

Monografia de Graduação

DETERMINAÇÃO E MODELAGEM DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA O ÁCIDO OLEICO E ETANOL

ADOLFO LOPES DE FIGUEREDO

Natal, dezembro de 2013

Adolfo Lopes de Figueredo

**DETERMINAÇÃO E MODELAGEM DE DADOS DE
EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA
OÁCIDO OLEICO E ETANOL**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
Orientadora: Prof^ª. Dra. Camila Gambini Pereira
Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Natal, Dezembro de 2013

Dedico esta monografia a meus pais e minha irmã...

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e ter me dado muito força e muita luz.

A minha querida avó Francisca Olivia de Figueredo pelo exemplo, me ajudando a me manter forte perante as dificuldades.

À professora doutora Camila Gambini Pereira pela dedicação e orientação durante a realização desse trabalho e por me proporcionar crescimento individual e profissional.

Ao professor doutor Osvaldo Chiavone Filho o meu agradecimento pela orientação, confiança e pela amizade.

Aos professores da graduação em engenharia química, por todo o conhecimento passado e pela dedicação aos alunos.

Aos amigos do Laboratório de Processos de Separação em Alimentos (LAPSEA), Rogéria Vidal, Luziane Adyja, Suzara Sena, Milena Jácome, Angelica Fernandes, Kamila Valverde e Thayna Viegas, pelo ajuda nos experimentos, apoio e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos de graduação: Patrícia Alves, Katherine Carrilho, Iane Souza, Erica Guedes, Humberto Arimatéia, Edilberto Medeiros, Gabriela Freitas e Karine Fonseca por me ajudarem em todas as fases do curso e pela amizade.

Aos demais amigos e amigas que conheci do curso de engenharia química durante minha graduação que direta ou indiretamente contribuíram nessa caminhada.

Ao NUPEG, NUPPRAR pela colaboração nas análises indispensáveis ao desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas e amigos do CTGAS-ER pelos ensinamentos, amizade e compreensão.

Ao CNPq, Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobras, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

FIGUEREDO, Adolfo Lopes de – Determinação e modelagem de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ácido oleico e etanol. Monografia de graduação, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Departamento de Engenharia Química, Área de Concentração em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Termodinâmica e Processos de Separação, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Camila Gambini Pereira

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

RESUMO: O presente trabalho visa determinar dados de equilíbrio de fases para o sistema ácido oleico e etanol, construindo um envelope de fases T versus x_1y_1 a pressão ambiente e realizando a modelagem termodinâmica utilizando modelos de energia livre de Gibbs em excesso UNIQUAC e UNIFAC. O conhecimento de dados de equilíbrio para o sistema ácido oleico + etanol é de suma importância na otimização e dimensionamento dos parâmetros que regem o processo de produção de biodiesel, na recuperação de etanol e na reação de transesterificação. Foi utilizado para obtenção dos dados ELV o ebuliômetro de recirculação da fase vapor *Othmer* modificado, cujo procedimento de utilização foi definido de acordo com o descrito por Oliveira (2003). O envelope de fases foi obtido para o sistema em questão e posteriormente fez-se modelagem termodinâmica, onde os modelos utilizados mostraram uma boa descrição dos dados experimentais ELV obtidos, Assim, estes podem ser utilizados no dimensionamento de extratores ou na simulação do processo de produção do biodiesel através da rota etílica.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, ebuliômetro, ácido oleico, modelagem termodinâmica.

FIGUEREDO, Adolfo Lopes de – Determinação e modelagem de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ácido oleico e etanol. Monografia de graduação, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Departamento de Engenharia Química, Área de Concentração em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Termodinâmica e Processos de Separação, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a. Dra. Camila Gambini Pereira

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

ABSTRACT

This work aims to determine the phase equilibrium data for the system oleic acid and ethanol, carried at atmospheric pressure, making the envelope of phase T verses x_1y_1 and thermodynamic modeling, using models of Gibbs free energy in excess UNIQUAC and UNIFAC. Knowledge of the equilibrium data for the system oleic acid + ethanol is of importance in optimizing and sizing of the parameters that rule the process of biodiesel production, recovery of ethanol and transesterification reaction. Was used to obtain VLE data Modified Othmer Ebulliometer, whose operating procedure was defined as described by Oliveira (2003). The envelope of phase was obtained for the system in question and later became thermodynamic model where the model used showed a good description of the VLE experimental data obtained, therefore they can be used in the design of extractants or the simulation of the production process biodiesel through the ethyl route.

Key-words: Phase equilibrium, ebulliometer, oleic acid, thermodynamic modeling.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
1. INTRODUÇÃO	- 2 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	- 5 -
2.1. Equilíbrio Termodinâmico.....	- 5 -
2.2. Potencial Químico	- 5 -
2.3. Coeficiente de Fugacidade.....	- 6 -
2.4. Coeficiente de Atividade.....	- 7 -
2.5. Equilíbrio de Fases Líquido-Vapor.....	- 8 -
2.6. Função de Gibbs de Excesso	- 12 -
2.7. Modelos de Energia Livre de Gibbs de Excesso	- 12 -
2.7.1. UNIQUAC.....	- 13 -
2.7.2. UNIFAC.....	- 14 -
2.8. Métodos Experimentais para Determinação do ELV.....	- 15 -
2.8.1. Técnicas Experimentais para medição do ELV a baixas pressões e normais.....	- 16 -
2.9. Dados de Equilíbrio de Fases	- 21 -
2.10. Óleos Vegetais.....	- 23 -
3. METODOLOGIA	- 27 -
3.1. Materiais.....	- 27 -
3.2. Ebuliômetro <i>Othmer</i> modificado	- 27 -
3.3. Procedimento Experimental	- 28 -
3.4. Modelagem Termodinâmica.....	- 29 -
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	- 31 -
5. CONCLUSÕES.....	- 37 -
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 39 -
ANEXOS	- 44 -
ANEXO 1	- 44 -
ANEXO 2	- 45 -
ANEXO 3	- 46 -
ANEXO 4	- 54 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama (T, x, y) de uma mistura binária de componentes 1 e 2 a pressão constante.....	- 9 -
Figura 2: Princípio do método estático para medida do ELV	- 16 -
Figura 3: Diagrama esquemático de uma célula de circulação	- 17 -
Figura 4: Aparelho de <i>Othmer</i> para medir dados de ELV	- 18 -
Figura 5: Reação de Transesterificação	- 24 -
Figura 6: Esquema de uma reação de esterificação	- 24 -
Figura 7: Desenho esquemático do ebuliômetro	- 27 -
Figura 8: Envelope de Fases para o sistema ácido oleico (1) + etanol (2).....	- 32 -
Figura 9: Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIQUAC	- 33 -
Figura 10: T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIFAC	- 33 -
Figura 11: Volume molar de excesso VE para o sistema ácido oleico (x1) + etanol (x2)....	- 35 -
Figura 12: Curva de Referência.....	- 44 -
Figura 13: Resultado de análise TG e DTA para o ácido oleico	- 45 -
Figura 14: (b) Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIQUAC.....	- 54 -
Figura 15: (b) Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIFAC	- 54 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição mássica do ácido oleico em diversos tipos de óleos vegetais	- 25 -
Tabela 2: Propriedades e pureza do ácido oleico e etanol.....	- 27 -
Tabela 3: Propriedades da mistura ácido oleico (1) + etanol (2) no ELV	- 31 -
Tabela 4: Dados de equilíbrio líquido-vapor para ácido oleico + etanol	- 34 -

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A busca por um combustível alternativo aos derivados de petróleo que atenda os quesitos de combustível limpo e renovável e que possa suprir o mercado interno torna o biodiesel um objeto de interesse de pesquisadores. O biodiesel produz menos emissão de partículas e CO₂ durante a combustão (Castro, 2011a), além disso, apresenta outras vantagens como: possuir maior poder calorífico e número de cetano, proporcionar lubrificação do motor sem a adição de enxofre, apresentar baixos riscos de explosão (não oferecendo perigo para o transporte), além de poder ser utilizado como combustível puro ou em misturas com diesel (Oliveira, 2010).

O processo geralmente utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação entre um óleo de origem vegetal ou animal e um álcool de cadeia curta na presença de um catalizador, resultando na obtenção do biodiesel e da glicerina. O álcool comumente utilizado é o metanol em geral por ser mais barato (Oliveira, 2010). Entretanto o etanol se apresenta como uma opção viável e em potencial por possuir maior poder de solubilização nos óleos vegetais em relação ao metanol, apresenta baixa toxicidade, contribuindo com menor impacto ambiental, pois pode ser produzido por recursos agrícolas renováveis e por o Brasil ser um dos maiores produtores de etanol do mundo (Castro, 2011a e Silva, 2010).

A reação de transesterificação é uma reação reversível, o rendimento depende do deslocamento do equilíbrio químico em favor do produto desejado, através da otimização dos fatores que regem a reação, como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool), concentração do catalisador, temperatura e tempo de reação. A recuperação desse álcool é fundamental para minimizar os custos de operação e o impacto ambiental, como também controlar o teor de álcool no biodiesel. A recuperação do álcool pode ser realizada por operações de destilação ou evaporação flash. A destilação é o método mais utilizado e o álcool recuperado é reutilizado no processo de transesterificação (Oliveira 2010). A separação dos componentes neste processo requer um conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio (Oliveira et al., 2002).

Estando o biodiesel em foco de estudos, há a necessidade de compreender seu processo de produção, uma vez que uma de suas desvantagens está relacionada ao custo de produção. Sendo assim, faz-se necessário buscar melhorias na produção assim como aumentar a eficiência da planta sem causar maiores impactos ambientais (Oliveira 2010).

Dentre os óleos vegetais utilizados na indústria do biodiesel se destacam no mundo os óleos de milho, algodão, soja, coco, girassol, canola, amendoim, palma (Cunico 2012). O ácido oleico está presente em altas porcentagens na constituição desses óleos. Para que haja a aplicação desse ácido graxo na indústria química, é indispensável o conhecimento das propriedades físicas e químicas (Oliveira et al., 2002).

São raros os dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de compostos graxos, que são constituintes fundamentais do biodiesel, devido ao grande desvio da idealidade e grande diferença entre os pesos moleculares dos constituintes, tornando estes dados difíceis de obter (Christov e Dohrn, 2002; Falleiro 2009). O equilíbrio químico é importante para prever o comportamento de fases nos processos de separação. A simulação destes precisa ser eficiente para prever o número correto de fases que existe no equilíbrio e a distribuição destes componentes em cada fase. A modelagem e simulação eliminam operações onerosas no desenvolvimento industrial (Amorim, 2007). O conhecimento sobre o equilíbrio líquido-vapor (ELV), portanto, é fundamental para um correto dimensionamento das unidades operacionais envolvidas na recuperação do álcool (Castro 2011b), melhorar a taxa de reação, a seletividade do produto desejado, e promover a separação da mistura em componentes puros (Negi et al. 2006).

Tendo em vista a importância dos dados ELV nos processos de separação e otimização empregados na produção de biodiesel, este trabalho teve por objetivo a determinação de dados de equilíbrio e a construção de um diagrama de fases (temperatura versus concentração a pressão ambiente constante) para o sistema ácido oleico + etanol e posterior modelagem termodinâmica.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Equilíbrio Termodinâmico

Equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isso implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças (Smith et al., 2007). No equilíbrio não há força motriz que altere o estado termodinâmico do sistema. Nessa condição, o sistema é considerado uniforme e não existe gradientes de temperatura, pressão, concentração ou velocidade. No entanto, a nível microscópico, as condições não estão estáticas, pois moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Segundo a 2ª lei da termodinâmica, o estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização da energia de Gibbs a pressão e temperatura constantes (Smith et al., 2007; Meireles e Pereira, 2012).

O equilíbrio químico é importante para prever o comportamento de fases de um fluido para um grande número de processos de separação. A simulação de processos precisa ser eficiente para prever o número correto de fases que existe no equilíbrio e a distribuição destes componentes em cada fase. A termodinâmica, em especial a energia de Gibbs pode descrever estas condições a temperaturas e pressões constantes. Uma das dificuldades associadas com a minimização da energia de Gibbs é determinar previamente o número de fases a ser considerado (McDonald & Floudas, 1995).

2.2. Potencial Químico

Gibbs definiu o potencial químico (μ_i) que permite expressar o problema do equilíbrio de forma matemática em termos de composição, conforme equação 1 e 2:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta NG}{\delta N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad 1$$

Sendo $\underline{G} = \frac{G}{N}$, então:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad 2$$

A definição do potencial químico também pode ser encontrada pela diferenciação total da função G (equação 3), justamente no termo que multiplica a variação do número de moles (Oliveira, 2003).

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,N_j} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,N_j} dP + \sum \left(\frac{\delta G}{\delta N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad 3$$

O potencial químico não tem uma equivalência imediata no mundo ou realidade física. Lewis demonstrou que uma quantidade mais significativa, equivalente ao potencial químico, poderia ser obtida por uma simples transformação; o resultado desta transformação é uma quantidade chamada de fugacidade, que possui unidades de pressão (Prausnitz et al., 1980). Portanto o potencial químico é obtido por uma função auxiliar que é fornecida pelo conceito de fugacidade, que é a pressão corrigida para um componente numa mistura de gases ideais igual à pressão parcial deste componente (Prausnitz, 1986).

O potencial químico está relacionado com a transferência de um constituinte de uma fase para outra, em uma mistura binária.

2.3. Coeficiente de Fugacidade

Outra grandeza relacionada ao potencial químico é o coeficiente de fugacidade que é definido como a razão entre a fugacidade da substância e a pressão, vide equação 4.

$$\Phi = \frac{f}{P} \quad 4$$

O coeficiente de fugacidade é uma função auxiliar que relaciona a fugacidade com propriedades mensuráveis (PVT).

A fugacidade introduzida por Lewis e Randall (1921), é uma propriedade definida em termos de unidade de pressão, cuja característica permite indicar o limite de idealidade do sistema, ou seja, a fugacidade se torna igual à pressão quando esta se encontra a baixas pressões o suficiente para que o fluido tenha o comportamento de um gás ideal (Meyreles e Pereira, 2012). Assim, a fugacidade trata-se de uma importante propriedade necessária para descrever o critério de equilíbrio de um sistema. (Oliveira 2003). Essas duas propriedades (Φ e f) são essenciais nos cálculos de equilíbrio de fases.

Sabendo que a igualdade dos potenciais químicos $\underline{G}^\alpha = \underline{G}^\beta$, a T e P constantes, é condição suficiente para a existência do equilíbrio de fases. Aplicando esse conceito em termos de fugacidade, de acordo com as equações 5, 6, 7 e 8:

$$\underline{G}^{Gi,\alpha} + RT^\alpha \ln \frac{f^\alpha}{P^\alpha} = \underline{G}^{Gi,\beta} + RT^\beta \ln \frac{f^\beta}{P^\beta} \quad 5$$

$$\underline{G}^\alpha = \underline{G}^\beta \quad 6$$

$$RT^\alpha \ln \frac{f^\alpha}{P^\alpha} = RT^\beta \ln \frac{f^\beta}{P^\beta} \quad 7$$

$$f^{\alpha} = f^{\beta} \quad 8$$

Para o cálculo da fugacidade de um componente puro, pode-se utilizar as equações 9 e 10:

$$\underline{G}(T, P_2) - \underline{G}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V} dP \quad 9$$

$$[\underline{G}(T, P_2) - \underline{G}^{GI}(T, P_2)] - [\underline{G}(T, P_1) - \underline{G}^{GI}(T, P_1)] = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V} - \underline{V}^{GI} dP \quad 10$$

Admitindo a baixas pressões $P_1 = 0$, e considerando $\underline{G}(T, P) - \underline{G}^{GI}(T, P) = RT \ln \frac{f}{P}$, temos (equação 11):

$$\ln \Phi = \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P (\underline{V} - \underline{V}^{GI}) dP \quad 11$$

Onde $\underline{V}^{GI} = \frac{P}{RT}$

A baixas pressões o coeficiente de fugacidade é usualmente calculadas utilizando a equação virial com o segundo coeficiente virial obtido, por exemplo, pelo método de Hayden e O'Connell (1975) (Falcone, 1996).

2.4. Coeficiente de Atividade

O coeficiente de atividade expressa a razão entre o valor da fugacidade do componente i na fase condensada real f_i^L , e a fugacidade do componente i no estado de referencia, de acordo com a equação 12:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i \hat{f}_i^0} \quad 12$$

Em que \hat{f}_i^0 é a fugacidade do componente i no estado de referencia na mesma temperatura e pressão do sistema, podendo se ser definido matematicamente conforme equação 13:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^{sat}}{RT} (P - P_i^{sat})\right] \quad 13$$

Onde P é a pressão do sistema, enquanto P_i^{sat} é a pressão de saturação, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade de saturação, V_i^{sat} é o volume molar, todos referentes ao componente i . O termo exponencial é o fator de correção de Poynting, que descreve a variação da fugacidade do líquido com a pressão. Este fator é importante quando a pressão do sistema é maior que a pressão de saturação do líquido (Falleiro, 2009). Em baixas pressões, o valor da fugacidade de referência é aproximadamente igual à pressão de vapor do componente puro na temperatura da mistura. (Falcone, 1996)

O coeficiente de atividade indica o quanto o sistema se afasta do comportamento ideal. A atividade indica o quanto ativa é a substância em relação a um estado padrão. O estado padrão geralmente adotado é o composto puro nas mesmas condições de temperatura e pressão do sistema (Meireles e Pereira, 2012).

O valor do coeficiente de atividade depende da referência adotada para o comportamento ideal.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i^{MI}} \quad 14$$

A equação 14 mostra o coeficiente de atividade representando o desvio em relação ao comportamento de uma solução ideal.

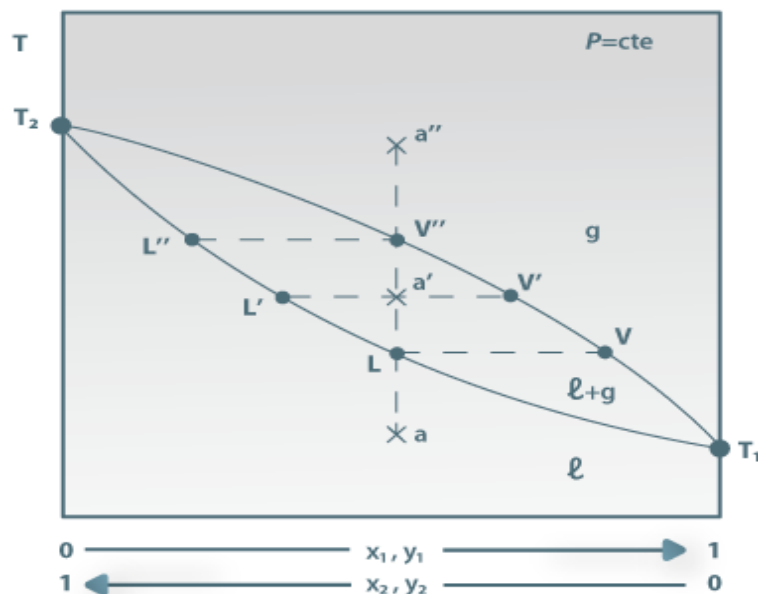
2.5. Equilíbrio de Fases Líquido-Vapor

No equilíbrio bifásico, a regra de fases de Gibbs é dada pela equação 15:

$$F = 2 + N - \pi = 2 + 2 - 2 = 2 \quad 15$$

Pela regra das fases de Gibbs, um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor, apresenta dois graus de liberdade. Isso significa que no sistema de equações, onde as incógnitas se resumem a temperatura, pressão e a composição das duas fases, é possível resolver o sistema quando duas das propriedades são fixadas. A equação (d cima) também nos mostra que o equilíbrio líquido-vapor pode existir, por exemplo, para uma pressão fixa, mas para valores diversos de temperatura e composições dentro de um intervalo finito de valores. Assim, pode-se dizer que o equilíbrio líquido-vapor vai existir, para uma pressão fixa, em uma determinada região do plano temperatura versus composição. De maneira análoga, para uma temperatura constante, o equilíbrio líquido-vapor ocorrerá em uma determinada região do plano pressão versus composição (Meireles e Pereira, 2012).

Figura 1: Diagrama (T, x, y) de uma mistura binária de componentes 1 e 2 a pressão constante.



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>

A Figura 1 é apresentada o diagrama T-xy em pressão constante. Nesse diagrama, a parte inferior é domínio apenas da fase líquida, representada pela letra L. A parte superior é domínio da fase vapor, representada pela letra V. As duas partes, superior e inferior, são separada por duas linhas contínuas que definem um envelope de coexistência das fases líquidas e vapor. A curva inferior é denominada curva de bolha e a superior é chamada de curva de orvalho. Os valores de concentração da fase líquida (x) e vapor (y) podem ser lidos diretamente no diagrama, expressas em função do componente 1. Para o componente 2 faz-se a diferença já que $x_1 + x_2 = 1$ ou $y_1 + y_2 = 1$. Os pontos T_1 e T_2 são respectivamente as temperaturas de vaporização das substâncias puras 1 e 2 à pressão constante, onde as curvas de bolha e orvalho se encontram. Se as condições do diagrama estão acima das condições críticas de um dos componentes, as linhas do ponto de bolha e orvalho não se tocam no eixo que representa o comportamento em estado supercrítico.

Considerando a mistura líquida de composição dada pelo ponto a, em que toda a mistura está no estado líquido, considere-se o aquecimento seguindo a linha vertical [a, a'']. A mistura permanecerá no estado líquido até que ao atingir o ponto L, aparece a primeira bolha de vapor: a esta temperatura a composição do líquido é a do ponto L e a composição das bolhas de vapor (a composição da fase gasosa em equilíbrio com o líquido) é a fracção molar dada pela vertical do ponto V. A linha [LV] é uma tie-line já que une pontos que correspondem a fases em equilíbrio. A fase gasosa V é mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L. Continuando a aumentar a temperatura, quando se atinge o ponto a',

as composições do líquido e do vapor em equilíbrio passam a ser dadas pelos pontos L' e V' , respectivamente. Este aumento de temperatura foi acompanhado duma variação na composição da fase líquida, de L para L' (ao longo da curva dos pontos de bolha), e duma variação na composição da fase gasosa, de V para V' (ao longo da curva de orvalho). Se a temperatura for aumentada ainda mais, em V'' desaparecerá a última gota de líquido (cuja composição é dada pela vertical no ponto L''). Em a'' todo o sistema existirá na fase gasosa. Entre as temperaturas correspondentes às isotérmicas $[LV]$ e $[L''V'']$ os sucessivos aumentos de temperatura dão origem a duas fases, líquido e vapor, em equilíbrio, mas de diferente composição. É neste facto que se fundamenta a separação de misturas voláteis por destilação (Ferreira et al., disponível em <http://labvirtual.eq.uc.pt>).

Sobre uma linha de amarração das curvas (tie-line) pode ser aplicada a regra da alavanca. Essa regra permite a determinação das quantidades relativas de líquido e vapor presente no sistema (Meireles e Pereira, 2012). Sua expressão é dada pela equação 16:

$$N^V(y_1 - z_1) = N^L(z_1 - x_1) \quad 16$$

em que N^V e N^L representam os números de moles na fase vapor e líquido respectivamente, e z_1 representa a fração molar global do componente 1 que, por exemplo, é representada pelo valor da abscissa do ponto a' no diagrama T-xy na Figura 1. Dessa maneira, a diferença $(y_1 - z_1)$ pode ser obtido pelo comprimento do seguimento $\overline{a'V'}$ e de maneira análoga, $(z_1 - x_1)$ é determinado pelo comprimento do seguimento $\overline{a'L'}$.

A questão do equilíbrio de fases não está relacionado somente ao número de componentes presentes no sistema, mas também à natureza química das espécies que a formam. As interações intermoleculares em uma mistura multicomponentes são mais complexas que as encontradas em sistemas contendo compostos puros. Quando um sistema é formado por um único componente, as interações são do tipo i-i. Ao se ter vários componentes as interações podem ser da mesma espécie i-i, j-j como também as interações das espécies diferentes do tipo i-j e j-i. a consequência das interações é a variação das propriedades do sistema. Variação positiva está ligada a uma diminuição na intensidade das ligações intermoleculares no ato da mistura, o que provoca um aumento das propriedades da solução. Por outro lado, variação negativa indica que as interações entre as moléculas diferentes são mais atrativas que interações entre moléculas iguais (Meireles e Pereira, 2012).

As misturas elas podem ser ideais ou reais. Nos cálculos, toma-se como referência um sistema ideal. Porém faz-se necessário quantificar e qualificar o quão uma mistura real se

afasta da idealidade. A propriedade que expressa esta diferença é chamada de grandeza excedente, definida pela equação 17:

$$\underline{\theta}^E = \underline{\theta} - \underline{\theta}^{MI} \quad 17$$

As equações de estado PVT são relações algébricas que relacionam a pressão, o volume molar e a temperatura, sendo consideradas equações volumétricas. Além das informações PVT do sistema, as equações de estado (EDE) permitem calcular afastamento do comportamento dos fluidos em relação ao estado de gás ideal. Esse afastamento é representado pelas propriedades residuais. As equações de estado ainda possibilitam cálculos de equilíbrio de fases (Meireles e Pereira, 2012).

As propriedades residuais são definidas como a diferença entre o valor de uma propriedade molar de um fluido no estado real e o valor dessa mesma propriedade na condição de gás ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição (Meireles e Pereira, 2012).

De acordo com Meireles e Pereira (2012), as equações de estado PVT utilizadas para representar o comportamento das misturas utilizam parâmetros que representem a mistura. Essa aproximação é feita usando regras de mistura. São sugeridas regras de misturas simples lineares simples para a determinação de parâmetros pseudocríticos da mistura; ou seja, o fator acêntrico (ω_m), a temperatura (T_{cm}) e a pressão (P_{cm}) pseudocríticas da mistura podem ser obtidas pelas equações 18, 19 e 20 respectivamente:

$$\omega = \sum_i y_i \omega_i \quad 18$$

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci} \quad 19$$

$$P_{cm} = \sum_i y_i P_{ci} \quad 20$$

Em que y_i representa a fração molar do componente i na mistura e T_{ci} e P_{ci} representam as propriedades críticas do componente i puro. A partir dessas definições é possível descrever os parâmetros pseudorreduzidos da mistura vide equações 21 e 22 respectivamente:

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{cm}} \quad 21$$

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{cm}} \quad 22$$

O modelo de gás ideal é útil para a descrição do comportamento dos gases e serve como um padrão de referencia na comparação com gases reais. A avaliação comparativa das propriedades na fase gasosa é realizada mediante a introdução do conceito de grandezas residuais. A energia de Gibbs e o coeficiente de fugacidade estão diretamente relacionados

aos dados experimentais PVT e põem ser correlacionados através das equações de estado (Meireles e Pereira, 2012).

Analogamente, o comportamento de uma fase líquida real podem ser representados através de propriedades que meçam seu afastamento em relação ao comportamento real (solução ideal). Esse desvio é calculado através da definição de grandeza excedente ($\underline{\theta}^E = \underline{\theta} - \underline{\theta}^{MI}$).

A relação fundamental de grandeza excedente para a energia livre de Gibbs é definida segundo a equação 23:

$$d\left(\frac{NG^E}{RT}\right) = \frac{NV^E}{RT} dP - \frac{NH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dN_i \quad 23$$

2.6. Função de Gibbs de Excesso

As propriedades de fases líquidas dependem da estrutura dos componentes e das forças intermoleculares presentes. O emprego de um estado de referencia condensado, a solução ideal, permite avaliar a fugacidade da fase líquida através da energia livre de Gibbs excedente, \underline{G}^E (Meireles e Pereira, 2012).

O conhecimento do comportamento de \underline{G}^E permite calcular diversas propriedades dos sistemas através das relações termodinâmicas. O comportamento do equilíbrio de fases de um sistema pode ser determinado medindo-se um pequeno numero de dados de equilíbrio e calculando-se os demais. Isso é possível usando as relações da energia livre de Gibbs com as outras grandezas termodinâmicas (Meireles e Pereira, 2012).

Como mencionado anteriormente, define-se propriedade de excesso como sendo a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições (Oliveira, 2003). Para a função de Gibbs (equação 24):

$$G^E = G - G^{ideal} \quad 24$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso (Prausnitz et al. 1986), segundo a equação 25:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad 25$$

2.7. Modelos de Energia Livre de Gibbs de Excesso

Os modelos de \underline{G}^E são utilizados para os cálculos de equilíbrio do sistema. Muitos são comumente utilizados para a correlação de coeficientes de atividade dos compostos em equilíbrio onde uma ou mais fases líquidas estão presentes. Existem diversos modelos envolvendo diversos parâmetros de ajuste. Uma grande quantidade tem sido proposta para expressar a relação entre \underline{G}^E e a composição do sistema (Falconde, 1996; Meireles e Pereira, 2012).

Os modelos de grande contribuição teórica e prática são os que seguem a teoria de composição local (Falconde, 1996). O conceito de composição local apresenta boa descrição do equilíbrio de fases de misturas. Os modelos que empregam essa teoria são os modelos de Wilson (1964), NRTL e UNIQUAC. Existem ainda os modelos que obedecem à ideia de contribuição de grupos, que são, por definição, aqueles nos quais as interações e os parâmetros se referem aos grupos funcionais aos quais as moléculas são constituídas, por exemplo, o modelo UNIFAC (Meireles e Pereira, 2012). Neste trabalho serão apresentados os modelos UNIQUAC e UNIFAC.

2.7.1. UNIQUAC

O modelo UNIQUAC é aplicado para descrever o equilíbrio de fases e representar o comportamento de G^{ex} , empregando o conceito de composição local. Este modelo considera a teoria quase-química de Guggenheim (1952) para mistura de componentes de variados tamanhos. Sua vantagem em relação a outros modelos que se baseiam na teoria de composição local é a utilização de apenas dois parâmetros ajustáveis por cada componente, porém apresenta maior complexidade matemática. São aplicados em problemas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) quanto de equilíbrio líquido-líquido (ELL). O modelo UNIQUAC apresenta ainda outra vantagem considerável: devido ao fato de que as variáveis de concentração no modelo UNIQUAC são frações de volume e frações de área ao invés de frações molares, esse modelo é aplicável a uma vasta gama de sistemas, incluindo moléculas pequenas e grandes. A equação UNIQUAC para \underline{G}^{ex} consiste de dois termos: (i) uma parte combinatorial descreve as contribuições geométricas de tamanho e forma das moléculas e necessita apenas de dados do componente puro; (ii) uma parte residual que expressa as interações intermoleculares responsáveis pela entalpia de misturas e pela introdução de dois parâmetros ajustáveis para cada par de moléculas (Meireles e Pereira, 2012). Para uma mistura multicomponente, as seguintes equações expressam a energia livre de Gibbs são:

$$\underline{G}^E = \underline{G}_{(combinatorial)}^E + \underline{G}_{(residual)}^E \quad 26$$

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad 27$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ij}) \quad 28$$

Em que q_i e r_i são os parâmetros de área superficial e volume para a espécie i pura, respectivamente, cujos valores podem ser encontrados na literatura (Sandler, 1998). O parâmetro z corresponde ao numero de coordenadas, ou seja, o numero de moléculas que circundam uma molécula central, usualmente considerada igual a 10. As frações de seguimentos ou volume da espécie i , Φ_i , e as frações de área, θ_i , são dadas pelas equações 29 e 30:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 29 \text{ e } 30$$

A influência da temperatura em G^E é considerada e incorporada nos parâmetros de interação τ_{ij} e é assim descrita segundo equação 31:

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij}-u_{jj})}{RT} \quad 31$$

Em que u_{ij} é a constante de interação media entre as espécies i e j .

Combinando-se as equações do modelo, chega-se às equações 32, 33, 34 e 35 para os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(\text{combiatorial})} + \ln \gamma_{i(\text{residual})} \quad 32$$

$$\ln \gamma_{i(\text{combiatorial})} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad 33$$

$$\ln \gamma_{i(\text{residual})} = q_i [1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ij}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}] \quad 34$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad 35$$

2.7.2. UNIFAC

O método UNIFAC foi estabelecido através da soma a partir dos trabalhos de Fredenslund et al. (1975) e Fredenslund et al. (1977), como forma de atender à necessidade de predição de dados ELV, especialmente para processos industriais de destilação (Meyreles e Pereira, 2012).

O modelo, a exemplo do modelo UNIQUAC, também representa o coeficiente de atividade através da soma de contribuições combinatoriais e residuais. A ideia básica consiste em combinar a parte combinatorial descrita pelo modelo UNIQUAC com o conceito da contribuição de grupos para a parte residual (Meyreles e Pereira, 2012)

A contribuição residual do logaritmo do coeficiente de atividade de um grupo químico na mistura é computada de maneira análoga á representada pelo modelo UNIQUAC (equações 36 e 37):

$$\ln \gamma_{i(\text{residual})} = q_i [1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}] \quad 36$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad 37$$

em que τ_{ij} corresponde aos parâmetros de interação energética entre os grupos i e j .

Os parâmetros de interação de grupos a_{ij} devem ser estimados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases e tem sido reportado por diversos autores (Gmehling, 2009).

A grande vantagem do modelo UNIFAC, é que o número de grupos funcionais é muito menor que o número de possíveis compostos. Isso significa que com um número limitado de parâmetros de interação de grupo, o comportamento de um grande número de sistemas de interesse pode ser predito (Falconde, 1996). De acordo com Meireles e Pereira (2012), ele também apresenta algumas limitações de uso, como:

- Não consegue distinguir alguns tipos de isômeros;
- Possui limitação de uso para pressões abaixo de 10 ou 15 atm ou fora da faixa de temperatura entre 275-425k;
- Efeitos de proximidade molecular não são levados em conta;
- Os parâmetros do ELL são diferentes do ELV;
- Os comportamentos de gases não condensáveis, componentes supercríticos, polímeros e eletrólitos não são bem descritos pelo modelo;
- Resultados pouco acurados para γ^∞ , H^E , e para misturas formadas por compostos com grande diferença de tamanho;

2.8. Métodos Experimentais para Determinação do ELV

O estudo do equilíbrio líquido vapor é normalmente realizado em equipamentos mantidos a pressão ou temperatura constante nos quais se verifica o ponto de ebulição da mistura. Esta técnica é conhecida por ebulliometria.

Uma gama de métodos de ebulliometria para obtenção de dados de equilíbrio líquido vapor são apresentados na literatura. Os comumente utilizados soa: método estático, de circulação, de fluxo, do ponto de bolha e de orvalho e isopiéstico.

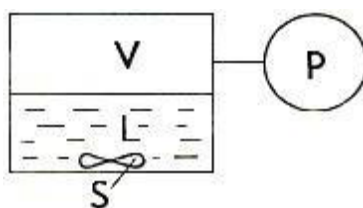
2.8.1. Técnicas Experimentais para medição do ELV a baixas pressões e normais.

• Método Estático

O método estático é conceitualmente muito simples, mede-se a pressão na qual o vapor é formado sobre o líquido a uma dada temperatura (Mafra, 2005).

O sistema é definido como fechado, contendo uma mistura líquida e vapor, no qual está conectado um medidor de pressão, veja Figura 2. A mistura a ser investigada está carregada em uma célula evacuada submergida em um termostato. O conteúdo da célula é agitado até que o equilíbrio entre as fases líquida e vapor sejam estabelecidas e então mede-se a pressão total do sistema no equilíbrio (Oliveira, 2003).

Figura 2: Princípio do método estático para medida d o ELV
(LEGENDA: L – fase líquida; P – medidor de pressão; S – agitador; V – fase vapor.)



Fonte: (Oliveira, 2003),p.37

O problema crucial desta técnica origina-se do fato que a quantidade dos componentes a serem introduzidos num sistema fechado deve ser degaseificada de forma que se evitem medidas errôneas de pressão. Isto também significa que um procedimento para remover gases de líquidos voláteis deve ser utilizado e que as manipulações de cargas líquidas degaseificadas requerem grandes cuidados e assim sendo são onerosos (Oliveira, 2003). O método ainda pode apresentar problemas com presença de gases dissolvidos no líquido e é limitado normalmente a baixas pressões (Falconde, 1996).

Vantagens:

- Simplicidade conceitual, verdadeiro equilíbrio de fases (livre de qualquer gradiente) pode ser obtido;
- O consumo de substâncias puras é pequeno;
- Não é necessário análises das fases em equilíbrio;
- Podem ser obtidos dados muito precisos;
- Podem ser estudados sistemas de qualquer razão de volatilidade;
- Não há limitação da pressão.

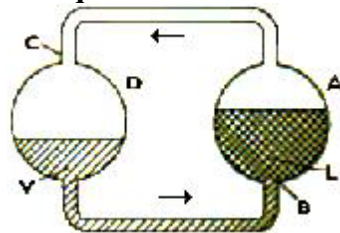
Desvantagens e limitações:

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

• Método de Circulação

O método de circulação é normalmente o mais utilizado, e apesar de existirem equipamentos com montagens diversas, todos se baseiam no mesmo princípio que consiste em somente circulação de fase de vapor, como pode ser visto na Figura 3 (Falconde, 1996). Os vapores oriundos da mistura fervente do frasco A pelo aquecimento introduzido em B atravessam o canal de vapor (←) e depois da condensação completa em C são coletados no coletor D. No momento em que o coletor atinge certo nível, o vapor condensado retorna de uma maneira controlada (normalmente por um represa) por via de canal líquido (→) para a câmara A de aquecimento. Após a recirculação continua, o estado estacionário é atingido, e as composições das soluções líquidas nos frascos A e D permanecem invariantes no tempo. Neste momento, o líquido L e vapor condensado V são coletados e analisados (Oliveira 2003).

Figura 3: Diagrama esquemático de uma célula de circulação



Fonte: (Oliveira, 2003), p.44

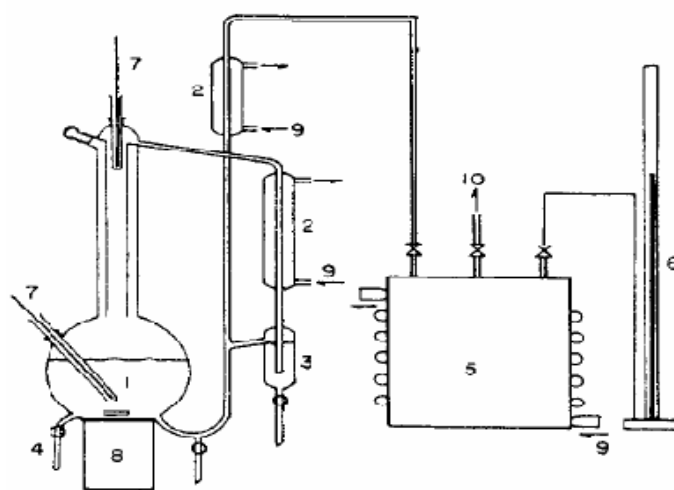
O princípio de um dispositivo dinâmico, Figura 3, para medir dados de ELV é carregar o equipamento com uma mistura líquida e levar esta a ebulição por destilação e/ou circulação, à pressão constante. Composições do líquido no ponto de bolha e do vapor condensado variam com o tempo, até a obtenção do regime permanente, ou seja, do estado bastante próximo do “equilíbrio” caracterizado pelo operador e/ou por um critério pré-fixado. A pressão é controlada e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por

cromatografia, densimetria (Chiavone-Filho, 1993) ou refratometria “*on line*” (Person e Freudenslund, 1991).

Oliveira (1999) usou um aparelho de circulação para medir o equilíbrio líquido-vapor, chamado de aparelho de *Othmer* modificado, mostrado na Figura 4, e aplicado para determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos.

Figura 4: Aparelho de *Othmer* para medir dados de ELV

(LEGENDA: 1 – balão refervedor; 2 - condensador; 3 - célula de amostragem da fase vapor; 4 - torneira de amostragem da fase líquida; 5 - tanque pulmão; 6 - manômetro de mercúrio; 7 - termômetro; 8 - agitador magnético com aquecimento; 9 - água de resfriamento; 10 - regulador de pressão)



Fonte: (Oliveira, 2003), p.49

O volume de solução colocado no frasco do ebulliômetro, aproximadamente 350 mL, é submetido ao aquecimento até a temperatura de ebulição da amostra, na pressão experimental fixada. Após a condensação da fase vapor, inicia-se a inundação da célula de amostragem da fase vapor na pressão do sistema. A temperatura de equilíbrio no destilador e a pressão são medidas após o sistema ter permanecido no estado de regime permanente durante 30 minutos. As amostras da fase vapor condensado, proveniente da célula de amostragem da fase vapor, e da fase líquida, proveniente do balão destilador, após serem coletadas quase ao mesmo tempo, podem ser analisadas por cromatografia, densimetria ou refratometria. Em seguida, o sistema é ajustado a uma nova pressão e temperatura e aguardasse atingir o novo estado de equilíbrio para a coleta de novos dados.

Vantagens:

- O estabelecimento do equilíbrio é comparavelmente rápido;
- Dados precisos podem ser convenientemente obtidos;

- Não requer degaseificação, somente precauções padrões são necessárias para evitar o contato com umidade atmosférica e oxigênio (degradação térmica).

Desvantagens e limitações:

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

- **Métodos de Fluxos**

Os métodos de fluxo dinâmico foram desenvolvidos principalmente para sistemas termicamente instáveis e/ou que reagem com a intenção de minimizar o tempo necessário para atingir o estado estacionário (correspondendo ao ELV) durante o qual os componentes estão em contato na temperatura de ebulição. Neste tipo de equipamento um uniforme fluxo de composição constante é alimentado através de um aquecedor na câmara de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são então imediatamente separadas. O equilíbrio ocorre durante o escoamento da mistura líquido vapor sendo que as fases são coletadas separadamente em tubos anexados ao equipamento. Portanto, as substâncias investigadas são aquecidas à temperatura de ebulição por alguns segundos e as amostras das fases em equilíbrio de uma determinada alimentação podem ser coletadas rapidamente. (Mafra, 2005; Oliveira, 2003).

Os ebuliômetros de fluxo são adequados para sistemas reativos nos quais os componentes não podem permanecer em contato por longos períodos de tempo. Apresentam dados ELV menos precisos que os de circulação, devido à maior dificuldade em se garantir que o sistema esteja em equilíbrio térmico.

Vantagens:

- A obtenção de equilíbrio é muito rápida;
- Projetado para compostos termicamente instáveis e reativos;
- Aplicável também para sistemas de ELV;
- Não necessita degaseificação;
- Útil também para altas pressões.

Desvantagens e Limitações:

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

- **Método do ponto de bolha e de Orvalho**

Este método consiste na determinação dos pontos de ebulição e de orvalho para misturas de composição conhecida. A sua adoção permite determinar diagramas de equilíbrio líquido-vapor sendo necessário analisar as amostras de líquido e vapor em equilíbrio. Além disso, o consumo de reagentes é baixo (Oliveira, 2003).

O princípio do método é de fácil compreensão. Mede-se uma série de dados de pressão, volume, temperatura e composição para misturas de composição constante e em condições isotérmicas ou isobáricas. As pressões correspondentes aos pontos de orvalho e de ebulição são obtidas pela curva pressão-volume para cada isoterma, ou da curva temperatura-volume quando as medições são efetuadas a pressão constante (Oliveira, 2003)

Vantagens:

- É necessário análises das fases em equilíbrio;
- O consumo das substâncias investigadas é pequeno;
- Também é útil para altas pressões.

Desvantagens e Limitações:

- Não é muito preciso;
- Requer degaseificação;
- As medidas são bastante demoradas.

- **Método Isopiéstico**

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

A solução de soluto (do não volátil investigado) e a solução de um soluto de referência no mesmo solvente são colocadas em vasos separados hermeticamente fechados, semelhante a um dessecador. Os recipientes, normalmente são feitos de metal e assentados em um bloco de

metal perfurado para assegurar as condições isotérmicas. Ar é bombeado para fora do dessecador e o sistema fechado é deixado em equilíbrio. O solvente é lentamente destilado entre as soluções, até que as composições de equilíbrio sejam alcançadas tal que as atividades do solvente em ambas as soluções sejam as mesmas. As composições de equilíbrio das soluções são então determinadas através de análises ou por pesagem (das cargas iniciais e das soluções resultantes). A pressão de vapor saturado sobre a solução estudada, determinada desde a concentração conhecida, é dependente da pressão de vapor da solução do soluto de referência (Oliveira, 2003).

Está claro que o método apresenta resultados significativos somente se nenhuma transferência significativa de solutos seja realizada. Uma vantagem é que medidas de pressão não são necessárias. Porém, os tempos de equilíbrio são da ordem de dias. Um exemplo típico do método é o estudo de eletrólitos não voláteis em soluções aquosas e de soluções de polímeros (Oliveira, 2003).

Vantagens:

- Medidas corretas das pesagens;
- A pressão não é medida, não requer degaseificação.

Desvantagens e Limitações:

- Aplicável somente para sistemas com um componente volátil;
- Exige longo tempo de equilíbrio.

2.9. Dados de Equilíbrio de Fases

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são informações fundamentais na Engenharia Química, particularmente no projeto, otimização, controle e operação de processos, principalmente os de separação. Além da enorme gama de aplicações, as propriedades do ELV contribuem para o entendimento do comportamento complexo das soluções, sendo a qualidade dos dados experimentais em termos de precisão extremamente importante (oliveira, 2003).

São raros na literatura os dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de compostos graxos.

Monick et al. (1946) determinaram dados de equilíbrio líquido-vapor a 4 mmHg para os seguintes sistemas: palmitato de metila + estereato de metila, ácido laurico + ácido mirístico e laurato de metila + ácido laurico. A técnica utilizada na aquisição dos dados experimentais foi a ebuliometria.

Rose e Supina (1961) determinaram através da ebuliometria dados de equilíbrio líquido-vapor isobaricos dos sistemas: caproato de metila + caprilato de metila, caprilato de metila + caprato de metila, caprato de metila + laurato de metila, laurato de metila + miristato de metila, miristato de metila + palmitato de metila e palmitato de metila + estearato de metila nas pressões de 20, 30, 40, 50, e 100 mmHg.

Rose e Schrodt (1964) determinaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema oleato de metila + estearato de metila a 119 °C utilizando a técnica da pressão total.

O equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila + linoleato de metila a 30 mmHg foi medido por Goodwin e Newsham (1975), através da ebuliometria.

Dados ELV ao longo da linha de saturação em ciclo-hexano, heptano e etanol do ácido eicosanóico, assim como a solubilidade em 14 solventes puros e em 18 pares de sistemas binários de solventes, à temperatura ambiente e a temperaturas próximas do ponto de fusão do sólido, foram analisados por Domanska (1986). Ele aplicou cinco métodos de calculo para modelagem termodinâmica : a teoria Hildebrand-Scatchard, a equação de Wilson, a equação Redlich-Kister, a equação de Van Laar e a equação de solubilidade generalizada. Esta foi a melhor correlação encontrada.

Chang et al. (2005) estudou dados de equilíbrio para misturas binarias envolvendo quatro tipos de ésteres dos ácidos graxos (éster metílico do ácido oleico, éster metílico do ácido linoléico, o éster etílico do ácido eicosapentaenóico, e éster etílico de ácido docosahexaenóico) e CO₂, em uma vasta gama de pressão (10,44 -23,54 MP) determinadas a 313K e 333K., usando dois sistemas de circulação que consistem em dois tubos vibradores densitômetros.

Falleiro et al. (2010), utilizando o DSC, mediu o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas acido miristico + acido palmitico, acido miristico + acido estearico e acido palmitico + acido estearico a 50 mmHg.

Fernández-Ronco et al. (2010) estudou o equilíbrios líquido-vapor para sistemas binários, incluindo o dióxido de carbono e ácidos graxos livres, como o ácido oleico e linoleico, triglicérides como trioleína ou óleos vegetais como óleo de girassol, a altas pressões utilizando o método de recirculação e foi realizada a modelagem termodinâmica pela Equação Contribuição Grupo de Estado (GC-EoS).

Hong et al. (2010) obteve dados de equilíbrios líquido-vapor para os sistemas binários: dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) + ácido oleico, scCO₂ + óleo de palma e scCO₂ +

óleo de palmiste, medidos em uma ampla gama de temperaturas 333,2-373,2 K e pressões 8,5-35 MPa em um aparelho de equilíbrio de fases do tipo circulação.

Oliveira et al. (2010) realizou medições de ELV de seis sistemas éster + metanol / etanol à pressão atmosférica. Os dados foram modelados com sucesso pela *Cubic Plus Association equation of state* (CAP EoS), obtendo desvios de 0,5% para as temperaturas de bolha.

Castro et al. (2011a) determinar experimentalmente os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor do sistema pseudobinário óleo de soja + etanol à pressão atmosférica utilizando o ebulliômetro de circulação.

Castro et al. (2011b) determinou dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema pseudo-binário óleo de algodão refinado + n-hexano medidos a 41,33 kPa, obtidos por um ebulliômetro de *Othmer* modificado.

Silva et al. (2011) determinou dados de equilíbrio líquido vapor por calorimetria de varrimento diferencial para os sistemas: Estearato de palmitato + acetato de etilo em 5332,9 Pa, palmitato de acetato de etilo + oleato de 5332,9 Pa e 9332,6 Pa e palmitato de etilo + linoleato de etilo de 9332,6 Pa.

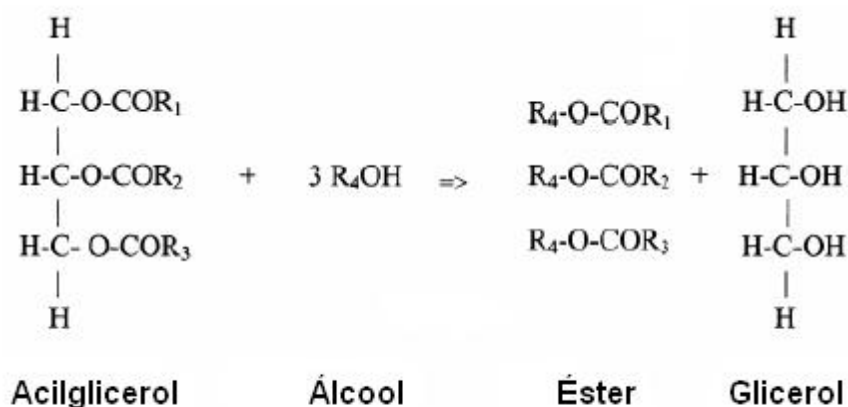
2.10. Óleos Vegetais

Óleos e gorduras são formados principalmente por moléculas de triacilgliceróis (TAGS), diacilgliceróis (DAGS), monoacilgliceróis (MAGS) e ácidos graxos livres (AGL). Além dessas moléculas, possui em torno de 5% de outros materiais, sejam fosfatídeos, metais (como cobre, ferro, cálcio e magnésio), peróxidos e outros produtos de reação de oxidação, pigmentos, esteróis, tocoferóis, ceras e umidade (O'Brien, 1998).

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo iniciou-se por volta de 1900, quando o inventor das máquinas a diesel Rudolph Diesel testou óleo de amendoim na sua máquina de ignição por compressão. Eles ocupam uma posição notável no desenvolvimento de combustíveis alternativos, embora existam muitos problemas associados com o seu uso direto em máquinas a diesel, especialmente máquinas de injeção (Diesel 1912). Ao se utilizar óleos e gorduras sem nenhum processo de transformação, há vários problemas, entre os principais estão à alta viscosidade (entre 11-17 vezes maior do que o diesel) e a baixa volatilidade que causam a combustão incompleta; a formação de depósitos de carbono; obstrução nos filtros de óleo e do sistema de injeção e o comprometimento na durabilidade do

motor. Para superar estes problemas os óleos vegetais necessitam de uma pequena modificação química através de um dos seguintes métodos: diluição, microemulsificação, pirólise ou transesterificação. Entre as técnicas desenvolvidas para a conversão do óleo, a reação transesterificação (Figura 5) mostra-se a solução mais promissora. O biocombustível formado apresenta características muito semelhantes ao do diesel (Falleiro, 2009; Cunico, 2012).

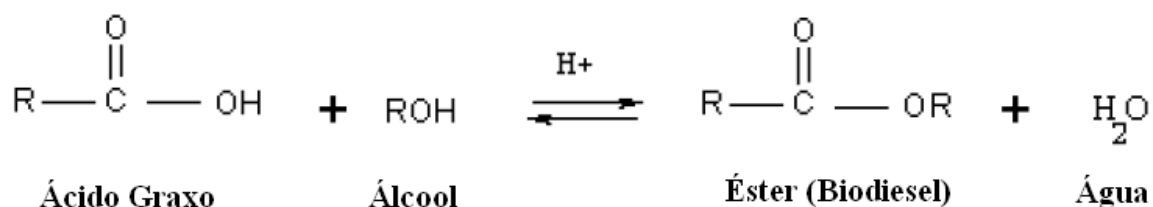
Figura 5: Reação de Transesterificação



Fonte: (Falleiro, 2009), p.7

A reação de esterificação consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo (presente nos óleos vegetais e animais) formando éster (biodiesel) e água, ocorrendo mais rapidamente quando são utilizados alcoóis de peso molecular baixo, uma vez que a presença de grupos volumosos reduz a velocidade da reação (Morrison e Boyd,1990). A reação de esterificação é representada na Figura 6:

Figura 6: Esquema de uma reação de esterificação



Fonte: (Cunico, 2012), p.8

Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação estão: metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. O metanol e o etanol são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e suas vantagens químicas e físicas (polaridade e cadeia

curta) (Ma e Hanna, 1999). Enquanto na Europa utiliza-se principalmente o metanol, devido ao seu baixo custo, no Brasil por razões econômicas e ecológicas, o etanol é o álcool mais indicado para ser usado na fabricação do biodiesel, porém ainda não é o mais usado.

Devido à reação ser reversível, deve-se deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido de formação dos produtos. Uma das formas é utilizar o agente de transesterificação (o álcool) em excesso. No final da reação, os ésteres (biodiesel) devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador. O glicerol é separado por um processo de decantação ou centrifugação. Em seguida, o catalisador e os reagentes em excesso podem ser retirados por um processo de lavagem com água. A recuperação do álcool pode ser feita por um processo de destilação (Cunico, 2012).

O ácido oleico é um constituinte em grande porcentagem mássica nos óleos vegetais utilizados como matéria prima para produção de biodiesel. A Tabela 1 mostra os óleos vegetais e sua composição mássica referente ao ácido oleico.

Tabela 1: Composição mássica do ácido oleico em diversos tipos de óleos vegetais

Ácido Graxo	Óleo							
	Milho	Algodão	Soja	Coco	Girassol	Canola	Amendoim	Palma
Ácido oleico	25,4	13,0-44,0	17,7-28,5	5,4-9,9	26,4-50,9	52,0-67,0	36,0-72,0	37,3-40,8

Fonte: (Cunico, 2012), p. 14

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

O sistema estudado foi composto pelos reagentes ácido oleico e etanol, que foram adquiridos junto a Synth e Êxodo Científica, respectivamente. As propriedades e o grau de pureza dos reagentes (P.A.) são encontrados na Tabela 2.

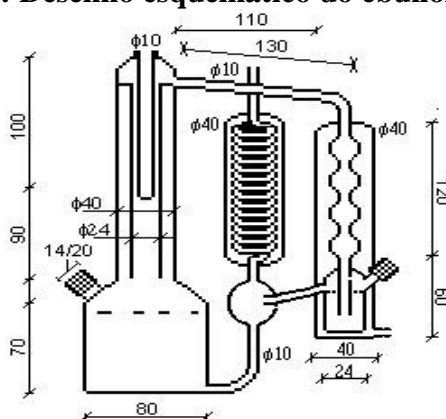
Tabela 2: Propriedades e pureza do ácido oleico e etanol

Reagente	Pureza	PM (g/mol)	Aspecto	P.F (°C)	P.E (°C)	ρ a 20°C (g/cm ³)	pH	T.Decomposição (°C)
Ácido Oleico	≥99%	282,47	Líquido límpido, oleoso, castanho.	16	360	0,89	4,0	≥ 80
Etanol	99,5%	46,7	Líquido límpido, incolor.	- 114,5	78	0,800	-	243

3.2. Ebulliômetro *Othmer* modificado

Para obtenção dos dados de equilíbrios foi utilizado o ebulliômetro de circulação da fase vapor *Othmer* modificada, descrito por Oliveira (2003), conforme Figura 7.

Figura 7: Desenho esquemático do ebulliômetro



Fonte: (Oliveira, 2003), p.79

O equipamento inteiramente de vidro, trata-se de um sistema modificado, mais avançado e orientado para a determinação de dados de ELV, no qual as células oferecem maior segurança ao sistema de condensação, apresentando um sistema de agitação para a

solução do balão e do vapor condensado, e possibilita a coleta das fases líquida e vapor para análise. O coletor de amostra da fase vapor dispõe de camisa de refrigeração para evitar vaporização, ou alteração da amostra e também um contador de condensado, que facilita o controle da recirculação pela regulação do aquecimento (Oliveira, 2003).

3.3. Procedimento Experimental

A mistura binária ácido oleico (1) + etanol (2) é introduzida no ebulliômetro, mais precisamente no balão refulador e permanece sob aquecimento e agitação constante, para manter a homogeneização das fases líquidas e vapor condensado. Utilizou-se para agitar e aquecer a mistura um agitador magnético com aquecimento, modelo 78HW-1, e uma manta de aquecimento, ligada a um regulador controlador de voltagem variac para o controle da taxa de aquecimento.

Os experimentos iniciaram com misturas de concentração de 5% em massa de ácido oleico, aumentando em 5% a cada experimento.

Verificou-se a temperatura da fase vapor através de um termômetro digital PT100 ($\pm 0,1$ K) e fez-se a medição até o sistema alcançar o regime permanente, onde considera-se praticamente o equilíbrio termodinâmico nessas condições. Valores de temperatura de equilíbrio foram obtidos e alíquotas da fase vapor e líquida foram coletadas (aproximadamente 3ml de cada fase) com seringas de vidro para posterior análise de densidade e determinação das concentrações em cada fase.

Após a realização do experimento, foi feita a limpeza do ebulliômetro com o solvente etanol, colocando para recircular e medindo a densidade após um período de tempo para verifica se o mesmo continha resquícios de ácido oleico. Este procedimento foi feito até que a densidade do álcool fosse igual a ele puro.

A análise de densidade foi realizado no densímetro digital Rudolph Research Analytical, com precisão de $\pm 5 \times 10^{-5}$ g.cm⁻³, e as concentrações das fases líquida e vapor foram obtidas pela técnica de densimetria, onde construiu-se uma curva de referência de densidade (Anexo 1) com composições mássicas conhecidas de ácido oleico e etanol a 20 °C, que percorriam toda a faixa de concentração. Os dados obtidos foram ajustados por uma reta linear.

Tendo as concentrações das duas fases, pode-se construir o envelope de fases em termos de concentração mássica de ácido oleico versus temperatura de equilíbrio a pressão constante.

O volume de excesso foi calculado a partir da Equação 38.

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right)} \quad 38$$

Onde x é a concentração mássica da fase líquida, M é a massa molecular (g mol^{-1}) e ρ é a densidade ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) para o ácido oleico (1) e etanol (2). A densidade da mistura é representada por ρ_m .

Realizou-se uma análise de termogravimétrica no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) do ácido oleico para averiguar sua decomposição.

3.4. Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica foi realizada a partir dos modelos molecular UNIQUAC e UNIFAC, com dois parâmetros ajustáveis para representar as não idealidades da fase líquida, e a equação do Virial truncada no segundo termo para expressar os desvios da fase vapor, sendo que o último leva em conta o conceito da contribuição de grupos.

Os parâmetros dos modelos foram obtidos pelo banco de dados DIPPR (Daubert e Danner, 1995) e inseridos no programa PARMOD (Larsen et al, 1987), que contém o modelo UNIQUAC e UNIFAC para a modelagem termodinâmica, utilizando quatro variáveis: P , T , x e y . No Anexo 3 encontram-se os arquivos de entrada e saída do PARMOD para os dois modelos.

As constantes de Antoine para o etanol foram obtidas no DDB (*Dortmund Data Bank*) (DDB, 2011). Já o do ácido oleico utilizou-se dados de pressão de vapor, para os cálculos com o auxílio do programa Antoine (Andersen, 1983).

Os parâmetros de superfície e volume, r e q foram obtidos pelas equações 39 e 40 respectivamente:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \cdot 10^{10}} \quad 39 \text{ e } 40$$

Onde V_{wi} e A_{wi} são os volume e área molecular de Van der Waals obtidos no DIPPR.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

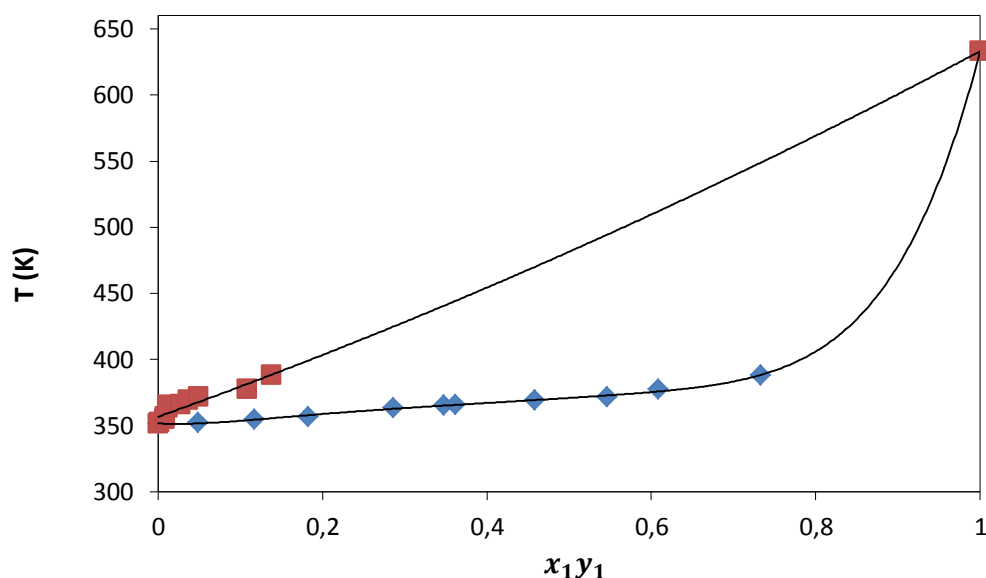
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As composições das fases líquida (x_1) e vapor (y_1), com suas densidades e temperaturas de equilíbrio para a mistura ácido oleico (1) e etanol (2) é apresentada na Tabela 1:

Tabela 3: Propriedades da mistura ácido oleico (1) + etanol (2) no ELV

ρ_l (g/cm ³)	ρ_v (g/cm ³)	\underline{x}_1	\underline{y}_1	T_{eq} (k)
0,79207	0,79207	0,000	0,000	351,45
0,79731	0,79262	0,048	0,002	352,29
0,8044	0,79318	0,117	0,008	354,79
0,81119	0,79169	0,182	0,009	356,70
0,82181	0,79358	0,286	0,012	363,54
0,82812	0,7936	0,347	0,012	365,53
0,82959	0,79309	0,361	0,027	365,81
0,83962	0,79935	0,458	0,037	369,10
0,84866	0,79746	0,546	0,049	371,56
0,85505	0,80349	0,608	0,108	377,25
0,86795	0,80661	0,733	0,138	388,13
0,89382	0,89382	1,000	1,000	633,15

Não foi possível realizar análise de dados ELV para a mistura em estudo com concentrações superiores a 70% em massa de ácido oleico, devido à degradação do mesmo, pois nessas concentrações necessita-se de um longo tempo para que se atinja o equilíbrio e altas temperaturas. Com os dados de equilíbrio construiu-se o envelope de fases Figura 8.

Figura 8: Envelope de Fases para o sistema ácido oleico (1) + etanol (2)

De acordo com dados apresentados na literatura onde se realizou o mesmo experimento com substâncias semelhantes às utilizadas neste trabalho, pode-se inferir que essas temperaturas aqui apresentadas estão em uma faixa de concordância com a literatura para o baixo teor molar de ácido oleico presente nas fases líquida e vapor. A pouca circulação do ácido oleico também está de acordo com a literatura. Este fato se deve a alta temperatura de ebulição do mesmo.

O ácido oleico possui uma baixa temperatura de degradação, o que compromete a consistência dos dados ELV. Análise termogravimétrica foi realizada para verificar o quão ele está degradando. O resultado apresentado no anexo 2 mostra que há uma perda mínima de massa, o que permite afirmar que não há degradação do ácido oleico. Entretanto uma longa exposição a altas temperaturas após o equilíbrio termodinâmico pode comprometer a estrutura molecular do ácido oleico, uma vez que se observa uma queda brusca de temperatura depois de certo tempo (próximo às 4h).

A Figura 9 e 10 apresentam uma comparação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo UNIQUAC e UNIFAC respectivamente. Observa-se que houve uma coerência entre os dados de equilíbrio, mostrando que os modelos são aplicáveis. Obteve-se para o modelo UNIQUAC um desvio médio em fração mássica nas composições x e y de 0,0005390 e 0,0568166 respectivamente e um desvio médio de 0,81 para a temperatura, indicando resultados satisfatórios. Já o modelo UNIFAC apresentou um desvio médio em fração mássica para as composições x e y de 0,0000000 e 0,0568214 respectivamente e um

desvio médio de temperatura correspondente a 0,0, mostrando melhor descrição da fase líquida dos dados ELV.

Figura 9: Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIQUAC

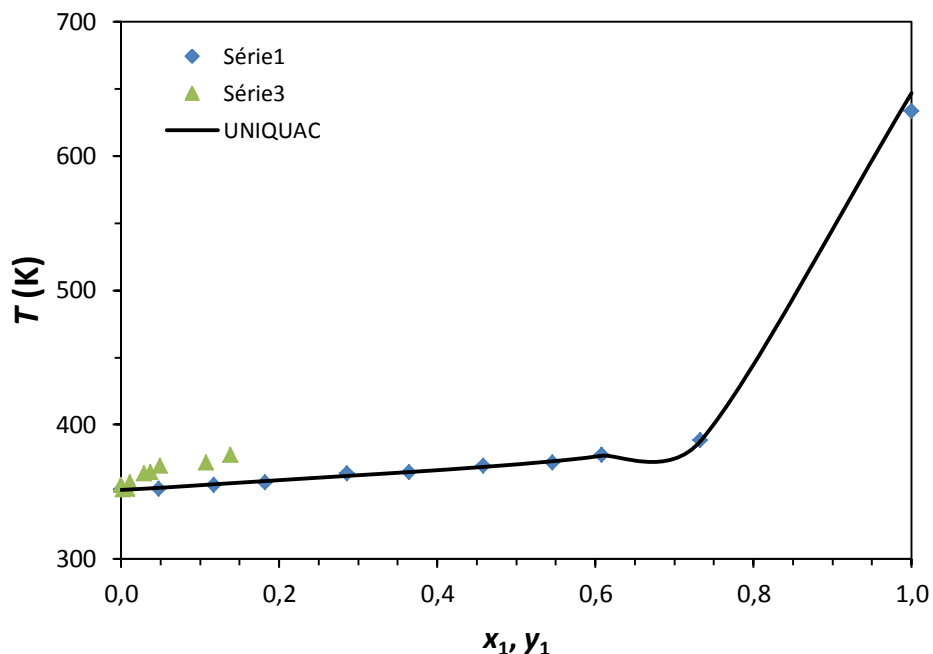
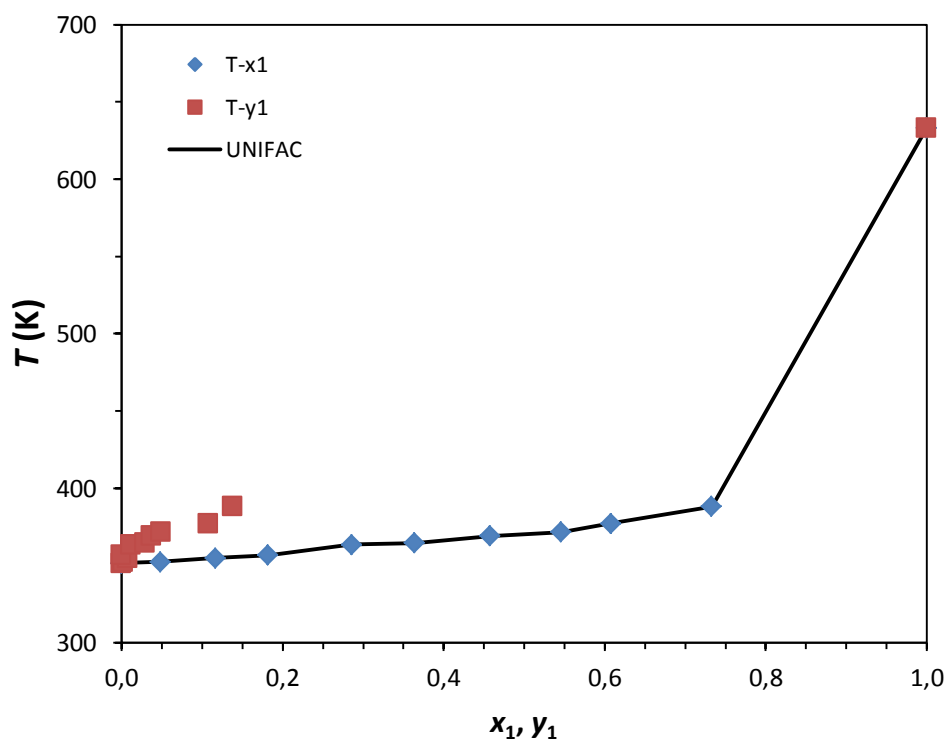


Figura 10: T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIFAC



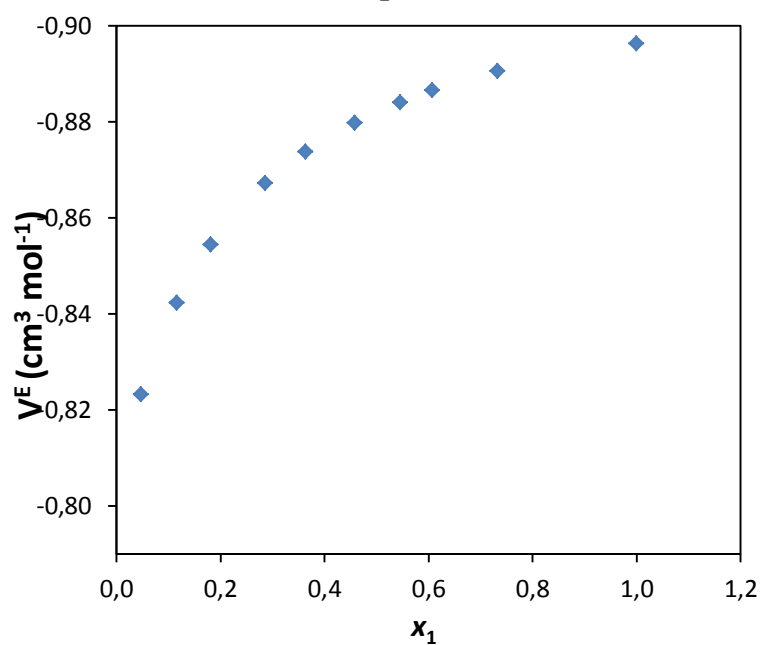
Os gráficos apresentados no Anexo 4 mostra a região dos pontos ate a maior concentração analisada. O fato de não haver dados ELV para altas concentrações de ácido

oleico explica a reta formada após a concentração 0,733. Não foram encontrados dados experimentais para o ácido oleico puro, utilizando para construção do gráfico o calculado encontrado na literatura.

A Tabela 4 mostra os valores encontrados para os coeficientes de atividade (γ_i) e fugacidade (ϕ_i) para o ácido oleico (1) e etanol (2), como também o volume de excesso (VE) para a fase líquida. O volume de excesso apresentou-se negativo (ver Figura 11), mostrando uma melhor acomodação das moléculas na mistura (contração molecular). A correção da fase vapor em termos de coeficiente de fugacidade mostrou-se satisfatória, se afastando mais intensamente de um comportamento ideal a concentrações maiores de ácido oleico.

Tabela 4: Dados de equilíbrio liquido-vapor para ácido oleico + etanol

x_1	T(K)	γ_1	UNIQUAC		UNIFAC		ϕ_1	ϕ_2	$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
			γ_1	γ_2	γ_1	γ_2			
0,0000	351,45	0,0000	0,4710	1,0000	4,2490	1,0000	0,8370	1,0000	0
0,0480	352,29	0,0020	0,7720	0,9890	2,6720	1,0110	0,8330	1,0010	-0,82326
0,1170	354,79	0,0080	1,0530	0,9650	1,8040	1,0450	0,8220	1,0030	-0,84234
0,1820	356,70	0,0000	1,1610	0,9500	1,4560	1,0840	0,8470	1,0050	-0,85436
0,2860	363,54	0,0115	1,1760	0,9480	1,2040	1,1440	0,8330	1,0110	-0,86719
0,3640	364,61	0,0294	1,1430	0,9610	1,1170	1,1850	0,7970	1,0130	-0,87254
0,4580	369,10	0,0370	1,0980	0,9870	1,0590	1,2260	0,7950	1,0180	-0,87361
0,5460	371,56	0,0490	1,0620	1,0180	1,0300	1,2590	0,7800	1,0220	-0,87982
0,6080	377,25	0,1080	1,0420	1,0410	1,0180	1,2740	0,7120	1,0380	-0,88409
0,7330	388,13	0,1380	1,0150	1,0830	1,0050	1,2950	0,7180	1,0570	-0,88656
1,0000	633,15	1,0000	1,0000	0,8320	1,0000	1,0440	1,0000	2,2350	-0,89056

Figura 11: Volume molar de excesso V^E para o sistema ácido oleico (x_1) + etanol (x_2)

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A metodologia e o sistema experimental foram satisfatórios, apresentando dados ELV coerentes, onde o comportamento do envelope de fases se mostra de acordo com encontrados na literatura, apresentado para substancias semelhantes.

Pode-se inferir que os modelo UNIQUAC e UNIFAC descreveram efetivamente os dados experimentais obtidos, apresentando parâmetros de ajuste que podem ser utilizados na modelagem, simulação e otimização de processos de separação utilizados na produção de biodiesel através da rota etílica.

O modelo UNIQUAC apresentou menores desvios para a temperatura e concentrações, assim como coeficientes de atividade mais coerentes, sendo o modelo que melhor descreve os dados experimentais ELV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, J. A. Obtenção e Modelagem de Propriedades Físico-químicas de Misturas de Hidrocarbonetos Visando o Processamento e a Caracterização. 2007. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- ANDERSEN, P. M. Antoine. Dinamarca, 1983
- ANDRADE, M. H. C. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapor e simulação de colunas de destilação trifásicas. 1997. 187f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CARDOZO FILHO, L. Predição do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido por contribuição de grupos. 1993. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CASTRO, L. A. F. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor e modelagem termodinâmica de sistemas contendo álcool alílico. 1996. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CASTRO, P. S.; MEDEIROS, H. A.; SILVA, I. L. M.; SOUZA, T. T.; CHIAVONE-FILHO, O.; CRIANE, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilíbrio líquido-vapor do sistema pseudo binário óleo de soja + etanol a pressão ambiente (101,3 kPa). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 6, 2011a, Florianópolis. Trabalho Técnico... Florianópolis: ABPG.
- CASTRO, P. S.; MEDEIROS Jr., H. A.; SILVA, I. L. M.; SOUZA, T. T.; CHIAVONE-FILHO, O.; CRIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilíbrio líquido-vapor do sistema óleo de algodão + n-hexano. In: Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 6, 2011b, Salvador. Trabalho técnico... Salvador.
- CHIAVONE-FILHO, O. Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1)VaporLiquid Equilibria, (2) Salt Solubility. Ph.D.Thesis, Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1993.
- CUNICO, L. P. Modelagem de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor para sistemas binários, ternários, quaternários e pseudo-quaternários, envolvendo a produção de biodiesel. 2012. 245f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Daubert, T. E., Danner, R. P. (1995). DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation (DIPPR Data Bank electronic version 12.4). AIChE, New York.

- DIESEL, R.; The Diesel Oil-Engine, *Engineering* 93:395-406 (1912). *Chem. Abstr.* 6:1984 (1912).
- Dortmund Data Bank Dortmund Data Bank Software & Separation Technology in, DDBST GmbH, Oldenburg, 2011.
- ESPINOSA, S.; FORNARI, T.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. *Journal of Supercritical Fluids*, vol.23, p. 91–102, Fevereiro 2002.
- FALLEIRO, R. M. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A. e KRAHENBUHL, M. A. Experimental determination of the (vapor+liquid) equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 42, nº 1, p. 70-77, 2010.
- FRANÇA, B. B. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool. 2008. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009; 41(6): 731-747.
- GOODWIN, S. R.; NEWSHAM, D. M. T. Kinetics of Decomposition of Methyl Linoleate and Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures of methyl Palmitate and Methyl Linoleate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 20, nº 2, p. 180-181, 1975.
- HONG, S. A.; KIM, J. D.; KIM, J.; KANG, J. W.; KANG, I. J. Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid + supercritical carbon dioxide and modeling using Peng–Robinson EOS. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol.16, p.859–865, 2010.
- KRÄENBÜHL, M. A. Tratamento termodinâmico de equilíbrio líquido-vapor. 1987. 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- LARSEN, B. L. Parmod. Dinamarca, 1986
- MAFRA, M. R. Estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria de fenol. 2005. 86f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, vol.70, p.1-15, 1999.
- MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for phase and Chemical Equilibrium Problem, *Computers Chem. Engng*, v. 21, n.1, p. 1-23, 1997.
- MENDES, D. B.; LEMES, L. S.; CRUZ, R. C. S.; FILHO, A. V. M.; CASTRO, M. L. L.; CARNEIRO, L. C. Teor de ácido oleico nos óleos de girassol, milho e soja. XIV Jornada de Iniciação Científica, vol.3, n.6, p. 19-25, 2012.
- MONICK, J. A.; ALLEN, H. D. e MARLIES, C. J. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Fatty Acids and Fatty Methyl Esters at Low Pressure. *Oil & Soap*, p.177-182, June 1946.
- MORRISON, R. T.; BOYD R. N., *Organic Chemistry*, 6th.ed., New York University, 1990.
- O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Lancaster: Technomic, 1998.
- OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B., DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, p.1384-1387, 2002.
- OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica. 2003. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Densidade e curva de destilação de gasolina com ebuliômetro de circulação da fase vapor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. Trabalho Técnico... Salvador: ABPG, 2005.
- OLIVEIRA, A. C. Modelo de contribuições de grupos aplicado a reações para a formação do biodiesel. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Centro de Ciências Exatas de tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- OLIVEIRA, M. B.; MIGUEL, S. I.; QEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the cubic-plus-association equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.49, n.7, p.3452–3458, Fevereiro 2010.
- PERSON e FREDENSLUND. Computer Controlled Dinamic VLE Cell. *J. Chem. Thermodynamics* , v.23, p.851-858, 1991.
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON. T.F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A. E O'CONNELL, J. P. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, 1980.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., 1986.

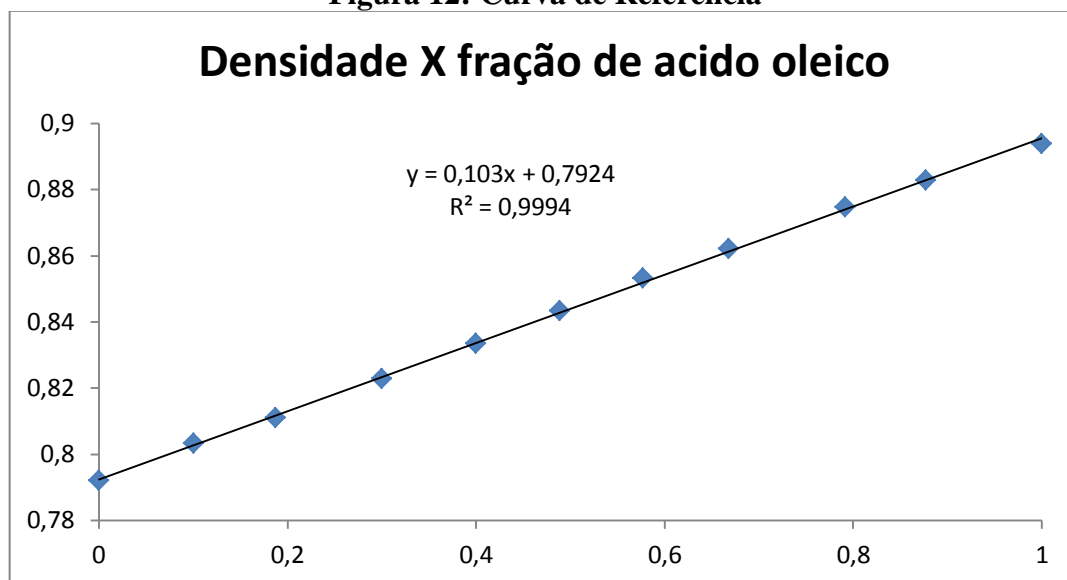
- RAMOS, L. P., et al. Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento. n 31, p. 28-37, julho/dezembro 2003.
- ROSE, A. e SUPINA, W. R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 6, nº 2, p. 173-179, 1961.
- ROSE, A.; SCHRODT, V. N. Vapor-Liquid Equilibria for the Methyl Oleate and Methyl Stearate Binary System. Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 9, nº1, p.13-16, 1964.
- SANDLER SI. Chemical and engineering thermodynamics. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons; 1998.
- SILVA, L. Y. A. Determinação experimental de dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor de componentes do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade De Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Site: <<http://labvirtual.eq.uc.pt>>. Acesso em: 03 de Dezembro de 2013
- VOLL, A.P.F.; SILVA, C.; ROSSI, C.C.R.S.; GUIRARDELLO, R.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. Biomass and Bioenergy, vol.35, n.2, p.781-788, Fevereiro 2011.

ANEXOS

ANEXOS

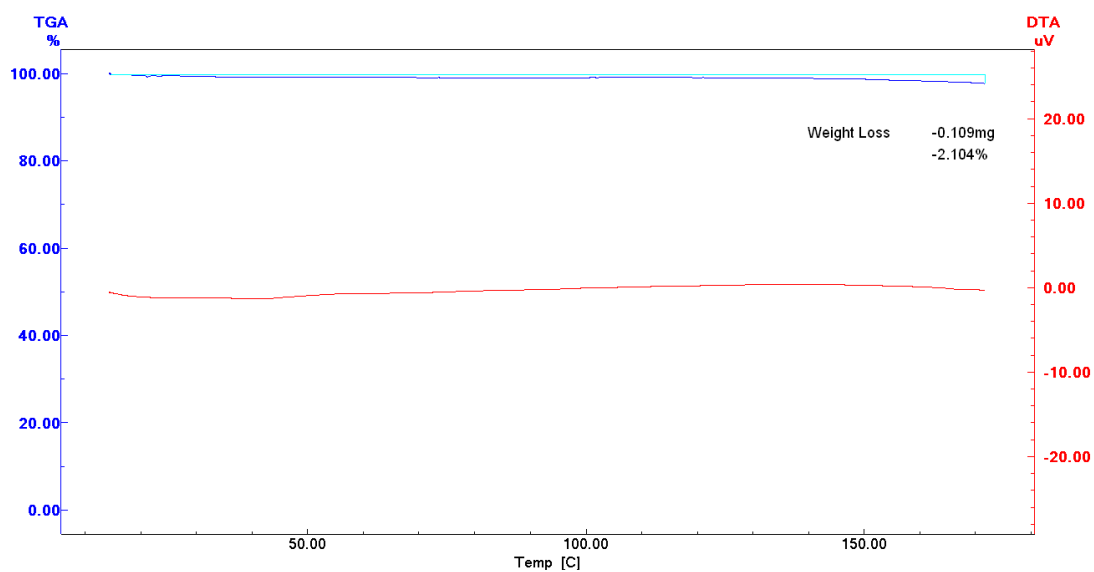
ANEXO 1

Figura 12: Curva de Referência



ANEXO 2

Figura 13: Resultado de análise TG e DTA para o ácido oleico



ANEXO 3**Exemplo Arquivo de entrada UNIQUAC**

'BINARY OLEIC ACID + ETHANOL P amb UNIQUAC PAR. EST'

1/

1.0000 1.0000 298.1500/

2 2 1 1/

1 2/

1 2/

'OLEIC A' 12.7607 10.499 1 0/

'ETHANOL' 2.1055 1.9720 0 1/

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0.00 0.00 /

0 2/

13.718 781.00 0.214 8.539 1.439 0.0 1 /PC (atm) TC (Kelvin)ZC RD (Angstrom)

DMU(Debye)ETA

60.567 514.00 0.2410 2.2590 1.691 0.0 2 /

1 2 0.0/

0 0/

9.8745038 4628.0766 301.7318 /

7.68117 1332.04 199.2/

1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /

12 1 2 /

0 2 0.002 0.5 0.002 1./

'VLE DATA FOR OLEIC ACID + ETHANOL AT 760 mmHg'

0.00000 78.3 0.00000 760.0

0.04767 79.1 0.00214 760.0

0.11650 81.6 0.00757 760.0

0.18200 83.6 0.00951 760.0

0.28553 90.4 0.01146 760.0

0.34680 92.4 0.01165 760.0

0.45845 96.0 0.03680 760.0

0.50767 100.3 0.05728 760.0

0.54340 101.2 0.08757 760.0

0.60825 104.1 0.10767 760.0

0.73350 115.0 0.13796 760.0

1.00000 360.0 1.00000 760.0

2/

1 2 1 2 1 1/

1 0 1/

1000. 1. 1./

0.0000 0.0000 100.000 3.000 100.000 3.0000 5000000/

100/

Exemplo arquivo de saída UNIQUAC

BINARY OLEIC ACID + ETHANOL P amb UNIQUAC PAR. EST

MODEL: UNIFAC

EXPONENT IN COMBINATORIAL PART P = 1.00

FACTOR IN RESIDUAL PART QFACT= 1.00

REFERENCE TEMPERATURE KELVIN =298.150

SBGR. MG. R Q 1 2

OLEIC 112.760710.4990 1 0

ETHANO 2 2.1055 1.9720 0 1

GROUP INTERACTION PARAMETERS

.0000 .0000

.0000 .0000

.0000 .0000

.0000 .0000

.0000 .0000

.0000 .0000

COMPONENT R AND Q:

1 12.7607 10.4990

2 2.1055 1.9720

NON IDEALITIES IN THE GAS PHASE ARE TAKEN INTO ACCOUNT

COMPONENT NO.,PC,TC,ZC,RD,DMU,ETA

1 13.7180 781.0000 .2140 8.5390 1.4390 .0000

2 60.5670 514.0000 .2410 2.2590 1.6910 .0000

SOLVATION PARAMETER FOR COMP. 1 AND COMP. 2: .0000

COMPONENT NO. AND ANTOINE CONSTANTS

1 9.87450 4628.07660 301.73180

2 7.68117 1332.04000 199.20000

BINARY VLE SYSTEMS

SYSTEM NO. 1 CONTAINS THE COMPONENTS: 1 2

TOTAL NUMBER OF DATAPOINTS: 12

PARAMETERS A(N,M) TO BE ESTIMATED: 1, 2, 1 2, 1, 1

THE GROUP MATRIX OF THE SYSTEMS:

1 2

IW1,NPART,NVAR,NSUM,M,NTYP: 592 2 24 26 48 1

SCALE FACTORS FOR PARAMETER COEFFICIENTS: .10D+04 .10D+01 .10D+01

EPSX , EPSF , EPSG , FAC , XMAXL , XLAMB , TIME
.00D+00 .00D+00 .10D+03 .30D+01 .10D+03 .30D+01 .50D+01

1 OPTIMIZATION COURSE:

ITER= 0 SSQ= .5764D+06
PARAMETERS: .0000D+00 .0000D+00
GRADIENT NORM : .4718D+07

ITER= 12 SSQNEW= .1801D+05 LAMBDA= .51D-04
NEW PARAMETERS: .4929D+00 -.2092D+00

FIRST APPROXIMATION TO THE PARAMETERS:
.492883D+00 -.209220D+00

THESE VALUES ENTER THE WEIGHTED LEAST SQUARES FIT

ITER= 0 SSQ= .1801D+05
PARAMETERS: .4929D+00 -.2092D+00
GRADIENT NORM : .2575D+04

ITER= 5 SSQNEW= .1087D+05 LAMBDA= .37D-01
NEW PARAMETERS: .4927D+00 -.2093D+00

____ FINAL PARAMETERS ____

A(N,M): 1, 2, 1 2, 1, 1

492.7 -209.3

COVARIANS-MATRIX

.3312D+03 -.1269D+03
-.1269D+03 .5019D+02

CORRELATION COEFFICIENT FOR PARAMETER 1 AND PARAMETER 2: -
.9842D+00

EIGENVALUES AND VECTORS OF THE CONFIDENCE ELIPSES:

EVAL= .2065D-05 EVEC=(.1000D+01, -.3793D+00)
 EVAL= .7744D-08 EVEC=(.1000D+01, .2637D+01)

1.1*SSQ IS FOUND AT: .5347D+03 -.2252D+03

THE RATIO OF SSQ TO SSQOPT IN A CORRESPONDING POINT ALONG THE
 MINOR AXIS:

PARAMETERS,RATIO: .4937D+03 -.2067D+03 .1091D+01
 IFIT TO INCLUDED SYSTEMS

SYSTEM NO. 1 : VLE DATA FOR OLEIC ACID + ETHANOL A 12 DATAPOINTS

X1EXP	TEXP	Y1EXP	PEXP
.0000010	351.45	.0000010	760.00
.0476700	352.25	.0021400	760.00
.1165000	354.75	.0075700	760.00
.1820000	356.75	.0095100	760.00
.2855300	363.55	.0114600	760.00
.3468000	365.55	.0116500	760.00
.4584500	369.15	.0368000	760.00
.5076700	373.45	.0572800	760.00
.5434000	374.35	.0875700	760.00
.6082500	377.25	.1076700	760.00
.7335000	388.15	.1379600	760.00
1.0000000	633.15	1.0000000	760.00

DIFFX1	DIFFT	DIFY1	DIFFP	GAM(1)	GAM(2)	PHI(1)	PHI(2)
-.00001061	.01	.00000100	.00	.322	1.000	.837	1.000
.00153448	-.72	.00213976	.23	.601	.987	.832	1.001
.00257598	-1.06	.00756883	.32	.936	.953	.823	1.003
.00393826	-1.76	.00950738	.51	1.109	.928	.822	1.005
-.00119321	.63	.01145393	-.18	1.185	.914	.833	1.011
-.00056133	.30	.01164149	-.09	1.173	.919	.836	1.013
.00112759	-.55	.03678473	.16	1.122	.948	.795	1.018
-.00282168	1.18	.05725967	-.34	1.097	.968	.772	1.025
-.00073583	.28	.08754450	-.09	1.082	.983	.729	1.031
.00156950	-.52	.10763378	.17	1.057	1.012	.712	1.038
.00122598	-.31	.13787792	.09	1.022	1.074	.718	1.057
.00000019	-.02	.00001968	.01	1.000	.882	1.000	2.235

MEAN DEVIATIONS: .0018253 .79 .0600764 .23

MEAN DEVIATIONS IN PERCENT: 1.31 .22 91.25 .03

PRESET ABS. VALUES: .0020000 .50 .0020000 1.00

Arquivo de Entrada UNIFAC

```

'BINARY OEIC ACID + ETHANOL UNIFAC PAR.'/text
1 /model 1 original and 0 modified
1.0000 1.0000 298.1500 /P.QFACT.TR p = 0.6667    qfact= 1.0000 (z/2 is included in
group surface area parameter) tr = 298.1500
2 4 2 1 1 1 /NC.NG.(NGS(K).K=1.NG)
1 2 /(NUM(I).I=1.NC)
1 2 5 20 /(KG(K).K=1.NG)
'CH3.....' 0.90110 0.84800 1 1 /SGNAME.R.Q.(NY(I).I=1.NC)
'CH2.....' 0.67440 0.54000 14 1 / -DO-
'CH=CH...' 1.1167 0.87600 1 0
'OH.....' 1.00000 1.20000 0 1 / -DO-
'COOH....' 1.30130 1.22400 1 0 / -DO-
0.0 86.0200 986.50 663.5000 /(P(1.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(2.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(3.K.L).L=1.NG)
-35.3600 0.0 524.1001 318.8999 /(P(1.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(2.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(3.K.L).L=1.NG)
156.4 457.0 0.0 199.0000 /(P(1.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(2.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(3.K.L).L=1.NG)
315.3000 1264.0 -151.0 0.0 /(P(1.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(2.K.L).L=1.NG)
0.0 0.0 0.0 0.0 /(P(3.K.L).L=1.NG)
0 2 /IDEAL.NCVAP IDEAL=0 Non-idealities are calculated from Haydn-O'Connell 2nd
virial IDEAL=1 Ideal gas phase is assumed NCVAP Number of components for which
information about vapour phase is read. The information is read for the NCVAP first
components
13.718 781.00 0.2140 8.5390 1.439 0.0 1 /PC (atm). TC (K) .ZC (adm).RD (A)
.DMU (debye). ETA (adm)
60.567 514.00 0.2410 2.2590 1.691 0.0 2 /
1 2 0.0 /I.J.SOLVA(I.J)
0 0 0.0 /
9.8745038 4628.0766 301.7318 / anta.antb.antc antoine parameters log p(mm hg) = anta -
antb/(antc+t(celsius)) logarithm base 10
7.68117 1332.04 199.2
1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /
11 1 2 /
0 2 0.0005 0.05 0.0005 0.15 / iabs.idata.sigmx.sigmt.sigmy.sigmp iabs=0 absolute
deviations are minimized =2 relative deviations are minimized units of t and p: idata = 1 t
(kelvin) p (mmhg) idata = 2 t (celcius) p (mm hg) idata = 3 t (kelvin) p (atm) idata = 4
t (celcius) p (atm) sigmx.sigmt.sigmy.sigmp are preset standard deviations for x.t.y and p
'VLE DATA FOR ACID OLEIC + ETHANOL AT 760 mmHg'
0.000 78.300 0.000 760.0
0.048 79.138 0.002 760.0
0.117 81.638 0.008 760.0
0.182 83.55 0.000 760.0

```

0.286 90.39 0.0115 760.0
 0.364 91.46 0.0294 760.0
 0.458 95.95 0.037 760.0
 0.546 98.409 0.049 760.0
 0.608 104.10 0.108 760.0
 0.733 114.981 0.138 760.0
 1.000 360.000 1.000 760.0

0/

1 1 0/ nodat.nopar.ittyp nodat=0 only mean deviations for each system is printed; nodat=1 the fit to all individual data points is printed; if nopar=1 no parameters are optimized. only a least square fit to the given values is performed; ittyp=0 only the dependent variables are optimized (x and t are kept fixed) ittyp=1 all variables are optimized

1000. 1. 1./

0.0000 0.0000 100.000 3.000 100.000 3.0000 5000000/
 100/

Arquivo de saída UNIFAC

BINARY OEIC ACID + ETHANOL UNIFAC PAR.

MODEL: UNIFAC

EXPONENT IN COMBINATORIAL PART P = 1.00

FACTOR IN RESIDUAL PART QFACT= 1.00

REFERENCE TEMPERATURE KELVIN =298.150

SBGR. MG. R Q 1 2

CH3... 1 .9011 .8480 1 1
 CH2... 1 .6744 .5400 14 1
 CH=CH. 2 1.1167 .8760 1 0
 OH.... 5 1.0000 1.2000 0 1
 COOH.. 20 1.3013 1.2240 1 0

GROUP INTERACTION PARAMETERS

.0000	86.02	986.5	663.5
.0000	.0000	.0000	.0000
.0000	.0000	.0000	.0000
-35.36	.0000	524.1	318.9
.0000	.0000	.0000	.0000
.0000	.0000	.0000	.0000
156.4	457.0	.0000	199.0
.0000	.0000	.0000	.0000
.0000	.0000	.0000	.0000

315.3	1264.	-151.0	.0000
.0000	.0000	.0000	.0000
.0000	.0000	.0000	.0000

COMPONENT R AND Q:

1	12.7607	10.5080
2	2.5755	2.5880

NON IDEALITIES IN THE GAS PHASE ARE TAKEN INTO ACCOUNT

COMPONENT NO.,PC,TC,ZC,RD,DMU,ETA

1	13.7180	781.0000	.2140	8.5390	1.4390	.0000
2	60.5670	514.0000	.2410	2.2590	1.6910	.0000

SOLVATION PARAMETER FOR COMP. 1 AND COMP. 2: .0000

COMPONENT NO. AND ANTOINE CONSTANTS

1	9.87450	4628.07660	301.73180
2	7.68117	1332.04000	199.20000

BINARY VLE SYSTEMS

SYSTEM NO. 1 CONTAINS THE COMPONENTS: 1 2

TOTAL NUMBER OF DATAPOINTS: 11

THE GROUP MATRIX OF THE SYSTEMS:

1	2	3	4
---	---	---	---

IW1,NPART,NVAR,NSUM,M,NTYP: 56 0 1 1 22 1

SCALE FACTORS FOR PARAMETER COEFFICIENTS: .10D+04 .10D+01 .10D+01

EPSX , EPSF , EPSG , FAC , XMAXL , XLAMB , TIME
 .00D+00 .00D+00 .10D+03 .30D+01 .10D+03 .30D+01 .50D+01

1 OPTIMIZATION COURSE:

ITER= 0 SSQ= .8717D+07

PARAMETERS:

ITER= 1 SSQNEW= .8717D+07 LAMBDA= .30D+01

NEW PARAMETERS:

SYSTEM NO. 1 : VLE DATA FOR ACID OLEIC + ETHANOL A 11 DATAPOINTS

X1EXP	TEXP	Y1EXP	PEXP
-------	------	-------	------

.0000010	351.45	.0000010	760.00
.0480000	352.29	.0020000	760.00
.1170000	354.79	.0080000	760.00
.1820000	356.70	.0000010	760.00
.2860000	363.54	.0115000	760.00
.3640000	364.61	.0294000	760.00
.4580000	369.10	.0370000	760.00
.5460000	371.56	.0490000	760.00
.6080000	377.25	.1080000	760.00
.7330000	388.13	.1380000	760.00
1.0000000	633.15	1.0000000	760.00

DIFFX1	DIFFT	DIFFY1	DIFFP	GAM(1)	GAM(2)	PHI(1)	PHI(2)
.00000000	.00	.00000100	-.31	4.249	1.000	.837	1.000
.00000000	.00	.00199892	4.30	2.672	1.011	.833	1.001
.00000000	.00	.00799796	-37.78	1.804	1.045	.822	1.003
.00000000	.00	-.00000177	-63.95	1.456	1.084	.847	1.005
.00000000	.00	.01149499	*****	1.204	1.144	.833	1.011
.00000000	.00	.02939306	*****	1.117	1.185	.797	1.013
.00000000	.00	.03698905	*****	1.059	1.226	.795	1.018
.00000000	.00	.04898366	*****	1.030	1.259	.780	1.022
.00000000	.00	.10797258	*****	1.018	1.274	.712	1.038
.00000000	.00	.13793347	*****	1.005	1.295	.718	1.057
.00000000	.00	.00000000	.37	1.000	1.044	1.000	2.235

MEAN DEVIATIONS: .0000000 .00 .0568214 132.44

MEAN DEVIATIONS IN PERCENT: .00 .00 85.25 17.43

PRESET ABS. VALUES: .0005000 .05 .0005000 .15

ANEXO 4

Figura 14: (b) Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIQUAC

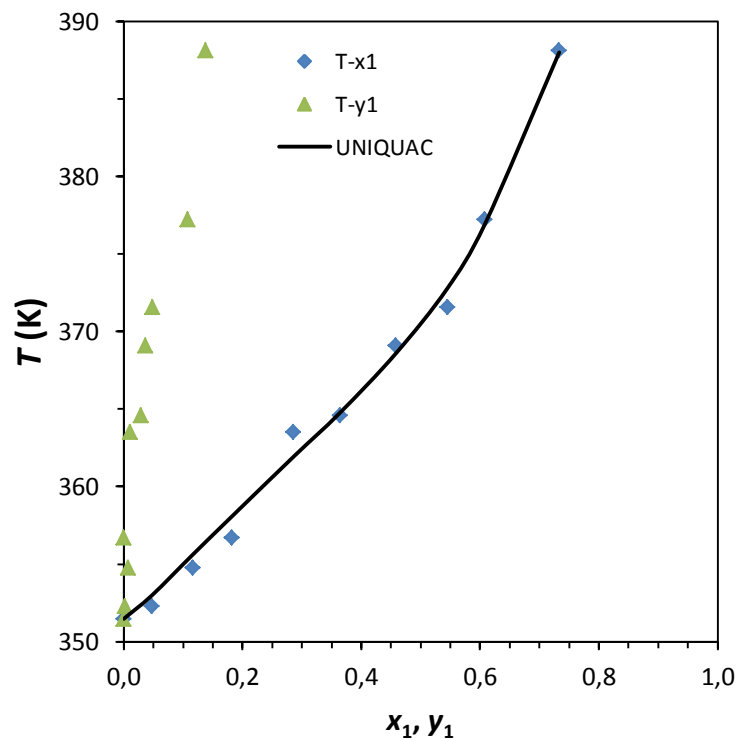


Figura 15: (b) Diagrama T-x1-y1 a 1 atm para o ácido oleico (1) + etanol (2) correlacionado com o modelo UNIFAC

