



ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO BIODIESEL ETÍLICO DE CANOLA¹

Sérgio Rodrigues Barbedo¹; Carla Viviane Leite Chaves²; Fabian Amorim Lopes²; João Inácio Soletti²;
João A. Pereira Coutinho¹; Sandra Helena Vieira de Carvalho²

¹Universidade de Aveiro, Portugal, srb@ua.pt; ²Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió - AL, Brasil

RESUMO – O biodiesel é biodegradável, renovável e obedece ao ciclo de carbono, sendo definido como um éster alquílico de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido por reação de transesterificação. Tal reação química ocorre entre qualquer triglicerídeo com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido ou básico. O biodiesel em estudo é produzido a partir do óleo de canola. A canola cultivada no Brasil (Pará e Rio Grande do Sul) é uma seleção geneticamente modificada da colza (*Brassica napus L. var. oleífera*). É uma crucífera que possui de 40 a 46% de óleo no grão, e de 34 a 38% de proteína no farelo. Além do alto teor, o óleo obtido é de excelente qualidade pela composição em ácidos graxos[1]. O objetivo deste trabalho é estudar o equilíbrio de fases do biodiesel etílico de canola, através da construção das curvas de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel etílico de canola - etanol – glicerol, nas temperaturas de 30 °C e 45 °C. Através da análise das curva é possível determinar as composições que apresentam formação de fases.

Palavras-chave – Biodiesel, equilíbrio líquido-líquido, diagrama de fases, canola.

INTRODUÇÃO

Desde o início do século passado que vários estudos tem sido feitos no sentido de melhor compreender o funcionamento de motores propulsionados com combustíveis de origem vegetal, não fóssil. Hoje a questão dos biocombustíveis vai muito mais além, tornando-se um meio que pode ajudar a desenvolver não só indústrias de produção e refino, assim como, desenvolver a economia das regiões onde as plantas são cultivadas, e todas as atividades que a ela estão ligadas.

O início desta longa cadeia produtiva começa com o cultivo da planta, posteriormente a colheita das sementes para prensagem e finalmente a ambicionada produção do biodiesel. O processo em si, apesar de parecer simples, leva em consideração fatores importantes e que se negligenciados podem levar a obtenção de outros produtos, ou ainda, produtos de qualidade inferior[2].

¹ Orgãos de Apoio: Finep, MCP





O processo consiste em fazer reagir óleo de canola com etanol sob condições de temperatura pré-estabelecidas na presença de um catalisador, sendo comumente utilizado o NaOH. O óleo de canola é rico em triglicerídeos apresentando a composição em ácidos graxos, em maior proporção de: ácidos oléico, linoléico e linolênico.

Após a reação e purificação do biodiesel é então possível estudar a influência de suas propriedades no processo de separação de fases do biodiesel com os demais produtos da reação. Torna-se então indispensável realizar experiências de equilíbrio de fases entre os componentes que constituem o sistema ternário. Este tipo de estudo é feito mediante a disposição dos dados de equilíbrio sob a forma de diagramas de fácil visualização (diagramas ternários). Estes podem apresentar diferentes aspectos visuais, tão diversos como os sistemas a ser estudados.

METODOLOGIA

Produção do Biodiesel

A reação de transesterificação para a produção do biodiesel etílico de canola foi realizada em unidade piloto. Foram utilizados como reagentes: óleo de canola, hidróxido de sódio P.A. (catalisador) e etanol anidro (agente transesterificante). A unidade piloto utilizada na realização dos experimentos é composta por um reator de 2 L, encamisado e com chicanas internas para uma melhor homogeneização do meio, agitador e banho termostático. A reação ocorreu a uma temperatura de 50 °C e sob agitação de 400 rpm, durante 1h30min, findo o qual o produto foi transferido para um funil de decantação para separação das fases: biodiesel, glicerol e sabão.

Após o término da reação, procedeu-se com a purificação, com o objetivo de retirar o glicerol formado; reduzir o pH, inicialmente com valores próximos de 10, para valores entre 5 e 7 e retirar as impurezas do óleo. Para a purificação do biodiesel foram realizadas as seguintes etapas: acidificação com adição de ácido sulfúrico diluído 1:1000; separação de fases por centrifugação, com descarte da fase inferior; determinação do pH do biodiesel. Caso o pH se mantivesse acima de 7, era realizada a lavagem, com adição de água destilada (pH = 5), sendo este procedimento repetido até a obtenção do pH neutro. Para remover a água do biodiesel, após a lavagem, foi utilizado como agente dessecante o sulfato de magnésio. Em seguida foi obtido por cromatografia gasosa, um rendimento superior a 97%.

Determinação da curva de equilíbrio





Para a obtenção das curvas de equilíbrio foi utilizado um equipamento montado com base na proposta de Makareviciene *et al.* (2005) [3]. A mistura foi composta por biodiesel etílico de canola; álcool etílico anidro comercial; e, glicerol P.A., com pureza superior a 99,5%.

Para a elaboração das curvas de equilíbrio líquido-líquido foram adicionados biodiesel e álcool, em proporções pré-estabelecidas no procedimento experimental, formando uma solução homogênea. Posteriormente esta solução foi titulada com glicerol P.A., até que se percebesse uma turbidez na mistura.

Cada amostra titulada representa um ponto na curva de equilíbrio, sendo estes pontos identificados em termos de percentagem no diagrama ternário. Com os pontos da curva de equilíbrio é possível determinar as *tie lines*, pois há formação de duas fases quando a solução titulada é deixada em repouso, essas fases representam os extremos das *tie lines*.

Para a determinação das *tie lines* foi utilizada uma balança de secagem. Foram utilizadas diferentes amostras com frações bem definidas e com composição localizada dentro da zona de imiscibilidade. Após a mistura e posterior agitação, as amostras foram deixadas em repouso cerca de 24 horas (tempo suficiente para a total separação de fases). Em seguida foram retiradas alíquotas de cada uma das fases e colocadas no determinador de umidade da MARCONI, série ID versão 1.8, que funciona através da secagem do álcool em uma determinada temperatura, no caso 80 °C, até que a massa presente na balança fique constante, indicando que todo o álcool foi evaporado. O determinador mostra a massa restante na balança e a percentagem de álcool que evaporou. Por fim foram traçados os pontos correspondentes a cada uma das fases e unidos por uma reta (*tie line*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais realizados para prever o sistema de equilíbrio biodiesel-etanol-glicerol podem ser tratados na forma de diagrama ternário, sendo possível visualizar a zona de imiscibilidade, que se caracteriza como sendo a zona na qual a fase rica em glicerol e a fase rica em biodiesel não se misturam.

A Figura 01 apresenta o diagrama de equilíbrio para o biodiesel etílico de canola a temperatura de 30 °C. Pode-se observar a curva de equilíbrio do sistema e as retas de equilíbrio (*tie lines*), as quais definem de que forma determinadas quantidades da fase de extrato e refinado coexistem, permitindo calcular os balanços de massa necessários para as separações. No mesmo diagrama também é possível constatar a tendência de inclinação que as retas de equilíbrio (*tie lines*) apresentam à medida





que se aproximam do plait-point. Este tipo de tendência depende das propriedades físico-químicas dos componentes[4].

A Figura 02 apresenta as curvas de equilíbrio do mesmo sistema ternário, a duas temperaturas diferentes: 30 °C e 45 °C. Pode-se constatar que um aumento de temperatura não terá grande influência sobre o sistema como acontece com outros sistemas ternários, apenas sendo visível um ligeiro aumento da solubilidade dos componentes para frações de etanol até próximo de 55%, sendo que após essa gama o sistema não apresenta a mesma coerência, fruto talvez da aproximação do plait point.

CONCLUSÃO

A realização de estudos sobre os derivados de oleaginosas continua a ser alvo de dedicação por grandes grupos de investigação. A promoção e incentivo às pesquisas relacionadas com o processo de obtenção e posteriormente os processos de refino, caracterização de sistemas para separação são necessárias, pois ainda existe muita informação a ser explorada e métodos a ser otimizados.

O estudo de sistemas ternários biodiesel-etanol-glicerol surge como um dos pontos a ser alvo de pesquisa e procura de conhecimento, por se tratar de um campo pouco intuitivo e passível de trazer melhorias aos processos de separação relacionados com o biodiesel.

O sistema adotado, tendo por base o biodiesel de canola, foi escolhido por ser ainda pouco explorado quando comparado a outros como a soja, girassol, mamona entre outros. Foi constatada a diminuta relação existente entre a solubilidade dos componentes e o aumento da temperatura na faixa de 30 °C e 45 °C, assim como, uma linha de equilíbrio bem definida cujas tie lines apresentam declive gradual e relativamente bem comportado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, G. A., Conceição, M. M. , Silva, M. C. D. , Santos, I. M. G., Fernandes JR., V.J. , E Souza, A. G.; *Avaliação Reológica e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola e Misturas*

Knothe, G. et al; Manual De Biodiesel; Editora Edgard Blücher: Brasil, 2007.

Makareviciene, V., Sendzikiene, E., Janulis, P.; *Solubility of multi-component biodiesel fuel systems.* Bioresource Technology 96, p. 611–616, 2005.

Caetano, T; *Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel;* Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.



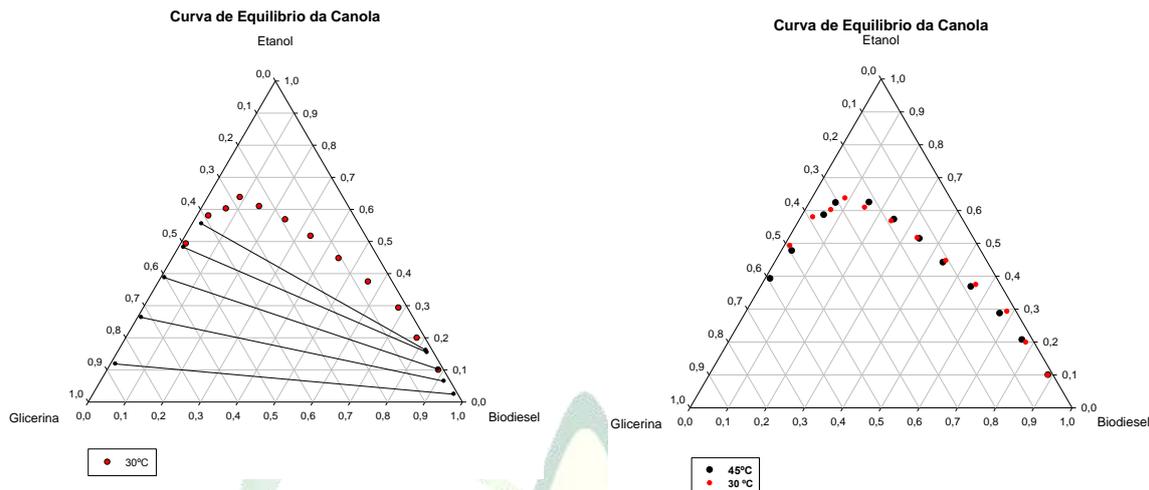


Figura 2 - Diagrama ternário a 30° e 45 °C.

Figura 1 - Diagrama ternário a temperatura de 30 °C.

