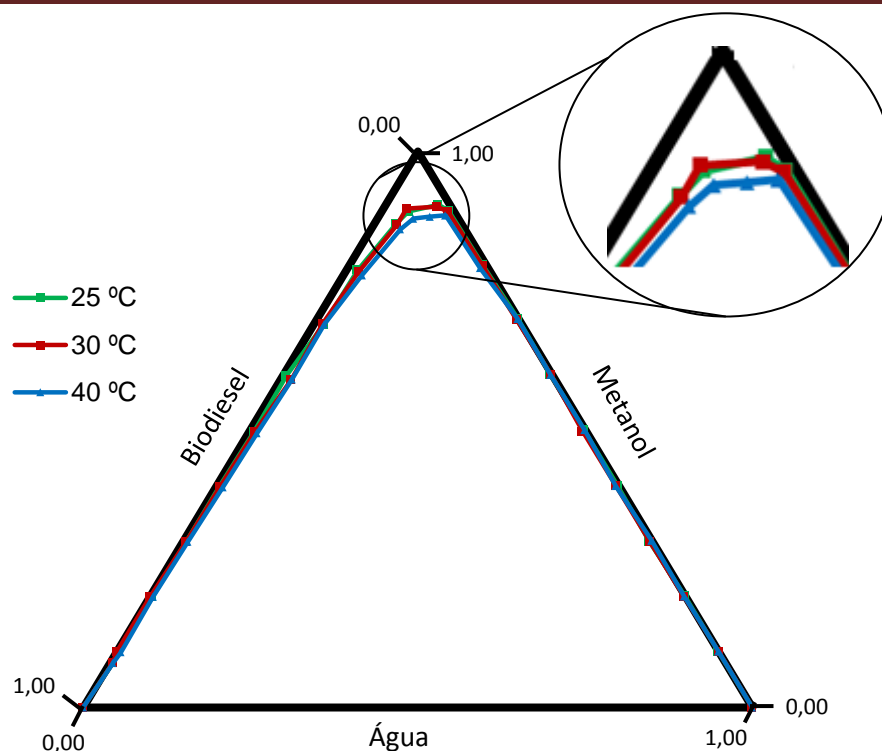


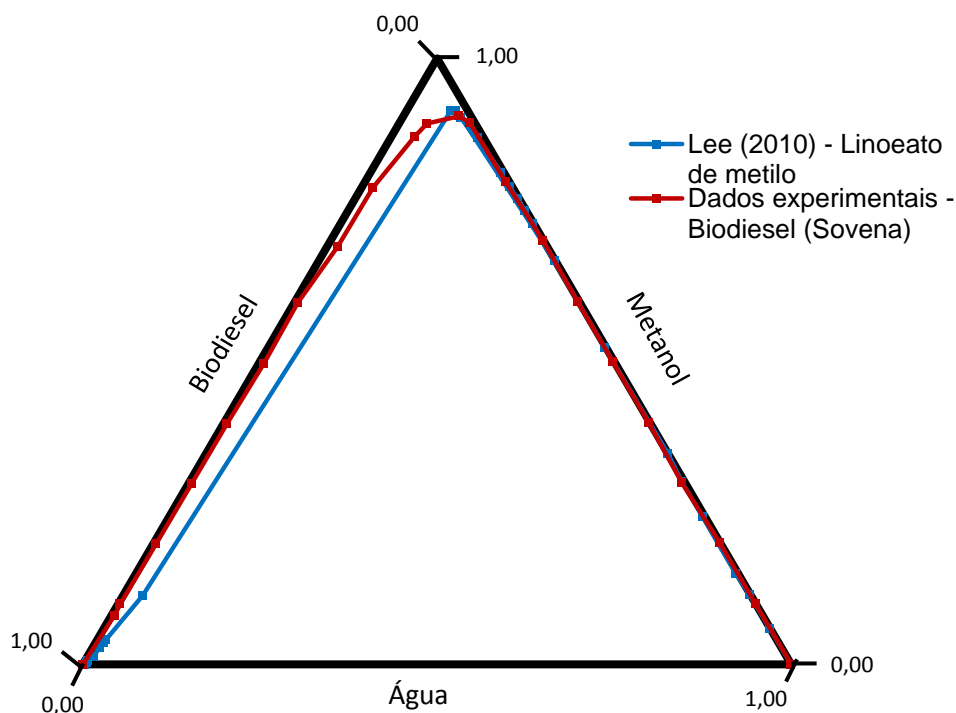
Figura 4.5 - Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/metanol/água a 25, 30 e 40 °C

Pela figura 4.5, verifica-se que o comportamento das curvas, características de tipo I, é quase ideal, uma vez que o biodiesel é praticamente imiscível na água, sendo o metanol preferencialmente distribuído na fase rica em água. Tal deve-se a forças intermoleculares existentes, entre o metanol e a água, através de ligações de hidrogénio. O facto de a solubilidade da água não ser favorecida no biodiesel deve-se às cadeias longas de ésteres insaturados que constituem o biodiesel, assim como, a sua baixa polaridade que o caracteriza.

A região de imiscibilidade é maior para uma temperatura de 25 °C, com uma menor solubilidade entre os componentes, e conseqüente aumento da região bifásica, comparativamente à região para temperaturas superiores, em particular, para 30 e 40 °C. Pode-se observar que para concentrações elevadas de biodiesel e água a diferença de temperatura é praticamente nula, não se verificando diferenças a nível visual, e a solubilidade do biodiesel aumenta no metanol, enquanto que a solubilidade da água é menos afectada pelo álcool. Todavia, a temperatura não influencia de forma significativa a solubilidade do sistema ternário em estudo. Para a gama de temperaturas estudada, a diferença de miscibilidade dos componentes é pouco relevante. Deste modo, pode-se concluir que a área da fase bifásica diminui

com o aumento de temperatura dado que será preferível trabalhar à temperatura ambiente, pois facilitará a separação entre os três componentes.

A figura 4.6 ilustra os dados obtidos experimentalmente, para uma temperatura de 25 °C, para o sistema biodiesel/metanol/água, comparando com os resultados de literatura, nomeadamente Lee (2010), em que utilizou os sistemas água/metanol/oleato de metilo e água/metanol/linoleato de metilo para a construção das curvas binodais e respectivas *tie-lines*. Neste caso particular, comparou-se com o sistema água/metanol/linoleato de metilo, uma vez que é o éster presente em maior quantidade nos tipos de biodiesel mais comuns, como o biodiesel de soja e girassol.



**Figura 4.6** - Traçado das curvas binodais, experimental e de literatura, para os sistemas biodiesel/metanol/água e linoleato de metilo/metanol/água, respectivamente

Pela figura 4.6, observa-se que o comportamento entre os dados obtidos experimentalmente e os referenciados por Lee (2010) são bastante semelhantes, pelo que se verifica uma grande imiscibilidade entre os três componentes, sendo que para elevadas concentrações de biodiesel e água, estão praticamente como componentes puros. De referir que, a curva de Lee (2010), na fase rica em biodiesel,

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

apresentava poucos dados, razão pela qual se observa um ligeiro desvio comparativamente aos resultados experimentais.

### 2.1. *Tie-lines* do sistema biodiesel/metanol/água

O procedimento para a determinação das *tie-lines* consiste na preparação de soluções-mãe de biodiesel e de metanol (F), 80/20 e 70/30 % (v/v) (81,6/18,4 % e 72,2/27,8 % (w/w), respectivamente), adicionando posteriormente, volumes diferentes de água (20, 40 e 60 %) que actua como solvente (S), a cada uma das três soluções, como se pode observar pela tabela 4.8.

**Tabela 4.8** - Resultados de preparação das soluções

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	$m_F^{Biodiesel}$ (g)	$m_F^{MeOH}$ (g)	F (g)	% F	S (g)	% S	$m_{total}$ (g)
80/20	25	60,78	13,67	74,45	79,1	19,62	20,9	94,07
		45,80	10,30	56,10	58,4	39,92	41,6	96,02
		30,55	6,87	37,42	38,5	59,86	61,5	97,28
	30	56,30	12,66	68,96	77,4	20,11	22,6	89,07
		45,78	10,29	56,07	58,2	40,19	41,8	96,26
		30,53	6,87	37,40	38,4	60,02	61,6	97,42
	40	61,13	13,74	74,87	78,9	19,98	21,1	94,85
		45,96	10,33	56,29	58,4	40,1	41,6	96,39
		30,61	6,88	37,49	38,4	60,03	61,6	97,52
70/30	25	53,78	20,73	74,51	78,9	19,98	21,1	94,49
		40,45	15,60	56,05	58,4	39,88	41,6	95,93
		27,00	10,41	37,41	38,5	59,77	61,5	97,18
	30	54,03	20,83	74,86	79,0	19,95	21,0	94,81
		40,46	15,60	56,06	58,5	39,82	41,5	95,88
		27,08	10,44	37,52	38,5	59,81	61,5	97,33
	40	54,06	20,85	74,91	79,0	19,94	21,0	94,85
		40,26	15,52	55,78	58,4	39,81	41,6	95,59
		28,10	10,83	38,93	40,3	59,77	59,7	96,70

As percentagens mássicas da alimentação (F) e da água (S) foram calculadas do seguinte modo:

$$\% F = \frac{F}{m_{total}} \quad ; \quad \% S = \frac{S}{m_{total}} \quad (14)$$

Uma vez preparadas as soluções, estas foram transferidas para ampolas de decantação, a uma temperatura constante de 25, 30 ou 40 °C, conforme o ensaio correspondente, a fim de se formarem duas fases distintas, uma rica em água e metanol (fase aquosa) e outra menos densa rica em biodiesel (fase orgânica). Após 24 h de repouso foi possível separar, com relativa facilidade, as duas fases, procedendo-se à pesagem das mesmas. A tabela 4.9 mostra os resultados obtidos para ambas as fases após a decantação, no qual  $m_{H_2O+MeOH}$  representa a massa total da fase rica em água e metanol (extracto) e  $m_{Biodiesel}$  a massa rica em biodiesel (refinado).

**Tabela 4.9 - Resultados após decantação**

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	Fase aquosa		Fase orgânica			
		$m_{H_2O+MeOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+MeOH	$m_{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{total}$ (g)	Perdas (%)
80/20	25	30,54	33,32	61,13	66,68	91,67	2,55
		49,43	51,89	45,83	48,11	95,26	0,79
		66,10	68,55	30,32	31,45	96,42	0,88
	30	31,36	35,67	56,55	64,33	87,91	1,30
		46,66	50,19	46,31	49,81	92,97	3,42
		66,19	68,89	29,89	31,11	96,08	1,38
	40	32,27	34,39	61,56	65,61	93,83	1,08
		48,75	51,49	45,92	48,51	94,67	1,78
		65,83	68,44	30,35	31,56	96,18	1,37
70/30	25	24,70	26,38	68,92	73,62	93,62	0,92
		45,81	48,16	49,32	51,84	95,13	0,83
		65,59	68,20	30,59	31,80	96,18	1,03
	30	29,27	31,36	64,08	68,64	93,35	1,54
		48,41	51,03	46,46	48,97	94,87	1,05
		65,91	69,23	29,30	30,77	95,21	2,18
	40	30,63	32,99	62,23	67,01	92,86	2,10
		52,03	55,46	41,78	44,54	93,81	1,86
		68,59	72,03	26,64	27,97	95,23	1,52

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

As percentagens de massa de água e metanol ( $m_{H_2O+MeOH}$ ) e de massa de biodiesel ( $m_{Biodiesel}$ ) foram calculadas do seguinte modo:

$$\% H_2O + MeOH = \frac{m_{H_2O+MeOH}}{m_{total}} \quad ; \quad \% Biodiesel = \frac{m_{Biodiesel}}{m_{total}} \quad (15)$$

Por sua vez, as perdas no final da etapa de decantação foram determinadas através da massa total obtida no final da decantação ( $m_{total\ decantação}$ ) e da massa final obtida aquando a preparação das misturas ternárias ( $m_{total\ mistura\ ternária}$ ), como se pode verificar pela equação 16:

$$Perdas = \frac{m_{total\ decantação} - m_{total\ mistura\ ternária}}{m_{total\ mistura\ ternária}} \times 100 \quad (16)$$

Para cada fase obtida na decantação foi realizada uma destilação, de modo a separar o metanol e a água do biodiesel remanescente (tabela 4.10).

**Tabela 4.10** – Resultados obtidos após a destilação para a fase aquosa

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	$m_{E1}^{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{E1}^{H_2O+MeOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+MeOH	E <sub>1</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	25	20	0,07	0,27	25,86	99,73	25,93	15,09
		40	0,10	0,22	45,05	99,78	45,15	8,66
		60	0,46	0,70	64,88	97,30	65,34	1,15
	30	20	0,05	0,17	26,50	99,83	29,55	5,77
		40	0,43	0,95	44,90	99,05	45,33	2,85
		60	0,72	1,12	63,48	98,88	64,20	3,01
	40	20	0,37	1,26	28,95	98,74	29,32	9,14
		40	0,37	0,81	45,41	99,19	45,78	6,10
		60	0,56	0,89	62,68	99,11	63,24	3,93
70/30	25	20	0,42	1,72	24,01	98,28	24,93	1,09
		40	0,51	1,14	44,15	98,86	44,66	2,51
		60	0,49	0,77	63,48	99,23	63,97	2,47
	30	20	0,57	2,13	26,18	97,87	26,75	8,61
		40	0,58	1,28	44,77	98,72	45,35	6,32
		60	0,40	0,61	65,53	99,39	65,93	0,03
	40	20	0,36	1,27	27,88	98,73	28,24	7,80
		40	0,03	0,06	47,43	99,94	47,46	8,78
		60	0,69	1,22	56,04	98,78	56,73	17,29

As percentagens mássicas para o biodiesel e para a massa de metanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{E_1}^{\text{Biodiesel}}}{E_1} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O}+\text{MeOH} = \frac{m_{E_1}^{\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}}}{E_1} \quad (17)$$

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de extracto, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $E_1$ ) e da massa final obtida na decantação para a mesma fase ( $m_{total \text{ decantação}}$ ), como se pode verificar pela equação 18:

$$\text{Perdas} = \frac{E_1 \text{ destilação} - m_{total \text{ decantação}}}{m_{total \text{ decantação}}} \times 100 \quad (18)$$

Uma vez efectuada a destilação para a fase aquosa, foi retirada uma amostra de 10 mL para medição de viscosidade e respectiva medição de densidade, com o objectivo de determinar a fracção mássica de metanol presente na água ( $y_{H_2O}^{MeOH}$ ). Para tal, foi registado o tempo (t), em segundos, no qual a solução demorava a escoar entre os dois traços de referência existentes no viscosímetro capilar, assim como, a medição de densidade respectiva, com pesagem da solução ( $m_{solução}$ ), para posterior cálculo da viscosidade, como se pode observar pela tabela 4.11.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

**Tabela 4.11** - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e metanol

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)	
			Ensaio 1	Ensaio 2	Média				
80/20	25	20	467,4	467,2	467,3	8,89	0,889	1,57 × 10 <sup>-3</sup>	
		40	398,4	395,5	397,0	9,27	0,927	1,39 × 10 <sup>-3</sup>	
		60	319,3	321,2	320,3	9,42	0,942	1,14 × 10 <sup>-3</sup>	
	30	20	411,8	407,8	409,8	8,89	0,889	1,37 × 10 <sup>-3</sup>	
		40	344,5	348,3	346,4	9,25	0,914	1,21 × 10 <sup>-3</sup>	
		60	288,8	285,9	287,4	9,43	0,943	1,02 × 10 <sup>-3</sup>	
	40	20	320,5	317,7	319,1	8,94	0,894	1,08 × 10 <sup>-3</sup>	
		40	273,5	273,1	273,3	9,24	0,924	9,52 × 10 <sup>-4</sup>	
		60	229,7	228,9	229,3	9,38	0,938	8,11 × 10 <sup>-4</sup>	
	70/30	25	20	411,2	410,3	410,8	9,25	0,925	1,43 × 10 <sup>-3</sup>
			40	360,3	357,2	358,8	9,35	0,935	1,27 × 10 <sup>-3</sup>
			60	323,1	318,5	320,8	9,42	0,942	1,14 × 10 <sup>-3</sup>
30		20	406,7	405,8	406,3	9,03	0,903	1,38 × 10 <sup>-3</sup>	
		40	350,5	348,4	349,5	9,26	0,926	1,22 × 10 <sup>-3</sup>	
		60	286,7	285,2	286,0	9,42	0,942	1,02 × 10 <sup>-3</sup>	
40		20	313,3	312,4	312,9	8,97	0,897	1,06 × 10 <sup>-3</sup>	
		40	285,4	285,7	285,6	9,18	0,918	9,89 × 10 <sup>-4</sup>	
		60	248,7	243,7	246,2	9,34	0,934	8,67 × 10 <sup>-4</sup>	

Deste modo, a fracção mássica de metanol na água ( $y_{H_2O}^{MeOH}$ ) pode ser determinada a partir das curvas de calibração construídas anteriormente, apresentadas pelas seguintes equações, ilustradas na tabela 4.12, no qual possuem um  $r^2$  de 0,99. De referir que os gráficos das curvas de calibração com as respectivas correlações estão apresentadas em anexo nas figuras A.1, A.2 A.3, respectivamente.

**Tabela 4.12** - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase aquosa e orgânica

T (°C)	% (v/v) Biodiesel/MeOH	% H <sub>2</sub> O	η (Pa.s)	a <sub>0</sub>	y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>MeOH</sup> (%)
25	80/20	20	1,57 × 10 <sup>-3</sup>	-6,67 × 10 <sup>-4</sup>	17,8
		40	1,39 × 10 <sup>-3</sup>	-4,88 × 10 <sup>-4</sup>	13,8
		60	1,14 × 10 <sup>-3</sup>	-2,39 × 10 <sup>-4</sup>	7,7
	70/30	20	1,43 × 10 <sup>-3</sup>	-5,33 × 10 <sup>-4</sup>	14,8
		40	1,27 × 10 <sup>-3</sup>	-3,66 × 10 <sup>-4</sup>	10,9
		60	1,14 × 10 <sup>-3</sup>	-2,41 × 10 <sup>-4</sup>	7,8
$y = 4 \times 10^{-14}x^6 - 1 \times 10^{-11}x^5 + 2 \times 10^{-9}x^4 - 9 \times 10^{-8}x^3 + 2 \times 10^{-6}x^2 + 2 \times 10^{-5}x + 9 \times 10^{-4}$					
30	80/20	20	1,37 × 10 <sup>-3</sup>	-5,74 × 10 <sup>-4</sup>	20,1
		40	1,21 × 10 <sup>-3</sup>	-4,09 × 10 <sup>-4</sup>	15,5
		60	1,02 × 10 <sup>-3</sup>	-2,22 × 10 <sup>-4</sup>	9,8
	70/30	20	1,38 × 10 <sup>-3</sup>	-5,83 × 10 <sup>-4</sup>	20,3
		40	1,22 × 10 <sup>-3</sup>	-4,21 × 10 <sup>-4</sup>	15,9
		60	1,02 × 10 <sup>-3</sup>	-2,16 × 10 <sup>-4</sup>	9,6
$y = 4 \times 10^{-14}x^6 - 1 \times 10^{-11}x^5 + 2 \times 10^{-9}x^4 - 9 \times 10^{-8}x^3 + 2 \times 10^{-6}x^2 + 1 \times 10^{-5}x + 8 \times 10^{-4}$					
40	80/20	20	1,08 × 10 <sup>-3</sup>	-3,76 × 10 <sup>-4</sup>	26,8
		40	9,52 × 10 <sup>-4</sup>	-2,52 × 10 <sup>-4</sup>	17,1
		60	8,11 × 10 <sup>-4</sup>	-1,11 × 10 <sup>-4</sup>	8,4
	70/30	20	1,06 × 10 <sup>-3</sup>	-3,59 × 10 <sup>-4</sup>	25,2
		40	9,89 × 10 <sup>-4</sup>	-2,89 × 10 <sup>-4</sup>	19,6
		60	8,67 × 10 <sup>-4</sup>	-1,67 × 10 <sup>-4</sup>	11,8
$y = 2 \times 10^{-14}x^6 - 6 \times 10^{-12}x^5 + 7 \times 10^{-10}x^4 - 4 \times 10^{-8}x^3 + 9 \times 10^{-7}x^2 + 8 \times 10^{-6}x + 7 \times 10^{-4}$					

Como se pode verificar pela tabela 4.12, as equações das curvas de calibração proporcionam os valores de percentagens de metanol na água, no qual se situam entre os 30 e 7 %, para as três temperaturas, correspondendo à parte ascendente da curva de calibração, no qual existe um aumento gradual de água face à quantidade de álcool presente.

Assim, é possível quantificar as fracções mássicas de metanol, biodiesel e água ( $y_{E1}^{MeOH}$ ,  $y_{E1}^{Biodiesel}$ ,  $y_{E1}^{H2O}$ , respectivamente), no extracto (fase aquosa), que estão representados na tabela 4.13.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

**Tabela 4.13** – Determinação das fracções mássicas de metanol, biodiesel e água, na fase de extracto

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	$m_{H_2O}^{MeOH}$ (g)	$m_{H_2O}$ (g)	$E_1$ (g)	$y_{E_1}^{MeOH}$	$y_{E_1}^{Biodiesel}$	$y_{E_1}^{H_2O}$	
80/20	25	20	4,61	21,25	25,53	0,178	0,003	0,820	
		40	6,22	38,83	45,15	0,138	0,002	0,860	
		60	5,01	59,87	65,34	0,077	0,007	0,917	
	30	20	5,93	23,57	29,55	0,201	0,002	0,798	
		40	6,98	37,92	45,33	0,154	0,009	0,838	
		60	6,20	57,28	64,20	0,097	0,011	0,893	
	40	20	7,75	21,20	29,32	0,264	0,013	0,727	
		40	7,78	37,63	45,78	0,170	0,008	0,823	
		60	5,29	57,39	63,24	0,084	0,009	0,908	
	70/30	25	20	3,56	20,45	24,93	0,146	0,017	0,840
			40	4,81	39,34	44,66	0,108	0,011	0,882
			60	4,93	58,55	63,97	0,077	0,008	0,916
30		20	5,32	20,86	26,75	0,199	0,021	0,784	
		40	7,12	37,65	45,35	0,157	0,013	0,832	
		60	6,27	59,26	65,93	0,095	0,006	0,899	
40		20	7,01	20,87	28,24	0,248	0,013	0,742	
		40	9,31	38,12	47,46	0,196	0,001	0,803	
		60	6,64	49,40	56,73	0,117	0,012	0,872	

As massas de metanol na água e a massa de água foram calculadas, respectivamente do seguinte modo:

$$m_{E_1}^{MeOH} = y_{H_2O}^{MeOH} \times m_{E_1}^{H_2O+MeOH} \quad (19)$$

$$m_{H_2O} = m_{E_1}^{H_2O+MeOH} - m_{E_1}^{MeOH} \quad (20)$$

Por sua vez, as fracções mássicas foram determinadas, da seguinte forma:

$$y_{E_1}^{MeOH} = \frac{m_{H_2O}^{MeOH}}{E_1} \quad (21)$$

$$y_{E1}^{Biodiesel} = \frac{m_{E1}^{Biodiesel}}{E_1} \quad (22)$$

$$y_{E1}^{H_2O} = \frac{(1 - y_{E1}^{MeOH}) \times m_{E1}^{H_2O+MeOH}}{E_1} \quad (23)$$

A fase rica em biodiesel, após o processo de destilação, uma vez que tem uma menor quantidade de metanol/água, relativamente à fase rica em biodiesel, foi sujeita somente a pesagem (tabela 4.14).

**Tabela 4.14** - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	$m_{Rn}^{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{Rn}^{H_2O+MeOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+MeOH	R <sub>n</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	25	20	50,61	85,14	8,83	14,86	59,44	17,21
		40	40,58	89,58	4,72	10,42	45,30	11,46
		60	27,40	94,06	1,73	5,94	29,13	9,63
	30	20	46,66	85,96	7,62	14,04	54,28	17,49
		40	42,23	93,04	3,16	6,96	45,39	8,81
		60	28,30	96,88	0,91	3,12	29,21	5,32
	40	20	52,20	88,18	7,00	11,82	59,20	15,20
		40	41,78	93,85	2,74	6,15	44,52	9,02
		60	28,65	94,93	1,53	5,07	30,18	5,60
70/30	25	20	45,54	72,29	17,46	27,71	63,00	33,92
		40	35,85	75,03	11,93	24,97	47,78	27,31
		60	24,01	80,46	5,83	19,54	29,84	21,51
	30	20	45,03	73,37	16,34	26,63	61,37	29,73
		40	36,54	80,80	8,68	19,20	45,22	21,35
		60	24,27	85,16	4,23	14,84	28,50	17,17
	40	20	46,13	76,15	14,45	23,85	60,58	25,87
		40	34,60	84,53	6,33	15,47	40,93	17,19
		60	29,23	87,10	4,33	12,90	33,56	9,72

As percentagens para o biodiesel e para a massa de metanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{Biodiesel}}{R_n} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O}+\text{MeOH} = \frac{m_{Rn}^{H_2O+MeOH}}{R_n} \quad (24)$$

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de refinado, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $R_n$ ) e da massa final obtida na decantação para a mesma fase ( $m_{total\ decantação}$ ), como se pode verificar pela equação 25:

$$Perdas = \frac{R_n - m_{total\ decantação}}{m_{total\ decantação}} \times 100 \quad (25)$$

Assim, a fracção mássica do metanol remanescente, na fase rica em biodiesel ( $x_{Rn}^{MeOH}$ ), é obtida através do balanço de massa descrito na equação 26, como se pode verificar pela tabela 4.15. De referir que a parcela de metanol no solvente é zero ( $y_S^{MeOH}$ ), uma vez que o solvente era puro. Por outro lado, a fracção de metanol na alimentação tinha um valor fixo de 18,4 e 27,8 % (w/w) para as razões de alimentação estudadas (80/20 e 70/30 % (v/v), respectivamente).

$$x_F^{MeOH} + y_S^{MeOH} = x_{Rn}^{MeOH} + y_{E1}^{MeOH} \quad (26)$$

**Tabela 4.15** - Determinação da percentagem de água e metanol, por balanço de massa, para a fase orgânica

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	Pré-decantação	Fase aquosa		Fase orgânica		m <sub>total</sub> (g)	
			F (g)	E <sub>1</sub> (g)	$y_{E1}^{MeOH}$	R <sub>n</sub> (g)	$x_{Rn}^{MeOH}$		
80/20	20	20	74,45	25,53	0,178	59,44	0,152	85,37	
		25	40	56,10	45,15	0,138	45,30	0,090	90,45
		60	37,42	65,34	0,077	29,13	0,064	94,47	
	30	20	68,96	29,55	0,201	54,28	0,124	83,83	
		40	56,07	45,33	0,154	45,39	0,073	90,72	
		60	37,40	64,20	0,097	29,21	0,023	93,41	
	40	20	74,87	29,32	0,264	59,20	0,101	88,52	
		40	56,29	45,78	0,170	44,52	0,057	90,30	
		60	37,49	63,24	0,084	30,18	0,053	93,42	
	70/30	25	20	74,51	24,93	0,146	63,00	0,273	87,43
			40	56,05	44,66	0,108	47,78	0,226	92,44
			60	37,41	63,97	0,077	29,84	0,184	93,81
30		20	74,86	26,25	0,199	61,37	0,253	88,12	
		40	56,06	45,35	0,157	45,22	0,188	90,57	
		60	37,52	65,63	0,095	28,50	0,146	94,43	
40		20	74,91	28,74	0,248	60,58	0,228	88,32	

	40	55,78	47,46	0,196	40,93	0,152	88,39
	60	38,93	56,73	0,117	33,56	0,125	90,29

As perdas globais para todo o procedimento respectivo ao traçado das *tie-lines*, foram determinadas através da massa total obtida no extracto ( $E_1$ ) e refinado ( $R_n$ ) e da massa final obtida na preparação das misturas ternárias ( $m_{total\ mistura\ ternária}$ ), como se pode verificar pela equação 27:

$$Perdas = \frac{(E_1 + R_n)_{destilação} - m_{total\ mistura\ ternária}}{m_{total\ mistura\ ternária}} \times 100 \quad (27)$$

É então possível quantificar a fracção mássica de biodiesel ( $x_{Rn}^{Biodiesel}$ ), no refinado (fase orgânica), como se pode verificar pela tabela 4.16, através da seguinte equação:

$$x_{Rn}^{biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{Biodiesel}}{R_n} \quad (28)$$

Tabela 4.16 – Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	R <sub>n</sub> (g)	$m_{Rn}^{Biodiesel}$ (g)	$x_{Rn}^{Biodiesel}$
80/20	25	20	59,44	50,61	0,851
		40	45,30	40,58	0,896
		60	29,13	27,40	0,941
	30	20	54,28	46,66	0,860
		40	45,39	42,23	0,930
		60	29,21	28,30	0,969
	40	20	59,20	52,20	0,882
		40	44,52	41,78	0,938
		60	30,18	28,65	0,949
70/30	25	20	63,00	45,54	0,723
		40	47,78	35,85	0,750
		60	29,84	24,01	0,805
	30	20	61,37	45,03	0,734
		40	45,22	36,54	0,808
		60	28,50	24,27	0,852

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

	20	60,58	46,13	0,761
40	40	40,93	34,60	0,845
	60	33,56	29,23	0,871

A tabela 4.17, mostra o balanço global entre os três componentes, biodiesel, metanol e água, determinado pela seguinte equação:

$$F + S = E_1 + R_n \quad (29)$$

No qual as perdas são a diferença entre a parcela de  $F + S$  e a parcela de  $E_1 + R_n$

**Tabela 4.17 – Perdas globais relativas ao balanço global**

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	F (g)	S (g)	E <sub>1</sub> (g)	R <sub>n</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	25	20	74,45	19,62	25,93	59,44	9,25
		40	56,10	39,92	45,15	45,30	5,80
		60	37,42	59,86	65,34	29,13	2,89
	30	20	68,96	20,11	29,55	54,28	5,88
		40	56,07	40,19	45,33	45,39	5,76
		60	37,40	60,02	64,20	29,21	4,12
	40	20	74,87	19,98	29,32	59,20	6,67
		40	56,29	40,10	45,78	44,52	6,32
		60	37,49	60,03	63,24	30,18	4,20
70/30	25	20	74,51	19,98	24,43	63,00	7,47
		40	56,05	39,88	44,66	47,78	3,64
		60	37,41	59,77	63,97	29,84	3,47
	30	20	74,86	19,95	26,75	61,37	7,06
		40	56,06	39,82	45,35	45,22	5,54
		60	37,52	59,81	65,93	28,50	2,98
	40	20	74,91	19,94	28,24	60,58	6,36
		40	55,78	39,81	47,46	40,93	7,53
		60	38,93	57,77	56,73	33,56	6,63

Pela tabela 4.17 pode-se observar umas perdas consideráveis ao longo de todo o procedimento para o traçado das *tie-lines*, registando-se perdas entre os 2 e os 15 %, para as três temperaturas estudadas. Tal pode dever-se às transferências das soluções pelo diverso material utilizado, assim como a própria destilação, no qual sendo uma instalação a nível laboratorial, está sempre sujeito a perdas significativas.

Deste modo, é então possível traçar as *tie-lines* nos diagramas triangulares em conjunto com as respectivas curvas binodais, construídas anteriormente, para este sistema. A tabela 4.18 ilustra todas as frações mássicas para os três componentes em questão, para ambas as fases, para a gama de temperaturas e composições da alimentação estudadas.

**Tabela 4.18** – Pontos para o traçado das *tie-lines* do sistema biodiesel/metanol/água

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	Fase	Metanol	Biodiesel	Água
80/20	20	20	E <sub>1</sub>	0,18	0,00	0,82
			R <sub>n</sub>	0,15	0,85	0,00
	25	40	E <sub>1</sub>	0,14	0,00	0,86
			R <sub>n</sub>	0,09	0,90	0,01
	30	60	E <sub>1</sub>	0,08	0,01	0,92
			R <sub>n</sub>	0,06	0,94	0,00
	30	20	E <sub>1</sub>	0,20	0,00	0,80
			R <sub>n</sub>	0,12	0,86	0,02
		40	E <sub>1</sub>	0,15	0,01	0,84
			R <sub>n</sub>	0,07	0,93	0,00
	60	E <sub>1</sub>	0,10	0,01	0,89	
		R <sub>n</sub>	0,02	0,97	0,01	
	40	20	E <sub>1</sub>	0,26	0,01	0,72
			R <sub>n</sub>	0,10	0,88	0,02
		40	E <sub>1</sub>	0,17	0,01	0,82
			R <sub>n</sub>	0,06	0,94	0,00
	60	E <sub>1</sub>	0,08	0,01	0,91	
		R <sub>n</sub>	0,05	0,95	0,00	
70/30	20	20	E <sub>1</sub>	0,15	0,02	0,84
			R <sub>n</sub>	0,27	0,72	0,00
	25	40	E <sub>1</sub>	0,11	0,01	0,88
			R <sub>n</sub>	0,23	0,75	0,02
	30	60	E <sub>1</sub>	0,08	0,01	0,92
			R <sub>n</sub>	0,18	0,80	0,01
	30	20	E <sub>1</sub>	0,20	0,02	0,78
			R <sub>n</sub>	0,25	0,73	0,01
		40	E <sub>1</sub>	0,16	0,01	0,83
			R <sub>n</sub>	0,19	0,81	0,00
	60	E <sub>1</sub>	0,10	0,01	0,90	
		R <sub>n</sub>	0,15	0,85	0,00	
	40	20	E <sub>1</sub>	0,25	0,01	0,74
			R <sub>n</sub>	0,23	0,76	0,01

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

40	E <sub>1</sub>	0,20	0,00	0,80
	R <sub>n</sub>	0,15	0,85	0,00
60	E <sub>1</sub>	0,12	0,01	0,87
	R <sub>n</sub>	0,13	0,87	0,00

As figuras 4.7 a 4.9, ilustram as *tie-lines* para ambas as composições estudadas de alimentação (80/20 e 70/30 % (v/v)) de biodiesel/metanol, variando a percentagem de água na mistura ternária (20, 40 e 60 % (v/v)), para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C, respectivamente.

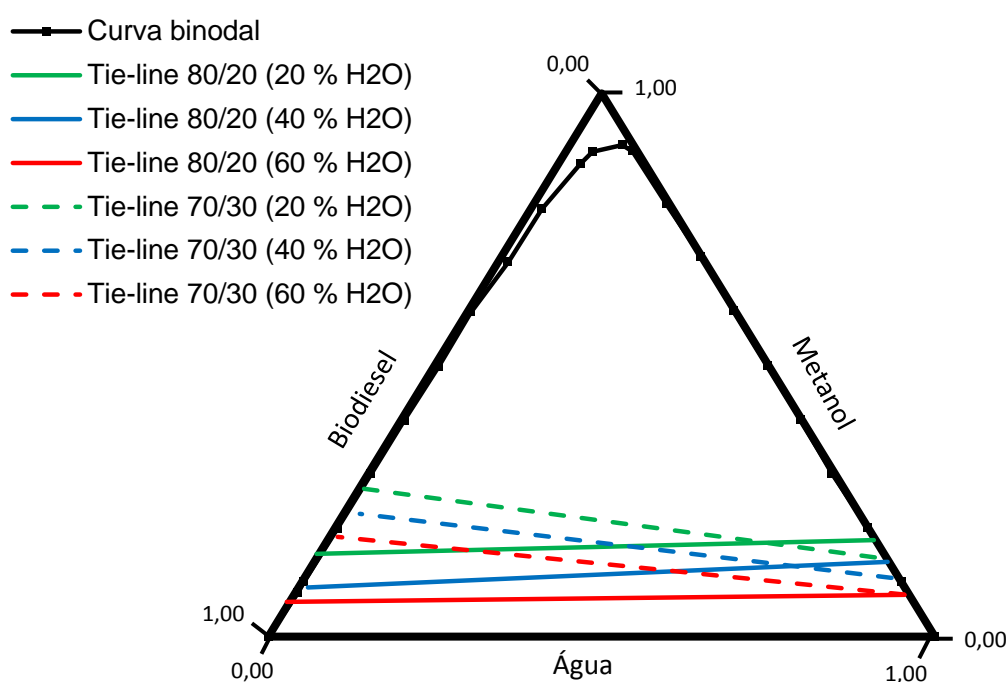
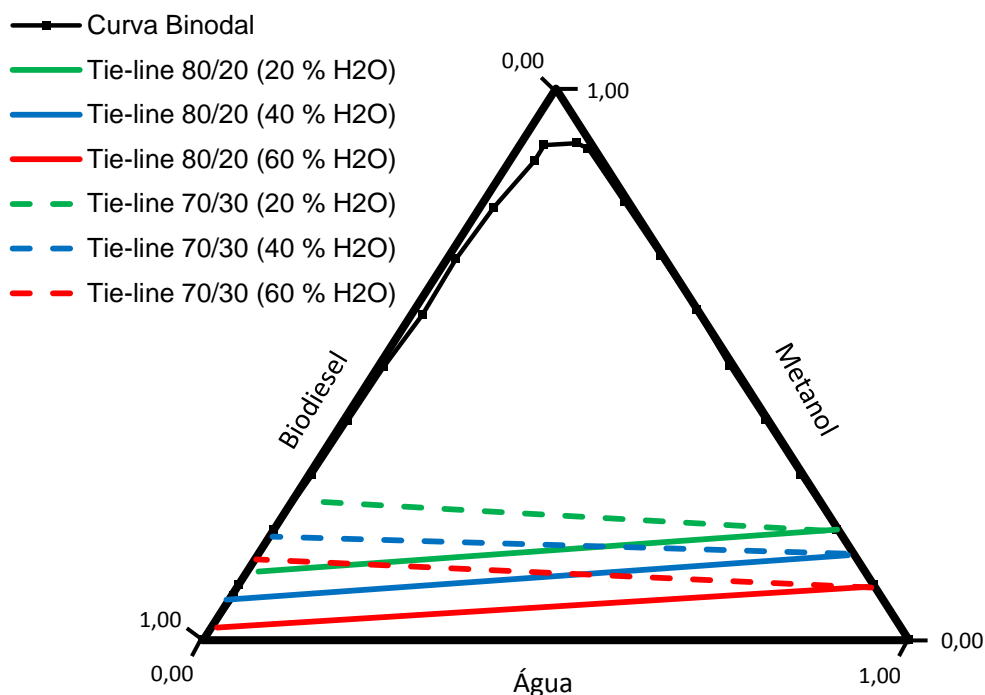


Figura 4.7 – *Tie-lines* do sistema biodiesel/metanol/água a 25 °C



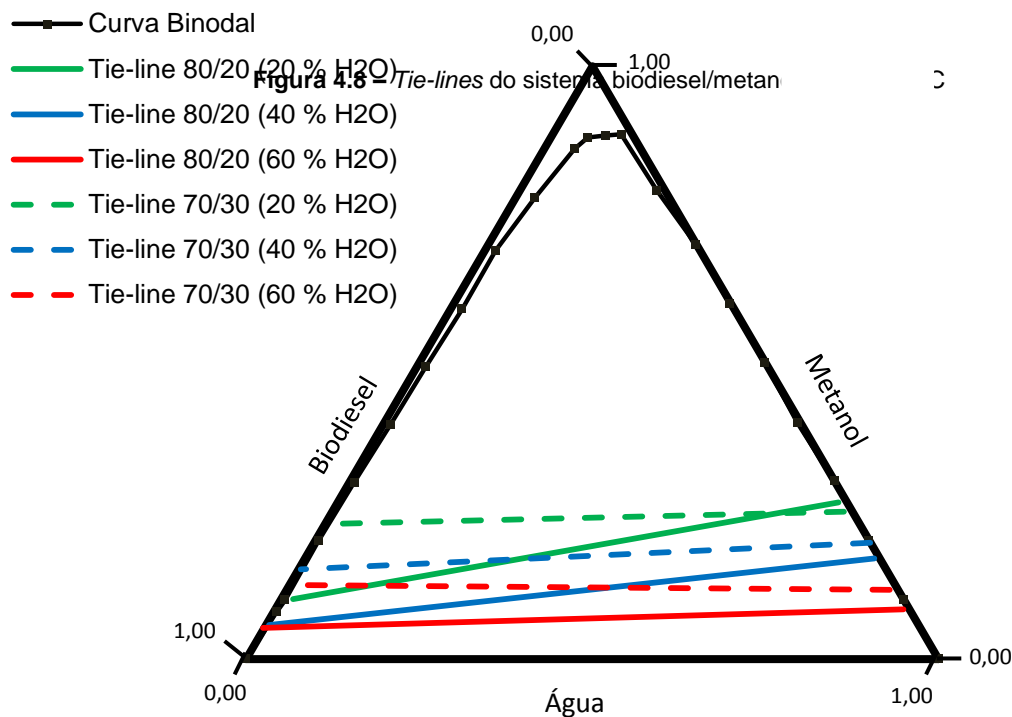


Figura 4.9 - Tie-lines do sistema biodiesel/metanol/água a 40 °C

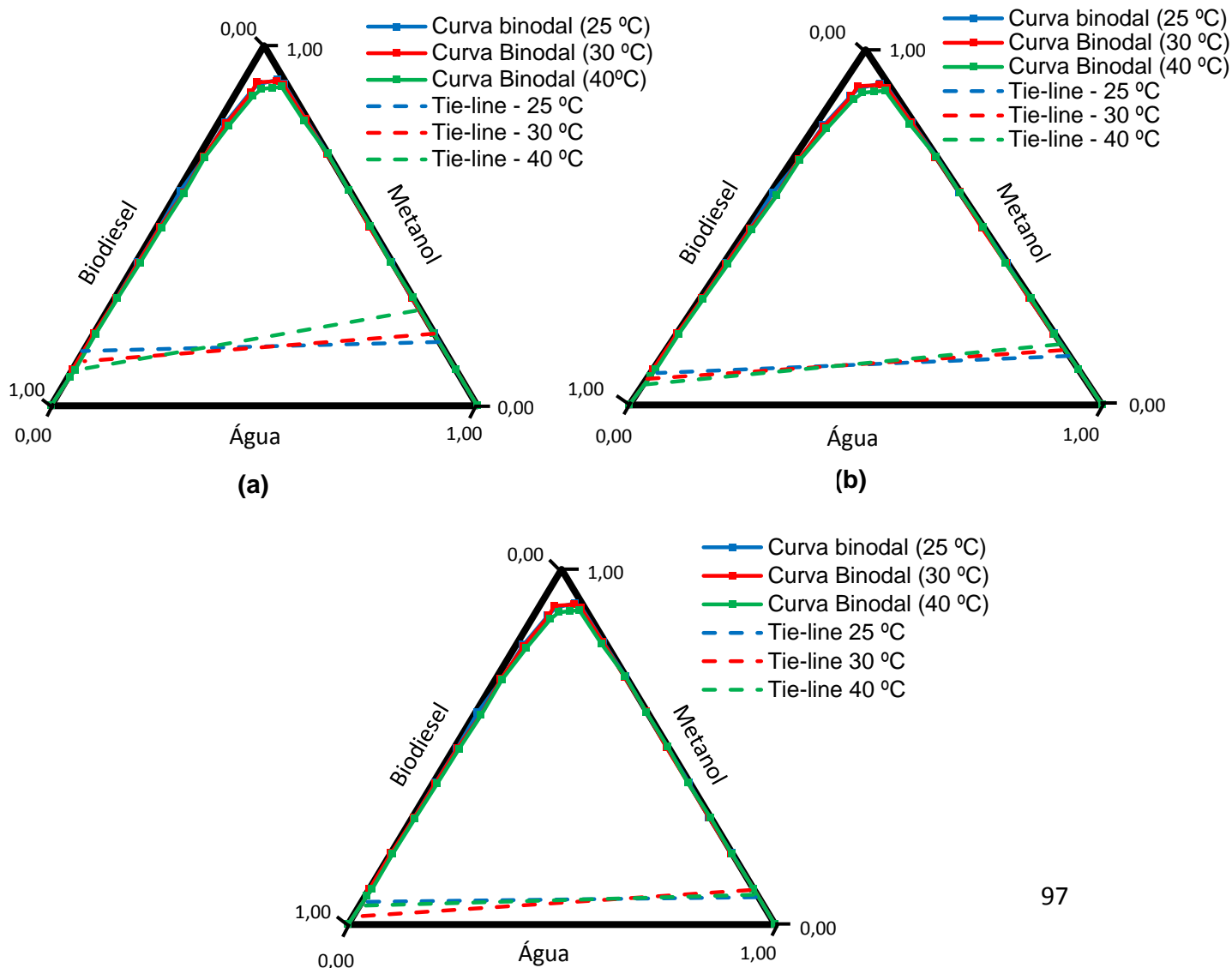
As figuras 4.7 a 4.9 mostram as *tie-lines* para 20, 40 e 60 % de água, para uma alimentação com composição de 80/20 e 70/30 % (v/v) de biodiesel/metanol, a temperaturas de 25, 30 e 40 °C, no qual representam um reforço na interpretação do comportamento de fases de equilíbrio, podendo ser analisado com maior rigor. Os resultados obtidos indicam teores de água baixos presentes na fase rica em biodiesel (fase orgânica), assim como, um baixo teor de biodiesel na fase rica em água/álcool (fase aquosa), para uma alimentação de 80/20 % (v/v). Por sua vez, para uma maior percentagem de metanol presente na alimentação, observa-se um teor de metanol e água na fase de extracto inferior comparativamente ao teor correspondente na fase de refinado, sendo que para uma temperatura de 40 °C as *tie-lines* apresentam um declive muito baixo. Estes resultados não vão de encontro ao esperado, uma vez que apresentam declives pouco acentuados, pois estava-se à espera de, na fase de extracto, haver um teor de metanol mais elevado. Tal pode dever-se às curvas de

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

calibração que estejam mal formuladas, contribuindo para uma fracção mássica de metanol inferior ao esperado.

Relativamente ao metanol, para uma percentagem de 20 % (v/v) na alimentação, este apresenta a mesma tendência que a água, apesar de ter uma solubilidade ligeiramente superior à do solvente utilizado, pelo que é preferencialmente distribuído na fase aquosa. Este comportamento é atribuído às forças intermoleculares, através de ligações de hidrogénio, entre as moléculas de álcool e água.

A figura 4.10, ilustra para uma composição de biodiesel/metanol de 80/20 % (v/v) inicial, o efeito da temperatura na localização das *tie-lines*, para cada percentagem de água introduzido na solução, 20 (figura 4.10 (a)), 40 (figura 4.10 (b)) e 60 % (figura 4.10 (c)), respectivamente.



Através da figura 4.10, verifica-se que, para temperaturas superiores, ocorre um aumento do declive das *tie-lines*, indicando que há menor quantidade de metanol presente na fase orgânica e, consequentemente, uma maior percentagem deste álcool na fase aquosa. Igualmente, é possível observar, para uma maior percentagem de água, que as *tie-lines* apresentam um declive cada vez menor, devido ao facto de haver um menor teor de metanol, presente na fase de extracto, face a uma maior quantidade de solvente que sai na mesma corrente.

Figura 4.10 – Efeito da temperatura nas *tie-lines* para o Sistema biodiesel/metanol/água: (a) 20 % água, (b) 40 % água; (c) 60 % água.

Deste modo, as *tie-lines* obtidas experimentalmente, para as três temperaturas em estudo (25, 30 e 40 °C), no qual foi variado a percentagem de água introduzida nas misturas, não foram de encontro ao esperado, uma vez que eram esperadas *tie-lines*, para qualquer temperatura, com um declive acentuado indicando que a separação entre o biodiesel, metanol e água era de relativa facilidade, como se tinha verificado pela construção das curvas binodais respectivas, no qual apresentam um sistema praticamente imiscível.

- **Percentagem de soluto extraído**

A percentagem de soluto extraído, indica a quantidade de soluto, neste caso, de metanol, que foi extraído pelo solvente (água) e separado do diluente (biodiesel). A percentagem de soluto extraído pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\% C (MeOH) = \frac{m_{E1}^C}{m_F^C} \quad (30)$$

Em que,  $m_{E1}^C$  é a massa de metanol na fase aquosa (rica em água) e  $m_F^C$  é a massa de metanol na alimentação.

Assim, a tabela 4.19 apresenta a percentagem de metanol extraído (% MeOH), para o sistema biodiesel/metanol/água, para as três temperaturas estudadas e composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v), com variação da percentagem de água (20, 40 e 60 % (v/v)).

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

**Tabela 4.19** – Determinação da percentagem de metanol extraído

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	$m_{H_2O}^{MeOH}$ (g)	$m_F^{MeOH}$ (g)	% MeOH	
80/20	25	20	4,61	13,67	33,71	
		40	6,22	10,30	60,35	
		60	5,01	6,87	72,90	
	30	20	5,93	12,66	46,82	
		40	6,98	10,29	67,82	
		60	6,20	6,87	90,33	
	40	20	7,75	13,74	56,36	
		40	7,78	10,33	75,27	
		60	5,29	6,88	76,93	
	70/30	25	20	3,56	20,73	17,18
			40	4,81	15,60	30,87
			60	4,93	10,41	47,39
30		20	5,32	20,83	25,54	
		40	7,12	15,60	45,62	
		60	6,27	10,44	60,06	
40		20	7,01	20,85	33,65	
		40	9,31	15,52	60,01	
		60	6,64	10,83	61,27	

Através da tabela 4.19, observa-se que há uma maior percentagem de álcool extraído para uma maior percentagem de água presente na mistura, uma vez que, existe uma boa solubilidade entre estes dois componentes. Porém esse aumento vai sendo cada vez menor, extraíndo menos metanol, para uma percentagem de água muito elevada, pelo que não é aconselhável ou económico fazer a lavagem do biodiesel com percentagens de água muito elevadas.

Verifica-se igualmente que à medida que a temperatura aumenta, a extracção do soluto pelo solvente também aumenta, dado que para temperaturas elevadas, ocorre um aumento da miscibilidade entre os componentes, neste caso, promove a solubilidade do metanol na água. No entanto, para uma composição de alimentação com uma maior percentagem de metanol, verifica-se que a extracção do álcool pelo solvente (água) é pior, comparativamente a uma composição da alimentação de 80/20 % (v/v), para a mesma percentagem de água. Tal pode dever-se ao facto da água não ter capacidade para extrair uma quantidade elevada de metanol, sendo

necessário uma maior quantidade de água adicionada para uma maior quantidade de álcool presente na alimentação, de forma a obter-se a mesma percentagem de soluto extraído.

- **Coefficiente de selectividade do solvente**

A selectividade é uma medida de separação, no qual o solvente tem uma grande afinidade para com o soluto a extrair da alimentação e uma grande imiscibilidade para com o diluente. O coeficiente de selectividade do solvente pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\beta = \frac{\frac{y_{E1}^C}{x_{Rn}^C}}{\frac{y_{E1}^A}{x_{Rn}^A}} \quad (31)$$

Em que,

$y_{E1}^C$  - fracção mássica de metanol na fase de extracto

$x_{Rn}^C$  - fracção mássica de metanol na fase de refinado (determinado pelo balanço de massa)

$y_{E1}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de extracto

$x_{Rn}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de refinado

A tabela 4.20 apresenta os coeficientes de selectividade para o sistema biodiesel/metanol/água, para as três temperaturas estudadas e composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v), com variação da percentagem de água (20, 40 e 60 % (v/v)).

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

Tabela 4.20 – Determinação do coeficiente de selectividade

% (v/v) Biodiesel/MeOH	T (°C)	% H <sub>2</sub> O	$y_{E1}^C$	$x_{Rn}^C$	$y_{E1}^A$	$x_{Rn}^A$	$\beta$
80/20	25	20	0,178	0,152	0,178	0,851	367,6
		40	0,138	0,090	0,138	0,896	617,4
		60	0,077	0,064	0,077	0,941	160,2
	30	20	0,201	0,124	0,201	0,860	821,2
		40	0,154	0,073	0,154	0,930	206,9
		60	0,097	0,023	0,097	0,969	366,8
	40	20	0,264	0,101	0,264	0,882	182,2
		40	0,170	0,057	0,170	0,938	343,5
		60	0,084	0,053	0,084	0,949	170,5
70/30	25	20	0,146	0,273	0,017	0,723	22,48
		40	0,108	0,226	0,011	0,750	31,38
		60	0,077	0,184	0,008	0,805	44,14
	30	20	0,199	0,253	0,021	0,734	27,09
		40	0,157	0,188	0,013	0,808	52,84
		60	0,095	0,146	0,006	0,852	91,24
	40	20	0,248	0,228	0,013	0,761	64,98
		40	0,196	0,152	0,001	0,845	$1,73 \times 10^3$
		60	0,117	0,125	0,012	0,871	67,01

Pela tabela 4.20 verifica-se que o coeficiente de selectividade é consideravelmente elevado pelo que se pode afirmar que a extracção do metanol utilizando água como solvente é bastante eficaz, uma vez que a água é praticamente imiscível com o biodiesel. Verifica-se igualmente que, para uma composição de alimentação de 80/20 % (v/v), regista um coeficiente elevado, para a mesma composição de água, a 30 °C, à excepção de uma percentagem de água de 40 %, no qual se observa um coeficiente de selectividade elevado para uma temperatura de 25 °C.

Para uma composição da alimentação de 70/30 % (v/v), o coeficiente de selectividade aumenta, à medida que a temperatura e a quantidade de água introduzida na mistura aumenta, exceptuando para uma percentagem de água de 60 % (v/v), a 40 °C no qual diminui relativamente a uma percentagem de 40 % (v/v) de água. Porém, comparando as duas composições de alimentação estudadas, verifica-se que o coeficiente de selectividade é inferior para uma composição de

70/30 % (v/v), exceptuando quando existe uma percentagem de água considerável presente na mistura (40 % (v/v)) a uma temperatura de 40 °C.

Comparando o coeficiente de selectividade com a percentagem de álcool extraído, é possível observar, para uma composição com 30 % (v/v) de metanol presente na alimentação, a percentagem de metanol extraído aumenta para um coeficiente de selectividade superior.

## 2.2. Simulação termodinâmica do sistema biodiesel/metanol/água

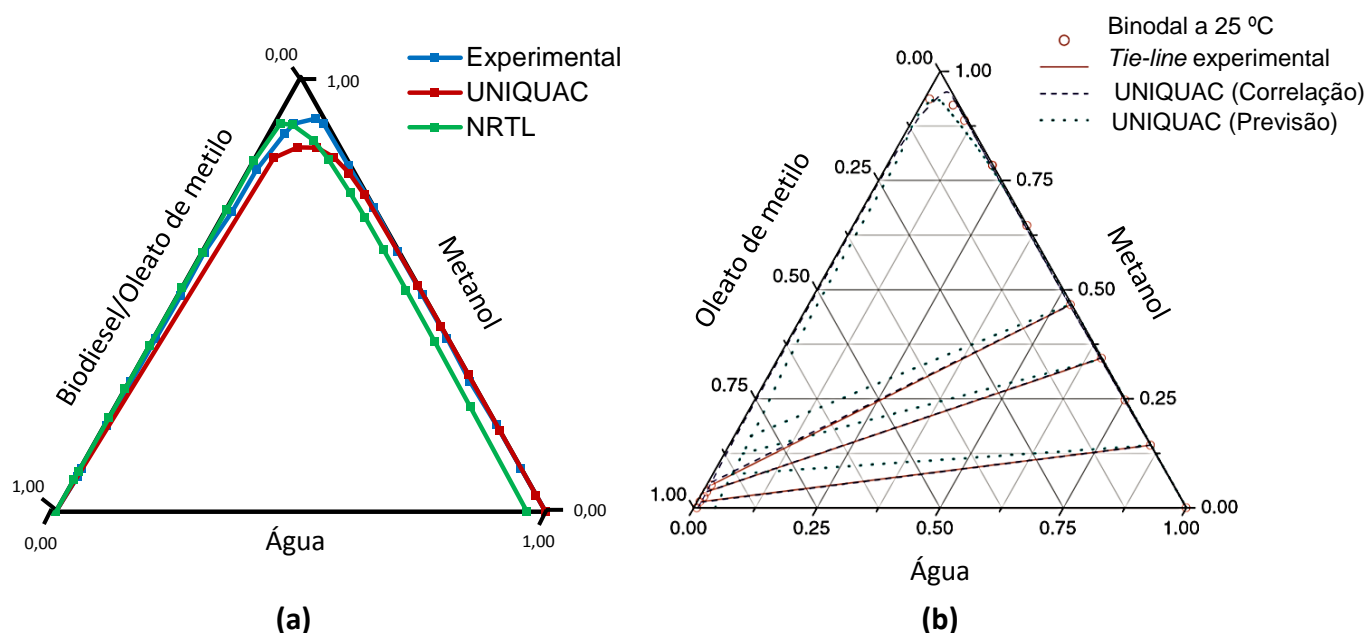
A simulação termodinâmica dos sistemas em estudo foi efectuada utilizando dois modelos distintos, NRTL e UNIQUAC, a fim de prever os dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido entre os componentes biodiesel, água e metanol. Foram escolhidos estes modelos, uma vez que são os mais frequentes entre a literatura, com resultados mais satisfatórios, para estudo da solubilidade destes tipos de sistemas ternários envolvendo biodiesel.

Na introdução dos coeficientes binários entre os respectivos componentes, uma vez que a base de dados do *Aspen* não continha os dados necessários à previsão deste sistema ternário, neste caso, biodiesel/metanol/água, foram utilizados os coeficientes de Lee (2010) (ver anexo, tabelas A.1 e A.2), no qual a estimação destes parâmetros teve por base o modelo UNIFAC-LEE.

Assim, a figura 4.11, representa uma comparação entre a curva binodal obtida experimentalmente do sistema biodiesel/água/metanol, a 25 °C, em conjunto com a simulação realizada com os modelos NRTL e UNIQUAC, pelos dados de literatura (Lee, 2010). Estes dados, incluem, nomeadamente, a curva binodal e a previsão e correlação dos dados termodinâmicos utilizando o modelo UNIQUAC, para a mesma temperatura. É de referir que os dados obtidos por Lee (2010) encontram-se em fracção molar ao contrário dos dados obtidos experimentalmente, no decorrer deste trabalho, que estão em fracção mássica, pelo que observa-se uma ligeira contracção na zona do ponto crítico das curvas binodais. Do mesmo modo, os dados

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

termodinâmicos obtidos, para o modelo NRTL, não se encontravam disponíveis graficamente pelo que apenas é possível comparar os resultados com o modelo UNIQUAC. Do mesmo modo, relativamente ao volume de resultados obtidos através da utilização do *Aspen*, para previsão dos dados de equilíbrio líquido-líquido, não foi possível coincidir o número de dados a nível experimental, pelo que foi realizado uma selecção dos pontos, para cada modelo estudado, mais similares aos determinados experimentalmente. Os resultados obtidos para os modelos NRTL e UNIQUAC encontram-se em anexo nas tabelas A.3 e A.4.



**Figura 4.11 – (a)** Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C; **(b)** Curva binodal e respectivas *tie-lines* obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC.

As figuras 4.12 e 4.13 representam, à semelhança da figura 4.11 (a), as curvas binodais obtidas experimentalmente, para temperaturas de 30 e 40 °C respectivamente, com previsão dos dados de equilíbrio líquido-líquido com os modelos NRTL e UNIQUAC. Os modelos foram suportados através da introdução de valores para os coeficientes binários utilizados por Lee (2010). Uma vez que Lee (2010) apenas apresentou os dados termodinâmicos graficamente, para uma

temperatura de 25 °C, as figuras em questão não estão acompanhadas com os dados de literatura.

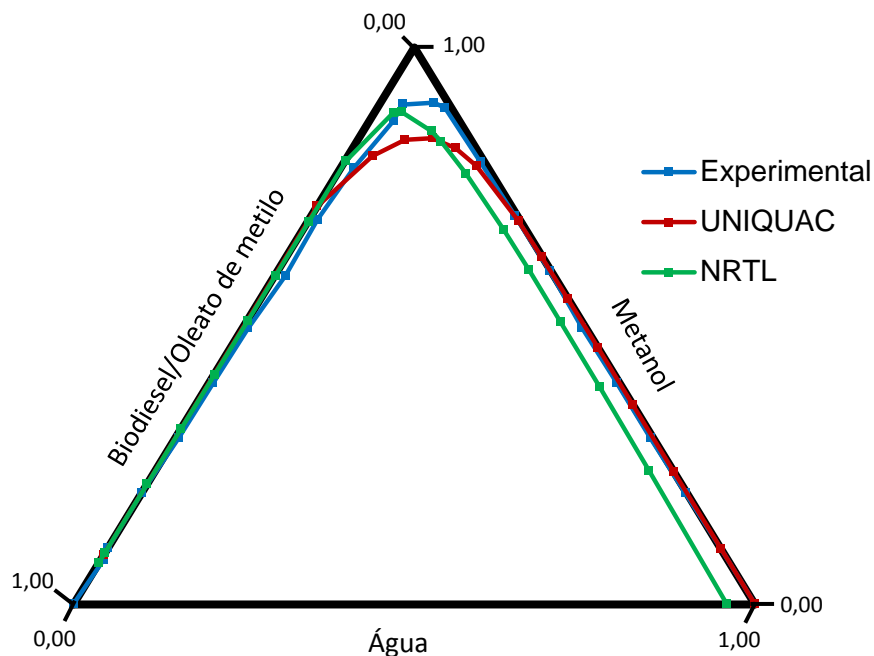


Figura 4.12 - Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C

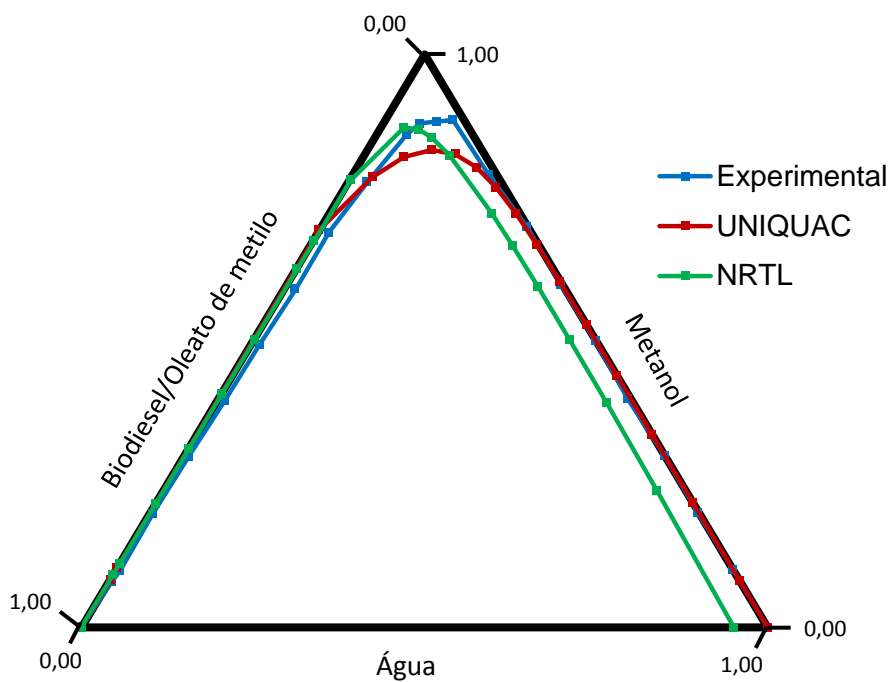


Figura 4.13 - Curvas binodais obtidas experimentalmente e com os modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C

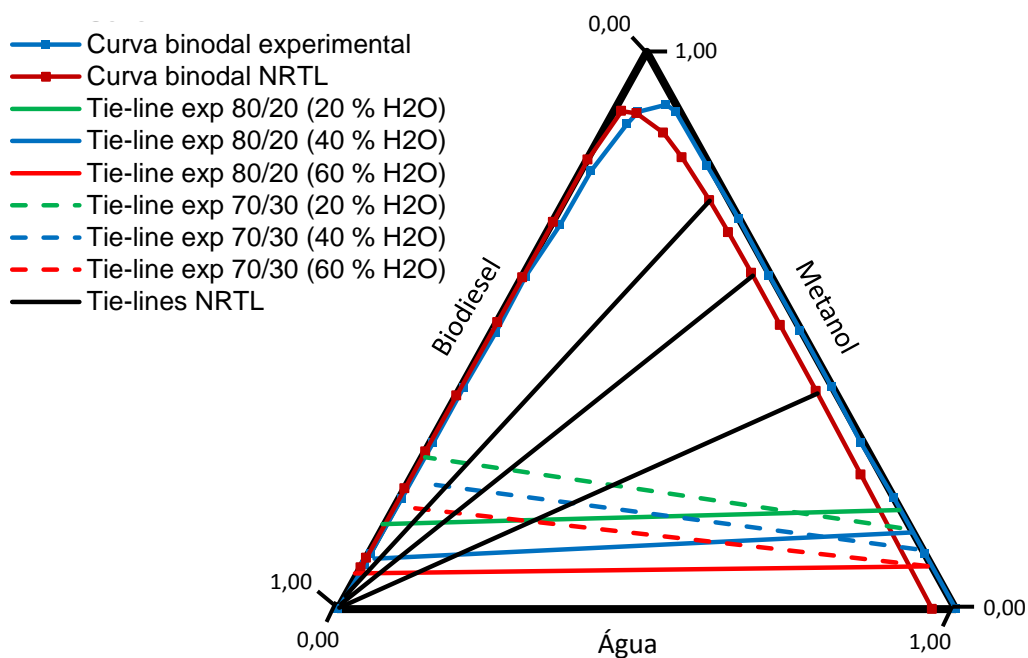
## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

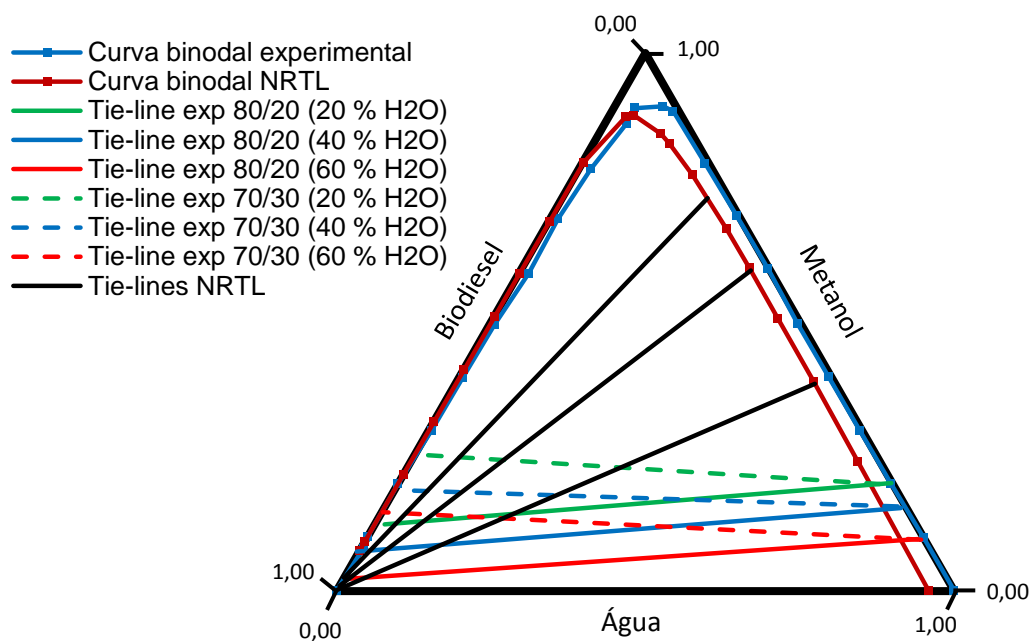
Pelas figuras 4.11 a 4.13, a todas as temperaturas estudadas, observa-se que a curva binodal obtida com o modelo NRTL é a que apresenta, uma solubilidade entre os componentes, mais próxima da solubilidade da curva obtida experimentalmente. No entanto, a curva do modelo NRTL apresenta um ligeiro desvio, na fase rica em água. Por outro lado, a curva binodal obtida com o modelo UNIQUAC, apesar de ter um ponto crítico mais baixo, assemelha-se mais com a binodal obtida experimentalmente. Uma vez que, pela literatura estudada para este tipo de sistemas, o modelo UNIQUAC, geralmente tem resultados mais satisfatórios relativamente ao modelo NRTL, tal pode dever-se ao facto da introdução das propriedades termodinâmicas não serem as ideais para o sistema em estudo. Isto porque, as curvas obtidas pelo *Aspen* foram elaboradas com o sistema oleato de metilo/metanol/água, enquanto que, a curva experimental foi obtida utilizando biodiesel, ou seja, um conjunto de ésteres. Apesar do oleato de metilo ser um dos ésteres presente em maior quantidade nos tipos de biodiesel mais comuns, entre os quais o biodiesel de soja e de girassol, a constituição dos diferentes ésteres tem influência na previsão deste sistema ternário.

A previsão das *tie-lines* para o sistema biodiesel/metanol/água, foi procedido de forma análoga ao realizado para as curvas binodais, utilizando para tal o simulador *Aspen*, com os modelos NRTL e UNIQUAC, a fim de prever os dados termodinâmicos correspondentes.

Desta forma, as figuras 4.14 a 4.16, representam uma comparação entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente do sistema biodiesel/água/metanol (com uma composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v) de biodiesel/metanol, no qual se foi aumentando o volume de água (20, 40 e 60 % (v/v)) para cada *tie-line* correspondente), com as *tie-lines* obtidas pelo modelo NRTL, para as três temperaturas em estudo (25, 30 e 40 °C).

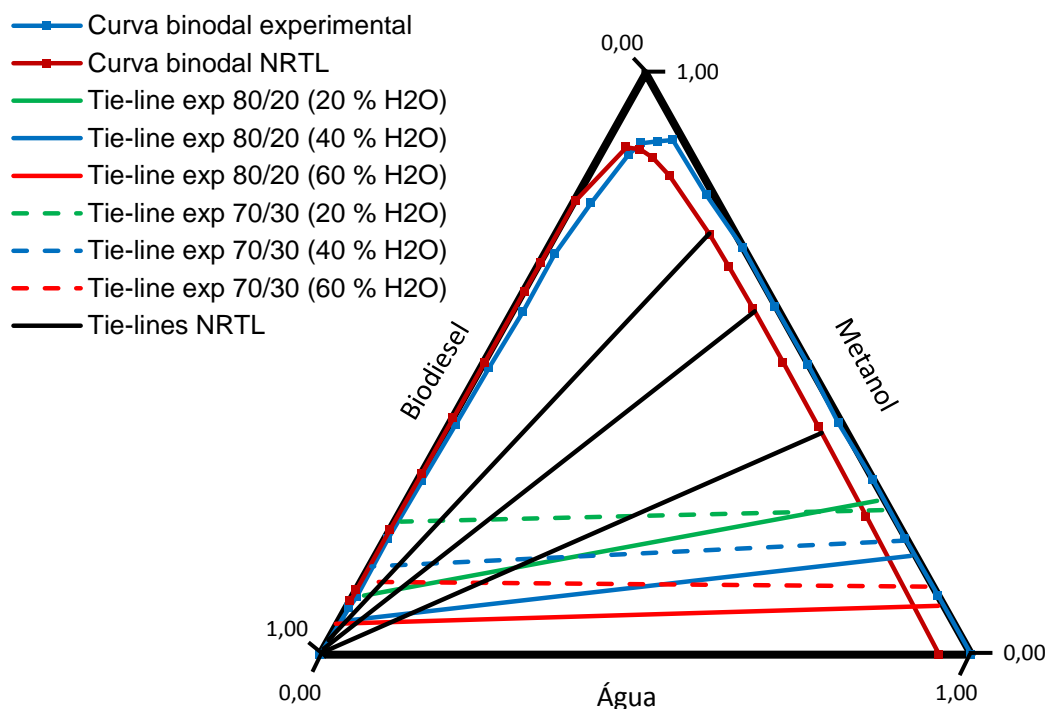


**Figura 4.14** – *Tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C



**Figura 4.15** - *Tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão



**Figura 4.16** - *Tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C

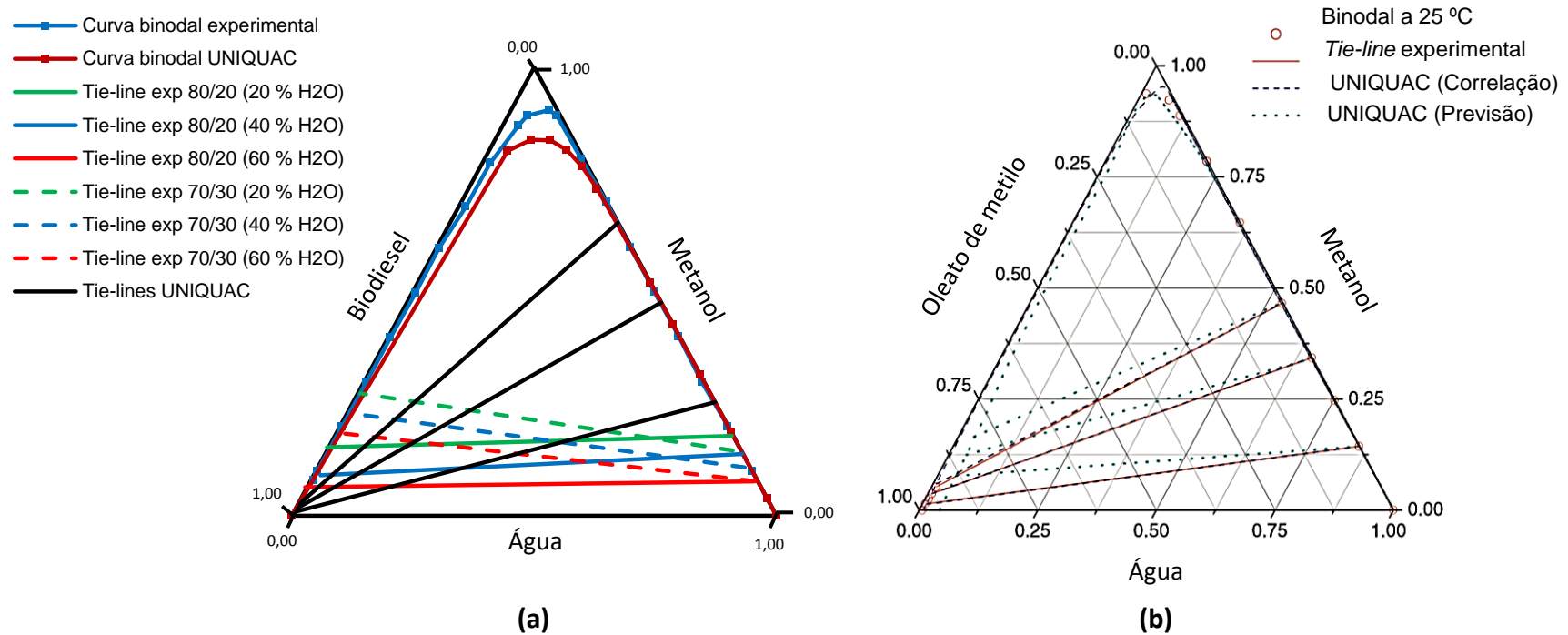
Pelas figuras 4.14 a 4.16, observa-se uma grande discrepância entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* determinadas pelo modelo NRTL, para todas as temperaturas estudadas. Verifica-se que o efeito da temperatura não tem qualquer influência para o traçado das *tie-lines* pelo simulador. Importante lembrar que os dados obtidos por Lee (2010) encontram-se em fracção molar ao contrário dos dados obtidos experimentalmente, que estão em fracção mássica, pelo que poderá ser um factor contribuidor da diferença de declive das *tie-lines* experimentais e previstas pelo modelo. Do mesmo modo, devido às características do simulador, não é possível definir a percentagem de água introduzida no sistema, para prever as *tie-lines* a partir do modelo NRTL, pelo que as *tie-lines* observadas nas figuras acima poderão não corresponder às *tie-lines* experimentais.

Os resultados obtidos pelo modelo indicam teores de água extremamente baixos presentes na fase rica em biodiesel (fase orgânica), assim como, um menor teor de biodiesel, para uma maior quantidade de água, na fase rica em água/álcool (fase aquosa). Relativamente ao metanol, este apresenta a mesma tendência que a água, apesar de ter uma solubilidade ligeiramente superior com o biodiesel, pelo que é

preferencialmente distribuído na fase aquosa. Este comportamento é atribuído às forças intermoleculares, através de ligações de hidrogénio, entre as moléculas de álcool e água. Do mesmo modo, é possível observar, para uma maior percentagem de água, que as *tie-lines* têm um declive cada vez menos acentuado, devido ao facto de haver um menor teor de metanol, presente na fase de extracto, face a uma maior quantidade de solvente que sai na mesma corrente, indicando deste modo que a separação do metanol do biodiesel é mais facilitada para maiores quantidades de água.

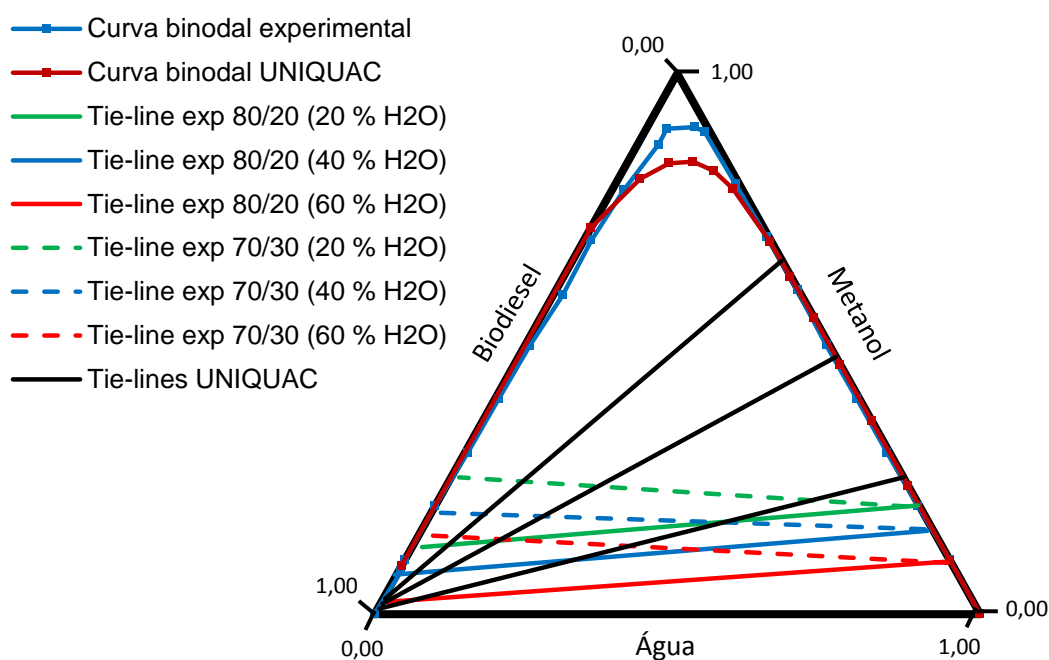
A figura 4.17 compara, a uma temperatura de 25 °C, as *tie-lines* obtidas experimentalmente do sistema biodiesel/água/metanol (com uma composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v) de biodiesel/metanol, com variação do volume de água (20, 40 e 60 % (v/v)) para cada *tie-line* correspondente), em conjunto com as *tie-lines* obtidas com o modelo UNIQUAC. Foram utilizados os dados de literatura (Lee, 2010), nomeadamente a curva binodal e a previsão e correlação dos dados termodinâmicos utilizando o modelo UNIQUAC, para a mesma temperatura. Relembrando, novamente, que os dados obtidos por Lee (2010) encontram-se em fracção molar ao contrário dos dados obtidos experimentalmente, no decorrer deste trabalho, que estão em fracção mássica, pelo que observa-se uma ligeira contracção na zona do ponto crítico das curvas binodais.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão



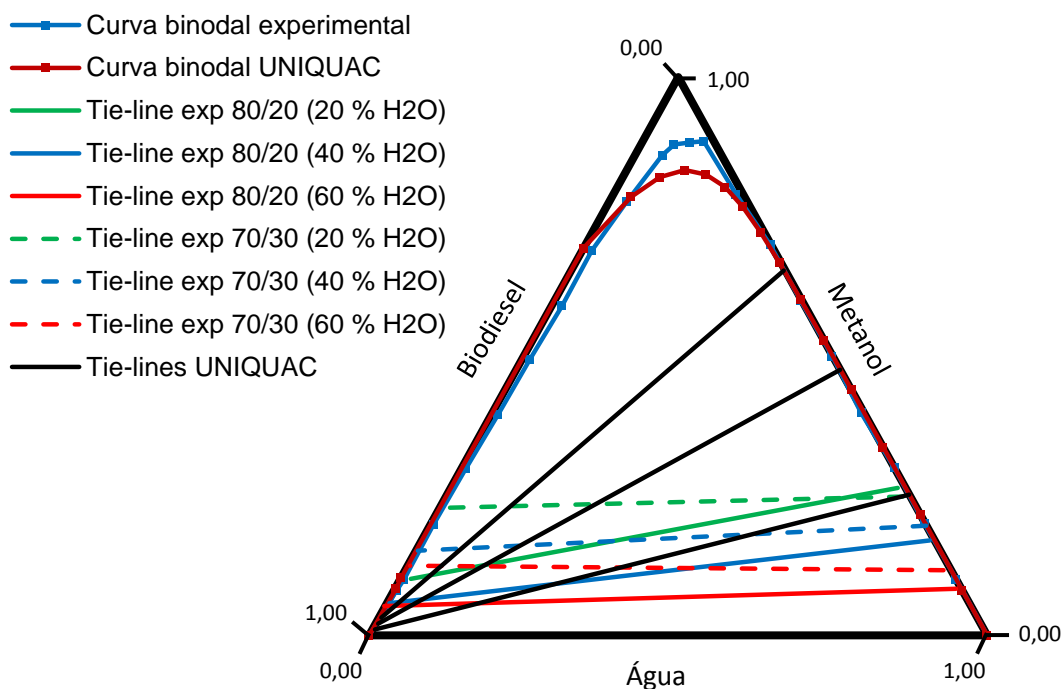
**Figura 4.17 - (a)** Curvas binodais e *tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 25 °C; **(b)** Curva binodal e respectivas *tie-lines* obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC.

As figuras 4.18 e 4.19 representam, à semelhança da figura 4.17 (a), as *tie-lines* obtidas experimentalmente, para temperaturas de 30 e 40 °C respectivamente, com previsão dos dados de equilíbrio líquido-líquido para o modelo UNIQUAC. Estes modelos, por sua vez, foram suportados através da introdução de valores para os coeficientes binários utilizados por Lee (2010). Uma vez que Lee (2010) apenas apresentou os dados termodinâmicos graficamente, para uma temperatura de 25 °C, as figuras em questão não estão acompanhadas com os dados de literatura.



**Figura 4.18** - *Tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 30 °C

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão



**Figura 4.19** - *Tie-lines* obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, para uma temperatura de 40 °C

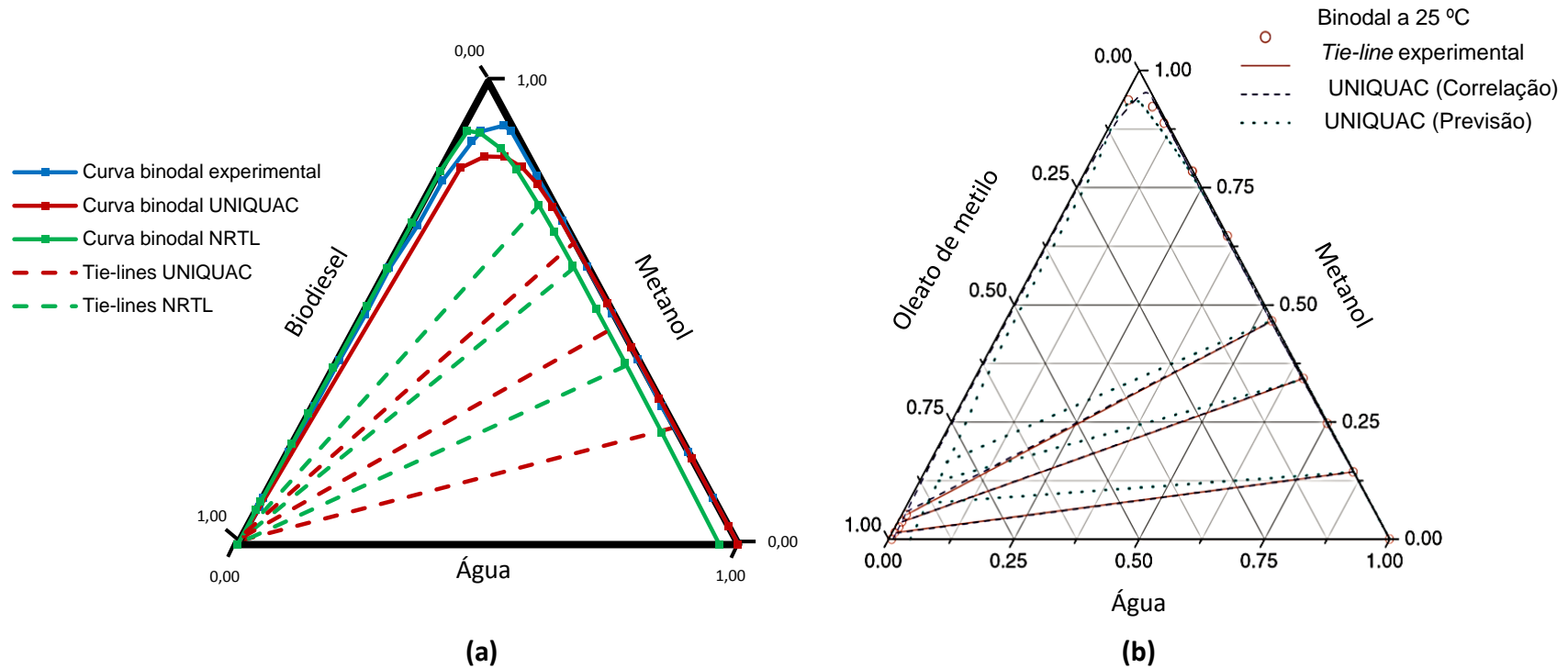
Pelas figuras 4.17 a 4.19, à semelhança para com o modelo NRTL, observa-se uma grande discrepância entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* determinadas pelo modelo UNIQUAC, para todas as temperaturas estudadas. Constata-se que o efeito da temperatura não tem qualquer influência para o traçado das *tie-lines* pelo simulador. Tal como para o NRTL, os dados obtidos por Lee (2010), para o modelo UNIQUAC, encontram-se em fracção molar ao contrário dos dados obtidos experimentalmente, que estão em fracção mássica, pelo que poderá ser um factor contribuidor da diferença de declive das *tie-lines* experimentais e previstas pelo modelo. Do mesmo modo, devido às características do simulador, não é possível definir a percentagem de água utilizada para prever as *tie-lines* a partir do modelo UNIQUAC, pelo que as *tie-lines* observadas nas figuras acima poderão não corresponder às *tie-lines* experimentais.

Os resultados obtidos pelo modelo indicam teores de água extremamente baixos presentes, para uma maior quantidade de água, na fase rica em biodiesel (fase orgânica), assim como, um menor teor de biodiesel na fase rica em água/álcool (fase aquosa). Relativamente ao metanol, este apresenta a mesma tendência que a água,

apesar de ter uma solubilidade ligeiramente superior com o biodiesel, pelo que é preferencialmente distribuído na fase aquosa. Este comportamento é atribuído às forças intermoleculares, através de ligações de hidrogénio, entre as moléculas de álcool e água. Do mesmo modo, é possível observar, para uma maior percentagem de água, que as *tie-lines* têm um declive cada vez menos acentuado, devido ao facto de haver um menor teor de metanol, presente na fase de extracto, face a uma maior quantidade de solvente que sai na mesma corrente, indicando deste modo, que a separação do metanol do biodiesel é mais facilitada para maiores quantidades de água.

As figuras 4.20 a 4.22 comparam, a uma temperatura de 25, 30 e 40 °C, as *tie-lines* previstas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, com uma composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v) de biodiesel/metanol, com variação do volume de água (20, 40 e 60 % (v/v)) para cada *tie-line* correspondente, e em particular, na figura 4.20, para uma temperatura de 25 °C, compara com os dados de literatura (Lee, 2010), em particular, a previsão e correlação dos dados termodinâmicos utilizando o modelo UNIQUAC.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão



**Figura 4.20 - (a)** Tie-lines obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 25 °C; **(b)** Tie-lines obtidas por Lee (2010), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo UNIQUAC.

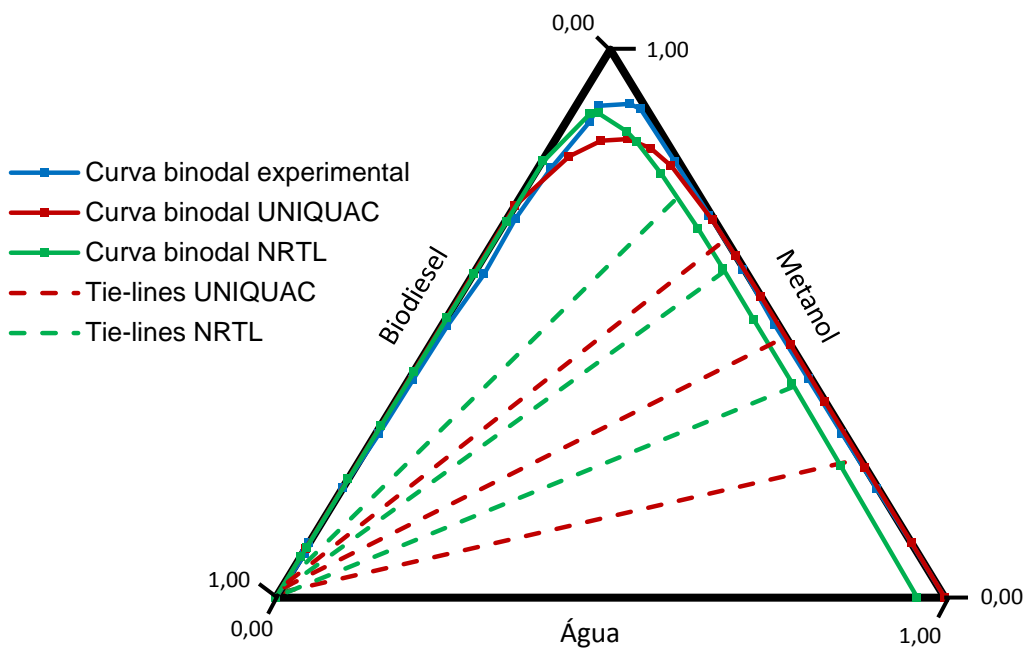


Figura 4.21 - Tie-lines obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 30 °C

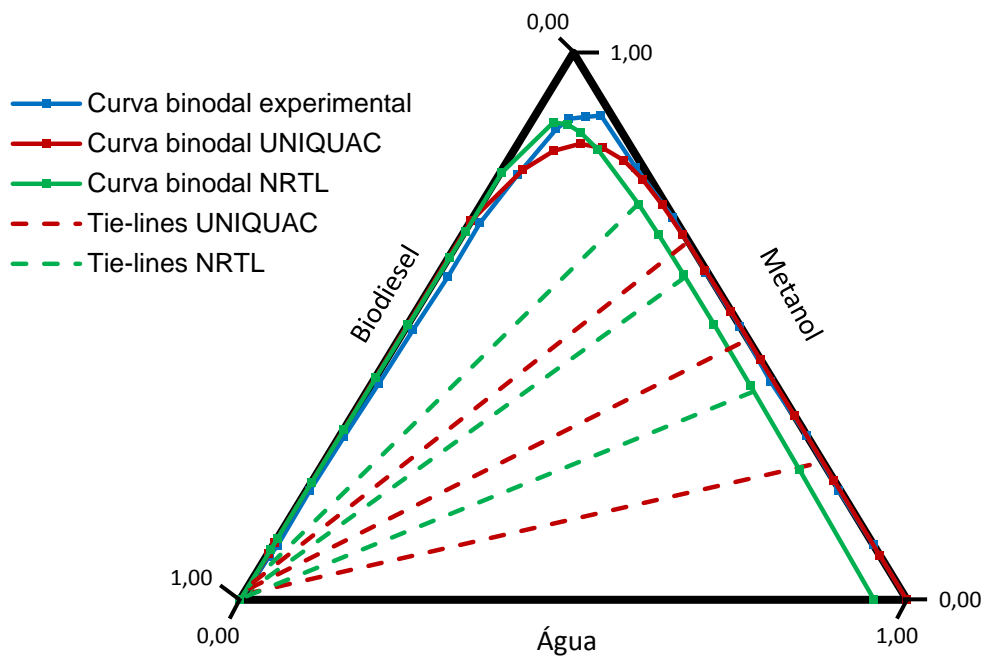


Figura 4.22 - Tie-lines obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/metanol, a 40 °C

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

Através da figura 4.20 a 4.22, verifica-se, para a gama de temperaturas estudada, que as *tie-lines* previstas pelo modelo NRTL têm um declive mais acentuado que as *tie-lines* previstas com o modelo UNIQUAC devido a uma menor quantidade de metanol presente na fase rica em biodiesel, indicando que o modelo NRTL prevê uma separação mais eficiente entre os componentes em estudo, que o modelo UNIQUAC.

Comparando os dados obtidos pelo *Aspen*, a 25 °C, com os dados obtidos por Lee (2010), observa-se que os primeiros apresentam um maior declive. Esta discrepância pode dever-se ao factor de os dados obtidos por Lee (2010) encontrarem-se em fracção molar ao contrário dos dados obtidos experimentalmente, que estão em fracção mássica, assim como, ao facto de não ser conhecido a percentagem de água introduzida na previsão destas *tie-lines*, quer para os dados obtidos por simulação, quer para os dados de literatura.

Os modelos podem ser comparados com os resultados experimentais a partir do cálculo do desvio médio global que é dado pela seguinte equação:

$$AAD = \frac{\left( \sum_{k=1}^{n_{TL}} \sum_{j=1}^{n_L} \sum_{i=1}^{n_c} |x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{expt}| \right)}{n_c \times n_L \times n_{TL}} \quad (32)$$

Em que,

$n_c$  – número de componentes presentes, neste caso, biodiesel, metanol e água

$n_L$  – número de fases (orgânica e aquosa)

$n_{TL}$  – número de *tie-lines* (3)

$x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{expt}$  – diferença entre a fracção mássica do componente  $i$  na fase  $j$  calculada e a fracção mássica experimental obtida correspondente

A tabela 4.21 mostra os desvios médios globais (AAD) para os dois modelos estudados, para o sistema biodiesel/metanol/água a temperaturas de 25, 30 e 40 °C.

**Tabela 4.21** – Determinação dos desvios médios globais dos modelos com os dados obtidos experimentalmente

T (°C)	AAD (%)	
	NRTL	UNIQUAC
25	42,30	20,31
30	42,67	19,09
40	42,07	23,44

Através da tabela 4.21 verifica-se que o melhor modelo de previsão de dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados neste trabalho é o UNIQUAC, com desvios médios globais entre os 20 e os 23 %, face ao modelo de NRTL cujos desvios são aproximadamente de 42 %. Apesar dos desvios serem consideravelmente superiores aos registados na literatura, o facto do modelo UNIQUAC ser o melhor modelo para o sistema de biodiesel/metanol/água, vai de encontro aos resultados encontrados na literatura para o mesmo sistema.

Assim, apesar das diferenças registadas entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* obtidas pelos modelos, verifica-se que segundo as primeiras, a separação entre os componentes biodiesel, metanol e água, não é ideal, uma vez a composição de álcool no extracto e refinado são semelhantes. Todavia, segundo a simulação em *Aspen*, as segundas indicam o oposto, isto é, que a separação entre estes três componentes é eficaz e eficiente, o que vai de encontro ao esperado com os dados entrados na literatura. Assim, um dos factores pelo qual as *tie-lines* experimentais não correspondessem às *tie-lines* previstas pelos modelos, poderá ser na formulação incorrecta das curvas de calibração.

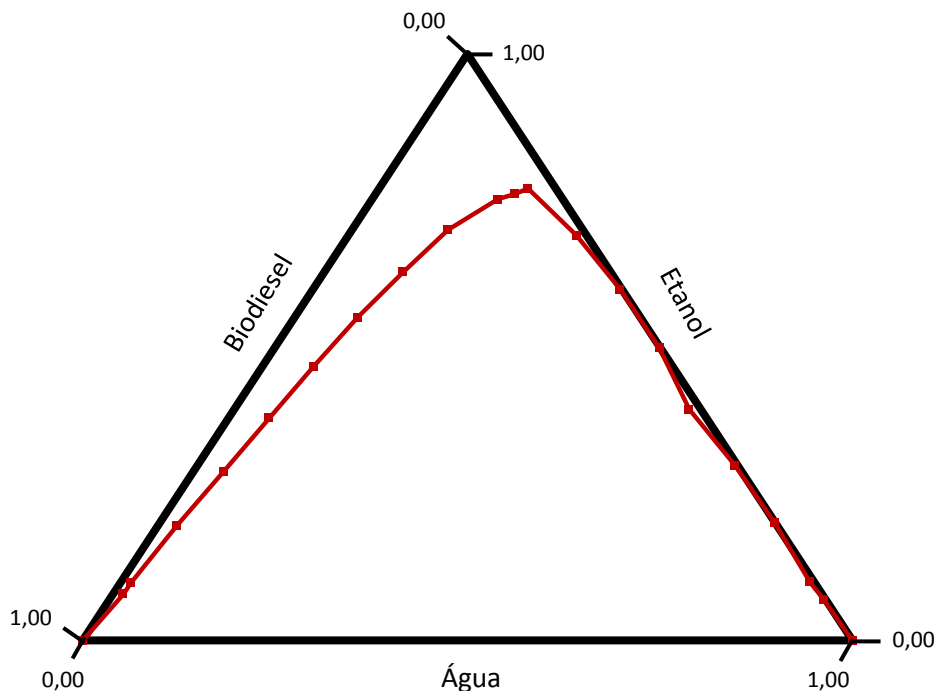
### 3. Sistema biodiesel/etanol/água

Uma vez que a melhor temperatura registada para o traçado da curva binodal foi a 25 °C, apresentando uma maior região de imiscibilidade entre os componentes, permitindo deste modo uma facilitação na separação dos mesmos, optou-se aquando o estudo com etanol, realizar somente a 25 °C, comparando seguidamente, com o ensaio análogo usando metanol como álcool.

Assim, a determinação dos pontos da curva binodal, tal como para o sistema com metanol, foram realizados a partir do método de titulação para a mistura ternária biodiesel/etanol/água, obtendo os resultados para a fase rica em biodiesel e para a fase rica em água. A tabela 4.22 indica os resultados obtidos para o traçado das curvas binodais a 25 °C, estando a curva representada na figura 4.23.

**Tabela 4.22** - Resultados para o traçado da curva binodal a 25 °C

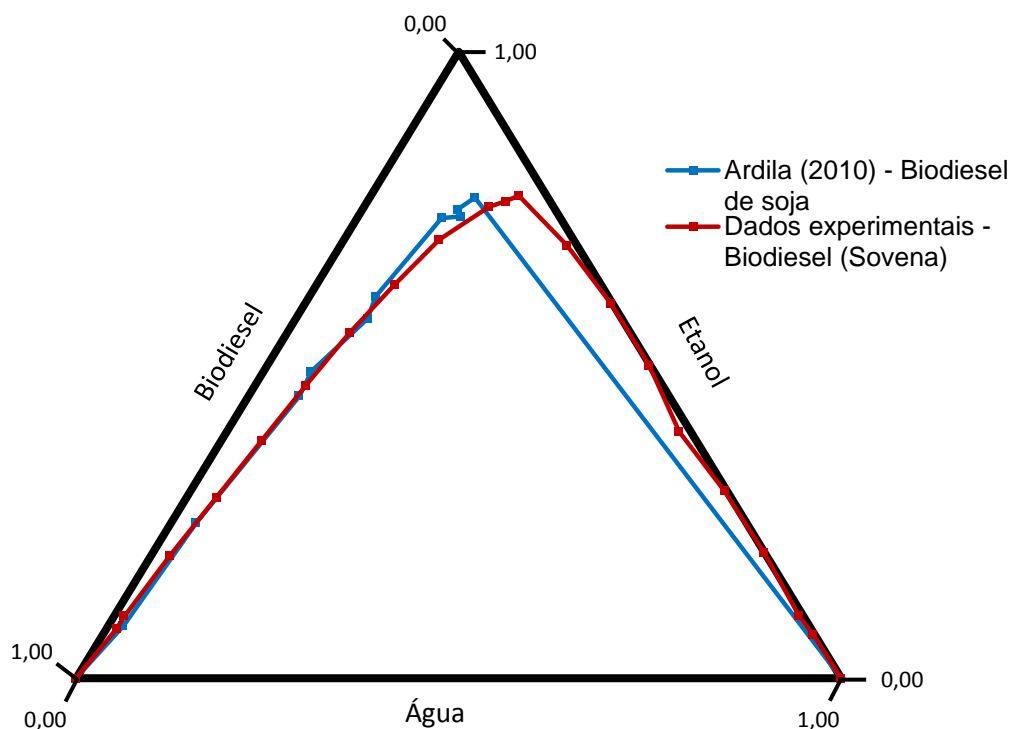
Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
% Biodiesel (m/m)	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)	% Biodiesel (m/m)	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)
0,00	100	0,00	0,00	0,00	100
5,76	76,15	18,09	0,22	6,98	92,80
8,41	75,24	16,35	0,54	9,94	89,52
17,53	70,04	12,43	0,06	20,02	79,92
29,96	62,83	10,21	0,34	29,89	69,77
36,72	55,10	8,17	1,50	39,38	59,13
46,71	46,67	6,63	0,14	49,89	49,97
59,84	37,89	5,27	0,22	59,86	39,92
67,28	28,82	3,90	1,30	69,07	29,62
78,06	19,50	2,44	3,62	77,06	19,32
88,77	9,88	1,34	-	-	-
90,77	7,91	1,32	-	-	-
100	0,00	0,00	0,00	100	0,00



**Figura 4.23** — Traçado das curvas binodais do sistema biodiesel/etanol/água a 25 °C

Através da figura 4.23, observa-se uma visível imiscibilidade entre o biodiesel e a água, na fase de extracto, porém, na fase de refinado, observar-se um desvio da zona bifásica, indicando uma solubilidade significativa entre os três componentes, para uma percentagem de biodiesel consideravelmente elevada, no qual esta solubilidade vai aumentando à medida que a quantidade de biodiesel vai diminuindo. Apesar de tudo, o etanol, à semelhança do metanol, está preferencialmente distribuído na fase rica em água, sendo que as misturas biodiesel/etanol e etanol/água, são miscíveis em qualquer proporção, na temperatura em estudo.

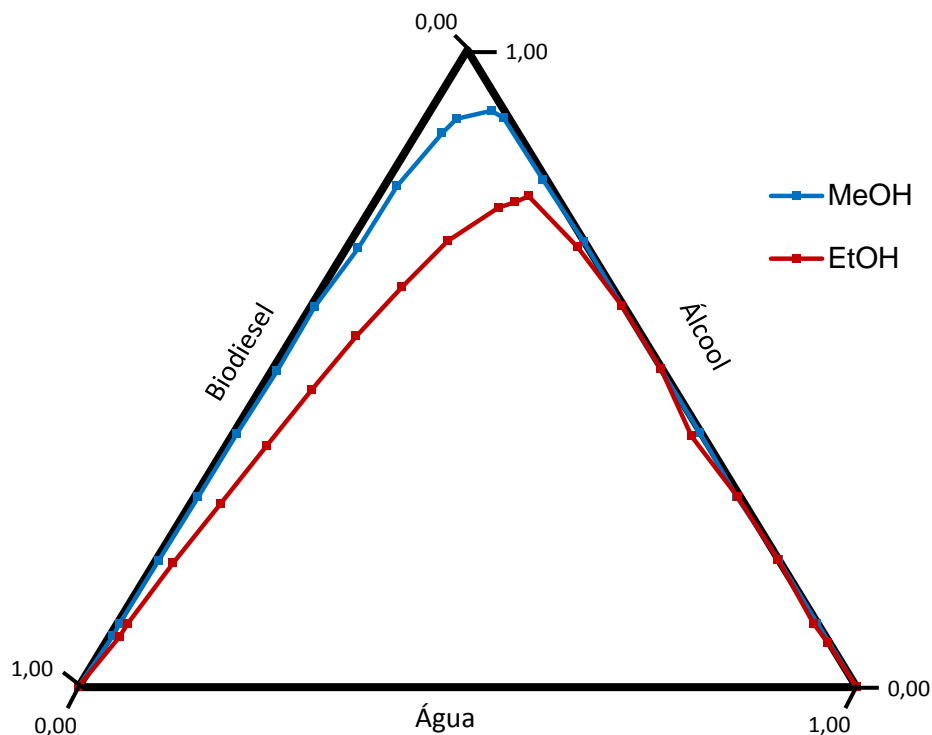
A figura 4.24 ilustra os dados obtidos experimentalmente, para uma temperatura de 25 °C, para o sistema biodiesel/metanol/água, comparando com os resultados de literatura, nomeadamente Ardila (2010), em que utilizou o sistema biodiesel de soja/etanol/água para a construção das curvas binodais.



**Figura 4.24** - Comparação entre a curva binodal obtida experimentalmente e a curva de literatura obtida por Ardila (2010)

Pela figura 4.24, observa-se que o comportamento entre os dados obtidos experimentalmente e os referenciados por Ardila (2010) são bastante semelhantes, verificando-se uma maior miscibilidade entre os três componentes, ao utilizar etanol como álcool, particularmente a preferência do etanol em distribuir-se na fase rica em água. De referir que, a curva de Ardila (2010), na fase rica em água, apresentava poucos dados, razão pela qual se observa um ligeiro desvio comparativamente aos resultados experimentais.

A figura 4.25, compara o tipo de álcool, metanol e etanol, utilizados para a construção das respectivas curvas binodais experimentais obtidas, para uma temperatura de 25 °C, visto ser a temperatura à qual se verifica uma melhor separação do álcool relativamente ao biodiesel.



**Figura 4.25** – Comparação das curvas binodais para os sistemas biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água, a 25 °C

Comparando as curvas representadas na figura 4.25, verifica-se que o sistema utilizando metanol como álcool, é significativamente mais imiscível do que o sistema com etanol, uma vez que a região bifásica, do primeiro sistema, é superior, relativamente ao segundo. Do mesmo modo, pode-se observar um aumento considerável da solubilidade da água quando se usa etanol, ao invés de metanol. Tal deve-se ao facto de, haver uma maior solubilidade na água, para o sistema com etanol, pois possuem maior insaturação nas cadeias hidrocarbonadas, assim como, ter mais um átomo de oxigénio que lhes confere uma maior interação com a água.

Deste modo, uma vez que existe uma maior solubilidade entre os três componentes, quando se utiliza etanol, a utilização deste sistema provoca uma maior dificuldade para as etapas de separação e purificação de biodiesel, dado que há uma maior percentagem de água e etanol distribuída na fase rica em biodiesel, prejudicando a qualidade do biocombustível.

Assim, o metanol seria a escolha ideal para o processo de transesterificação, uma vez que requeria menos água por cada litro de biodiesel purificado, assim como,

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

menos energia para as etapas de lavagem, separação e purificação deste biocombustível, tornando este processo mais simples do que o mesmo utilizando etanol.

### 3.1. Tie-lines do sistema biodiesel/etanol/água

O procedimento para a determinação das *tie-lines* para este sistema é análogo ao realizado para o sistema utilizando metanol como álcool, no qual consistiu na preparação de soluções-mãe de biodiesel e de etanol (80/20 e 70/30 % (v/v)) (82,7/17,3 e 74/26 % (w/w), respectivamente), adicionando posteriormente, volumes diferentes de água (20, 40 e 60 % (v/v)) a cada uma das três soluções, como se pode observar pela tabela 4.23.

Tabela 4.23 - Resultados da preparação das misturas ternárias

% (v/v) Biodiesel/EtOH	$m_F^{biodiesel}$ (g)	$m_F^{EtOH}$ (g)	F (g)	% F	S (g)	% S	$m_{total}$ (g)
80/20	22,71	4,76	27,47	79,99	6,87	20,01	34,33
	22,73	4,78	27,51	59,61	18,64	40,39	46,15
	22,69	4,77	27,46	39,96	41,26	60,04	68,72
70/30	20,11	7,19	27,30	80,01	6,82	19,99	34,12
	19,98	7,34	37,32	59,86	18,32	40,14	45,64
	20,05	7,06	27,11	39,96	40,73	60,04	67,84

As percentagens da alimentação (F) e da água (S) foram calculadas do seguinte modo:

$$\% F = \frac{F}{m_{total}} \quad ; \quad \% S = \frac{S}{m_{total}} \quad (33)$$

Uma vez preparadas as soluções, estas foram transferidas para ampolas de decantação, a uma temperatura constante de 25 °C, a fim de se formarem duas fases distintas, uma rica em água e etanol (fase aquosa) e a outra, menos densa, rica em biodiesel (fase orgânica). Após 24h de repouso foi possível separar, com relativa facilidade, as duas fases, procedendo para a pesagem das mesmas. A tabela 4.24 mostra os resultados obtidos para ambas as fases após a decantação, no qual

$m_{H_2O+EtOH}$  representa a massa total da fase rica em água e etanol (extracto) e  $m_{Biodiesel}$  a massa rica em biodiesel (refinado).

**Tabela 4.24** - Resultados após decantação

% (v/v) Biodiesel/EtOH	Fase aquosa			Fase orgânica			
	% H <sub>2</sub> O	$m_{H_2O+EtOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+EtOH	$m_{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{total}$ (g)	Perdas (%)
80/20	20	9,08	26,87	24,71	73,13	33,79	1,60
	40	22,38	49,31	23,01	50,69	45,39	1,65
	60	45,52	67,33	22,09	32,67	67,61	1,62
70/30	20	12,29	36,90	21,02	63,10	33,31	2,37
	40	24,73	54,94	20,28	45,06	45,01	1,38
	60	47,38	70,97	19,38	29,30	66,76	1,59

As percentagens de massa de água e etanol (%  $H_2O + EtOH$ ) e de massa de biodiesel (% *Biodiesel*) foram calculadas do seguinte modo:

$$\% H_2O + EtOH = \frac{m_{H_2O+EtOH}}{m_{total}} \quad ; \quad \% Biodiesel = \frac{m_{Biodiesel}}{m_{total}} \quad (34)$$

Por sua vez, as perdas no final da etapa da decantação foram determinadas através da massa total obtida no final da decantação e da massa final obtida aquando a preparação das misturas ternárias, como se pode verificar pela equação 35:

$$Perdas = \frac{m_{total\ decantação} - m_{total\ mistura\ ternária}}{m_{total\ mistura\ ternária}} \times 100 \quad (35)$$

Para cada fase obtida na decantação foi realizado uma destilação, de modo a separar o etanol e a água do biodiesel presente na mistura, como se pode observar pela tabela 4.25.

**Tabela 4.25** - Resultados após destilação para a fase rica em água e etanol a 25 °C

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	$m_{E1}^{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{E1}^{H_2O+EtOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+MeOH	E <sub>1</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	20	0,11	1,25	8,71	98,75	8,82	2,86
	40	0,13	0,61	21,19	99,39	21,32	4,74
	60	0,19	0,42	44,60	99,58	44,79	1,60
70/30	20	0,09	0,80	11,14	99,20	11,33	8,62
	40	0,23	0,97	23,42	99,03	23,65	4,37
	60	0,17	0,37	45,81	99,63	45,98	2,95

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

As percentagens para o biodiesel e para a massa de etanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{E_1}^{\text{Biodiesel}}}{E_1} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O} + \text{EtOH} = \frac{m_{E_1}^{\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}}}{E_1} \quad (36)$$

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de extracto, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $E_1$ ) e da massa final obtida na decantação para a mesma fase, como se pode verificar pela equação 34:

$$\text{Perdas} = \frac{E_1 - m_{\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}}}{m_{\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}}} \times 100 \quad (37)$$

Na fase rica em água e etanol, uma vez que há uma maior quantidade destes dois componentes, após a destilação, relativamente à fase rica em biodiesel, foi retirado uma amostra de 10 mL para medição de viscosidade e respectiva medição de densidade, com o objectivo de determinar a percentagem de etanol na água ( $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{EtOH}}$ ). Para tal, foi registado o tempo ( $t$ ), em segundos, no qual a solução demorava a escoar entre os dois traços de referência existentes no viscosímetro capilar, assim como, a medição de densidade respectiva, com pesagem da solução ( $m_{\text{solução}}$ ), para posterior cálculo da viscosidade, como se pode observar pela tabela 4.26.

**Tabela 4.26** - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e etanol

% (v/v) Biodiesel/EtOH	Tempo				$m_{\text{solução}}$ (g)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
	% H <sub>2</sub> O	Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
80/20	20	579,1	578,6	578,9	9,26	0,926	$2,02 \times 10^{-3}$
	40	511,7	509,9	510,8	9,30	0,930	$1,79 \times 10^{-3}$
	60	366,8	363,2	365,0	9,43	0,943	$1,30 \times 10^{-3}$
70/30	20	686,1	686,2	686,2	8,70	0,870	$2,25 \times 10^{-3}$
	40	589,7	589,3	589,5	9,19	0,919	$2,04 \times 10^{-3}$
	60	418,4	421,5	420,0	9,36	0,936	$1,48 \times 10^{-3}$

Deste modo, a fracção mássica de etanol na água ( $y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{EtOH}}$ ) pode ser determinada a partir da curva de calibração construída anteriormente, a 25 °C, apresentada pela

seguinte equação, ilustrada na tabela 4.27, no qual possui um  $r^2$  de 0,99. De referir que o gráfico da curva de calibração com a respectiva correlação está apresentada em anexo na figura A.4.

**Tabela 4.27** - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase rica em água e etanol

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	$\eta$ (Pa.s) (y)	$a_0$	$y_{H_2O}^{EtOH}$
80/20	20	$2,02 \times 10^{-3}$	$-1,12 \times 10^{-3}$	22,0
	40	$1,79 \times 10^{-3}$	$-8,92 \times 10^{-4}$	17,9
	60	$1,30 \times 10^{-3}$	$-3,98 \times 10^{-4}$	9,15
70/30	20	$2,25 \times 10^{-3}$	$-1,35 \times 10^{-3}$	26,4
	40	$2,04 \times 10^{-3}$	$-1,14 \times 10^{-3}$	22,4
	60	$1,48 \times 10^{-3}$	$-5,82 \times 10^{-4}$	12,4
$y = -2 \times 10^{-12}x^5 + 6 \times 10^{-10}x^4 - 6 \times 10^{-8}x^3 + 2 \times 10^{-6}x^2 + 3 \times 10^{-5}x + 9 \times 10^{-4}$				

Como se pode verificar pela tabela 4.27, a equação da curva de calibração proporciona os valores de percentagens de etanol na água, no qual situam-se entre os 9 e 30 %, correspondente à parte ascendente da curva de calibração, no qual existe um aumento gradual de água face à quantidade de álcool presente.

Assim, é possível quantificar as fracções mássicas de etanol, biodiesel e água ( $y_{E1}^{EtOH}$ ,  $y_{E1}^{Biodiesel}$ ,  $y_{E1}^{H_2O}$ , respectivamente), no extracto (fase aquosa), que estão representados na tabela 4.28.

**Tabela 4.28** - Determinação das fracções mássicas de etanol, biodiesel e água, na fase de extracto

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	$m_{H_2O}^{EtOH}$ (g)	$m_{H_2O}$ (g)	$E_1$ (g)	$y_{E1}^{EtOH}$	$y_{E1}^{Biodiesel}$	$y_{E1}^{H_2O}$
80/20	20	1,92	6,79	8,82	0,217	0,012	0,773
	40	3,79	17,4	21,3	0,178	0,006	0,817
	60	4,08	40,5	44,8	0,091	0,004	0,905
70/30	20	2,95	8,19	11,2	0,262	0,008	0,732
	40	5,24	18,2	23,7	0,222	0,010	0,771
	60	5,69	40,1	46,0	0,124	0,004	0,873

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

As massas de etanol na água e a massa de água foram calculadas, respectivamente do seguinte modo:

$$m_{E1}^{EtOH} = y_{H2O}^{EtOH} \times m_{E1}^{H2O+EtOH} \quad (38)$$

$$m_{H2O} = m_{E1}^{H2O+EtOH} - m_{E1}^{EtOH} \quad (39)$$

Por sua vez, as fracções mássicas foram determinadas, da seguinte forma:

$$y_{E1}^{EtOH} = \frac{m_{H2O}^{EtOH}}{E_1} \quad (40)$$

$$y_{E1}^{Biodiesel} = \frac{m_{E1}^{Biodiesel}}{E_1} \quad (41)$$

$$y_{E1}^{H2O} = \frac{(1 - y_{E1}^{MeOH}) \times m_{E1}^{H2O+EtOH}}{E_1} \quad (42)$$

A fase rica em biodiesel, após o processo de destilação, foi sujeita somente a pesagem (tabela 4.29), uma vez que a quantidade de etanol/água presente nesta fase é residual. Os resultados relativos a esta fase, após a destilação estão descritos na tabela 4.29.

**Tabela 4.29** - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	$m_{Rn}^{Biodiesel}$ (g)	% Biodiesel	$m_{Rn}^{H2O+EtOH}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+EtOH	R <sub>n</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	20	19,90	86,67	3,06	13,33	22,96	7,08
	40	22,03	96,03	0,91	3,97	22,94	0,30
	60	21,02	97,09	0,63	2,91	21,65	1,99
70/30	20	16,04	79,13	4,23	20,87	20,27	3,57
	40	16,56	87,85	2,29	12,15	18,85	7,05
	60	17,49	88,65	2,24	11,35	19,73	1,81

As percentagens para o biodiesel e para a massa de etanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{\text{Biodiesel}}}{R_n} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O}+\text{EtOH} = \frac{m_{Rn}^{\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH}}}{R_n} \quad (43)$$

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de refinado, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $R_n$ ) e da massa final obtida na decantação para a mesma fase ( $m_{\text{Biodiesel}}$ ), como se pode verificar pela equação 44:

$$\text{Perdas} = \frac{R_n - m_{\text{Biodiesel}}}{m_{\text{Biodiesel}}} \times 100 \quad (44)$$

Assim, a fracção mássica do etanol remanescente na fase rica em biodiesel ( $x_{Rn}^{\text{EtOH}}$ ), é obtida através do balanço de massa descrito na equação 45, como se pode verificar pela tabela 4.30. De referir que a parcela do etanol é zero ( $y_S^{\text{EtOH}}$ ), uma vez que o solvente era puro. Por outro lado, a fracção de etanol na alimentação tinha um valor fixo de 17,3 e 26,0 % (w/w) para as razões de alimentação estudadas (80/20 e 70/30 % (v/v), respectivamente).

$$x_F^{\text{EtOH}} F + y_S^{\text{EtOH}} S = x_{Rn}^{\text{EtOH}} R + y_{E1}^{\text{EtOH}} E \quad (45)$$

**Tabela 4.30** - Determinação da percentagem de água e etanol, por balanço de massa, para a fase rica em biodiesel

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	Pré-decantação	Fase aquosa		Fase orgânica		m <sub>total</sub> (g)	Perdas globais (%)
		F (g)	E <sub>1</sub> (g)	y <sub>E1</sub> <sup>EtOH</sup>	R <sub>n</sub> (g)	x <sub>Rn</sub> <sup>EtOH</sup>		
80/20	20	27,47	8,82	0,217	22,96	0,123	31,78	7,45
	40	27,51	21,32	0,178	22,94	0,042	44,26	4,10
	60	27,46	44,79	0,091	21,65	0,031	66,44	3,32
70/30	20	27,30	11,23	0,262	20,27	0,205	31,50	7,68
	40	27,32	23,65	0,222	18,85	0,099	42,50	6,88
	60	27,11	45,98	0,124	19,73	0,069	65,71	3,14

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

As perdas globais para todo o procedimento respectivo ao traçado das *tie-lines*, foram determinadas através da massa total obtida no extracto ( $E_1$ ) e refinado ( $R_n$ ) e da massa final obtida na preparação das misturas ternárias ( $m_{total\ mistura\ ternária}$ ), como se pode verificar pela equação 46:

$$Perdas = \frac{(E_1 + R_n)_{destilação} - m_{total\ mistura\ ternária}}{m_{total\ mistura\ ternária}} \times 100 \quad (46)$$

É então possível quantificar a fracção mássica de biodiesel ( $x_{Rn}^{Biodiesel}$ ), no refinado (fase orgânica), como se pode verifica pela tabela 4.31, através da seguinte equação:

$$y_{Rn}^{biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{Biodiesel}}{R_n} \quad (47)$$

**Tabela 4.31** – Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	R <sub>n</sub> (g)	$m_{Rn}^{Biodiesel}$ (g)	$x_{Rn}^{Biodiesel}$
80/20	20	22,96	19,90	0,867
	40	22,94	22,03	0,960
	60	21,65	21,02	0,971
70/30	20	20,27	16,04	0,791
	40	18,85	16,56	0,879
	60	19,73	17,49	0,886

A tabela 4.32, mostra o balanço global entre os três componentes, biodiesel, etanol e água, determinado pela seguinte equação:

$$F + S = E_1 + R_n \quad (48)$$

No qual as perdas é a diferença entre a parcela de  $F + S$  e a parcela de  $E_1 + R_n$

**Tabela 4.32** – Perdas globais relativas ao balanço global

% (v/v) Biodiesel/MeOH	% H <sub>2</sub> O	F (g)	S (g)	E <sub>1</sub> (g)	R <sub>n</sub> (g)	Perdas (%)
80/20	20	27,47	6,87	8,82	22,96	7,45
	40	27,51	18,64	21,32	22,94	4,10
	60	27,46	41,26	44,79	21,65	3,32
70/30	20	27,30	6,82	11,23	20,27	7,68
	40	27,32	18,32	23,65	18,85	6,88
	60	27,11	40,73	45,98	19,73	3,14

Pela tabela 4.32 podem-se observar algumas perdas razoáveis ao longo de todo o procedimento para o traçado das *tie-lines*, registando-se perdas entre os 3 e os 8 %. Tal pode dever-se às transferências das soluções pelo diverso material utilizado, assim como a própria destilação, no qual sendo uma instalação a nível laboratorial, está sempre sujeito a perdas significativas. De referir que para o sistema com metanol, se observam menores perdas de massa, relativamente às do sistema ternário com metanol.

Por fim, é então possível traçar as *tie-lines* nos diagramas triangulares em conjunto com as respectivas curvas binodais, construídas anteriormente, para este sistema. A tabela 4.33 ilustra todas as fracções mássicas para os três componentes em questão, para ambas as fases, para as composições da alimentação estudadas, a 25 °C.

**Tabela 4.33** – Pontos para o traçado das *tie-lines* do sistema biodiesel/etanol/água

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	Fase	Etanol	Biodiesel	Água
80/20	20	E <sub>1</sub>	0,22	0,01	0,77
		R <sub>n</sub>	0,12	0,87	0,01
	40	E <sub>1</sub>	0,18	0,01	0,82
		R <sub>n</sub>	0,04	0,96	0,00
	60	E <sub>1</sub>	0,09	0,00	0,90
		R <sub>n</sub>	0,03	0,97	0,00
70/30	20	E <sub>1</sub>	0,26	0,01	0,73
		R <sub>n</sub>	0,20	0,79	0,00
	40	E <sub>1</sub>	0,22	0,01	0,77
		R <sub>n</sub>	0,10	0,88	0,02
	60	E <sub>1</sub>	0,12	0,00	0,87
		R <sub>n</sub>	0,07	0,89	0,04

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

A figura 4.26 ilustra as *tie-lines* para ambas as composições estudadas de alimentação (80/20 e 70/30 % (v/v)) variando a percentagem de água na mistura ternária (20, 40 e 60 % (v/v)), para uma temperatura de 25 °C, respectivamente.

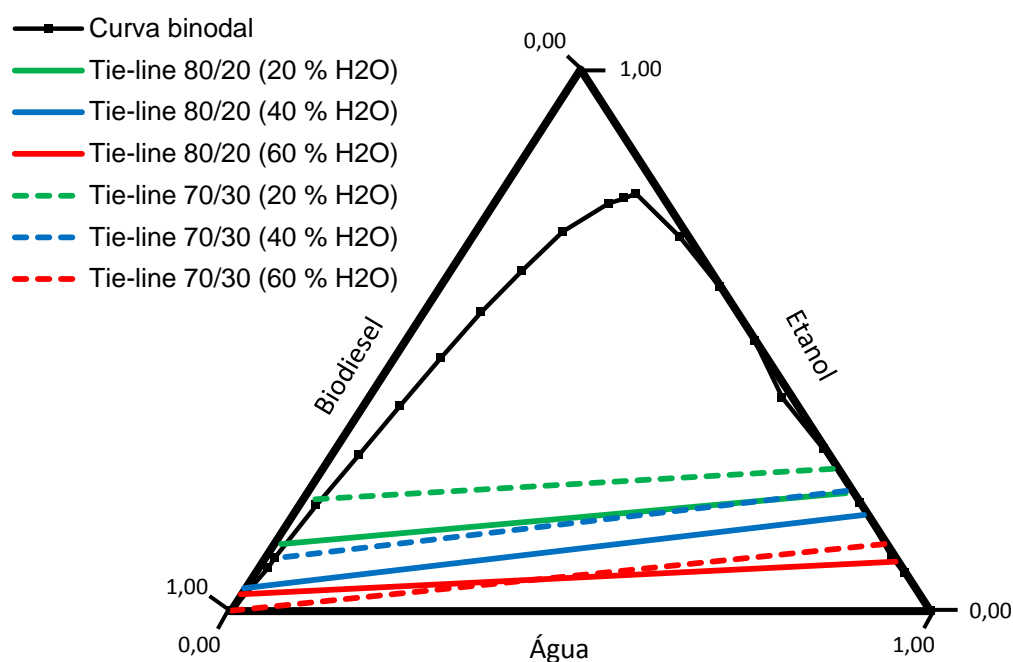


Figura 4.26 - *Tie-lines* do sistema biodiesel/etanol/água a 25 °C

A figura 4.26 apresenta as *tie-lines* para 20, 40 e 60 % (v/v) de água, para uma mistura binária biodiesel/etanol (80/20 e 70/30 % (v/v), respectivamente). À semelhança do sistema com metanol, o sistema biodiesel/etanol/água, apresenta o mesmo comportamento, no qual o teor de água é significativamente baixo na fase de refinado (rica em biodiesel) e, por sua vez, o teor de biodiesel é analogamente baixo para a fase de extracto (rica em água e etanol). No entanto, os resultados não vão de encontro ao esperado, apresentando declives pouco acentuados, pois estava-se à espera de, na fase de extracto, haver um teor de etanol mais elevado. Tal pode dever-se às curvas de calibração que estejam mal formuladas, contribuindo para uma fracção mássica de etanol inferior ao esperado.

Relativamente ao etanol, este apresenta a mesma tendência que a água, apesar de ter uma solubilidade superior com o biodiesel, relativamente à água, pelo que é preferencialmente distribuído na fase aquosa. Este comportamento é atribuído às

forças intermoleculares, através de ligações de hidrogénio, entre as moléculas de álcool e água.

Relativamente ao efeito da razão de alimentação/solvente, verifica-se que existe uma ligeira discrepância entre as *tie-lines* com uma razão de 80/20 % (v/v) e de 70/30 % (v/v) de biodiesel/etanol, indicando que para uma maior quantidade de etanol presente na alimentação com biodiesel, o solvente (água) tem maior dificuldade em extraí-lo, sendo apenas para uma percentagem de 60 % (v/v) em água em que as diferentes razões têm comportamentos semelhantes tendo uma maior capacidade em separar o álcool do biodiesel.

A figura 4.27 retrata o efeito do álcool utilizado nos sistemas estudados, para uma composição fixa de biodiesel/etanol e biodiesel/metanol de 80/20 % (v/v), para percentagens de água de 20, 40 e 60 % (v/v).

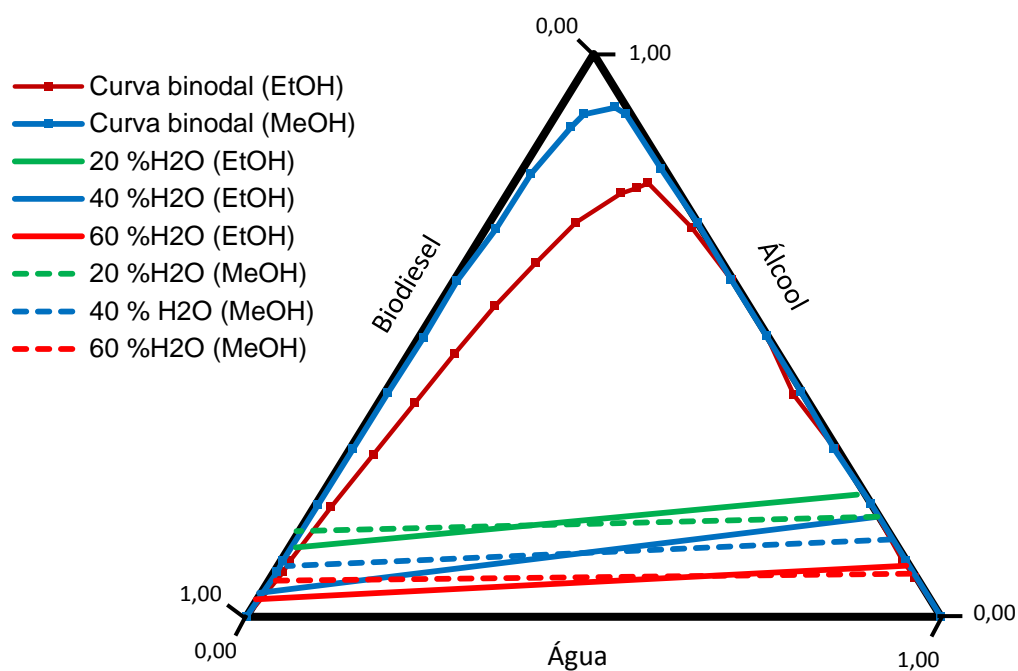


Figura 4.27 – Efeito do álcool utilizado nas *tie-lines* para os sistemas biodiesel/álcool/água

Pela figura 4.27, é possível observar o efeito do álcool utilizado para o traçado das *tie-lines* com uma composição fixa de alimentação biodiesel/álcool (80/20 % (v/v)), com percentagens de água diferentes (20, 40 e 60 % (v/v)), no qual se pode verificar um maior declive para o sistema com etanol até uma percentagem de água de 40 % (v/v), indicando que uma separação com etanol é melhor para baixas

quantidades de água ao invés de uma separação com metanol, sendo apenas a valores superiores de solvente que apresenta um comportamento semelhantes entre as *tie-lines*, dado a uma maior capacidade de a água poder extrair o soluto (álcool) do biodiesel.

Deste modo, de acordo com as *tie-lines* obtidas experimentalmente, verifica-se que não é possível obter uma boa separação entre estes três componentes, independentemente do álcool utilizado, uma vez que a quantidade de álcool existente na fase de extracto e refinado é bastante semelhante, o que não vai de encontro ao esperado. Assim é possível que exista alguma incongruência, nomeadamente, na formulação das curvas de calibração.

- **Percentagem de soluto extraído**

A percentagem de soluto, indica a quantidade de soluto, neste caso o etanol, que foi extraído pelo solvente (água). A percentagem de soluto extraído (% C) pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\% C (EtOH) = \frac{m_{E1}^C}{m_F^C} \quad (49)$$

Em que,  $m_{E1}^C$  é a massa de etanol na fase aquosa (rica em água) e  $m_F^C$  é a massa de etanol na alimentação.

Assim, a tabela 4.34 apresenta a percentagem de etanol extraído para o sistema biodiesel/etanol/água, para uma temperatura de 25 °C e uma composição de alimentação de 80/20 e 70/30 % (v/v), com variação da percentagem de água (20, 40 e 40 % (v/v)).

**Tabela 4.34** – Determinação da percentagem de etanol extraído

<b>% (v/v) Biodiesel/EtOH</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b><math>m_{H_2O}^{EtOH}</math> (g)</b>	<b><math>m_F^{EtOH}</math> (g)</b>	<b>% EtOH</b>
80/20	20	1,92	4,76	40,28
	40	3,79	4,78	79,22
	60	4,08	4,77	85,54
70/30	20	2,95	7,19	40,97
	40	5,24	7,34	71,42
	60	5,69	7,06	80,61

Através da tabela 4.34, observa-se que há uma maior percentagem de álcool extraído para uma maior percentagem de água presente na mistura, uma vez que, existe uma boa solubilidade entre estes dois componentes. Porém esse aumento vai sendo cada vez menor, extraindo menos etanol, para uma percentagem de água muito elevada, pelo que não é aconselhável ou económico fazer a lavagem do biodiesel com percentagens de água muito elevadas.

Para uma maior quantidade de etanol presente no biodiesel, verifica-se um pior desempenho na extracção do etanol pelo solvente, com consequente diminuição da percentagem de álcool extraído. Tal pode dever-se ao facto de a água não ter capacidade para extrair uma quantidade elevada de etanol, sendo necessário uma maior quantidade de água adicionada para uma maior quantidade de álcool presente na alimentação, de forma a obter-se a mesma percentagem de soluto extraído.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

### • Coeficiente de selectividade do solvente

A selectividade é uma medida de separação, no qual o solvente tem uma grande afinidade para com o soluto a extrair da alimentação e uma grande imiscibilidade para com o diluente. O coeficiente de selectividade do solvente pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\beta = \frac{\frac{y_{E1}^C}{x_{Rn}^C}}{\frac{y_{E1}^A}{x_{Rn}^A}} \quad (50)$$

Em que,

$y_{E1}^C$  - fracção mássica de etanol na fase de extracto

$x_{Rn}^C$  - fracção mássica de etanol na fase de refinado (determinado pelo balanço de massa)

$y_{E1}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de extracto

$x_{Rn}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de refinado

A tabela 4.35 apresenta os coeficientes de selectividade para o sistema biodiesel/etanol/água, para uma temperatura de 25 °C e uma composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v), com variação da percentagem de água (20, 40 e 40 % (v/v)).

Tabela 4.35 – Determinação do coeficiente de selectividade

% (v/v) Biodiesel/EtOH	% H <sub>2</sub> O	$y_{E1}^C$	$x_{Rn}^C$	$y_{E1}^A$	$x_{Rn}^A$	$\beta$
80/20	20	0,217	0,123	0,012	0,867	122,3
	40	0,178	0,042	0,006	0,960	660,0
	60	0,091	0,031	0,004	0,971	673,6
70/30	20	0,262	0,205	0,008	0,791	126,4
	40	0,222	0,099	0,010	0,879	202,5
	60	0,124	0,069	0,004	0,886	430,4

Pela tabela 4.35 verifica-se que o coeficiente de selectividade é elevado pelo que se pode afirmar que a extracção do etanol utilizando água como solvente é bastante eficaz. Verifica-se igualmente que, independentemente da percentagem de etanol na

alimentação, o coeficiente de selectividade aumenta à medida que a percentagem de água introduzida vai aumentando.

Todavia, comparando as duas composições de alimentação estudadas, verifica-se que para uma composição de alimentação de 70/30 % (v/v), o coeficiente de selectividade é menor comparativamente a uma alimentação com composição de 80/20 % (v/v), indicando que para maior quantidade de etanol, a água tem mais dificuldade em ter afinidade para extrair o álcool. De referir, no entanto, que para este sistema, aquando a separação do álcool e da água, por destilação, há formação de um azeótropo, pelo que não é aconselhável utilizar água como solvente para extrair o etanol.

A tabela 4.36 compara os valores de coeficiente de selectividade e percentagem de álcool extraído, a 25 °C, obtidos entre o metanol e o etanol.

**Tabela 4.36** – Coeficiente de selectividade e percentagem de álcool extraído para o metanol e etanol

% (v/v) Biodiesel/Álcool	Metanol			Etanol	
	% H <sub>2</sub> O	$\beta$	% MeOH	$\beta$	% EtOH
80/20	20	367,6	33,71	122,3	40,28
	40	617,4	60,35	660,0	79,22
	60	160,2	72,90	673,6	85,54
70/30	20	22,48	17,18	126,4	40,97
	40	31,38	30,87	202,5	71,42
	60	44,14	47,39	430,4	80,61

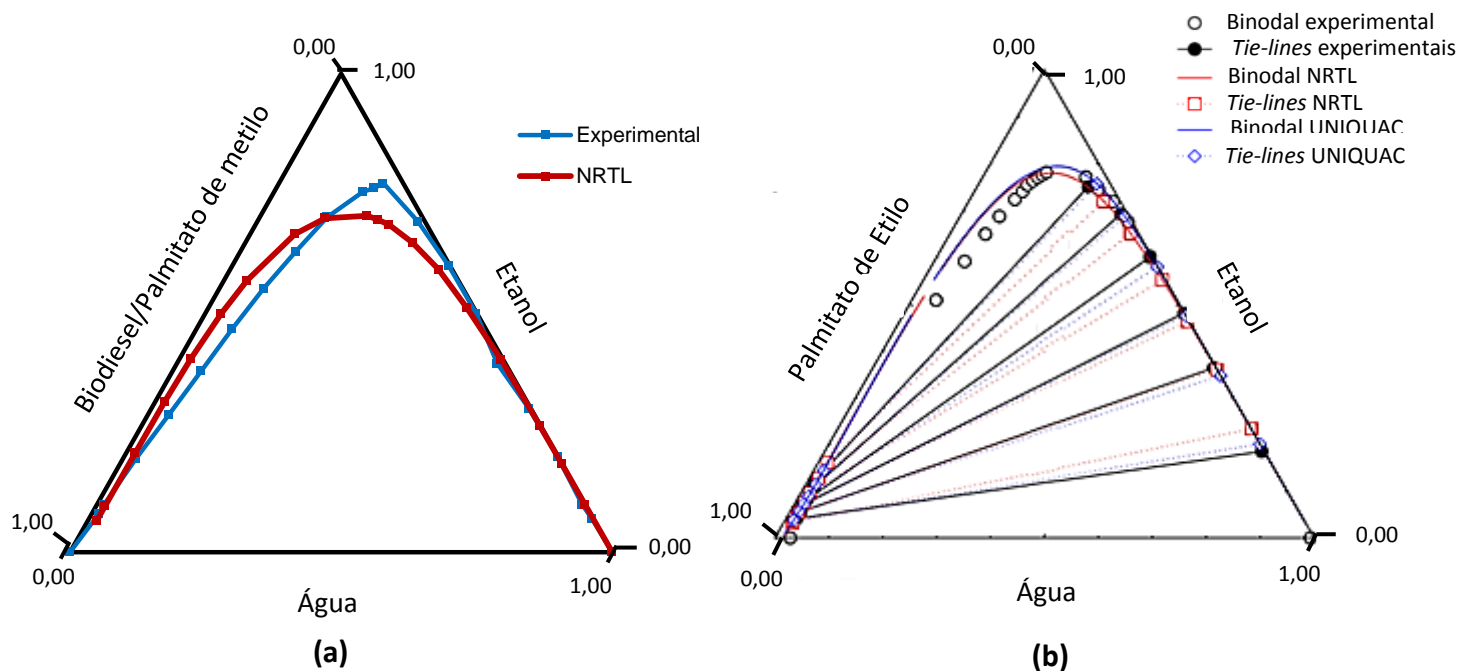
Através da tabela 4.36, observa-se que utilizando metanol como álcool, o coeficiente de selectividade é inferior relativamente aos valores obtidos com etanol, à excepção do coeficiente para uma alimentação com 20 % (v/v) de etanol e uma percentagem de água de 20 % (v/v) introduzida na mistura. Tal deve-se a uma maior afinidade do etanol com a água, comparativamente ao metanol. Do mesmo modo, a percentagem de álcool extraído para o etanol é superior ao metanol, para as duas composições de alimentação estudadas, para qualquer percentagem de água.

### 3.2. Simulação termodinâmica do sistema biodiesel/etanol/ água

A simulação termodinâmica do sistema biodiesel/etanol/água foi efectuada utilizando, igualmente, apenas um modelo, NRTL, uma vez que, o modelo UNIQUAC, não foi possível de efectuar, devido a um erro existente no simulador. A simulação tem como por objectivo prever os dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido entre os componentes. Foram escolhidos estes modelos, uma vez que são os mais frequentes entre a escassa literatura existente para o estudo da solubilidade deste tipo de sistema ternário.

A introdução dos coeficientes binários entre os respectivos componentes, foi introduzida utilizando os parâmetros obtidos por Kanda (2013) obtidos através do modelo UNIFAC-LEE (ver anexo, tabela A.7), uma vez que o *Aspen* não continha alguns desses coeficientes necessários para a simulação do sistema.

Deste modo, a figura 4.28, representa uma comparação das curvas binodais obtidas experimentalmente, em conjunto com a simulação realizada com os modelos NRTL, para o sistema biodiesel/água/etanol, a 25 °C, com os dados de literatura de Kanda (2013), nomeadamente a curva binodal experimental e a previsão dos dados termodinâmicos utilizando o modelo NRTL, para a mesma temperatura. Adicionalmente, o volume de resultados obtidos através da utilização do *Aspen*, para previsão dos dados de equilíbrio líquido-líquido, não coincidia com o número de dados a nível experimental, pelo que foi realizado uma selecção dos pontos mais similares, para o modelo estudado, aos determinados experimentalmente. Os resultados para o modelo NRTL encontram-se em anexo na tabela A.8.



**Figura 4.28 - (a)** Curvas binodais obtidas experimentalmente e com o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel/água/etanol, a 25 °C; **(b)** Curva binodal e respectivas *tie-lines* obtidas por Kanda (2013), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo NRTL e UNIQUAC.

Pela figura 4.28 (a), observa-se que a curva binodal obtida com o modelo NRTL tem um comportamento similar à curva obtida experimentalmente, porém é visível um ligeiro desvio na fase rica em biodiesel, indicando uma menor solubilidade da água no biodiesel num sistema com etanol como álcool. Do mesmo modo, a curva prevista por NRTL ilustra um ponto crítico mais baixo relativamente à curva binodal experimental, dado ao facto de a curva binodal experimental ter sido obtida com biodiesel e portanto, um conjunto de ésteres, ao invés da previsão dos dados de equilíbrio líquido-líquido realizada pelo modelo NRTL, no qual foi utilizado palmitato de metilo, face aos coeficientes binários disponíveis serem com o sistema palmitato de etilo/etanol/água e à consequente inexistência de ésteres etílicos na base de dados do *Aspen*, obrigando a utilizar um sistema com os componentes palmitato de metilo, etanol e água, razão pela qual esta previsão difere da curva binodal obtida por Kanda (2013) com o modelo NRTL.

Comparativamente à curva binodal experimental, observa-se uma maior solubilidade da água na fase de refinado (rica em biodiesel), relativamente à curva de equilíbrio líquido-líquido experimental obtida por Kanda (2013). Tal pode dever-se ao facto de, no presente trabalho, ter sido utilizado biodiesel de ésteres metílicos num sistema em

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

que se usou etanol como álcool, possibilitando uma maior miscibilidade entre estes componentes.

A previsão das *tie-lines* para o sistema biodiesel/etanol/água, foi procedido de forma análoga ao realizado para as curvas binodais, utilizando para tal o simulador *Aspen*, com o modelo NRTL, a fim de prever os dados termodinâmicos correspondentes.

A figura 4.29 compara, a uma temperatura de 25 °C, as *tie-lines* previstas pelo modelo NRTL, para o sistema biodiesel/água/etanol, com uma composição de alimentação 80/20 e 70/30 % (v/v) de biodiesel/etanol, com variação do volume de água (20, 40 e 60 % (v/v)) para cada *tie-line* correspondente, com os dados de literatura (Kanda, 2013), em particular, a previsão e correlação dos dados termodinâmicos utilizando o modelo NRTL e UNIQUAC, para a mesma temperatura

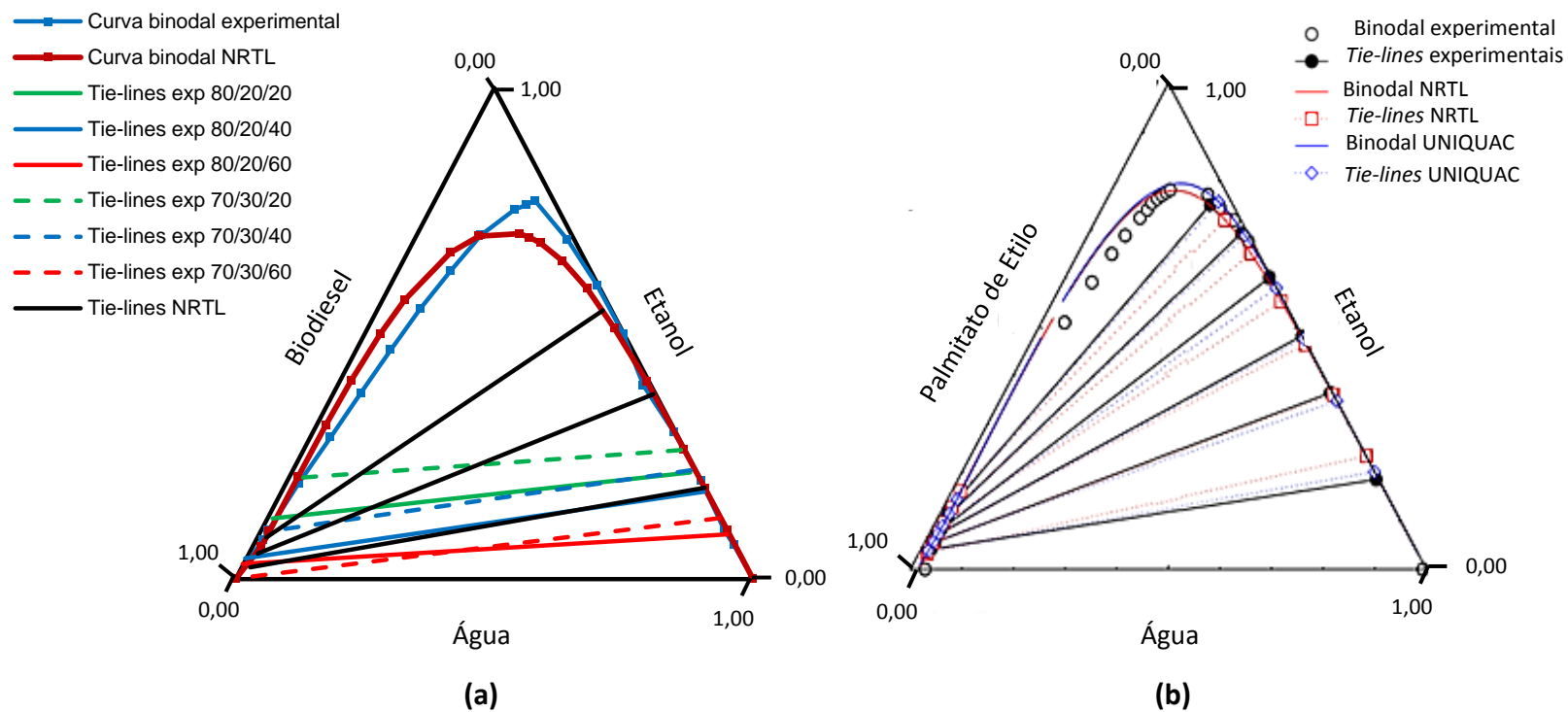


Figura 4.29 - (a) *Tie-lines* obtidas pelo modelo NRTL, para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C; (b) *Tie-lines* obtidas por Kanda (2013), a 25 °C, com uma previsão termodinâmica com o modelo NRTL e UNIQUAC.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

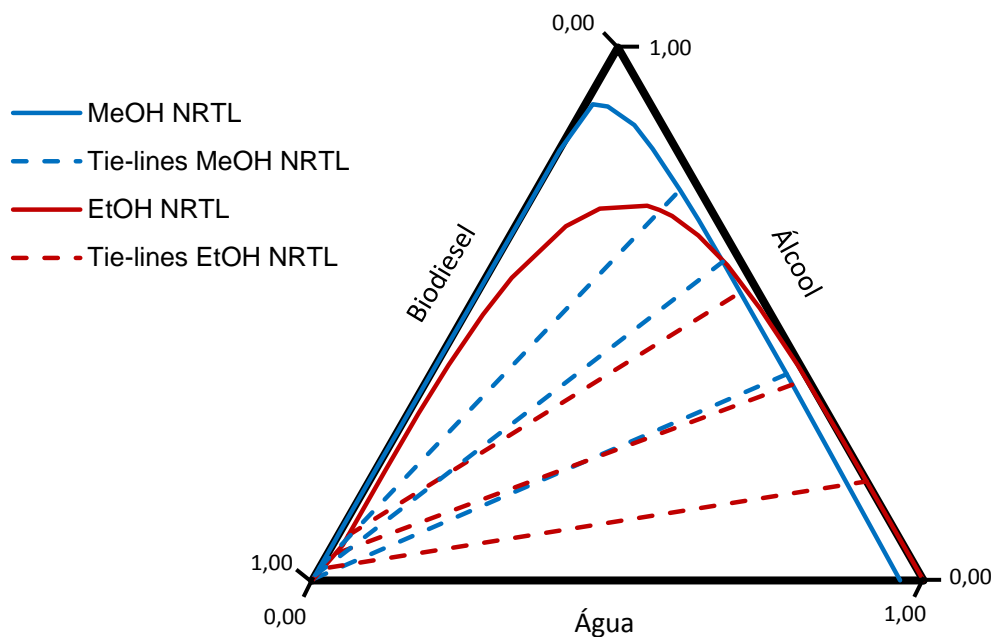
---

Pela figura 4.29, observa-se uma grande discrepância entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* determinadas pelo modelo NRTL. Tal pode dever-se ao facto que devido às características do simulador, não é possível definir a percentagem de água para prever as *tie-lines* a partir do modelo NRTL, pelo que as *tie-lines* observadas nas figuras acima poderão não corresponder às *tie-lines* experimentais.

Os resultados obtidos pelo modelo indicam teores de água extremamente baixos presentes na fase rica em biodiesel (fase orgânica), assim como, um menor teor de biodiesel, para uma maior quantidade de água, na fase rica em água/álcool (fase aquosa). Relativamente ao etanol, este apresenta a mesma tendência que a água, apesar de ter uma solubilidade ligeiramente superior à água, pelo que é preferencialmente distribuído na fase aquosa. Este comportamento é atribuído às forças intermoleculares, através de ligações de hidrogénio, entre as moléculas de álcool e água. Do mesmo modo, é possível observar, para uma maior percentagem de água, que as *tie-lines* têm um declive cada vez menos acentuado, devido ao facto de haver um menor teor de etanol, presente na fase de extracto, face a uma maior quantidade de solvente que sai na mesma corrente, indicando deste modo que a separação do etanol do biodiesel é mais facilitada para maiores quantidades de água.

Relativamente à comparação dos dados obtidos pelo *Aspen* com os dados obtidos por Kanda (2013), observa-se que têm um comportamento semelhante confirmando o NRTL como um modelo adequado para previsão de propriedades termodinâmicas no âmbito de componentes, nomeadamente, biodiesel, etanol e água.

Por fim, a figura 4.28, compara a influência do tipo de álcool utilizado na previsão de propriedades termodinâmicas de equilíbrio líquido-líquido, na previsão das curvas binodais e respectivas *tie-lines*, neste caso através do modelo NRTL, a uma temperatura de 25 °C.



**Figura 4.30** – Influência do tipo de álcool na previsão de dados de equilíbrio líquido-líquido, para o modelo NRTL

Através da figura 4.30, verifica-se que as *tie-lines* relativas ao sistema com metanol, possuem um maior declive o que implica uma maior imiscibilidade entre as fases aquosa e orgânica, comparativamente ao sistema com etanol, que uma vez o sistema com etanol apresenta uma maior solubilidade pelo que, a utilização de metanol seria a escolha mais adequada para o processo de transesterificação, uma vez que haveria uma maior facilidade de separação deste componente com o biodiesel, utilizando a água como solvente.

Os modelos podem ser comparados com os resultados experimentais a partir do cálculo do desvio médio global que é dado equação 51:

$$AAD = \frac{\left( \sum_{k=1}^{n_{TL}} \sum_{j=1}^{n_L} \sum_{i=1}^{n_c} |x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{expt}| \right)}{n_c \times n_L \times n_{TL}} \quad (51)$$

Em que,

$n_c$  – número de componentes presentes, neste caso, biodiesel, etanol e água

$n_L$  – número de fases (orgânica e aquosa)

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

$n_{TL}$  – número de *tie-lines* (3)

$x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{expt}$  – diferença entre a fracção mássica do componente i na fase j calculada e a fracção mássica experimental obtida correspondente

A tabela 4.37 compara os desvios médios globais (AAD) para o modelo NRTL, para o sistema biodiesel/metanol/água e para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C.

**Tabela 4.37** – Comparação dos desvios médios globais para o modelo NRTL, entre o metanol e o etanol

NRTL		
T (°C)	Metanol	Etanol
25	42,30	23,75

Através da tabela 4.37, para o modelo de NRTL, no sistema biodiesel/etanol/água, a uma temperatura de 25 °C registou-se um desvio médio global de 23,75 %, que comparativamente com o sistema análogo com metanol como álcool, no qual tem um menor desvio, cerca de menos 20 %.

Concluindo, apesar das diferenças registadas entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* obtidas pelo modelo NRTL, verifica-se que segundo as primeiras, a separação entre os componentes biodiesel, etanol e água, não é ideal, uma vez a composição de álcool no extracto e refinado são semelhantes. Todavia, segundo a simulação em *Aspen*, as segundas indicam o oposto, isto é, que a separação entre estes três componentes é eficaz e eficiente, o que vai de encontro ao esperado com os dados entrados na literatura, pelo que, um dos factores pelo qual as *tie-lines* experimentais não correspondessem às *tie-lines* previstas pelos modelos, poderá ser na formulação incorrecta das curvas de calibração.

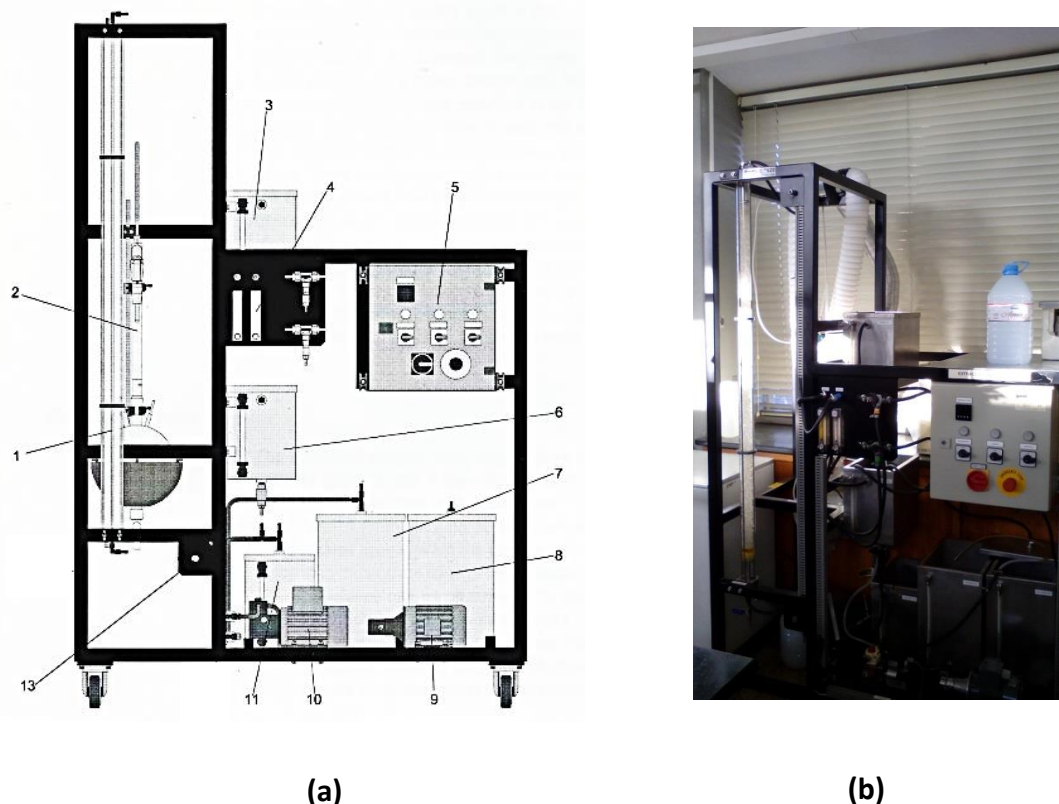
#### 4. Unidade Piloto

Para a extracção líquido-líquido ser um método viável num processo de fabrico, nomeadamente, na fase de lavagem e extracção do álcool que não reagiu na reacção de transesterificação para a produção de biodiesel, comparativamente a métodos alternativos como a destilação, a selecção do solvente é o pré-requisito crucial na escolha desta operação unitária, de modo a promover uma imiscibilidade elevada entre o solvente e diluente e, ao mesmo tempo, ter uma elevada solubilidade para com o soluto a extrair.

No entanto, uma vez que ainda existem poucos dados de equilíbrio para os sistemas envolvendo biodiesel, água e álcool, particularmente, metanol e etanol, é necessário fazer estudos primeiramente à escala laboratorial e, posteriormente, à escala piloto, para fins de confirmação da viabilidade do processo a nível industrial, sob as condições estudadas.

Assim, com o *scale-up* do processo, é possível estabelecer as condições mais favoráveis à realização do mesmo, a fim de dimensionar unidades industriais de extracção líquido-líquido com garantias de sucesso e segurança.

Para o presente trabalho, devido às limitações da unidade piloto utilizada (figura 4.31), nomeadamente, não haver sistema de exaustão dos gases e não permitir trabalhar a temperaturas superiores à temperatura ambiente, foi estudado a esta escala, o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C.



**Figura 4.31 – (a)** Representação esquemática da unidade piloto de extracção líquido-líquido; **(b)** Instalação piloto de extracção líquido-líquido utilizada para o presente trabalho

A coluna de extracção da unidade piloto (figura 4.31) *Gunt Hamburg CE620*, foi concebida com a coluna de extracção propriamente dita (figura 4.31 – 1), tanques de armazenamento e recolha do processo e unidade de destilação (figura 4.31 – 2 e 6) no qual, para o presente trabalho, esta não será utilizada. O transporte da alimentação e solvente é realizado por duas bombas de deslocamento positivo (figura 4.31 – 9 e 10, respectivamente) cujos caudais são regulados pelos caudalímetros correspondentes, (figura 4.31 – 4). O controlo das bombas é regulado por botões on/off situados no painel de controlo (figura 4.31 – 5). Existem duas válvulas de três vias que possibilitam a escolha entre regime contínuo e descontínuo para o solvente como para a alimentação, respectivamente.

Em regime contínuo a alimentação e o solvente são alimentados, a partir dos respectivos tanques de armazenamento (figura 4.31 – 7 e 11 respectivamente), através da coluna da extracção regressando aos mesmos tanques. Em regime descontínuo, após os líquidos serem alimentados à coluna a partir dos tanques de

armazenamento, estes são recolhidos nos tanques de recolha de refinado e extracto respectivamente (figura 4.31 – 8 e 3).

A coluna de extração consiste numa coluna de enchimento com anéis de *Raschig* com um diâmetro de 50 mm. É na coluna que se dá o contacto entre a alimentação e o solvente, promovendo a separação do soluto da alimentação através da acção do solvente, uma vez que o enchimento permite a mistura completa entre os dois líquidos, maximizando o tempo de contacto entre ambos.

Pela figura 4.31, a alimentação que se encontra no tanque de armazenamento correspondente é bombeada até a entrada inferior da coluna de enchimento, no qual a válvula de interface inferior estará inicialmente fechada (figura 4.31 – 13) de modo que a alimentação possa fluir no circuito. De seguida é bombeado o solvente pela entrada superior da coluna (a válvula de interface superior mantém-se aberta durante todo o procedimento), a fim de se misturar com a alimentação e separar o soluto (etanol). Quando ocorrer a separação de fases na coluna, abre-se a válvula de interface inferior e estabelece-se à mesma, uma altura constante através do ajuste dos caudalímetros. A intervalos regulares é recolhida uma amostra de refinado e extracto para análise da composição.

Os ensaios a realizar no âmbito da instalação piloto foram realizados tendo em conta a razão entre o caudal de alimentação e o caudal de solvente, no qual o primeiro foi mantido constante (100 mL/min) variando apenas o segundo (60, 100 e 120 mL/min). A preparação das soluções de alimentação para os três ensaios, foi baseado numa razão biodiesel/solvente de 80/20 (%v/v), para um volume total de 6 L. A tabela 4.38, ilustra as condições utilizadas para cada ensaio na unidade piloto.

**Tabela 4.38** – Condições impostas nos ensaios realizados na instalação piloto

Ensaio	F (mL/min)	V <sub>Biodiesel</sub> (L)	V <sub>EtOH</sub> (L)	S (mL/min)	t <sub>operação total</sub> (min)
1				60	
2	100	4,8	1,2	100	90
3				140	

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

Para fins de determinação das fracções mássicas dos componentes envolvidos na unidade piloto, foi necessário converter os caudais volumétricos utilizados de alimentação e solvente ( $Q_F^i$ ), para caudais mássicos, através da massa volúmica correspondente a cada componente, como se pode observar pela tabela 4.39:

**Tabela 4.39** – Conversão dos caudais e fracções volumétricas a caudais e fracções mássicas

$i$	$F_{total}$ (mL/min)	$Q_F^i$ (mL/min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$Q_F^i$ (g/min)	$x_F^{Biodiesel}$ e $y_F^{Etanol}$	$F_{total}$ (g/min)
<b>Etanol</b>	100	0,20	0,790	15,8	18,0	87,8
<b>Biodiesel</b>		0,80	0,900	72,0	82,0	

Para cada ensaio de 90 minutos, foram retiradas amostras de refinado e extracto, de 15 em 15 minutos, a fim de caracterizar a composição das mesmas. A tabela 4.40, mostra as massas correspondentes para cada amostra.

**Tabela 4.40** – Amostras de refinado e extracto dos ensaios realizados na unidade piloto

% Biodiesel/EtOH	S (mL/min)	$t_{operação}$ (min)	$m_{Rn}$ (g)	$m_{E1}$ (g)
80/20	60	15	22,61	24,69
		30	21,76	25,26
		45	21,96	24,85
		60	21,64	25,32
		90	22,75	25,43
	100	15	20,26	21,95
		30	20,25	18,2
		45	20,1	22,72
		60	20,74	22,48
		90	20,42	23,18
	120	15	20,99	22,29
		30	21,37	21,44
		45	20,33	22,31
		60	20,34	22,77
		90	20,8	21,46

Para cada amostra obtida na instalação piloto foi realizada uma destilação, de modo a separar o etanol e a água do biodiesel presente na mistura. Na fase rica em água e etanol, uma vez que há uma maior quantidade destes dois componentes relativamente à fase rica em biodiesel, foi realizado uma medição de viscosidade com respectiva medição de densidade, com o objectivo de determinar a percentagem de etanol na água, através da curva de calibração etanol/água correspondente. A

tabela 4.41, apresenta os resultados obtidos após a destilação para a fase de extracto, enquanto que, a tabela 4.42 apresenta a determinação da viscosidade termodinâmica para as amostras recolhidas na fase de extracto.

**Tabela 4.41** - Resultados após destilação para a fase rica em água e etanol, na unidade piloto

<b>S</b> (mL/min)	<b>t<sub>operação</sub></b> (min)	<b>m<sub>E1</sub><sup>Biodiesel</sup></b> (g)	<b>%</b> <b>Biodiesel</b>	<b>m<sub>E1</sub><sup>H2O+EtOH</sup></b> (g)	<b>%</b> <b>H<sub>2</sub>O+EtOH</b>	<b>m<sub>total</sub></b> (g)	<b>Perdas</b> (%)
60	15	1,95	8,78	20,25	91,22	22,20	10,09
	30	0,78	3,37	22,38	96,63	23,16	8,31
	45	1,47	5,99	23,07	94,01	24,54	1,25
	60	1,91	8,34	20,98	91,66	22,89	9,60
	90	0,65	2,48	25,58	97,52	26,23	3,15
100	15	1,19	4,85	23,33	95,15	24,52	11,71
	30	0,86	4,03	20,48	95,97	21,34	17,25
	45	1,84	7,20	23,73	92,80	25,57	12,54
	60	0,54	2,24	23,56	97,76	24,10	7,21
	90	0,96	3,82	24,20	96,18	25,16	8,54
120	15	0,75	3,12	23,26	96,88	24,01	7,72
	30	1,68	7,05	22,16	92,95	23,84	11,19
	45	0,51	2,16	23,05	97,84	23,56	5,60
	60	0,62	2,49	24,31	97,51	24,93	9,49
	90	0,41	1,74	23,10	98,26	23,51	9,55

As percentagens mássicas para o biodiesel e para a massa de etanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{E1}^{\text{Biodiesel}}}{m_{total}} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O+EtOH} = \frac{m_{E1}^{\text{H}_2\text{O+EtOH}}}{m_{total}} \quad (52)$$

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de extracto, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $m_{total \text{ destilação}}$ ) e da massa final obtida na recolha durante os ensaios na unidade piloto ( $m_{E1}$ ), para a mesma fase, como se pode verificar pela equação 53:

$$\text{Perdas} = \frac{m_{total \text{ destilação}} - m_{E1}}{m_{E1}} \times 100 \quad (53)$$

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

**Tabela 4.42** - Determinação da viscosidade dinâmica na fase rica em água e etanol

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	Tempo (s)			m <sub>solução</sub> (g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	η (Pa.s)
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média			
60	15	402,6	395,0	398,8	9,40	0,940	1,41 × 10 <sup>-3</sup>
	30	370,2	369,9	370,1	9,41	0,941	1,31 × 10 <sup>-3</sup>
	45	307,1	306,8	307,0	9,48	0,948	1,10 × 10 <sup>-3</sup>
	60	310,6	306,8	308,7	9,48	0,948	1,10 × 10 <sup>-3</sup>
	90	308,1	307,8	308,0	9,53	0,953	1,11 × 10 <sup>-3</sup>
100	15	537,1	540,8	539,0	9,28	0,928	1,89 × 10 <sup>-3</sup>
	30	325,8	316,1	322,0	9,46	0,946	1,15 × 10 <sup>-3</sup>
	45	283,7	281,1	282,4	9,51	0,951	1,01 × 10 <sup>-3</sup>
	60	284,0	278,7	281,4	9,50	0,950	1,01 × 10 <sup>-3</sup>
	90	285,3	285,4	285,4	9,51	0,951	1,02 × 10 <sup>-3</sup>
120	15	346,1	338,0	338,7	9,44	0,944	1,21 × 10 <sup>-3</sup>
	30	303,8	299,3	301,6	9,50	0,950	1,08 × 10 <sup>-3</sup>
	45	294,0	288,5	291,3	9,49	0,949	1,04 × 10 <sup>-3</sup>
	60	299,3	287,5	293,4	9,49	0,949	1,05 × 10 <sup>-3</sup>
	90	296,4	292,7	294,6	9,49	0,949	1,05 × 10 <sup>-3</sup>

Deste modo, a fracção mássica de etanol na água ( $y_{H_2O}^{EtOH}$ ) pode ser determinada a partir da curva de calibração construída anteriormente, apresentada pela seguinte equação, ilustrada na tabela 4.43, no qual possui um  $r^2$  de 0,99. De referir que o gráfico da curva de calibração com a respectiva correlação está apresentada em anexo na figura A.4.

**Tabela 4.43** - Determinação da percentagem de água e etanol, pelas curvas de calibração, para a fase de extracto e refinado

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	η (Pa.s)	a <sub>0</sub>	y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>EtOH</sup>
60	15	1,41 × 10 <sup>-3</sup>	-5,15 × 10 <sup>-4</sup>	11,26
	30	1,31 × 10 <sup>-3</sup>	-4,14 × 10 <sup>-4</sup>	9,41
	45	1,10 × 10 <sup>-3</sup>	-1,98 × 10 <sup>-4</sup>	5,11
	60	1,10 × 10 <sup>-3</sup>	-2,05 × 10 <sup>-4</sup>	5,26
	90	1,11 × 10 <sup>-3</sup>	-2,07 × 10 <sup>-4</sup>	5,31
100	15	1,89 × 10 <sup>-3</sup>	-9,88 × 10 <sup>-4</sup>	19,61
	30	1,15 × 10 <sup>-3</sup>	-2,46 × 10 <sup>-4</sup>	6,13
	45	1,01 × 10 <sup>-3</sup>	-1,13 × 10 <sup>-4</sup>	3,16
	60	1,01 × 10 <sup>-3</sup>	-1,08 × 10 <sup>-4</sup>	3,04
	90	1,02 × 10 <sup>-3</sup>	-1,24 × 10 <sup>-4</sup>	3,43
120	15	1,21 × 10 <sup>-3</sup>	-3,06 × 10 <sup>-4</sup>	7,34
	30	1,08 × 10 <sup>-3</sup>	-1,81 × 10 <sup>-4</sup>	4,74
	45	1,04 × 10 <sup>-3</sup>	-1,43 × 10 <sup>-4</sup>	3,88
	60	1,05 × 10 <sup>-3</sup>	-1,50 × 10 <sup>-4</sup>	4,04
	90	1,05 × 10 <sup>-3</sup>	-1,55 × 10 <sup>-4</sup>	4,15

$$y = -2 \times 10^{-12}x^5 + 6 \times 10^{-10}x^4 - 6 \times 10^{-8}x^3 + 2 \times 10^{-6}x^2 + 3 \times 10^{-5}x + 9 \times 10^{-4}$$

Como se pode verificar pela tabela 4.43, a equação da curva de calibração proporciona os valores de percentagem de etanol na água no qual se situam, no geral, na entre os 3 e os 10 %, para os caudais de solvente estudados, correspondendo à parte ascendente da curva de calibração, no qual existe um aumento gradual de água face à quantidade de álcool presente.

Uma vez que se trabalhou em regime contínuo, na unidade piloto de extracção líquido-líquido, foi necessário quantificar os caudais de saída do refinado e do extracto. Esta determinação é realizada graficamente, no qual se calcula primeiramente, a fracção mássica de álcool na mistura ( $x_M^C$ ), através da seguinte equação:

$$x_M^C = \frac{F x_F^C + S y_S^C}{F + S} \quad (54)$$

Em que,

$x_F^C$  - fracção mássica de etanol na alimentação

$y_S^C$  - fracção mássica de etanol no solvente (água)

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

Assim, a tabela 4.44, apresenta as fracções mássicas de etanol na mistura, para os respectivos caudais de solvente estudados.

**Tabela 4.44** – Determinação da fracção mássica de álcool na mistura

$F_{\text{total}}$ (g/min)	$x_F^C$	S	$y_S^C$	$x_M^C$	F + S
87,8	0,180	60		0,107	147,8
		100	0	0,084	187,8
		120		0,076	207,8

Para a determinação dos caudais de saída,  $E_1$  e  $R_n$ , a partir do método gráfico, é necessário em primeiro lugar, traçar a recta FS, ou seja a recta que une as fracções mássicas da alimentação e do solvente. De seguida, traça-se sob a recta FS, a fracção mássica de etanol na mistura ( $x_M^C$ ), permitindo assim, determinar a fracção mássica de etanol no extracto e no refinado, respectivamente. O método gráfico para os três caudais de solvente em estudo (60, 100 e 120 mL/min) encontram-se nas figuras A.5 a A.7. (em anexo).

Deste modo, os caudais de refinado e extracto são quantificados a partir do seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} F + S = E_1 + R_n \\ Fx_F^C + Sy_S^C = E_1y_{E1}^C + R_nx_{Rn}^C \end{cases} \quad (55)$$

A tabela 4.45, apresenta deste modo, os caudais de saída de refinado e extracto e respectivas fracções mássicas, para um caudal de alimentação de 87,80 g/min contendo 20 % (v/v) de etanol (18 % (w/w)). De referir que os resultados obtidos para um tempo de operação de 15 minutos, com caudais de solvente de 60 e 100 mL/min, foram desprezados, uma vez que não fazem sentido do ponto de vista físico dado resultarem em caudais de saída negativos, pelo que, neste intervalo de tempo, é provável que o sistema ainda não tenha atingido o estado estacionário, em termos de fenómenos de transferência de massa de soluto, da alimentação para o extracto.

**Tabela 4.45** – Determinação do caudal de refinado e extracto

S (mL/min)	$t_{\text{operação}}$ (min)	Extracto		Refinado		$m_{\text{total}}$
		$E_1$ (g/min)	$y_{E_1}^C$	$R_n$ (g/min)	$x_{R_n}^C$	
60	15	-	-	-	-	-
	30	74,78	0,094	73,02	0,120	147,8
	45	58,07	0,051	89,73	0,143	147,8
	60	59,02	0,053	88,78	0,143	147,8
	90	59,32	0,053	88,48	0,143	147,8
100	15	-	-	-	-	-
	30	84,95	0,061	102,85	0,10	187,8
	45	109,77	0,032	78,03	0,16	187,8
	60	108,72	0,030	79,08	0,16	187,8
	90	112,13	0,034	75,67	0,16	187,8
120	15	125,23	0,073	82,57	0,08	207,8
	30	112,73	0,047	95,07	0,11	207,8
	45	118,00	0,039	89,80	0,13	207,8
	60	120,26	0,040	87,54	0,13	207,8
	90	121,91	0,042	85,89	0,13	207,8

Assim, é possível quantificar as fracções mássicas de etanol, biodiesel e água ( $y_{E_1}^{EtOH}$ ,  $y_{E_1}^{Biodiesel}$ ,  $y_{E_1}^{H_2O}$ , respectivamente), no extracto (fase aquosa), que estão representados na tabela 4.46.

**Tabela 4.46** - Determinação das fracções mássicas de etanol, biodiesel e água, na fase de extracto

S (mL/min)	$t_{\text{operação}}$ (min)	$m_{H_2O}^{EtOH}$ (g)	$m_{H_2O}$ (g)	$E_1 \text{ total}$ (g)	$y_{E_1}^{EtOH}$	$y_{E_1}^{H_2O}$	$y_{E_1}^{Biodiesel}$
60	15	-	-	-	-	-	-
	30	7,04	67,74	75,56	0,093	0,887	0,010
	45	2,97	55,10	59,54	0,050	0,903	0,025
	60	3,10	55,92	60,93	0,051	0,889	0,031
	90	3,15	56,17	59,97	0,052	0,927	0,011
100	15	-	-	-	-	-	-
	30	5,21	79,75	85,81	0,061	0,920	0,010
	45	3,47	106,30	111,61	0,031	0,937	0,016
	60	3,31	105,41	109,26	0,030	0,960	0,005
	90	3,84	108,28	113,09	0,034	0,949	0,008
120	15	9,19	116,03	125,98	0,073	0,916	0,006
	30	5,34	107,39	114,41	0,047	0,925	0,015
	45	4,57	113,42	118,51	0,039	0,953	0,004
	60	4,86	115,40	120,88	0,040	0,950	0,005
	90	5,06	116,85	122,32	0,041	0,952	0,003

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

As massas de etanol na água, a massa de água e massa total de extracto foram calculadas, respectivamente do seguinte modo:

$$m_{H_2O}^{EtOH} = y_{E1}^C \times E_1 \quad (56)$$

$$m_{H_2O} = E_1 - m_{H_2O}^{EtOH} \quad (57)$$

$$E_{1\ total} = m_{H_2O}^{EtOH} + m_{H_2O} + m_{E1}^{Biodiesel} \quad (58)$$

Por sua vez, as fracções mássicas foram determinadas, da seguinte forma:

$$y_{E1}^{EtOH} = \frac{m_{H_2O}^{EtOH}}{E_{1\ total}} \quad (59)$$

$$y_{E1}^{Biodiesel} = \frac{m_{E1}^{Biodiesel}}{E_{1\ total}} \quad (60)$$

$$y_{E1}^{H_2O} = \frac{(1 - y_{E1}^{EtOH}) \times m_{E1}^{H_2O+EtOH}}{E_{1\ total}} \quad (61)$$

A fase rica em biodiesel, após o processo de destilação, foi sujeita somente a pesagem, uma vez que a quantidade de etanol/água presente nesta fase é residual, como se pode observar pela tabela 4.47.

Tabela 4.47 - Resultados após destilação para a fase rica em biodiesel

$E_1$ (mL/min)	$t_{\text{operação}}$ (min)	$m_{Rn}^{\text{Biodiesel}}$ (g)	% Biodiesel	$m_{Rn}^{\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH}}$ (g)	% H <sub>2</sub> O+EtOH	$m_{\text{total}}$ (g)	Perdas (%)
60	15	6,37	28,59	15,91	71,41	22,28	1,46
	30	18,26	85,77	3,03	14,23	21,29	2,16
	45	17,63	83,00	3,61	17,00	21,24	3,28
	60	17,95	84,63	3,26	15,37	21,21	1,99
	90	20,67	85,24	3,58	14,76	24,25	6,59
100	15	19,27	99,07	0,18	0,93	19,45	4,00
	30	17,46	88,36	2,30	11,64	19,76	2,42
	45	16,51	83,59	3,24	16,41	19,75	1,74
	60	17,03	83,89	3,27	16,11	20,30	2,12
	90	17,36	84,64	3,15	15,36	20,51	0,44
140	15	18,71	90,17	2,04	9,83	20,75	1,14
	30	18,67	88,23	2,49	11,77	21,16	0,98
	45	16,93	85,81	2,80	14,19	19,73	2,95
	60	14,45	85,66	2,42	14,34	16,87	17,06
	90	19,21	86,22	3,07	13,78	22,28	7,12

As percentagens para o biodiesel e para o etanol e água foram calculadas do seguinte modo:

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{\text{Biodiesel}}}{m_{\text{total}}} \quad ; \quad \% \text{ H}_2\text{O}+\text{MeOH} = \frac{m_{Rn}^{\text{H}_2\text{O}+\text{EtOH}}}{m_{\text{total}}} \quad (62)$$

As perdas no final da etapa da destilação, para a fase de refinado, foram determinadas através da massa total obtida no final da destilação ( $m_{\text{total destilação}}$ ) e da massa final obtida na recolha durante os ensaios na unidade piloto ( $m_{Rn}$ ), para a mesma fase, como se pode verificar pela equação 62:

$$\text{Perdas} = \frac{m_{\text{total destilação}} - m_{Rn}}{m_{Rn}} \times 100 \quad (63)$$

Assim, é então possível quantificar a fracção mássica de biodiesel ( $x_{Rn}^{\text{Biodiesel}}$ ), no refinado (fase orgânica), como se pode verificar pela tabela 4.48, através da seguinte equação:

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

$$x_{Rn}^{biodiesel} = \frac{m_{Rn}^{Biodiesel}}{R_n} \quad (64)$$

**Tabela 4.48** - Determinação da fracção mássica de biodiesel no refinado

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	m <sub>Rn</sub> <sup>Biodiesel</sup> (g)	R <sub>n</sub> (g)	x <sub>Rn</sub> <sup>biodiesel</sup>
60	15	-	-	-
	30	18,26	73,02	0,250
	45	17,63	89,73	0,196
	60	17,95	88,78	0,202
	90	20,67	88,48	0,234
100	15	-	-	-
	30	17,46	102,85	0,170
	45	16,51	78,03	0,212
	60	17,03	79,08	0,215
	90	17,36	75,67	0,229
120	15	18,71	82,57	0,227
	30	18,67	95,07	0,196
	45	16,93	89,80	0,189
	60	14,45	87,54	0,165
	90	19,21	85,89	0,224

Por fim, é então possível traçar as *tie-lines*, nos diagramas triangulares, da instalação piloto, utilizando a curva binodal obtida anteriormente para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C. A tabela 4.49 ilustra todas as fracções mássicas para os três componentes em questão, para ambas as fases, para os caudais de solvente estudados.

Tabela 4.49 – Pontos para o traçado das *tie-lines* do sistema biodiesel/etanol/água

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	Etanol	Biodiesel	Água
60	15	-	-	-
		-	-	-
	30	0,09	0,01	0,90
		0,12	0,86	0,02
	45	0,05	0,02	0,93
		0,14	0,83	0,03
	60	0,05	0,03	0,92
		0,14	0,85	0,01
	90	0,05	0,01	0,94
		0,14	0,85	0,00
100	15	-	-	-
		-	-	-
	30	0,06	0,01	0,93
		0,10	0,88	0,01
	45	0,03	0,02	0,95
		0,16	0,84	0,01
	60	0,03	0,00	0,96
		0,16	0,84	0,00
	90	0,03	0,01	0,96
		0,16	0,85	0,00
120	15	0,07	0,01	0,92
		0,08	0,90	0,02
	30	0,05	0,01	0,94
		0,11	0,88	0,01
	45	0,04	0,00	0,96
		0,13	0,86	0,02
	60	0,04	0,01	0,95
		0,13	0,86	0,02
	90	0,04	0,00	0,96
		0,13	0,86	0,01

As figuras 4.33 a 4.35 ilustram as *tie-lines* obtidas para os ensaios com 60, 100 e 120 mL/min de solvente, ao longo de 90 minutos de ensaio.

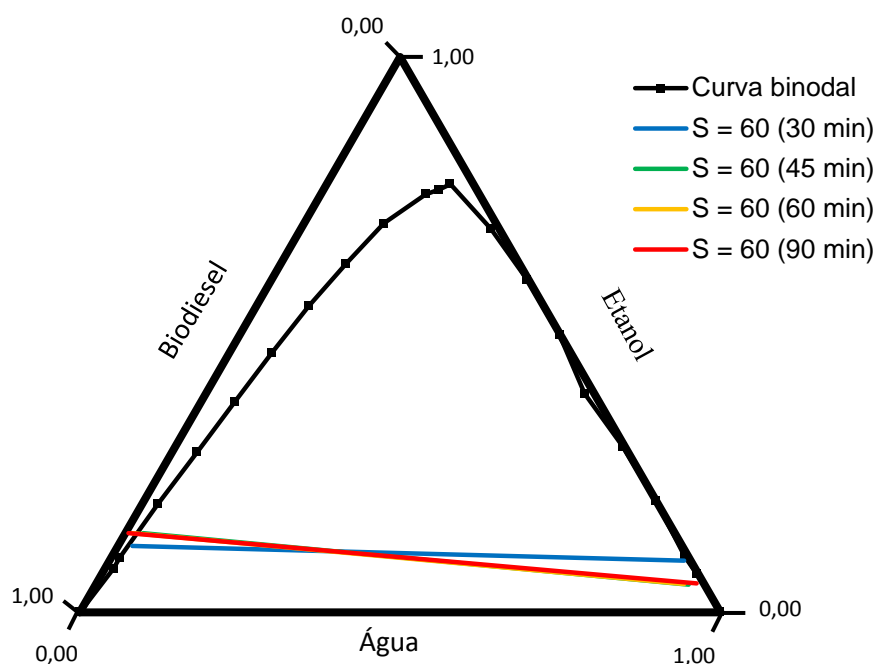


Figura 4.32 - Tie-lines da unidade piloto com um caudal de solvente de 60 mL/min

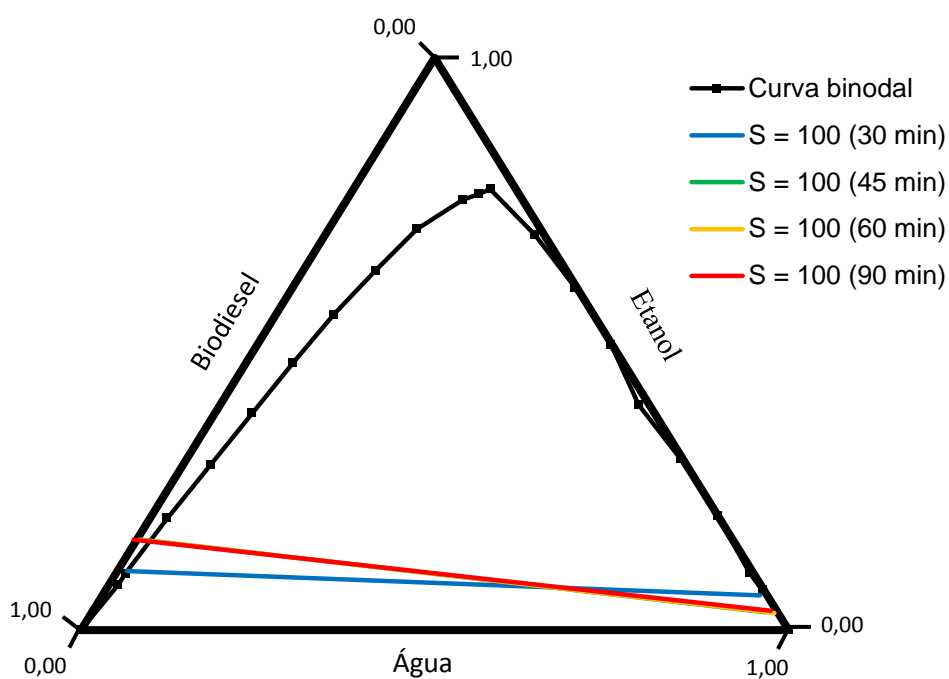


Figura 4.33 - Tie-lines da unidade piloto com um caudal de solvente de 100 mL/min

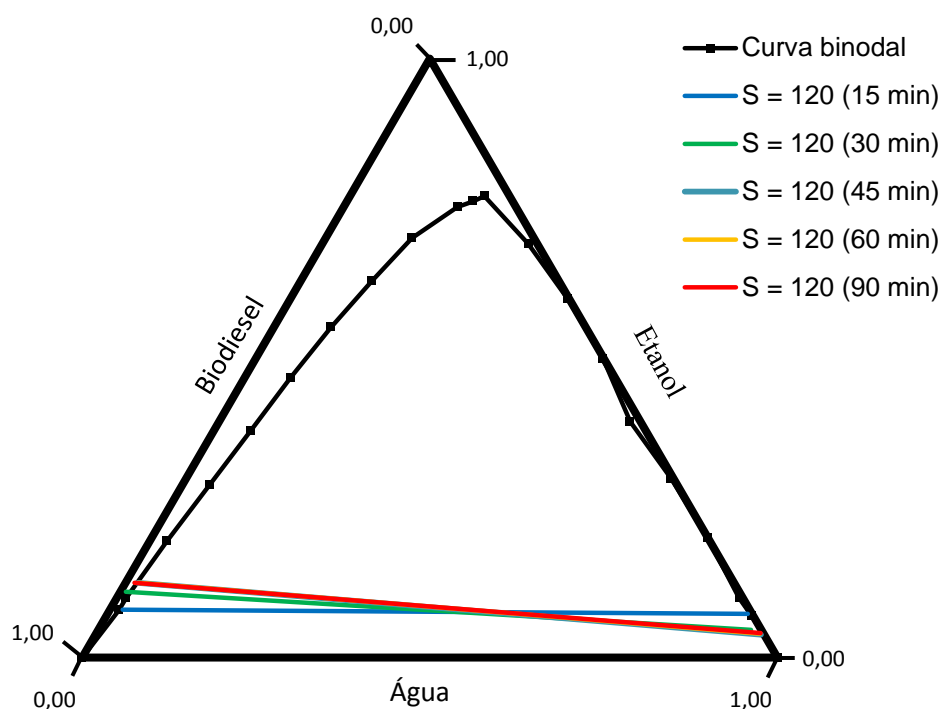


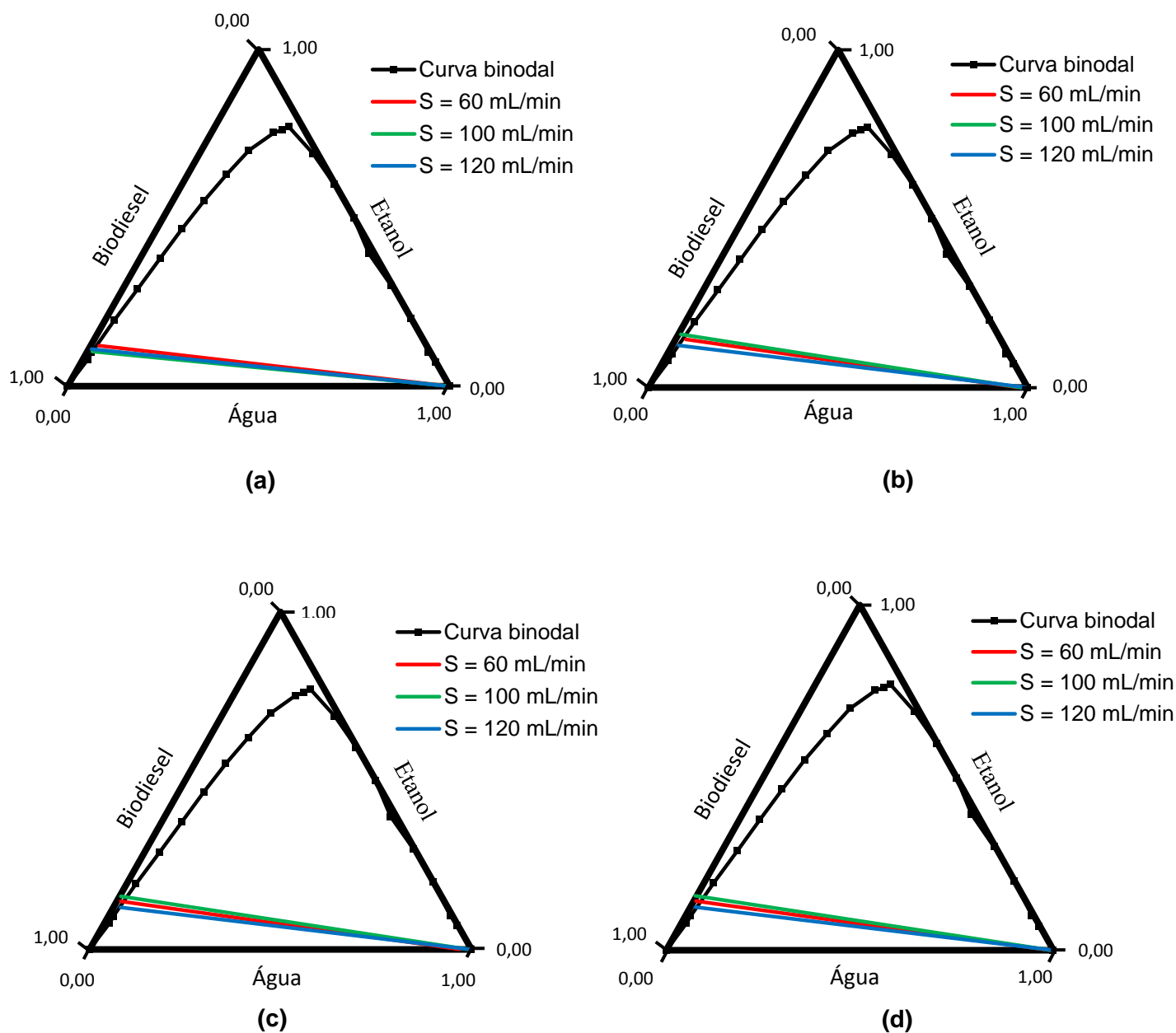
Figura 4.34 - Tie-lines da unidade piloto com um caudal de solvente e 120 mL/min

A figura 4.34 apresenta as *tie-lines* para tempos de operação entre 15 e 90 min, para os caudais de solvente correspondentes. Verifica-se que os teores de etanol e água na fase de extracto são extremamente baixos comparativamente aos teores de etanol e água, na fase de refinado que são superiores. Os resultados não vão de encontro ao esperado, uma vez que as *tie-lines* apresentam declives pouco acentuados, pois estava-se à espera de, na fase de extracto, haver um teor de etanol mais elevado. Tal pode dever-se às curvas de calibração que estejam mal formuladas, contribuindo para uma fracção mássica de metanol inferior ao esperado.

Ao longo do ensaio observa-se que, a extracção vai atingindo um estado estacionário, pelo que as *tie-lines* para os diversos tempos de operação são semelhantes. Igualmente, para um maior tempo de operação, a *tie-line* apresenta maior declive, indicando uma maior facilidade de separação entre os componentes.

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

A figura 4.35 ilustra, o efeito do caudal de solvente, na localização das *tie-lines*, para cada tempo de operação registado ao longo do ensaio, 30 (figura 4.35 (a)), 45 (figura 4.35 (b)), 60 (figura 4.35 (c)) e 90 minutos (figura 4.35 (d)).



**Figura 4.35** – Efeito do caudal de solvente nas *tie-lines* para a instalação piloto: (a) 30 min; (b) 45 min; (c) 60 min; (d) 90 min

Através da figura 4.35, observa-se para um maior tempo de operação, as *tie-lines* adquirem um declive mais acentuado, pelo que há um menor teor de metanol, presente na fase de extracto, face a uma maior quantidade de solvente que sai na mesma corrente, evidenciando deste modo, que tempos prolongados favorecem a separação do soluto (etanol) do diluente (biodiesel), através do solvente utilizado (água). Do mesmo modo, verifica-se igualmente, para tempo de operação superiores a 45 minutos, a *tie-line* com maior declive é para um caudal de solvente de 100 mL/min, indicando que este seja o caudal mais adequado de forma a promover a separação dos componentes, com o tempo de contacto mais adequado. Para um tempo de operação de 30 minutos, não existe diferenças significativas entre as *tie-lines*, porém, a *tie-line* referente a um caudal de 60 mL/min exibe o maior declive.

- **Percentagem de soluto extraído**

A percentagem de soluto, indica a quantidade de soluto, neste caso o etanol, que foi extraído pelo solvente (água). A percentagem de soluto extraído pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\% C (EtOH) = \frac{m_{H_2O}^{EtOH}}{m_F^C} \quad (65)$$

Em que,  $m_{E1}^C$  é a massa de etanol na fase aquosa (rica em água) e  $m_F^C$  é a massa de etanol na alimentação.

Assim, a tabela 4.50 apresenta a percentagem de etanol extraído para o sistema biodiesel/etanol/água, para a instalação piloto com variação do caudal de solvente (60, 100 e 120 mL/min).

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

Tabela 4.50 - Determinação da percentagem de etanol extraído

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>EtOH</sup> (g)	m <sub>F</sub> <sup>EtOH</sup> (g)	% EtOH
60	15	-	-	-
	30	7,04	15,80	44,54
	45	2,97	15,80	18,79
	60	3,10	15,80	19,65
	90	3,15	15,80	19,92
100	15	-	-	-
	30	5,21	15,80	32,95
	45	3,47	15,80	21,97
	60	3,31	15,80	20,92
	90	3,84	15,80	24,33
120	15	9,19	15,80	58,19
	30	5,34	15,80	33,81
	45	4,57	15,80	28,95
	60	4,86	15,80	30,74
	90	5,06	15,80	32,05

Através da tabela 4.50, observa-se que há uma maior percentagem de álcool extraído num tempo de operação de 15 minutos, uma vez que, a extracção tende a atingir o estado estacionário, razão pela qual, para tempos de operação superiores, a percentagem de etanol extraído tem valores próximos entre si. Para um mesmo tempo de operação, verifica-se que existe uma maior percentagem de álcool extraído para caudais de solvente mais elevados.

Comparando com as *tie-lines* experimentais obtidas, verifica-se que os valores de percentagem de etanol extraído não vão de encontro ao observado pelas *tie-lines*, uma vez que, de acordo com estas, obtém-se uma separação mais eficaz para um caudal de solvente de 100 mL/min, exceptuando para um tempo de operação de 30 minutos, pelo que a percentagem de etanol extraído deveria ser para o mesmo caudal, o que não se verifica.

Do mesmo modo, a percentagem de etanol extraído na instalação piloto é inferior à percentagem determinada à escala laboratorial, indicado que à escala piloto há um pior desempenho do solvente (água) em extrair o álcool.

• **Coefficiente de selectividade do solvente**

A selectividade é uma medida de separação, no qual o solvente tem uma grande afinidade para com o soluto a extrair da alimentação e uma grande imiscibilidade para com o diluente. O coeficiente de selectividade do solvente pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\beta = \frac{\frac{y_{E1}^C}{x_{Rn}^C}}{\frac{y_{E1}^A}{x_{Rn}^A}} \quad (66)$$

Em que,

$y_{E1}^C$  - fracção mássica de etanol na fase de extracto

$x_{Rn}^C$  - fracção mássica de etanol na fase de refinado

$y_{E1}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de extracto

$x_{Rn}^A$  - fracção mássica de biodiesel na fase de refinado

A tabela 4.51 apresenta os coeficientes de selectividade para a instalação piloto, com o sistema biodiesel/etanol/água, com variação do caudal de solvente (60, 100 e 120 mL/min).

**Tabela 4.51** - Determinação do coeficiente de selectividade

S (mL/min)	t <sub>operação</sub> (min)	$y_{E1}^C$	$x_{Rn}^C$	$y_{E1}^A$	$x_{Rn}^A$	$\beta$
60	15	-	-	-	-	-
	30	0,09	0,25	0,01	0,25	18,8
	45	0,05	0,14	0,02	0,20	2,77
	60	0,05	0,14	0,03	0,20	2,30
	90	0,05	0,14	0,01	0,23	7,91
100	15	-	-	-	-	-
	30	0,06	0,10	0,01	0,17	9,98
	45	0,03	0,16	0,02	0,21	2,53
	60	0,03	0,16	0,00	0,22	8,34
	90	0,03	0,16	0,01	0,23	5,81
120	15	0,07	0,08	0,01	0,23	34,7
	30	0,05	0,11	0,01	0,20	5,68
	45	0,04	0,13	0,00	0,19	13,5
	60	0,04	0,13	0,01	0,17	10,4
	90	0,04	0,13	0,00	0,22	22,1

## Capítulo IV – Registo de Resultados e Discussão

---

Pela tabela 4.51 verifica-se que o coeficiente de selectividade apresenta um comportamento oscilatório, ao longo do tempo, para os caudais de solvente em estudo, porém globalmente, para um caudal de 120 mL/min, registam-se maiores coeficientes de selectividade. Comparando com a escala laboratorial, para este sistema, verifica-se que o coeficiente de selectividade obtido para a instalação piloto é significativamente inferior. Isto deve-se ao facto de os teores mássicos de etanol na fase de refinado serem elevados, o que não era expectável e é contraditório com os resultados obtidos nas tie-lines, a nível laboratorial. Por sua vez, esses valores ao serem obtidos pela equação do balanço mássico ao soluto e, dependentes da fracção mássica deste componente obtido no extracto, a qual foi obtida, por sua vez, pela curva de calibração de viscosidade, podendo remeter para o facto de a curva de calibração obtida não ter sido a mais adequada, apesar do bom coeficiente de correlação.

Comparando o coeficiente de selectividade com a percentagem de etanol extraído na instalação piloto, verifica-se que existe um comportamento semelhante entre a percentagem de álcool extraído e o coeficiente de selectividade, uma vez que, para coeficientes de selectividade superiores, ocorre uma maior extracção do álcool por parte do solvente.



### CAPÍTULO V – Conclusões

Este trabalho teve por objectivo a determinação de curvas binodais, também designado de curvas de equilíbrio líquido-líquido, para os sistemas ternários biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água, estudando o efeito da temperatura, para uma gama de temperaturas de 25, 30 e 40 °C, para o sistema com metanol, e uma temperatura de 25 °C, para o sistema com etanol, na solubilidade dos sistemas.

Numa fase laboratorial, para o sistema biodiesel/metanol/água, verificou-se que representava um sistema imiscível, uma vez que existe uma elevada imiscibilidade entre o biodiesel e a água. Adicionalmente, verificou-se que a temperatura não tinha influência relevante para a miscibilidade do sistema, porém observou-se que para menores temperaturas, existe uma maior imiscibilidade entre os sistemas e portanto uma região bifásica maior. Relativamente ao sistema biodiesel/etanol/água, a curva binodal obtida apresenta uma maior solubilidade entre os três componentes, na fase de refinado (rica em biodiesel). Assim, segundo as curvas binodais, o sistema que melhor promove uma separação do álcool do biodiesel, utilizando como solvente água, é o sistema com metanol.

Adicionalmente, foram construídas as *tie-lines* respectivas para cada um dos sistemas em estudo, avaliando o efeito da temperatura e a composição da alimentação, 80/20 e 70/30 % (v/v), de biodiesel/álcool, para diferentes percentagens de água introduzidas na mistura (20, 40 e 60 % (v/v)).

Para ambos os sistemas, as *tie-lines* obtidas não apresentavam declives muito acentuados, o que não foi de encontro ao esperado, uma vez que declives pouco acentuados indicam uma separação pouco eficaz do álcool por parte do solvente. Isto pode estar associado às curvas de calibração construídas previamente, para determinação das fracções mássicas de álcool na fase de extracto e, conseqüentemente, de refinado, que poderão estar mal formuladas, afectando deste modo, os pontos respectivos à construção das *tie-lines* correspondentes.

Dois dos parâmetros de projecto determinados foram a percentagem de álcool extraído e o coeficiente de selectividade do solvente. Verificou-se, para ambos os sistemas, que para uma maior percentagem de água, há uma maior percentagem de álcool extraído, porém esse aumento vai sendo cada vez menor, extraindo menos metanol, para uma percentagem de água muito elevada, pelo que não é aconselhável ou económico fazer a lavagem do biodiesel com percentagens de água muito elevadas. Relativamente ao coeficiente de selectividade, observa-se que se obtém valores elevados, indicando que a extracção é eficaz.

Comparando a percentagem de metanol extraído com a percentagem de etanol extraído, verifica-se que a água tem maior poder de extracção sobre o etanol, devido a uma maior interacção deste com a água, comparativamente à interacção do metanol com a água. Assim, comparando o coeficiente de selectividade do metanol com o coeficiente de selectividade do etanol, verifica-se que este apresenta valores mais elevados que o sistema com metanol, devido a uma maior afinidade por parte do etanol com a água.

Relacionando o coeficiente de selectividade com a percentagem de álcool extraído verifica-se que são directamente proporcionais, na medida que, para uma maior percentagem de álcool extraído, os coeficientes de selectividade correspondentes são igualmente maiores. Isto acontece para ambos os sistemas, para as duas composições de alimentação estudadas, à excepção da composição de alimentação de 80/20 % (v/v), para o sistema com metanol.

A simulação termodinâmica dos sistemas em estudo foi efectuada utilizando dois modelos distintos, NRTL e UNIQUAC, para o sistema biodiesel/metanol/água e, para o sistema biodiesel/etanol/água, apenas o modelo NRTL, uma vez que, o modelo UNIQUAC, não foi possível de efectuar, devido a um erro existente no simulador

Para o sistema com metanol, verificou-se, para ambos os modelos estudados, uma grande discrepância entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as determinadas por ambos modelos. Tal pode dever-se ao facto de, devido às características do simulador, não ser possível definir a percentagem de água utilizada para prever as *tie-lines* a partir do modelo NRTL e UNIQUAC e portanto as *tie-lines* não serem

## Capítulo V – Conclusões

---

totalmente comparáveis entre si. Do mesmo modo, observou-se que a temperatura não tem influência na previsão das *tie-lines*, assim como, para percentagens de água mais elevadas, o declive das *tie-lines* é menos acentuado devido ao facto de existir cada vez menos metanol presente, na fase rica em biodiesel, indicando deste modo que a separação do metanol do biodiesel é mais facilitada para maiores quantidades de água. Este comportamento envolvendo a percentagem de água é comum ao sistema com etanol.

Comparando as *tie-lines* previstas pelo modelo NRTL, estas têm um declive mais acentuado que as *tie-lines* previstas com o modelo UNIQUAC, devido a uma menor quantidade de metanol presente na fase rica em biodiesel, indicando que o modelo NRTL prevê uma separação mais eficiente entre os componentes em estudo, que o modelo UNIQUAC. Relativamente às *tie-lines* previstas pelo modelo NRTL, para ambos os sistemas estudados, verificou-se que o sistema com metanol apresenta *tie-lines* com um maior declive indicando que a separação é mais fácil com este álcool relativamente ao etanol.

O desvio médio global (AAD) determinado para os modelos NRTL e UNIQUAC, relativamente aos resultados obtidos experimentalmente, para o sistema com metanol, regista um menor desvio para o modelo UNIQUAC, aproximadamente 20 %, em oposição ao determinado para o modelo NRTL, cerca de 42 %, o que vai de encontro aos resultados encontrados na literatura para o mesmo sistema. O desvio médio global, para o sistema com etanol, com o modelo NRTL, registou um desvio de 24 %, que comparativamente com o sistema análogo com metanol como álcool, tem um menor desvio, cerca de menos 20 %.

Adicionalmente foi estudado o processo de extracção do álcool, em regime contínuo sem refluxo, para o sistema biodiesel/etanol/água, numa unidade piloto de extracção líquido-líquido, à temperatura ambiente, utilizando água como solvente. Na instalação piloto foi avaliado a razão de alimentação/solvente, no qual foi mantido constante o caudal de alimentação a 100 mL/min, variando-se portanto o caudal de solvente em 60, 100 e 120 mL/min.

Verificou-se, na construção das *tie-lines* que a fracção mássica de etanol no refinado é superior à fracção mássica no extracto, o que não vai de encontro ao esperado uma vez que, as *tie-lines* apresentam declives pouco acentuados, pois estava-se à espera de, na fase de extracto, haver um teor de etanol mais elevado. Tal pode dever-se às curvas de calibração que estejam mal formuladas, contribuindo para uma fracção mássica de metanol inferior ao esperado.

Do mesmo modo, verifica-se que ao longo do ensaio, a extracção vai atingindo um estado estacionário, pelo que as *tie-lines* para os diversos tempos de operação são semelhantes. Igualmente, para um maior tempo de operação, as *tie-lines* apresentam um maior declive, indicando uma maior facilidade de separação entre os componentes, sendo que para um tempo de operação superior a 45 minutos, a *tie-line* com maior declive é para um caudal de solvente de 100 mL/min, indicando que este seja o caudal mais adequado de forma a promover a separação dos componentes, com o tempo de contacto mais adequado.

Relativamente aos parâmetros de projecto determinados para a instalação piloto, verificou-se que a extracção tende a atingir o estado estacionário, razão pela qual, para tempos de operação superiores, a percentagem de etanol extraído tem valores próximos entre si. Para um mesmo tempo de operação, verifica-se que existe uma maior percentagem de álcool extraído para caudais de solvente mais elevados. O coeficiente de selectividade, por sua vez apresentou um comportamento oscilatório, ao longo do tempo, para os caudais de solvente em estudo, porém globalmente, para um caudal de 120 mL/min, registam-se maiores coeficientes de selectividade

Comparando com a escala laboratorial, a percentagem de etanol extraído e coeficiente de selectividade, na instalação piloto são inferiores aos determinados na escala laboratorial, indicado que à escala piloto há um pior desempenho do solvente (água) em extrair o álcool, assim como, uma pior afinidade do solvente (água) para com o álcool.

Relacionando estes dois parâmetros, na instalação piloto, verifica-se que existe um comportamento semelhante entre a percentagem de álcool extraído e o coeficiente

## Capítulo V – Conclusões

---

de selectividade, uma vez que, para coeficientes de selectividade superiores, ocorre uma maior extracção do álcool por parte do solvente.

Assim, conclui-se que o sistema biodiesel/metanol/água e biodiesel/etanol/água têm um grau de imiscibilidade significativo entre os componentes respectivos, em particular o sistema com metanol, pelo que a extracção líquido-líquido pode ser uma técnica eficaz a fim de extrair a partir de metanol na fase de biodiesel, nas fases de lavagem dos processos de purificação contínuas de produção de biodiesel. No entanto, as *tie-lines* obtidas experimentalmente, quer a nível laboratorial quer na instalação piloto, não vão de encontro ao esperado, pela literatura e por simulação em *Aspen*, pois o declive pouco acentuado é indicativo que a separação não é satisfatória, ou seja, não há uma clara separação entre o soluto (álcool) e o diluente (biodiesel).

## CAPÍTULO VI – Perspectivas de Trabalho Futuras

Num trabalho de investigação como este realizado, foi desenvolvido a solubilidade de sistemas ternários envolvendo biodiesel, água e álcool (metanol e etanol), inicialmente a uma escala laboratorial, a diferentes temperaturas (25, 30 e 40 °C) e posteriormente à escala piloto para o sistema com etanol. Para um maior conhecimento destes sistemas e do equilíbrio líquido-líquido entre estes componentes há sempre hipótese de explorar e aprofundar a investigação nesta área específica. Deste modo, apresentam-se algumas perspectivas de trabalho futuras a realizar:

- ✓ Diversificar a gama de variáveis estudadas, para o sistema biodiesel/etanol/água, nomeadamente, a razão de refluxo e a gama de temperatura operatória, como por exemplo a 30 e 40 °C. Para tal, a alimentação constituída por uma composição fixa de biodiesel e álcool recircularia no sistema em circuito fechado, durante um determinado período de tempo, permitindo neste modo, uma maior purificação deste biocombustível. Um solvente adequado a utilizar poderia ser a água, uma vez que apresenta uma elevada imiscibilidade com o biodiesel e o álcool é solúvel no mesmo, além de que tem uma grande disponibilidade.
- ✓ Explorar a unidade piloto de extracção líquido-líquido, com sistema de exaustão instalado, para o sistema biodiesel/metanol/água, estudando variáveis tais como a razão de alimentação/solvente, a temperatura operatória e a razão de refluxo, de modo a servir de comparação com o sistema ternário com etanol como álcool utilizado e assim, avaliar a influência do tipo de álcool na alimentação;
- ✓ Determinar o caudal mínimo de solvente para a escala laboratorial e unidade piloto, a partir das *tie-lines* obtidas no decurso deste trabalho. A selecção de um caudal adequado de solvente é um dos parâmetros de projecto, uma vez que para um maior caudal, implica um maior custo energético contribuindo deste modo, para os custos das etapas de separação e purificação. No entanto, para um caudal mínimo de solvente, este envolve um maior custo de

## Capítulo VI – Perspectivas de Trabalho Futuras

---

capital pois corresponde a um *pinch zone* da coluna de extração, ou seja, é necessário, para o caso estudado neste trabalho, um aumento da altura do enchimento infinito para atingir a composição de refinado pretendida.

- ✓ Explorar outros modelos de previsão de propriedades para estes tipos de sistemas, tais como, *Cubic Plus Association* Equation of State (CPA EoS) utilizado por Follegatti-Romero (2010 e 2012), no qual se verificou uma boa previsão de dados de equilíbrio líquido-líquido, para os sistemas de ésteres etílicos (laurato de etilo, miristato de etilo, linoleato de etilo e palmitato de etilo), etanol e água, devido à sua simplicidade e precisão, apresentando desvios médios globais de aproximadamente 3 %. Este modelo integra equações de associação de estado no qual têm em conta interações específicas entre moléculas semelhantes (auto-associação) e moléculas diferentes (associação cruzada) permitindo a modulação de sistemas polares e não ideais em gamas de pressão e temperaturas elevadas. Do mesmo modo, e em particular para previsão de *tie-lines*, poderá ser feita uma correlação entre os dados obtidos experimentalmente, a partir da correlação de *Othmer-Tobias*, como realizado por Oliveira (2010a) e Rostami (2013b), no qual se verificou a consistência entre as *tie-lines* obtidas experimentalmente e as *tie-lines* obtidas pelos diagramas de *Othmer-Tobias*, para os sistemas biodiesel/etanol/glicerol e biodiesel/metanol/glicerol, respectivamente.

## Referências bibliográficas

Ardila Y. C., Pinto G. M. F., Machado A. B., Maciel M. R. W. (2010), Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, **55** (11), 4592-4596;

Agarwal A.K. (2007), Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**, 233–271;

Atabani A. E., Silitonga A. S., Badruddin I. A., Mahlia T. M. I., Masjuki H. H., Mekhilef S. (2012), A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2070-2093;

Banco Espírito Santo - Research Sectorial, *A produção de oleaginosas em Portugal*, Julho de 2013;

Basso R. C., Silva C. A. S., Sousa C. O., Meirelles A. J. A., Batista E. A. C. (2013), LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step, *Bioresource Technology*, **131**, 468–475;

Basso R. C., Meirelles A. J. A., Batista E. A. C. (2012), Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethyl biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling, *Fluid Phase Equilibria*, **333**, 55-62;

Bernardo J. R. M. (2010), Catalisadores Heterogéneos Básicos para a Produção de Biodiesel, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Março 2010;

## Referências Bibliográficas

---

Bianchi-de Aguiar F., Pereira H. (2010), *Biocombustíveis em Portugal - Que futuro?, Workshop Internacional - As Biorrefinarias de Biomassa para Biocombustíveis: Sustentabilidade & Importância Sócio-Económica*, Galp Energia, LNEG, 29 de Setembro de 2010;

Borges M. E., Díaz L. (2012), Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2839–2849;

Boyd M., Murray-Hill A., Schaddelee K. (2004), *Biodiesel in British Columbia – Feasibility Study Report*, WISE Energy Co-op, Canada, Abril de 2004;

BP, *BP Energy Outlook 2035*, Janeiro de 2014;

Canciam C. A. (2012), Effect of temperature on viscosity of some esters: prediction of activation energy for viscous flow, *E-xacta*, **5 (1)**, 83-97;

Chouhan A.P. S., Sarma A.K. (2011), Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4378–4399;

Comissão das Comunidades Europeias, *Estratégia da União Europeia no domínio dos biocombustíveis*, **142**, Bruxelas, Fevereiro de 2006;

Decreto-Lei nº 62/2006, *Ministério da Economia e Inovação*, Diário da República – I série - A - nº 57, 21 de Março de 2006;

Decreto-Lei nº 117/2010, *Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento*, Diário da República - I série - nº 207, 25 de Outubro de 2010;

Demirbas A. (2006), Biodiesel production via non-catalytic SCF method, *Energy Conversion and Management*, **47**, 2271-2282;

Demirbas A. (2008), Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats, *Energy Conversion and Management*, **49**, 125-130;

Demirbas A. (2011), Competitive liquid fuels from biomass, *Applied Energy*, **88**, 17-28;

Demirbas A. (2009a), Production of Biodiesel from Algae Oils, *Energy Source*, **31 (2)**, 63-168;

Demirbas A. (2009b), Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, **50**, 14-34;

Demirbas M. F., Balat M., Balat H. (2009), Potential Contribution of Biomass to the Sustainable Energy Development, *Energy Conversion and Management*, **50**, 1746-1760;

Direcção Geral de Energia e Geologia, Combustíveis fósseis - estatísticas rápidas, *Ministério do ambiente, ordenamento do território e energia*, **107**, Abril de 2014;

Direcção Geral de Energia e Geologia, Renováveis - estatísticas rápidas, *Ministério do ambiente, ordenamento do território e energia*, **110**, Abril de 2014;

Directiva 2009/28/CE (2009), Promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, *Jornal Oficial da União Europeia*, **140 (16)**, 23 de Abril de 2009, 16-82;

Drapcho C. M., Nhuan N. P., Walker T. H. (2008), *Biofuels Engineering Process Technology*, McGraw-Hill, Nova Iorque;

Endalew A. K., Kiros Y., Zanzi R. (2011), Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3787-3809;

## Referências Bibliográficas

---

Fernandes E. O., *PROT-OVT - Energia: Diagnóstico e análise SWOT*, Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo, FEDER, Maio de 2008;

Follegati-Romero L. A., Lanza M., Batista F. R. M., Batista E. A. C., Oliveira M. B., Coutinho A., Meirelles A. J. A. (2010), Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Anhydrous Ethanol and Water at 298,15, 313,15 and 333,15 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49 (24)**, 1213-12619;

Follegati-Romero L. A., Oliveira M. B., Batista E. A. C., Coutinho J. A. P., Meirelles A. J. A. (2012), Liquid-Liquid Equilibria for Ethyl Esters + Ethanol + Water Systems: Experimental measurements and CPA EoS modeling, *Fuel.*, **96**, 327-334;

França B. B. (2008), *Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool*, in *Tese de Mestrado em Engenharia Química*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março 2008;

França B. B., Pinto F. M., Pessoa F. L. P., Uller A. M. C. (2009), Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol, *J. Chem. Eng. Data*, **54 (9)**, 2359–2364;

Galp energia, *Biocombustíveis em Portugal - Perspectiva de uma companhia distribuidora*, 2010;

García M., Gonzalo A., Sánchez J. L., Arauzo J., Peña J. Á. (2010), Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends, *Bioresource Technology*, **101**, 4431–4439;

Gírio F., Matos C., Oliveira C. (2010), *BIOCOMBUSTÍVEIS & Sustentabilidade: Oportunidades Nacionais 2011-2020*, LNEG;

Gomes J. F., Puna J. F., Bordado J. C., Correia M. J. N. (2008), Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **95 (2)**, 273-279;

Gonçalves L. M. T. (2009), Estudo do uso de Hidrotalcites de Mg-Al como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Dezembro 2009;

Han H., Cao W., Zhang J. (2005), Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent, *Process Biochemistry*, **40**, 3148–3151;

Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N., Kim J. (2009), Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology*, **90**, 1502-1514;

Hesketh R. P., LaMarca C. (2006), *Chemical Reaction Engineering – Hysys Tutorials*, College of Engineering, 2006;

IMVF (2011), *Impactos dos Biocombustíveis nas Políticas de Desenvolvimento*, coerência.pt;

International Energy Agency, *World Energy Outlook 2013*, Londres, Novembro 2012;

Janaun J., Ellis N. (2010), Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 1312–1320;

Jorge I. C. F. A. (2011), *Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona-Etanol-Glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases*, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011;

Kanda L. R. S. (2013), *Estudo do equilíbrio líquido-líquido e de propriedades de excesso em sistemas envolvendo palmitato de etila, ácidos graxos livres, álcoois, água e glicerol*, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013;

## Referências Bibliográficas

---

Kafuku G., Mbarawa M. (2010), Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters, *Applied Energy*, **87**, 2561-2565;

Kiss A. A., Omota F., Dimian A. C. (2006), Rothenberg G., The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation, *Catalysis*, **40 (1-4)**, 141-150;

Kondili E.M., Kaldellis J.K. (2007), Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 2137–2151;

Kulkarni M. G., Dalai A. K. (2007), Transesterification of Canola Oil in Mixed Methanol/Ethanol System and Use of Esters as Lubricity Additive, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2027–2033;

Kuramochi H., Maeda K., Kato S., Osako M., Nakamura K., Sakai S. (2009), Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel, *Fuel*, **88**, 1472–1477;

Kusdiana D., Saka S. (2004), Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, **91**, 289–295;

Lee M.-J., Lo Y.-C., Lin H.-M. (2010), Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol, *Fluid Phase Equilibria*, **299**, 180-190;

Ma F., Hanna M. A. (1999), Biodiesel production: A review, *Bioresource Technology*, **70**, 1-15;

Machado S. A. (2013), *Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (acrocomia aculeata) pela rota etílica*, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, Fevereiro 2013;

Marchetti J. M. (2012), A Summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties, *Process Safety and Environmental Protection*, **90**, 157-163;

Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F. (2010), Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel*, **86**, 906-910;

Matos C., Oliveira A. C., Silva L., Bogel-Lukasik R., Gírio F. (2009), *Sustentabilidade de Biocombustíveis: Implementação Nacional da Estratégia Europeia*, LNEG;

Mazutti M. A., et. al. (2013), Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel, *J. Chem. Thermodynamics*, **58**, 83-94;

Mesquita F. M. R., Bessa A. M. M., Lima D. D., Sant'Ana H. B. (2012), Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, **318**, 51-55;

Mesquita F. M. R., Feitosa F. X., Sombra N. E., Santiago-Aguiar R. S., Sant'Ana H. B. (2011), Liquid-liquid equilibrium for ternary systems of biodiesel (soybean or sunflower) + glycerol + ethanol at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 4061-4067;

Murugesan A., Umarani C., Chinnusamy T.R., Krishnan M., Subramanian R., Neduzchezain N. (2009), Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 825–834;

Negi D. S., Sobotka F., Kimmel T., Wozny G., Schomäcker R. (2006), Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45 (10)**, 3693-3696;

Neto P. R. C., Rossi L. F. S., Zagonel G. F., Ramos L. P. (2000), Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, *Química Nova*, **23 (4)**, 531-537;

## Referências Bibliográficas

---

Oliveira M. B., Barbedo S., Soletti J. I., Carvalho S. H. V., Queimada A. J., Coutinho J. A. P. (2011a), Liquid-liquid Equilibria for the Canola Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol System, *Fuel*, **90**, 2738-2745;

Oliveira M. B., Ribeiro V., Queimada A. J., Coutinho J. A. P. (2011b), Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of  $g^E$  Models, Cubic EoS, EoS- $g^E$  and Association EoS, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 2348–2358;

Nunes S. (2011), *A promoção e captação de investimento estrangeiro, a internacionalização da economia portuguesa e a cooperação para o desenvolvimento*, Lisboa, 5 de Agosto de 2011;

Parente E. J. S. (2003), *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, Fortaleza;

Perdigoto J. (2011), *O papel dos biocombustíveis na política energética nacional: Seminário Internacional sobre Políticas e Impactes dos Biocombustíveis em Portugal e na Europa*, Direcção Geral de Energia e Geologia, Lisboa, Junho de 2011;

Pinheiro R. S., Bessa A. M., Queiroz B. A., Duarte A. M. S. F., Sant'Ana H. B., Santiago-Aguiar R. S. (2014), Optimization of the Methylic Biodiesel Purification Process by Intermediate of Liquid-Liquid Equilibrium Data for Ternary Systems Containing Methanol + Water + (Soybean, Corn or Brown Shell of Coconut) Biodiesel, *Fluid Phase Equilibria*, **361**, 30-36;

Pinto A. C., et. al. (2005), Biodiesel: An Overreview, *J. Braz. Chem. Soc.*, **16 (6B)**, 1313-1330;

Pousa G. P. A. G., Santos A. L. F., Suarez P. A. Z. (2007), History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*, **35**, 5393-5398;

Puna J. F. B. (2008), *Biodiesel: Situação actual e desenvolvimento de novos processos produtivos recorrendo a catalisadores heterogéneos*, Seminário do programa Doutoral em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Fevereiro de 2008;

Puna J. F. B. (2012a), *Extração Líquido-Líquido*, Processos de Separação, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2º Semestre letivo 2011/2012;

Puna J. F. B. (2012b), *Produção de Biodiesel a partir de catalisadores heterogéneos*, Apresentação à Comissão de Acompanhamento de Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Janeiro de 2012;

Puna J. F. B. (2014), *Desenvolvimento de novos catalisadores heterogéneos para a transesterificação de triglicérido*, in Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014;

Puna J. F., Gomes J. F., Correia M. J. N., Dias A. P. S., Bordado J. C. (2010), Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel, *Fuel*, **89**, 3602-3606;

Ramos L. P., Kucek K. T., Domingos A. K., Wilhelm H. M. (2003), Biodiesel – um projeto de sustentabilidade económica e sócio-ambiental para o Brasil, *Biotechnologia Ciência & Desenvolvimento*, **3**, 28-37;

Ramyadevi D., Subathira A., Saravanan S. (2012), Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by poly (ethylene glycol) and maltodextrin at different temperatures, *BioIT Journals*, **3 (2)**, 289-292;

República Portuguesa, *Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis ao Abrigo da Directiva 2009/28/CE*, Junho de 2009;

Ribeiro V. E. M. (2010), *Simulação do processo de purificação de biodiesel*, in Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010;

## Referências Bibliográficas

---

Rinaldo R., Garcia C., Marciniuk L. L., Rossi A. V., Schuchardt U. (2007), Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada, *Quim. Nova*, **30 (5)**, 1374-1380;

Rostami M., Mahmoodi M., Raeissi S. (2011), Experimental Investigation and Modeling of Liquid-Liquid Equilibria in Biodiesel + Glycerol + Methanol, *IPCBEE*, **23**, 71-75;

Rostami M., Raeissi S., Mahmoodi M., Nowroozi M. (2013a), Liquid-Liquid Equilibria in Biodiesel Production, *J Am Oil Chem Soc*, **90**, 147-154;

Rostami M., Raeissi S., Ranjabaran M., Mahmoodi M., Nowroozi M. (2013b), Experimental Investigation and Modeling of Liquid-liquid Equilibria in Two Systems of Concern in Biodiesel Production, *Fluid Phase Equilibria*, **353**, 31-37;

Seader J. D., Henley E. J. (2006), Separation Process Principles, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken;

Sharma Y. C., Singh B. Korstad J. (2011), Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel*, **90**, 1309-1324;

Silva L. (2010), *Estratégia Nacional para a Energia (ENE 2020)*, ADENE - Agência para a Energia, AIP-CE, 1 de Julho de 2010;

Silva M. (2006), Fernandes A., *Biodiesel*, Avalanche d'Ideias, Agosto de 2006;

Smith J. M., Van Ness H. C. (1987), *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Singapura;

Tagol – Companhia de Oleaginosas do Tejo, S. A., *Licença Ambiental*, Amadora, Outubro de 2007;

Torres P. M. F. (2011), *Utilização de Resíduos do Sector Avícola para a Produção de Biodiesel*, in Tese de Mestrado em Energia e bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Setembro 2011;

Vane L. M. (2008), Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2 (6)**, 553-588;

Vernat-Prieur A., His S. (2007), *Biofuels Worldwide, Panorama*, IFP;

Viscardi F. A. P. D. (2004), Análise de viabilidade técnica e económica do biodiesel no Brasil, *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 1-6;

Voutsas E. C., Tassios D. P. (1997), Analysis of the UNIFAC-Type Group-Contribution Models at the Highly Dilute Region. 1. Limitations of the Combinatorial and Residual Expressions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36 (11)**, 4965-4972;

Utomo A. N. (2013), Alternative transesterification method for biodiesel production - A review, *CISAK*, **2**, 18-22;

Weaver J. (2013), *Biodiesel Industry Overview & Technical Update*, OEM Outreach and Education Program, Jefferson City, Julho de 2013;

## Referências Bibliográficas

---

### Sites consultados

Direcção Geral de Energia e Geologia, Governo de Portugal – Ministério do Ambiente, Ordenamento do território e Energia, consultado a 3 de Junho de 2014:

- <http://www.dgeg.pt/>;

EBB European Biodiesel Board (2014), *Statistics: The EU biodiesel industry – 2011 Production by country*, Bruxelas, Setembro de 2014, consultado a 11 de Setembro de 2014:

- <http://www.ebb-eu.org/stats.php>;

EBC, *Petrobras inicia produção na região do pré-sal*, Agência Brasil – Empresa Brasil de Comunicação, Agosto de 2008, consultado a 14 de Junho:

- <http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2008-09-02/petrobras-inicia-producao-na-regiao-do-pre-sal>;

Globo.com, *Petrobrás acha óleo leve no pré-sal da bacia de campos*, Junho de 2007, consultado a 14 de Junho de 2014:

- <http://g1.globo.com/Noticias/Politica/0,,AA1559901-5601,00-PETROBRAS+ACHA+OLEO+LEVE+NO+PRESAL+DA+BACIA+DE+CAMPOS.html>;

Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC Basket Price, 2014, consultado a 23 de Maio de 2014:

- [http://www.opec.org/opec\\_web/en/data\\_graphs/40.htm](http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/40.htm)

## ANEXOS

### Índice de anexos

Tabela A.1 – Parâmetros otimizados de NRTL para água (1), metanol (2) e oleato de metilo (3) de Lee (2010) .....	183
Tabela A.2 - Parâmetros de UNIQUAC para água (1), metanol (2) e oleato de metilo (3) de Lee (2010).....	183
Tabela A.3 – Previsão, pelo modelo NRTL, da curva binodal, para o sistema biodiesel/metanol/água .....	184
Tabela A.4 - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, da curva binodal, para o sistema biodiesel/metanol/água .....	185
Tabela A.5 - Previsão, pelo modelo NRTL, das <i>tie-lines</i> , para o sistema biodiesel/metanol/água .....	186
Tabela A.6 - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, das <i>tie-lines</i> , para o sistema biodiesel/metanol/água .....	186
Tabela A.7 – Parâmetros otimizados de NRTL para palmitato de etilo (1), etanol (2) e água (3) de Kanda (2013).....	187
Tabela A.8 - Previsão, pelo modelo NRTL, da curva binodal, para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C .....	187
Tabela A.8 - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, das <i>tie-lines</i> , para o sistema biodiesel/etanol/água .....	187

## Anexos

---

**Tabela A.1** – Parâmetros otimizados de NRTL para água (1), metanol (2) e oleato de metilo (3) de Lee (2010)

<b>i-j</b>	<b><math>\alpha_{ij}</math></b>	<b><math>a_{ij}</math></b>	<b><math>a_{ji}</math></b>	<b><math>b_{ij}</math> (K)</b>	<b><math>b_{ji}</math> (K)</b>
1-2	0,20	0,00	0,00	-869,59	15568,87
1-3	0,20	0,00	0,00	1362,45	735,76
2-3	0,20	0,00	0,00	1142,03	-393,70

**Tabela A.2** - Parâmetros de UNIQUAC para água (1), metanol (2) e oleato de metilo (3) de Lee (2010)

<b>i-j</b>	<b><math>a_{ij}</math></b>	<b><math>a_{ji}</math></b>	<b><math>b_{ij}</math> (K)</b>	<b><math>b_{ji}</math> (K)</b>
1-2	0,00	0,00	-282,09	165,02
1-3	0,00	0,00	-252,11	-645,18
2-3	0,00	0,00	24,04	-579,11

Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água

Tabela A.3 – Previsão, pelo modelo NRTL, da curva binodal, para o sistema biodiesel/metanol/água

25 (°C)			30 °C			40 (°C)		
Metanol	Oleato de metilo	Água	Metanol	Oleato de metilo	Água	Metanol	Oleato de metilo	Água
0,000	0,038	0,962	0,000	0,041	0,959	0,000	0,049	0,951
0,241	0,033	0,726	0,240	0,036	0,725	0,238	0,042	0,720
0,391	0,030	0,578	0,390	0,033	0,577	0,396	0,039	0,575
0,509	0,030	0,461	0,507	0,032	0,461	0,502	0,038	0,460
0,603	0,029	0,368	0,600	0,031	0,368	0,594	0,038	0,368
0,676	0,030	0,294	0,673	0,032	0,295	0,666	0,039	0,295
0,733	0,032	0,235	0,773	0,037	0,190	0,723	0,041	0,237
0,810	0,038	0,152	0,831	0,045	0,124	0,823	0,052	0,125
0,854	0,046	0,100	0,850	0,050	0,100	0,854	0,062	0,083
0,889	0,072	0,039	0,884	0,076	0,040	0,869	0,074	0,057
0,893	0,094	0,013	0,882	0,090	0,028	0,873	0,093	0,034
0,807	0,192	$1,40 \times 10^{-3}$	0,797	0,202	0,002	0,780	0,218	0,002
0,694	0,304	$1,60 \times 10^{-3}$	0,686	0,312	0,002	0,674	0,324	0,002
0,595	0,404	$1,40 \times 10^{-3}$	0,591	0,408	0,002	0,625	0,373	0,002
0,515	0,485	$1,00 \times 10^{-3}$	0,510	0,489	0,001	0,502	0,496	0,001
0,383	0,617	$5,00 \times 10^{-4}$	0,412	0,587	0,001	0,407	0,592	0,001
0,283	0,717	$4,00 \times 10^{-4}$	0,315	0,685	$4,00 \times 10^{-4}$	0,311	0,688	0,001
0,216	0,784	$2,00 \times 10^{-4}$	0,216	0,784	$2,00 \times 10^{-4}$	0,215	0,785	$3,00 \times 10^{-4}$
0,092	0,908	$1,00 \times 10^{-4}$	0,092	0,908	$1,00 \times 10^{-4}$	0,112	0,888	$2,00 \times 10^{-4}$
0,074	0,926	$1,00 \times 10^{-4}$	0,074	0,926	$1,00 \times 10^{-4}$	0,092	0,908	$2,00 \times 10^{-4}$

## Anexos

**Tabela A.4** - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, da curva binodal, para o sistema biodiesel/metanol/água

25 (°C)			30 °C			40 (°C)		
Metanol	Oleato de metilo	Água	Metanol	Oleato de metilo	Água	Metanol	Oleato de metilo	Água
0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000
0,038	0,000	0,962	0,099	0,000	0,901	0,081	0,000	0,919
0,186	0,000	0,814	0,238	0,000	0,762	0,217	0,000	0,783
0,315	0,000	0,685	0,358	0,000	0,642	0,337	0,000	0,663
0,426	0,000	0,574	0,461	0,000	0,539	0,439	0,000	0,561
0,521	$1,00 \times 10^{-4}$	0,479	0,549	$2,00 \times 10^{-4}$	0,451	0,527	0,000	0,473
0,729	0,006	0,265	0,624	0,001	0,375	0,602	0,001	0,397
0,778	0,012	0,210	0,688	0,003	0,309	0,667	0,002	0,331
0,815	0,025	0,160	0,787	0,015	0,198	0,722	0,006	0,272
0,837	0,048	0,115	0,820	0,030	0,151	0,768	0,012	0,221
0,836	0,087	0,074	0,837	0,055	0,108	0,803	0,023	0,174
0,813	0,148	0,039	0,834	0,097	0,069	0,826	0,042	0,132
0,082	0,918	0,000	0,805	0,159	0,036	0,833	0,073	0,094
-	-	-	0,715	0,285	0,000	0,821	0,119	0,060
-	-	-	0,089	0,911	0,000	0,786	0,183	0,031

**Tabela A.5** - Previsão, pelo modelo NRTL, das *tie-lines*, para o sistema biodiesel/metanol/água

T (°C)	Tie-line	Metanol	Oleato de metilo	Água
25	1	0,387	0,030	0,583
		0,003	0,997	0,001
	2	0,598	0,029	0,373
		0,010	0,990	0,000
	3	0,024	0,976	0,000
		0,733	0,032	0,235
30	1	0,385	0,033	0,582
		0,003	0,997	0,001
	2	0,596	0,032	0,373
		0,010	0,990	0,000
	3	0,024	0,976	0,000
		0,730	0,034	0,236
40	1	0,381	0,039	0,580
		0,003	0,996	0,001
	2	0,590	0,037	0,372
		0,010	0,990	0,001
	3	0,025	0,975	0,000
		0,724	0,040	0,236

**Tabela A.6** - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, das *tie-lines*, para o sistema biodiesel/metanol/água

T (°C)	Tie-line	Metanol	Oleato de metilo	Água
25	1	0,027	0,970	0,003
		0,653	0,001	0,346
	2	0,018	0,979	0,003
		0,476	0,000	0,524
	3	0,009	0,987	0,003
		0,254	0,000	0,747
30	1	0,029	0,968	0,004
		0,653	0,001	0,346
	2	0,019	0,978	0,004
		0,476	0,000	0,524
	3	0,010	0,987	0,004
		0,253	0,000	0,747
40	1	0,0320	0,9640	0,0040
		0,6536	0,0023	0,3441
	2	0,0209	0,9750	0,0041
		0,4760	0,0000	0,5240
	3	0,0109	0,9852	0,0040
		0,2521	0,0000	0,7479

## Anexos

**Tabela A.7** – Parâmetros otimizados de NRTL para palmitato de etilo (1), etanol (2) e água (3) de Kanda (2013)

<b>i-j</b>	<b><math>\alpha_{ij}</math></b>	<b><math>a_{ij}</math></b>	<b><math>a_{ji}</math></b>	<b><math>b_{ij}</math> (K)</b>	<b><math>b_{ji}</math> (K)</b>
1-3	0,20	0,00	0,00	-642,47	1523,87
1-4	0,20	0,00	0,00	297,05	3682,53
3-4	0,20	0,00	0,00	-10,30	94,20

**Tabela A.8** - Previsão, pelo modelo NRTL, da curva binodal, para o sistema biodiesel/etanol/água, a 25 °C

<b>Metanol</b>	<b>Oleato de metilo</b>	<b>Água</b>
0,000	0,000	1,000
0,098	0,000	0,902
0,184	0,000	0,816
0,264	0,001	0,735
0,403	0,004	0,593
0,511	0,013	0,477
0,591	0,025	0,384
0,647	0,044	0,308
0,684	0,069	0,247
0,695	0,084	0,221
0,703	0,100	0,197
0,698	0,181	0,122
0,665	0,252	0,083
0,568	0,390	0,043
0,499	0,471	0,030
0,405	0,575	0,021
0,314	0,669	0,018
0,207	0,776	0,017
0,097	0,886	0,017
0,066	0,917	0,017
0,000	0,000	1,000

**Tabela A.9** - Previsão, pelo modelo UNIQUAC, das *tie-lines*, para o sistema biodiesel/etanol/água

<b>Tie-line</b>	<b>Metanol</b>	<b>Oleato de metilo</b>	<b>Água</b>
1	0,0243	0,9596	0,0161
	0,1858	0,0000	0,8142
2	0,0518	0,9317	0,0166
	0,3765	0,0041	0,6194
3	0,0850	0,8982	0,0168
	0,5466	0,0172	0,4363

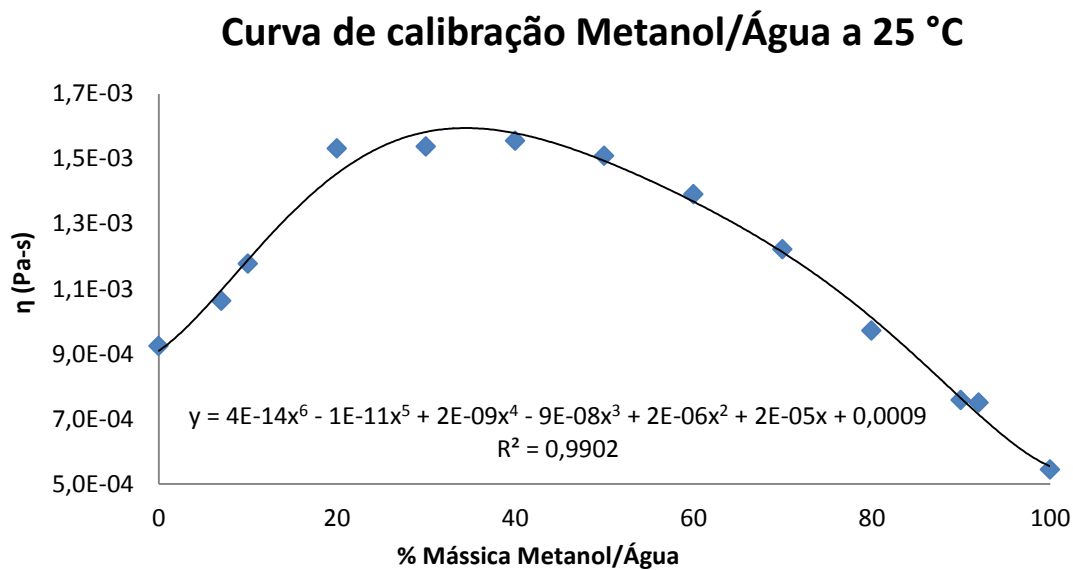


Figura A.1 – Correlação da curva de calibração par a mistura binária metanol/água, a 25 °C

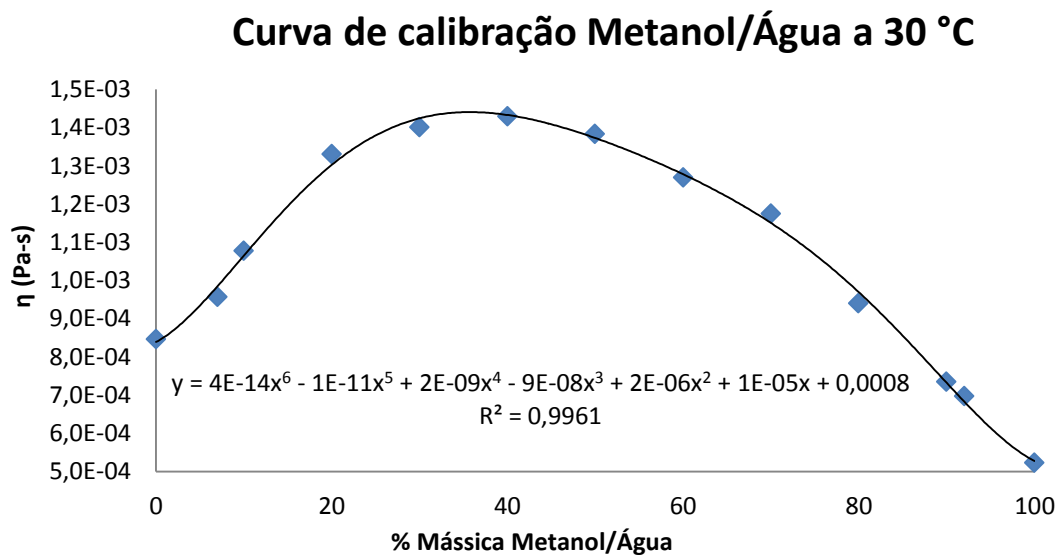
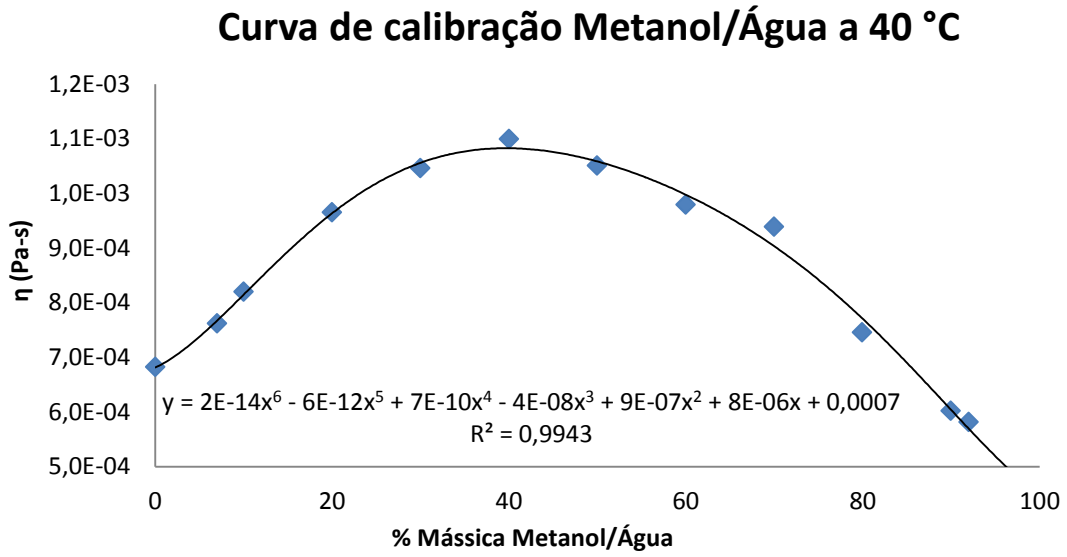
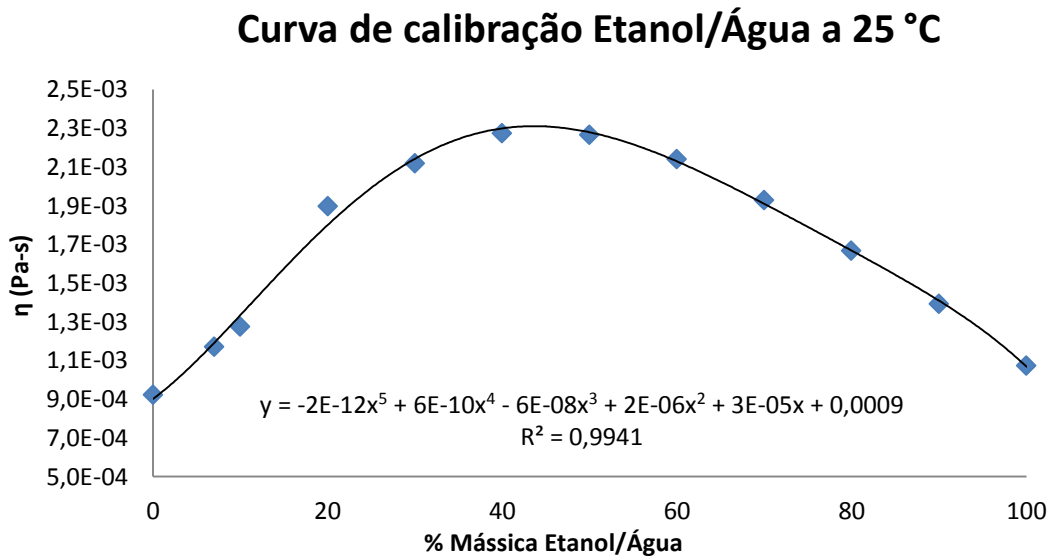


Figura A.2 – Correlação da curva de calibração par a mistura binária metanol/água, a 30 °C



**Figura A.3** – Correlação da curva de calibração par a mistura binária metanol/água, a 40 °C



**Figura A.4** – Correlação da curva de calibração par a mistura binária metanol/água, a 30 °C

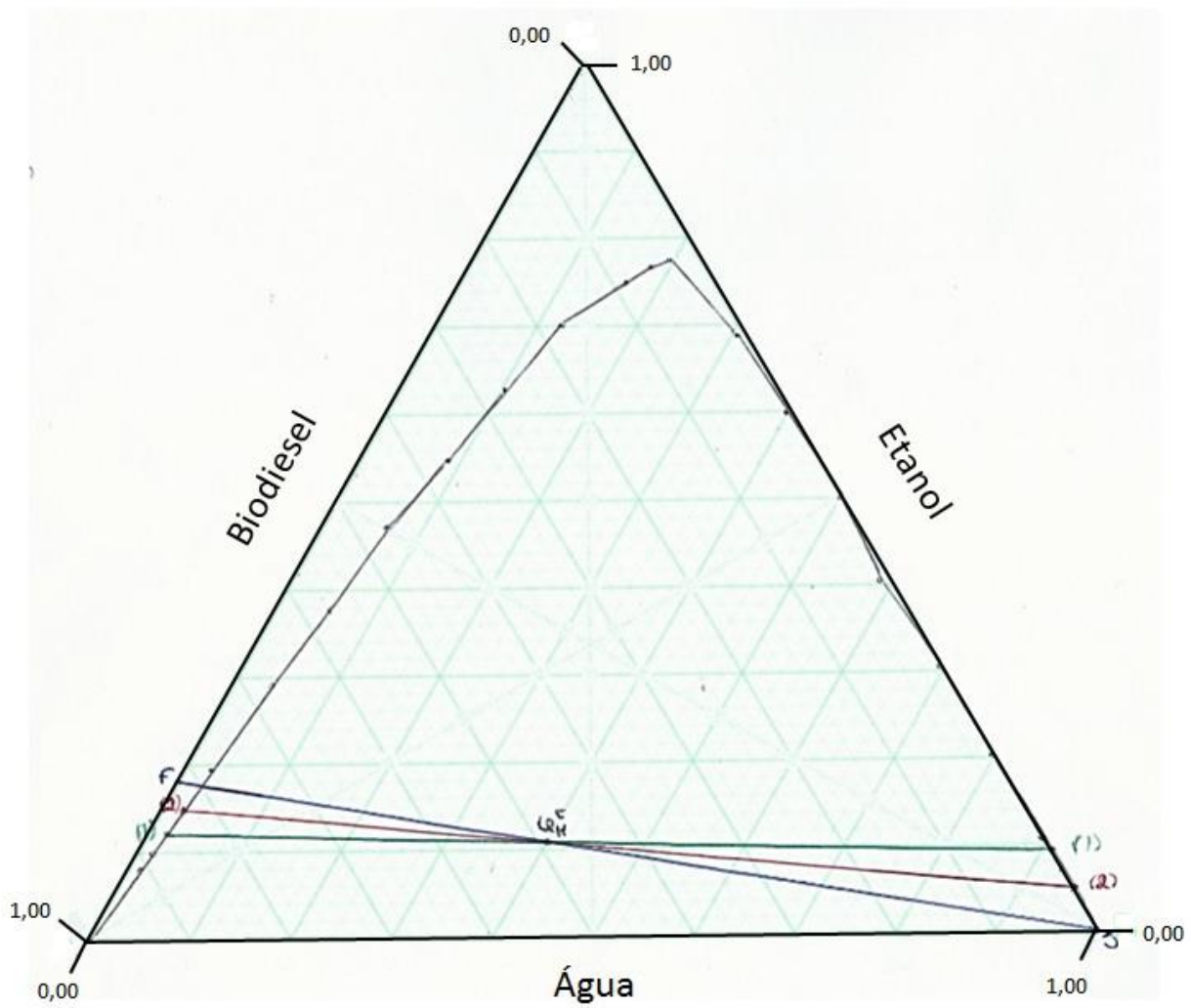


Figura A.5 – Determinação do  $x_{RN}^c$  pelo método gráfico, para um caudal de solvente de 60 mL/min

## Anexos

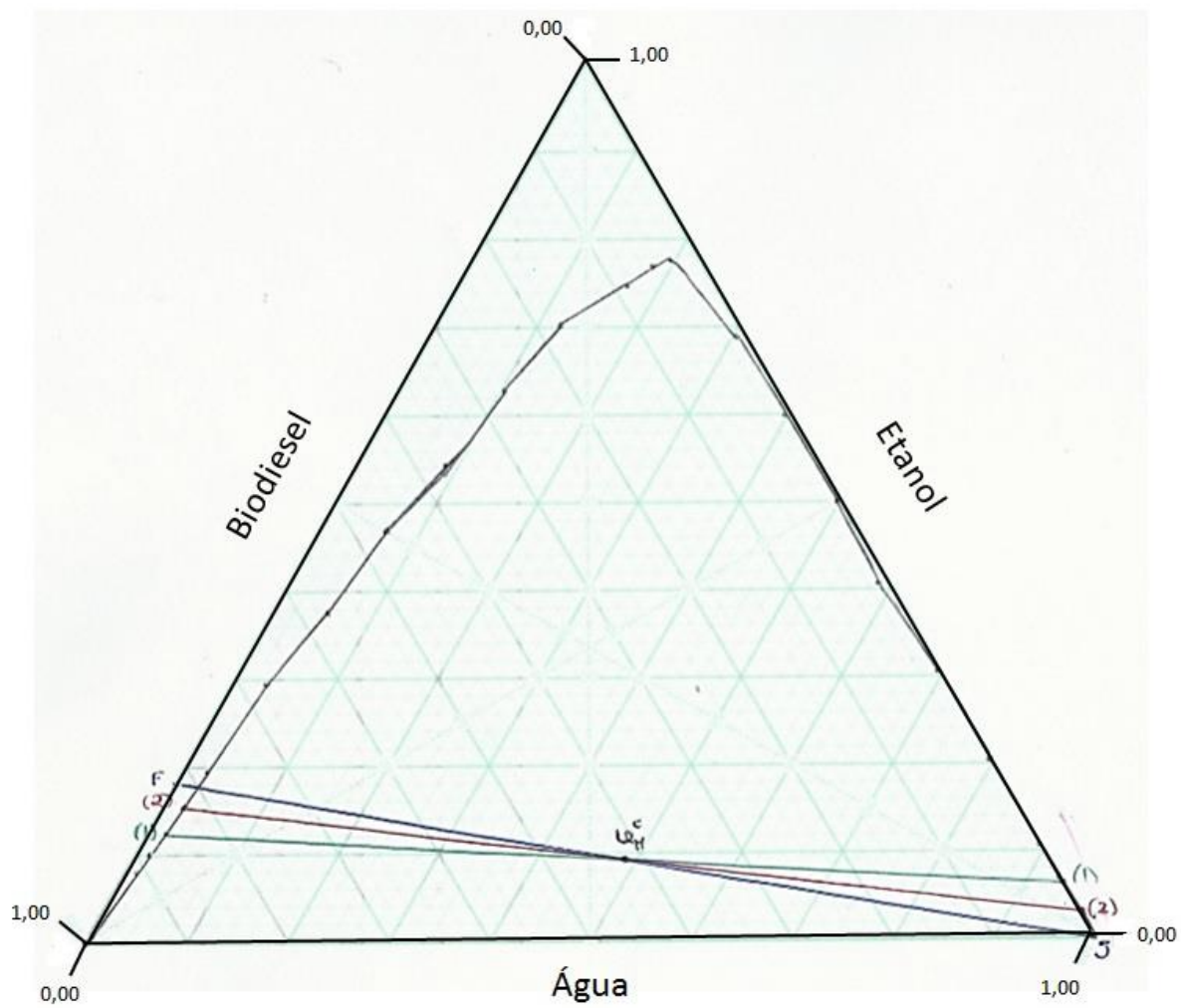


Figura A.6 - Determinação do  $x_{Rn}^c$  pelo método gráfico, para um caudal de solvente de 100 mL/min

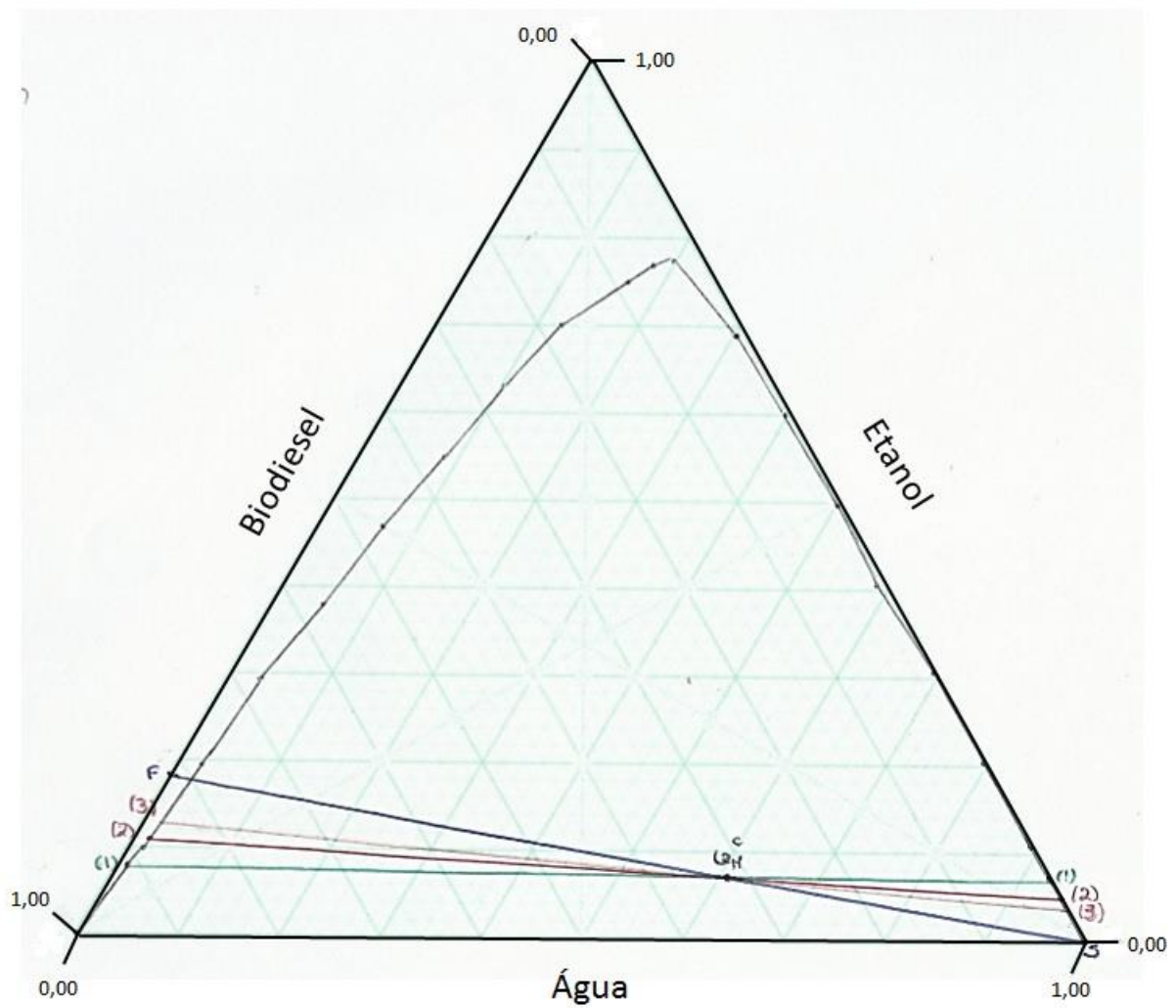


Figura A.7 - Determinação do  $x_{Rn}^c$  pelo método gráfico, para um caudal de solvente de 60 mL/min