



Monografia de Graduação

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA, ÁLCOOL E ÉSTER VISANDO O PROCESSAMENTO DO BIODIESEL

Arthur Vinícius Vale Bezerra

Natal, Dezembro de 2023

ARTHUR VINÍCIUS VALE BEZERRA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA,
ÁLCOOL E ÉSTER VISANDO O PROCESSAMENTO DO BIODIESEL**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Osvaldo Chiavone-Filho.
Coorientador(a): Hortência Nathânia
Silva Câmara.

Natal, RN

2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolas Solimo - - Engenharia
Química - EQ - CT

Bezerra, Arthur Vinicius Vale.

Equilíbrio líquido-vapor de misturas de óleo de soja, álcool e éster visando o processamento do biodiesel / Arthur Vinicius Vale Bezerra. - Natal: UFRN, 2023.
42f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química. Natal, RN, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Coorientação: Mea. Hortência Nathânia Silva Câmara.

1. Biocombustível - monografia. 2. Transesterificação - monografia. 3. Equilíbrio líquido-vapor - monografia. 4. Óleo de soja - monografia. 5. Etanol - monografia. I. Chiavone-Filho, Osvaldo. II. Câmara, Hortência Nathânia Silva. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 661.722

ARTHUR VNÍCIUS VALE BZEERA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS DE ÓLEO DE SOJA,
ÁLCOOL E ÉSTER VISANDO O PROCESSAMENTO DO BIODIESEL**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado e aprovado como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química, na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Natal, 01/12/2023

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Orientador – UFRN

Mea. Hortência Nathânia Silva Câmara

Coorientadora – Unilever

Engenheiro Químico Éntony David Dantas

Membro interno – UFRN

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus por estar concluindo mais uma etapa de minha vida. À minha família, especialmente, aos meus pais, José Eudo e Rejane, e ao meu irmão, Pedro Vítor, por toda o incentivo e suporte ao longo desta jornada acadêmica.

Ao meu orientador, prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho, por todo o conhecimento compartilhado, suporte, paciência e compreensão. À minha coorientadora, Me. Hortência Nathânia Silva Câmara, por toda a contribuição, ensinamentos e ajuda.

Aos meus amigos participantes da pesquisa, em especial, a Vitória Penha, Éntony David Dantas, Ávylla Souza, pelos aprendizados, ideias e discursões geradas no decorrer dos experimentos e pela ajuda ao longo da trajetória deste trabalho. Aos técnicos de laboratório, Batista, Cristiane e Paulino, pelo auxílio durante todo esse período.

Aos meus colegas de curso, pelo compartilhamento de experiências, aprendizados e desafios ao longo desses anos de graduação.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), e ao Laboratório de Fotoquímica Aplicada e Equilíbrio de Fases (FOTEQ). A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), a Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo financiamento da pesquisa, e ao Programa de Recursos Humanos (PRH 44.1).

Por fim, gostaria de agradecer a todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram na concretização deste trabalho. Gratidão a todos.

BEZERRA, Arthur Vinícius Vale – Equilíbrio líquido-vapor de misturas de óleo de soja, álcool e éster visando o processamento do biodiesel, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Termodinâmica. 2023, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Co-orientadora: Mea. Hortência Nathânia Silva Câmara.

RESUMO: A necessidade de uma fonte de energia renovável e menos poluente que os combustíveis de origem fóssil está cada vez mais intensa. O biodiesel tornou-se mais atrativo, recentemente, devido aos seus benefícios ambientais e pelo fato de ser produzido a partir de recursos renováveis. O biodiesel é convencionalmente produzido por processo de transesterificação e quimicamente conhecido como éster de ácido graxo, em que os álcoois mais utilizados na indústria para sua produção são o metanol seguido do etanol. Considerando que, 40-80% do investimento, em uma planta típica, é dedicada aos processos de separação, dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) envolvendo estas espécies são cruciais para o projeto, operação e otimização de processos industriais. A determinação experimental de dados de ELV é objetivo de estudo deste trabalho, a fim de contribuir na realização de projetos da produção de biodiesel, mais especificamente, na separação entre o álcool e o éster de ácido graxo (produto de interesse) e na purificação deste último. Os melhores ensaios de síntese de biodiesel por transesterificação ocorreram utilizando-se de uma razão estequiométrica 1:10 e temperatura de reação de 64°C contribuindo para as etapas subsequentes deste trabalho. A metodologia empregada no estudo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema pseudo-binário óleo de soja e etanol demonstrou concordância quantitativa nas faixas de concentração molar de óleo estudadas. Foi verificado que a temperatura da fase líquida foi a que melhor representou o equilíbrio do sistema. A representação da recuperação do álcool da fase leve, pelo ensaio no ebuliômetro Othmer, demonstrou concordância tanto qualitativa, pela recirculação da fase vapor, quanto quantitativa, evidenciadas pela análise termogravimétrica das amostras de ambas as fases do ebuliômetro. Os resultados sugerem, ainda, que o etanol presente na fase leve, poderia ser recuperado por uma destilação de poucos estágios.

Palavras-chave: Biocombustível, transesterificação, equilíbrio líquido-vapor, óleo de soja, etanol, biodiesel.

BEZERRA, Arthur Vinícius Vale – Vapor-liquid equilibrium of mixtures of soybean oil, alcohol and ester, aiming at biodiesel processing, Final Course Work, UFRN, Department of Chemical Engineering. Area of Concentration: Chemical Engineering. Line of research: Thermodynamics. 2023, Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Osvaldo Chivone-Filho.

Co-advisor: M.Sc. Hortência Nathânia Silva Câmara.

ABSTRACT: The need for a renewable energy source that is less polluting than fossil fuels is increasingly intense. Biodiesel has become more attractive recently due to its environmental benefits and the fact that it is produced from renewable resources. Biodiesel is conventionally produced through a transesterification process and is chemically known as fatty acid ester, in which the alcohols most used in the industry for its production are methanol followed by ethanol. Considering that 40-80% of investment in a typical plant is dedicated to separation processes, vapor-liquid balance (VLE) data involving these species are crucial for the design, operation and optimization of industrial processes. The experimental determination of VLE data is the study objective of this work, in order to contribute to the realization of biodiesel production projects, more specifically, in the separation between alcohol and fatty acid ester (product of interest) and in the purification of this last. The best biodiesel synthesis tests by transesterification occurred using a stoichiometric ratio of 1:10 and an occurrence temperature of 64°C, contributing to the subsequent stages of this work. The methodology used to study the liquid-vapor balance for the pseudo-binary system of soybean oil and ethanol showed quantitative agreement in the observed oil molar concentration ranges. It was verified that the temperature of the liquid phase was the one that best represented the equilibrium of the system. The representation of the recovery of alcohol from the light phase, by the Othmer ebulliometer test, demonstrated both qualitative agreement, through the recirculation of the vapor phase, and quantitative, evidenced by the thermogravimetric analysis of samples from both phases of the ebulliometer. The results also suggest that the ethanol present in the light phase could be recovered by a few-stage distillation.

Keywords: Biofuel, transesterification, vapor-liquid equilibrium, soybean oil, ethanol, biodiesel.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVOS.....	13
2.1.	Objetivo Geral.....	13
2.2.	Objetivos Específicos.....	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1.	Óleos vegetais	14
3.2.	Biodiesel	17
3.3.	Processo de produção de biodiesel.....	17
3.4.	Outras rotas de produção de biodiesel.....	19
3.4.1.	Produção de biodiesel em meio homogêneo	19
3.4.1.1.	<i>Transesterificação ácida homogênea</i>	19
3.4.1.2.	<i>Esterificação</i>	20
3.4.1.3.	<i>Processos híbridos</i>	21
3.4.2.	Tecnologias de produção do biodiesel em meio heterogêneo	22
3.4.3.	Biocatálise	23
3.4.4.	Pirólise.....	23
3.5.	Importância do equilíbrio líquido-vapor no processamento de biodiesel	25
4.	METODOLOGIA.....	26
4.1.	Síntese de biodiesel	26
4.2.	Caracterização da fase leve	28
4.3.	Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV).....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
6.	CONCLUSÕES	38
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo da reação de transesterificação.	18
Figura 2 - Diagrama de blocos representativo do processo de produção de biodiesel por transesterificação.	19
Figura 3 - Reação geral de esterificação de ácidos graxos.....	20
Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez.	22
Figura 5 - Reações de 5(a) craqueamento e 5(b) hidrocraqueamento.	24
Figura 6 - Aparato experimental para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.	27
Figura 7 - Etapa de decantação - separação das fases leve e pesada.	28
Figura 8 - Aparato experimental para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.	29
Figura 9 - Curvas de calibração de Belting para análise de densidade e composição utilizando heptano como solvente.	30
Figura 10 - Resultado da análise termogravimétrica da fase leve.	32
Figura 11 - Dados experimentais de ELV T-xy para o sistema óleo de soja (1) + etanol (2), à pressão atmosférica (101,3 kPa). 11(a) - este trabalho; 11(b) -Belting (2013).	33
Figura 12 - Comparação entre a temperatura das fases líquida e vapor de equilíbrio deste trabalho (▲,◆) com a temperatura considerada na tese de doutorado (▲B,◆B) de Belting (2013).	34
Figura 13 - Análise TG para a amostra da fase líquida do ebulliômetro.	36
Figura 14 - Análise TG para a amostra da fase vapor condensada do ebulliômetro.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média do óleo bruto e refinado.	16
Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.	16
Tabela 3 - Condições reacionais para a reação de transesterificação - óleo de soja etanol com KOH (catalisador).....	31
Tabela 4 - Resultados experimentais de densidade e pH da fase leve.	32
Tabela 5 - Composições experimental e calculada para o óleo de soja (1) etanol (2) referente ao equilíbrio.	35
Tabela 6 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), à pressão atmosférica, do sistema pseudo-binário: óleo de soja + etanol 99%.....	43
Tabela 7 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), à pressão atmosférica, do sistema formado apenas pela fase leve da transesterificação.....	43

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de novas fontes de energia de cunho renovável e menos poluente que os combustíveis de origem fóssil está cada vez maior, isso está associado à preocupação com a redução ou mesmo esgotamento futuro de fontes de energia não-renováveis, como o petróleo, bem como aos impactos ambientais decorrente de seu uso (RIBEIRO E SCHIRMER, 2017).

Dentre ao vasto número de fontes renováveis disponíveis, o biodiesel tem se mostrado uma fonte energética bastante promissora e atrativa, isso porque é produzido a partir de matérias primas renováveis e, também, emite menor teor de CO₂ (ALBUQUERQUE, 2020).

De maneira geral, o biodiesel é obtido, convencionalmente, a partir da reação de transesterificação entre um óleo vegetal, uma gordura animal ou residual e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Esse combustível tornou-se mais atrativo, recentemente, devido aos seus benefícios ambientais e ao fato de ser produzido a partir de recursos renováveis (SOUZA, 2008; BELTING, 2013).

Os óleos vegetais, considerados fontes naturais renováveis, têm assumido um importante papel nas indústrias química e oleoquímica. Estão são comumente utilizados como matéria prima no processo produtivo do biodiesel.

É importante ressaltar que para o biodiesel possa ser utilizado de maneira efetiva no setor de energia, é necessário que esse biocombustível esteja dentro das normas estabelecidas pelos órgãos regulamentadores, principalmente no que se refere ao grau de pureza. Dessa forma, para garantir a qualidade exigida pela legislação, alguns dos fatores associados à sua viabilidade de produção, como a purificação dos ésteres e a recuperação do álcool empregado na síntese.

Conforme abordado em Prausnitz (2000), os estágios de preparação e purificação em um processo, requerem operações de separação. Em uma planta típica, 40-80% do investimento é dedicado a equipamentos para os processos de separação. Associado a isto, vale destacar que dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) envolvendo sistemas formados por ésteres (biodiesel) e álcool são escassos na literatura.

Considerando que propriedades termofísicas e de equilíbrio de fases são cruciais para o projeto, operação e aprimoramento de processos industriais, principalmente, os de separação, portanto, a determinação experimental destes dados é objetivo de estudo deste trabalho, a fim de contribuir na realização de projetos de processos de produção de biodiesel, mais

especificamente, na separação (destilação) entre o álcool e o éster de ácido graxo (produto de interesse) e na purificação deste último.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Representar o comportamento da recuperação do álcool em excesso presente na corrente da fase leve, oriunda da etapa de decantação, em uma planta típica de produção de biodiesel, através da síntese de biodiesel por transesterificação e obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor em misturas envolvendo óleo de soja, etanol e éster.

2.2. Objetivos Específicos

- Promover a síntese de biodiesel, a partir do óleo de soja e etanol, por catálise homogênea básica;
- Realizar uma caracterização físico-química da fase leve, por meio das análises de densidade, pH e termogravimetria;
- Determinar e avaliar dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, no ebuliômetro Othmer, para o sistema pseudo-binário óleo de soja + etanol e para o sistema formado apenas pela fase leve;
- Representar o processamento do biodiesel, em termos da recuperação do álcool excedido da fase leve, a partir do experimento no ebuliômetro Othmer.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são considerados fontes naturais renováveis, já que a produção agrícola das plantas de origem excede a demanda da população, representando uma alternativa ambientalmente correta e sustentável.

A aplicação de óleos vegetais como matéria-prima renovável tem se diversificado nas mais diferentes áreas do conhecimento. No caso específico do mercado de biocombustíveis, espécies como o óleo de palma, soja e *rapeseed/colza/canola* têm desempenhado um papel fundamental na produção de biodiesel. Essas três oleaginosas responderam por 38%, 25% e 15%, respectivamente, de participação como matéria-prima na produção mundial de 46,5 milhões de toneladas desse produto em 2020. Dessas oleaginosas, a soja é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel no Brasil. (SANTOS *et al.*, 2022).

A soja é uma das commodities de maior relevância do mercado internacional, e sua importância aumenta com sua presença na formulação de diversos produtos, como óleo comestível, biocombustíveis e ração animal. No Brasil, a soja apresentou 80% de crescimento em produção agrícola e 60% em óleo no período de 2008 a 2019 (Estados Unidos, 2020). Como o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de soja, o crescimento pode ser justificado por uma demanda cada vez maior para aplicação no mercado oleoquímico (BELTING, 2013; SANTOS *et al.*, 2022).

A aplicação de uma oleaginosa para o mercado de combustíveis depende ainda de aspectos como viscosidade, densidade, acidez e estabilidade oxidativa do óleo. Essas características influenciam diretamente na viabilidade técnica e econômica do processo de transformação dele em combustível.

Várias experiências com óleo vegetal em motores têm apresentado benefícios, tais como economia de custo de produção, equivalência no desempenho dos veículos, adequação a diferentes motores em mistura com diesel ou uso de óleo vegetal puro com adaptação do equipamento, diversidade de fontes vegetais para obtenção do óleo e aproveitamento de coprodutos, sem poluição do ambiente, dentre outros (GUERRA E FUCHS, 2010).

Em se tratando de composição química, os óleos e gorduras são lipídeos encontrados naturalmente em tecidos vegetais ou animais, em que, à temperatura ambiente, as gorduras apresentam-se sólidas, enquanto os óleos são líquidos. Os lipídeos possuem baixíssima solubilidade em água, isto é, somente sob condições extremas de temperatura ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão ($> 2\text{ MPa}$), a água é moderadamente solúvel na fase oleosa (BELTING, 2013). Além disto, os óleos e gorduras constituem misturas complexas de diversos triacilgliceróis (TAGs) e sua composição exata depende da fonte do lipídeo (semente, castanha, fruto ou tecido) e da região onde foram produzidos. O triacilglicerol (TAG) é um éster formado por uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos que podem ser saturados ou insaturados; portanto, constitui uma molécula de cadeia longa, ligeiramente polar e com elevada massa molecular (na ordem de $850\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). (CUSTÓDIO, 2003; BELTING, 2013).

Aproximadamente 5 % da composição dos óleos e gorduras brutos é constituída de: ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais (mono-; di- ou triacilgliceróis), fosfatídeos (gomas), esteróis, cera e compostos minoritários como: umidade, tocoferóis e tocotrianóis pigmentos (como carotenos e clorofilas), vitaminas, metais (principalmente: ferro, cobre, cálcio e magnésio), produtos de reações de oxidação (como peróxidos), entre outros. Ao final do processo de refino, os óleos contêm pelo menos 98% de triacilgliceróis, o restante é composto por diacilgliceróis ($< 0,5\%$), ácidos graxos livres ($< 0,1\%$) e traços de fosfolipídios e pigmentos (BELTING, 2013).

Alguns dos componentes presentes naturalmente nos óleos e gorduras brutos afetam a estabilidade do produto final em termos de cor, sabor e odor e podem gerar problemas durante o processamento, como a formação de espuma e fumaça. Por isso, frequentemente, os óleos e gorduras são submetidos a várias etapas de purificação, chamadas de refinamento. Após o refino, a composição final do óleo em TAG é superior a 98 % em massa. Entretanto, vale destacar que nem todos os componentes minoritários presentes no óleo são indesejáveis (CUSTÓDIO, 2003; BELTING, 2013). As tabelas 1 e 2 a seguir, apresentam, respectivamente, a composição média do óleo bruto e refinado e a composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 1 - Composição média do óleo bruto e refinado.

	ÓLEO BRUTO	ÓLEO REFINADO
Triglicerídios	95 – 97	> 99
Fosfatídios	1,5 – 2,5	0,003 – 0,045
Matéria Insaponificável	1,6	0,3
Esteróis da Planta	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15 – 0,21	0,11 – 0,18
Hidrocarbonetos	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres	0,3 – 0,7	< 0,05
Resíduos Metálicos	-	-
Ferro (ppm)	1 – 3	0,1 – 0,3
Cobre (ppm)	0,03 – 0,05	0,02 – 0,06

Fonte: Adaptado de Custódio (2003).

Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

Componentes do ácido	Composição do ácido graxo (%)	
	Limite (range)	Média
Saturado		
Láurico	-	0,1
Mirístico	< 0,5	0,2
Palmítico	7 – 12	10,7
Esteárico	2 – 5,5	3,9
Araquídico	< 1,0	0,2
Bênico	<0,5	-
Total	10 – 19	15,0
Insaturado		
Palmitoleico	< 0,5	0,3
Oleico	20 – 50	22,8
Linoleico	35 – 60	50,8
Linolênico	2 – 13	6,8
Eicosenóico	< 1,0	-
Total	-	80,7

Fonte: Adaptado de Custódio (2003).

3.2. Biodiesel

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres de alquila de ácidos graxos que tem propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, proveniente de óleos vegetais ou gordura animal e obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a transesterificação e a esterificação, e podendo ser utilizado puro ou misturado em todas as proporções ao diesel de petróleo em motores diesel convencionais. (SILVA, 2008; BELTING, 2013).

O biodiesel é visto como um combustível alternativo promissor e viável, já que pode ser produzido a partir de triacilgliceróis (TAGs) e seus derivados, cujas fontes principais são óleos vegetais e gorduras animais, em que, os óleos, em especial, é amplamente disponível a partir de diversas fontes consideradas renováveis. Dessa forma, o biodiesel pode ser considerado uma fonte de energia sustentável, renovável, biodegradável e menos tóxica (BELTING, 2013).

Pelas semelhanças entre as propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel de petróleo possuem características de completa equivalência, especialmente em relação aos aspectos de combustibilidade em motores do ciclo diesel. Desta forma, o biodiesel é um forte candidato para substituir os combustíveis fósseis, pois além de apresentar características geralmente semelhantes a estes possui uma série de vantagens em termos ambientais (SILVA, 2008).

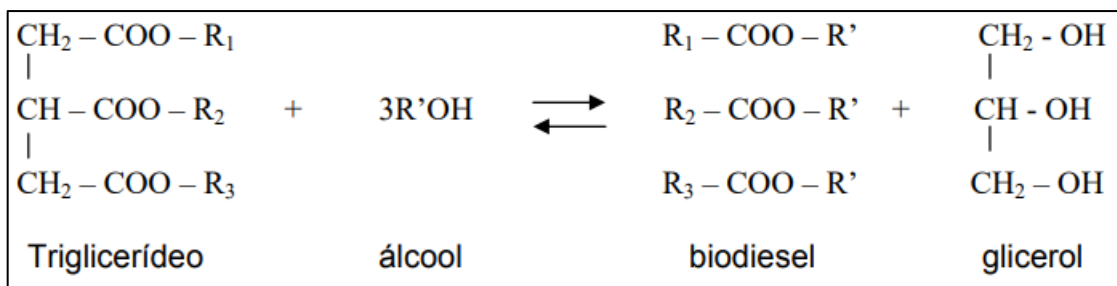
3.3. Processo de produção de biodiesel

O método mais comum, do ponto de vista industrial, de produção de biodiesel é através da reação de transesterificação. Este processo envolve a combinação de qualquer óleo ou gordura, com álcool e um catalisador homogêneo alcalino ou ácido. Normalmente são utilizados o metanol, seguido do etanol, álcoois de cadeia curta e catalisadores básicos sendo os mais utilizados os hidróxidos de sódio e potássio. Neste processo o produto da reação é constituído por uma série de misturas de ésteres (desejáveis), glicerol, água e o catalisador.

A transesterificação consiste na sequência de três reações reversíveis consecutivas. A primeira etapa consiste na conversão do TAG em diacilglicerol (DAG), em seguida ocorre a conversão de DAG em monoacilglicerol (MAG) e, finalmente, de MAG em glicerol (glicerina), produzindo uma molécula de éster a cada etapa. Em cada etapa, a reação consome um mol de álcool e produz um mol de éster. No total, um mol de TAG reage com três moles de álcool para produzir três moles de éster (biodiesel) e um mol de glicerol (Figura 1). Em geral, o desempenho da reação é influenciado por vários parâmetros, como tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, teor de ácidos graxos livres e água, temperatura de reação, duração da reação e tipo de catalisador (BELTING, 2013; ISSARIYAKUL, 2013).

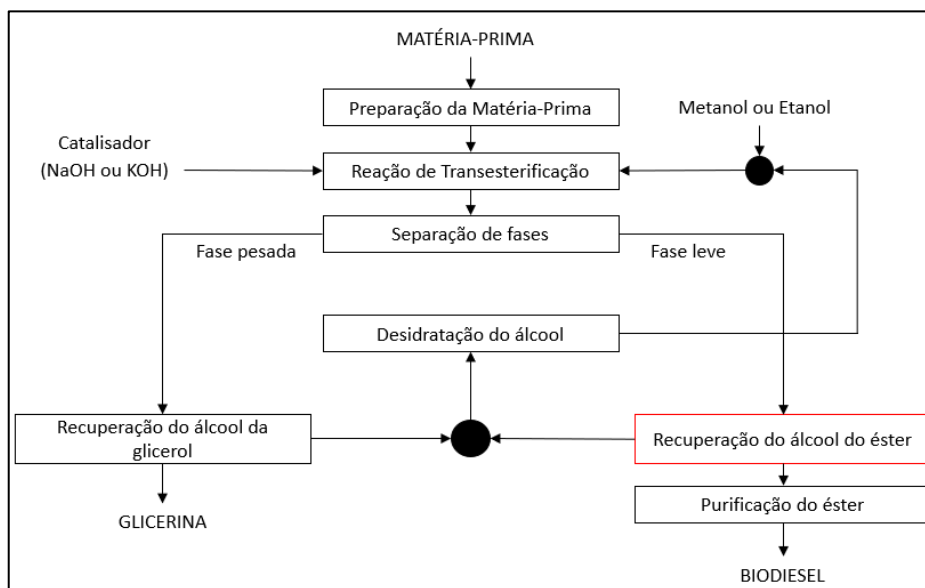
Uma planta típica de produção e purificação de biodiesel contém três seções principais de processamento: uma unidade de transesterificação, uma seção de decantação e uma seção de purificação do biodiesel (Figura 2). Os passos de purificação da reação de transesterificação são extremamente importantes, a fim de fornecer combustível com os níveis de qualidade exigidos pelas normas vigentes. Outro ponto importante para a viabilidade do processo de produção do biodiesel é a recuperação e reutilização do álcool presente em excesso (BELTING, 2013).

Figura 1 - Esquema representativo da reação de transesterificação.



Fonte: Silva (2008).

Figura 2 - Diagrama de blocos representativo do processo de produção de biodiesel por transesterificação.

Fonte: Adaptado de Freedman *et al.* (1984).

3.4 Outras rotas de produção de biodiesel

Existem outras rotas tecnológicas de produção de biodiesel e as reações podem ser realizadas em meio homogêneo ou heterogêneo (RAMOS, et al., 2011; PEREIRA, 2015). De um modo geral, em meio homogêneo, tem-se as reações de transesterificação e esterificação, além de processos híbridos, enquanto, em meio heterogêneo, utiliza-se de catalisadores heterogêneos, a exemplo de zeólitas e óxidos inorgânicos. Há também os processos de biocatálise, nos quais são empregados biocatalisadores (enzimas) e os processos de pirólise e hidrocrackeamento.

3.4.1. Produção de biodiesel em meio homogêneo

3.4.1.1. Transesterificação ácida homogênea

Além da transesterificação alcalina já mencionada, este processo pode se dar em meio ácido homogêneo. Uma vantagem da transesterificação nesta condição, em relação ao uso de

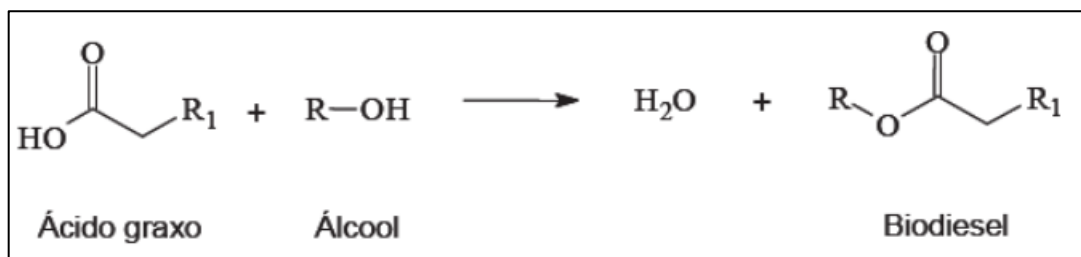
catalisadores alcalinos, é a não relevância da quantidade de ácidos graxos livres presentes no meio sendo estes esterificados no mesmo vaso de reação e, portanto, possibilitando o uso de matérias-primas de menor valor agregado no processo. No entanto, a transesterificação ácida requer condições reacionais mais enérgicas, em relação à alcoólise em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas razões molares (30:1) e em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool. Além disto, a cinética também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação. Os catalisadores mais comuns para uso na alcoólise em meio ácido são os ácidos sulfúrico e sulfônico.

3.4.1.2. Esterificação

O processo de esterificação de ácidos graxos assume grande importância para a produção de biodiesel, por ser considerada uma rota tecnológica baseada em matérias-primas de alta acidez. Sendo assim, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos (RAMOS et al., 2011).

Nesta reação, ocorre a produção de éster e água, a partir de um ácido graxo e um álcool com adição normalmente de um catalisador homogêneo ácido (Figura 3). A utilização de um catalisador ácido promove uma purificação mais simples do produto pelo não uso de catalisador básico (COSTA, 2021). É recomendado a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos, a fim de reduzir o custo com a produção do biodiesel, já que os homogêneos geram maiores custos no tratamento e, também, pelo aspecto ambiental. (COSTA, 2021).

Figura 3 - Reação geral de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Costa (2021).

3.4.1.3. Processos híbridos

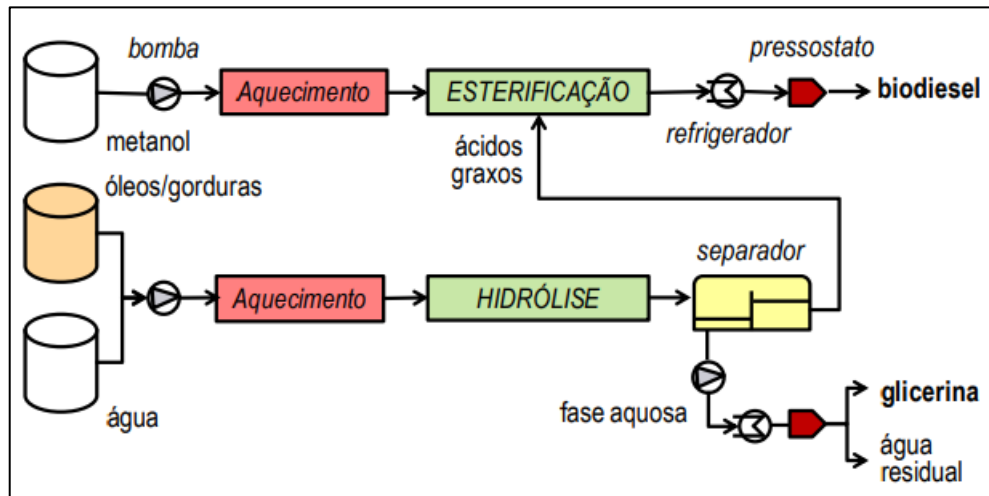
Os processos híbridos de produção de biodiesel visam um melhor aproveitamento do uso de materiais graxos alternativos, como os óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras. Apesar da transesterificação alcalina ser a mais utilizada na síntese de biodiesel, este processo é bastante sensível à presença de ácidos graxos livres no meio de reação. Como forma de contornar este problema, dois processos têm sido propostos, e que podem ser realizados em meio homogêneo: (i) esterificação seguida da transesterificação, (ii) esterificação simultaneamente à transesterificação e (iii) hidrólise seguida de esterificação (ou hidroesterificação).

Em (i), óleos residuais de elevada acidez ou borras de refino de óleos vegetais são convertidos em biodiesel utilizando-se um processo de esterificação ácida, seguido de uma pré-purificação para retirada do catalisador ácido e água, oriundos da reação, e, por fim, serem convertidos em biodiesel por um processo de transesterificação em meio alcalino. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos. A transesterificação dos TAGs remanescentes também pode atingir uma situação de equilíbrio químico em menos de 1h.

Em (ii), estudos vem sendo realizados para viabilizar a produção de biodiesel por meio de reações simultâneas de esterificação e transesterificação, com a utilização de catalisadores heterogêneos, como óxido de cádmio, em reações de esterificação de ácidos graxos, oriundos do óleo de soja, e de transesterificação do óleo de soja refinado, sendo o CdO ativo para ambas; como também a utilização de carboxilatos de zinco bifuncionais em reações simultâneas de esterificação e transesterificação envolvendo o óleo de palma.

Em (iii), a quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes no material graxo não é importante, pois a hidrólise dos triacilgliceróis é a primeira etapa do processo. Em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos livres são submetidos a um processo de esterificação homogênea ou heterogênea (Figura 4). As principais vantagens deste processo híbrido são a obtenção de uma glicerina mais límpida, facilitando o uso do glicerol em outros processos e a produção de um biodiesel isento de contaminação com acilgliceróis.

Figura 4 - Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez.



Fonte: Ramos *et al.* (2011).

3.4.2. Tecnologias de produção do biodiesel em meio heterogêneo

Pelo fato da transesterificação alcalina requerer várias etapas de purificação para que os monoésteres produzidos obedeçam a legislação, catalisadores heterogêneos podem ser utilizados na produção do biodiesel, pois, idealmente, facilitam a purificação dos monoésteres, possibilitam a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos. Além disso, a recuperação e purificação da glicerina produzida na alcoólise são consideravelmente simplificadas (RAMOS *et al.*, 2011).

Em uma catálise heterogênea, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes, a velocidade da reação está relacionada com a área de contato e a interação que ocorre entre os reagentes e o catalisador é denominada de adsorção química (COSTA, 2021).

Dentre a classe de compostos químicos que têm sido propostos como catalisadores em potencial para produção de biodiesel, pode-se citar: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e óxidos estruturas oriundos da calcinação de HDLs, hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares (RAMOS, *et al.*, 2011).

3.4.3. Biocatálise

O processo de biocatálise compreende uma rota enzimática, em que são empregados biocatalisadores denominados de lipases, cuja função biológica é a de catalisar hidrólise de gorduras e óleos, liberando ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Entretanto, dependendo das condições, estas enzimas também podem atuar como catalisadores das reações de alcoólise (transesterificação) e esterificação (RAMOS et al., 2011).

Enquanto biocatalisadores, as lipases apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioselectividade e a enantioselectividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos, com baixo custo no tratamento de resíduos e necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (RAMOS et al., 2011; COSTA, 2021). Devido ao seu alto poder catalítico, a utilização de lipases vem aumentando na última década em diferentes campos de aplicação, como na indústria oleoquímica.

Embora a produção de biodiesel por transesterificação catalisada por enzimas ainda não tenha sido desenvolvida comercialmente, grandes progressos têm sido publicados em artigos e patentes. Outro aspecto da rota enzimática consiste em otimizar as condições de reação (solvente, temperatura, pH, tipo de micro-organismo que gera a enzima, etc.) em ordem satisfatória de características que estabeleçam uma aplicação industrial. Porém, o rendimento e tempo de reação ainda são desfavoráveis em comparação com a catálise alcalina, além de sofrerem inibição/inativação na presença de glicerina (RAMOS et al., 2011; COSTA, 2021).

3.4.4. Pirólise

A pirólise (ou craqueamento térmico) é a conversão de uma estrutura química orgânica em outra por meio de calor, em deficiência ou ausência de oxigênio, presença ou não de catalisador e temperaturas superiores a 450°C (RAMOS, et al., 2011; PEREIRA, 2015). No caso dos óleos ou gordura, ocorre a quebra de suas moléculas, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados (Figura 5a).

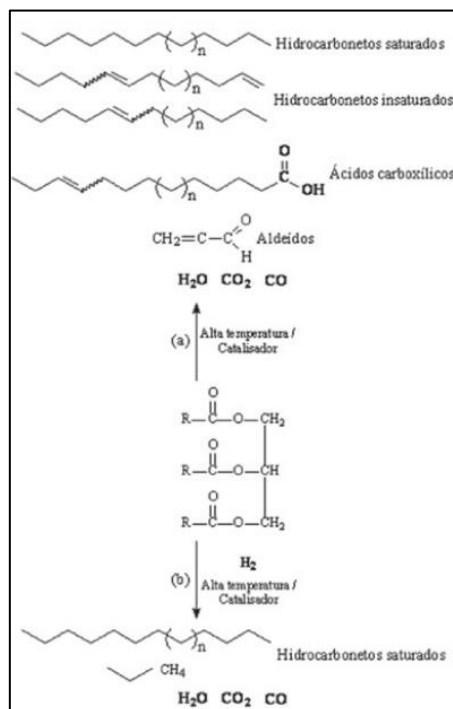
A pirólise de óleos e gorduras também pode ser realizada via craqueamento catalítico, cujo objetivo é diminuir a energia necessária para conversão e tornar o processo mais barato

(PEREIRA, 2015; SCHNEIDER, 2019). Como citado em Pereira (2015), o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) são exemplos de catalisadores empregados na pirólise.

A pirólise de biomassa pode ser usada para produzir uma combinação de gases, biocarvão (biochar) e bio-óleo. O biocarvão pode ser usado na preparação de catalisadores para esterificação e transesterificação na produção de biodiesel, como, já abordado na literatura, desenvolveram um catalisador heterogêneo baseado em biocarvão para transesterificação de óleo de canola (RAMOS, et al., 2011).

Quando o craqueamento ocorre na presença de moléculas de hidrogênio, o processo é denominado de hidrocraqueamento (Figura 5b) e o produto final de H-Bio, cuja principal vantagem é a eliminação completa de produtos oxigenados ao final da reação, diminuindo o caráter oxidante da mistura, o que poderia levar a problemas de corrosão no motor (PEREIRA, 2015). No hidrocraqueamento, a matéria-prima é submetida a uma temperatura de 450°C decompondo termicamente os TGAs com um rendimento aproximado de 60%, produzindo um combustível composto por ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e frações de alcanos e alcenos. No entanto, as plantas para este processo têm custos elevados para uma produção em pequena escala e o rendimento é baixo, quando comparado às outras rotas de síntese (PEREIRA, 2015).

Figura 5 - Reações de 5(a) craqueamento e 5(b) hidrocraqueamento.



Fonte: Pereira (2015).

3.5. Importância do equilíbrio líquido-vapor no processamento de biodiesel

Conforme mencionado em Veneral (2010), a descrição quantitativa de processos de separação utilizados, tanto no campo industrial como científico, a exemplo da destilação, extração e absorção, exigem um conhecimento íntimo das fases presentes no equilíbrio termodinâmico.

A obtenção de dados consistentes de ELV é essencial para a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, bem como para modelagem e simulação matemática destes sistemas, uma etapa cada vez mais necessária para a eliminação de operações custosas no desenvolvimento científico e industrial. Considerando que a destilação é um dos processos mais utilizados na indústria química para separação de misturas, um vasto conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio é requerido (VENERAL, 2010).

Neste contexto, propriedades termodinâmicas obtidas através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema reacional do biodiesel como pressão de vapor e temperatura de ebulição ou temperatura de ponto de bolha, figuram como promessa chave para avaliação das propriedades do combustível biodiesel (VENERAL, 2010).

Durante o processo produtivo do biodiesel são empregadas etapas de separação purificação que visam a obtenção do combustível dentro dos padrões especificados pela legislação. Portanto, é estritamente necessário conhecer propriedades termofísicas e dados de equilíbrio de fases tanto de ésteres alquílicos, quanto de óleos vegetais e dos ácidos graxos que o compõem, visto que essas informações são de grande importância às operações e ao dimensionamento de equipamentos (BELTING, 2013; KALVELAGE et al., 2014).

4. METODOLOGIA

A estrutura metodológica deste trabalho está dividida em três seções: (i) síntese de biodiesel; (ii), caracterização da fase leve e (iii) determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema pseudo-binário óleo de soja e etanol, e o sistema constituído pela fase leve da reação de transesterificação. Desta forma, foi possível representar as três etapas do processo de síntese de biodiesel **que são de** interesse deste trabalho: a transesterificação, a decantação e a recuperação do álcool **em excesso presente** na fase leve.

4.1. Síntese de biodiesel

A fim de sintetizar o biodiesel, para posterior estudo de equilíbrio líquido-vapor, foram realizados ensaios preliminares da reação de transesterificação homogênea, em bancada laboratorial, envolvendo óleo de soja comercial e álcool etílico 99%, sob catálise básica, utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Foram realizados testes em três aparatos experimentais: sistemas utilizando béquer com agitação e aquecimento; sistema utilizando uma célula de equilíbrio enjaquetada com aquecimento e controle de temperatura via banho ultratermostático e condensador acoplado à célula; e sistema utilizando balão volumétrico com aquecimento via chapa aquecedora e agitação, somado ao mesmo condensador anterior. No entanto, nos dois primeiros sistemas, não foi possível concretizar e validar a reação. Pelo terceiro aparato foi possível finalizar a reação e observar separação de fases e, portanto, será o discutido ao decorrer do texto. Este sistema reacional, mostrado na Figura 6, consiste em um balão volumétrico de 1L (1); um condensador (2) acoplado ao balão para promover a condensação do álcool evaporado ao meio reacional; um banho ultratermostático com recirculação, acoplado na entrada e saída do condensador, uma chapa de aquecimento com agitação magnética (3).

Figura 6 - Aparato experimental para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.



Fonte: Próprio autor (2023).

Inicialmente, define-se a massa de óleo e calculam-se as massas do catalisador básico e álcool etílico, como mostrado nas equações I e II, respectivamente (COSTA, 2021). Logo após, promove-se a formação do etóxido, mantido sob agitação por cerca de 2-3 horas. Após este período, o etóxido é aquecido em torno de 30°C e o óleo mantido até a temperatura de reação (64°C). Em seguida, óleo é adicionado ao balão contendo o etóxido formado e iniciada a reação sob agitação magnética durante 2 horas. Ao final do tempo reacional, a mistura é colocada em um funil de decantação e acrescidos 2%, em relação ao volume total da mistura, de ácido acético glacial, para neutralização da base, e deixado em decantação por 24 horas. Passado este período, retira-se a fase pesada, composta, majoritariamente, de glicerol e traços do catalisador (Figura 7).

$$m_{cat}(g) = \frac{\%_{cat}}{100} * m_o(g) \quad (I)$$

$$m_A(g) = \frac{MM_A}{MM_O} * \frac{A}{O} * m_o(g) \quad (\text{II})$$

Figura 7 - Etapa de decantação - separação das fases leve e pesada.



Fonte: Próprio autor (2023).

4.2. Caracterização da fase leve

A amostra da fase leve obtida da reação foi submetida à análise físico-química por meio da caracterização do pH, densidade e análise termogravimétrica (TG). A leitura de pH foi realizada tanto por fita de pH, quanto por um pHmetro digital. A densidade também foi mensurada em um densímetro digital.

4.3. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV)

Dados ELV foram determinados para o sistema pseudo-binário óleo de soja comercial + álcool etílico 99% e para o sistema contendo a fase leve, oriunda da transesterificação. O aparato experimental compreende: Ebuliômetro Othmer modificado (1); chapa de aquecimento com agitação magnética (2); fita aquecedora (3); regulador de voltagem Variac (4); agitador magnético (5); sensores de temperatura digitais (6); banho ultratermostático (7), à 5°C; isolante térmico e mangueiras de conexão (Figura 8).

Figura 8 - Aparato experimental para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.



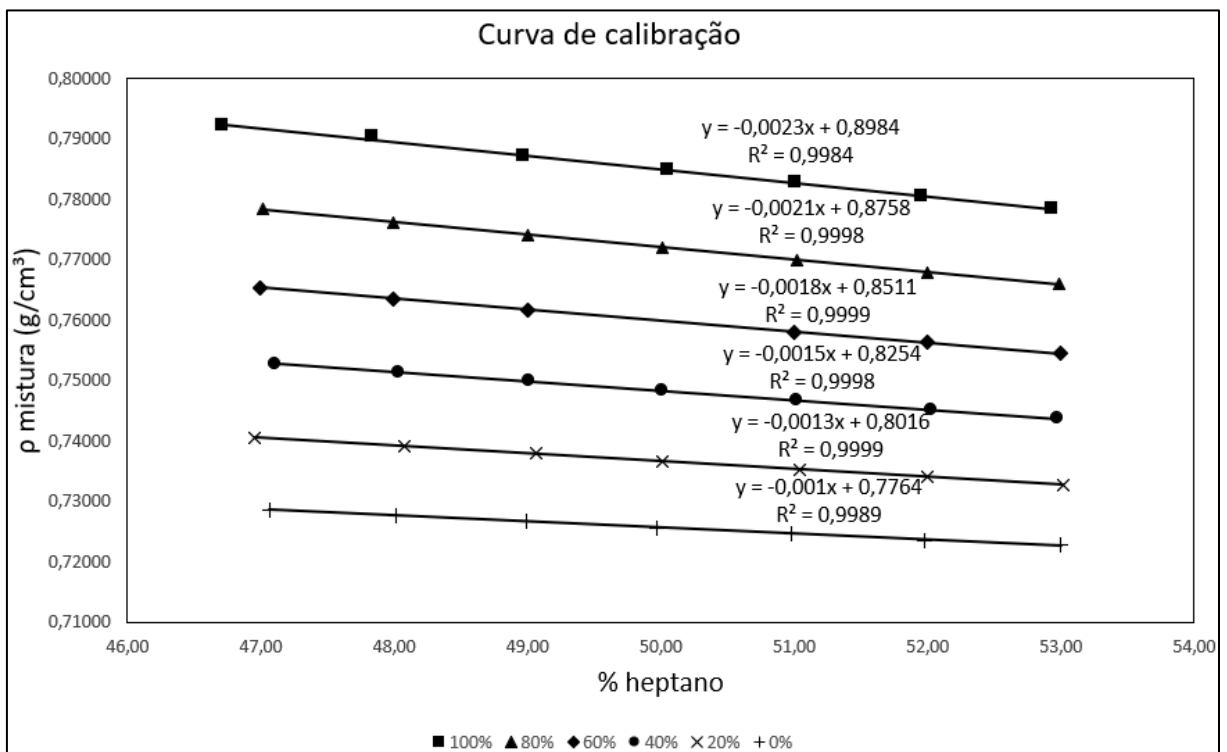
Fonte: Próprio autor (2023).

O procedimento operacional é caracterizado como um método dinâmico, em que o balão refervedor do ebuliômetro é alimentado com o sistema de interesse e promovendo o aquecimento até ebulição. Após certo tempo, a fase vapor é gerada e condensada retornando à fase líquida por reciclo. Passados 30 minutos, desde a primeira gota retornada ao boiler, são aferidos, em intervalos de 15 minutos, a temperatura das fases líquida e vapor e a taxa de reciclo, até que o sistema entre em equilíbrio, o qual pode ser notado pela proximidade das temperaturas de ambas as fases e a repetição dos dados em três leituras consecutivas. Atingido o equilíbrio,

encerra-se o experimento e são coletadas amostras das fases líquida e vapor para leitura de densidade e composição. Todo o experimento foi realizado à pressão atmosférica.

Para o sistema pseudo-binário óleo de soja e etanol, o experimento é iniciado apenas com o etanol e posterior inserção do óleo, com acréscimos de 25 mL para cada ponto experimental, e realizado até a máxima razão otimizada (1:10), adotada na transesterificação deste trabalho, o que corresponde à uma composição molar de óleo de, aproximadamente, 9%, e, portanto, região de baixa concentração molar. Para esse sistema em específico, foi utilizado heptano como solvente, na amostragem da fase líquida, visto que o óleo e o álcool contêm certa imiscibilidade, para poder, então, mensurar a densidade e determinar a composição das espécies, a partir das curvas de calibração de Belting (2013) para o sistema etanol e óleo de soja (Figura 9). Para o experimento realizado com a fase leve no ebuliômetro, seguiu-se o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, exceto pelo uso de heptano para leitura de densidade e composição.

Figura 9 - Curvas de calibração de Belting para análise de densidade e composição utilizando heptano como solvente.



Fonte: Adaptado de Belting (2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 a seguir apresenta todas as condições da reação de transesterificação utilizadas.

Tabela 3 - Condições reacionais para a reação de transesterificação - óleo de soja etanol com KOH (catalisador).

Variáveis	Condição
Razão óleo:álcool	1:10
Catalisador (%)	1
Temperatura (°C)	64
Tempo (min)	120
Pressão	Atmosférica (101,3 kPa)

Fonte: Próprio Autor (2023).

A utilização de um excesso de álcool no meio reacional é justificada pela reversibilidade da reação de transesterificação. Este excesso promove um aumento no rendimento em ésteres, apesar da estequiometria da reação química requerer três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo. Sendo assim, o equilíbrio é deslocado no sentido de formação dos produtos, a fim de maximizar a produção de ésteres graxos, como mencionado em Ramos *et al.* (2011). De acordo com a literatura, a faixa de temperatura utilizada para produção de biodiesel compreende de 30-70°C, a depender do álcool utilizado. Valores mais altos de temperaturas aumentam a taxa de reação e conversão em ésteres, como relatado em Moraes *et al.* (2013) e Costa (2021). Sendo assim, foi adotada a temperatura reacional de 64°C, assim como considerado por Dib (2010) e Costa (2021). Este valor está abaixo do ponto de ebulição do etanol. A escolha do etanol está relacionada ao fato de apresentar menor toxicidade, frente ao metanol, por ser produzido de fonte renovável e destaque na produção nacional. A quantidade de catalisador adotada foi de 1% mássico em relação à massa de óleo definida, e é a que normalmente é empregada, pois a utilização de valores maiores que 1%, provocará riscos de competição entre as reações de saponificação e transesterificação.

Com relação a caracterização físico-química da fase leve, foi verificado uma massa específica, à 25°C, de 0,86441 g/cm³. Este valor está dentro da faixa aceitável da Resolução ANP nº 45/2014 e próximo de valores encontrados em Dib (2010) e Costa (2021), os quais usaram condições reacionais bastante semelhantes ao deste trabalho. Portanto, é um indicativo de que a reação desenvolvida promoveu a formação de biodiesel. Quanto ao pH, o valor medido

foi de 6,21, à 32°C, indicando um caráter ácido, mas que mantém dentro da faixa aceitável de pH, sem etapa de lavagem. Vale destacar que, conforme mencionado em Miyashiro *et al.* (2013), o pH para o biodiesel deve-se apresentar neutro, a fim de proporcionar aos motores uma vida útil prolongada, entretanto, a etapa de lavagem da fase leve não era ideal para a etapa subsequente (estudo ELV) deste trabalho (Tabela 4).

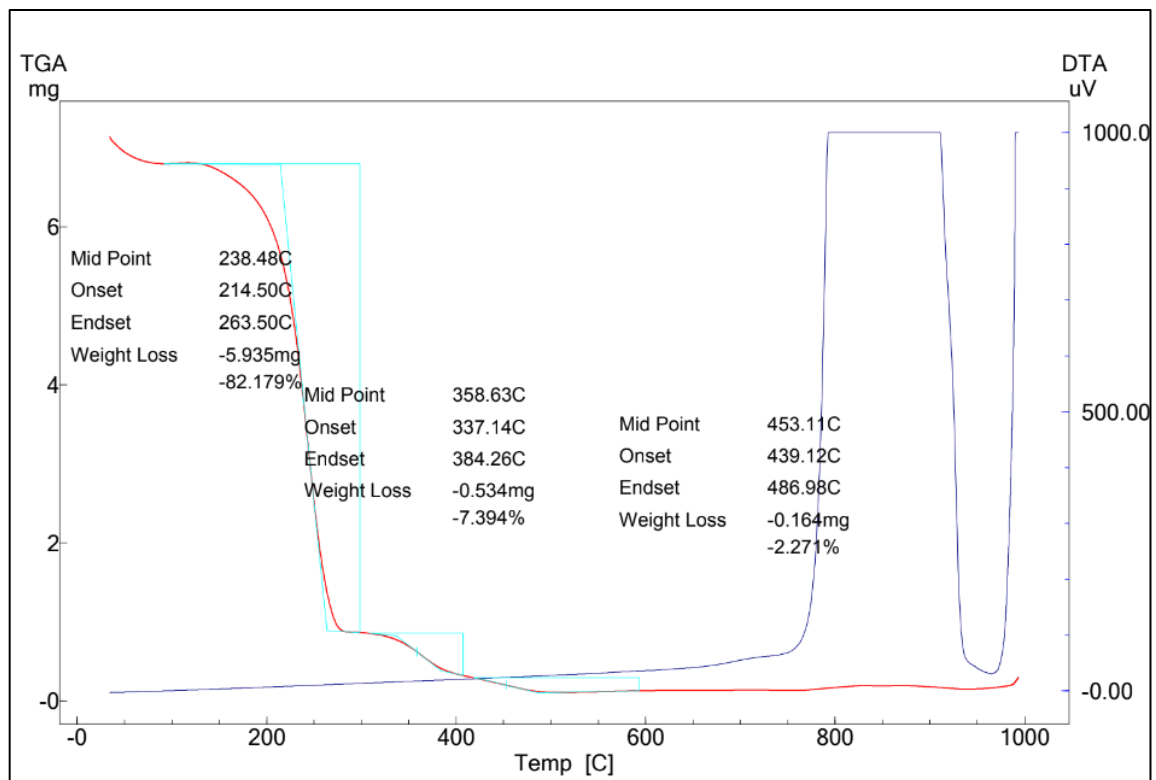
Tabela 4 - Resultados experimentais de densidade e pH da fase leve.

Parâmetro	Este trabalho	Costa (2021)	Dib (2010)	Miyashiro <i>et al.</i> (2013)	ANP n°45/2014
ρ (g/cm ³)	0,86441	0,87016	0,899	-	0,850-0,900
pH	6,21	-	± 6	6-7	-

Fonte: Próprio autor (2023).

O resultado da análise termogravimétrica referente à fase leve da reação, é mostrado na Figura 10 a seguir.

Figura 10 - Resultado da análise termogravimétrica da fase leve.



Fonte: Próprio autor (2023).

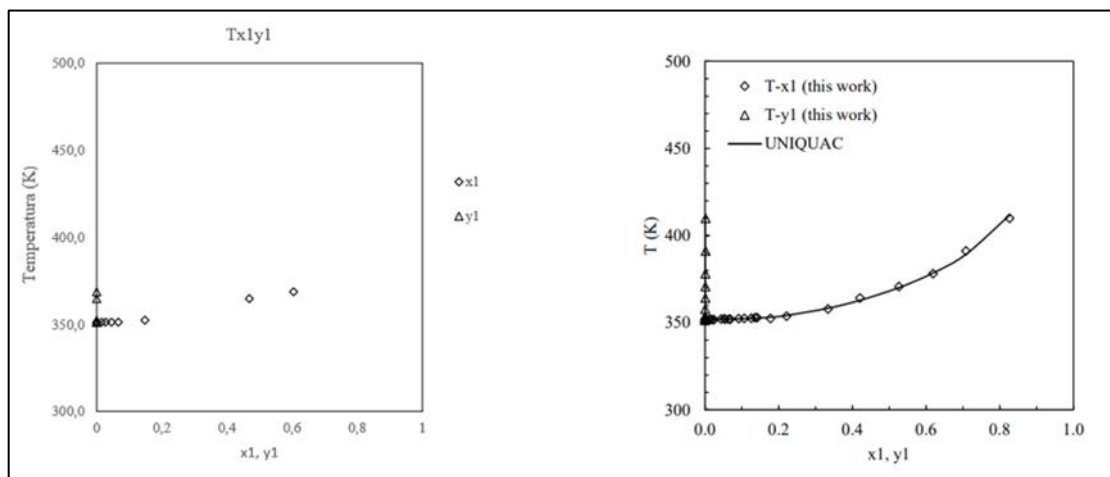
A curva em vermelho representa termogravimétrica (TGA), a curva azul, a derivada (DTA), enquanto a azul claro, uma representação geométrica do cálculo realizado pelo *software* do equipamento. Observando o gráfico acima, verifica-se que até, aproximadamente, 90°C, ocorreu um decréscimo na massa da amostra, o qual indica a presença de etanol com uma perda aproximada de 0,341707 miligramas do total amostra inserida para análise. Analisando a segunda perda de massa registrada, observa-se que a mesma corresponde ao maior decréscimo de massa (82,18%) da amostra, à uma temperatura média de 263°C, e que podemos associar ao éster produzido na transesterificação. Quanto à terceira e quarta perda de massa, a faixa de temperatura correspondeu entre 350-450°C, as quais podem evidenciar pequenos traços de glicerina e óleo de soja presentes na amostra da fase leve, visto que, de acordo com a literatura, o ponto de ebulição para o óleo de soja, ocorre a partir de 226°C, e considerando a composição em termos de ácidos graxos, uma maior porcentagem em ácido linoleico (35-60%) cujo p.e. é de 360°C. A mesma interpretação vale para a presença de glicerina, a qual possui um p.e. de 290°C, aproximadamente. Considerando a massa total efetiva, pôde-se calcular a fração mássica para o etanol e éster, com valores iguais a 4,86% e 84,6%, respectivamente.

Os dados de equilíbrio referentes ao sistema pseudo-binário óleo de soja comercial + álcool etílico 99% determinados pelo ebuliômetro Othmer (Tabela 6 - Apêndice A) foram plotados em um diagrama de fases T-xy (temperatura-composição das fases líquida e vapor), conforme Figuras 11 e 12.

Figura 11 - Dados experimentais de ELV T-xy para o sistema óleo de soja (1) + etanol (2), à pressão atmosférica (101,3 kPa). 11(a) - este trabalho; 11(b) -Belting (2013).

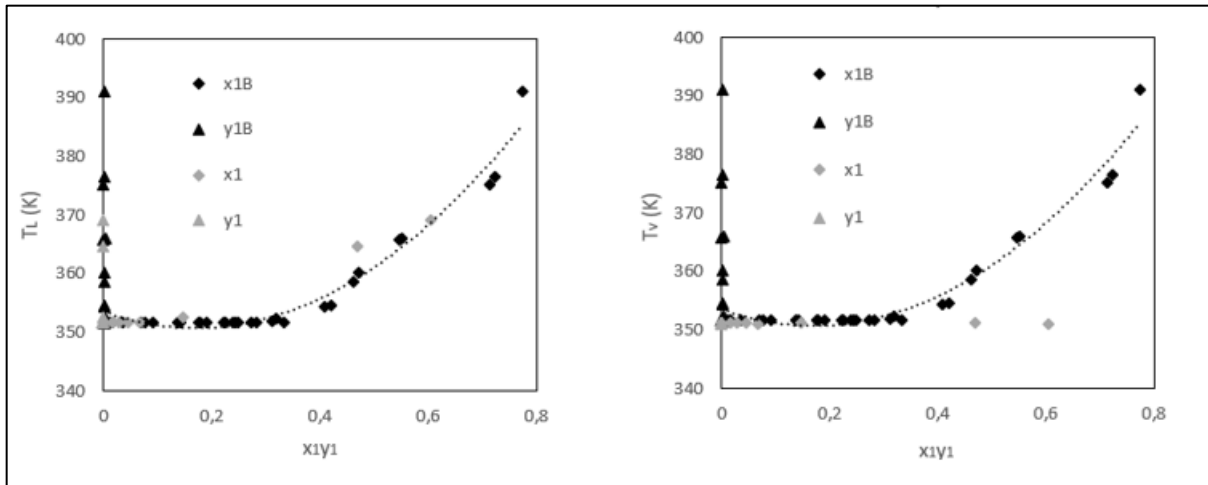
(a)

(b)



Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 12 - Comparação entre a temperatura das fases líquida e vapor de equilíbrio deste trabalho ($\blacktriangle, \blacklozenge$) com a temperatura considerada na tese de doutorado ($\blacktriangle B, \blacklozenge B$) de Belting (2013).



Fonte: Próprio autor (2023).

O experimento ELV para o sistema pseudo-binário foi realizado à baixas concentrações de óleo, além de dois pontos, próximos à concentração equimolar. Estes dois pontos são resultados da tentativa de representar o experimento na concentração de 50% molar de óleo de soja em etanol. Entretanto, as leituras resultaram em, aproximadamente, 47 e 60% molar (Figura 11a). Na figura 12, compara-se a temperatura de equilíbrio considerada de ambas as fases deste trabalho, com a temperatura representativa do equilíbrio em Belting (2013), neste caso, a da fase vapor. Analisando as Figuras 12a e 12b, foi observado uma melhor concordância da temperatura da fase líquida deste trabalho, com os resultados apresentados em Belting (2013), pois nitidamente nos nossos experimentos a temperatura do vapor está representando o ponto de saturação do etanol puro, caracterizando uma coluna de destilação, ao invés de um estágio de equilíbrio entre o boiler a região do termômetro superior.

Com relação aos resultados de temperatura observa-se que, à uma composição de 47% molar de óleo, correspondeu à 91,7°C, enquanto, em Belting (2013), correspondeu à 86,92°C. Esta diferença de quase 5°C acima pode ser justificada pelas taxas de aquecimento e agitação impostas ao sistema, durante a realização do experimento, gerando espuma e até refluxo, evidências de sobreaquecimento do sistema em relação ao equilíbrio. Já para o último ponto experimental deste trabalho (60% molar de óleo), pode ser observado que com a redução das taxas de aquecimento e agitação ao longo da condução do experimento favoreceu a proximidade do equilíbrio, ou do estado estacionário. Outro aspecto que deve ser considerado

está relacionado ao fato do sistema ter sido conduzido aberto para a atmosfera ambiente, o que ocasiona uma evaporação parcial do álcool promovendo, assim, uma maior concentração de óleo de soja com o tempo de experimento. Vale destacar, ainda, os valores da densidade da fase vapor cujo valor do último ponto (0,79674 g/cm³), mais concentrado em óleo, foi menor que a do penúltimo ponto (0,79820 g/cm³), o que evidencia a maior vaporização e até possível perda de etanol no sistema, pelo sobreaquecimento. Apesar de tudo, o valor de composição e temperatura da fase líquida no equilíbrio, para o último ponto experimental, estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Como forma de evidenciar esta perda de etanol, de maneira quantitativa, realizou-se um balanço de massa com auxílio de um cálculo *flash*, considerando a alimentação o ponto de 47% molar em óleo. Para tanto, foram utilizadas as equações III e IV que representam os balanços de massa global e por componente, respectivamente. A fase vapor condensada foi considerada como solução ideal (Equação V), visto que não foi observado na amostragem a formação de duas fases. A partir dos resultados gerados e analisando a Tabela 5, verifica-se que a concentração em óleo calculado foi menor que o valor experimental, o que evidencia essa evaporação do álcool.

$$F = L * V \quad \text{(III)}$$

$$z_i F = x_i L * y_i V \quad \text{(IV)}$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{y_1}{\rho_1} + \frac{(1 - y_1)}{\rho_2} \quad \text{(V)}$$

Onde, F – alimentação; L – fase líquida; V – fase vapor condensada; z_i – composição da espécie i na alimentação; x_i – composição da espécie i na fase líquida; y_i – composição da espécie i na fase vapor; ρ – densidade da mistura pseudo-binária óleo de soja + etanol; 1 – óleo de soja; 2 – etanol.

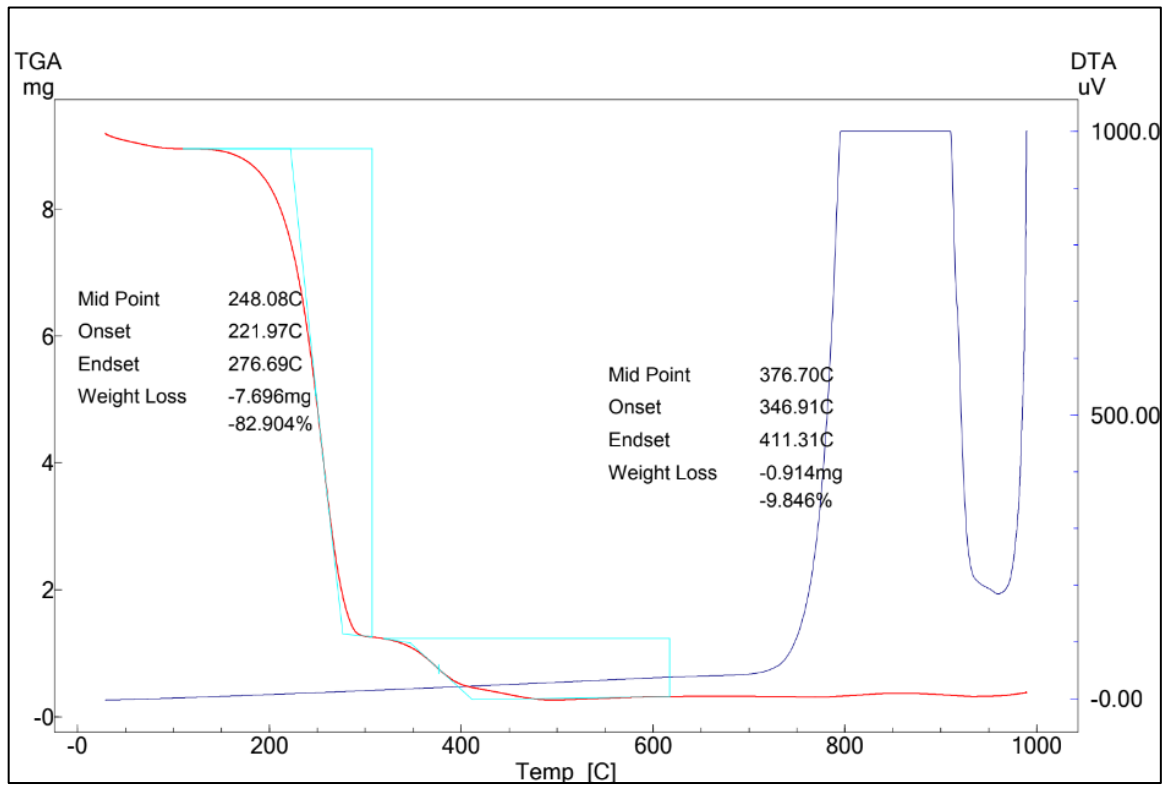
Tabela 5 - Composições experimental e calculada para o óleo de soja (1) etanol (2) referente ao equilíbrio.

	x ₁	x ₂
Experimental	0,60506	0,39494
Calculado	0,49979	0,50021

Fonte: Próprio autor (2023).

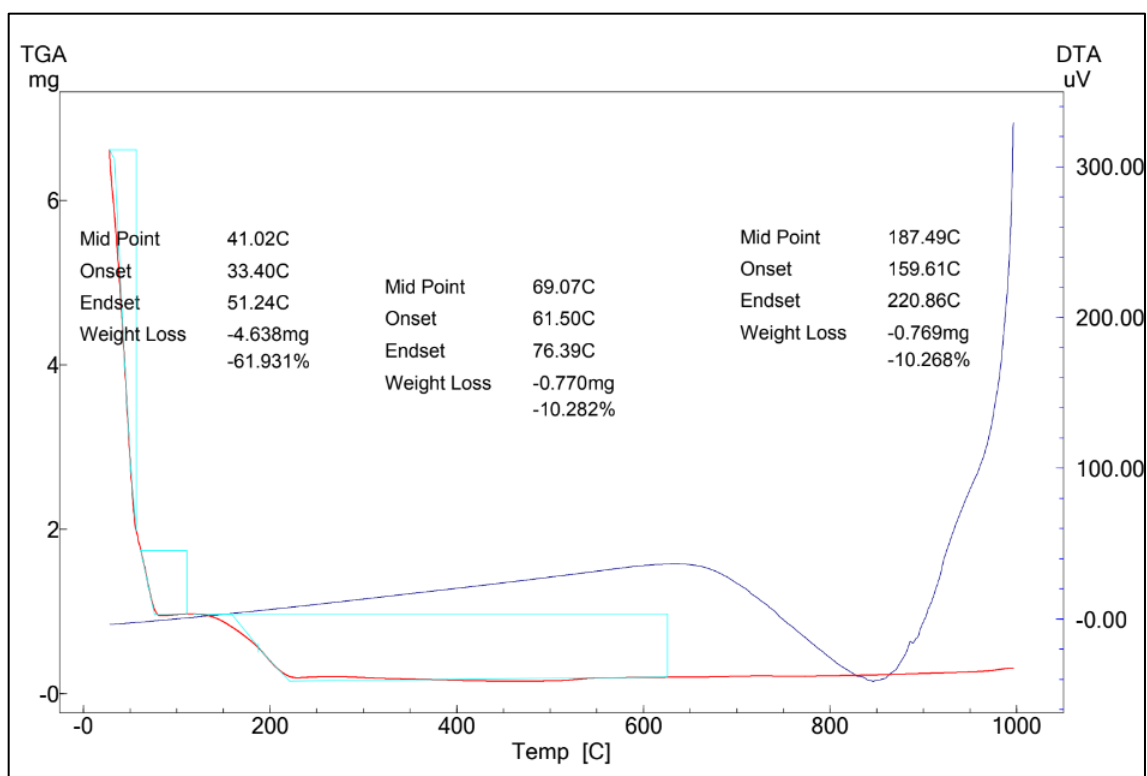
A análise termogravimétrica realizada para amostras das fases líquida e vapor, do equilíbrio, para o experimento ELV da fase leve, são mostradas nas Figuras 13 e 14. Para esse sistema, foi determinado um ponto experimental, à pressão atmosférica, cujos dados de equilíbrio encontram-se na Tabela 7 – Apêndice A.

Figura 13 - Análise TG para a amostra da fase líquida do ebuliômetro.



Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 14 - Análise TG para a amostra da fase vapor condensada do ebuliômetro.



Fonte: Próprio autor (2023).

Pela figura 13, verifica-se que, do início da curva TG (29°C) até 100°C, houve uma menor perda de massa (0,245238 miligramas) e que, neste caso, também pode ser associado a presença de etanol na amostra. Na faixa de temperatura de 140-280°C, verifica-se uma maior perda de massa neste intervalo e uma pequena parcela de massa (9,8%), à temperaturas maiores, comportamentos bastante semelhantes à análise feita para a fase leve (Figura 10). Considerando a massa total efetiva, encontrou-se a fração mássica para o etanol e éster, correspondentes a 2,75% e 86%, respectivamente. Estes resultados evidenciam o aumento da concentração da fase líquida no boiler no equilíbrio.

Pela figura 14, observa-se que os dois primeiros eventos de perda de massa, correspondem ao etanol e mostra a predominância desta espécie na fase vapor gerada. O terceiro evento corresponde a uma pequena fração e que pode ser associada a traços de éster que foram vaporizados. As frações mássicas para o álcool e éster, foram, 88% e 11,8%, respectivamente, o que reforça o fato da fase vapor ser rica em etanol.

6. CONCLUSÕES

O estudo da síntese de biodiesel via reação de transesterificação proporcionou a determinação do aparato experimental e das condições reacionais que melhor atenderam a este trabalho, como a razão estequiométrica 1:10 e temperatura de 64°C.

Pelo estudo e análise dos dados experimentais ELV envolvendo o sistema pseudo-binário óleo de soja + etanol, pode-se afirmar que a metodologia empregada demonstra concordância quantitativa na faixa de concentrações de óleo estudadas validando o procedimento empregado na determinação experimental do ELV, apesar do excesso de aquecimento e agitação impostos ao sistema, na faixa de concentração equimolar. Além disto, foi verificada que a temperatura da fase líquida foi a que melhor representou o equilíbrio para este sistema, o que foi evidenciado, também, em sistemas com mais de um componente, como é o caso de sistemas eletrolíticos, nos trabalhos de Penha (2022) e Dantas (2023).

A representação do processamento do biodiesel, mas especificamente, na recuperação do álcool da fase leve, pelo ensaio no ebuliômetro Othmer, demonstrou concordância tanto qualitativa, a partir do equilíbrio observado no ebuliômetro com a condensação e recirculação da fase vapor, quanto semi-quantitativa, através da análise termogravimétrica, evidenciando uma concentração da fase líquida, ao atingir o equilíbrio de fases, pelos valores obtidos de perda de massa e cálculo das frações mássicas de etanol e éster. Estes resultados sugerem, ainda, que o etanol presente na fase leve, poderia ser recuperado por uma destilação de poucos estágios.

Em resumo, a abordagem das três etapas principais de um processo típico de produção de biodiesel, a partir da transesterificação, decantação das fases leve e pesada e recuperação do álcool excedido da fase, foi representativa para a proposta deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, A. A. et al. Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation. **Fuel**. 271. 117688. (2020).

ANP, Nota técnica N° 10/2021/SBQ-CPT-CQC/SBQ/ANP-DF. **Análise de impacto regulatório -especificações nacionais do biodiesel (B100)**. Brasília, 13 de setembro de 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/1607120-especificacoesnacionais-do-biodiesel-b100.pdf>

BELTING, P. C. **Vapor Liquid Phase Equilibrium in the Vegetable Oil Industry**. 2013. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

BIRCHAL, M. A. S.; BIRCHAL, V. S. Automação de uma planta de produção de biodiesel. **E-xacta**, v. 6, n. 2, p. 139-145, 2013.

CÂMARA, H. N. S. **Avaliação dos dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas de interesse do biodiesel**. 2023. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

COSTA, T. K. O. **Avaliação da conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando álcoois de cadeia curta**. 2021. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

CUSTÓDIO, A. F. **Modelagem e Simulação do Processo de Separação de óleo de soja-hexano por evaporação**. 2003. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2003.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto gerador**. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira-SP, 2010.

DANTAS, E. D. **Solubilidade do carbonato de cálcio no processamento de petróleo e gás natural**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2023.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. **Revista Acadêmica Ciência Animal**, v. 8, n. 1, p. 103-112, 2010.

GUIMARÃES, F. S. **Craqueamento e hidrocraqueamento catalítico de óleo de soja sobre catalisadores ácidos e básicos para obtenção de biocombustíveis**. 2019. Tese de Doutorado - Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2019.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

KALVELAGE, P. M. S. et al., **Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor da mistura pseudo-binária biodiesel e etanol**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, nº 20, 2014, Florianópolis-SC.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2008.

MANCIO, A. A. **Simulação de processo de produção e purificação de biodiesel a partir de óleo de microalgas**. 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2011.

MORAIS, F. R.; *et al.* Influência da temperatura e da razão molar na produção contínua de biodiesel. **Scientia Plena** 9, Vol. 9, Num. 10, 104202, 2013.

MIYASHIRO, C. S. *et al.* Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 1, p. 63-76, 2013.

OCAMOTO, A. N. *et al.* **Indústria da produção de biodiesel**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana-PR, 2018.

OLIVEIRA, H. N. M. DE. **Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos**. 1999. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 1999.

PENHA, V. C. S. **Solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas contendo CO₂ e monoetilenoglicol**. 2022. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

PEREIRA, F. A. **Processo de produção e purificação do biodiesel de amendoim**. 2015. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2015.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Termodinâmica molecular de los equilibrios de fases**. Prentice Hall Iberia., Tercera edición, 728 f, Madrid, 2000.

RAMOS, L. P. *et al.* Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RIBEIRO, C. B.; SCHIRMER, W. N. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 2, n. 2, p. 16-22, 2017.

SANTOS, A. C. *et al.* Aplicação industrial de óleos vegetais em biocombustível: um estudo prospectivo e análise de sinais para apontar tendências de mercado. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 39, n. 2, p. 26995, 2022.

SCHNEIDER, R. E. A. **Projeto preliminar de equipamento didático produtor de biodiesel**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Santa Maria, Cachoeira do Sul-RS, 2019.

SOUZA, M. S. **Produção de biodiesel a partir do destilado de desodorização do óleo de soja empregando catálise heterogênea**. 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

VENERAL, J. G. **Equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões de ésteres de ácidos graxos e de sistemas relacionados à produção de biodiesel**. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, 2010.

**APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA ÓLEO DE SOJA +
ETANOL**

Tabela 6 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), à pressão atmosférica, do sistema pseudo-binário: óleo de soja + etanol 99%.

X molar óleo	T_L (K)	T_v (K)	P(kPa)
0,00000	351,6	351,1	100,505
0,01645	351,6	351,2	100,775
0,02729	351,7	351,1	101,504
0,04409	351,6	351,1	101,430
0,06672	351,6	351,0	101,404
0,14783	352,5	351,1	101,614
0,46814	364,7	351,2	100,640
0,60477	369,1	351,0	100,590

Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 7 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), à pressão atmosférica, do sistema formado apenas pela fase leve da transesterificação.

T_L (K)	T_v (K)	P(kPa)
363,35	351,55	101,062

Fonte: Próprio autor (2023).

Observação: Os dados de pressão atmosférica foram coletados do Instituto Nacional de Pesquisas Especiais (INPE-RN).