



**Marcos Endry
Moreno Cruz**

**Modelação da produção do biodiesel com a soft-
SAFT**



**Marcos Endry
Moreno Cruz**

**Modelação da produção do biodiesel com a soft-
SAFT**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Mariana Belo Oliveira, Estagiária de Pós-Doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais e irmãos.

o júri

presidente

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin

Professor Associado com Agregação no Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

Professor Associado com Agregação no Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Mariana Belo Oliveira

Estagiária de pós-doutoramento no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Doutora Ana Maria Antunes Dias

Estagiária de pós-doutoramento no Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

agradecimentos

Aproveito estas linhas para endereçar palavras de apreço ao meu orientador, prof. Doutor João Coutinho e minha coorientadora, Doutora Mariana Oliveira, pela forma como conduziram todo o trabalho desenvolvido.

Agradeço, particularmente, a Doutora Mariana Oliveira, pela paciência, pelo ambiente de trabalho e pela motivação.

Gostaria de deixar um gesto de carinho e satisfação à toda equipa que trabalha em prol da qualidade do curso de Engenharia Química naquela que foi a minha segunda casa durante muitos e longos anos, a Universidade de Aveiro. Aos professores, Doutor Carlos Silva e Doutor João Coutinho pelas palavras que encorajaram este 'sprint' final, ao professor Avelino Silva pelo incansável apoio ao longo destes anos.

Agradeço ao meu pai, Jorge Augusto Cruz, à minha mãe, Maria Madalena Moreno e aos meus irmãos pelos sacrifícios feitos ao longo desses anos em nome dos meus estudos e todos os meus familiares que me apoiaram, em particular, Cecília Moreno.

Não menos importantes foram aqueles que me apoiaram nos momentos de fragilidade, quer com uma palavra amiga, quer com gestos de solidariedade e compatriotismo, falo de um pai, amigo e compatriota, Carlos Manuel Paixão e a Adriana Soares, pela insistência, motivação e esperança.

Agradeço à minha amada, Olga Nobre Lima, pelas palavras que fortaleceram o espírito de sacrifício necessário para levar esta jornada a bom porto e ao meu tio amigo, Mário Lima pelo companheirismo no aproximar da meta.

Aos meus colegas que me acompanharam de perto, Graça Oliveira, Pedro Martins, Filipe Alves Oliveira, Cristiano Júnior, Nair, Jacinto Veiga e muitos mais, por tornarem esta experiência académica mais viva, mais fácil e menos dolorosa nos momentos de aflição.

Agradeço a amabilidade de todos os meus colegas e professores que me acompanharam nesta difícil e íngreme subida que agora acaba.

palavras-chave

Soft-SAFT, Biodiesel, Ésteres, equilíbrio de fases.

resumo

O declínio das reservas dos combustíveis fósseis e os impactos ambientais inerentes ao seu uso, têm fomentado o crescente interesse em biocombustíveis. O biodiesel, mistura de ésteres de ácidos gordos, essencialmente metílicos e etílicos, figura neste contexto como uma boa alternativa ao diesel convencional.

Dadas as restrições na sua composição e as normas que regulam a sua comercialização, a otimização dos processos de separação e purificação constitui um passo fundamental para fornecer biodiesel com a qualidade e especificações de mercado.

Com vista ao desenvolvimento preditivo que possa ser utilizado no projeto e otimização de unidades de produção de biodiesel foi aqui estudada a modelação do equilíbrio de fases dos sistemas relevantes que ocorrem durante o processo de produção, nomeadamente, o equilíbrio líquido-vapor de sistemas éster + álcool e a solubilidade da água em ésteres, recorrendo à equação de estado soft-SAFT.

Os resultados obtidos demonstraram a boa capacidade preditiva do modelo e uma boa concordância com os dados experimentais. O equilíbrio líquido-vapor foi descrito com apenas um parâmetro binário, ξ , sendo igual a 1,05 para todos os sistemas a pressões baixas e sistemas com metanol a pressões elevadas e 1,10 para os sistemas éster + etanol a pressões elevadas.

A solubilidade da água em éster foi descrita recorrendo a dois parâmetros binários, todos diferentes e desviando-se da unidade em alguns casos, cujos resultados realçaram a boa performance do modelo na descrição do equilíbrio líquido-líquido.

keywords

soft-SAFT, Biodiesel, alkyl esters, phase equilibria.

abstract

The decline of the reserves of fossil fuels and the environmental impacts associated with their use, has led to a growing interest in biofuels. Biodiesel, a blend of fatty acid esters, mainly methyl and ethyl esters, appears in this context as a good alternative to conventional diesel fuel.

Given the constraints on its composition and the rules governing their marketing, optimization of the separation and purification processes is an essential step to provide biodiesel in accordance with the quality and market specifications.

To develop prediction models that can be used in the design and optimization of biodiesel production units, it was studied the phase equilibrium of the relevant systems that occur during the production process, particularly the ester + alcohol liquid-vapor equilibrium systems and the water solubility in esters, using the soft-SAFT equation of state.

The results showed a good predictive ability of the model and a good agreement with experimental data, which were used to adjust the binary parameters. The vapor-liquid equilibrium was described with only one binary parameter, ξ , equal to 1.05 for all systems at low pressure and systems with methanol at high pressures and 1.10 for systems ester + ethanol at high pressures.

The water solubility of the ester was described using two binary parameters, all different and in some cases, deviating from unit. The results have highlighted the good performance of the model in describing the liquid-liquid equilibrium.

Conteúdo

Índice	i
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	v
Nomenclatura	vii
Introdução	1
1 Processo de produção de Biodiesel	7
2 Soft-SAFT EoS	13
2.1 O comportamento associativo das moléculas	17
2.2 Parâmetros moleculares dos compostos puros	19
2.3 Pressão de Vapor	28
2.4 Densidades	29
3 Equilíbrio de fases	33
3.1 Equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas	33
3.2 Equilíbrio líquido-vapor a pressões elevadas	38
3.3 Equilíbrio líquido-líquido	43
Conclusão	47
Bibliografia	49
Apêndice A Estimativa da pressão de vapor para alguns ésteres	52

Apêndice B	Metodologia de modelação com a <i>soft</i>-SAFT	54
B.1	Abordagem geral	54
B.2	Compostos puros	56

Lista de Figuras

1	Diagrama de fluxo simplificado	4
1.1	Semi-reações de transesterificação.	7
1.2	Transesterificação. Esquema global.	8
1.3	Reação de saponificação.	9
1.4	Esterificação de ácidos gordos livres.	9
1.5	Formação da água.	10
1.6	Diagrama detalhado do processo de produção de biodiesel.	11
2.1	Modelo molecular de Lennard-Jones	14
2.2	Esquema associativo dos álcoois.	18
2.3	Esquema associativo da água.	18
2.4	Esquema de enumeração dos carbonos para a nomenclatura dos ésteres metílicos (2.4(a)) e etílicos (2.4(b)).	19
2.5	Número de segmentos, m , em função da massa molecular	24
2.6	σ em função da massa molecular.	25
2.7	σ em função da massa molecular para ésteres e alcanos	25
2.8	ϵ de ésteres.	26
2.9	ϵ de ésteres e alcanos.	26
2.10	Correlação do σ para ésteres e alcanos	27
2.11	ϵ de ésteres e alcanos.	27
2.12	Pressão de vapor experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	28
2.13	Pressão de vapor experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	29
2.14	Densidade de liquido experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	30
2.15	Densidade de liquido experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	30

2.16	Densidade de líquido experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	31
2.17	Densidade de líquido experimental vs previsão da <i>soft</i> -SAFT	31
3.1	Acetato de metilo + metanol	34
3.2	Propanoato de etilo + metanol	35
3.3	Butanoato de etilo + metanol	35
3.4	Oleato de metilo + metanol, meristato de metilo + metanol, laurato de metilo + metanol.	36
3.5	Metanoato de etilo + etanol	36
3.6	Butanoato de metilo + etanol	37
3.7	Oleato de metilo + etanol, miristato de metilo + etanol, laurato de metilo + etanol.	37
3.8	Acetato de hexilo + metanol e acetato de hexilo + etanol	38
3.9	Laurato de metilo + etanol com $\xi=1.05$	39
3.10	Miristato de metilo + etanol com $\xi=1,05$	39
3.11	ELV a pressões altas C_{12} + metanol	40
3.12	ELV a pressões altas C_{14} + metanol	40
3.13	ELV a pressões altas $C_{18:3}$ + metanol	41
3.14	ELV a pressões altas C_{12} + etanol	42
3.15	ELV a pressões altas C_{14} + etanol	42
3.16	Solubilidades da água em C_6 a C_8	43
3.17	Solubilidades da água em C_{12} a C_{14}	44
3.18	Solubilidades da água em C_{16} a C_{18}	44
3.19	ξ e η em função da massa molecular	45
3.20	ξ e η em função da massa molecular	45
B.1	Metodologia de modelação com a <i>soft</i> -SAFT.	55
B.2	Modelação de compostos puros	56

Lista de Tabelas

1	Composição normalizada do biodiesel.	3
1.1	Composição de óleos vegetais.	9
2.1	Equações de estado publicadas na literatura com aplicação para fluidos de Lennard-Jones	15
2.2	Ésteres metílicos estudados.	20
2.3	Parâmetros moleculares da <i>soft</i> -SAFT.	21
2.4	Parâmetros moleculares da <i>soft</i> -SAFT para ésteres metílicos e etílicos.	22
3.1	Parâmetros binários para os sistemas <i>éster</i> + H_2O	43
A.1	Parâmetros para a estimativa da pressão de vapor a partir das equações A.1 e A.2.	53
B.1	Dados de entrada em função tipo de cálculo.	55

Nomenclatura

Abreviaturas

AAD Desvio absoluto médio.

BWR Bennedict-Webb-Rubin

DG diglicérido

FFA Ácidos gordos livres (Free Fatty Acid)

GEE Gases de efeito de estufa.

GLI Glicerol

LJ Lennard-Jones

MG monoglicérido

TG Triglicérido

Lista de Símbolos

A^{res} Energia residual de Helmholtz.

$C_{x,y}$ Éster metílico ou etílico com x átomos de Carbono na cadeia alquílica e y insaturações.

g_{LJ} Função de distribuição radial do modelo esférico de *Lennard-Jones*.

k_B Constante de Boltzmann.

K_{HB} Volume de associação.

m	Número de segmentos da molécula.
M_i	Massa molecular do monómero i .
M_w	Massa molecular.
N_A	Número de Avogadro.
NP	Número de pontos utilizados na regressão.
p	Pressão total.
p^{vap}	Pressão de vapor.
T	Temperatura.
x	Composição da fase líquida.
X_i^α	Fração de monómeros não ligados ao ponto associativo α .
x_i	Fração molar do monómero ou componente i . Se $i = H_2O$, x_i a solubilidade da água em ésteres.
y	Composição da fase de vapor.

Letras Gregas

$\Delta^{\alpha\beta i}$	Força de ligação entre o ponto associativo α e o ponto associativo β .
ε	Energia despersiva.
ε_{HB}	Energia de associação.
η_{ij}	Parâmetro de <i>Lorentz-Berthelot</i> que corrige a assimetria no tamanho das moléculas i e j .
ξ_{ij}	Parâmetro de <i>Lorentz-Berthelot</i> que corrige a energia das moléculas dada a mistura de componentes i e j .
ρ	densidade.
ρ^L	Densidade da fase líquida.

ρ^{vap} Densidade da fase de vapor.

σ Tamanho dos segmentos da molécula.

Introdução

O problema da eficiência energética combinada com a sua procura crescente está no cerne das questões ambientais, tanto é que, atualmente, existem programas de natureza científica e política que combinam a investigação e grupos multidisciplinares com o intuito de providenciar análises quantitativas, projeções e previsões fiáveis no que respeita ao risco associado às mudanças climáticas e desafios à limitação da influência das atividades humanas no seu meio (exemplo: MIT Joint Program on Science and Policy of Global Change)^[1].

Isto realça a importância e a influência do fenómeno da responsabilidade global pelas alterações climáticas e malefícios da atividade humana na reestruturação de todo e qualquer sector que desenvolva atividades relevantes neste contexto. Nestas circunstâncias, a viabilidade e avanços do sector da energia dependerão grandemente da compreensão das principais forças que irão reger o nosso futuro, designadamente, das incertezas de natureza económica, das metas definidas para a estabilização do problema do aquecimento global, das projeções das reservas naturais e as implicações das políticas alternativas inerentes ao consumo energético^[1].

A projeção do crescimento populacional mais recente, aponta para mais de dez mil milhões de habitantes para o final do século XXI, o que está aliado a um acréscimo significativo na demanda energética mundial (cerca de 11% até 2015 e 42% até 2050) e, por conseguinte, um aumento das emissões de CO_2 e outros poluentes, especialmente nos países desenvolvidos^[1].

No que respeita à energia, as projeções indicam uma duplicação a meados do corrente século no consumo energético. Face à tendência das emissões globais de gases de efeito de estufa (GEE) continuar a crescer rapidamente, deu-se início a uma transição, para combustíveis alternativos, i.e., a utilização em larga escala, de fontes renováveis, sistemas de captura e armazenamento de dióxido de carbono e/ou sistemas de propulsão alternativas para veículos.

A utilização de biocombustíveis como fonte primária de energia estima-se seja quatro vezes superior em 2050 comparado com valores registados em 2010^[1].

Nos últimos 25 anos, a indústria de combustíveis líquidos tem vindo a substituir gradualmente o petróleo por uma variedade de fontes energéticas como o gás natural, biomassa e carvão^[1].

As tecnologias emergentes, nomeadamente, a fermentação, conversão enzimática e combustíveis a partir de biomassa, produzem coprodutos de valor acrescentado que podem servir de matéria-prima para a indústria química. Isto tem influenciado toda a reestruturação da indústria de combustíveis^[1].

O previsível declínio das reservas de combustíveis fósseis, a luta em prol da sustentabilidade dos países dependentes da sua importação e a instabilidade política das regiões exportadoras fomentam a procura das referidas alternativas^[1,2]. A conjuntura socioeconómica e política global favorecem, de modo particular, a emergente procura de alternativas aos combustíveis fósseis, designadamente os biocombustíveis.^[1,2]

Embora estes estejam, geralmente, associados à subida de preço dos géneros alimentícios, a fração de terrenos destinados à produção de biocombustíveis, representam apenas 1% de terrenos ocupados para atividades afins^[1].

O biodiesel, mistura de ésteres etílicos e metílicos de ácidos gordos, obtido por transesterificação de óleos vegetais, figura neste cenário como umas das alternativas mais interessante dada a variedade de matérias-primas que pode ser utilizada para sua obtenção^[1,2].

Para fornecer biodiesel com a qualidade regulada pelas normas (ASTM^[3], DIN EN^[2]), os processos de separação e purificação desempenham um papel muito importante no processo de produção. A tabela ?? resume alguma informação sobre a gama de validade de algumas propriedades físicas como a densidade e a viscosidade. Entretanto, são inúmeros os parâmetros sob normalização, desde o pH à quantidade de cada composto em estado livre ou combinado^[2,4,5].

Tabela 1: Composição do biodiesel de acordo com normas internacionais, ASTM e DIN EN 14214:2003.

Propriedades	ASTM D 6751	DIN EN 14214
Ésteres % (<i>m/m</i>)	96.5	96.5
Ésteres Insaturados % (<i>m/m</i>)		1
Glicerol total % (<i>m/m</i>)	< 0.24	<0.25
Metanol % (<i>m/m</i>)	<0.2	<0.2
Água (<i>mg/kg</i>)		<500
Densidade a 15 (<i>kg/m³</i>)		860 - 900
Viscosidade (40 °C) (<i>mm²/s</i>)	1.9-6.0	3.5 - 5.0
Estabilidade Oxidativa , 110 °C (<i>hr</i>)		>6
Contaminantes total (<i>mg/kg</i>)		24

De entre as principais funções dos processos de separação e purificação podem-se salientar os seguintes:

- Assegurar a composição estabelecida pelas normas (ácidos gordos livres, álcool, glicerol e água);
- Purificar co-produtos de valor acrescentado;
- Prevenir danos causados pela presença de componentes indesejados;
- Recuperar os reagentes;

A operação correta do processo e a sua otimização dependem da boa descrição do equilíbrio de fases que ocorre entre os componentes provenientes do reator (figura 1), presente nas diferentes unidades de separação e purificação.

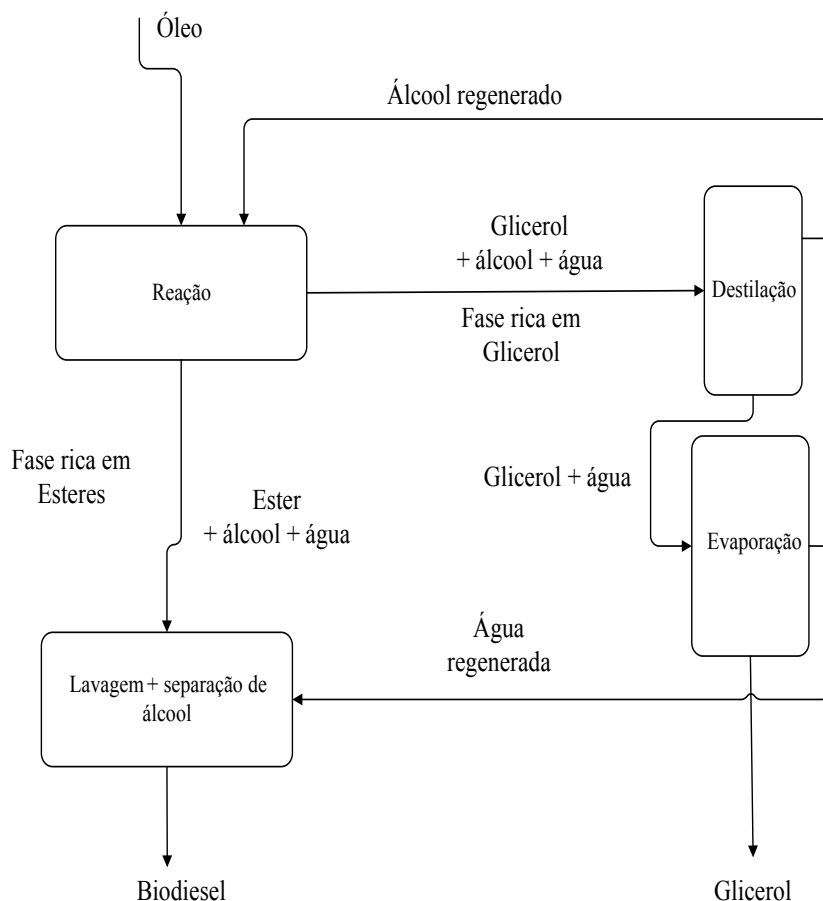


Figura 1: Diagrama de fluxo simplificado do processo de produção do biodiesel (adaptado de^[6]).

Sendo umas das desvantagens do biodiesel, o seu custo de produção, melhorias no processo quanto à sua eficiência e viabilidade aumentaria a sua competitividade. O processo de produção pode-se tornar mais competitivo se for possível reciclar reagentes como os álcoois (etanol, metanol, 1-propanol) utilizados no processo de transesterificação, e forem valorizados coprodutos com o glicerol^[6].

O projeto dos processos de separação depende grandemente da disponibilidade das propriedades termofísicas do sistema em questão. A sua fiabilidade da capacidade de descrição dos modelos adotados^[7]. Sucintamente todas as propriedades macroscópicas estão relacionadas com a estrutura e as ligações intramoleculares, que por sua vez, determinam a magnitude e a predominância da forças intermoleculares^[8].

Modelos termodinâmicos de carácter preditivo são ferramentas essenciais quando utilizadas em simuladores de processos no projeto e estudo das condições processuais ótimas^[2,6,8-11].

Diante da escassez de informação na literatura, quer a nível de propriedades físicas, quer

a nível de descrição de equilíbrio dos principais componentes do biodiesel pretende-se neste trabalho abordar, recorrendo à equação de estado soft-SAFT, a modelação dos sistemas relevantes na descrição do processo de produção e purificação de biodiesel, tirando partido da capacidade preditiva desta equação de estado.

A soft-SAFT tem sido aplicada na descrição de vários sistemas binários de compostos associativos, como por exemplo, os líquidos iónicos. Apenas um parâmetro binário e muito próximo da unidade, foi suficiente para a boa descrição de sistemas de líquidos iónicos com dióxido de carbono, dióxido de enxofre e água^[10].

Em 2006, *Llovell et al.* aplicou a soft-SAFT no cálculo de algumas propriedades derivadas tais como, a capacidade calorífica, velocidade do som, o coeficiente de Joule-Thomson, etc., de alcanos, alcenos e álcoois primários enfatizando a importância do termo associativo na descrição de propriedades energéticas como a capacidade calorífica^[12].

Com apenas um parâmetro ajustável, a soft-SAFT conseguiu capturar o comportamento de equilíbrio de fases com precisão aceitável, a par das fortes interações energéticas que ocorrem entre a água e o polietileno glicol^[13]

Pedrosa et al. (2007) evidenciou a capacidade preditiva da soft-SAFT no estudo da solubilidade de gases, como o azoto, propano e o equilíbrio líquido-vapor para sistemas com solventes não associativos como o benzeno, bem como associativos como a água, metanol e etanol^[13].

Outra equação de estado, a CPA (Cubic-plus-Association), foi aplicada no estudo do equilíbrio de fases que ocorre entre ésteres e álcoois^[2], ésteres e água^[9], cujos resultados revelaram a importância do termo associativo e a sua contribuição para a qualidade de descrição e previsão dos modelos termodinâmicos.

Neste trabalho vai-se tentar, descrever os sistemas relevantes que ocorrem durante o processo de produção do biodiesel tirando partido de uma equação de estado capaz de prever com fiabilidade, o equilíbrio de fases, bem como as propriedades termofísicas para a gama de condições das operações que compõem o referido processo.

Capítulo 1

Processo de produção de Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável para motores diesel. Consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa, essencialmente, ésteres metílicos e etílicos e é obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou mistura de ambos^[2,3,6].

O principal processo de produção do biodiesel é a transesterificação, que designa um conjunto de reações em serie, onde triglicéridos (TG) são convertidos em diglicéridos (DG) e estes, por sua vez, são convertidos em monoglicéridos (MG), de acordo com a figura 1.1^[3] sendo esta uma reação exotérmica^[14].

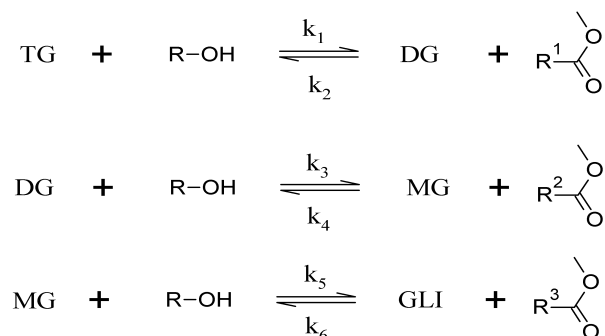


Figura 1.1: Semi-reações da transesterificação^[3](adaptado).

A formação dos ésteres alquílicos pode ser favorecida aumentando a quantidade de álcool do lado dos reagentes ou através da remoção do glicerol do lado dos produtos^[15]. Na prática, é utilizado um excesso de 100% de metanol, que posteriormente, é recuperado por destilação.

O método clássico da transesterificação do óleo vegetal com metanol tem sido abordado exaustivamente na literatura. Prende-se essencialmente na reação de um glicérideo com um álcool com o número de carbonos nas cadeia carbonada não superior a 4.

A razão álcool/óleo é normalmente de 6:1. O metanol é o álcool primário mais utilizado no processo de produção. Podem ser, igualmente usados, o etanol, o isopropanol e butanol^[14]. A reação prossegue-se em condições preferencialmente anídricas, na presença de um catalisador básico^[3,14,15].

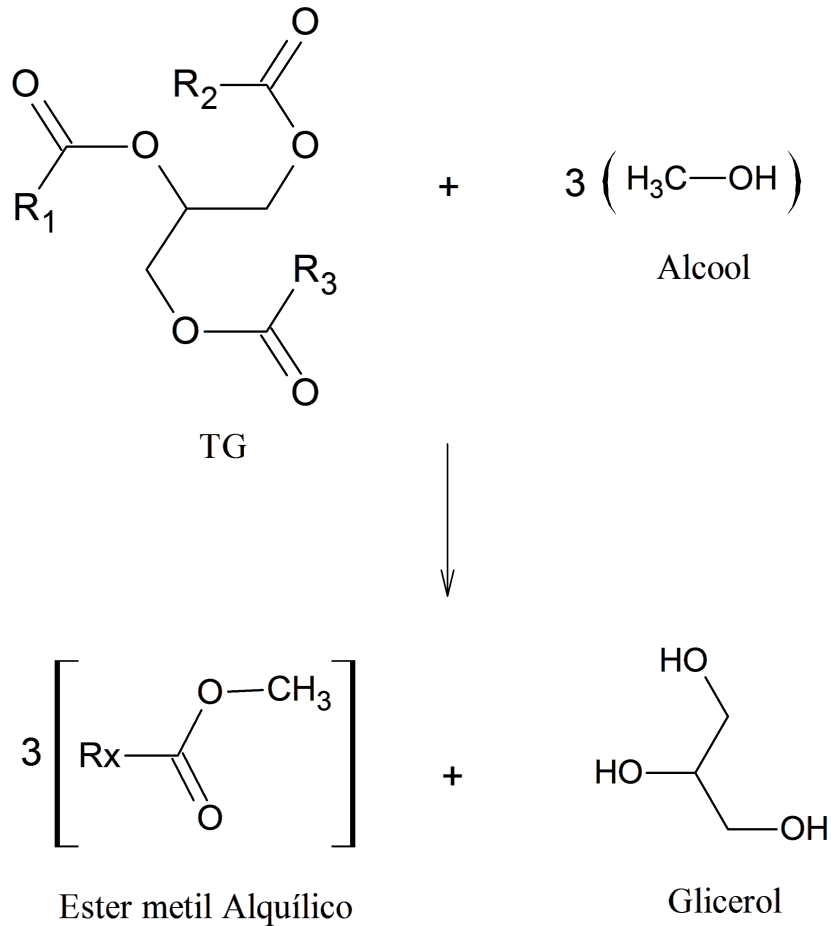


Figura 1.2: Esquema global da reação transesterificação^[14,15] (Adaptado).

A maioria dos óleos vegetais contém menos do que 1% de ácidos gordos livres (FFA), enquanto que a gordura animal pode conter até 15%. A tabela 1.1 descreve a composição de alguns óleos vegetais quanto ao tipo de ácidos gordos presentes.

Tabela 1.1: Composição de alguns óleos vegetais^[3] (adaptado).

Oleo Vegetal	Composição em ácidos gordos (%m/m)							
	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{24:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Milho	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	60.60	0.48
Semente de algodão	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	57.51	0.00
Semente de colza	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	31.95	0.93
Amendoim	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.40	22.30	8.23
Soja	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	55.53	6.31
Girassol	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	73.73	0.00

Normalmente, os óleos são refinados de forma a diminuir o teor em FFA's, e fosfolípidos, o que envolve uma reação com soda cáustica, i.e., sofrem saponificação (figura 1.3) e são removidos por centrifugação.

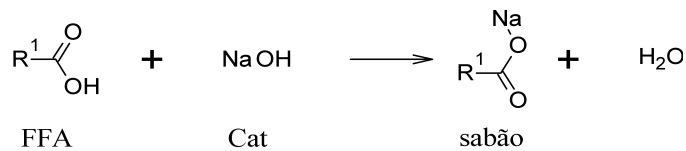


Figura 1.3: Reação de saponificação.

Contudo, no processo de pré-tratamento do óleo, por via ácida, ocorre reações de esterificação de acordo com o ilustrado na figura 1.4.



Figura 1.4: Esterificação de FFA's por catálise ácida.

O teor elevado em água no álcool (ou na mistura reacional) diminui o rendimento da reação e aumenta o rendimento das reações secundárias como a saponificação.

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos ou bases. Atendendo ao teor de FFA's, se menos que 5% (m/m), o catalisador é alcalino, nomeadamente, o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e os respetivos metóxidos.

Devido ao problema que o teor da água pode causar à reação e a posterior recuperação do álcool, dá-se preferência ao metóxido de sódio em metanol. Para diminuir a quantidade de água no meio reacional pode-se recorrer a dessecantes.

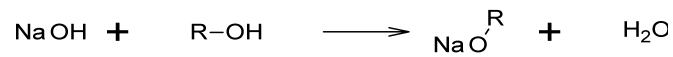


Figura 1.5: Formação da água durante a preparação do catalisador.

Para teores em FFA's superiores a 5%(m/m), a reação pode ser catalisada por um ácido. Este converte tanto o FFA's, como os triglicéridos em ésteres dos respectivos ácidos. Os ácidos mais comuns são o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico. A carga de catalisador é determinada por titulação do óleo.

A velocidade da reação por catálise ácida é menor relativamente à catalisada com uma base e requer quantidades superiores de álcool, tipicamente na proporção de 20 mol de álcool por cada mol de triglicérido. A reação por catálise ácida é desvantajosa devido à formação da água.

Existem outros métodos para a preparação de ésteres alquílicos, particularmente os metílicos, como proposto por Basheer *et al.* (2010)^[16]. Trata-se de um método enzimático onde uma ou mais enzimas regioespecíficas, imobilizados num substrato conveniente, atuam sobre a estrutura do triglicérido, ou ácido gordo para formar os respectivos ésteres.

O biodiesel pode ser lavado com água ou tratado com resinas de permuta iónica com o objetivo de remover o glicerol, catalisador e ácidos gordos livres.

Diferem essencialmente nas unidades operatórias e, por conseguinte, no custo associado ao processo. Nesta perspetiva, muitas das patentes combinam operações unitárias como a destilação reativa para aumentar a capacidade de separação e diminuir os custos associados. De qualquer modo, o processo global mais comum pode ser ilustrado pela figura 1.6.

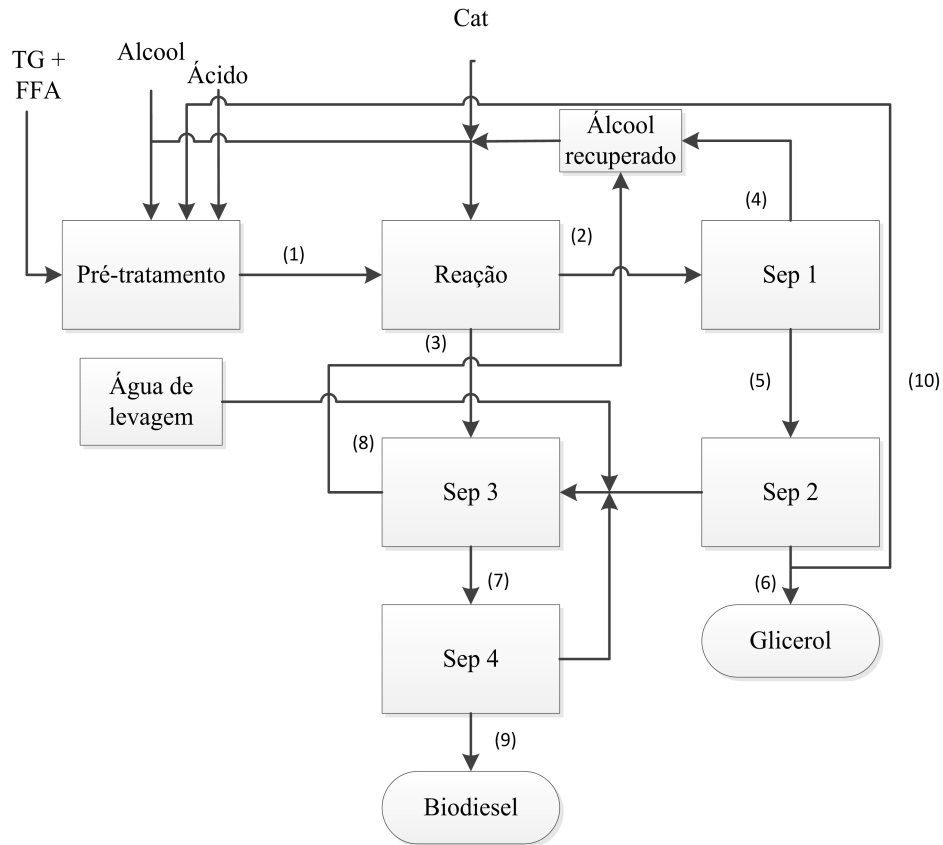


Figura 1.6: Diagrama genérico do processo de produção de biodiesel^[2].

De acordo com o ilustrado na figura 1.6, a primeira unidade operatória está usualmente relacionada com o pré-tratamento do óleo, consoante a sua composição e o tipo de impurezas, no caso de óleos provenientes das atividades da indústria alimentar. Os FFA's presentes nesta fase são convertidos em ésteres de acordo com a reação descrita na figura 1.4 e em certos casos, as impurezas são removidas a partir da lavagem com glicerol (corrente 10).

Após o pré-tratamento, a mistura de ésteres, triglicéridos, álcool e FFA's (corrente 1) entram no reator onde se dá a transesterificação. À saída do reator coexistem duas fases líquidas, uma rica em glicerol e outra rica em ésteres (biodiesel).

O álcool encontra-se distribuído entre as duas fases, formando os sistemas *álcool + éster* na corrente rica em éster (corrente 3), usualmente recuperado por destilação. O álcool presente na corrente rica em glicerol segue para a purificação do glicerol (corrente 2), de onde é reciclado para o processo de transesterificação, (corrente 4).

Para além do facto do teor em álcool influenciar a inflamabilidade do biodiesel, acelerar a deterioração de componentes do motor, principalmente, os componentes à base de borracha

natural, alumínio e zinco, a sua recuperação (Sep 1 + Sep 3) reduz os custos de operação e os impactos ambientais^[2,4,5].

O teor elevado em glicerol no combustível pode causar problemas graves no sistema de injeção de combustível, desde o bloqueio dos injetores e filtros à queda de pressão. O glicerol é separado do álcool por destilação (Sep 1) e a água restante é evaporada (Sep 2) podendo esta ser reciclada para diminuir os custos de lavagem.

O processo de purificação do glicerol é de grande interesse dada a sua vasta aplicação na indústria, nomeadamente, farmacêutica, na preparação de cosméticos, etc.^[2].

A corrente que sai do reator, rica em ésteres, passa por um processo de lavagem (Sep 3) com água acidificada para neutralizar o catalisador e converter o sabão formado em FFA's. As impurezas que persistem nesta fase podem ser removidas por lavagem com água de lavagem^[14].

Os sistemas *éster + água* relevantes encontram-se, tanto no processo de lavagem, realizado em ciclos compreendidos entre a agitação e decantação, como no processo de secagem (Sep 4) onde a quantidade de água é reduzida às especificações das normas que regulam a composição do biodiesel.

A água presente no biodiesel provém do processo de produção, tanto como produto de reação (figuras 1.3 a 1.5), como solvente nas reações de neutralização e preparação de catalisadores. Sendo os ésteres, compostos higroscópicos, a água pode ser absorvida mesmo após a armazenagem.

O teor elevado em água afeta a capacidade calorífica do biodiesel e para além disso, possibilita a formação de produtos de oxidação quando armazenado por períodos relativamente longos^[2].

Os produtos da oxidação podem causar problemas nos sistemas de injeção dos motores e deteriorar peças em cromo e zinco. A presença da água promove o crescimento de microrganismos, e a diminuição da pureza do biodiesel devido a reações indesejadas às quais os ésteres estão suscetíveis nestas condições^[2].

O problema do teor em água no biodiesel requer processos de separação suficientemente eficientes^[2]. Resinas de permuta iónica podem ser igualmente aplicadas, como as comercialmente conhecidas por AMBERLITE™, BD10DRY™, etc., cuja quantidade fica sujeita à quantidade de efluente à saída do reator e das propriedades da resina.

Capítulo 2

Soft-SAFT EoS

A SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*) é uma equação de estado em que as diferentes contribuições para a energia livre são expressas como funções de energia potencial^[10,13,17–20].

Assim sendo, consegue contabilizar as demais contribuições microscópicas na estimativa de propriedades macroscópicas dos fluidos. As referidas contribuições são expressas em termos de energia residual de *Helmholtz*.

A SAFT provem da aproximação de primeira ordem da teoria da perturbação de *Wertheim*, em que cada contribuição molecular é separada e quantificada como contribuições à energia residual de *Helmholtz* do sistema^[10] de acordo com a equação 2.1.

$$A^{res} = A - A^{id} = A^{ref} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{polar} \quad (2.1)$$

$$A^{id} = k_B T (\ln \rho \lambda^3 - 1) \quad (2.2)$$

Os expoentes *chain*, *assoc*, *polar*, referem-se à energia associada à formação das cadeias, associação das mesmas e interações polares, respetivamente^[10,13].

As diversas versões da SAFT diferem essencialmente no termo de referencia, A^{ref} ^[20]. No caso da *soft-SAFT*^[17], este termo representa o modelo de fluido esférico de *Lennard-Jones* (LJ), sendo que o prefixo *soft* advém do facto de o sítio associativo poder estar localizado mesmo dentro da região de repulsão (figura 2.1), tratando-se assim de uma abordagem "mais suave" dos modelos esféricos, que comporta, igualmente, um modelo de esferas rígi-

das.

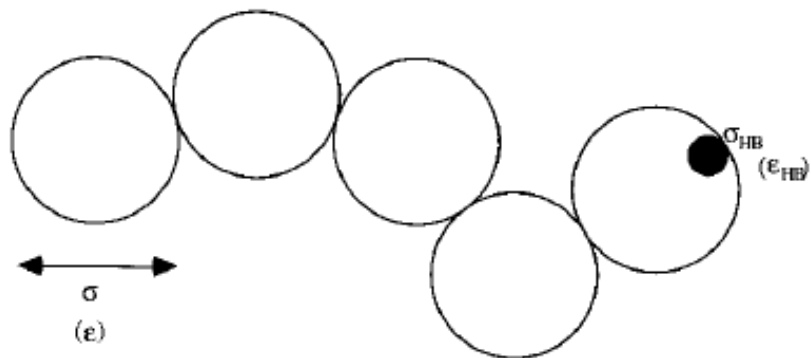


Figura 2.1: Modelo Homonuclear constituído por esferas de Lennard-Jones com m segmentos de diâmetro σ . O ponto associativo de diâmetro σ_{HB} possui uma energia de associação ϵ_{HB} ^[17].

Este modelo contabiliza essencialmente as interações atrativas e repulsivas dos monómeros/segmentos que constituem a cadeia molecular.

O termo de referência, A^{ref} inclui dois parâmetros moleculares, designadamente o diâmetro do segmento, σ e a energia dispersiva entre os segmentos, ϵ/k_B , sendo k_B , a constante de Boltzmann. Neste trabalho, este termo, é calculado recorrendo à equação de Johnson et al.^[10].

A equação de Johnson et al. é uma modificação da equação de BWR (Bennedict-Webb-Rubin) e tem a mesma forma que a equação de Nicola et al.^[21].

Ao longo da literatura podemos encontrar várias equações de estado aplicáveis ao modelo de fluido de Lennard-Jones com um número variável de parâmetros ajustáveis de acordo com a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Equações de estado publicadas na literatura com aplicação para fluidos de Lennard-Jones (adaptado de^[18])

fonte bibliográfica	Tipo de EoS	Nº. De Parametros	Gama de validade	
			T*	ρ^*
Levesque e Verlet, 1969	ST, polinomial	6, 9	1,6-4,6	0,5-0,95
Hansen, 1970	ST, polinomial	10	2,74-100	fase líquida
McDonald e Singer, 1972	E, polinomial	20	0,551-1,237	0,65-0,96
Nicolas et al., 1979	E, MBWR	33	0,5-6,0	0-1,2
Sýs e malijevsky, 1980	E, MBWR	21	0,7-100	0-2
Ree, 1980	ST, polinomial	15	0,8-100	fase líquida
Adachi et al., 1988	E, MBWR	33	0,5-6,0	0-1,2
Nezbeda e Aim, 1989	ST, polinomial	5	0,72-2,74	0,35-0,85
Song e Mason, 1989	ST, integral do potencial	0	0,75-100	0-2
Miyano, 1992	E, MBWR	33	0,45-100	0,2-1,1

O termo da extensão da cadeia, A^{chain} , contabiliza as influências do tamanho da cadeia a partir do parâmetro m , o número de segmentos de diâmetro σ que compõem a cadeia molecular.

$$A^{chain} = k_B T (1 - m) \ln g_{LJ} \quad (2.3)$$

A *soft*-SAFT lida com o fenómeno da associação entre molécula recorrendo à força de ligação, $\Delta^{\alpha\beta_i}$, entre moléculas vizinhas, que por sua vez, depende do parâmetro da energia de associação, ϵ_{HB} .

$$A^{assoc} = k_B T \sum_i x_i \sum_{\alpha} \left(\ln X_i^{\alpha} - \frac{X_i^{\alpha}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \quad (2.4)$$

Uma das vantagens desta abordagem é que permite quantificar a fração molar de moléculas do componente i não associadas ao ponto associativo α .

$$X_i^{\alpha} = \frac{1}{1 + N_A \rho \sum_j x_j \sum_{\beta} X_j^{\beta} \Delta^{\alpha\beta_j}} \quad (2.5)$$

A força de ligação entre o sítio associativo α na molécula i e o sítio β na molécula j , $\Delta^{\alpha\beta_i}$, representa o equilíbrio entre a fração de monómeros que estão efetivamente associados e não associados.

$$\Delta^{\alpha\beta_i} = 4\pi \left(\exp \left[\frac{\epsilon_{HB}^{\alpha\beta_i}}{k_B T} \right] - 1 \right) k_{HB}^{\alpha\beta_i} \quad (2.6)$$

Quando a *soft*-SAFT é aplicada a misturas, recorre-se a regras de mistura com a de 1-fluido de *Van der Waals* modificado de acordo com as equações^[10]

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij} \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \right) \quad (2.7)$$

$$\epsilon_{ij} = \xi_{ij} (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (2.8)$$

Com η e ξ , os parâmetros binários de *Lorentz-Berthelot* que contabilizam as assimetrias no tamanho e à energia, respetivamente, dos diferentes constituintes da mistura.

2.1 O comportamento associativo das moléculas

Quando forças específicas atuam entre moléculas, existe a possibilidade de formação de complexos. Normalmente, tais complexos não são passíveis de serem isolados sendo que a sua existência tem sido comprovada através de estudos espectroscópicos^[22].

Os complexos que se formam dada a interação ácido/base de Lewis, ou devido à formação de pontes de hidrogénio são exemplos das perturbações termodinâmicas que ocorrem no seio de fluidos/sistemas. O fenómeno da associação entende-se pela ocorrência de interações, isto é, formação de complexos entre espécies moleculares idênticas.

Outro fenómeno proveniente das perturbações supracitadas designa-se por solvatação, ocorrendo entre espécies diferentes. Na maior parte das vezes, tanto a associação como a solvatação estão associadas à formação de pontes de hidrogénio^[22].

Na secção anterior, refere-se a 5 parâmetros claramente distintos mas intimamente relacionados, com o propósito de descrever os compostos, designadamente:

- m – o número de segmentos da cadeia homonuclear.
- σ – o diâmetro dos segmentos da cadeia.
- ε – a energia dispersiva devido à ligação entre os segmentos.
- ε_{HB} – a energia de associação do sitio ou ponto associativo.
- K – o volume de associação relacionado com o diâmetro σ_{HB} .

Para determinar os parâmetros moleculares dos compostos puros é preciso atribuir-lhes um esquema associativo^[2], i.é., explicitar a forma como as iterações ocorrem entre os diferentes sítios associativos disponíveis. A energia e o volume de associação aparecem apenas no caso dos compostos associativos.

De acordo com a nomenclatura proposta por *Hwang e Radosz*^[2], para os álcoois, o esquema associativo usualmente aplicado é o $2B$. Alguns autores defendem ainda que o uso de um esquema mais rigoroso como o $3B$, não contribui significativamente para melhorias no desempenho do modelo termodinâmico em questão.

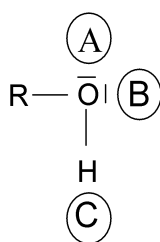


Figura 2.2: Esquema associativo dos álcoois^[2] (adaptado).

No Esquema 2B, os pares de elétrons não ligantes figuram como apenas um sítio associativo, enquanto que no esquema 3B, são sítios distintos com pesos iguais na fração de sítios disponíveis para a associação, de acordo com a equação 2.9.

$$X^A = X^B \quad (2.9)$$

Para a água é adotado o esquema 4C, considerando que tantos os hidrogénios, como os pares de elétrons não ligantes participam na formação das pontes de hidrogénio com moléculas vizinhas.

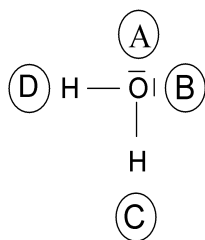


Figura 2.3: Esquema associativo da água^[2] (adaptado).

Os ésteres são compostos não auto-associativos^[2], sendo incapazes de estabelecerem pontes de hidrogénio entre si. Contudo, na presença de compostos associativos, como a água e os álcoois, sofrem solvatação, fenómeno que deverá ser contabilizado na descrição dos sistemas em que estejam presentes.

2.2 Parâmetros moleculares dos compostos puros

O presente trabalho contempla o estudo dos ésteres metílicos e etílicos dos ácidos gordos que compõem os sistemas binários no processo de produção do biodiesel de acordo com as estruturas a) e b) da figura 2.4.

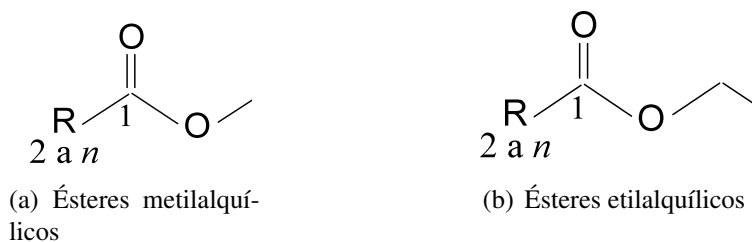


Figura 2.4: Esquema de enumeração dos carbonos para a nomenclatura dos ésteres metílicos (2.4(a)) e etílicos (2.4(b)).

A nomenclatura dos ésteres é feita com base no número de carbonos, n , da cadeia carbonada do respetivo ácido gordo, designados, por simplicidade, de $C_{n,i}$, com i , o número de insaturações do éster.

Os ésteres metílicos estudados (tabela 2.2) com n superior a 7 foram previamente modelados com a *soft*-SAFT. Os parâmetros dos restantes ésteres metílicos (de C_2 a C_7) foram obtidos neste trabalho.

Para além dos ésteres acima referidos foram estudados o metanoato de etilo, o propanoato de etilo e o butanoato de etilo.

Tabela 2.2: Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) estudados, as respetivas massas moleculares e o número de carbonos.

NC	FAME	M_w g/mol
C_2	Acetato de metilo	74.08
C_3	Propionato de metilo	88.11
C_4	Butanoato de metilo	102.13
C_5	Pentanoato de metilo	116.16
C_6	Acetato de n-pentilo	130.18
C_7	Acetato de n-hexilo	144.21
C_8	Octanoato de metilo	158.24
C_{10}	Decanoato de metilo	186.30
C_{12}	Dodecanoato/laurato de metilo	214.35
C_{14}	Tetradecanoato/meristato de metilo	242.40
C_{16}	Hexadecanoato de metilo	270.46
C_{18}	Octadecanoato de metilo	298.51
$C_{18:1}$	Oleato de metilo	296.50
$C_{18:2}$	Linolato de metilo	294.48
$C_{18:3}$	Linolinato de metilo	292.46
C_{20}	Eicosanoato de metilo	326.56
$C_{20:1}$	Eicosenoato de metilo	311.53
C_{22}	Docosanoato de metilo	354.62
$C_{22:1}$	(Z)-docos-13-enoato de metilo	352.60
C_{24}	Tetracosanoato de metilo	382.67

O estudo dos ésteres com a *soft*-SAFT requer o conhecimento de algumas propriedades físicas como a pressão de vapor e a densidade. Os parâmetros moleculares são otimizados por regressão múltipla da pressão de vapor e da densidade do líquido e do vapor em função da temperatura.

A pressão de vapor e a densidade dos ésteres compreendidos entre C_2 e C_7 , inclusivé, foram retirados da base de dados, DIPPR^[23].

Para os ésteres a partir de C_8 , foram utilizadas constantes de Antoine^[24] para o cálculo da pressão de vapor e a para a densidade de líquido, dados experimentais de *Pratas et al.*^[25].

Foi necessário recolher informação sobre a temperatura crítica dos ésteres. A temperatura crítica dos ésteres com 10 a 24 carbonos, de acordo com nomenclatura adotada (C_{10} a C_{24}), está publicada na literatura^[24].

Para os restantes ésteres, a temperatura crítica foi retirada do livro de química disponível na web publicado pela NIST (National Institute of Standards and Tecnology)^[26].

A partir da pressão de vapor e densidade de líquido, obtém-se os parâmetros moleculares dos ésteres puros recorrendo a recursos computacionais, um código desenvolvido em FORTRAN, previamente disponibilizado.

Os compostos não associativos, como é o caso dos ésteres, são modelados com apenas três parâmetros, designadamente, m , σ e ϵ/k_B . Para os compostos associativos contabiliza-se ainda o volume de associação e a respetiva energia com um total de cinco parâmetros, como por exemplo, a água e os álcoois (ver tabela 2.3).

Tabela 2.3: Parâmetros moleculares da *soft*-SAFT.

Composto	m	σ	ϵ/k_B	ϵ_{HB}/k_B	$K_{HB}(K)$	Referência
Água	1.000	3.154	365.0	2388	2932	[10], [27]
Etanol	1.740	3.635	234.8	3387	2641	[13]
Metanol	1.491	3.375	220.4	3213	4847	[12]

Tabela 2.4: Parâmetros moleculares da *soft*-SAFT para ésteres metílicos e etílicos.

Composto		Parâmetros da <i>soft</i> -SAFT				Desvios Médios		NP
NC	FAME	M_w g/mol	m	σ Å	ϵ/kB K	Pressão %	Densidade %	
C_2	Acetato de metilo	74.08	3.051	3.241	247.5	1.04	0.49	26
C_3	Propionato de metilo	88.11	3.227	3.410	254.1	1.22	0.54	27
C_4	Butanoato de metilo	102.13	3.419	3.546	260.4	1.11	0.79	25
C_5	Pentanoato de metilo	116.16	3.559	3.701	269.4	4.37	0.38	20
C_6	Acetato de n-pentilo	130.18	3.712	3.811	275.8	4.43	0.62	20
C_7	Acetato de n-hexilo	144.21	3.917	3.889	283.7	4.34	0.25	17
C_8	Octanoato de metilo	158.24	4.043	3.986	293.9	5.5	0.12	
C_{10}	Decanoato de metilo	186.30	4.274	4.164	309.7	2.37	0.03	
C_{12}	Dodecanoato/laurato de metilo	214.35	4.568	4.291	320.8	6.12	0.01	
C_{14}	Tetradecanoato/miristato de metilo	242.40	4.940	4.374	328.6	6.36	0.04	
C_{16}	Hexadecanoato de metilo/palmitato de metilo	270.46	5.221	4.472	339.4	7.75	0.04	
C_{18}	Octadecanoato de metilo/ estereato de metilo	298.51	5.551	4.543	348.8	7.63	0.02	
$C_{18:1}$	Oleato de metilo	296.50	5.551	4.508	342.1	6.27	0.04	
$C_{18:2}$	Linoleato de metilo	294.48	5.260	4.556	343.3	7.2	0.03	

NP - N° . de pontos experimentais utilizados na modelação.

NC - N° . de carbonos.

Tabela 2.4 – continuação da página anterior

Composto		Parâmetros da soft-SAFT				Desvios Médios		
NC	FAME	M_w g/mol	m	σ Å	ϵ/kB K	Pressão %	Densidade %	NP
$C_{18:3}$	Linolenato de metilo	292.46	5.227	4.533	346.5	4.89	0.02	
C_{20}	Eicosanoato de metilo	326.56	5.860	4.600	346.7	3.87	0.09	
$C_{20:1}$	Eicosenoato de metilo	311.53	5.631	4.576	353.6	5.16	0.01	
C_{22}	Docosanoato de metilo	354.62	6.100	4.673	351.7	8.18	0.02	
$C_{22:1}$	(Z)-docos-13-enoato de metilo	352.60	6.080	4.653	352.1	3.26	0.15	
C_{24}	Tetracosanoato de metilo	382.67	6.400	4.727	356.7	6.95	0.06	
C_1	Metanoato de etilo	88.11	2.680	3.413	261.9	0.732	0.17	28
C_3	Propanoato de etilo	116.16	3.595	3.492	251.4	0.975	0.62	26
C_4	Butanoato de etilo	130.18	3.153	3.865	280.8	1.138	0.246	25

Geralmente os parâmetros são correlacionados com a massa molecular para conferir transmissibilidade para os compostos da família, para os quais não há dados disponíveis para a densidade e pressão de vapor.

Assim como previsto na literatura^[17] para os n-alcenos, o número de segmentos, m , aumenta linearmente com a massa molecular dos ésteres (figura 2.5, equação 2.10).

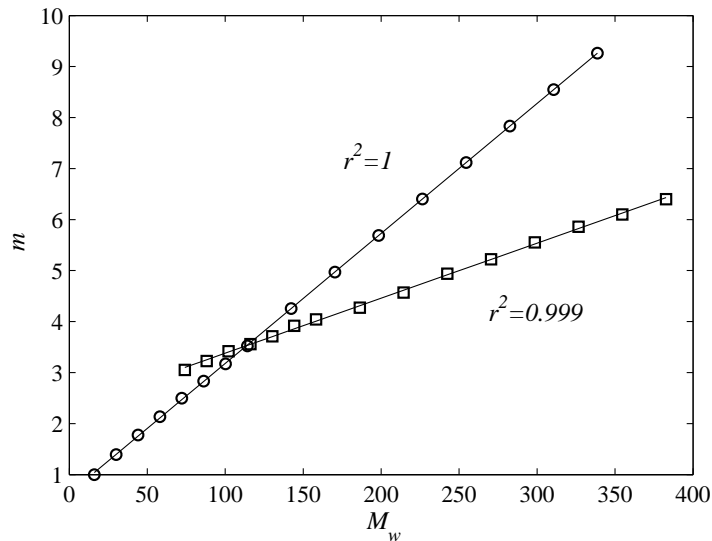


Figura 2.5: Número de segmentos, m , em função da massa molecular. Parâmetros obtidos neste trabalho(\square) e para os n-alcenos (\circ) retirados da literatura^[28].

$$m = 0,0108M_w + 2,3004 \quad (2.10)$$

Tratando-se da mesma família de compostos, a variação do diâmetro dos segmentos, σ , em função da massa molecular deve-se essencialmente à interdependência do conjunto de parâmetros necessários para modelar o ésteres.

A variação do σ é menos significativa quanto maior for a massa molecular do composto de acordo com a figura 2.6.

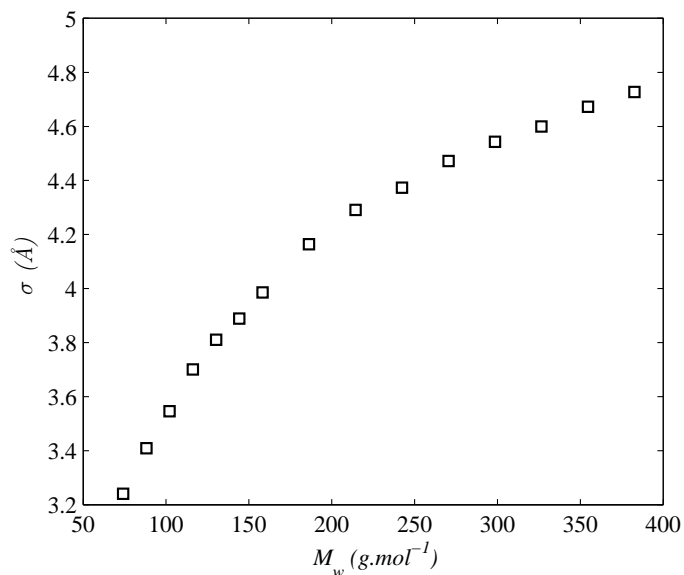


Figura 2.6: Diâmetro dos segmentos, σ em função da massa molecular.

Assim como os *n*-alcanos, a tendência do diâmetro dos segmentos em função da massa molecular desvia-se da linearidade, sendo o desvio mais significativo para os compostos mais leves.

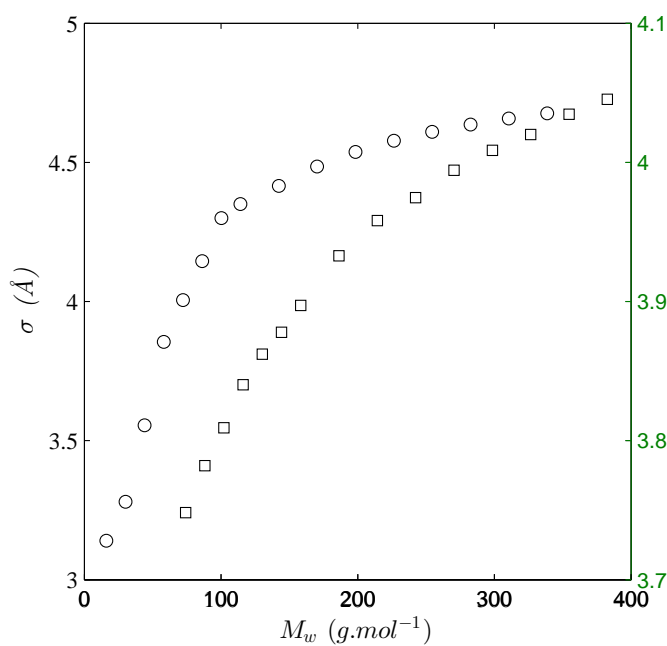


Figura 2.7: σ em função da massa molecular para ésteres (□) e *n*-alcanos (○)

A figura 2.7 revela uma forte dependência deste parâmetro nos n-alcenos de cadeia curta desde o metano ao octano.

A energia dispersiva é linear para os compostos mais leves, afastando-se deste comportamento para massas molares acima dos 300 $g.mol^{-1}$ como se mostra na figura 2.8, sendo semelhante à dos alcanos para os compostos mais leves em alguns casos, praticamente igual à dos alcanos como se pode verificar figura 2.9.

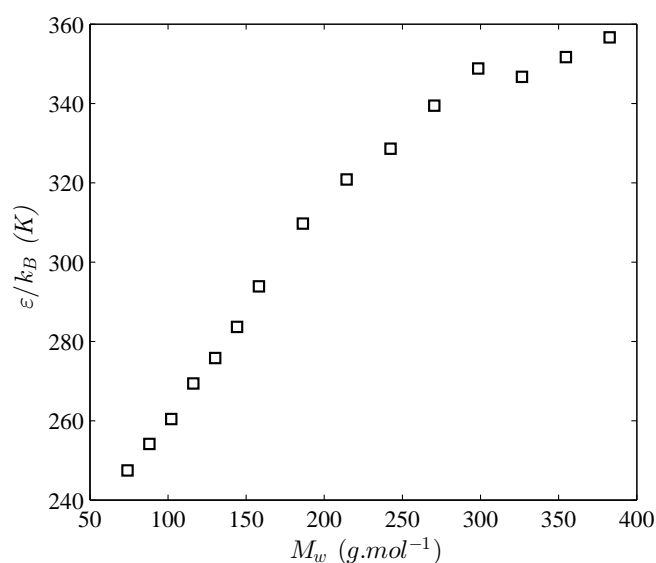


Figura 2.8: Energia dispersiva, ϵ , dos ésteres em função da massa molecular.

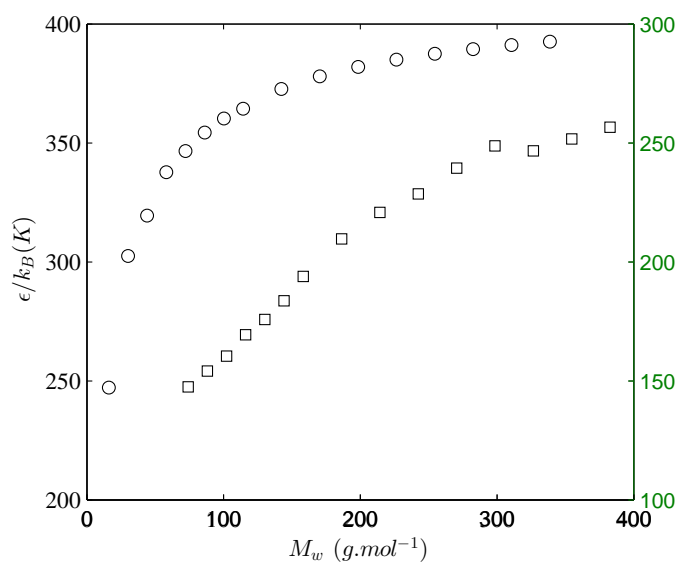


Figura 2.9: ϵ de ésteres (□) e alcanos (o), em função da massa molecular.

Seguindo a abordagem apresentada por diversos autores^[10,28], o σ , bem como o ϵ/k_B , são normalmente correlacionados como o produto destes com o m (2.10 e 2.11).

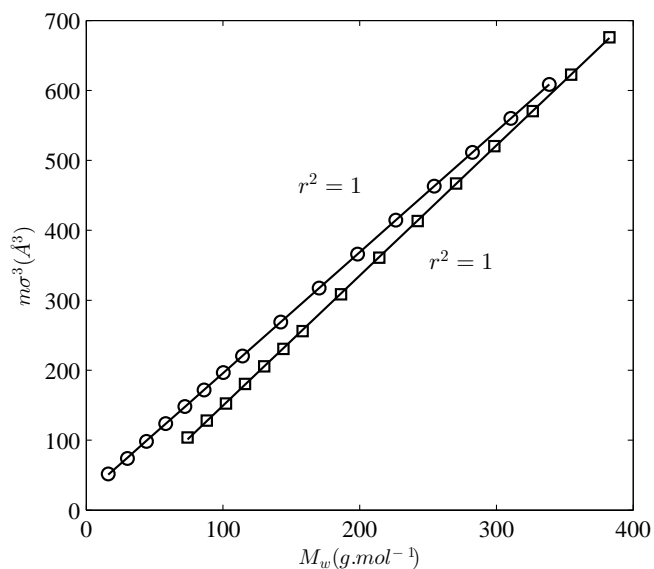


Figura 2.10: Correlação do σ em função da massa molecular para ésteres (○) e alcanos (□)

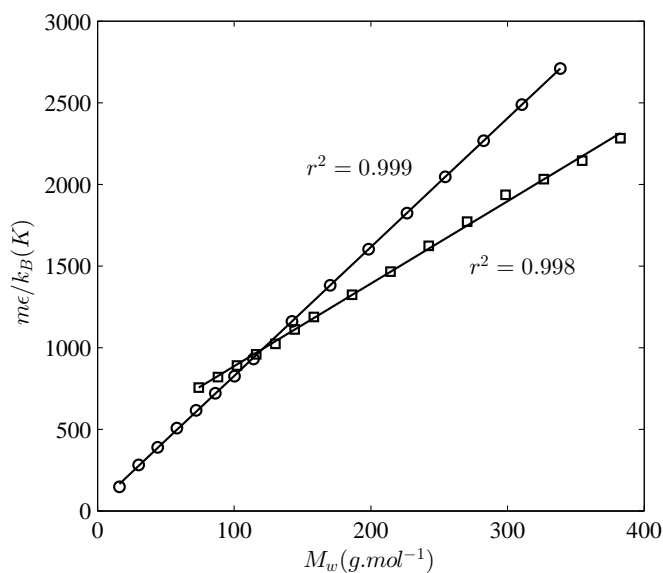


Figura 2.11: ϵ em função da massa molecular para ésteres (○) e alcanos (□).

Estas dependências lineares podem ser descritas pelas equações 2.11 e 2.12.

$$m\sigma^3 = 1,8595M_w - 36,561 \quad (2.11)$$

$$m\epsilon/k_B = 5,0513M_w + 381,65 \quad (2.12)$$

O desvio da energia dispersiva dos ésteres relativamente aos n-alcenos, reforça a ideia da interdependência dos parâmetros m, σ e ϵ/k_B .

2.3 Pressão de Vapor

Uma vez obtidos os parâmetros dos compostos puros, avaliou-se a qualidade da descrição da pressão de vapor para os ésteres metílicos e etílicos modelados neste trabalho (ver tabela 2.4).

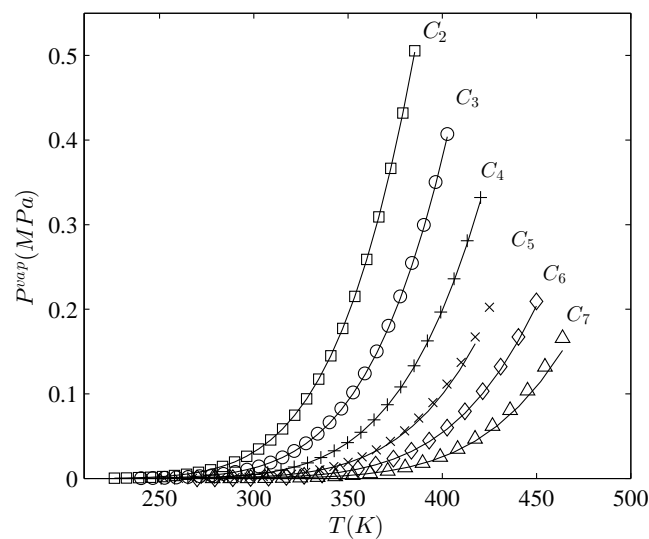


Figura 2.12: Pressão de vapor experimental vs previsão da *soft*-SAFT.

Como esperado, verificou-se boa concordância entre a descrição da *soft*-SAFT e os dados experimentais, com desvios na pressão de vapor à volta de 4% ilustrada na figura 2.12. A *soft*-SAFT conseguiu acompanhar a diminuição da pressão de vapor com o aumento da cadeia alquílica dos ésteres.

Analogamente para os ésteres etílicos, a *soft*-SAFT descreveu a pressão de vapor com boa concordância com desvios à volta de 1%.

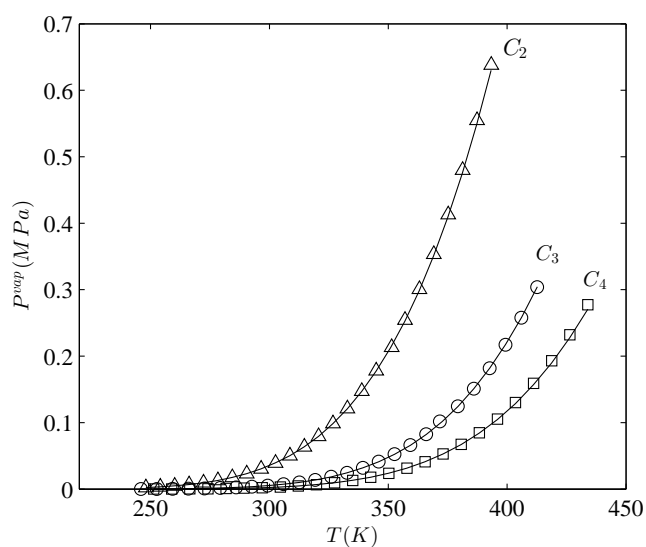


Figura 2.13: Pressão de vapor experimental vs previsão da *soft-SAFT* (—) para o metanoato de etilo (\square), propionato de etilo (\circ) e butanoato de etilo (\triangle).

2.4 Densidades

A boa descrição das densidades é essencial na descrição e previsão do equilíbrio de fases. Para analisar o desempenho da *soft-SAFT* quanto à descrição das fases líquida e vapor, comparou-se a densidade de líquido e densidade vapor obtidos com a *soft-SAFT*, após o ajuste dos parâmetros moleculares com os dados utilizados na otimização.

Os resultados demonstraram a boa descrição da densidade de líquido (figura 2.14 e 2.15) e de vapor (figura 2.16 e 2.17) pela *soft-SAFT*, capturando, essencialmente, o comportamento destas propriedades nas referidas fases, por um lado, praticamente linear na fase líquida e por outro, com variação significativa na fase de vapor como era expectável.

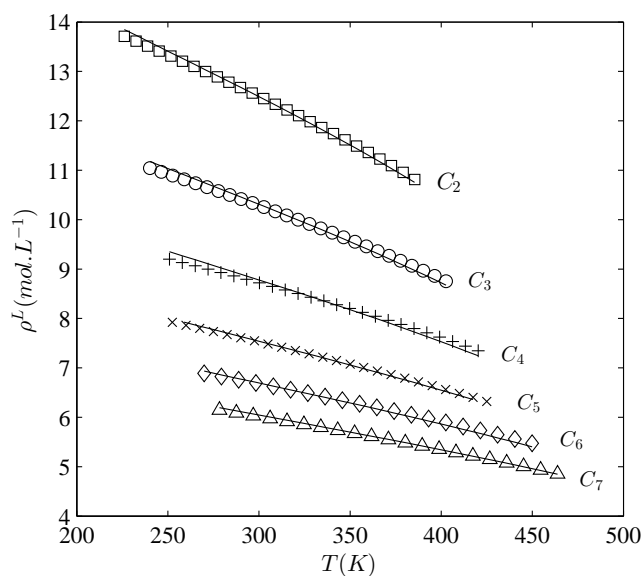


Figura 2.14: Densidade de líquido experimental vs previsão da *soft*-SAFT.

O desempenho da *soft*-SAFT foi avaliada, igualmente, para os ésteres etílicos, com resultados similares (2.15).

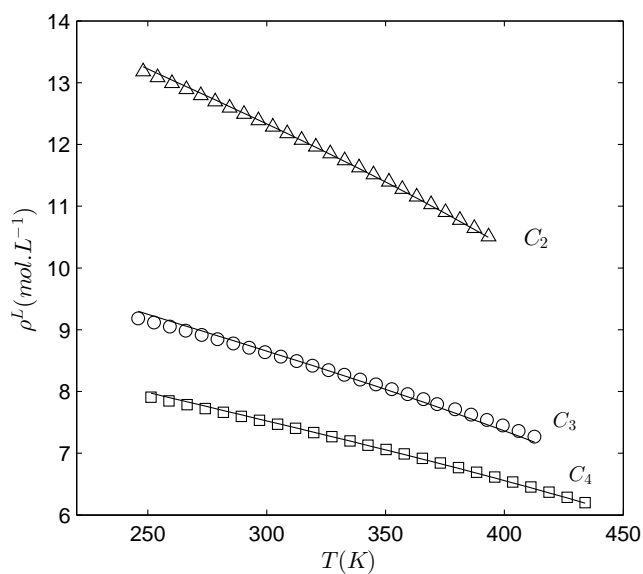


Figura 2.15: Densidade de líquido experimental vs previsão da *soft*-SAFT (—) para o metanoato de etilo (□), propionato de etilo (○) e butanoato de etilo (△).

Para acetato de metilo (ver Figura 2.16), verificou-se uma ligeira discrepância na densidade de vapor a temperaturas mais elevadas com um desvio à volta de 0.5%.

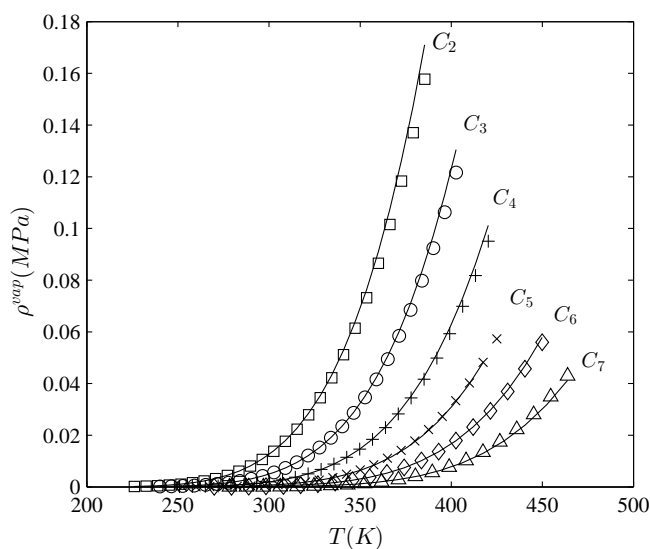


Figura 2.16: Densidade de Vapor experimental vs previsão da *soft-SAFT*.

Nos ésteres etílicos, os maiores desvios na densidade de vapor foram obtidos na descrição do metanoato de etílo (figura 2.17). De modo geral, o desvio na densidade não superou os 0.7% para os ésteres etílicos.

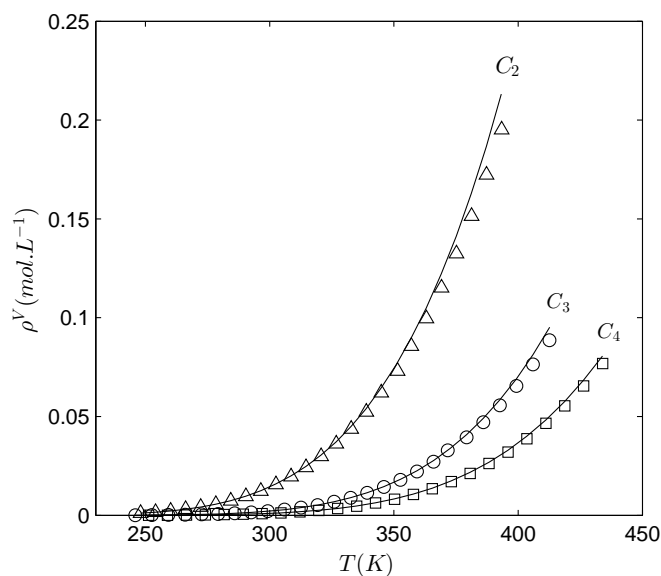


Figura 2.17: Densidade de Vapor experimental vs previsão da *soft-SAFT* (—) para o metanoato de etílo (□), propionato de etílo (○) e butanoato de etílo (△).

Capítulo 3

Equilíbrio de fases

3.1 Equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas

Os sistemas *álcool + ester* não são fáceis de modelar devido à diferença no tamanho das moléculas e as interações intermoleculares^[4]. Contudo, foi possível descrever todos os sistemas com apenas um parâmetro binário igual para todos os sistemas, sendo este muito próximo de 1.

Os dados experimentais, necessários para o ajuste dos parâmetros binários, foram retirados da literatura. Para o estudo dos sistemas com metanol foram encontrados dados do equilíbrio líquido-vapor do *acetato de etilo + metanol*^[29], *propanoato de etilo + metanol*^[30], *butanoato de etilo + metanol*^[31], *acetato de n-hexilo + metanol*, *laurato de metilo + metanol*, *meristato de metilo + metanol* e *oleato de etilo + metanol*^[11].

Para o estudo de sistemas com *éster + etanol*, foram utilizados dados de equilíbrio líquido-vapor de *metanoato de etilo + etanol*^[32], *butanoato de metilo + etanol*^[33], *acetato de n-hexilo + etanol*, *laurato de metilo + etanol*, *meristato de metilo + etanol* e *oleato de metilo + etanol*^[11].

O parâmetro que mais influenciou a descrição dos dados experimentais foi o parâmetro da energia de *Lorentz-Berthelot* ($\xi = 1.05$). O segundo parâmetro, η , manteve-se constante e igual a 1.

Pela definição dos parâmetros binários, entende-se que a *soft-SAFT* conseguiu capturar não só as interações moleculares mas também as assimetrias devido à diferença no tamanho das moléculas.

Foram estudados os sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor *éster + álcool* para o butirato de etilo, propionato de etilo, acetato de metilo e metanoato de etilo cujos dados experimentais utilizados ao longo deste trabalho encontram-se reportados na literatura.

Para o *acetato de metilo + metanol* (Figura 3.1), a temperaturas baixas, verificou-se boa descrição tanto na fase líquida como na fase de vapor. Embora não se tenha verificado o mesmo a temperaturas altas, a *soft-SAFT* previu a existência de azeótropo.

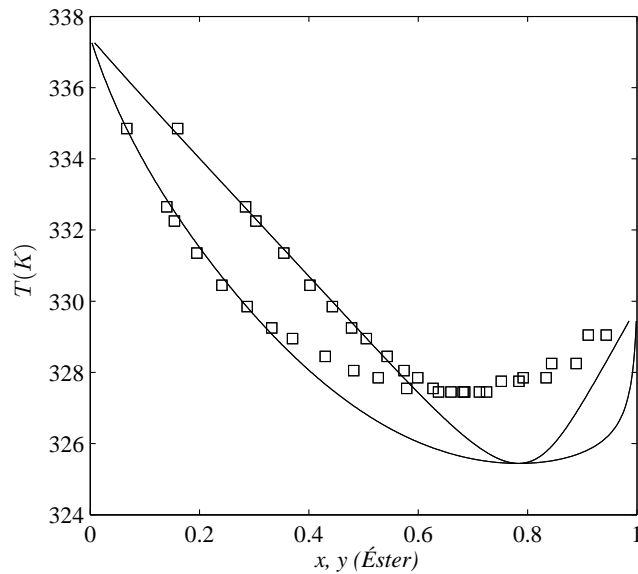


Figura 3.1: Diagrama T-x-y do acetato de metilo + metanol(\square)^[29], *soft-SAFT*(—)

No sistema do *propanoato de etilo + metanol* (figura 3.2), a *soft-SAFT* descreveu bem a fase de vapor, praticamente em toda a gama de temperaturas, com maior discrepância na fase líquida, para temperaturas elevadas.

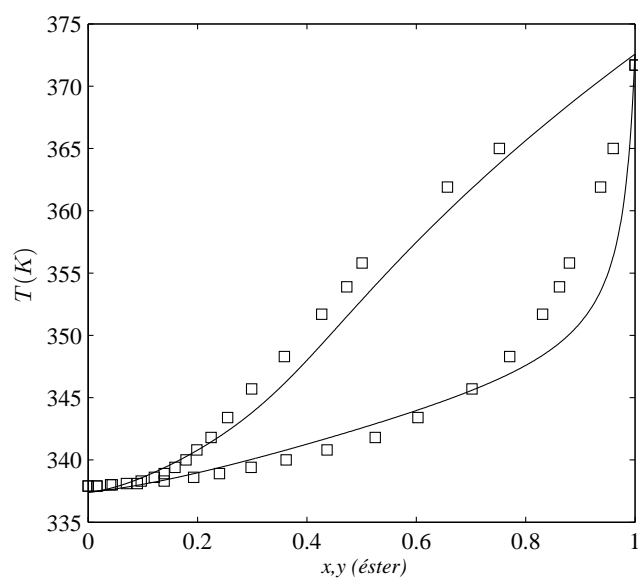


Figura 3.2: Diagrama T-x-y do propanoato de etilo + metanol(\square), *soft-SAFT*(-).

À medida que aumenta a cadeia, verificou-se melhorias significativas na descrição, com desvios apreciáveis, essencialmente, na fase líquida, como se pode verificar na descrição do sistema *butanoato de metilo + metanol* (figura 3.3).

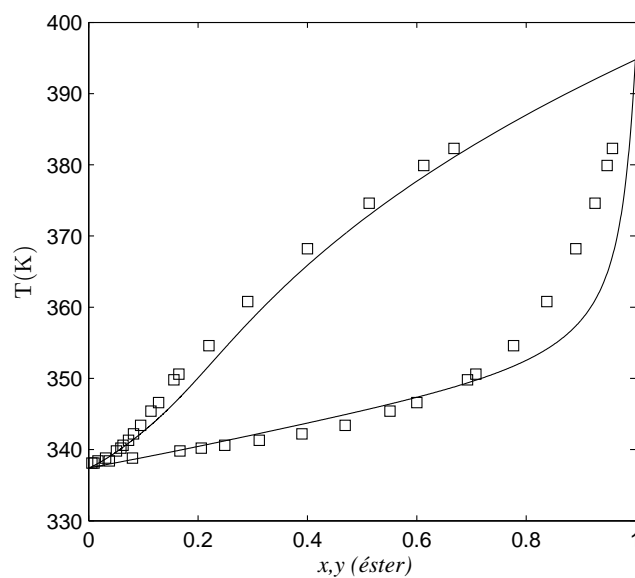


Figura 3.3: Diagrama T-x-y do butanoato de etilo + metanol(\square), *soft-SAFT*(-)

Devido à falta de dados experimentais não foi possível comparar os desvios na fase líquida com os registados na fase de vapor para os sistemas *laurato de metilo + metanol*, *meristato de metilo + metanol* e *oleato de metilo + metanol*. Entretanto, a *soft-SAFT* previu,

de acordo com o esperado, um aumento da temperatura de ebulição com o aumento da cadeia alquílica dos referidos ésteres (Figura 3.4).

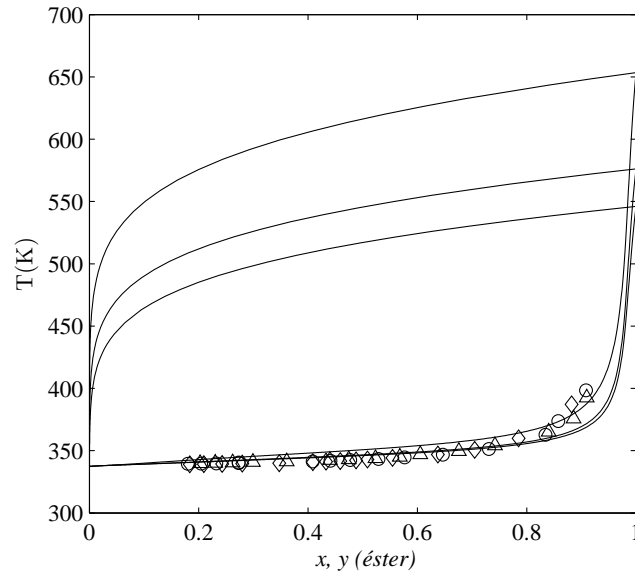


Figura 3.4: Diagrama T-x-y do oleato de metilo + metanol(Δ), meristato de metilo + metanol(\circ), laurato de metilo + metanol(\diamond), *soft-SAFT* (—)(dados experimentais^[11]).

A *soft-SAFT* descreveu a composição na fase líquida dos sistemas com ésteres de menor massa molecular, com desvios menos significativos nos sistemas com etanol comparativamente aos sistemas com metanol, como ilustra a figura 3.5.

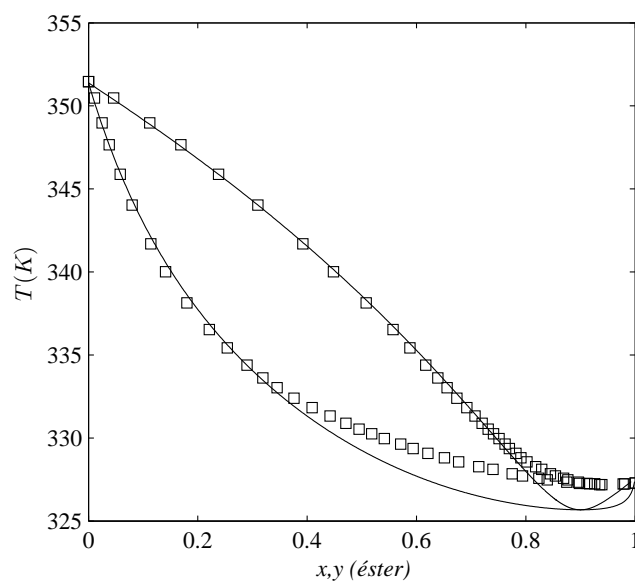


Figura 3.5: Diagrama T-x-y do metanoato de etilo + etanol(\square)^[32] e *soft-SAFT* (—).

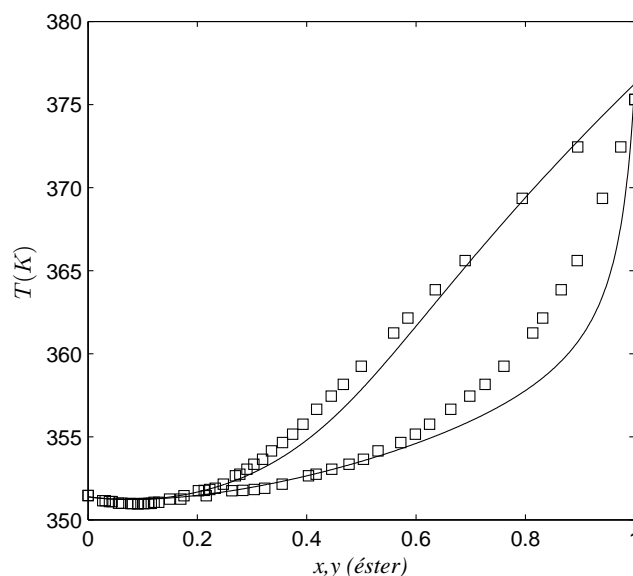


Figura 3.6: Diagrama T-x-y do butanoato de metilo(\square)^[33] + etanol, *soft-SAFT* (—)

Tal como nos sistemas com metanol, a *soft-SAFT* previu com satisfação a fase de vapor e descreveu bem a fase líquida de acordo com os dados experimentais para os sistemas *laurato de metilo + etanol*, *miristato de metilo + etanol* e *oleato de metilo + etanol*.

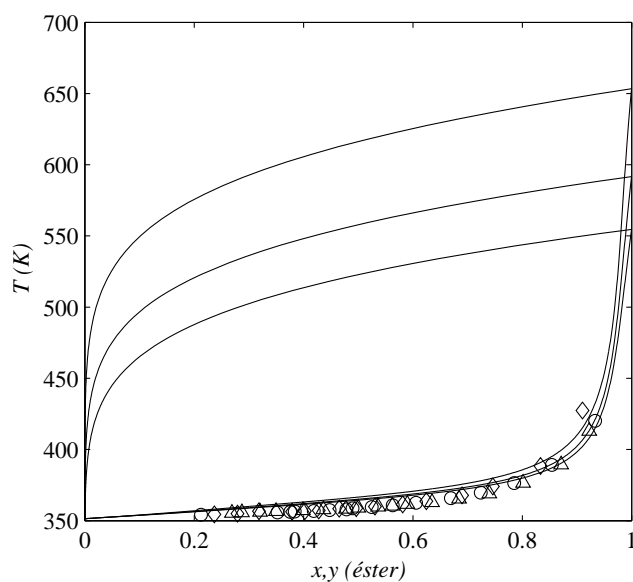


Figura 3.7: Diagrama T-x-y do oleato de metilo + etanol(\triangle), miristato de metilo + etanol(\circ), laurato de metilo + etanol(\diamond), *soft-SAFT* (—)(dados experimentais^[11]).

Estando disponíveis, dados de equilíbrio líquido-vapor para o *acetato de n-hexilo + metanol* e *acetato de hexilo + etanol*, comparou-se a descrição obtida pela *soft-SAFT*, verificando-

se boa concordância com os dados experimentais.

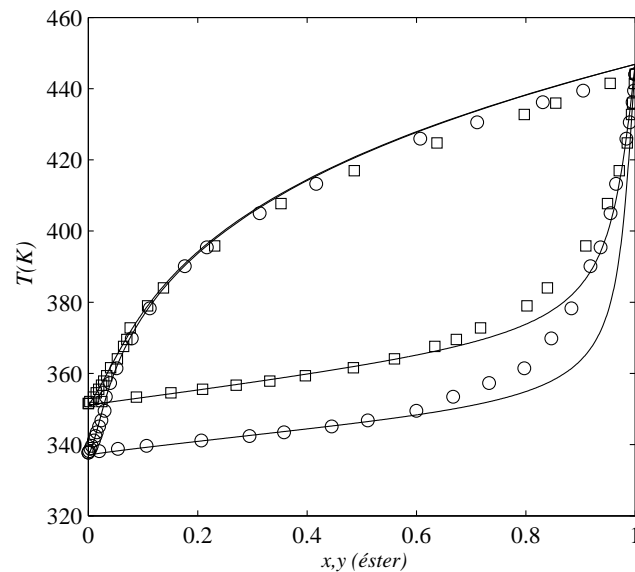


Figura 3.8: Diagrama T-x-y do acetato de hexilo + metanol(○), acetato de hexilo + etanol(□) e *soft-SAFT* (-)

A região bifásica no sistema com metanol possui uma área maior relativamente ao sistema com etanol, evidenciando as vantagens do metanol no processo de produção do biodiesel.

3.2 Equilíbrio líquido-vapor a pressões elevadas

Para testar o carácter preditivo da *soft-SAFT* a pressões altas, foram estudados *éster* + *álcool* com dados experimentais recolhidos da literatura.

Dados de equilíbrio líquido-vapor, pressão-composição, foram utilizados para estudar os sistemas com laurato de metilo + metanol, miristato de metilo + metanol^[4], linoleato de metilo + metanol^[34], laurato de metilo + etanol, miristato de metilo + etanol^[35], a três temperaturas diferentes.

Analogamente aos resultados obtidos a baixa pressão, obteve-se bons resultados com apenas um parâmetro binário. Para testar a capacidade preditiva da equação de estado foi utilizado o mesmo valor de ξ usado anteriormente nos sistemas a baixa pressão. Os resultados estão apresentados nas figuras 3.9 e 3.10 para sistemas com etanol e 3.11, 3.12 e 3.13 para os sistemas com metanol.

Os resultados da previsão foram bastantes bons para os sistemas com metanol, constituindo assim argumento para boa capacidade preditiva da *soft*-SAFT. Para os sistemas com etanol foi necessário usar um valor de ξ diferente de 1.10 para uma melhoria dos resultados obtidos com a equação de estado. No entanto, este valor foi sempre o mesmo para os diferentes sistemas com etanol.

Assim, os resultados obtidos evidenciam uma previsão quantitativa e qualitativamente boa, para os sistemas laurato de metilo, miristato de metilo, tanto com metanol como etanol.

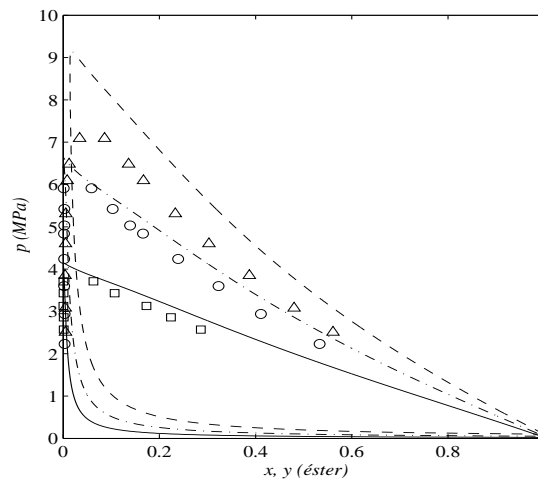


Figura 3.9: Diagrama p-x-y para o laurato de metilo + etanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft*-SAFT(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft*-SAFT(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft*-SAFT(-.-)) com $\xi=1,05$.

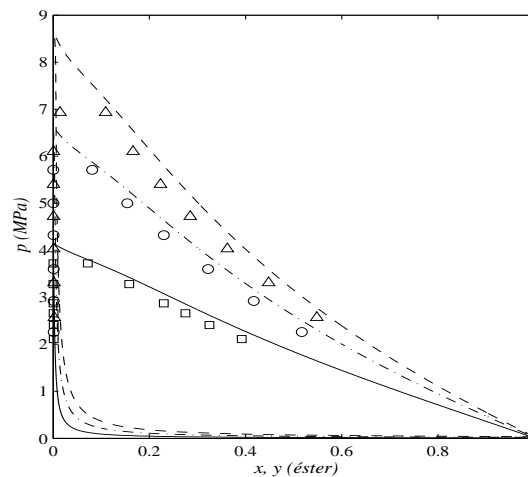


Figura 3.10: Diagrama p-x-y para o miristato de metilo + etanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft*-SAFT(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft*-SAFT(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft*-SAFT(-.-)) com $\xi=1,05$.

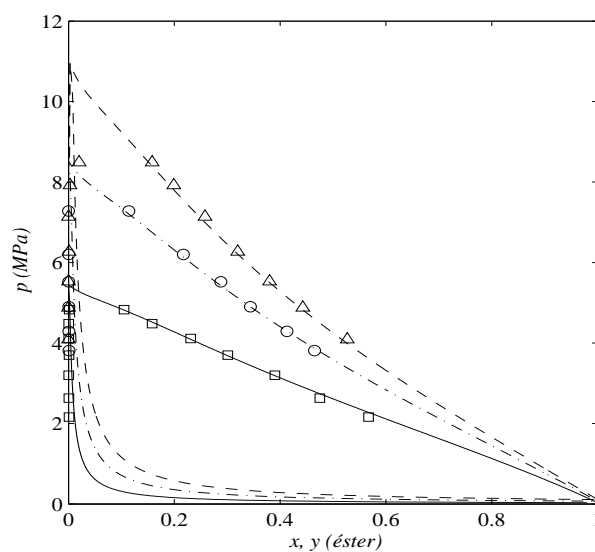


Figura 3.11: Diagrama p-x-y para o sistema laurato de metilo (C_{12}) + metanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft-SAFT*(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft-SAFT*(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft-SAFT*(---)) com $\xi=1,05$ (dados experimentais^[4]).

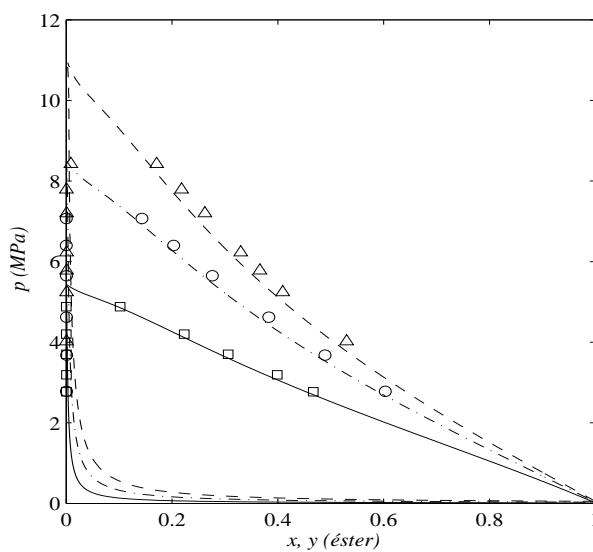


Figura 3.12: Diagrama p-x-y para o sistema miristato de metilo (C_{14}) + metanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft-SAFT*(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft-SAFT*(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft-SAFT*(---)) com $\xi=1,05$ (dados experimentais^[4]).

Os maiores desvios foram verificados no sistema com o éster insaturado, linoleato de metilo + metanol (figura 3.13), com mais relevância à temperatura mais elevada.

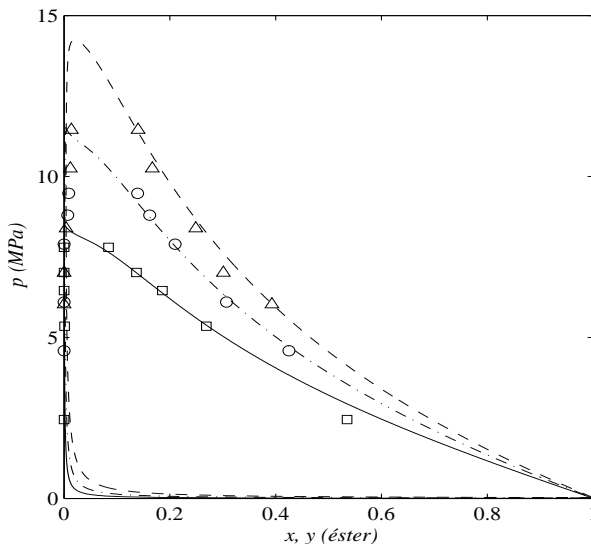


Figura 3.13: Equilíbrio líquido-vapor para o sistema linolenato de metilo ($C_{18:3}$) + metanol a 523 K (dados experimentais(\square), *soft-SAFT*(—)), 548 K (dados experimentais(\circ), *soft-SAFT*(-.-)) e a 573 K (dados experimentais(\triangle), *soft-SAFT*(- -)) com $\xi=1,05$ (dados experimentais^[34]).

Os dois sistemas éster + etanol, revelaram resultados similares, tendo-se verificado melhorias na previsão mesmo a temperaturas altas. Tendencialmente, a *soft-SAFT* descreveu e previu melhor os sistemas com etanol a pressões baixas e pressões elevadas, respetivamente, comparando com os sistemas com metanol. Este comportamento era expectável, na medida em que, o metanol é uma molécula mais pequena que o etanol fazendo-se sentir com mais incidências as interações moleculares nos sistemas com o metanol.

Para melhorar a previsão dos sistemas *éster + etanol*, o valor do ξ foi ligeiramente alterado, sendo o seu valor final igual a 1,10, corrigindo com satisfação os desvios verificados a pressões mais elevadas como ilustram as figuras 3.14 e 3.15.

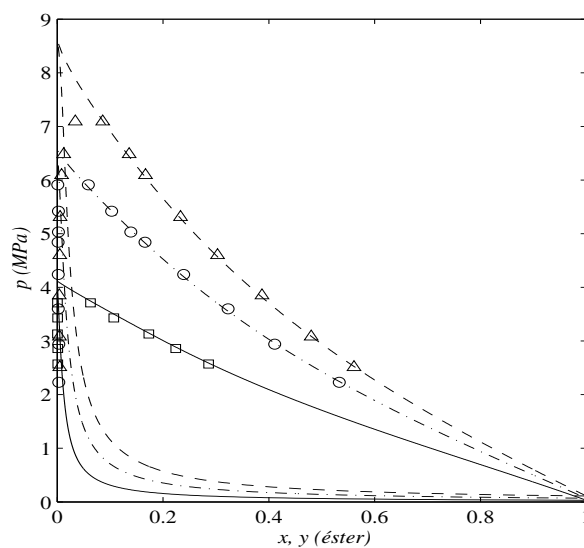


Figura 3.14: Equilíbrio líquido-vapor para o sistema laurato de metilo (C_{12}) + etanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft-SAFT*(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft-SAFT*(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft-SAFT*(--)) com $\xi=1,10$ (dados experimentais^[4]).

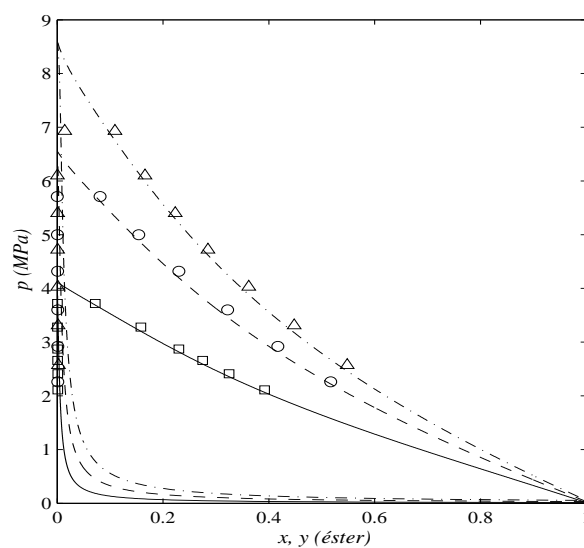


Figura 3.15: Equilíbrio líquido-vapor para o sistema miristato de metilo (C_{14}) + etanol a 423 K (dados experimentais(\square), *soft-SAFT*(—)), 532 K (dados experimentais(\circ), *soft-SAFT*(-.-)) e a 543 K (dados experimentais(\triangle), *soft-SAFT*(--)) com $\xi=1,10$ (dados experimentais^[4]).

3.3 Equilíbrio líquido-líquido

Analogamente ao equilíbrio líquido-vapor, os parâmetros moleculares dos ésteres foram aplicados no estudo da solubilidade de sistemas *éster + H₂O*.

A solubilidade da água em ésteres foi retirada da literatura^[9] e utilizados no ajuste dos parâmetros binários. Para uma boa descrição deste equilíbrio foram necessários dois parâmetros binários diferentes de 1 cujos valores para cada sistema estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros binários para os sistemas *éster + H₂O*.

sistema éster + água	η	ξ
Hexanoato de metilo	1.052	1.10
Heptanoato de metilo	1.050	1.09
Octanoato metilo	1.100	1.05
Dodecanoato de metilo	0.650	2.42
Tetradecanoato de metilo	0.631	1.55
Hexadecanoato de metilo	0.631	1.25
Octadecanoato de metilo	0.510	1.16
Linoleato de metilo (C _{18:2})	0.962	1.03
Oleato de metilo (C _{18:1})	0.780	1.05

Para alguns sistemas, os dois parâmetros binários foram muito próximos da unidade. Entretanto como os desvios residem essencialmente na fase líquida, onde são mais significativas as interações moleculares era expectável que as correções necessárias a efetuar à energia e assimetria no tamanho das moléculas afastasse da unidade como ocorreu em alguns sistemas.

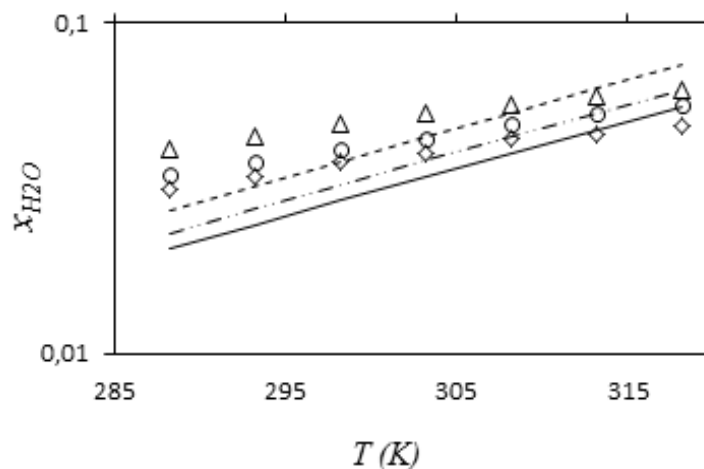


Figura 3.16: Solubilidade da água em hexanoato de metilo (Δ), heptanoato de metilo (\circ) e octanoato de metilo (\diamond).

Mesmo perante a evidência de desvios apreciáveis a temperaturas baixas e para ésteres de cadeia mais curta (figura 3.16), os resultados foram bastante satisfatórios.

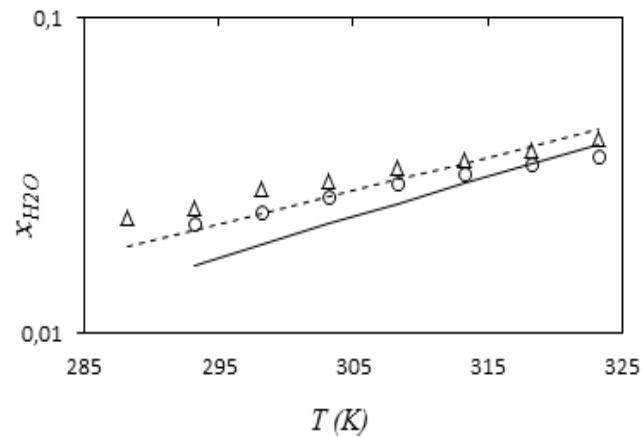


Figura 3.17: Solubilidade da água em dodecanoato de metilo (Δ) e tetradecanoato de metilo (\circ).

Verificaram-se melhorias na previsão com aumento da cadeia como no caso do linoleato de metilo (figura 3.18).

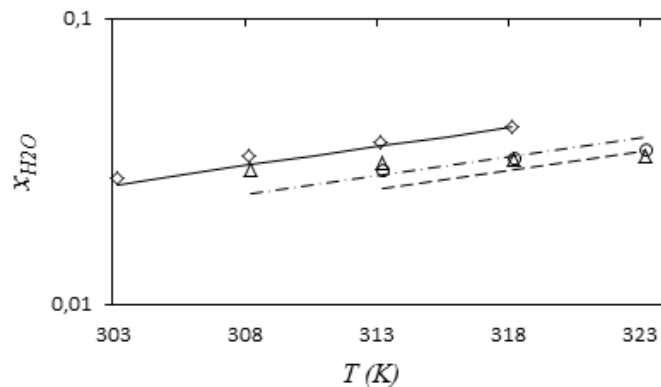


Figura 3.18: Solubilidade da água em hexadecanoato de metilo (Δ), octadecanoato de metilo (\circ) e linoleato de metilo (\diamond).

Observou-se uma tendência com a massa molecular entre o dodecanoato e octoanoato de metilo, onde o ξ decresce em função desta e o η mantém-se praticamente constante (figura 3.19).

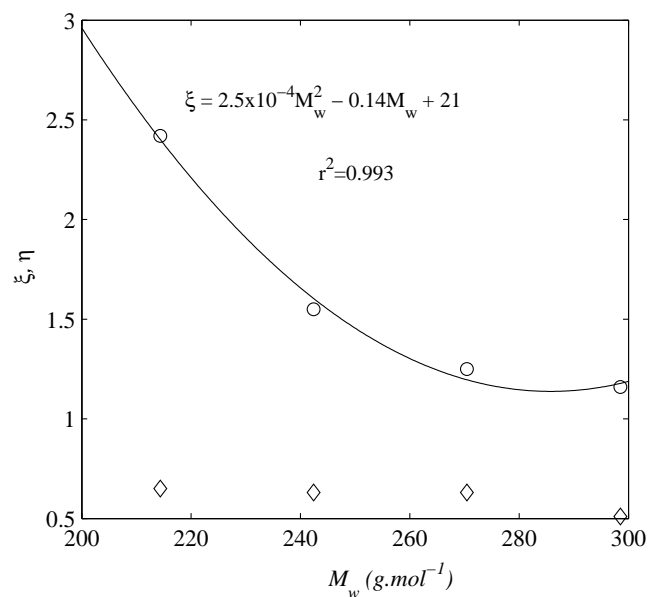


Figura 3.19: ξ (○) e η (◇) em função da massa molecular.

No entanto, de um modo geral, não foi possível correlacionar os parâmetros binários com a massa molecular, em toda a gama de ésteres, em analogia com abordagens comumente apresentadas na literatura de acordo com a figura 3.20.

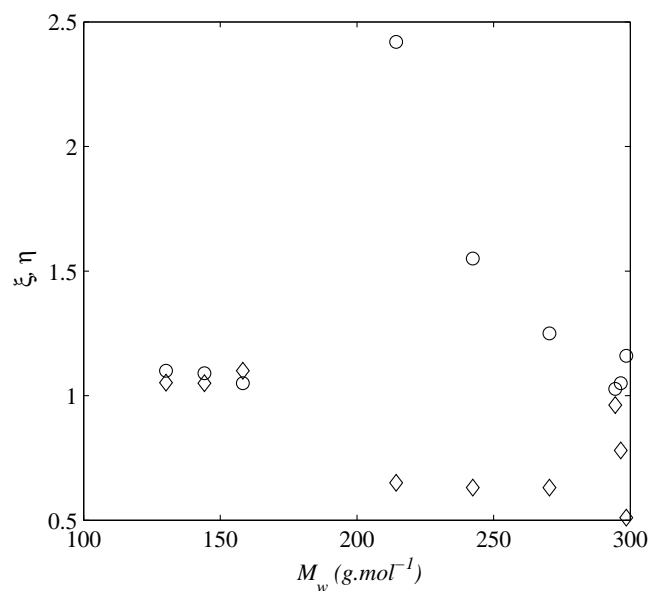


Figura 3.20: ξ (○) e η (◇) em função da massa molecular.

Conclusão

Face à conjuntura socioeconómica, política, ambiental e ao declínio das reservas dos combustíveis fósseis, o biodiesel enquadra-se como uma alternativa energética cujo processo de produção tem vindo a ser estudado quanto à eficiência e viabilidade.

A otimização de todas e quaisquer unidades operatórias no processo de produção dependem de um conjunto de informações, nomeadamente, os equilíbrios que ocorrem em cada unidade e as propriedades termofísicas de cada componente do processo.

De acordo com os objetivos propostos para este trabalho, estudou-se um conjunto de sistemas binários relevantes no processo de produção de biodiesel, designadamente, os sistemas *éster + álcool* e *éster + água*, recorrendo-se à equação de estado *soft-SAFT*. Os álcoois selecionados para o estudo foram o metanol e o etanol, sendo os mais comuns na produção do biodiesel.

Recorreu-se ao ajuste de parâmetros moleculares para os ésteres não abrangidos pela literatura, somando assim a família dos ésteres às demais famílias já estudadas e publicadas como n-alcenos, n-álcoois, etc..

Os desvios na pressão de vapor e na densidade, não superiores a 4.37% e 0.79%, respetivamente, demonstraram uma boa descrição das referidas propriedades quando comparadas com os dados experimentais.

Os resultados obtidos para o equilíbrio líquido-vapor, evidenciam o carácter preditivo da *soft-SAFT*, bem como a capacidade de descrever sistemas com compostos polares e não ideais, prevendo a existência de azeótropos. Os sistemas estudados foram descritos com apenas um parâmetro ajustável e independente da temperatura. Este fator corretivo, o parâmetro de energia de *Lorentz-Berthelot*, ξ , permaneceu constante para todos os sistemas *éster + álcool*, a pressões baixas, sendo igual a 1.05.

A pressões elevadas o parâmetro foi reajustado para 1.10 para os sistemas com etanol,

mantendo-se constante para os sistemas com metanol.

As solubilidades dos ésteres em água foram, igualmente, estudadas, obtendo-se boa descrição da fração de água na fase rica em éster comparativamente aos dados experimentais retirados da literatura.

Bibliografia

- [1] M. I. T. Joint Program on the science and policy of global change, Ed., “2012 Energy and Climate Outlook.” 2012.
- [2] M. B. Oliveira, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, “Modeling of the phase relevant to the biodiesel production and purification process with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State,” in *Advances in Chemistry Research*, vol. 4, 2011.
- [3] N. Pachauri, “Production of biodiesel,” no. US 2010/0192453 A1. 2010.
- [4] Y. Shimoyama, Y. Iwai, B. S. Jin, T. Hirayama, and Y. Arai, “Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol plus methyl laurate and methanol plus methyl myristate systems near critical temperature of methanol,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 257, no. 2, SI, pp. 217–222, 2007.
- [5] A. Moser, “Biodiesel purification method and system,” no. US 2009/0049741 A1. 2009.
- [6] M. B. Oliveira, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, “Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 3, pp. 1419–1427, 2010.
- [7] R. H. Perry and D. W. Green, *Perry’s chemical engineer’s Handbook*. McGraw-Hill, 2007, p. 2640.
- [8] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed. McGraw-Hill, 2001.
- [9] M. B. Oliveira, F. R. Varanda, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, “Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the CPA Equation of State,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 12, pp. 4278–4285, 2008.
- [10] M. B. Oliveira, F. Llovel, J. A. P. Coutinho, and L. F. Vega, “Modeling the [NTf₂] Pyridinium Ionic Liquids Family and Their Mixtures with the Soft Statistical Associating Fluid Theory Equation of State,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 30, pp. 9089–9100, 2012.
- [11] M. B. Oliveira, S. I. Miguel, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, “Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-

- Plus-Association Equation of State,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 7, pp. 3452–3458, 2010.
- [12] F. Llovell and L. F. Vega, “Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Pure Fluids through the Soft-SAFT Equation of State,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 23, pp. 11427–11437, 2006.
- [13] N. Pedrosa, L. F. Vega, J. A. P. Coutinho, and I. M. Marrucho, “Modeling the Phase Equilibria of Poly(ethylene glycol) Binary Mixtures with soft-SAFT EoS,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 13, pp. 4678–4685, 2007.
- [14] J. West, “Biodiesel production unit,” no. US 2010/0095581 A1. 2010.
- [15] A. Kovács, “Transesterification of vegetable oils,” no. US 2011/0000126 A1. 2011.
- [16] S. Basheer, M. Haj, and M. Kaiyal, “Robust multi-enzyme preparation for the synthesis of fatty acid alkyl esters,” no. US 2010/0330629 A1. 2010.
- [17] F. J. Blas and L. F. Vega, “Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory,” *Molecular Physics*, vol. 92, no. 1, pp. 135–150, 1997.
- [18] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, “The Lennard-Jones equation of state revisited,” *Molecular Physics*, vol. 78, no. 3, pp. 591–618, 1993.
- [19] J. K. Johnson and K. E. Gubbins, “Phase equilibria for associating Lennard-Jones fluids from theory and simulation,” *Molecular Physics*, vol. 77, no. 6, pp. 1033–1053, 1992.
- [20] S. P. Tan, H. Adidharma, and M. Radosz, “Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 21, pp. 8063–8082, Nov. 2008.
- [21] F. Llovell, J. C. Pàmies, N. Pedrosa, and L. F. Vega, “SOFT-SAFT user manual.” 2007.
- [22] C. T. Elliot J. Richard Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall PTR, 1998.
- [23] DIPPR, “Thermophysical properties database.” 1998.
- [24] S. V. D. Freitas, M. B. Oliveira, Á. S. Lima, and J. A. P. Coutinho, “Measurement and Prediction of Biodiesel Volatility,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 3048–3053, 2012.

- [25] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, and J. A. P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, no. 5, pp. 2175–2180, 2011.
- [26] NIST, "Chemical Webbook online." 2013.
- [27] L. F. Vega, F. Llovell, and F. J. Blas, "Capturing the Solubility Minima of n-Alkanes in Water by Soft-SAFT," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 21, pp. 7621–7630, 2009.
- [28] J. C. Pamies, "Bulk and Interfacial Properties of chain fluids," Universitat Rovira i Virgili, 2003.
- [29] C. H. Tu, Y. S. Wu, and T. L. Liu, "Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmospheric pressure," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 135, no. 1, pp. 97–108, Jul. 1997.
- [30] J. M. Resa, C. Gonzalez, S. O. de Landaluze, and J. Lanz, "Density, refractive index, speed of sound, and vapor-liquid equilibria for binary mixtures of methanol plus ethyl propionate and vinyl acetate plus ethyl propionate," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, no. 3, pp. 435–440, 2002.
- [31] J. M. Resa, C. Gonzalez, S. O. de Landaluze, and J. Lanz, "Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol plus ethyl butyrate and vinyl acetate plus ethyl butyrate," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, no. 5, pp. 1123–1127, 2002.
- [32] A. Soto, P. Hernandez, and J. Ortega, "Experimental VLE at 101.32 kPa in binary systems composed of ethyl methanoate and alkan-1-ols or alkan-2-ols and treatment of data using a correlation with temperature-dependent parameters," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 146, no. 1–2, pp. 351–370, 1998.
- [33] J. Ortega, P. Susial, and C. De Alfonso, "Isobaric vapor-liquid equilibrium of methyl butanoate with ethanol and 1-propanol binary systems," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 35, no. 2, pp. 216–219, 1990.
- [34] T. Fang, Y. Shimoyama, T. Abeta, Y. Iwai, M. Sasaki, and M. Goto, "Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol plus C18 methyl esters and supercritical methanol plus α -tocopherol," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, no. 2, pp. 140–146, 2008.
- [35] Y. Shimoyama, Y. Iwai, T. Abeta, and Y. Arai, "Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol + ethyl laurate and ethanol + ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 264, no. 12, pp. 228–234, 2008.

- [36] A. V. Orchillés, P. J. Miguel, E. Vercher, and A. Martínez-Andreu, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, no. 3, pp. 915–920, 2007.
- [37] J. Ortega and P. Hernandez, "Isobaric vapor-liquid equilibria for methyl esters + butan-2-ol at different pressures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 118, no. 2, pp. 249–270, 1996.
- [38] W. Yuan, A. C. Hansen, and Q. Zhang, "Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels," *Fuel*, vol. 84, no. 78, pp. 943–950, 2005.

Apêndice A

Estimativa da pressão de vapor para alguns ésteres

Para além dos inúmeros métodos de estimativa da pressão de vapor abordados na literatura, a tabela A.1 faz referencia a coeficientes da equação de *Antoine* publicados por diferentes autores e da equação do DIPPR para a pressão de vapor (eq. A.1).

$$\ln(P/kPa) = A + BT^2 + \frac{C}{T} + DT^E \quad (\text{A.1})$$

$$\ln(P/kPa) = A - \frac{B}{T/K + C} \quad (\text{A.2})$$

O desvio médio na pressão de vapor é calculado de acordo com a equação A.3^[36].

$$\delta P = \frac{1}{N} \sum |P_{exp} - P_{calc}| \quad (\text{A.3})$$

Tabela A.1: Parâmetros para a estimativa da pressão de vapor a partir das equações A.1 e A.2.

Ester	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>T_{gama}</i>	$\delta P(kPa)$	Equação	Referência
Butirato de etilo	64.547	-6658.2	-6.0559	1.40×10^{-17}	6	-		eq. A.1	
acetato de metilo	14.6947	2898.84	-47.37			304-338	0.022	eq.A.2	Orchillés <i>et al.</i> (2007) ^[36]
Etanoato de metilo	6.49340	1329.46	-33.52					eq.A.2	Ortega e Susial(1990b) ^[37]
Butanoato de metilo	6.30360	1381.64	-53.60					eq.A.2	<i>Ortega et al.</i> ^[37]
Propanoato de metilo	6.58882	1469.36	-30.99					eq.A.2	Ortega e Susial(1990a) ^[37]
C _{8:0}	9.466	1765	-70.61					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{12:0}	9.4297	1958.77	-96.99					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{16:0}	9.5714	2229.94	-111.01					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{18:0}	9.3746	2174.39	-131.23					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{18:1}	9.9155	2583.52	-96.15					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{18:2}	8.2175	1450.62	-188.03					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]
C _{18:3}	8.1397	1387.93	-196.16					eq.A.2	Yuan <i>et al.</i> (2005) ^[38]

Apêndice B

Metodologia de modelação com a *soft-SAFT*

B.1 Abordagem geral

A presente abordagem contempla a utilização de recursos computacionais para a modelação e dos sistemas relevantes na produção do biodiesel, assim como retratado na capítulo do método de produção.

Dada a natureza da equação de estado e da complexidade dos algoritmos inerentes à sua aplicação na previsão de propriedades termodinâmicas, recorreu-se a software previamente desenvolvido para o devido efeito.

Trata-se de uma implementação de duas versões da SAFT, nomeadamente, *soft-SAFT* e *PC-SAFT*, cujo código foi desenvolvido em FORTRAM, podendo ser utilizado para vários propósitos tais como :

- Otimização de parâmetros moleculares;
- Cálculos de equilíbrio para misturas até 3 componentes;
- Cálculo de propriedades físicas;
- Cálculo de propriedades derivativas;

A versatilidade do software está aliada a uma grande variedade de dados de entrada e saída, exigindo uma harmonia perfeita entre os resultados e a definição dos dados de

entrada como estimativas iniciais. Deste modo, a programação modular trouxe mais valias para a gestão da referida complexidade.

Tabela B.1: Dados de entrada consoante o tipo de cálculo pretendido.

N° . de componentes	N° . de fases	Variável de iteração	Dados de entrada
1	2	T	T, P, ρ_1 , ρ_2
2	1	T	T_c , P_c
2	1	x	T_c , P_c , x_c
2	2	T	T, P, x_1 , x_2
2	2	x	T, P, x_1 , x_2

Os dados de entrada variam consoante o número de componentes e as fases presentes. Na modelação de um composto puro, o número de componentes é igual a 1 e o número de fases igual a 2, de modo que, os dados necessários serão a densidade de líquido e de vapor, e a pressão em função da temperatura.

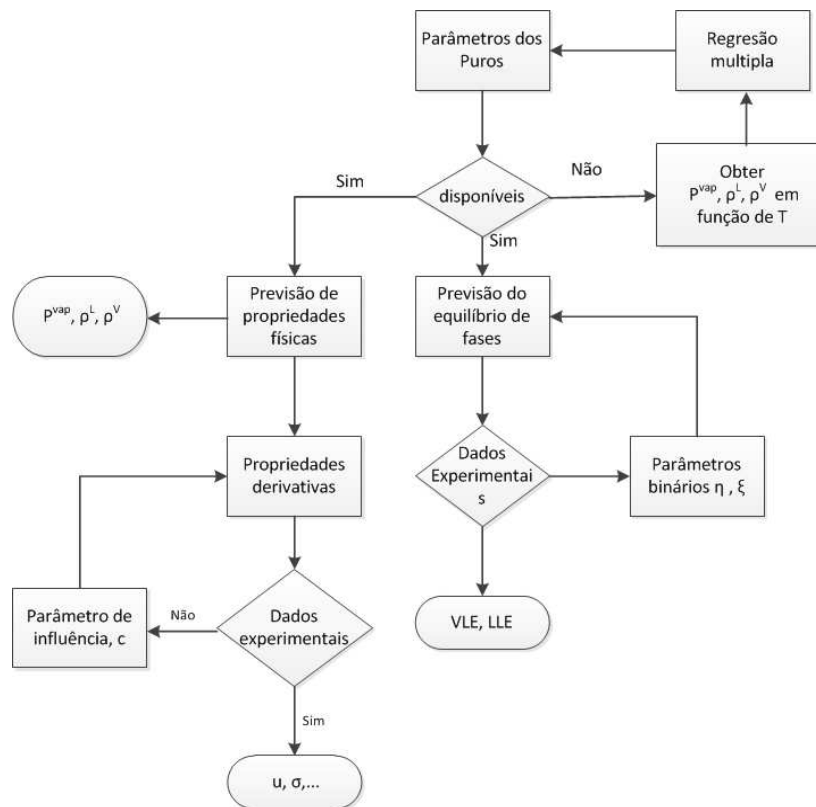


Figura B.1: Metodologia generalizada de modelação com a *soft*-SAFT.

B.2 Compostos puros

Os compostos não associativos, como é o caso dos ésteres, são modelados com apenas três parâmetros. Para os compostos associativos contabiliza-se ainda o volume de associação e a respetiva energia com um total de cinco parâmetros, como por exemplo, a água e os álcoois (ver tabela 2.3).

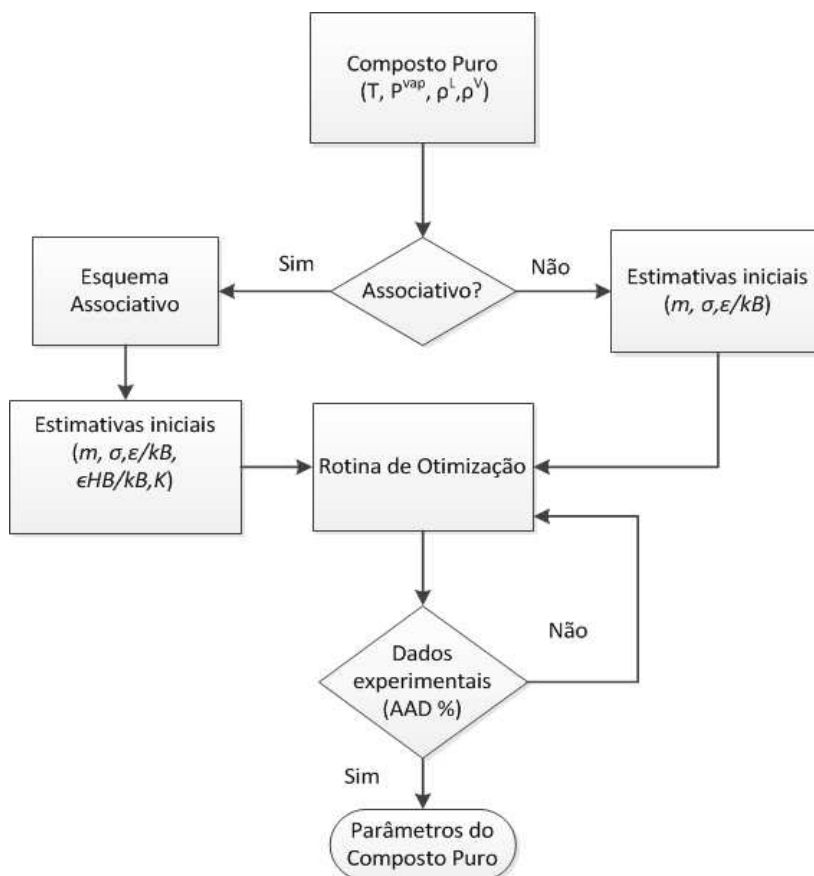


Figura B.2: Modelação de compostos puros.