



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos**  
**e Bioquímicos**

**BRUNO MIRANDA NOGUEIRA**

**Equilíbrio de fase a alta pressão dos sistemas Metanol + Glicerol + CO<sub>2</sub>, Metanol + Glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e Metanol + Glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>.**

**Rio de Janeiro**

**2019**

BRUNO MIRANDA NOGUEIRA

**Equilíbrio de fase a alta pressão dos sistemas Metanol + Glicerol + CO<sub>2</sub>, Metanol + Glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e Metanol + Glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc).

Orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

Rio de Janeiro

2019

### CIP - Catalogação na Publicação

M898e Miranda Nogueira, Bruno  
Equilíbrio de fase a alta pressão dos sistemas:  
metanol + glicerol + CO<sub>2</sub>, metanol + glicerol + NaOH  
+ CO<sub>2</sub> e metanol + glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>. / Bruno  
Miranda Nogueira. -- Rio de Janeiro, 2019.  
XIII, 82p f.

Orientador: Papa Matar Ndiaye.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2019.

1. purificação de biodiesel. 2. CO<sub>2</sub> pressurizado.  
3. equilíbrio de fases. I. Matar Ndiaye, Papa,  
orient. II. Título.


**BRUNO MIRANDA NOGUEIRA**

**Equilíbrio de fase a alta pressão dos sistemas Metanol + Glicerol + CO<sub>2</sub>, Metanol + Glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e Metanol + Glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>.**

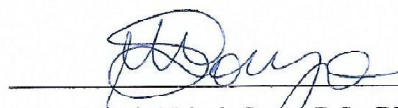
Dissertação submetida ao Corpo Docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências.


Rio de Janeiro, 11 de julho de 2019

Orientado por:

  
\_\_\_\_\_  
Papa Matar Ndiaye, D.Sc., DEQ/UFRJ

Aprovado por:

  
\_\_\_\_\_  
Márcio Nelc de Souza, D.Sc. DEQ/UFRJ

  
\_\_\_\_\_  
Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc. PPGEQ/UERJ

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Papa Matar Ndiaye pelos ensinamentos e suporte durante toda a jornada do mestrado.

A todos os integrantes do laboratório ATOMS – UFRJ, pela companhia e amizade, além do grande suporte nos experimentos realizados.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela sólida formação concedida.

À minha família por todo apoio e paciência nesta caminhada, principalmente minha esposa Taissa Suzane pelo carinho e incentivo.

## RESUMO

NOGUEIRA, Bruno Miranda. Equilíbrio de fase a alta pressão dos sistemas Metanol + Glicerol + CO<sub>2</sub>, Metanol + Glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e Metanol + Glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O processo mais utilizado para produção de biodiesel é a catálise alcalina. A maior desvantagem está em seu processo de separação, que utiliza muita água nas lavagens, além do tempo perdido durante as decantações. Visando melhorar esse processo, foi proposta a substituição da água por CO<sub>2</sub> pressurizado. Para avaliar tal separação, foram estudados os sistemas metanol + glicerol + CO<sub>2</sub>, metanol + glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e metanol + glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>. A razão molar entre glicerol e metanol foi fixada em 01:06. As concentrações mássicas de CO<sub>2</sub> utilizadas foram de 10%, 30% e 50%, as concentrações mássicas de NaOH foram de 1,50% e 3,00% e as concentrações mássicas de NaCl foram de 2,20% e 3,00%. O intervalo de temperatura analisado foi de 20°C a 80°C e o intervalo de pressão foi entre 1 bar e 400 bar. Os experimentos foram executados em célula de alta pressão pelo método estático sintético. Para concentração mássica de CO<sub>2</sub> igual a 50%, foram observados ELL, ELLV e ELV; já para concentrações mássicas de CO<sub>2</sub> iguais a 10% e 30%, só foi observado ELV. O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e o aumento da temperatura fizeram aumentar as pressões de transição, porém o efeito da concentração de NaOH foi desprezível. Nos experimentos com 3,0% de NaOH e concentrações de CO<sub>2</sub> iguais a 30% e 50%, foi observada a formação de sólidos, provavelmente gerados por carbonato de sódio, mostrando que em algumas condições específicas o NaOH pode ser precipitado e facilmente separado. Em todos os experimentos realizados com NaCl, foi observado um fenômeno conhecido como salting-out, no qual o NaCl, previamente solubilizado em uma solução de metanol e glicerol, é precipitado com a adição de CO<sub>2</sub> ao sistema. Esse efeito é mais pronunciado em temperaturas e concentrações de CO<sub>2</sub> mais altas.

## ABSTRACT

NOGUEIRA, Bruno Miranda. Phase equilibrium at high pressure of Methanol + Glycerol + CO<sub>2</sub>, Methanol + Glycerol + NaOH + CO<sub>2</sub> and Methanol + Glycerol + NaCl + CO<sub>2</sub> systems. Rio de Janeiro, 2019. Dissertation (M.Sc. in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The most used process for biodiesel production is alkaline catalysis. The biggest disadvantage is in the separation process, which uses a lot of water in the washes, besides the time lost during the decanting. In order to improve this process, the replacement of water by pressurized CO<sub>2</sub> was proposed. To evaluate such separation, methanol + glycerol + CO<sub>2</sub>, methanol + glycerol + NaOH + CO<sub>2</sub> and methanol + glycerol + NaCl + CO<sub>2</sub> systems were studied. The molar ratio of glycerol to methanol was set at 01:06. CO<sub>2</sub> mass concentrations used were 10%, 30% and 50%, NaOH mass concentrations were 1.50% and 3.00% and the mass concentrations of NaCl were 2.20% and 3.00%. The temperature range analyzed was 20°C to 80°C and the pressure range was between 1 bar and 400 bar. The experiments were performed in high pressure cell by the synthetic static method. For CO<sub>2</sub> concentration equal to 50%, LLE, VLLE and VLE were seen; already for CO<sub>2</sub> concentrations equal to 10% and 30%, only VLE was observed. Increasing the CO<sub>2</sub> concentration and increasing the temperature also increased the transition pressures; therefore, the effect of the NaOH concentration was negligible. In the experiments with 3.0% NaOH and CO<sub>2</sub> concentrations equal to 30% and 50%, the formation of solids, probably formed by sodium carbonate, was observed, showing that under some specific conditions NaOH can be precipitated and easily separated. In all the experiments performed with NaCl, a phenomenon known as salting-out was seen, in which NaCl, previously solubilized in a solution of methanol and glycerol, is precipitated with the addition of CO<sub>2</sub> to the system. This effect is most pronounced at higher temperatures and CO<sub>2</sub> concentrations.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MOLÉCULAS DE BIODIESEL METÍLICO (REAÇÃO COM METANOL) .....	5
FIGURA 2: AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE POLUENTES NA COMBUSTÃO DE DIFERENTES MISTURAS DE DIESEL COM BIODIESEL.....	7
FIGURA 3: MOLÉCULA DE TRIGLICERÍDEO (FORMA GERAL).....	8
FIGURA 4: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	9
FIGURA 5: FLUXOGRAMA P/ PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	15
FIGURA 6: PERDA DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DEVIDO A REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNESOL.....	16
FIGURA 7: SEPARAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO POR MEMBRANAS. FONTE: SHUIT ET AL, 2012 .....	18
FIGURA 8: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA.....	28
FIGURA 9: CÉLULA DE INOX (MODELO HPF-02).....	34
FIGURA 10: APARATO COMPLETO PARA EXPERIMENTOS A ALTA PRESSÃO.....	35
FIGURA 11: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 10,0% CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTO 1).....	43
FIGURA 12: FOTOS DO EXPERIMENTO 1, A) SISTEMA LÍQUIDO MONOFÁSICO; B) PONTO DE BOLHA; C) SISTEMA BIFÁSICO (L+V).....	44
FIGURA 13: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 30,0% CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTO 2).....	45
FIGURA 14: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 50,0% CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTO 3).....	46
FIGURA 15: FOTOS DO EXPERIMENTO 3, A) SISTEMA LÍQUIDO MONOFÁSICO (T = 20,1°C E P=80,8BAR), B) ELL (T=19,9°C E P = 64,9 BAR), C) TRANSIÇÃO ELLV (T = 20,1°C E P = 48,7BAR), D) ELLV (T = 20,1°C E P = 46,3BAR).....	47
FIGURA 16: DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS SEM ELETRÓLITOS (EXPERIMENTO 1, 2 E 3).....	48
FIGURA 17: DIAGRAMA PRESSÃO X [CO <sub>2</sub> ] DOS OS SISTEMAS SEM ELETRÓLITO, PONTOS DE ELV.....	49
FIGURA 18: DIAGRAMA P-T D SISTEMA METANOL + GLICEROL + 10,0% CO <sub>2</sub> + 1,5% NAOH (EXPERIMENTO 4) .....	50
FIGURA 19: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 30,0% CO <sub>2</sub> + 1,5% NAOH(EXPERIMENTO 5). .....	51
FIGURA 20: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 50,0% CO <sub>2</sub> + 1,5% NAOH (EXPERIMENTO 6). .....	53
FIGURA 21: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 10,0%CO <sub>2</sub> + 3,0% NAOH (EXPERIMENTO 7). .....	54
FIGURA 22: FOTOS DO EXPERIMENTO 8, A) T = 20°C E P = 63,1BAR. B) T = 30,2°C E P = 63,8BAR.....	54
FIGURA 23: FOTOS DO EXPERIMENTO 9, A) T = 20°C E P = 50,1BAR. B) T = 30,3°C E P = 60,4BAR.....	55
FIGURA 24: DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS COM 10% DE CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTOS 1, 4 E 7). .....	56
FIGURA 25: DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS COM 30% DE CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTOS 2 E 5). .....	57
FIGURA 26: DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS COM 50% CO <sub>2</sub> (EXPERIMENTOS 3 E 6).....	57
FIGURA 27: DIAGRAMA PRESSÃO DE TRANSIÇÃO X [CO <sub>2</sub> ], PONTOS DE ELV PARA 70°C. ....	58
FIGURA 28: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 10,0% CO <sub>2</sub> + 2,2% NaCl (EXPERIMENTO 10). .....	60
FIGURA 29: A) T = 20°C E P = 65,1BAR. B) T = 70,5°C E P = 71,2BAR. C) T = 79,9°C E P = 95,7BAR. ...	61
FIGURA 30: DIAGRAMA P-T DO SISTEMA METANOL + GLICEROL + 30,0% CO <sub>2</sub> + 2,2% NaCl (EXPERIMENTO 11) .....	62
FIGURA 31: FOTOS DO EXPERIMENTO 11, A) T = 60°C E P = 94,0BAR. B) T = 70,5°C E P = 122,6BAR. C) T = 80,2°C E P = 132,8BAR. ....	62



FIGURA 32: FOTOS DO EXPERIMENTO 12, A) $T = 20,1^{\circ}\text{C}$ E $P = 230,5\text{BAR}$ . B) $T = 20,1^{\circ}\text{C}$ E $P = 47,5\text{BAR}$ . .....	63
FIGURA 33: FOTOS DO EXPERIMENTO 13, A) $T = 20,6^{\circ}\text{C}$ E $P = 15,4\text{BAR}$ . B) $T = 20,1^{\circ}\text{C}$ E $P = 53,9\text{BAR}$ . C) $T = 60,3^{\circ}\text{C}$ E $P = 39,6\text{ BAR}$ .....	64
FIGURA 34: FOTOS DO EXPERIMENTO 14, A) $T = 20,7^{\circ}\text{C}$ E $P = 2,5\text{ BAR}$ . B) $T = 20,2^{\circ}\text{C}$ E $P = 35,8\text{BAR}$ . C) $T = 50,3^{\circ}\text{C}$ E $P = 101,9\text{ BAR}$ .....	65
FIGURA 35: FOTOS DO EXPERIMENTO 15, A) SÓ SOLUÇÃO $\text{NaCl}$ ( $T = 21,8^{\circ}\text{C}$ E $P = 1\text{BAR}$ ). B) LOGO APÓS ENTRADA DO $\text{CO}_2$ ( $T = 20,4^{\circ}\text{C}$ E $P = 47,1\text{BAR}$ ). C) 10 MINUTOS DE DECANTAÇÃO ( $T = 20,1^{\circ}\text{C}$ E $P = 46,7\text{ BAR}$ ). .....	65
FIGURA 36: DIAGRAMA P-T DOS SISTEMAS COM 10% DE $\text{CO}_2$ (EXPERIMENTOS 1 E 10).....	66
FIGURA 37: DIAGRAMA P-T PARA SISTEMAS COM 30% DE $\text{CO}_2$ (EXPERIMENTOS 2 E 11).....	66

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE DIESEL, BIODIESEL E MISTURAS B2, B5, B10 E B20.6	
TABELA 2: PESO MOLECULAR E PROPRIEDADES CRÍTICAS DE POSSÍVEIS SOLVENTES SC.....	20
TABELA 3: DADOS DE RAZÃO O/A E PORCENTAGEM DE CATALISADOR (LITERATURA).....	26
TABELA 4: COMPOSIÇÕES DE CADA CORRENTE DO FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO.....	28
TABELA 5: FASE LEVE E FASE PESADA DAS CORRENTES 2 E 4.....	29
TABELA 6: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 1 (0,5% DE CATALISADOR).....	29
TABELA 7: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 2 (0,5% DE CATALISADOR).....	30
TABELA 8: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 3 (0,5% DE CATALISADOR).....	30
TABELA 9: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 4 (0,5% DE CATALISADOR).....	30
TABELA 10: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 1 (1,0% DE CATALISADOR).....	30
TABELA 11: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 2 (1,0% DE CATALISADOR).....	31
TABELA 12: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 3 (1,0% DE CATALISADOR).....	31
TABELA 13: COMPOSIÇÃO DA CORRENTE 4 (1,0% DE CATALISADOR).....	31
TABELA 14: FRAÇÃO MÁSSICA CORRENTE 2 (0,5% DE CATALISADOR).....	31
TABELA 15: FRAÇÃO MÁSSICA CORRENTE 4 (0,5% DE CATALISADOR).....	32
TABELA 16: FRAÇÃO MÁSSICA CORRENTE 2(1,0% DE CATALISADOR).....	32
TABELA 17: FRAÇÃO MÁSSICA CORRENTE 4 (1,0% DE CATALISADOR).....	32
TABELA 18: SOLUÇÕES CRIADAS P/ ELABORAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	33
TABELA 19: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	33
TABELA 20: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 1, RELATIVO AO ELLV.....	38
TABELA 21: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 2, RELATIVO AO ELLV.....	39
TABELA 22: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 3, RELATIVO AO ELLV.....	39
TABELA 23: ERROS DE REPRODUTIBILIDADE, RELATIVO AO ELLV.....	39
TABELA 24: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 1, RELATIVO AO ELL.....	40
TABELA 25: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 1, RELATIVO AO ELL.....	40
TABELA 26: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 1, RELATIVO AO ELL.....	40
TABELA 27: ERROS DE REPRODUTIBILIDADE, RELATIVO AO ELL.....	41
TABELA 28: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 1, RELATIVO AO ELV.....	41
TABELA 29: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 2, RELATIVO AO ELV.....	41
TABELA 30: ERROS DE REPETIBILIDADE DA RÉPLICA 3, RELATIVO AO ELV.....	42
TABELA 31: ERROS DE REPRODUTIBILIDADE, RELATIVO AO ELV.....	42
TABELA 32: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO, DESVIO PADRÃO E ERRO (10,0% CO <sub>2</sub> E 0,0% ELETRÓLITOS) ..	43
TABELA 33: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO, DESVIO PADRÃO E ERRO (30,0% CO <sub>2</sub> E 0,0% ELETRÓLITOS) ..	44
TABELA 34: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LL, DESVIO PADRÃO E ERRO (50,0% CO <sub>2</sub> E 0,0% ELETRÓLITOS) .....	45
TABELA 35: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LLV, DESVIO PADRÃO E ERRO (50,0% CO <sub>2</sub> E 0,0% ELETRÓLITOS).....	46
TABELA 36: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LV, DESVIO PADRÃO E ERRO (50,0% CO <sub>2</sub> E 0,0% ELETRÓLITOS) .....	46
TABELA 37: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LL, DESVIO PADRÃO E ERRO (10,0% CO <sub>2</sub> E 1,5% NAOH) .....	49
TABELA 38: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LL, DESVIO PADRÃO E ERRO (30,0% CO <sub>2</sub> E 1,5% NAOH). .....	50
TABELA 39: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LLV, DESVIO PADRÃO E ERRO (50,0% CO <sub>2</sub> E 1,5% NAOH). ...	52
TABELA 40: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LV, DESVIO PADRÃO E ERRO (50,0% CO <sub>2</sub> E 1,5% NAOH).....	52
TABELA 41: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LV, DESVIO PADRÃO E ERRO (EXPERIMENTO 7). .....	53
TABELA 42: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LV, DESVIO PADRÃO E ERRO (10,0% CO <sub>2</sub> E 2,2% NaCl). .....	60
TABELA 43: PRESSÕES DE TRANSIÇÃO LV, DESVIO PADRÃO E ERRO (30,0% CO <sub>2</sub> E 2,2% NaCl).....	61

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação.....	1
1.2. Justificativa .....	2
1.3. Objetivos .....	3
1.4. Estrutura do Trabalho .....	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1. Biodiesel .....	5
2.1.1. Biodiesel x Diesel.....	5
2.1.2. Matérias-primas .....	7
2.1.2.1. Triglicerídeos .....	8
2.1.2.2. Álcool.....	8
2.1.3. Processos de Produção .....	9
2.1.3.1. Catálise Homogênea .....	10
2.1.3.2. Catálise Heterogênea .....	11
2.1.3.3. Processos não catalíticos .....	12
2.1.4. Processos de Separação .....	13
2.1.4.1. Via úmida aquosa (método tradicional).....	14
2.1.4.2. Adsorventes .....	16
2.1.4.3. Membranas .....	17
2.1.4.4. Fluidos Pressurizados .....	19
2.2. Salting-in e Salting-out .....	22
2.3. Equilíbrio de Fases com CO <sub>2</sub> (literatura) .....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
3.1. Balanço de Massa .....	26
3.2. Planejamento de Experimentos .....	32
3.3. Materiais.....	34
3.3.1. Insumos .....	34
3.3.2. Unidade de Equilíbrio de fases.....	34
3.4. Métodos .....	35
3.4.1. Preparo de Soluções.....	35
3.4.2. Procedimento Experimental .....	36

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
4.1. Erros Experimentais.....	38
4.2. Experimentos alta pressão (sem eletrólitos).....	42
4.2.1. Experimento 1 (metanol + glicerol + 10,0% CO <sub>2</sub> ) .....	43
4.2.2. Experimento 2 (metanol + glicerol + 30% CO <sub>2</sub> ) .....	44
4.2.3. Experimento 3 (metanol + glicerol + 50% CO <sub>2</sub> ) .....	45
4.2.4. Discussão experimentos alta pressão (sem eletrólitos).....	47
4.3. Experimentos com NaOH .....	49
4.3.1. Experimento 4 (metanol + glicerol + 10,0%CO <sub>2</sub> + 1,5% NaOH).....	49
4.3.2. Experimento 5 (metanol + glicerol + 30%CO <sub>2</sub> + 1,5% NaOH).....	50
4.3.3. Experimento 6 (metanol + glicerol + 50%CO <sub>2</sub> + 1,5% NaOH).....	51
4.3.4. Experimento 7 (metanol + glicerol + 10%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaOH).....	53
4.3.5. Experimento 8 (metanol + glicerol + 30%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaOH).....	54
4.3.6. Experimento 9 (metanol + glicerol + 50%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaOH).....	55
4.3.7. Discussão experimentos alta pressão (com NaOH) .....	55
4.4. Experimentos alta pressão (com NaCl) .....	59
4.4.1. Experimento 10 (metanol + glicerol + 10%CO <sub>2</sub> + 2,2% NaCl).....	59
4.4.2. Experimento 11 (metanol + glicerol + 30%CO <sub>2</sub> + 2,2% NaCl).....	61
4.4.3. Experimento 12 (Metanol + Glicerol + 50%CO <sub>2</sub> + 2,2% NaCl) .....	62
4.4.4. Experimento 13 (metanol + glicerol + 10%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaCl).....	63
4.4.5. Experimento 14 (metanol + glicerol + 30%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaCl).....	64
4.4.6. Experimento 15 (metanol + glicerol + 50%CO <sub>2</sub> + 3,0% NaCl).....	65
4.4.7. Discussão experimentos alta pressão (com NaCl).....	65
<b>5. CONCLUSÃO e TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>68</b>
5.1. Conclusão .....	68
5.2. Trabalhos Futuros.....	69
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1.Motivação

As energias mais utilizadas para motores a combustão (aviões, navios, carros, motos e algumas máquinas agrícolas) são providas de combustíveis fósseis, principalmente oriundos do refino do petróleo, como, por exemplo, gás natural, GLP, gasolina e diesel.

O petróleo não é considerado um combustível renovável e não durará eternamente, tendo suas reservas cada vez mais escassas ao longo do tempo. Outro problema dos combustíveis fósseis é a liberação de gases nocivos ao meio ambiente, após sua combustão. A combustão completa do diesel libera muito CO<sub>2</sub>, que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Já a reação incompleta é ainda pior, pois libera monóxido de carbono (CO), que afeta drasticamente a saúde da população. Além desses gases, há ainda a liberação de hidrocarbonetos (HC), materiais particulados (PM), SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (TEIXEIRA et al, 2012).

Dessa maneira, hoje em dia, os pesquisadores de todo o mundo buscam encontrar fontes de energia sustentáveis, para aos poucos substituir os combustíveis fósseis. A energia sustentável é aquela que provém de matérias-primas renováveis e que não agride o meio ambiente, nem em seu processo de produção, nem em sua posterior combustão.

Assim, dentre as fontes de energia sustentáveis mais utilizadas para a malha rodoviária estão a energia elétrica, o etanol e o biodiesel. Os combustíveis mais viáveis, no curto e médio prazo, são etanol e biodiesel. Ambos combustíveis provêm da biomassa e complementam a diversidade energética e sustentável do país, sendo o etanol mais utilizado para carros de pequeno porte, enquanto o biodiesel é mais utilizado em caminhões, ônibus, tratores e máquinas agrícolas.

O Brasil é destaque mundial quanto a produção de biodiesel, com produção anual (dados de 2018) na casa dos 5,4 bilhões de litros. Essa produção faz do Brasil o segundo produtor mundial de biodiesel, perdendo apenas para os EUA (resultados do Ministério de Minas e Energia).

No território brasileiro, o biodiesel é vendido misturado ao diesel, em proporção fixada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Essa mistura começou a ser obrigatória a partir de janeiro de 2008, com adição de 2% de biodiesel no diesel. Ao longo dos anos essa porcentagem vem aumentando e, a partir de março de 2018, o diesel vem sendo vendido com 10% de biodiesel (B10) incorporado (dados do CNPE em 2018). Segundo

o CNPE, essa porcentagem irá subir 1% ao ano, atingindo o patamar máximo de 15% de biodiesel (B15) em março de 2023. Desta forma, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (2018), a produção deverá saltar dos atuais 5,4 bilhões de litros para aproximadamente 10 bilhões de litros em 2023. Sendo assim, embora a força do país nesse segmento seja grande, a necessidade de dobrar a produção em menos de 5 anos será um grande desafio.

## **1.2. Justificativa**

O biodiesel é um éster proveniente de triglicerídeos, que são encontrados em diversas fontes renováveis, como plantas oleaginosas (soja, mamona, canola, girassol, dendê, colza etc.), gorduras animais, algas, bactérias, entre outras. Existem diversos processos capazes de transformar esses triglicerídeos em éster, classificados em processos catalíticos e não catalíticos. Os processos catalíticos que mais se destacam são os catalisados por ácidos, bases ou por enzimas. O processo não catalítico mais difundido trabalha com metanol supercrítico, utilizando altas pressões e temperaturas; desse modo, trata-se de um processo inovador e promissor, contudo ainda terá muito trabalho pela frente até se tornar viável economicamente.

Industrialmente, no Brasil e no mundo, o processo mais utilizado é o de transesterificação alcalina (catálise básica), com NaOH ou KOH como catalisadores. Esse processo apresenta muitas vantagens frente aos demais, com brandas temperaturas e pressões, baixo tempo reacional e alta eficiência. O efluente gerado por essa reação é composto por óleo não reagido (triacilglicerol ou TAG), óleo parcialmente reagido (diacilglicerol ou DAG e monoacilglicerol ou MAG), biodiesel, glicerina, catalisador, sabão e álcool em excesso (normalmente metanol).

O processo de separação é feito com uma lavagem ácida, para neutralizar o catalisador, seguida de decantação e separação das fases. Posteriormente, são feitas mais duas lavagens, agora somente com água pura, seguidas também de decantação e separação de fases. O biodiesel, por ser apolar e pouco denso, sai na fase superior, enquanto o catalisador, a glicerina e o álcool não reagido saem juntamente com a água, na fase inferior.

O processo apresenta alta eficiência, entretanto há uma desvantagem bem evidente: a quantidade de água utilizada é muito alta, normalmente são utilizados de 3 a 5 litros de água para cada litro de biodiesel produzido (BRITO, 2012). Então, é indubitável que o custo de

tratamento desse efluente, para posterior utilização ou para descarte, impacta bastante no custo de operação, diminuindo a competitividade com o preço do diesel. Além disso, há o impacto ambiental atrelado, pois o efluente descartado sempre leva traços de catalisador, trazendo, assim, prejuízos ao ecossistema onde são feitos os descartes.

Com o intuito de melhorar tal processo, Escorsim (2013) investigou separação de biodiesel utilizando CO<sub>2</sub> pressurizado. Dessa maneira, os resultados mostraram que a injeção de CO<sub>2</sub> induziu uma separação de fases, com uma fase leve, rica em CO<sub>2</sub> e Biodiesel. A fase leve foi analisada para diversas condições de temperatura e pressão e os resultados mostraram que a 60 bar, 25°C e concentração mássica de CO<sub>2</sub> igual a 20,0% uma purificação adequada foi obtida. No entanto, o trabalho de Escorsim(2013) não apresentou resultados em relação à fase pesada, que não pode ser descartada de qualquer maneira, pois carrega traços de catalisador e outras substâncias prejudiciais ao meio ambiente.

### **1.3. Objetivos**

O objetivo principal do trabalho é estudar equilíbrios de fases pertinentes à etapa de separação do biodiesel. Em complemento ao trabalho de Escorsim (2013), este trabalho foca no comportamento de fases de sistemas formados por glicerina, metanol e NaOH na presença de CO<sub>2</sub>. Além disso, será estudado o sistema entre metanol, glicerol, NaCl e CO<sub>2</sub>, para verificar a possibilidade de precipitação do sal. A grande vantagem na utilização do CO<sub>2</sub> pressurizado é a possibilidade de precipitar o catalisador, induzindo a separação de fases e melhorando o processo de purificação.

Como não será realizada a reação de transesterificação, o equilíbrio de fases será avaliado através de uma simulação da fase mais pesada, com composições calculadas via balanço de massa. Especificamente, objetiva-se obter dados de comportamento de fases dos seguintes sistemas:

- ✓ Metanol + Glicerol + CO<sub>2</sub>
- ✓ Metanol + Glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub>
- ✓ Metanol + Glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>

A razão glicerol/metanol foi fixada em 1/6 molar. Foram testadas duas concentrações mássicas de NaOH (1,5% e 3,0%), duas concentrações mássicas de NaCl (2,2% e 3,0%) e três concentrações mássicas diferentes de CO<sub>2</sub> (10, 30 e 50%). Os ensaios foram feitos variando a temperatura de 20°C e 80°C.

#### **1.4.Estrutura do Trabalho**

O presente trabalho será dividido em 5 capítulos, sendo esse primeiro relativo à introdução. O capítulo 2 apresentará toda a revisão bibliográfica, mostrando as diversas rotas de produção e processos de separação do biodiesel, além dos equilíbrios de fases já encontrados na literatura. O capítulo 3 discutirá os materiais e metodologias utilizadas, apresentando também o planejamento experimental proposto. O capítulo 4 mostrará os resultados obtidos, bem como as discussões. Por fim, o Capítulo 5 apresentará a conclusão do trabalho.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel

O biodiesel (Figura 1) é uma mistura de ésteres, formado através da reação de esterificação ou transesterificação de um triglicerídeo (óleos e gorduras), com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) e com a presença ou não de um catalisador. O principal objetivo dessa reação é diminuir a viscosidade do triglicerídeo, transformando-o nessa mistura de ésteres, que possui propriedades físico-químicas mais próximas do diesel proveniente de fontes fósseis.

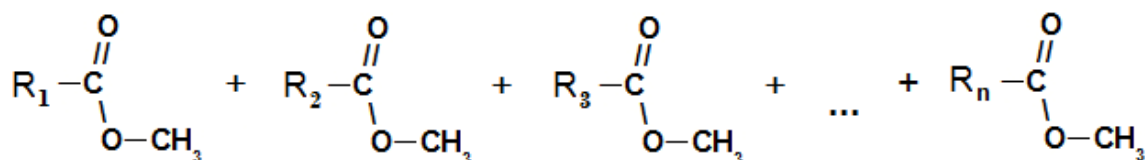


Figura 1: moléculas de biodiesel metílico (reação com metanol)

(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>n</sub> são cadeias de carbonos, provindas dos diferentes triglicerídeos reagidos)

#### 2.1.1. Biodiesel x Diesel

O diesel possui pequenas diferenças em sua estrutura molecular, quando comparado às moléculas de biodiesel. Enquanto o biodiesel é formado por 100% de ésteres, o diesel é formado por moléculas parafínicas (65 a 70%, em massa) e aromáticas (30 a 35%, em massa). Além disso, o tamanho da cadeia do diesel pode variar de C14 a C26, enquanto o biodiesel apresenta cadeias entre C14 e C22. Por fim, o diesel apresenta enxofre em sua composição, mas é ausente em oxigênio. Já o biodiesel é isento em enxofre, mas tem presença de até 11% em oxigênio (CALVACANTI, 2011).

Embora apresente diferenças de composição, o comportamento e as características físico-químicas são semelhantes. Isso pode ser corroborado pelo artigo de Cristiane Daliassi Ramos de Souza et al (2009), que fez a caracterização do biodiesel puro (B100), do diesel puro (B0) e de algumas misturas de biodiesel com diesel (B2, B5, B10 e B20). O artigo não menciona a matéria-prima do biodiesel, fato que poderia alterar um pouco os resultados, que são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: caracterização físico-química de diesel, biodiesel e misturas B2, B5, B10 e B20.

<b>Parâmetros Avaliados</b>	<b>Método</b>	<b>Limite*</b>	<b>B0 (Diesel)</b>	<b>B2</b>	<b>B5</b>	<b>B10</b>	<b>B20</b>	<b>B100 (Biodiesel)</b>
<b>Massa Específica a 20°C (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	ASTM D 4052	820 a 880	838,5	839,3	841,3	844,1	850,6	882,0
<b>Viscosidade Cinemática a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	ASTM D 445 NBR 10441	2,0 a 5,0	3,50	3,47	3,53	3,55	3,61	4,32
<b>Ponto de fulgor (°C)</b>	ASTM D 56 NBR 7974	Mín. 38	71	71	72	73	76	175
<b>Índice de Acidez (mg KOH/g)</b>	ASTM D 664	Máx. 0,8	0,53	0,55	0,61	0,69	0,79	0,8
<b>Teor de Enxofre Total (% m/m)</b>	ASTM D 1552 NBR 14875	Máx. 0,2	0,134	0,120	0,111	0,105	0,095	0,000
<b>Índice de Cetano</b>	ASTM D 976 NBR 14759	Mín. 45	45,7	50,8	50,7	50,6	50,7	-
<b>Poder Calorífico Superior (MJ/Kg)</b>	Bomba Calorimétrica	-	50,99	49,21	48,54	47,5	46,16	42,61

\*Limites estabelecidos pela Resolução ANP 15/2006 (ANP, 2006).

Fonte: SOUZA et al, 2009.

Avaliando a Tabela 1, percebem-se vantagens e desvantagens na adição de biodiesel ao diesel. As maiores desvantagens ficam por conta do aumento da viscosidade, perda de poder calorífico e favorecimento da degradabilidade (não medido na Tabela 1). As maiores vantagens são a ausência do enxofre, aumento do número de cetano e aumento do ponto de fulgor. A ausência de enxofre evita entupimentos nos motores, evita desgastes dos cilindros e zera as emissões de SO<sub>x</sub>. Um aumento no número de cetano melhora a qualidade da ignição, causando economia de combustível. O ponto de fulgor mais baixo confere melhor segurança no transporte.

Assim sendo, outra vantagem da substituição gradual do biodiesel pelo diesel é a diminuição do efeito estufa, pois, como não há sulfetos e nem aromáticos, sua combustão libera menos CO<sub>2</sub> ao meio ambiente (PATEL et al., 2017). A diminuição das emissões de poluentes, já comentada no capítulo 1, é outra grande vantagem que pode ser comprovada através do experimento de Elba Teixeira et al (2012), que analisou emissões de alguns poluentes após a combustão do diesel e de algumas misturas de diesel com biodiesel. Em seu trabalho, os poluentes analisados foram hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), materiais particulados (PM) e óxidos de nitrogênio (NOx). Logo, foi constatado que apenas as emissões de NOx aumentam com a adição do biodiesel, todos os outros poluentes tiveram valores cada vez menores com o aumento de biodiesel injetado. Os resultados são mostrados na Figura 2.

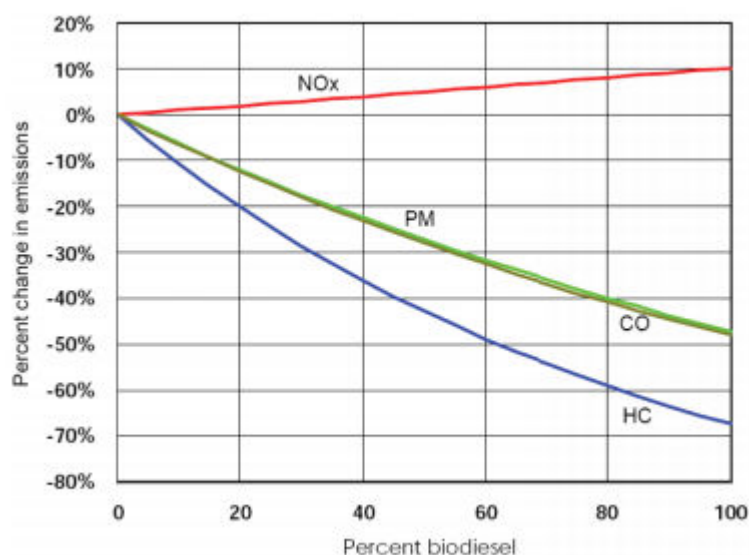


Figura 2: avaliação da emissão de poluentes na combustão de diferentes misturas de diesel com biodiesel.

Fonte: TEIXEIRA et al., 2012.

Além de todas essas vantagens já citadas, o biodiesel ainda é atóxico, não corrosivo e pode ser produzido através de infinitas fontes de matérias-primas renováveis.

### 2.1.2. Matérias-primas

A reação de transesterificação pode ser feita por diversas rotas, utilizando vários catalisadores, solventes e co-solventes. Contudo, o triglicerídeo e o álcool de cadeia curta são considerados as principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel.

### 2.1.2.1. Triglicerídeos

Os triglicerídeos são moléculas orgânicas. Sua estrutura possui três funções ésteres (triéster), com três radicais associados (R1, R2 e R3), como mostrado na Figura 3. Esses radicais são cadeias carbônicas, com ou sem insaturações.

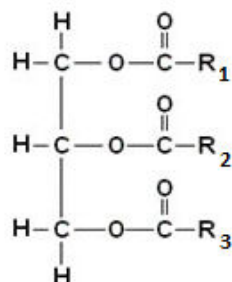


Figura 3: molécula de triglicerídeo (forma geral).

As fontes de obtenção de óleos e gorduras, e conseqüentemente obtenção de triglicerídeos, são bem variadas. Pode-se citar, como exemplos, os óleos vegetais, gorduras animais, resíduos alimentícios diversos, uma grande diversidade de micro-organismos oleaginosos entre outros.

Analisando o cenário mundial, 95% de todo biodiesel gerado é produzido a partir de óleos vegetais (PINTO et al, 2011). No Brasil, a produção de óleos vegetais é constituída por 90% de óleo de soja, 4% de óleo de algodão e 6% de outros óleos (DALL'AGNOL, 2012). Portanto, com produção de 8,6 milhões de toneladas em 2018, o óleo de soja se torna uma das únicas possibilidades viáveis para o aumento da demanda de biodiesel no país (dado da Abiove).

Como esse trabalho não contempla experimentos de produção do biodiesel, o óleo de soja não será utilizado. Porém, é importante definir uma matéria-prima ideal para executar os cálculos de balanço de massa, definindo, assim, as concentrações de metanol, glicerol e NaOH na corrente do efluente.

### 2.1.2.2. Álcool

Os dois alcoóis mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol. O etanol no Brasil é produzido a partir da cana-de-açúcar, com tecnologia bastante difundida; sendo assim, é um produto renovável, com grande disponibilidade e não apresenta alta toxicidade. Além disso, o etanol possui a vantagem de ter maior solubilidade em óleos

vegetais, ser menos volátil e ser menos corrosivo que o metanol, trazendo maior segurança ao ambiente de trabalho (ORTIZ; SANTA-ANA, 2017; MAZANOV et al., 2016; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Apesar dessas vantagens em relação ao metanol, o etanol também apresenta consideráveis desvantagens como: ter menor eficiência de transesterificação, necessitando muito mais tempo de reação e provocar dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando bastante o processo de separação. Ademais, apresenta preço muito mais elevado e ainda maior peso molecular que o metanol, fazendo com que o biodiesel gerado por rota etílica acabe possuindo maior densidade e viscosidade do que o biodiesel produzido por rota metílica (MAZANOV et al., 2016; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; VENTURA; ALVES; SANTOS, 2010). Diante desse fato, o metanol é largamente mais utilizado do que o etanol e também será utilizado no presente trabalho.

### 2.1.3. Processos de Produção

A transformação do triglicerídeo em mistura de ésteres (biodiesel) segue procedimentos técnicos específicos, conhecidos como rotas de produção. Entre as rotas mais conhecidas estão a transesterificação alcalina, transesterificação ácida, transesterificação enzimática (biocatalisador), transesterificação heterogênea (zeólitas e outros), hidrólise seguida de esterificação (2 etapas) e produção via metanol em estado de fluido supercrítico (sem utilização de catalisador) (DEMIRBAS, 2006; RANGANATHAN et al., 2008).

As rotas de produção se diferenciam quanto aos catalisadores utilizados, parâmetros estipulados e sequenciamento lógico de processos. Embora tenham suas diferenças, a maioria delas segue a equação química geral, ilustrada na Figura 4, em que 1 molécula de triglicerídeo reage com 3 moléculas de um álcool, com ou sem a presença de catalisadores, formando 1 molécula de glicerol e 3 moléculas de ésteres (biodiesel).

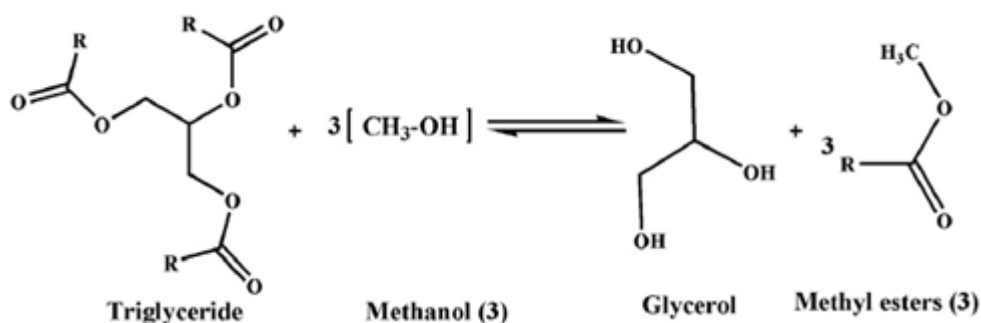
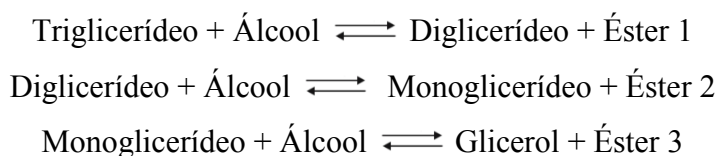


Figura 4: reação de transesterificação.

Fonte: adaptado de TAMILSELVAN, 2017.

Primeiramente, uma molécula de álcool reage com o triglicerídeo (TAG), formando o intermediário diglicerídeo (DAG) e uma molécula de éster (biodiesel). Posteriormente, outra molécula de álcool reage com o diglicerídeo (DAG), formando mais um éster e um novo intermediário, chamado monoglicerídeo (MAG). Por fim, uma terceira molécula de álcool reage com o monoglicerídeo (MAG), formando o último éster e a molécula de glicerol (GONZALEZ, 2012). Um resumo do processo é ilustrado abaixo:



Como já mencionado, as principais diferenças entre as rotas de produção estão ligadas aos parâmetros estipulados e ao catalisador adicionado. Os parâmetros que mais alteram a eficiência da reação são: tipo do álcool, razão molar óleo/álcool, tipo do catalisador, concentração de catalisador, tempo reacional, temperatura, teor de água no óleo, teor de ácidos graxos livres, utilização ou não de co-solvente e agitação. (GONZALEZ, 2012; ARAÚJO, 2012).

Quanto ao catalisador, dependendo de seu tipo, o processo pode ser classificado de forma diferente. À vista disso, existem 3 classificações: catálise homogênea, catálise heterogênea e processo não catalítico. Na catálise homogênea, o catalisador se mistura com o sistema óleo/álcool, formando uma única fase. Já na catálise heterogênea, os catalisadores se apresentam como sólidos e não se misturam com o sistema óleo/álcool, formando, por isso, duas fases.

### **2.1.3.1. Catálise Homogênea**

A transesterificação alcalina e a transesterificação ácida são rotas classificadas como catálise homogênea. Os principais catalisadores usados na catálise alcalina são NaOH, KOH, carbonatos e alguns alcóxidos. Já na catálise ácida são utilizados H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, ácidos sulfônicos, entre outros (GERIS, 2007).

A grande vantagem do catalisador ácido é que ele não apresenta sensibilidade aos ácidos graxos livres (DEMIRBAS, 2009a; BALAT, 2010). Contudo, ele acaba não sendo muito utilizado, pois apresenta sensibilidade ao teor de água no óleo, apresenta reação muito

lenta, necessidade de temperaturas mais altas e alta razão álcool/óleo (ATADASHI; AROUA; ABDUL, 2011).

Normalmente, o catalisador ideal é escolhido após análise das condições do óleo utilizado como matéria-prima. Caso o óleo tenha muita água residual ou alta porcentagem de ácidos graxos livres, a utilização do processo alcalino não é recomendada, pois o processo apresenta grande sensibilidade (ZIVKOVIC et al, 2017). Um dos problemas é a possibilidade do catalisador reagir com os ácidos graxos livres, formando sabão, diminuindo a quantidade de catalisador no meio e diminuindo também a formação de ésteres. Durante a separação, há a necessidade de neutralizar o meio, utilizando lavagem com solução ácida; assim, a água da solução forma emulsão com o sabão, dificultando e encarecendo ainda mais o procedimento (BALAT, 2010). Por fim, outro problema seria o glicerol gerado no processo alcalino, que acaba levando resquícios de catalisador e por isso perde valor de mercado; ou se necessita mais algumas lavagens, gastando ainda mais água (ZIVKOVIC et al., 2017; SANTACESARIA et al, 2012).

No entanto, apesar das desvantagens citadas, as vantagens da catálise alcalina se superam e, hoje em dia, tanto no Brasil quanto no mundo, esse é o processo mais utilizado pelas indústrias (GONZALEZ, 2012). Suas vantagens frente aos outros processos são: catalisador barato, reação mais rápida que qualquer outro processo, formação de maior porcentagem de ésteres e utilização de condições brandas de temperatura e pressão (ZIVKOVIC et al, 2017; BALAT, 2010).

Dessa forma, esse trabalho define o processo de transesterificação alcalina como ideal para suprir a demanda de biodiesel no curto prazo, pois a maioria das indústrias já possui plantas voltadas a esse tipo de catálise e pequenas alterações de processo não incidirão em investimentos altos e demorados. O catalisador escolhido será o NaOH, que é o mais utilizado e mais seletivo que os outros, apresentando maior eficiência (GERIS et al 2007).

### **2.1.3.2. Catálise Heterogênea**

Os catalisadores heterogêneos mais importantes são os sais, óxidos metálicos, complexos metálicos, materiais poliméricos, argilas, catalisadores em suportes, zeólitas, enzimas e outros (Cordeiro, 2008; GONZALEZ, 2012). Por ser um sólido, o catalisador é completamente removido sem deixar resquícios nos produtos, então temos um biodiesel e um

glicerol bastante puros e com alto valor agregado (ZIVKOVIC et al, 2017; PATEL et al, 2017; MARDHIAH et al, 2017).

No caso das enzimas, esses biocatalisadores ainda são renováveis, atóxicos, reduzem riscos de operação, já que trabalham em condições brandas de temperatura e pressão, e ainda não são sensíveis a altos teores de água e ácidos livres no óleo (GERIS et al, 2007; ZIVKOVIC et al, 2017; ATADASHI et al, 2011).

O grande entrave da entrada de catalisadores heterogêneos no ambiente comercial é devido ao alto preço do catalisador, baixo rendimento na formação de ésteres e alto tempo reacional. Especificamente sobre as enzimas, ainda apresenta alguns problemas como desnaturação e inibição em altas concentrações de álcool no sistema (GONZALEZ, 2012).

Destarte, para tentar melhorar esses problemas de conversão e tempo reacional, alguns pesquisadores utilizaram fluidos em estado supercrítico (FSC). HanifaTaher et al (2015) realizou experimento com óleo provindo de microalgas, metanol, catalisador enzimático e CO<sub>2</sub> em estado de fluido supercrítico como co-solvente. O CO<sub>2</sub> SC foi utilizado com o objetivo de melhorar a atividade e estabilidade enzimática (DHAKE et al, 2011). Porém, mesmo utilizando 30% de massa de catalisador, em relação a massa de óleo, 50°C, 200 bar e 24h de reação, a máxima conversão notada ficou em 62%.

### **2.1.3.3.Processos não catalíticos**

A última descoberta em rotas de produção está sendo baseada em fluidos supercríticos (FSC). Experimentos com álcool (metanol ou etanol) em condições de FSC mostraram que a mistura entre o óleo e o álcool, nessas condições, é facilitada e eles se tornam miscíveis um no outro, formando uma única fase (KUSDIANA; SAKA, 2004a). Essa condição faz com que a interação entre essas matérias-primas seja tão boa que não haja necessidade da utilização de catalisadores e, assim, a reação ocorre espontaneamente (ZIVKOVIC, 2017; MAZANOV, 2016).

Em condições supercríticas, o metanol ou etanol alteram algumas de suas propriedades, como, por exemplo, sua constante dielétrica e sua tensão interfacial, favorecendo a solubilidade no óleo (KUSDIANA; SAKA, 2004a). O estado de fluido supercrítico ocorre quando a temperatura e a pressão estão acima da temperatura crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>) do sistema. Como a T<sub>c</sub> e a P<sub>c</sub> do etanol e metanol são altas, a reação deve sempre ocorrer em altíssimas temperaturas e pressões. Além disso, para que ocorra bons



resultados, é necessário usar uma alta razão molar de álcool/óleo, o que dificulta um pouco o processo de separação, pois todo o álcool deve ser evaporado para que seja reciclado (GONZALEZ, 2012).

Dessa forma, visando a diminuição das condições críticas do sistema, alguns pesquisadores optaram pela adição de co-solventes, para que seja possível trabalhar em condições mais brandas, barateando o processo. Os co-solventes mais utilizados são CO<sub>2</sub>, propano, N<sub>2</sub> e hexano (OSMIERI; ESFAHANI; RECASENS, 2017). Outros pesquisadores optaram pela reação em 2 etapas, em que primeiramente é feita uma hidrólise em condições subcríticas e posteriormente é feita uma esterificação supercrítica (KUSDIANA; SAKA, 2004a).

Além dos problemas já relatados, SALAR-GÁRCIA (2016), em seus experimentos de otimização, notou decomposição de biodiesel, provindo de ácido oléico e linoléico, em temperaturas acima dos 350°C. OLIVARES-CARRILLO (2012) também notou esse tipo de decomposição térmica em biodiesel vindo de ácido oléico, em temperaturas acima dos 375°C.

Em suma, as principais vantagens do processo supercrítico é a ausência de catalisador, possibilidade de usar matérias-primas menos nobres (ácidos livres e resquícios de água), facilidade do processo de separação e geração de produtos mais puros (TAN; LEE; MOHAMED, 2010). Entretanto, as altas temperaturas e pressões demandadas no processo, além da alta razão molar entre metanol/álcool da ordem de 42:1, fazem com que os custos de implantação e os custos operacionais sejam muito altos (ORTIZ; SANTA-ANA, 2017; MAZANOV et al, 2016; NGAMPRASERTSITH, 2011). Apesar de já haver estudos avançados na utilização de co-solventes na reação em duas etapas, trata-se de uma tecnologia ainda em fase de melhorias, não sendo competitiva economicamente com as tradicionais rotas catalíticas.

#### **2.1.4. Processos de Separação**

Após a reação de transesterificação, o biodiesel bruto apresenta-se misturado a diversos compostos indesejáveis. Então, para que o biodiesel seja separado atingindo padrões de qualidade estipulados pela ANP, esse efluente precisa passar por alguns processos de separação para a eliminação dos componentes não reagidos, subprodutos gerados e impurezas. Caso não sejam eliminados, esses compostos podem trazer problemas como a hidrólise de ésteres, contaminação por micro-organismos, perdas de potência no carro, corrosões,

entupimento, geração de sedimentos e outros problemas associados (DEMIRBAS, 2009b; SILVA, 2011).

Como a mistura entre o álcool e o óleo é dificultada, normalmente há inserção de excesso de álcool para melhorar o rendimento da reação. Assim sendo, no efluente de saída do reator sempre terá álcool não reagido. Ademais, os compostos gerados pós-reação variam fortemente com o tipo de catálise utilizada (STOJKOVIC et al, 2014). Nesse caso, supondo a produção via transesterificação alcalina, foco deste trabalho, com óleo de soja, NaOH (catalisador) e excesso de metanol, os componentes mais encontrados são: triacilglicerol (TAG) não reagido, intermediário diacilglicerol (DAG), intermediário monoacilglicerol (MAG), ésteres metílicos (biodiesel), metanol em excesso, glicerol, catalisador, sabão e água (FACCINI, 2008).

Os processos de separação se baseiam nas diferenças físico-químicas dos compostos, como, por exemplo, diferença de polaridade (solubilidade), densidade, tamanho de partícula, volatilidade, precipitação com determinada solução etc. Diante dessas estratégias, diversas tecnologias foram criadas visando à separação por completo dos ésteres metílicos. Entre as tecnologias mais conhecidas temos: separação via úmida (água ou éter), adsorventes, troca iônica, destilações, indução de precipitações, membranas e solventes supercríticos (STOJKOVIC et al, 2014; JAVANI, 2012).

#### **2.1.4.1. Via úmida aquosa (método tradicional)**

Mais utilizado industrialmente, a separação via úmida apresenta as seguintes etapas: neutralização com ácidos e duas ou três lavagens com água (quente ou fria), sempre seguidas de decantação gravitacional (STOJKOVIC et al, 2014). Primeiramente, adiciona-se uma solução ácida ao efluente que sai do reator; além de neutralizar o catalisador, ela também ajuda a decompor os sais formados (ATADASHI et al., 2011). Diversos ácidos podem ser usados, os mais vistos são HCl (FROEHNER, 2007; SAUCIUC, 2010) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (GLISIC; SKALA, 2009).

Após essa neutralização, uma decantação é realizada, na qual 2 fases são separadas: a fase superior, menos densa, é composta principalmente pelo biodiesel metílico, óleo não reagido (TAG) e os intermediários (DAG e MAG); a fase inferior, mais densa, é composta principalmente pelo glicerol, metanol não reagido, catalisador, água e sabão. Todavia, a separação via decantação nunca é completa e sempre há traços da fase inferior dentro da

superior e vice-versa (FACCINI, 2008; JAVANI A. et al, 2012; SDRULA, 2010). Dessa forma, para retirar os traços de glicerol e metanol que estão na fase superior, são feitas mais algumas lavagens, agora somente com água pura, seguidas de decantação. A água, substância polar, solubiliza muito bem o metanol e o glicerol e arrasta tudo para a fase inferior, que vai para a estação de tratamento.

Após as lavagens, a fase superior (fase de interesse) contém apenas o biodiesel, a água e leves resquícios de TAG, MAG e DAG. A água pode ser evaporada ou retirada com o uso de adsorventes e a quantidade de TAG, MAG e DAG é bem baixa, atendendo à legislação imposta pela resolução da ANP nº 7 de 19 de março de 2008, que estipula os padrões de qualidade necessários para o biodiesel (SILVA, 2011; ALVES et al., 2013). Uma ilustração de todo o processo é mostrada na Figura 5.

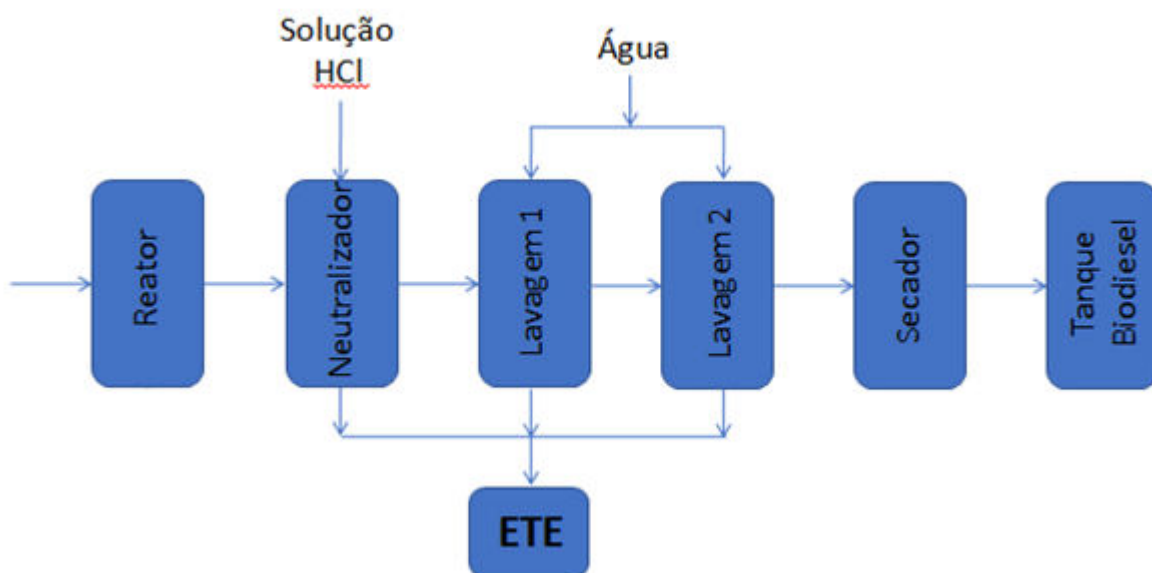


Figura 5: fluxograma p/ produção de biodiesel

Fonte: FREITAS (modificado).

Como já mencionado anteriormente, suas maiores desvantagens são o tempo gasto nas diversas decantações e a grande geração de efluente aquoso, que necessitará de tratamento posterior, antes do descarte (ATADASHI et al., 2011). Principalmente por causa dessa desvantagem, outras tecnologias foram criadas visando à substituição da tradicional separação via úmida.

### 2.1.4.2. Adsorventes

Os adsorventes são materiais sólidos porosos, com poros que podem assumir escalas nanométricas. Os materiais mais utilizados como adsorventes são: diversos silicatos, carbono ativado, óxidos e hidróxidos metálicos, fosfatos, carbonatos, zeólitas, cinzas de casca de arroz, alumina ativada, argila bentonítica etc (CAVALLARI, 2012).

Na maioria dos casos, eles possuem sítios que promovem adsorção básica e/ou ácida. Dessa forma, possuem forte afinidade pelos compostos polares, adsorvendo, portanto, o glicerol, metanol, catalisador (NaOH), água e sabões. Normalmente os adsorventes são jogados em um tanque, juntamente com o biodiesel bruto, e depois de um tempo eles são filtrados, ficando somente com o biodiesel livre de impurezas (CAVALLARI, 2012).

Na otimização desse processo, inúmeros parâmetros são importantes e devem ser estudados, como, por exemplo, o pH, a área superficial dos adsorventes, a temperatura, a pressão e a polaridade dos compostos envolvidos (CAVALLARI, 2012).

Desse modo, esse processo é realizado em um tempo muito menor que o processo via lavagem úmida (CAVALLARI, 2012). Além disso, alguns adsorventes com alta capacidade de regeneração apresentam a possibilidade de reutilização, favorecendo economicamente o processo. Porém, a reutilização do adsorvente faz com que a purificação do biodiesel seja muito prejudicada. A dissertação de CANDICE SCHMITT FACCINI (2008) mostra a perda de eficiência de um processo de adsorção, utilizando 1% de Magnesol durante as diversas reutilizações do adsorvente citado. O gráfico da Figura 6 mostra que na terceira utilização o índice de acidez e quantidade de potássio já estão fora dos padrões da ANP.

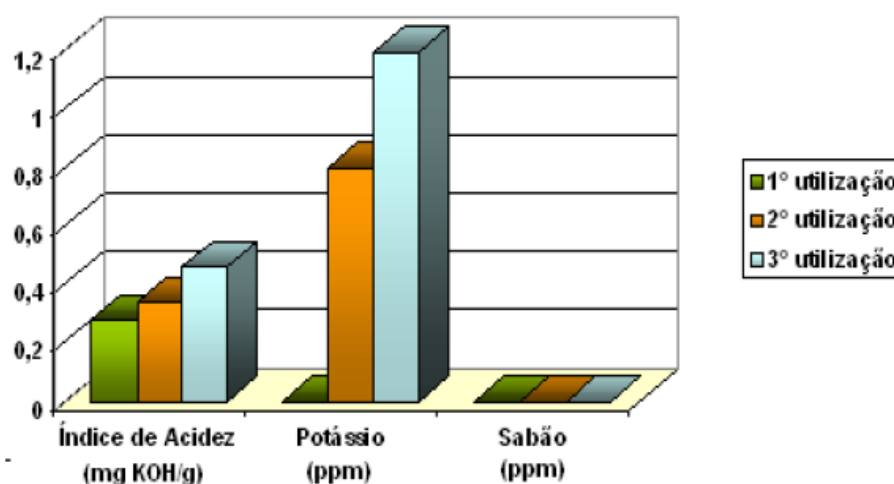


Figura 6: perda de eficiência do processo de adsorção devido a reutilização do adsorvente Magnesol.

Fonte: FACCINI, 2008

Outro grande desafio dessa tecnologia é o descarte do adsorvente após sua total saturação, necessitando de processos de separação específicos, pois, além das impurezas contidas no biodiesel, ainda tem de ser processado o material do próprio adsorvente, para evitar que não cause danos ao meio ambiente. Além do mais, os adsorventes não são capazes de diminuir a quantidade de água abaixo dos limites especificados pela ANP (FACCINI, 2008).

Outra espécie relevante de adsorventes são as resinas de troca iônica, normalmente fabricadas de polímeros orgânicos. O modo de operação é um pouco diferente: o biodiesel, juntamente com as impurezas, é bombeado através dessas resinas fixas. O glicerol, água, sabões e catalisadores são retidos, mas sua eficiência na remoção de metanol não é boa. Além dessa desvantagem, o processo é muito mais caro que outros adsorventes (SDRULA, 2010; CAVALLARI, 2012; SAVALIYA, 2015).

#### **2.1.4.3. Membranas**

As membranas funcionam como uma espécie de filtro, ou seja, possuem a capacidade de separar moléculas em solução, devido à diferença de tamanho entre elas. (ATADASHI et al, 2011). O efluente a ser tratado é jogado sobre uma membrana. A força motriz do processo está no gradiente de pressão exercido entre as partes da membrana. Uma parte do efluente irá passar pela membrana (permeado), outra parte não irá passar (retido).

Existem membranas feitas de diversos materiais, como compostos orgânicos, poliméricos e cerâmicos. O tamanho dos poros também pode variar bastante: de acordo com seu tamanho o processo pode ser classificado como microfiltração (0,2 a 5  $\mu\text{m}$ ), ultrafiltração (0,02 a 0,2  $\mu\text{m}$ ) e nanofiltração (0,001  $\mu\text{m}$ ).

Para que o processo tenha sua eficiência máxima, sendo seletivo o bastante para separar somente os ésteres metílicos do efluente pós-reação, é necessário avaliar e otimizar alguns parâmetros como temperatura, pressão exercida sobre a membrana, diâmetro dos poros da membrana, características e tipo da membrana, tamanho de partículas e forma das moléculas de interesse (ALVES et al, 2013; LU et al, 2007; GOMES, 2010).

Embora vários parâmetros possam ser ajustados, o mais importante deles é o tamanho de poro da membrana. De acordo com seu valor, é possível selecionar as moléculas que irão ser encontradas no permeado e no efluente retido. Em alguns casos, para melhor desempenho do processo, é necessário utilizar diversas membranas em série. Para selecionar corretamente

o tamanho de poro da membrana, é necessário estudar o tamanho de partícula das moléculas de interesse no sistema.

Dessa maneira, o óleo não reagido, assim como seus intermediários DAG e MAG, possuem tamanho de partícula muito maior que as outras moléculas. Os ésteres metílicos (biodiesel) são os produtos de interesse e possuem tamanho intermediário. Já o glicerol é um pouco menor que o biodiesel metílico e por isso normalmente é visto no permeado. Por fim, as menores moléculas do sistema são o metanol e o catalisador, que também são sempre vistos no permeado (QUEIROZ, 2016).

Algumas membranas são hidrofílicas e outras hidrofóbicas, e a forma com que elas se ligam às moléculas do sistema alteram a passagem pela membrana. Para esse caso, não se trata apenas de um filtro que separa as moléculas simplesmente por variação de tamanho. A título de ilustração, cabe citar o trabalho de HE et al (2006), que utilizou duas membranas poliméricas na separação de biodiesel, uma hidrofílica e uma hidrofóbica. A membrana hidrofílica apresentou melhores resultados, pois, nesse caso, o metanol e o glicerol formam pontes de hidrogênio com as hidroxilas da membrana polimérica, e assim passam para o permeado. Moléculas não polares tendem a ficar retidas em membranas hidrofílicas.

Em resumo, o processo não é simples e interações entre as moléculas, além de interações entre a molécula e a membrana, podem alterar o processo. Com isso, diversos problemas experimentais são citados na literatura. CHENG et al (2010) cita um problema ocorrido em altas pressões. Quando a pressão é aumentada, o metanol que é solúvel no biodiesel, glicerina e catalisadores arrasta tudo para a corrente permeada, dificultando a separação. Nesse caso, as únicas moléculas que ficam retidas são as moléculas de TAG, DAG e MAG. Uma ilustração do processo é feita na Figura 7.

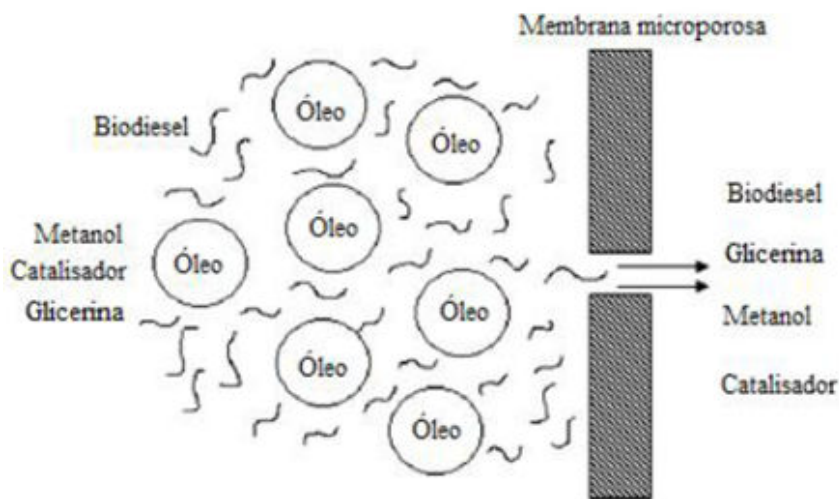


Figura 7: separação do biodiesel bruto por membranas. Fonte: SHUIT ET AL, 2012

Wang et al (2009) apresenta outro problema ocorrido em seus experimentos: a formação de micelas entre o sabão e o glicerol faz com que este fique retido na membrana, e assim só o etanol e os ésteres passam para o permeado. Apesar de esse fato ser positivo, as micelas acabaram entupindo a membrana e o processo teve de ser interrompido. Para evitar esse problema, foi necessário efetuar a neutralização do catalisador antes da separação, desse jeito os sabões formam sais solúveis na água e evitam o entupimento da membrana.

Outro fato notório foi citado por Magno José Alves (2013), defendendo que ainda há uma dificuldade no processo de eliminação do glicerol livre, pois este acaba ficando retido entre as moléculas do biodiesel. Para melhorar o processo, o artigo sugere uma pré-lavagem, antes da separação via membrana. Os resultados mostraram que a adição de água favorece o processo, mas cria um efluente extra para posterior tratamento.

Em suma, os processos com membranas são mais rápidos e causa menor perda de ésteres do que o processo de lavagem úmida (HE et al, 2006). Entretanto, apresentam dificuldade na eficiência de separação de glicerol livre – eem alguns casos pode ocorrer baixa vazão de permeado ou entupimento (ALVES, 2013; CAVALLARI, 2012). Outra desvantagem é que a maioria das membranas, exceto a membrana de cerâmica, sofre alteração de sua malha quando o efluente possui solventes orgânicos, como é o caso do metanol no efluente de biodiesel. Por esse meio, a seletividade do processo é alterada e algumas impurezas podem passar pela membrana (CAVALLARI, 2012).

#### **2.1.4.4.Fluidos Pressurizados**

Esse tipo de separação tem por objetivo extrair o biodiesel puro, utilizando para isso um solvente pressurizado (subcrítico ou supercrítico). Vários fatores são levados em consideração na escolha do fluido pressurizado. Entre eles, podem ser citados: propriedades críticas, o preço, a toxicidade, a inflamabilidade, a reatividade e possibilidades de dano ao meio ambiente (MAUL et al, 1996; ILLES et al, 2000). Na Tabela 2 são mostrados diversos compostos que têm potencial para ser utilizado como fluido pressurizado.

Tabela 2: peso molecular e propriedades críticas de possíveis solventes SC.

Solvente	Peso Molecular (g/mol)	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)	Densidade Crítica (g/cm <sup>3</sup> )
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	44,01	30,95	73,80	0,469
Água (H <sub>2</sub> O)	18,02	373,946	220,64	0,322
Metano (CH <sub>4</sub> )	16,04	-82,75	46,00	0,162
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	30,07	32,15	48,70	0,203
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44,09	96,65	42,50	0,217
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	28,05	9,25	50,40	0,215
Propileno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	42,08	91,75	46,00	0,232
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	32,04	239,45	80,90	0,272
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46,07	240,75	61,40	0,276
Acetona (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	58,08	234,95	47,00	0,278

Fonte: adaptado de REID et al., 1987.

O presente trabalho utilizará o CO<sub>2</sub> como fluido pressurizado. Essa escolha foi pautada nas inúmeras vantagens desse solvente frente aos demais, que o torna um dos mais utilizados no mundo. Primeiramente – e mais importante vantagem – podem ser citadas as suas baixas condições críticas ( $T_c = 31^\circ\text{C}$  e  $P_c = 73,8$  bar), evitando causar degradações térmicas e/ou reações adversas. Além disso, o CO<sub>2</sub> é vendido por um preço baixo e com altíssimo grau de pureza, é inerte, não tóxico, não inflamável e não explosivo, tornando o processo seguro para os operadores. (PENEDO, 2007; MICHIELIN, 2002; BARRETO, 2007; SANTOS, 2011)

Quanto à solubilidade, o CO<sub>2</sub> é apolar, o que justifica sua melhor interação com os compostos lipofílicos, tais como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas e aldeídos (MAUL et al., 1996). No geral, a experiência mostra que os solutos com menor peso molecular, menor polaridade e menor pressão de vapor apresentarão maior afinidade pelo CO<sub>2</sub> e terão maior solubilidade nesse solvente. Se o soluto apresenta elevada umidade, normalmente sua solubilização no CO<sub>2</sub> é dificultada. Porém, há casos em que a umidade é um fator positivo na



solubilização, como no caso da extração de cafeína (Pereira e Meireles, 2010). Em resumo, substâncias apolares apresentam fácil solubilidade; já substâncias levemente polares ou polares com baixo peso molecular apresentarão solubilidade parcial.

A grande vantagem desse processo de separação é que o solvente pode ser facilmente recuperado e reciclado ao início do processo, fazendo com que os produtos separados sejam de alta pureza (alto valor agregado) (MOHAMED, 1997). Além disso, o processo gera grande economia, pois além de poder reutilizar o solvente, evita que haja grande formação de efluentes aquosos, que possuem alto custo de tratamento.

Uma das poucas desvantagens do processo está ligada ao alto custo de implantação. Por trabalharem em altas pressões e temperaturas, o custo inicial dos equipamentos, a manutenção e a operação se tornam caras, ou seja, produtos de baixo valor agregado ou processo com baixa eficiência, não serão rentáveis com o uso desta técnica; entretanto, os produtos e subprodutos gerados possuem alto grau de pureza, o que pode facilitar a sua viabilidade (SARTOR, 2009; MAUL et al, 1996).

No processo estudado no presente trabalho, o  $\text{CO}_2$ , por ser uma substância apolar, tende a se solubilizar melhor na fase orgânica (fase leve), formada pelo biodiesel, TAG, DAG e MAG. Já o glicerol, que apresenta maior polaridade, não apresenta boa solubilização com o  $\text{CO}_2$ , ficando na fase mais pesada. Dessa forma, quando o  $\text{CO}_2$  é introduzido no sistema, ele normalmente só se solubiliza na fase de interesse e o sistema tende a formar duas fases. O metanol, o catalisador, e o sabão gerado também tendem a se solubilizar na fase mais pesada (polar), juntamente com o glicerol.

Os artigos que estudam a transesterificação realizada com metanol SC, na ausência de catalisador, sempre mencionam o fato de não precisar realizar separadamente o processo de separação do glicerol. Os artigos que citam o uso de  $\text{CO}_2$  SC, para favorecer o processo de transesterificação enzimática, também citam essa vantagem do processo, pois o  $\text{CO}_2$  já se encarrega de sair juntamente com o biodiesel (PINTO et al, 2011; FERREIRA et al, 2011; TAHER et al, 2015). Além desses artigos, outros pesquisadores pensam de forma um pouco diferente; assim, apesar de não realizar processos reacionais utilizando fluidos supercríticos, eles efetuam a inserção de  $\text{CO}_2$  logo após esse processo, para promover a separação do biodiesel (ESCORSIM, 2013; PINTO et al, 2011).

Alexis Escorsim (2013), em sua dissertação, efetua a produção do biodiesel por transesterificação alcalina e, em seguida, ele adiciona  $\text{CO}_2$  pressurizado ao biodiesel bruto, em um vaso de alta pressão. As condições ideais de temperatura, pressão e fração mássica de

CO<sub>2</sub> foram investigadas através de um planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup>. Foram testadas as composições mássicas de CO<sub>2</sub> entre 20 e 50%, temperatura entre 298 e 323 K e pressão entre 60 e 120bar. Após a separação das fases, foi investigada a composição da fase superior extraída.

Os resultados encontrados foram satisfatórios e mostraram que é possível efetuar essa separação via fluido pressurizado, pois todas as exigências da ANP quanto à pureza do biodiesel foram cumpridas após esse tratamento. As condições ótimas encontradas foram temperatura de 298 K, pressão de 6 MPa e fração mássica de CO<sub>2</sub> igual a 20%. Nota-se que essas condições foram as mais brandas condições testadas. Com isso, os resultados mostraram que em altas temperaturas e pressões, o CO<sub>2</sub> apresentou maior solubilidade no metanol e glicerol contidos no sistema.

No processo descrito por Escorsim (2013), o CO<sub>2</sub> é retirado juntamente com a fase de cima e é reciclado novamente ao processo. No entanto, a fase de baixo, constituída pelo glicerol, metanol e catalisador, necessitará passar por novo processo de separação. Em consequência disso, o presente trabalho visa estudar melhor o equilíbrio de fases entre o CO<sub>2</sub> e toda a fase pesada, incluindo o catalisador, com o objetivo de solucionar por completo o processo de separação por fluidos supercríticos.

## **2.2. Salting-in e Salting-out**

Normalmente, a análise desses fenômenos, já começa com uma solução, formada pelo soluto e o solvente inicial. Em um segundo momento, entra-se com algum componente (agente externo ou agente de salting-out) que irá alterar o equilíbrio dessa solução inicial. Após inserção do agente, a solubilidade do soluto inicial no solvente inicial pode melhorar ou piorar. No caso em que ocorre a melhoria da solubilidade, o fenômeno é conhecido como salting-in. No caso em que o agente externo induz uma dificuldade de solubilização do soluto inicial, podendo até gerar sua precipitação no sistema, o fenômeno é conhecido como salting-out.

O que ocorre durante o processo é que todas as substâncias se interagem entre si, e o resultado será fruto do balanço de interações existentes. Se a interação entre agente externo e o solvente for mais forte do que a interação entre o soluto e o solvente pré-existente, ocorrerá o salting-out, e o soluto tenderá a se precipitar no sistema (OPPE, 2010).

Diversas substâncias podem ser utilizadas como agente externo, entre as quais podem ser citadas: sais neutros, ácidos, bases, solventes orgânicos e até mesmo solventes supercríticos. Além dessas substâncias, a alteração do pH e temperatura também podem induzir a precipitação de algumas espécies (SONG, 2013).

O artigo de Evelyn Oppe (2010) avaliou a separação de sais de uma solução de glicerina bruta, em um processo bastante similar ao executado nessa dissertação. Nesse artigo, a autora visualiza salting-out do NaCl, após adição de um álcool de cadeia curta, usado como agente de salting-out. Em sua explicação sobre o fato, é mencionado que as pontes de hidrogênio formada entre o glicerol e o álcool são bastante fortes, gerando a precipitação do NaCl que estava previamente solubilizado na glicerina bruta.

A técnica de salting-out, foi utilizada inicialmente para precipitação e separação de proteínas. Porém, com o passar do tempo a técnica foi sendo otimizada por diversos pesquisadores, e foi adaptada para diversos interesses, onde pode ser citada a precipitação de polieletrólitos, polímeros, enzimas, nanopartículas, íons metálicos, entre outros.

### **2.3. Equilíbrio de Fases com CO<sub>2</sub> (literatura)**

Devido à complexidade na variação das propriedades em sistemas multicomponentes, a avaliação do equilíbrio de fases do processo é muito importante, para que seja possível avaliar precisamente as respostas do sistema, frente às alterações nas variáveis de estado. Dessa forma, para otimizar o processo é necessário que sejam estudados todos os equilíbrios de fases relevantes entre o CO<sub>2</sub> e as correntes de interesse. Dessa forma, será feita uma pesquisa literária para a identificação dos equilíbrios de fases já realizados, para seguidamente poder identificar as lacunas do estudo previsto no trabalho.

Simone Shiozawa et al (2016) investigou o sistema TAG + DAG + MAG + etil linoleato + etanol, realizando seus experimentos em pressão ambiente e temperatura de 30°C e 45°C. A concentração mássica de TAG e etanol foram similares e chegavam a 90% da composição total do sistema. O resultado mostra que, com o aumento da temperatura, mais TAG e mais ésteres etílicos são encontrados juntos à fase solvente (etanol). Cerca de 20% do etanol são encontrados na fase oleosa, por apresentar uma parte de sua molécula hidrofóbica. DAG e MAG praticamente não se alteraram com a temperatura; eles são encontrados nas duas fases, sendo que DAG apresenta porcentagem similar em ambas as partes, já o MAG possui

maior porcentagem na fase solvente (polar) por ter uma hidroxila a mais e, por isso, forma pontes de hidrogênio com etanol.

Leandro F. Pinto et al (2011), estudou o equilíbrio de fases entre CO<sub>2</sub> + biodiesel metílico (provindo de óleo de soja). Foram utilizadas temperaturas entre 30°C a 70°C, pressões até 210 bar e foram testadas frações molares de CO<sub>2</sub> entre 42% e 99,31%. Na temperatura de 30°C e frações molares de CO<sub>2</sub> entre 90,87 e 99,31%, foram encontrados ELL e ELLV. Em todas as outras temperaturas, em quaisquer frações molares de CO<sub>2</sub>, só foi observado ELV. O aumento da temperatura gerou um aumento nas pressões de transição. Dessa forma, esse resultado mostra que a solubilidade entre CO<sub>2</sub> e biodiesel metílico é muito boa, pois somente em altas concentrações de CO<sub>2</sub> e baixa temperatura é que foi vista uma separação de fases.

Leandro F. Pinto et al (2011) também avaliou o equilíbrio de fases entre CO<sub>2</sub> + biodiesel metílico (provindo de óleo de soja) + metanol. Primeiramente, foram criadas duas soluções entre biodiesel e metanol, com razão molar de 1:8 e 1:3. Em seguida, se adicionou o CO<sub>2</sub> com frações molares variando de 37,32% a 97,67% aproximadamente. Nos dois casos, foi observado somente ELV. Com o aumento da temperatura, ocorre também o aumento da pressão de transição; porém, em relação ao sistema CO<sub>2</sub> + biodiesel metílico, as pressões de transição obtidas são menores. Pode-se concluir que a presença de metanol causou a queda nas pressões de transição, o que equivale a uma maior solubilidade entre CO<sub>2</sub> e o biodiesel.

Enio Rocha et al (2014) estudou os sistemas biodiesel etílico (a partir de óleo de palma) + etanol + glicerol e biodiesel etílico + etanol + água, com experimentos nas temperaturas de 25°C a 50°C e pressão ambiente. Os dois sistemas apresentam ELL e possuem comportamento semelhante.

Leandro F. Pinto et al (2011) também efetuou o experimento com o sistema CO<sub>2</sub> + metanol. Só foram testadas as temperaturas entre 30 e 70°C e pressões de no máximo 121,6 bar. Foram testadas concentrações molares de CO<sub>2</sub> entre 23,83% a 86,66%. Os resultados encontraram apenas ELV, mostrando total solubilização da solução.

Leandro F. Pinto et al (2011) avaliou o equilíbrio entre CO<sub>2</sub> + glicerol + metanol. Foram feitos experimentos com temperatura entre 30°C e 70°C e pressões de até 220 bar. Primeiramente, foram criadas 4 soluções, com diferentes razões molares entre glicerol e metanol, com valores iguais a 1:03, 1:12, 1:20 e 1:30. Após isso, foram inseridos CO<sub>2</sub> em cada solução dessas, com frações molares que variaram de 30 a 99,5%, aproximadamente. Em todas as razões molares estudadas, nas temperaturas de 30°C e 40°C, foram vistos ELL, ELLV

e ELV. A região onde ocorre a separação de fases (ELL e ELLV) foi observada com frações molares de  $\text{CO}_2$  entre 55% e 95%, aproximadamente. Nas temperaturas superiores só foi observado ELV. O autor tira duas conclusões importantes dos seus resultados: a primeira delas corrobora resultados anteriores e diz que o aumento de metanol no sistema causa queda nas pressões de transição. A segunda conclusão mostra que a presença do glicerol induz uma separação de fase.

Em suma, foram encontrados muitos estudos entre o  $\text{CO}_2$  e a fase leve, que permitiram total entendimento desse sistema. Entretanto, em relação à fase pesada, só foram vistos estudos com metanol e glicerol, ou seja, nenhum estudo sobre o equilíbrio de fases com  $\text{CO}_2$  e NaOH e nem com  $\text{CO}_2$  e NaCl. A fim de estudar esses sistemas, um planejamento experimental será elaborado, com as concentrações mais próximas possíveis do processo utilizado nas indústrias.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Balanço de Massa

Para simular a transesterificação alcalina nas mesmas condições industriais, será realizada nova pesquisa literária, agora com o objetivo de descobrir as condições de alimentação reacionais mais utilizadas. Com posse dessas informações, será realizado um balanço de massa, para prever as composições de saída do reator e pós-neutralização. Os dados mais importantes de alimentação são a razão molar óleo / álcool (O/A) e a concentração de catalisador utilizada. A Tabela 3 mostra um resumo com diversos valores encontrados na literatura.

Tabela 3: dados de razão O/A e porcentagem de catalisador (literatura).

Óleo	Álcool	Razão Molar O/A	Catalisador	% Catalisador*	Fonte
Soja	Metanol	01:12	NaOH	0,50%	ESCORSIM, 2013
Palma	Etanol	01:02	NaOH	1,00%	ROCHA, 2014
Pinhão Manso	Metanol	01:06	KOH	1,00%	JINDAL et al, 2010
Palma	Metanol	01:06	NaOH	0,60%	SHARON et al, 2012
Avelã	Metanol	01:04	KOH	1,00%	GUMUS, 2010
Óleo de Peixe	Metanol	01:06	NaOH	1,00%	LIN; LI, 2009
Amendoim	Metanol	01:06	NaOH	0,50%	KAYA et al, 2009
Farelo de Arroz	Metanol	01:05	KOH	1,00%	MUSTHAFA et al, 2011
Soja	Metanol	01:09	KOH	1,00%	MORADI et al, 2013
Girassol	Metanol	01:06	NaOH	1,00%	RASHID et al, 2008
Óleo de Cozinha	Metanol	01:06	KOH	1,00%	BERRIOS et al, 2011
Óleo de Cozinha	Metanol	03:07	NaOH	1,00%	JAIN et al, 2010
Pinhão Manso	Metanol	03:07	NaOH	1,00%	JAIN; SHARMA, 2010
Linhaça	Metanol	01:06	NaOH	0,5 a 1,0%	KUMAR et al, 2013
Linhaça	Metanol	01:09	NaOH	0,5 a 1,0%	KUMAR et al, 2013
Canola	Metanol	01:03	KOH	0,2 a 1,2%	KUMAR, 2016

Canola	Metanol	01:08	KOH	0,2 a 1,2%	KUMAR, 2016
Karanja	Metanol	01:10	KOH	1 a 2%	KARMEE et al, 2004
Palma	Metanol	01:06	KOH	1,00%	SHAHBAZI et al, 2012
Palma	Metanol	01:06	NaOH	1,00%	SHAHBAZI et al, 2012
Palma	Metanol	01:09	KOH	8,50%	ZHANG et al, 2010
Palma	Metanol	01:10	KOH	0,40%	YUNUS et al, 2004
Palma	Metanol	01:06	KOH	1,00%	DARNOKO, 2000
Farelo de Arroz	Metanol	01:06	NaOH	0,5 a 1,25%	SINHA et al, 2008
Farelo de Arroz	Metanol	01:09	NaOH	0,5 a 1,25%	SINHA et al, 2008
Farelo de Arroz	Metanol	01:12	NaOH	0,5 a 1,25%	SINHA et al, 2008
Farelo de Arroz	Metanol	01:15	NaOH	0,5 a 1,25%	SINHA et al, 2008
Óleo de Cozinha	Metanol	01:12	NaOH	1,00%	RABU et al, 2003
Óleo de Cozinha	Metanol	01:04	KOH	1,26%	DORADO et al, 2004
Canola	Metanol	01:06	KOH	0,50%	CLARK et al, 2013
Colza	Metanol	01:06	KOH	1,00%	SUN et al, 2008
Algodão	Metanol	01:06	KOH	1,00%	SUN et al, 2008
Canola	Metanol	01:06	NaOH	1,00%	JACHUCK et al, 2009
Soja	Metanol	01:17	NaOH	1,20%	WEN et al, 2009
Algodão	Metanol	01:08	KOH	1,00%	SUN et al, 2009
Castor	Etanol	01:12	NaOH	1,00%	MARTÍNEZ et al, 2012
Soja	Metanol	01/8,5	KOH	1,20%	DAI et al, 2014
Soja	Metanol	01:09	KOH	1,20%	AGHEL et al, 2014
Soja	Metanol	01:06	KOH	1,00%	RAHIMI et al, 2016
Óleo de Cozinha	Metanol	01:12	NaOH	1,00%	ELKADY et al, 2015
Óleo Vegetal	Metanol	01:04	KOH	1,00%	THANH et al, 2013
Óleo de Cozinha	Metanol	01:06	KOH	1,00%	HINGU et al, 2010
Óleo de Soja	Etanol	01:06	NaOH	-	TAKETA et al, 2013
Óleo de Soja	Etanol	01:09	NaOH	-	TAKETA et al, 2013

Palma	Metanol	01:06	KOH	1,20%	WANG et al, 2009
Óleo de Soja	Metanol	01:06	KOH	1,00%	QUEIROZ, 2016
Óleo de Soja	Metanol	01/7,5	KOH	1,00%	QUEIROZ, 2016
Óleo de Soja	Metanol	01:09	KOH	1,00%	QUEIROZ, 2016
Soja	Metanol	01:12	NaOH	0,50%	SILVA, 2011
Algas	Metanol	01:09	KOH	0,75%	RAHMAN et al, 2017
Girassol	Metanol	01:06	KOH	1,00%	GHANEI et al, 2011

\*a porcentagem de catalisador é dada em porcentagem mássica em relação à massa de óleo alimentada.

A Tabela 5 mostra que as razões molares de óleo/álcool mais utilizadas, para o processo real, são: 1/6, 1/9 e 1/12. Assim sendo, o valor intermediário será fixado nesse trabalho, isto é, a razão óleo/álcool utilizada será de 1/9. As concentrações mássicas de catalisador (NaOH) mais utilizadas variaram entre 0,5% e 1,0% do peso do óleo alimentado. Dessa forma, serão simulados 2 resultados: um balanço de massa para o processo com 0,5% de catalisador e um balanço de massa para 1,0% de catalisador.

Um fluxograma simplificado, ilustrado na Figura 8, contempla as etapas do processo de produção do biodiesel por catálise alcalina. A Tabela 4 mostra os compostos existentes em cada corrente do fluxograma.

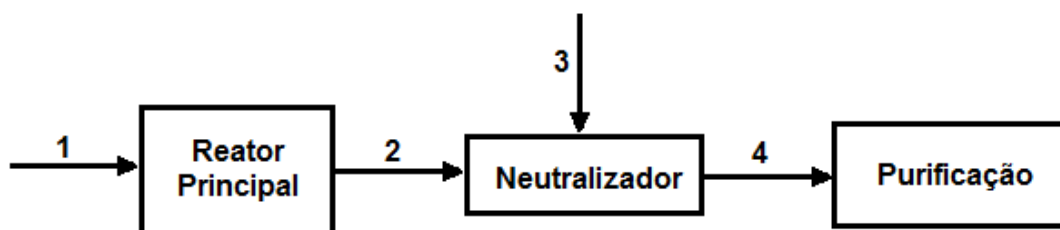


Figura 8: fluxograma simplificado da produção de biodiesel, transesterificação alcalina.

Tabela 4: composições de cada corrente do fluxograma simplificado.

Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4
Óleo de Soja	MAG, DAG e TAG	Água	MAG, DAG e TAG
Metanol	Biodiesel Metílico Soja	HCl	Biodiesel Metílico Soja
NaOH	Metanol		Metanol
	Glicerol		Glicerol
	NaOH		NaCl
			Água



Dessa forma, para otimizar o processo é necessário que sejam estudados todos os equilíbrios de fases relevantes entre o CO<sub>2</sub> e as correntes de interesse (fases pesadas das correntes 2 e 4). A Tabela 5 demonstra os compostos participantes dessas correntes, identificando a fase predominante em que eles aparecem em maior quantidade.

Tabela 5: fase leve e fase pesada das correntes 2 e 4.

	<b>Corrente 2</b>	<b>Corrente 4</b>
<b>Fase Leve</b>	MAG, DAG e TAG	MAG, DAG e TAG
	Biodiesel Metílico Soja	Biodiesel Metílico Soja
<b>Fase Pesada</b>	Metanol	Metanol
	Glicerol	Glicerol
	NaOH	NaCl
		Água

Para fins de cálculo, foi considerado um processo hipotético, com 100% de conversão do óleo alimentado. Assim, a massa molar de cada composto foi calculada a fim de complementar os dados necessários para o balanço de massa. No caso do óleo de soja, foi utilizada a massa molar média, dada no artigo de FROEHMER, LEITHOLD e JÚNIOR (2007); a partir desse valor, foi calculada a massa molar média do biodiesel de soja.

Na corrente 3, foi utilizada solução de 0,5% de HCl (massa). Essa concentração é a mesma escolhida por diversos autores, durante a neutralização do catalisador (FROEHMER, 2007; CAVALLARI, 2012; GOMES, 2011; SAUCIUC, 2010; GERIS et al 2007). As Tabelas 6 a 9 mostram os resultados de cada corrente para simulação com 0,5% de catalisador. As Tabelas 10 a 13 mostram os resultados de cada corrente para simulação com 1,0% de catalisador.

Tabela 6: composição da corrente 1 (0,5% de catalisador)

<b>Reagentes</b>	<b>MM (g/mol)</b>	<b>Mol</b>	<b>Massa (g)</b>
Óleo de Soja	874,80	1,00	874,80
Metanol	32,04	9,00	288,38
Catalisador (NaOH)	40,00	0,11	4,37

Tabela 7: composição da corrente 2 (0,5% de catalisador).

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
MAG, DAG e TAG	874,80	-	-
Biodiesel Met Soja	292,94	3,00	878,82
Metanol	32,04	6,00	192,25
Glicerol	92,09	1,00	92,09
NaOH	40,00	0,11	4,37

Tabela 8: composição da corrente 3 (0,5% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
Água	18,02	44,04	793,45
HCl	36,46	0,11	3,99

Tabela 9: composição da corrente 4 (0,5% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
MAG, DAG e TAG	874,80	-	-
Biodiesel Met Soja	292,94	3,00	878,82
Metanol	32,04	6,00	192,25
Glicerol	92,09	1,00	92,09
NaCl	58,44	0,11	6,39
H <sub>2</sub> O	18,02	44,15	795,42

Tabela 10: composição da corrente 1 (1,0% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
Óleo de Soja	874,80	1,00	874,80
Metanol	32,04	9,00	288,38
Catalisador (NaOH)	40,00	0,22	8,75

Tabela 11: composição da corrente 2 (1,0% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
MAG, DAG e TAG	874,80	-	-
Biodiesel Met Soja	292,94	3,00	878,82
Metanol	32,04	6,00	192,25
Glicerol	92,09	1,00	92,09
NaOH	40,00	0,22	8,75

Tabela 12: composição da corrente 3 (1,0% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
Água	18,02	88,09	1586,91
HCl	36,46	0,22	7,97

Tabela 13: composição da corrente 4 (1,0% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)
MAG, DAG e TAG	874,80	-	-
Biodiesel Met Soja	292,94	3,00	878,82
Metanol	32,04	6,00	192,25
Glicerol	92,09	1,00	92,09
NaCl	58,44	0,22	12,78
H <sub>2</sub> O	18,02	88,31	1590,85

Após todos os cálculos acima, é possível prever a fração mássica entre os compostos de interesse (fase pesada das correntes 2 e 4). Esses valores estão disponíveis nas Tabelas 14 a 17.

Tabela 14: fração mássica corrente 2 (0,5% de catalisador).

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)	Fração Mássica
Metanol	32,04	6,00	192,25	66,59%
Glicerol	92,09	1,00	92,09	31,90%
NaOH	40,00	0,11	4,37	1,51%
			<b>288,72</b>	

Tabela 15: fração mássica corrente 4 (0,5% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)	Fração Mássica
Metanol	32,04	6,00	192,25	66,13%
Glicerol	92,09	1,00	92,09	31,68%
NaCl	58,44	0,11	6,39	2,20%
			<b>290,73</b>	

Tabela 16: fração mássica corrente 2(1,0% de catalisador)

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)	Fração Mássica
Metanol	32,04	6,00	192,25	65,59%
Glicerol	92,09	1,00	92,09	31,42%
NaOH	40,00	0,22	8,75	2,99%
			<b>293,09</b>	

Tabela 17: fração mássica corrente 4 (1,0% de catalisador).

Reagentes	MM (g/mol)	Mol	Massa (g)	Fração Mássica
Metanol	32,04	6,00	192,25	64,70%
Glicerol	92,09	1,00	92,09	30,99%
NaCl	58,44	0,22	12,78	4,30%
			<b>297,12</b>	

### 3.2.Planejamento de Experimentos

Para realizar os experimentos, foram elaboradas soluções com as 4 composições mássicas acima calculadas (Tabelas 14 a 17). Além dessas 4 soluções, foi criada uma solução adicional, contendo apenas metanol e glicerol em razões molares iguais a 1:06, com o objetivo de comparar os resultados e prever as influências do NaOH e NaCl no equilíbrio de fases analisados. As 5 soluções a serem criadas estão expostas na Tabela 18.

Tabela 18: soluções criadas p/ elaboração dos experimentos

<b>Solução</b>	<b>% Mássica Glicerol</b>	<b>% Mássica Metanol</b>	<b>% Mássica de NaOH</b>	<b>% Mássica de NaCl</b>
1	32,39%	67,61%	-	-
2	31,90%	66,59%	1,50%	-
3	31,42%	65,59%	3,00%	-
4	31,68%	66,13%	-	2,20%
5	30,99%	64,70%	-	4,30%

\*razão molar entre glicerol/metanol foi 1:06 em todas as soluções.

As soluções de número 1 a 4 não tiveram problemas de solubilidade; porém, a solução de número 5 não solubilizou. A solubilidade máxima de NaCl no sistema glicerol/metanol com razão 1:6 molar foi de 3,00% em massa. Portanto, a solução de número 5 será elaborada com apenas 3,00% de NaCl, ao invés dos 4,30% previamente calculados.

Dessa maneira, para a elaboração do experimento, injetava-se uma parte da solução de interesse e a célula era completada com o CO<sub>2</sub> nas proporções mássicas previamente estabelecidas. Foram testadas concentrações mássicas de CO<sub>2</sub> iguais a 10%, 30% e 50%, formando os 15 experimentos mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: planejamento de experimentos

<b>Experimento</b>	<b>Nº Solução Adicionada</b>	<b>Descrição da Solução</b>	<b>% Mássica CO<sub>2</sub></b>
1	1	s/ eletrólitos	10,0%
2	1	s/ eletrólitos	30,0%
3	1	s/ eletrólitos	50,0%
4	2	1,50% de NaOH	10,0%
5	2	1,50% de NaOH	30,0%
6	2	1,50% de NaOH	50,0%
7	3	3,00% de NaOH	10,0%
8	3	3,00% de NaOH	30,0%
9	3	3,00% de NaOH	50,0%
10	4	2,20% de NaCl	10,0%
11	4	2,20% de NaCl	30,0%

12	4	2,20% de NaCl	50,0%
13	5	3,00% de NaCl	10,0%
14	5	3,00% de NaCl	30,0%
15	5	3,00% de NaCl	50,0%

### 3.3. Materiais

#### 3.3.1. Insumos

Todos os reagentes utilizados eram PA. O metanol continha 99,8% de pureza e era da marca *Vetec*. O glicerol e o NaCl (cloreto de sódio) eram da marca *Isofar*. O NaOH (hidróxido de sódio) foi comprado em micropérolase também era da marca *Isofar*. Por fim, o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) utilizado apresentava 99,99% na fase líquida e era da marca *Linde Gases*.

#### 3.3.2. Unidade de Equilíbrio de fases

A célula de equilíbrio utilizada nos experimentos foi confeccionada no Laboratório ATOMS (UFRJ). Essa célula (Modelo HPF-02), ilustrada na Figura 9 é feita em aço inoxidável, 316L e possui uma camisa externa para facilitar o controle da temperatura interna. A Célula possui um pistão móvel, que serve para controlar a pressão da amostra. A Célula foi projetada para operação com pressão de até 700 bar, com temperatura variando de -10°C a 150°C. Possui duas janelas de safira: uma lateral, utilizada para iluminação da amostra com uma fonte de luz e a outra frontal para visualizar as transições de fases.

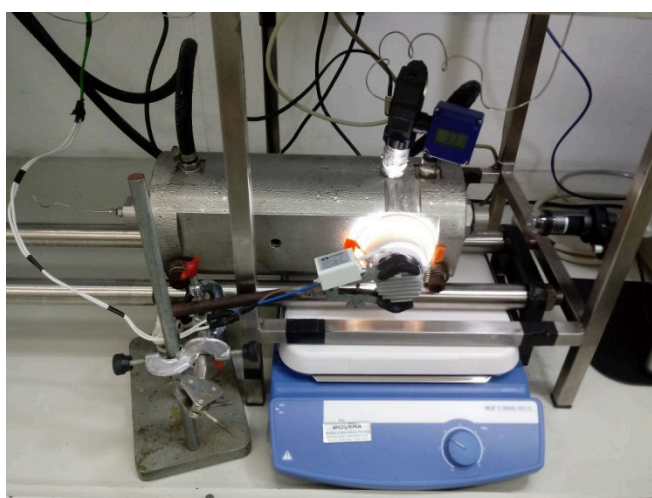


Figura 9: célula de inox (Modelo HPF-02).

Para a operação da célula PVT são necessários diversos acessórios. A unidade experimental é composta pela célula HPF-02; duas bombas seringas, uma para controlar a pressão interna da amostra (*Teledyne Isco 500D*) e outra pra fazer alimentação de CO<sub>2</sub> na célula (*Teledyne Isco 260D*); dois medidores de pressão (*Swagelok MS-CRD-PTI-S*), sendo um para medir a pressão interna da célula e outro para monitorara pressão atrás do pistão; dois banhos térmicos, sendo um para controlar a temperatura de alimentação do CO<sub>2</sub> (*Lauda E200*) e outro para controle da temperatura da célula (*Julabo 200F*); um termopar para medição da temperatura interna da amostra (*Coel HW1440*); um agitador magnético (*IKA C-MAG MS10*) para homogeneização da amostra da amostra; uma lâmpada de led 40W, um microscópio digital (*Dino-Lite AM4515 ZTL*) e um computador. Uma foto do aparato completo é mostrada na Figura 10.

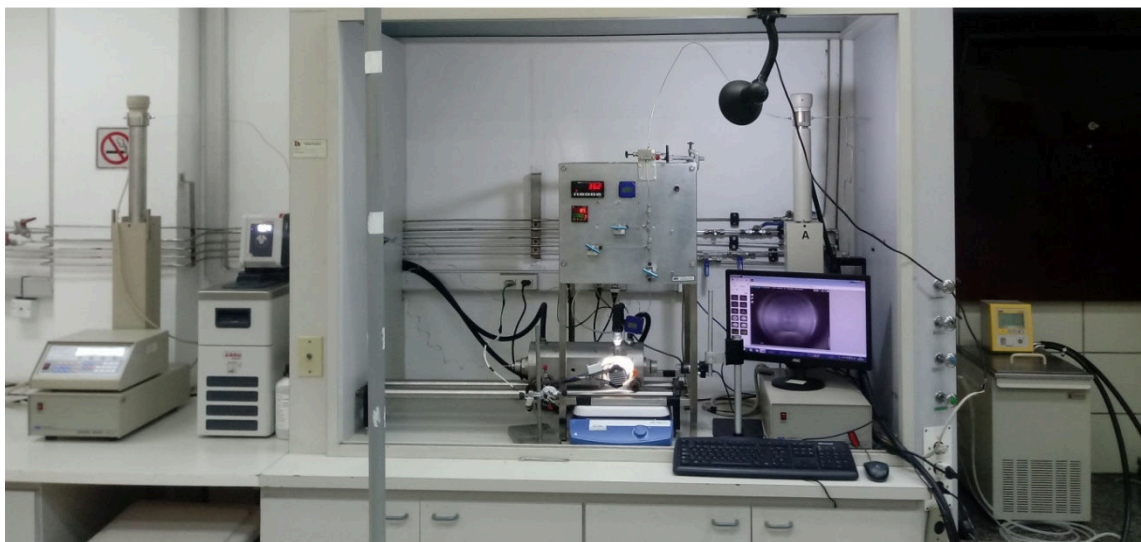


Figura 10: aparato completo para experimentos a alta pressão.

### 3.4.Métodos

#### 3.4.1. Preparo de Soluções

As soluções foram elaboradas com no mínimo 24h antes de sua inserção na célula de alta pressão. As soluções sem eletrólitos, glicerol + metanol, são as de mais simples execução. Primeiramente, foi pesado o glicerol, já em um frasco de vidro âmbar de aproximadamente 100 mL (o glicerol foi pesado primeiro por ser o menos volátil). Em seguida, a balança era tarada e por cima foi pesada a quantidade de metanol necessária. O frasco era imediatamente

tampado, sofria agitação por 5 minutos e era guardado em um dessecador até o momento do experimento.

As soluções de glicerol + metanol + NaCl também apresentavam fácil execução. Primeiramente era pesado o glicerol, em seguida o NaCl e por último o metanol, por ser mais volátil. A solubilização do NaCl não era tão rápida, nesse caso o frasco era agitado por 5 minutos e colocado na estufa a 40°C. A cada 30 minutos o frasco era retirado e sofria mais 2 ou 3 minutos de agitação. Esse procedimento era repetido até a total solubilização do NaCl, que nos casos mais extremos (3% de NaCl) demorava algo em torno de 4 a 5h. Por fim, o frasco era guardado no dessecador até o dia seguinte.

Já as soluções de NaOH apresentaram os maiores problemas. Por serem altamente higroscópicas, suas pérolas absorviam água rapidamente. O peso de água absorvida chegava a 30% do peso original das pérolas, em apenas 30 minutos de exposição ao meio ambiente. Dessa forma, as adições de NaOH deveriam ocorrer da forma mais rápida possível. Para isso, o procedimento adotado foi levemente alterado: primeiramente era pesado o glicerol, depois o metanol e por fim o NaOH. Como o processo de adição de NaOH durava menos de 1 minuto, a quantidade de água absorvida foi considerada desprezível. Durante esse tempo, ocorria desprendimento de parte do metanol adicionado, porém o valor era muito baixo, comparado ao peso total de metanol na solução, e por isso essa perda também foi considerada desprezível. A solubilização do NaOH seguiu o mesmo procedimento da solubilização do NaCl e, após essa etapa, a solução também foi guardada no dessecador até a hora do experimento.

### **3.4.2. Procedimento Experimental**

Primeiramente, a célula foi completamente desmontada e limpa com metanol. Após esse procedimento, foi feita a montagem das peças: são 2 peças laterais (uma com safira para entrada da iluminação e uma totalmente fechada), 1 peça frontal (também com safira para visualização das alterações internas), pistão e peça final. Todas as 5 peças são munidas de oring para vedação completa do sistema.

Logo, com a ajuda de uma seringa de 10mL e uma balança, era pesada a quantidade correta de solução a ser inserida, seguindo o planejamento experimental. A solução era inserida através de uma cavidade na parte superior da célula. Essa cavidade é fechada com a



inserção de um capilar, em que será injetado o CO<sub>2</sub>. Esse capilar contém rosca e anilha para efetuar a vedação completa do sistema.

A inserção de CO<sub>2</sub> era feita com ajuda de uma bomba seringa, que tinha sua temperatura controlada por um banho térmico. A temperatura desse banho era setada em 16°C e a pressão de injeção na bomba seringa foi fixada em 120 bar. Nessas condições, o CO<sub>2</sub> se tornava líquido e a bomba seringa poderia calcular perfeitamente o volume inserido. Sabendo sua densidade nessas condições de T e P (0,92074g/mL), era possível calcular a massa de CO<sub>2</sub> inserida.

Após a inserção do volume requerido, fechava-se uma válvula para isolar completamente o sistema. O agitador magnético era ligado para início da homogeneização da solução. A temperatura do banho térmico da camisa era setada em 20°C (primeira temperatura de análise). A pressão era aumentada até que todo o sistema se comportasse de forma homogênea, em uma única fase líquida. O sistema era deixado sob agitação nessa P e T por 15 minutos, para atingir total equilíbrio. Após esse tempo, a pressão era abaixada lentamente com taxa constante, setada na bomba seringa responsável pelo pistão, até que fosse detectada uma transição de fase no sistema (ELV, ELL, ELLV etc.). A transição era percebida visualmente e nesse momento eram anotadas a P e T do sistema. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes, para cada transição detectada em cada temperatura analisada. Após toda a avaliação em 20°C, a temperatura era aumentada pra 30°C e repetia-se todo o processo, e assim por diante até os 80°C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Erros Experimentais

A determinação do erro experimental é de grande importância para avaliação e discussão dos resultados. Porém, o experimento com células de alta pressão é extremamente caro e se gasta bastante tempo em sua execução. Dessa forma, para calcular o erro experimental, foi realizado a triplicata de apenas um dos experimentos, e com base no erro máximo calculado, foi feita a extrapolação para todos os outros experimentos. O experimento escolhido, para cálculo do erro de reprodutibilidade foi o que possuía a maior porcentagem de CO<sub>2</sub>, pois esses experimentos apresentam um erro mais elevado devido a alta pressão de vapor do sistema. Além disso, nos sistemas com maior porcentagem de CO<sub>2</sub> também puderam ser visualizados diversos tipos de transições diferentes, como ELLV, ELL e ELV. Dessa forma, o cálculo do erro experimental será realizado com a triplicata do experimento 3, realizado com 50% de solução sem eletrólito (metanol + glicerol) e 50% de CO<sub>2</sub>.

Nas Tabelas 20, 21 e 22 são visualizadas as pressões de transição relativas ao equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), encontrados na primeira, segunda e terceira réplica, respectivamente. A Tabela 23 possui a média e o erro de reprodutibilidade, relativo ao ELLV.

Tabela 20: erros de repetibilidade da réplica 1, relativo ao ELLV.

<b>Réplica 1</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		
<b>Pressão de Transição (bar)</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>
ELLV	48,6	61,6	75,8
ELLV	49,0	62,2	75,7
ELLV	49,6	61,8	76,2
<b>ELLV (Médio)</b>	<b>49,1</b>	<b>61,9</b>	<b>75,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>Erro Repetibilidade</b>	<b>1,0%</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,4%</b>

Tabela 21: erros de repetibilidade da réplica 2, relativo ao ELLV.

Réplica 2	Temperatura (°C)		
	20	30	40
Pressão de Transição (bar)			
ELLV	49,6	62,8	75,4
ELLV	49,9	62,5	75,1
ELLV	49,7	62,8	76,0
ELLV (Médio)	49,7	62,7	75,5
Desvio Padrão	0,2	0,2	0,5
Erro Repetibilidade	0,3%	0,3%	0,6%

Tabela 22: erros de repetibilidade da réplica 3, relativo ao ELLV.

Réplica 3	Temperatura (°C)		
	20	30	40
Pressão de Transição (bar)			
ELLV	49,3	63,3	77,2
ELLV	49,6	63,4	76,9
ELLV	49,5	62,9	77,3
ELLV (Médio)	49,5	63,2	77,1
Desvio Padrão	0,2	0,3	0,2
Erro Repetibilidade	0,3%	0,4%	0,3%

Tabela 23: erros de reprodutibilidade, relativo ao ELLV

Pressão de Transição (bar)	Temperatura (°C)		
	20	30	40
ELLV Médio (R1)	49,1	61,9	75,9
ELLV Médio (R2)	49,7	62,7	75,5
ELLV Médio (R3)	49,5	63,2	77,1
ELLV (Média Geral)	49,4	62,6	76,2
Desvio Padrão	0,3	0,7	0,9
Erro Reprodutibilidade	0,7%	1,1%	1,1%

O erro de reprodutibilidade foi calculado pela divisão do desvio padrão pelo valor da média geral. Em posse dos resultados, nota-se que os erros de repetibilidade são baixos para o ELLV. Os erros de reprodutibilidade também são baixos, atingindo valores máximos de 1,1%.

Os resultados mostram que o equipamento utilizado para avaliação do equilíbrio de fases apresenta resultados bastante confiáveis de ELLV.

Nas Tabelas 24, 25 e 26 são visualizados os valores de pressão de transição relativos ao equilíbrio líquido-líquido (ELL), encontrados na primeira, segunda e terceira réplica, respectivamente. A Tabela 27 possui a média e o erro de reprodutibilidade, relativo ao ELL.

Tabela 24: erros de repetibilidade da réplica 1, relativo ao ELL.

Réplica 1	Temperatura (°C)		
	20	30	40
Pressão de Transição (bar)			
ELL	64,9	74,8	101,6
ELL	64,5	76,7	100,1
ELL	65,1	76,2	98,7
<b>ELL (Médio)</b>	<b>64,8</b>	<b>75,9</b>	<b>100,1</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>
<b>Erro Repetibilidade</b>	<b>0,5%</b>	<b>1,3%</b>	<b>1,5%</b>

Tabela 25: erros de repetibilidade da réplica 1, relativo ao ELL.

Réplica 2	Temperatura (°C)		
	20	30	40
Pressão de Transição (bar)			
ELL	68,3	87,1	103,6
ELL	70,7	89,3	104,2
ELL	69,1	85,4	102,9
<b>ELL (Médio)</b>	<b>69,4</b>	<b>87,3</b>	<b>103,6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,2</b>	<b>2,0</b>	<b>0,7</b>
<b>Erro Repetibilidade</b>	<b>1,8%</b>	<b>2,2%</b>	<b>0,6%</b>

Tabela 26: erros de repetibilidade da réplica 1, relativo ao ELL.

Réplica 3	Temperatura (°C)		
	20	30	40
Pressão de Transição (Bar)			
ELL	56,4	81,4	101,0
ELL	55,3	80,8	99,4
ELL	55,5	82,7	99,1
<b>ELL (Médio)</b>	<b>55,7</b>	<b>81,6</b>	<b>99,8</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>
<b>Erro Repetibilidade</b>	<b>1,1%</b>	<b>1,2%</b>	<b>1,0%</b>

Tabela 27: erros de reprodutibilidade, relativo ao ELL.

Pressão de Transição (bar)	Temperatura (°C)		
	20	30	40
ELL Médio (R1)	64,8	75,9	100,1
ELL Médio (R2)	69,4	87,3	103,6
ELL Médio (R3)	55,7	81,6	99,8
ELL (Médio)	<b>63,3</b>	<b>81,6</b>	<b>101,2</b>
Desvio Padrão	<b>7,0</b>	<b>5,7</b>	<b>2,1</b>
Erro Reprodutibilidade	<b>11,0%</b>	<b>7,0%</b>	<b>2,1%</b>

Nota-se que os erros de repetibilidade para o ELL são bem maiores que os erros relativos ao ELLV, atingindo valores máximos de 2,2%. O erro de reprodutibilidade segue a mesma tendência, apresentando valor máximo igual a 11,0%, também muito superior ao erro de reprodutibilidade do ELLV.

Nas Tabelas 28, 29 e 30 serão visualizados os valores de pressão de transição relativos ao equilíbrio líquido-vapor (ELV), encontrados na primeira, segunda e terceira réplica, respectivamente. A Tabela 31 possui a média e o erro de reprodutibilidade, relativo ao ELV.

Tabela 28: erros de repetibilidade da réplica 1, relativo ao ELV.

Réplica 1	Temperatura (°C)			
	50	60	70	80
Pressão de Transição				
ELV	129,3	153,6	177,6	196,4
ELV	128,6	154,8	175,9	195,2
ELV	128,9	154,5	175,3	195,4
ELV (Médio)	<b>128,9</b>	<b>154,3</b>	<b>176,3</b>	<b>195,7</b>
Desvio Padrão	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>1,2</b>	<b>0,6</b>
Erro Repetibilidade	<b>0,30%</b>	<b>0,40%</b>	<b>0,70%</b>	<b>0,30%</b>

Tabela 29: erros de repetibilidade da réplica 2, relativo ao ELV.

Réplica 2	Temperatura (°C)			
	50	60	70	80
Pressão de Transição				
ELV	126,1	149,5	173,3	192,3
ELV	125,2	150,1	172,1	191,5
ELV	125,4	149,4	172,2	190,7
ELV (Médio)	<b>125,6</b>	<b>149,7</b>	<b>172,5</b>	<b>191,5</b>
Desvio Padrão	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>
Erro Repetibilidade	<b>0,40%</b>	<b>0,30%</b>	<b>0,40%</b>	<b>0,40%</b>

Tabela 30: erros de repetibilidade da réplica 3, relativo ao ELV

<b>Réplica 3</b>	<b>Temperatura (°C)</b>			
<b>Pressão de Transição</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
ELV	133,8	157,7	180,6	199,6
ELV	132,7	156,7	181,2	200,1
ELV	132,1	156,4	180	199,3
<b>ELV (Médio)</b>	<b>132,9</b>	<b>156,9</b>	<b>180,6</b>	<b>199,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	<b>0,4</b>
<b>Erro Repetibilidade</b>	<b>0,70%</b>	<b>0,40%</b>	<b>0,30%</b>	<b>0,20%</b>

Tabela 31: erros de reprodutibilidade, relativo ao ELV

	<b>Temperatura (°C)</b>			
<b>Pressão de Transição</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
ELV Médio (R1)	128,9	154,3	176,3	195,7
ELV Médio (R2)	125,6	149,7	172,5	191,5
ELV Médio (R3)	132,9	156,9	180,6	199,7
<b>ELV (Média Geral)</b>	<b>129,1</b>	<b>153,6</b>	<b>176,5</b>	<b>195,6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>3,7</b>	<b>3,7</b>	<b>4</b>	<b>4,1</b>
<b>Erro Reprodutibilidade</b>	<b>2,80%</b>	<b>2,40%</b>	<b>2,30%</b>	<b>2,10%</b>

Após essas avaliações, os erros de reprodutibilidade, que são considerados erros máximos do experimento, serão extrapolados para todos os outros experimentos realizados. Dessa forma, os erros experimentais serão fixados em 1,1% para os dados de ELLV, em 11,0% para os dados de ELL e 2,8% para os dados de ELV.

#### **4.2. Experimentos alta pressão (sem eletrólitos)**

Inicialmente, foram feitos experimentos sem a utilização de eletrólitos, com o objetivo de fazer uma comparação entre os experimentos feitos com NaOH e NaCl, que simulavam o efeito do catalisador nos efluentes pós-reação. Os resultados dos 3 experimentos feitos sem eletrólitos serão exibidos abaixo:

#### 4.2.1. Experimento 1 (metanol + glicerol + 10,0% CO<sub>2</sub>)

Em cada temperatura diferente (20°C a 80°C), a pressão de transição foi medida três vezes para cálculo da média, desvio padrão e erro de medida. O erro foi calculado dividindo o valor do desvio padrão pelo valor médio das pressões de transição. Nesse experimento, só foi encontrado equilíbrio líquido vapor (ELV), por isso só há medições de ponto de bolha. A Tabela 32 mostra todas as pressões de transição encontradas e a Figura 11 mostra o gráfico entre pontos de transição versus a temperatura.

Tabela 32: pressões de transição, desvio padrão e erro (10,0% CO<sub>2</sub> e 0,0% eletrólitos)

Experimento 1	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	12,2	17,0	19,4	23,2	27,3	31,2	35,1
PB 2 (bar)	12,3	17,2	19,5	23,4	27,3	31,3	35,1
PB 3 (bar)	12,3	17,1	19,5	23,3	27,4	31,5	34,9
PB Médio (bar)	12,3	17,1	19,5	23,3	27,3	31,3	35,0
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Erro Repetibilidade	0,5%	0,6%	0,3%	0,4%	0,2%	0,5%	0,3%

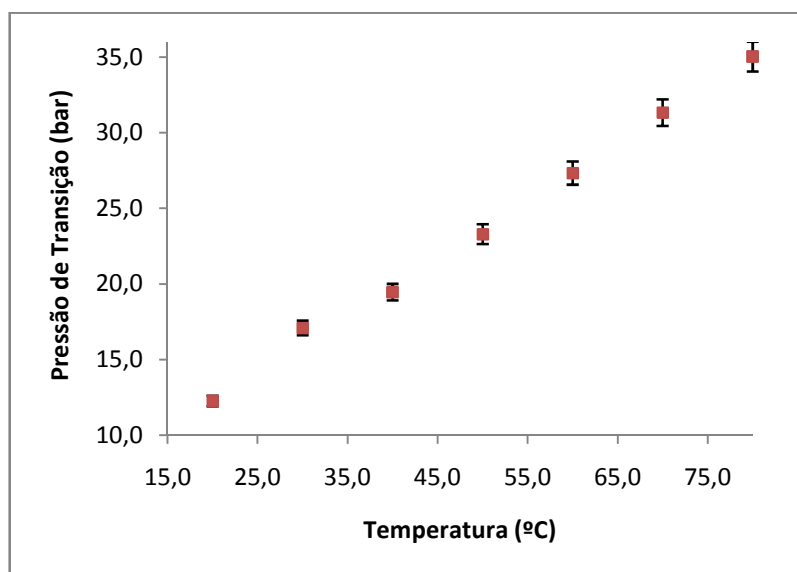


Figura 11: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 10,0% CO<sub>2</sub> (experimento 1)

A mistura entre a solução 1 e o CO<sub>2</sub> ficou límpida para quaisquer temperaturas e pressões, favorecendo a visualização do ponto de bolha. Assim, o desvio padrão/erro entre as medições foi bem baixo, resultando em valores bastante confiáveis. A Figura 12 mostra fotos das três condições de equilíbrio encontradas (líquido / PB / líquido + vapor).

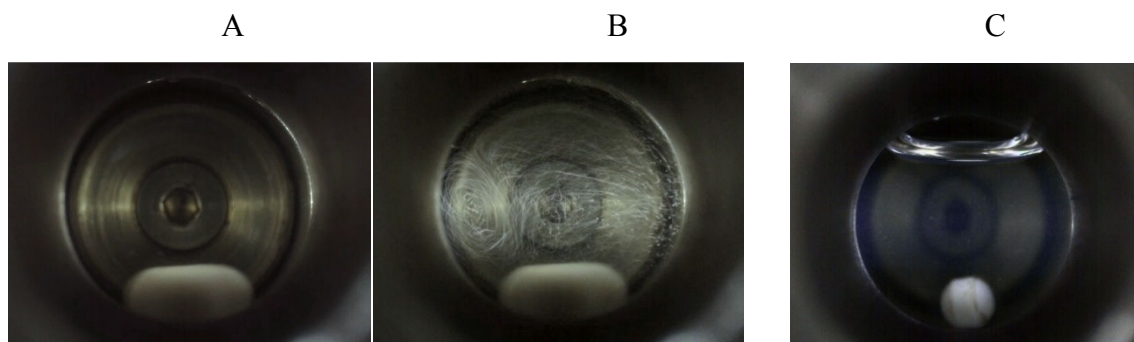


Figura 12: fotos do experimento 1, A) Sistema líquido monofásico; B) Ponto de bolha; C) Sistema bifásico (L+V).

#### 4.2.2. Experimento 2 (metanol + glicerol + 30% CO<sub>2</sub>)

Nesse experimento, a concentração de CO<sub>2</sub> foi triplicada, em relação ao experimento 1. Apesar disso, o sistema se comportou de forma muito similar, com boa solubilidade e mistura bem límpida entre a solução 2 e o CO<sub>2</sub>, só encontrando ELV. A Tabela 33 mostra todas as pressões de transição encontradas no experimento 2 e a Figura 13 mostra o gráfico entre pressões de transição versus a temperatura de medição.

Tabela 33: pressões de transição, desvio padrão e erro (30,0% CO<sub>2</sub> e 0,0% eletrólitos)

Experimento 2	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	40,3	49,6	59,2	69,8	81,2	93,1	101,8
PB 2 (bar)	40,4	50,0	59,9	70,2	81,5	93,2	101,6
PB 3 (bar)	40,5	50,2	60,1	70,2	81,5	92,8	101,5
PB Médio (bar)	<b>40,4</b>	<b>49,9</b>	<b>59,7</b>	<b>70,1</b>	<b>81,4</b>	<b>93,0</b>	<b>101,6</b>
Desvio Padrão	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
Erro	<b>0,3%</b>	<b>0,6%</b>	<b>0,8%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>



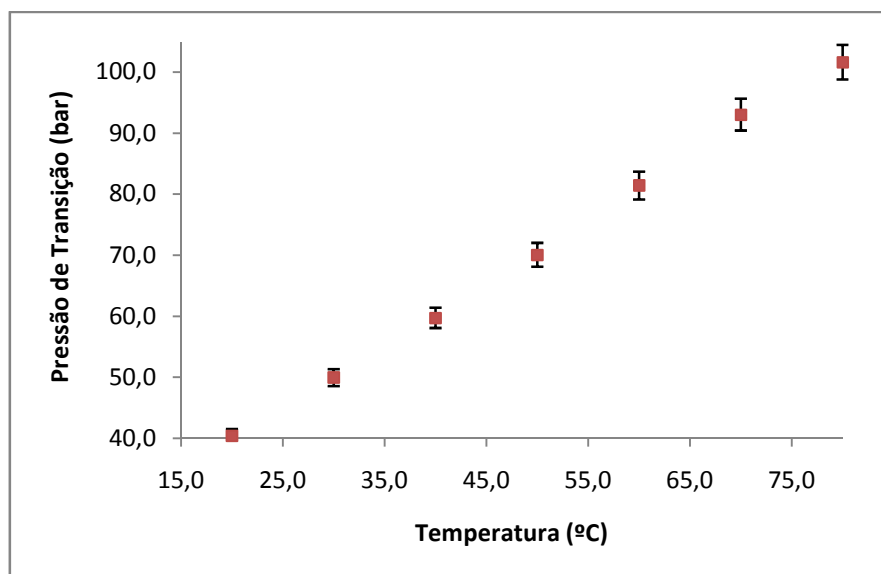


Figura 13: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 30,0% CO<sub>2</sub> (experimento 2)

#### 4.2.3. Experimento 3 (metanol + glicerol + 50% CO<sub>2</sub>)

Nesse experimento, foi aumentada ainda mais a concentração de CO<sub>2</sub> em relação ao experimento 1 e 2; porém, dessa vez os resultados foram completamente diferentes, dado que foram vistas três transições diferentes (ELL, ELLV e ELV). A Tabela 34 mostra os pontos de ELL encontrados, a Tabela 35 mostra os pontos de ELLV e a Tabela 36 mostra os pontos de ELV. A Figura 14 mostra o gráfico entre pontos de transição versus a temperatura de medição.

Tabela 34: pressões de transição LL, desvio padrão e erro (50,0% CO<sub>2</sub> e 0,0% eletrólitos)

Experimento 3	Temperaturas (°C)		
	20	30	40
Pressões de Transição (bar)			
ELL 1 (bar)	64,9	74,8	101,6
ELL 2 (bar)	64,5	76,7	100,1
ELL 3 (bar)	65,1	76,2	98,7
ELL Médio (bar)	64,8	75,9	100,1
Desvio Padrão	0,3	1,0	1,5
Erro	0,5%	1,3%	1,5%

Tabela 35: pressões de transição LLV, desvio padrão e erro (50,0% CO<sub>2</sub> e 0,0% eletrólitos)

Experimento 3	Temperaturas (°C)		
Pressões de Transição (bar)	20	30	40
ELLV 1 (bar)	48,6	61,6	75,8
ELLV 2 (bar)	49,0	62,2	75,7
ELLV 3 (bar)	49,6	61,8	76,2
ELLV Médio (bar)	<b>49,1</b>	<b>61,9</b>	<b>75,9</b>
Desvio Padrão	<b>0,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
Erro	<b>1,0%</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,4%</b>

Tabela 36: pressões de transição LV, desvio padrão e erro (50,0% CO<sub>2</sub> e 0,0% eletrólitos)

Experimento 3	Temperaturas (°C)			
Pressões de Transição (bar)	50	60	70	80
ELV 1 (bar)	129,3	153,6	177,6	196,4
ELV 2 (bar)	128,6	154,8	175,9	195,2
ELV 3 (bar)	128,9	154,5	174,2	194,4
ELV Médio (bar)	<b>128,9</b>	<b>154,3</b>	<b>175,9</b>	<b>195,3</b>
Desvio Padrão	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>1,7</b>	<b>1,0</b>
Erro	<b>0,3%</b>	<b>0,4%</b>	<b>1,0%</b>	<b>0,5%</b>

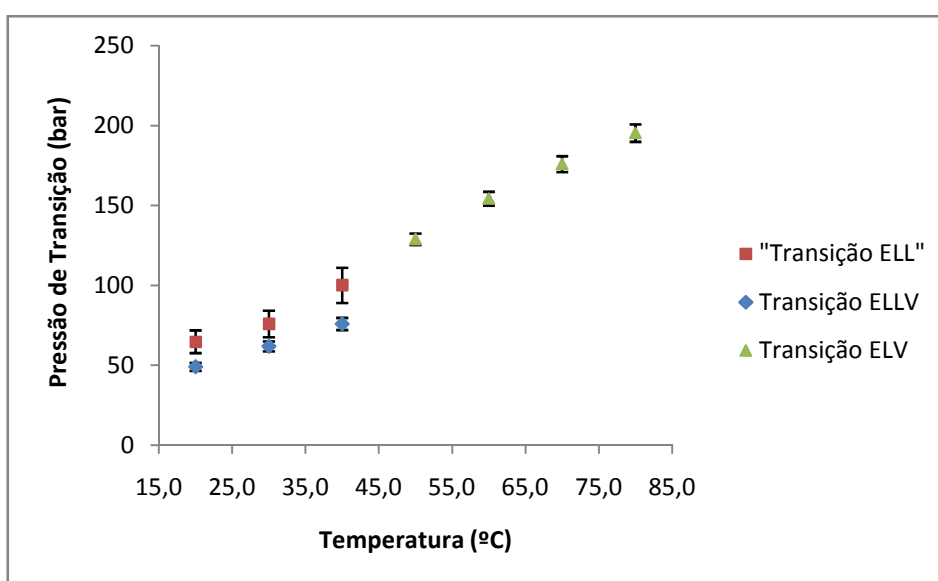


Figura 14: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 50,0% CO<sub>2</sub> (experimento 3)

Os pontos de transição do ELL e do ELLV só foram vistos nas temperaturas entre 20 e 40°C. Já os pontos de ELV só foram vistos acima dos 40°C. Os pontos de ELL apresentaram erro um pouco maior que o normal, em torno de 1%. A Figura 15 mostra fotos dos diferentes equilíbrios encontrados.

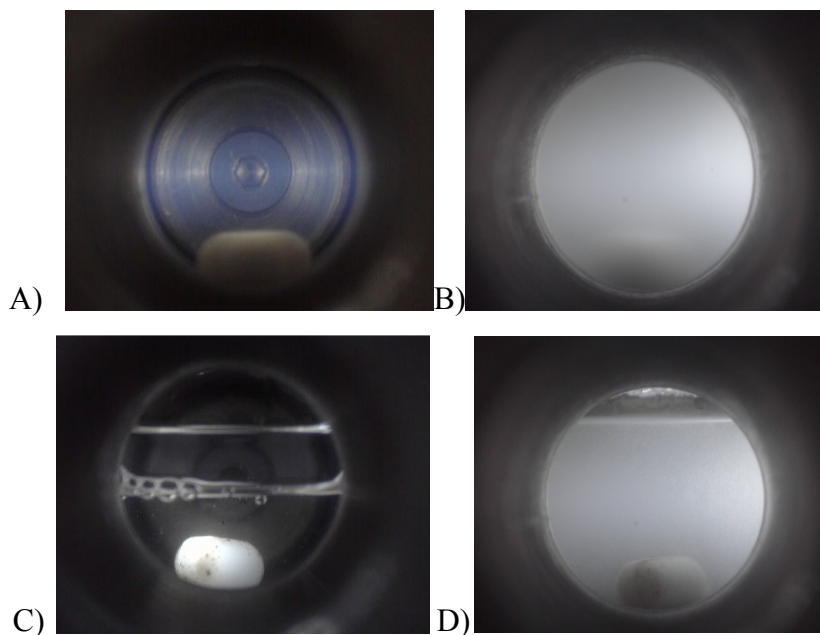


Figura 15: Fotos do experimento 3, A) Sistema líquido monofásico ( $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 80,8\text{bar}$ ), B) ELL ( $T = 19,9^{\circ}\text{C}$  e  $P = 64,9\text{bar}$ ), C) Transição ELLV ( $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 48,7\text{bar}$ ), D) ELLV ( $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 46,3\text{bar}$ ).

#### 4.2.4. Discussão experimentos alta pressão (sem eletrólitos)

Nos experimentos com concentração mássica de  $\text{CO}_2$  iguais a 10% e 30%, só foi visualizado ELV. Já no experimento com 50% de  $\text{CO}_2$ , foram visualizados ELL e ELLV, nas temperaturas entre 20°C e 40°C, e ELV nas temperaturas de 50°C a 80°C. Dessa forma, nota-se que a concentração mássica de  $\text{CO}_2$  possui bastante influência no tipo de equilíbrio de fases observado.

Quando a concentração de  $\text{CO}_2$  é baixa (entre 10% e 30%), o sistema é homogêneo devido à alta solubilidade entre o metanol e o  $\text{CO}_2$ , já ratificada por outros pesquisadores, que estudaram sistemas  $\text{CO}_2$  e metanol em várias concentrações diferentes, sendo em todos eles o sistema completamente miscível. Quando a concentração de  $\text{CO}_2$  aumenta para 50%, a baixa interação entre  $\text{CO}_2$  e glicerol, devido à diferença de polaridade e de peso molecular, começa a ter maior relevância e percebe-se uma separação de fases no sistema (ELL e ELLV). Essa segunda fase líquida só é percebida para temperaturas entre 20°C e 40°C e dentro de alguns

intervalos de pressão. Em temperaturas mais altas, mesmo no sistema com 50% de CO<sub>2</sub>, ele deixa de possuir duas fases e se torna completamente miscível novamente.

Para avaliar a influência da temperatura nas pressões de transição, foi criado um gráfico de pressão versus temperatura da Figura 16, que mostra todos os resultados dos 3 experimentos realizados sem eletrólitos. No gráfico, pode-se perceber que o aumento da temperatura tem influência direta na pressão de transição do sistema. Em todos os experimentos realizados, os valores de transição, sejam de ELL, ELLV ou ELV, aumentaram com o aumento da temperatura.

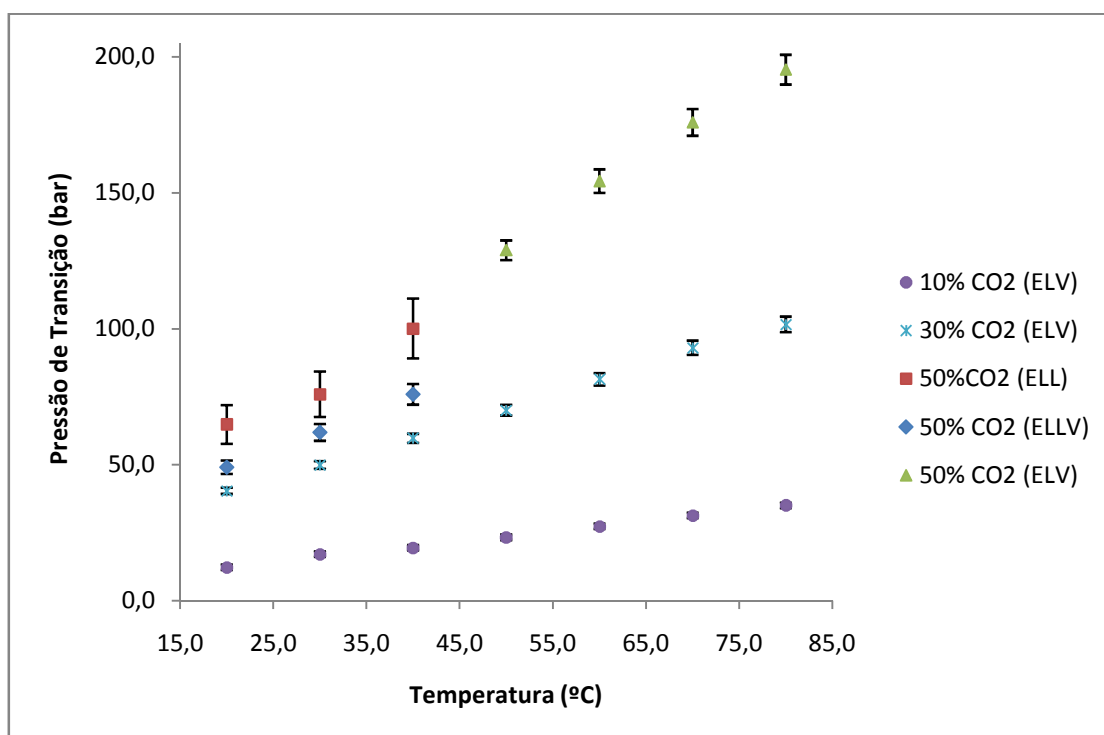


Figura 16: diagrama P-T dos sistemas sem eletrólitos (experimento 1, 2 e 3)

Por fim, pode-se afirmar que a concentração mássica de CO<sub>2</sub> também influencia bastante nos valores de transição. Assim como a temperatura, o aumento da porcentagem mássica de CO<sub>2</sub> também faz aumentar os valores de transição visualizados. Esse fato pode ser comprovado analisando o gráfico da Figura 17, que mostra a variação da pressão de transição versus a concentração de CO<sub>2</sub>. O gráfico foi feito para as temperaturas de 50°C a 80°C, pois nessas temperaturas apenas um tipo de transição (ELV) foi visualizado.

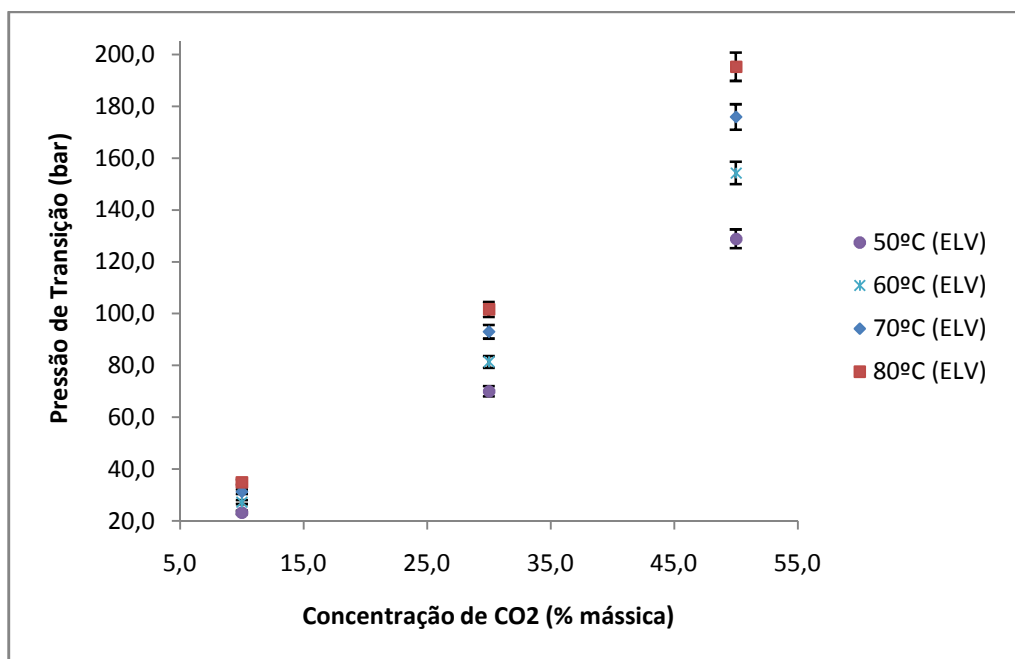


Figura 17: diagrama pressão x [CO<sub>2</sub>] dos os sistemas sem eletrólito, pontos de ELV.

### 4.3.Experimentos com NaOH

#### 4.3.1. Experimento 4 (metanol + glicerol + 10,0%CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH)

Nesse experimento, assim como no experimento 1, também realizado com 10% de CO<sub>2</sub>, só foi encontrado ELV. O sistema se comportou exatamente da mesma forma do experimento 1, com total transparência e facilidade na visualização dos pontos de transição. A Tabela 37 mostra os resultados das pressões de transição encontradas, com seu desvio padrão e erro. A Figura 18 mostra o gráfico de pressões de transição versus a temperatura.

Tabela 37: pressões de transição LL, desvio padrão e erro (10,0% CO<sub>2</sub> e 1,5% NaOH)

Experimento 4	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	12,9	16,3	18,9	22,9	26,5	28,6	32,1
PB 2 (bar)	13,1	16,2	19,0	23,0	26,4	28,6	32,0
PB 3 (bar)	13,2	16,2	19,2	22,9	26,4	28,4	31,9
PB Médio (bar)	<b>13,1</b>	<b>16,2</b>	<b>19,0</b>	<b>22,9</b>	<b>26,4</b>	<b>28,5</b>	<b>32,0</b>
Desvio Padrão	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
Erro	<b>1,2%</b>	<b>0,4%</b>	<b>0,8%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,4%</b>	<b>0,3%</b>

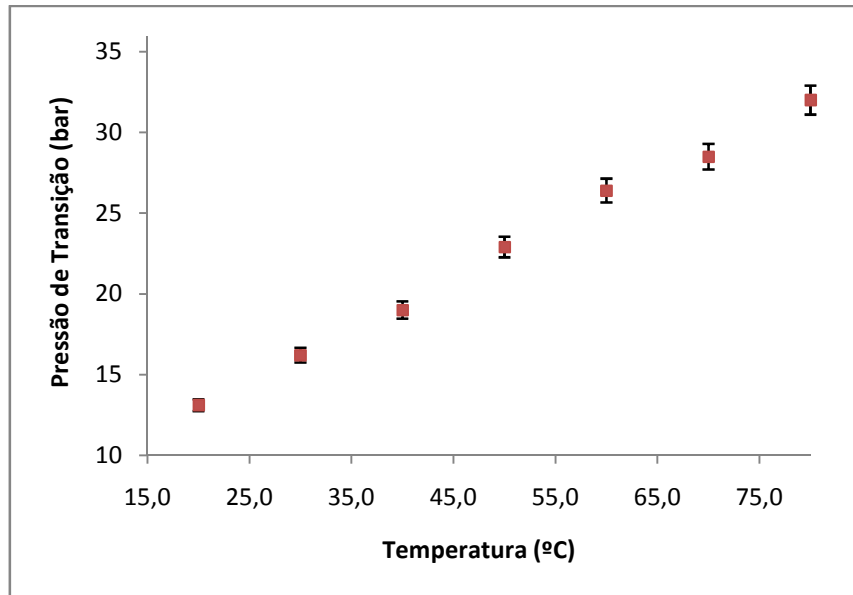


Figura 18: diagrama P-T d sistema metanol + glicerol + 10,0% CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH(experimento 4)

#### 4.3.2. Experimento 5 (metanol + glicerol + 30%CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH)

Assim como no experimento 2, também realizado com 30% de CO<sub>2</sub>, só foi visto ELV. A Tabela 38 mostra os resultados de pressões de transição encontrados. A Figura 19 mostra o gráfico de pressões de transição versus a temperatura.

Tabela 38: pressões de transição LL, desvio padrão e erro (30,0% CO<sub>2</sub> e 1,5% NaOH).

Experimento 5	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	42,1	53,1	64,8	78,3	92,3	106,3	119,2
PB 2 (bar)	42,1	53,1	64,9	78,1	92,4	106,4	119,3
PB 3 (bar)	42,1	53,0	64,9	78,3	92,4	106,3	119,1
<b>PB Médio (bar)</b>	<b>42,1</b>	<b>53,1</b>	<b>64,9</b>	<b>78,2</b>	<b>92,4</b>	<b>106,3</b>	<b>119,2</b>
Desvio Padrão	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Erro	0,0%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%

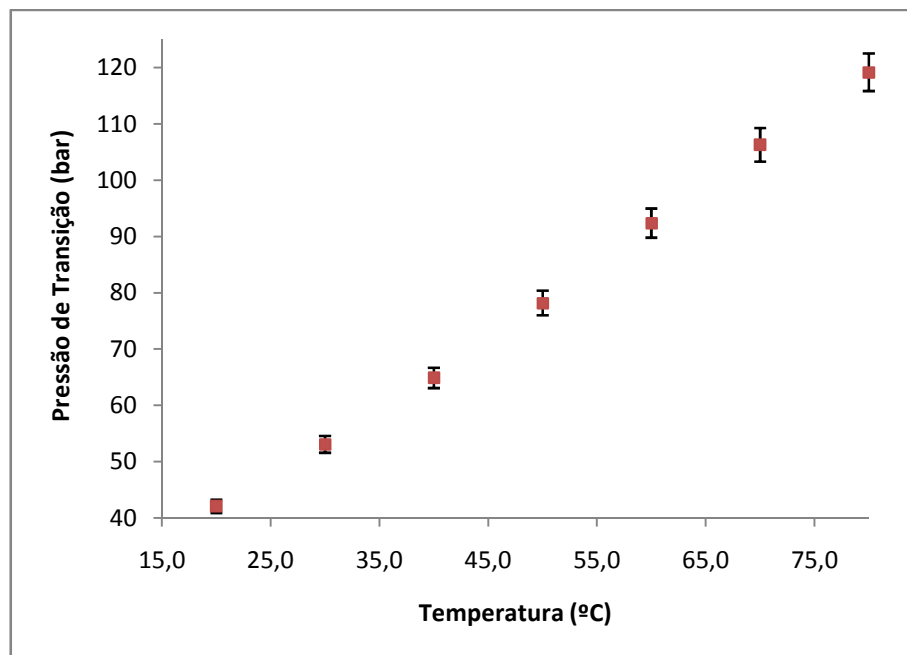


Figura 19: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 30,0% CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH(experimento 5).

#### 4.3.3. Experimento 6 (metanol + glicerol + 50%CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH)

Os resultados encontrados nesse experimento foram similares ao experimento 3, também realizado com 50% de CO<sub>2</sub>, e foram encontradas transições ELL, ELLV e ELV. Contudo, os dados de ELL tiveram muita variação, ocorrendo diferenças de até 100 bar entre 2 medidas diferentes. O experimento foi repetido por várias vezes, sendo os dados de ELV e ELLV sempre próximos; porém, valores de ELL de uma réplica com outra ou entre duas medidas diferentes dentro do mesmo experimento raramente davam próximos. Por isso, os valores de transição ELL foram descartados.

A Tabela 39 mostra os pontos de ELLV e a Tabela 40 mostra os pontos de ELV encontrados nesse experimento. A Figura 20 mostra o gráfico entre pontos de transição versus a temperatura de medição.

Tabela 39: pressões de transição LLV, desvio padrão e erro (50,0% CO<sub>2</sub> e 1,5% NaOH).

<b>Experimento 6</b>	<b>Temperaturas (°C)</b>		
<b>Pressões de Transição (bar)</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>
<b>ELLV 1 (bar)</b>	48,3	61,3	75,6
<b>ELLV 2 (bar)</b>	48,8	61,4	75,9
<b>ELLV 3 (bar)</b>	48,4	61,3	75,7
<b>ELLV Médio (bar)</b>	<b>48,5</b>	<b>61,3</b>	<b>75,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>
<b>Erro</b>	<b>0,6%</b>	<b>0,1%</b>	<b>0,2%</b>

Tabela 40: pressões de transição LV, desvio padrão e erro (50,0% CO<sub>2</sub> e 1,5% NaOH)

<b>Experimento 6</b>	<b>Temperaturas (°C)</b>			
<b>Pressões de Transição (bar)</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b>ELV 1 (bar)</b>	110,8	141,5	168,9	195,9
<b>ELV 2 (bar)</b>	111,4	143,5	169,1	193,9
<b>ELV 3 (bar)</b>	111,2	142,8	169,3	194,2
<b>ELV Médio (bar)</b>	<b>111,1</b>	<b>142,6</b>	<b>169,1</b>	<b>194,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>0,2</b>	<b>1,1</b>
<b>Erro</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,7%</b>	<b>0,1%</b>	<b>0,6%</b>



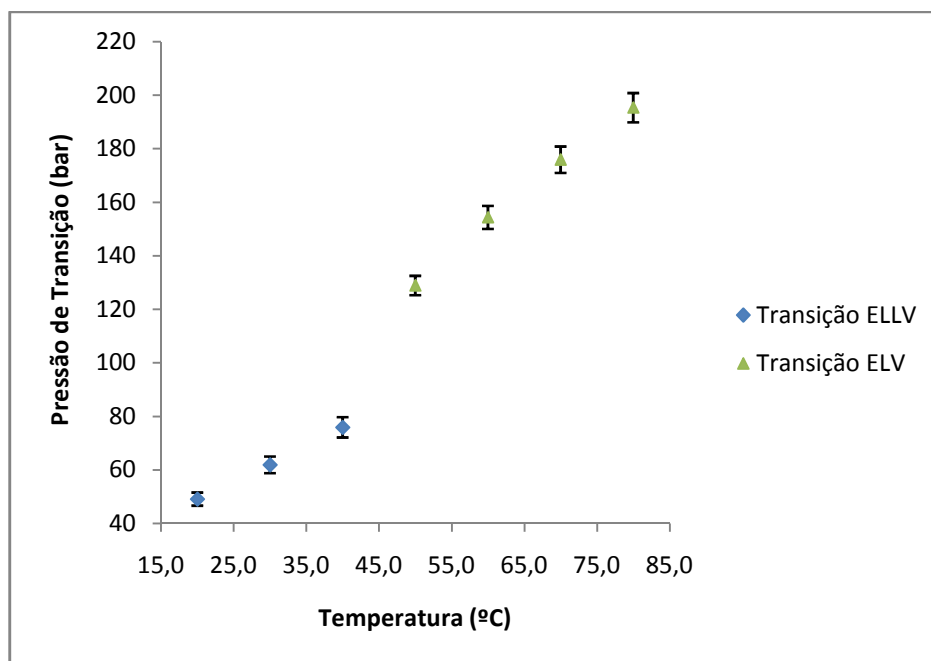


Figura 20: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 50,0% CO<sub>2</sub> + 1,5% NaOH(experimento 6).

#### 4.3.4. Experimento 7 (metanol + glicerol + 10%CO<sub>2</sub> + 3,0% NaOH)

Nesse experimento, também foi encontrado somente ELV, assim como nos experimentos 1 e 4, que também foram feitos com 10% de CO<sub>2</sub>. A Tabela 41 mostra os resultados de pressões de transição encontrado no experimento 7. A Figura 21 mostra o gráfico de pressões de transição versus a temperatura.

Tabela 41: pressões de transição LV, desvio padrão e erro (Experimento 7).

Experimento 7	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	12,1	15,0	17,8	21,5	24,9	28,8	32,1
PB 2 (bar)	12,4	15,1	18,0	21,6	25,1	28,8	32,3
PB 3 (bar)	12,2	14,9	18,1	21,5	25,0	28,6	32,1
PB Médio (bar)	<b>12,2</b>	<b>15,0</b>	<b>18,0</b>	<b>21,5</b>	<b>25,0</b>	<b>28,7</b>	<b>32,2</b>
Desvio Padrão	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
Erro	<b>1,3%</b>	<b>0,7%</b>	<b>0,9%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,4%</b>	<b>0,4%</b>	<b>0,4%</b>

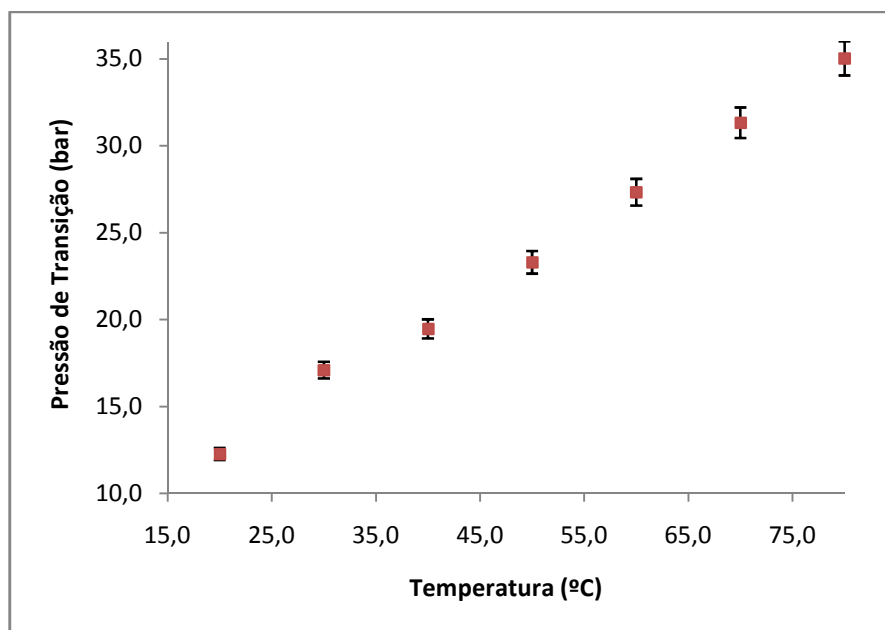


Figura 21: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 10,0%CO<sub>2</sub> + 3,0% NaOH(experimento 7).

#### 4.3.5. Experimento 8 (metanol + glicerol + 30%CO<sub>2</sub> + 3,0% NaOH)

No experimento número 8, o sistema não se comportou de forma parecida com os experimentos 2 e 5, que também foram feitos com 30% de CO<sub>2</sub>. Assim que começou a alimentação de CO<sub>2</sub> na célula, foi observada a formação de precipitados, ainda na temperatura de 20°C. Ocorreu a geração de tanto sólido que não foi mais possível efetuar medições de pontos de transição, pois o agitador magnético parou.

Desse modo, a temperatura foi aumentada com o objetivo de tentar solubilizar os sólidos formados. No entanto, o efeito foi contrário: quanto mais aumentava a temperatura, mais sólido era formado. A Figura 22 mostra três fotos em temperaturas diferentes (20°C, 30°C e 60°C), provando a formação de sólidos.

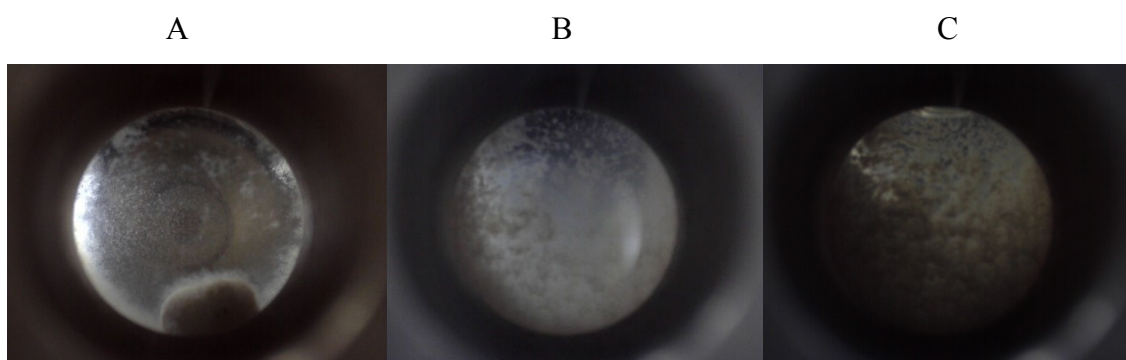


Figura 22: fotos do experimento 8, A) T = 20°C e P = 63,1bar. B) T = 30,2°C e P = 63,8bar  
C) T = 60°C e P = 88,9bar

#### 4.3.6. Experimento 9 (metanol + glicerol + 50%CO<sub>2</sub> + 3,0% NaOH)

No experimento de número 9, o mesmo problema ocorreu. Assim, como no experimento 8, sólidos foram formados logo que o CO<sub>2</sub> começou a ser injetado, inviabilizando a medição de pontos de transição. A Figura 23 mostra fotos em três temperaturas diferentes e comprova que o aumento da temperatura de fato faz aumentar a geração de sólidos no sistema.

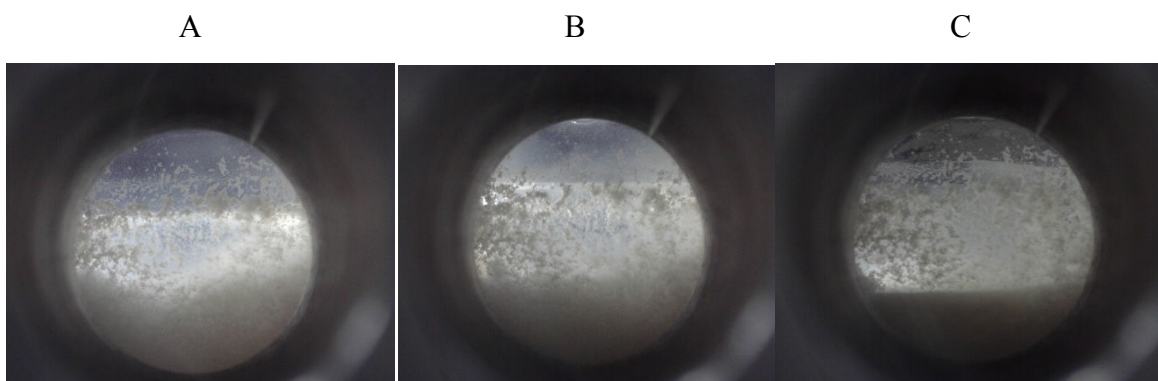


Figura 23: fotos do experimento 9, A) T = 20°C e P = 50,1bar. B) T = 30,3°C e P = 60,4bar  
C) T = 39,9°C e P = 418,1bar

#### 4.3.7. Discussão experimentos alta pressão (com NaOH)

Primeiramente, foram analisados os experimentos sem a utilização de eletrólitos. Neste tópico, serão analisados os experimentos realizados com NaOH, que simulam duas concentrações diferentes de catalisador. O objetivo desta parte é avaliar a influência da temperatura, concentração de CO<sub>2</sub> e concentração de NaOH nas pressões de transição do sistema e nos equilíbrios de fases observados. Além disso, será realizada uma discussão sobre a formação dos sólidos durante os experimentos 8 e 9.

Em relação aos equilíbrios de fases observados, a influência das concentrações mássicas de NaOH analisadas não foi suficiente para alterar os equilíbrios mencionados no tópico anterior. Dessa forma, os mesmos equilíbrios foram visualizados, sendo ELV nos experimentos com 10% e 30% de CO<sub>2</sub> e ELL, ELLV e ELV no experimento com 50% de CO<sub>2</sub>.

A influência da concentração de catalisador nas pressões de transição também foi muito baixa, praticamente inexistente. Nos experimentos realizados com 10% de CO<sub>2</sub>,

ilustrados no gráfico da Figura 24, somente foi observada a discrepância de resultados nas maiores temperaturas (70°C e 80°C). Nas temperaturas de 20°C a 60°C, os valores de transição ficaram muito próximos, dentro do erro experimental, ou seja, os valores são considerados estatisticamente iguais. Já nas temperaturas maiores entre 70 e 80°C, foi observado um pequeno decréscimo da pressão de transição com o aumento das concentrações de NaOH, acima do erro experimental calculado.

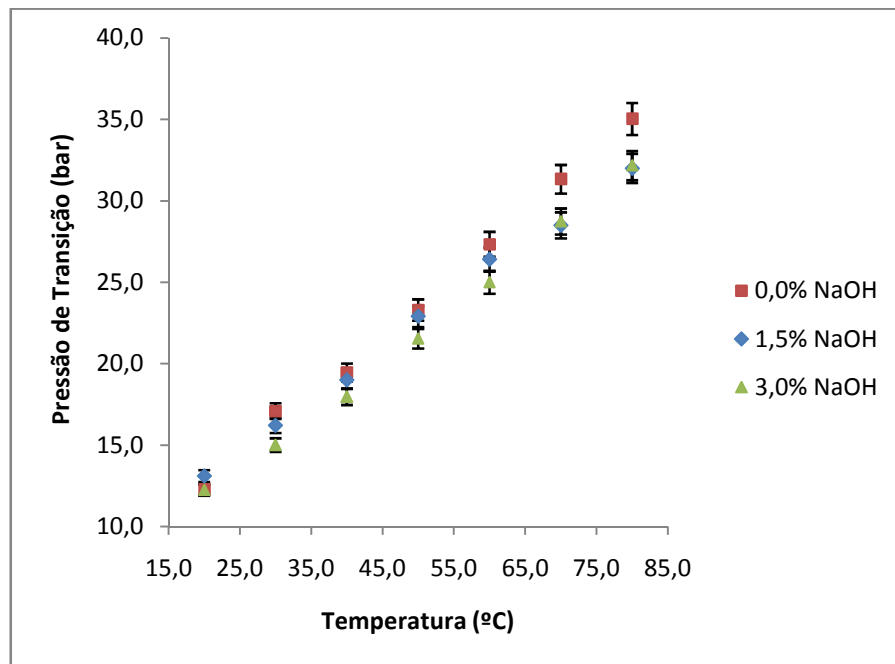


Figura 24: diagrama P-T dos sistemas com 10% de CO<sub>2</sub> (experimentos 1, 4 e 7).

Nos experimentos realizados com 30% de CO<sub>2</sub>, com gráfico ilustrado na Figura 25, também foi avistada uma igualdade estatística nos valores de transição medidos entre 20°C e 30°C. Porém, nos valores medidos acima dos 40°C, ocorreu um leve aumento da pressão de transição com o aumento da concentração de NaOH, mostrando uma tendência inversa a mostrada nos experimentos com 10% de CO<sub>2</sub>.

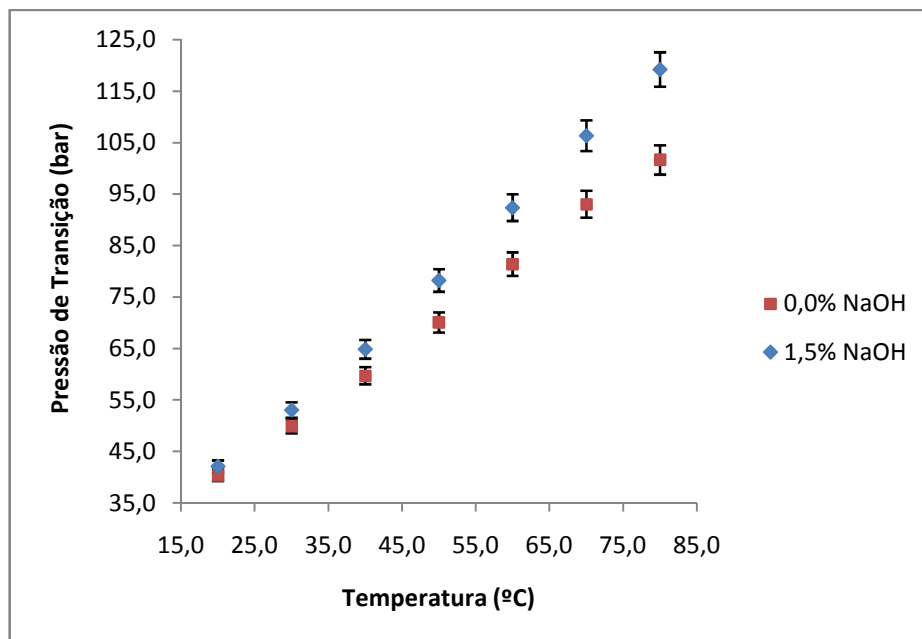


Figura 25: diagrama P-T dos sistemas com 30% de CO<sub>2</sub> (experimentos 2 e 5).

Já nos experimentos realizados com 50% de CO<sub>2</sub>, gráfico ilustrado na Figura 26, os valores de ELLV dos experimentos com 0% de NaOH e 1,5% de NaOH foram coincidentes. Os valores de ELV também ficaram bem próximos, sendo coincidentes para a temperatura de 70°C e 80°C.

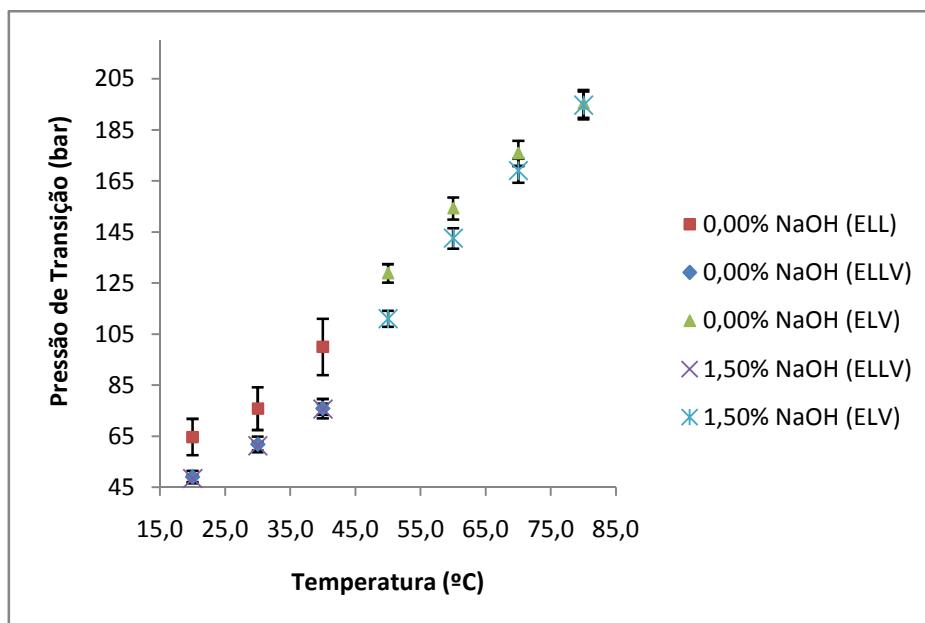


Figura 26: diagrama P-T dos sistemas com 50% CO<sub>2</sub>(experimentos 3 e 6)

Os gráficos apresentados nas Figuras 24, 25 e 26 mostram que a influência da temperatura nas pressões de transição também segue a mesma tendência dos experimentos sem eletrólitos, nos quais o aumento da temperatura gerou um aumento nas pressões de transição do sistema.

A influência do CO<sub>2</sub> nas pressões de transição também foi similar aos experimentos sem eletrólitos, nos quais o aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> fez com que as pressões de transição aumentassem consideravelmente. O gráfico de pressão versus concentração de CO<sub>2</sub> em uma temperatura fixa de 70°C, mostrado na Figura 27, apresenta como é grande a discrepância de valores, independentemente de ter catalisador ou não.

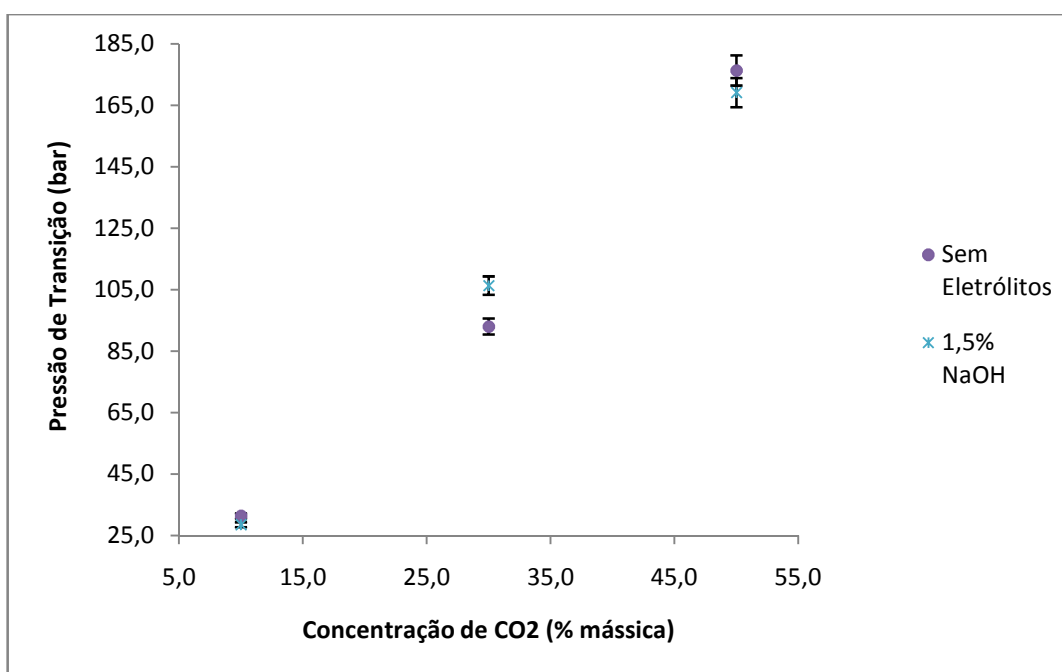
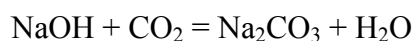
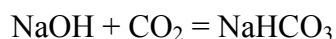


Figura 27: diagrama Pressão de Transição x [CO<sub>2</sub>], pontos de ELV para 70°C.

Por fim, será avaliada a formação do sólido de cor branca nos experimentos 8 (3,0% de NaOH e 30% de CO<sub>2</sub>) e 9 (3,0% de NaOH e 50% de CO<sub>2</sub>). De acordo com os experimentos, o aumento da temperatura facilita a formação desse sólido. Também foi observado que, no experimento com 30% de CO<sub>2</sub>, muito menos sólido foi formado em comparação ao experimento realizado com 50% de CO<sub>2</sub>, em uma mesma temperatura.

Embora não se tenha realizado teste específico para descobrir qual foi o sólido gerado, tudo indica que seja o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ou o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), produzido através da reação entre o NaOH e o CO<sub>2</sub>. A reação de formação dos sólidos mencionados segue as estequiometrias abaixo:



As reações balanceadas acima mostram que a reação de formação do carbonato de sódio gera 1 molécula de água, fato que não ocorre na reação de formação do bicarbonato de sódio. Quanto a solubilidade em água, o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) apresenta solubilidade de 10g/100ml de água (25°C), já o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) apresenta solubilidade em água igual a 22g/100ml (20°C). A conclusão que pode ser tirada desses dados é que em outros experimentos também podem ter sido formados produtos dessas reações, mas provavelmente o sólido ficou solubilizado na água gerada. Em casos onde ocorre maior formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , uma boa parte desses sólidos podem se solubilizar na própria água gerada. Nos casos dos experimentos 8 e 9, onde ocorreu a formação de muitos precipitados, isso pode ser explicado, por exemplo, pela formação de mais  $\text{NaHCO}_3$  do que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , no qual a reação de formação não gera água e sua solubilidade na água contida no sistema é baixa.

Em suma, a precipitação dos sólidos gerados a partir do NaOH pode se tornar uma excelente tecnologia para a extração do catalisador da fase mais pesada do biodiesel. Após essa reação, o sólido poderia ser facilmente filtrado, restando apenas glicerol e metanol. Todavia, para avaliar melhor a formação desses sólidos, serão necessários novos experimentos, com o objetivo de otimizar sua precipitação, avaliar sua composição e analisar a catálise da reação.

#### **4.4.Experimentos alta pressão (comNaCl)**

##### **4.4.1. Experimento 10 (metanol + glicerol + 10%CO<sub>2</sub> + 2,2% NaCl)**

Nesse experimento só foi visualizado ELV, como em todos os outros experimentos feitos com 10% de CO<sub>2</sub>. A Tabela 42 mostra os resultados de pressões de transição encontrados e a Figura 28 mostra o gráfico de pressões de transição versus a temperatura.

Tabela 42: pressões de transição LV, desvio padrão e erro (10,0% CO<sub>2</sub> e 2,2% NaCl).

Experimento 10	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	15,7	19,4	23,0	27,3	31,5	35,5	37,3
PB 2 (bar)	15,8	19,5	23,2	27,5	31,3	35,5	37,4
PB 3 (bar)	15,7	19,4	23,3	27,4	31,3	35,4	37,4
PB Médio (bar)	15,7	19,4	23,2	27,4	31,4	35,5	37,4
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Erro	0,4%	0,3%	0,7%	0,4%	0,4%	0,2%	0,2%

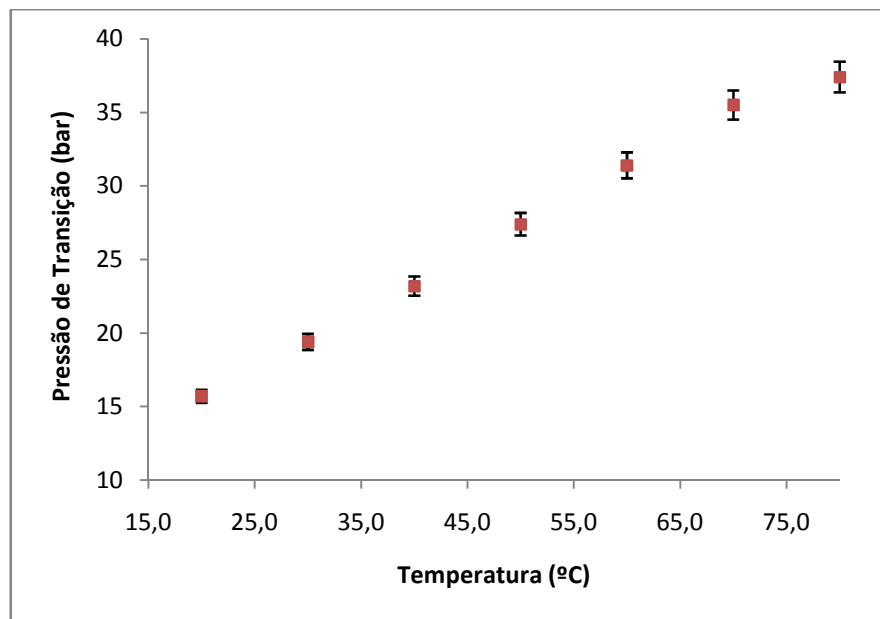


Figura 28: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 10,0% CO<sub>2</sub> + 2,2% NaCl(experimento 10).

O sistema se mostrou bastante límpido, mas, diferentemente dos sistemas sem eletrólitos, apresentou um tom mais amarelado. Com o aumento da temperatura, o amarelo foi se tornando mais intenso, até que na temperatura de 80°C foi notada uma forte opacidade do sistema, diferenciando do sistema límpido visto nas temperaturas de 20 a 70°C. Esse fenômeno é conhecido por salting-out e será ilustrado na Figura 29.



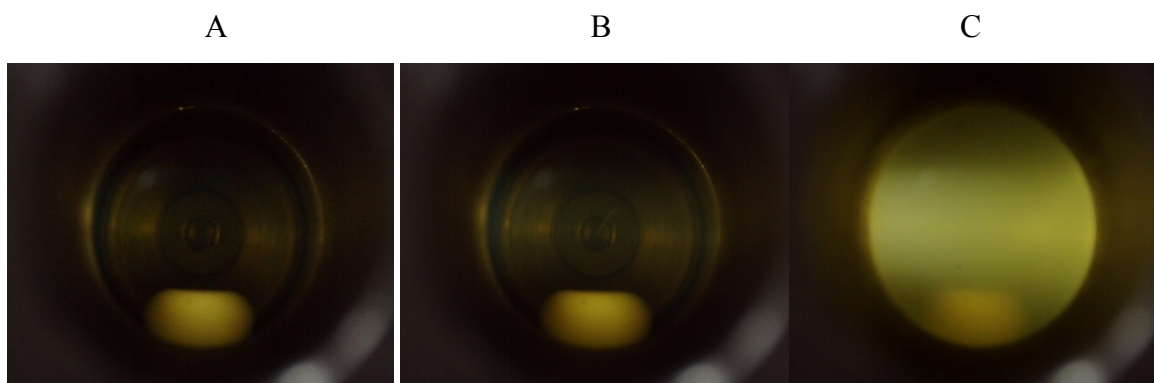


Figura 29: A) T = 20°C e P = 65,1bar. B) T = 70,5°C e P = 71,2bar. C) T = 79,9°C e P = 95,7bar.

#### 4.4.2. Experimento 11 (metanol + glicerol + 30%CO<sub>2</sub> + 2,2% NaCl)

Nesse experimento também só foi visualizado ELV, como em todos os outros experimentos feitos com 30% de CO<sub>2</sub>. A Tabela 43 mostra os resultados de pressões de transição encontrados e a Figura 30 mostra o gráfico de pressões de transição versus a temperatura.

Tabela 43: pressões de transição LV, desvio padrão e erro (30,0% CO<sub>2</sub> e 2,2% NaCl)

Experimento 11	Temperaturas (°C)						
	20	30	40	50	60	70	80
Pressões de Transição (bar)							
PB 1 (bar)	42,8	53,1	63,5	76,1	89,1	102,6	114,2
PB 2 (bar)	43,1	53,1	63,8	75,9	88,7	102,2	113,7
PB 3 (bar)	42,9	53,3	63,2	75,8	88,8	101,2	113,5
PB Médio (bar)	<b>42,9</b>	<b>53,2</b>	<b>63,5</b>	<b>75,9</b>	<b>88,9</b>	<b>102,0</b>	<b>113,8</b>
Desvio Padrão	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,30</b>	<b>0,15</b>	<b>0,21</b>	<b>0,72</b>	<b>0,36</b>
Erro	<b>0,36%</b>	<b>0,22%</b>	<b>0,47%</b>	<b>0,20%</b>	<b>0,23%</b>	<b>0,71%</b>	<b>0,32%</b>

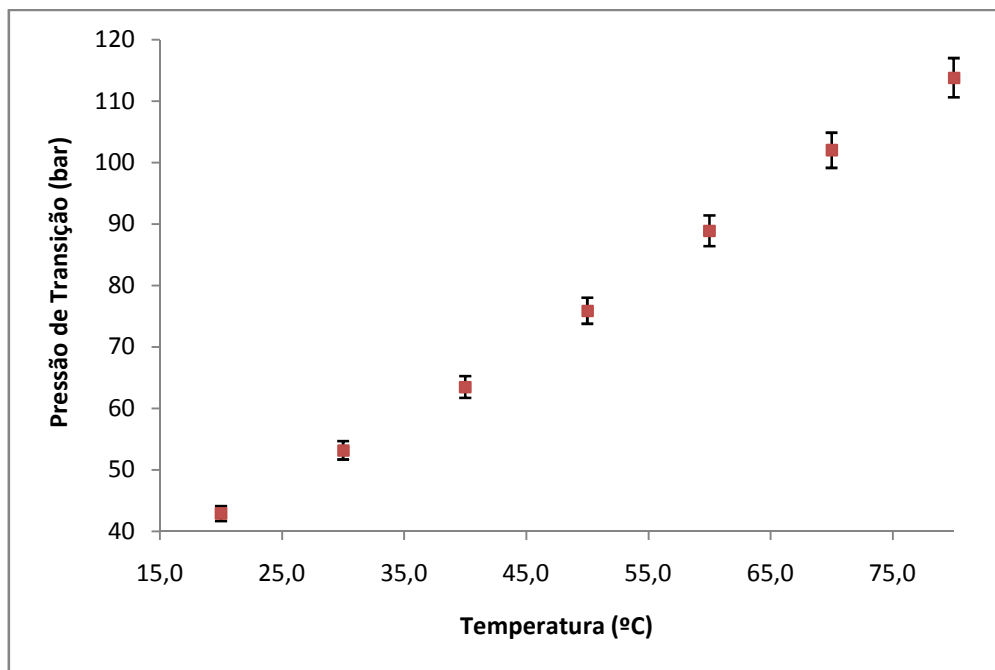


Figura 30: diagrama P-T do sistema metanol + glicerol + 30,0% CO<sub>2</sub> + 2,2% NaCl (experimento 11)

O sistema do experimento 11 se comportou de forma muito similar ao sistema do experimento 10. Na temperatura de 20°C, o sistema era completamente límpido e com tom levemente amarelado. O aumento de temperatura também faz o sistema se tornar completamente turvo. Porém, dessa vez a turvação já foi percebida na temperatura de 70°C, como pode ser visto nas fotos mostradas na Figura 31.

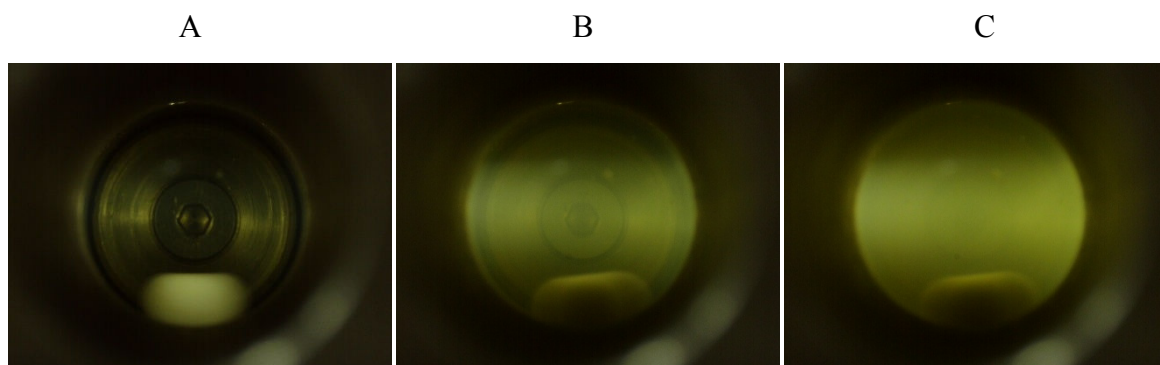


Figura 31: fotos do experimento 11, A) T = 60°C e P = 94,0bar. B) T = 70,5°C e P = 122,6bar. C) T = 80,2°C e P = 132,8bar.

#### 4.4.3. Experimento 12 (Metanol + Glicerol + 50%CO<sub>2</sub> + 2,2% NaCl)

Nesse experimento também foram percebidos ELLV, ELLL e ELV, assim como os outros experimentos com 50% de CO<sub>2</sub>. Contudo, um fenômeno diferente foi visualizado, o que impediu a medição dos pontos de transição do sistema. Assim que o CO<sub>2</sub>foi inserido,

ocorreu a precipitação de muitos sais, a ponto do agitador magnético não conseguir mais se mover de forma contínua. O fenômeno em questão é o mesmo visualizado nos experimentos 10 e 11. Porém, nos experimentos anteriores foi notada uma simples turvação do sistema, sem que fosse visualizada precipitação de sólidos no fundo da célula. A Figura 32 mostra fotos do sistema estudado durante o processo de salting-out.

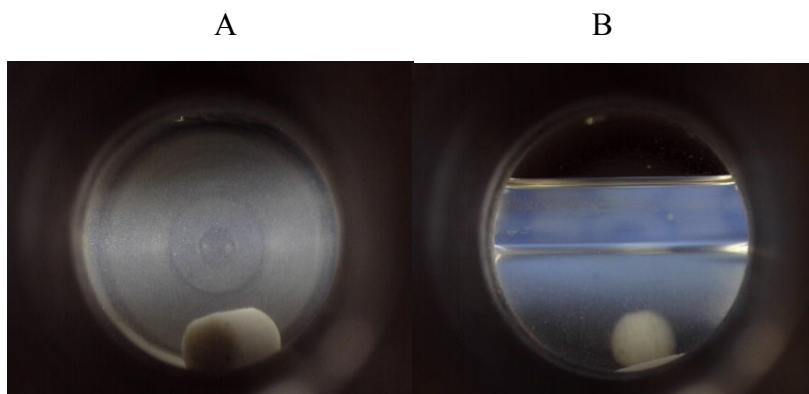


Figura 32: fotos do experimento 12, A)  $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 230,5\text{bar}$ . B)  $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 47,5\text{bar}$ .

Ao inserir o  $\text{CO}_2$  na célula, uma turvação leve foi notada. Assim, a pressão foi aumentada até um ponto em que o sistema fosse completamente homogêneo e unifásico. Nessa hora, percebeu-se que o agitador começou a travar. Ao parar o agitador, notou-se, então, que sais rapidamente foram decantados ao fundo da célula (Figura 32 A). Com o sistema heterogêneo, não fazia mais sentido a retirada de pontos de equilíbrio. A pressão foi reduzida até que foram vistas a transição de LL para LLV, mas o agitador magnético ficou parado (Figura 32B).

#### 4.4.4. Experimento 13 (metanol + glicerol + 10% $\text{CO}_2$ + 3,0% NaCl)

Nesse experimento também só foi visualizado ELV, como em todos os outros experimentos feitos com 10% de  $\text{CO}_2$ . Porém, os valores das pressões de transição não puderam ser medidos, pois, assim como no experimento 12, foi notada precipitação de sólidos logo na entrada do  $\text{CO}_2$  ao sistema. A Figura 33 mostra fotos tiradas durante o experimento.

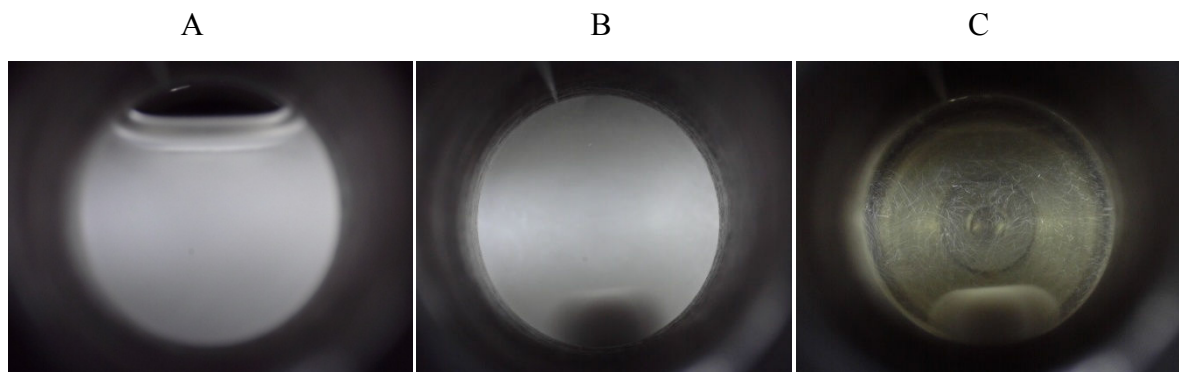


Figura 33: fotos do experimento 13, A)  $T = 20,6^{\circ}\text{C}$  e  $P = 15,4\text{bar}$ . B)  $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 53,9\text{bar}$ . C)  $T = 60,3^{\circ}\text{C}$  e  $P = 39,6\text{ bar}$ .

A Figura 33 (A) foi tirada assim que todo  $\text{CO}_2$  terminou de ser inserido na célula. A Figura 33 (B) foi tirada logo após a pressurização do sistema até a condição homogênea. Deixando o agitador magnético parado, notou-se que a turvação diminuiu rapidamente devido a decantação dos sólidos gerados, fato que não acontece nos experimentos 10 e 11, no qual a turvação persiste mesmo por longo período de tempo com agitador parado. Com o aumento da temperatura, os sólidos pareciam maiores e percebeu-se que eles se decantavam mais rapidamente, mas não foi possível perceber se mais sólidos foram gerados (Figura 33 (C)).

#### 4.4.5. Experimento 14 (metanol + glicerol + 30% $\text{CO}_2$ + 3,0% NaCl)

Nesse experimento também só foram visualizados ELV, como em todos os outros experimentos feitos com 30% de  $\text{CO}_2$ . Assim que foi inserido o  $\text{CO}_2$  no sistema já foi notada a turvação seguida de deposição de sais ao fundo da célula. O sistema se comporta exatamente como no experimento 13, na temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  é vista turvação e quando se para o agitador magnético, os sais se precipitam. Em temperaturas mais altas nota-se que os sólidos parecem maiores e se depositam com mais rapidez. A Figura 34 mostra fotos tiradas durante o experimento.

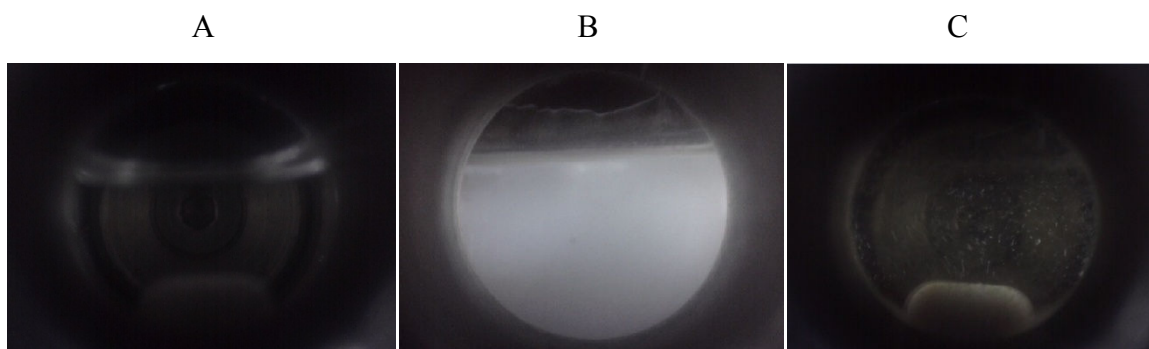


Figura 34: fotos do experimento 14, A)  $T = 20,7^{\circ}\text{C}$  e  $P = 2,5$  bar. B)  $T = 20,2^{\circ}\text{C}$  e  $P = 35,8$ bar. C)  $T = 50,3^{\circ}\text{C}$  e  $P = 101,9$  bar.

#### 4.4.6. Experimento 15 (metanol + glicerol + 50%CO<sub>2</sub> + 3,0% NaCl)

Nesse experimento foram visualizados ELL, ELLV e ELV, como em todos os experimentos com 50% de CO<sub>2</sub>. Assim como os últimos experimentos, o fenômeno de salting-out foi verificado logo que o CO<sub>2</sub> foi inserido na célula, o agitador magnético apresenta dificuldade de homogeneização em alguns momentos. Da mesma forma que nos outros experimentos, foi percebida uma deposição mais rápida dos sólidos com o aumento da temperatura. A Figura 35 mostra fotos tiradas durante o experimento.

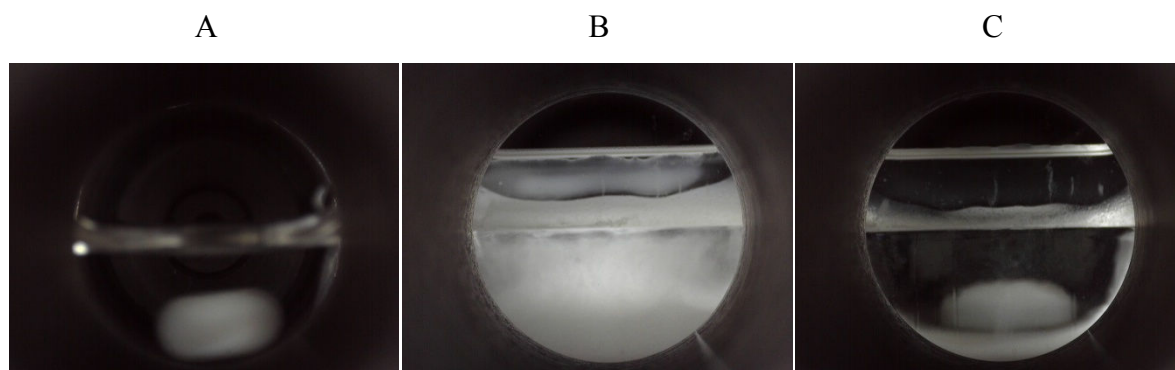


Figura 35: fotos do experimento 15, A) Só solução NaCl ( $T = 21,8^{\circ}\text{C}$  e  $P = 1$ bar). B) Logo após entrada do CO<sub>2</sub> ( $T = 20,4^{\circ}\text{C}$  e  $P = 47,1$ bar). C) 10 minutos de decantação ( $T = 20,1^{\circ}\text{C}$  e  $P = 46,7$  bar).

#### 4.4.7. Discussão experimentos alta pressão (com NaCl)

Os experimentos realizados com NaCl mostraram os mesmos equilíbrios de fases dos experimentos sem eletrólitos. Nos experimentos com 10% de CO<sub>2</sub> e 30% de CO<sub>2</sub> só foi visto ELV e nos experimentos com 50% de CO<sub>2</sub> foram vistos ELL, ELLV e ELV. Somente nos experimentos 10 e 11 foi possível a medição dos pontos de transição.

Para avaliar a influência do NaCl no equilíbrio de fases, foram criados dois gráficos: o da Figura 36, com os resultados dos experimentos feitos com 10% de CO<sub>2</sub>, e o da Figura 37, com os resultados dos experimentos feitos com 30% de CO<sub>2</sub>.

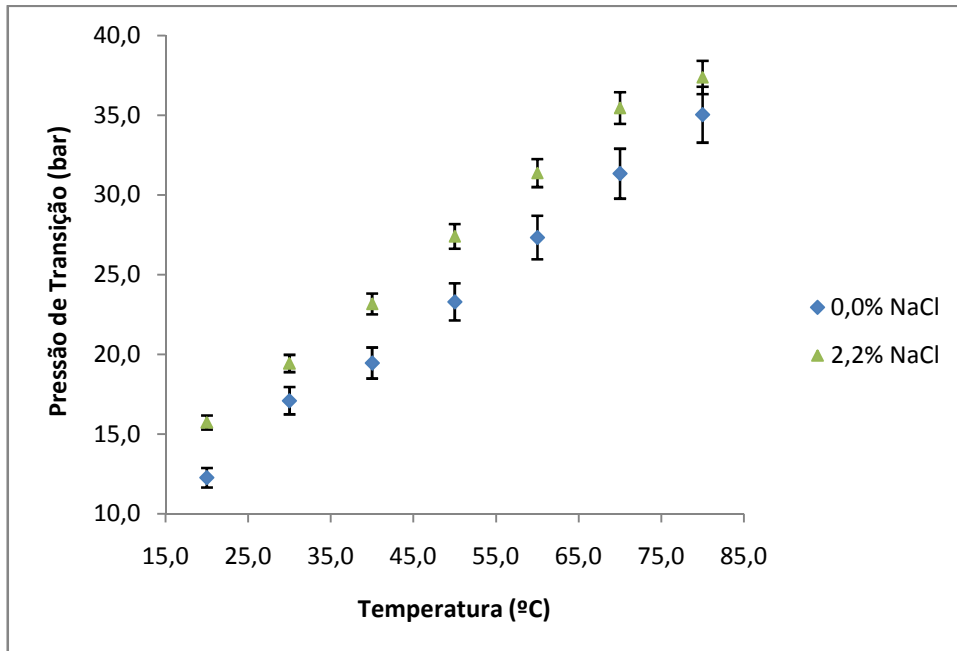


Figura 36: diagrama P-T dos sistemas com 10% de CO<sub>2</sub> (experimentos 1 e 10)

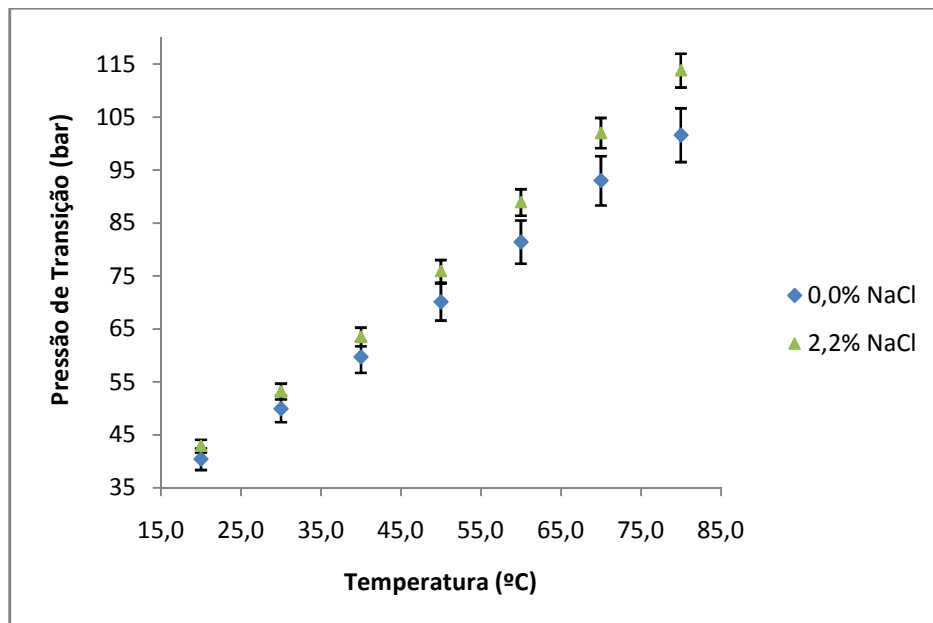


Figura 37: diagrama P-T para sistemas com 30% de CO<sub>2</sub> (experimentos 2 e 11)

Nos experimentos com 10% e 30% de CO<sub>2</sub> foi constatado que o aumento na concentração de NaCl faz com que as pressões de transição aumentem. Esses resultados eram

esperados pela teoria, pois a dissolução de um sal em uma solução tende a aumentar suas propriedades coligativas.

Em todos os experimentos realizados com NaCl, foi percebido um fenômeno conhecido como salting-out. No sistema avaliado por esse trabalho, o NaCl apresenta baixa solubilidade em glicerol, pois o glicerol possui baixa constante dielétrica e por isso não consegue solvatar o NaCl com facilidade. O metanol possui constante dielétrica menor que o glicerol e por isso tem ainda mais dificuldade na solubilização do sal. Quando juntamos o metanol, com glicerol e NaCl, a situação fica ainda pior, pois o metanol e glicerol possuem hidroxilas e tendem a se ligar um ao outro por fortes interações intermoleculares, conhecidas como pontes de hidrogênio. Dessa forma, a solubilidade do NaCl no solvente misto de glicerol/metanol fica ainda mais dificultada. Quando ocorre a alimentação de CO<sub>2</sub> no sistema, o CO<sub>2</sub> tende a se solubilizar no sistema Metanol/Glicerol, devido a sua boa interação com o metanol. Por outro lado, o CO<sub>2</sub> não apresenta nenhuma interação com o NaCl. Assim, o CO<sub>2</sub> que agora faz parte da mistura solvente, inibe ainda mais a solubilização do NaCl que acaba sendo excluído do sistema e precipitando.

O aumento da temperatura também favorece a ocorrência do salting-out, pois o CO<sub>2</sub> tende a se tornar mais solúvel no sistema metanol e glicerol; sendo assim, ocorre o processo de troca de soluto no qual o sistema metanol/glicerol tem mais afinidade pelo CO<sub>2</sub> do que pelo NaCl e prefere excluir o NaCl de seu meio.

Em suma, a influência da temperatura no efeito de salting-out é bastante grande, e normalmente o aumento da temperatura favorece a ocorrência desse fenômeno. Além disso, a concentração de CO<sub>2</sub> no meio também influencia bastante, quanto mais CO<sub>2</sub> tiver o sistema, mais o NaCl tende a ser excluído da solução inicial.

## 5. CONCLUSÃO e TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusão

Neste trabalho foram avaliados três equilíbrios de fases entre o CO<sub>2</sub> e a fase pesada do biodiesel bruto. Os equilíbrios avaliados foram: metanol + glicerol + CO<sub>2</sub>, metanol + glicerol + NaOH + CO<sub>2</sub> e metanol + glicerol + NaCl + CO<sub>2</sub>. A razão molar entre glicerol e metanol foi fixada em 01:06, as concentrações mássicas de NaOH testadas foram 1,50% e 3,00%, as concentrações mássicas de NaCl testadas foram de 2,20% e 3,00% e as concentrações mássicas de CO<sub>2</sub> testadas foram de 10,0%, 30,0% e 50,0%. As temperaturas analisadas foram de 20°C a 80°C.

Nos experimentos realizados com 10% e 30% de CO<sub>2</sub> só foi visto ELV, já nos experimentos com 50% de CO<sub>2</sub> foram vistos ELL e ELLV entre 20°C e 40°C, e ELV nas temperaturas entre 50°C e 80°C. Em todos os experimentos realizados, a influência da temperatura e da concentração de CO<sub>2</sub> é bastante pronunciada. Sendo assim, aumentos de temperatura levam a um aumento das pressões de transição. O aumento na concentração de CO<sub>2</sub> também faz com que as pressões de transição aumentem.

Em contrapartida, a influência da concentração de NaOH nas pressões de transição é desprezível. Todos os experimentos com 1,5% de NaOH se mostraram límpidos. Porém, nos experimentos com 3,0% de NaOH e concentração de CO<sub>2</sub> iguais a 30% e 50%, foi percebida a formação de grande quantidade de sólidos. O aumento da temperatura fez com que mais sólidos fossem gerados. O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> também foi favorável à formação dos sólidos. Esses sólidos gerados muito provavelmente são o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e/ou o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), produzidos pela reação entre NaOH e CO<sub>2</sub>. Dessa forma, conclui-se que o CO<sub>2</sub> pode ser utilizado para induzir a precipitação do NaOH, ajudando em sua separação do sistema mencionado. Pode se concluir que, a injeção de CO<sub>2</sub>, além de promover a separação de fases, induz à precipitação do catalisador, eliminando desta forma a etapa de neutralização.

Nos experimentos realizados com NaCl ocorreram um fenômeno conhecido como salting-out, onde o NaCl previamente solubilizado na solução metanol + glicerol, acabou sendo excluído devido a presença do CO<sub>2</sub> no sistema. A temperatura e a concentração de CO<sub>2</sub> utilizada apresentaram influência direta nos efeitos de salting-out observados. Por fim, o aumento da concentração de NaCl gerou um aumento nas pressões de transição.



## 5.2.Trabalhos Futuros

- ✓ Caracterização do sólido gerado nos experimentos com NaOH;
- ✓ Avaliação e Otimização da reação de carbonatação;
- ✓ Injetar CO<sub>2</sub> no meio reacional e analisar as fases segregadas, visando total separação.

## 6. REFERÊNCIAS

1. AGHEL, B. et al. Using a wirecoilinsert for biodiesel productionenhancement in a micro-reactor. *Energy Conversionand Management*, v. 84, p. 541–549, 2014.
2. ALVES, M. J. et al. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy*, v. 58, p. 15-20, 2013.
3. ARAÚJO, O. A. S. Equilíbrio de Fases dos Sistemas CO<sub>2</sub>+Biodiesel+Etanol e CO<sub>2</sub>+Glicerol+Etanol a Altas Pressões. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
4. ATADASHI, M. K.; AROUA, A.; ABDUL AZIZ. Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011.
5. BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v. 87, p. 1815-1835, 2010.
6. BARRETO, R. C. Fluidos supercríticos - Introdução e Questionamento Geral. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
7. BERRIOS, M. et al. Purificationof biodiesel fromusedcookingoils. *Applied Energy*, v. 88, p. 3625–31, 2011.
8. BRITO, J. F. et al. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizandoeletrofloculação. *RevistaQuímica Nova*, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.
9. CAVALCANTI, Eduardo. Degradação e estabilidadedeaoarmazenamento de biodiesel e misturas. In: BIODIESEL CONGRESS, 2011, São Paulo. Anais... São Paulo: Instituto Nacional de Tecnologia, 2011.

10. CAVALLARI, Pedro Ivo. Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.
11. CHENG, L.; YEN, S.; SU, L.; CHEN, J. Study on membrane reactors for biodiesel production by phase behaviors of canola oil methanolysis in batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6663-6668, 2010.
12. CLARK, W. M. et al. Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 771–4, 2013.
13. CORDEIRO, C. S. Compostos lamelares como catalisadores em reações de (trans)esterificação (m)etílica. 2008. Tese (Doutorado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
14. DAI, J. et al. Statistical optimization for biodiesel production from soybean oil in a microchannel reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 9325–9330, 2014.
15. DALL'AGNOL, Amélio. Por que fazemos biodiesel de soja?. *Revista BiodieselBR*, Curitiba, 13 de março de 2012. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja>. Acesso em 15 de janeiro de 2019.
16. DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 12, p. 1263–7, 2000.
17. DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, v. 47, p. 2271-2282, 2006.
18. DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 923–927, 2009a.

19. DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 14-34, 2009b.
20. DHAKE, K. P. et al. Improved activity and stability of *Rhizopusoryzae* lipase via immobilization for citronellol ester synthesis in supercritical carbon dioxide. *Journal of Biotechnology*, v. 156, p. 46-51, 2011.
21. DORADO, M. P. et al. Kinetic parameter affecting the alkali catalyzed transesterification process of use olive oil. *Energy Fuels*, v. 18, p. 1457–62, 2004.
22. ELKADY, M. F.; ZAATOUT, A.; BALBAA, O. Production of biodiesel from waste vegetable oil via KM micromixer. *Journal of Chemistry*, p. 1–9, 2015.
23. ESCORSIM, A. M. Purificação do biodiesel metílico com dióxido de carbonopressurizado. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
24. FACCINI, C. S. Usos de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
25. FERREIRA, F. M. et al. Phase behavior of (CO<sub>2</sub> + methanol + lauric acid) system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, n. 43, p. 1074–1082, 2011.
26. FREITAS, H. Principais rotas tecnológicas de produção do biodiesel. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, p. 1-14.
27. FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, L. F. L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Revista Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.
28. GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Revista Química Nova*, v. 30, n. 05, p. 1369-1373, 2007.

29. GHANEI, R. et al. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1593–1598, 2011.
30. GLISIC, S. B.; SKALA, D. U. Design and optimisation of purification procedure for biodiesel washing. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, v. 15, n. 3, p. 159-168, 2009.
31. GOMES, J. R. Produção de soja do Brasil em 2019 deve igualar recorde de 2018, diz Abiove. Reuters, São Paulo, 09 de outubro de 2018. Disponível em: <https://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKCN1MJ22R-OBRBS>. Acesso em 2 de janeiro de 2019.
32. GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 453-461, 2011.
33. GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 352, p. 271-276, 2010.
34. GONZALEZ, S. L. Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*acromiastachya*) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
35. GUMUS, M. A. Comprehensive experimental investigation of combustion and heat release characteristics of a biodiesel (hazelnut kernel oil methyl ester) fueled direct injection compression ignition engine. *Fuel Journal*, v. 89, p. 2802–2814, 2010.

36. HE, H. Y.; GUO, X.; ZHU, S. L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 83, p. 457-460, 2006.
37. HINGU, S. M.; GOGATE, P. R.; RATHOD, V. K. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 827–832, 2010.
38. ILLES, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L., Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super and subcritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 17, p. 177-186, 2000.
39. JACHUCK, R.; PHERWANI, G.; GORTON, S. M. Green engineering: continuous production of biodiesel using an alkaline catalyst in an intensified narrow channel reactor. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, v. 11, p. 642–647, 2009.
40. JAIN, S.; SHARMA, M. P. Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *BioresourTechnology*, v. 101, p. 7701–6, 2010.
41. JAIN, S.; SHARMA, M. P.; RAJVANSHI, S. Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process Technology*, v. 92, p. 32–38, 2010.
42. JAVANI, A. et al. High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: a strategy to economize biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 788-790, 2012.
43. JINDAL, S. et al. Experimental investigation of the effect of compression ratio and injection pressure in a direct injection diesel engine running on *Jatropha methyl ester*. *Applied Thermal Engineering*, v. 30, p. 442–448, 2010.
44. KAYA, C. et al. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renew Energy*, v. 34, p. 1257–60, 2009.

45. KARMEE, S. K, et al. Kinetic study of the base – catalyzed transesterification of monoglycerides from pongamia oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 5, p. 425–30, 2004.
46. KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. *Fuel Journal*, v. 104, p. 553–60, 2013.
47. KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Kinetics of Chlorella proto the coides microalgal oil using base catalyst. *Egypt Journal Pet*, 2016.
48. KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 115, p. 781–791, 2004a.
49. LIN, C. Y.; LI, R. J. Engine performance and emission characteristics of marine fish-oil biodiesel produced from the discarded parts of marine fish. *Fuel Process Technology*, v. 90, p. 883–8, 2009.
50. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Revista Química Nova*, v. 32, n. 6, 2009.
51. LU G, Q. et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical, review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, p. 589-603, 2007.
52. MARDHIAH, H. H. et al. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 1225–36, 2017.
53. MARTÍNEZ ARIAS, E. L. et al. Continuous synthesis and in situ monitoring of biodiesel production in different microfluidic devices. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 10755–10767, 2012.
54. MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 5, n. 2, 1996.

55. MAZANOV, S. V. et al. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 118, p. 107-118, 2016.
56. MICHIELIN, Eliane M. Z. Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*equisetum arvense*). 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
57. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Produção de biodiesel atinge 452 milhões de litros, maior volume nos últimos dez anos. Brasília, 2018. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos). Acesso em 20 janeiro de 2019.
58. MOHAMED, R. S. Extração e fracionamento de produtos de ocorrência natural com fluidos supercríticos. *Food, Science and Technology*, v. 17, n. 4, 1997.
59. MORADI, G. R. et al. The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield. *Renew Energy*, v. 50, p. 915–20, 2013.
60. MUSTHAFA, M. M.; SIVAPIRAKASAM, S. P.; UDAYAKUMAR, M. Comparative studies on flash-coated low heat rejection diesel engine on performance and emission characteristics fueled by rice bran and pongamia methyl ester and their blend with diesel. *Energy*, v. 36, p. 2343–51, 2011.
61. NGAMPRASERTSITH, S.; SAWANGKEAW, R. Transesterification in Supercritical Conditions. In: Margarita Stoytcheva (Ed.). *Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies*, InTech Ed., 2011, p. 247–268.



62. OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 72, p. 52–58, 2012.
63. ORTIZ, F. J. G.; SANTA-ANA P. Techno-economic assessment of an energy self-sufficient process to produce biodiesel under supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 1-10, 2017.
64. OSMIERI, L.; ESFAHANI, R. A. M.; RECASENS, F. Continuous biodiesel production in supercritical two-step process: phase equilibrium and process design. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 124, p. 557-71, 2017.
65. OPPE, E. et al. Separação de impurezas da glicerina bruta obtida da produção de biodiesel a partir de sebo bovino. EPUSP, 2010.
66. PATEL, A. et al. Assessment of fuel properties on the basis of fatty acid profiles of oleaginous yeast for potential biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 604-616, 2017.
67. PENEDO, Pedro L. M. Estudo sobre a potencialidade da extração de produtos naturais utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Centro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
68. PEREIRA, C.G.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. *Food and Bioprocess Technology*, v. 3, p. 340-372, 2010.
69. PINTO, L. F. et al. Phase equilibrium data of the system CO<sub>2</sub> + glycerol + methanol at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 59, p. 1-7, 2011.
70. QUEIROZ, Caroline G. Análise do ponto de fulgor em um sistema de produção de biodiesel utilizando separação por membrana. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador

71. RABU, R. A.; JANAIREH, I.; HONNERY, D. Transesterification of waste cooking oil: process optimization and conversion rate evaluation. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 764–9, 2003.
72. RAHIMI, M. et al. Transesterification of soybean oil in four-way micromixers for biodiesel production using a cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 64, p. 203–210, 2016.
73. RAHMAN, M. A. et al. Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, v. 10, p. 140-147, 2017.
74. RANGANATHAN, S.V.; NARASIMHAN, S.L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3975-3981, 2008.
75. RASHID, U. et al. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass- Bioenergy*, v. 32, p. 1202–5, 2008.
76. REID, B. L.; Galaviz-Moreno, S.; Maiorino, P. M. Evaluation of isopropanol-extracted cottonseed meal for laying hens. *Poultry Science*, v. 66, p. 82-89, 1987.
77. ROCHA, E. G. de A. et al. Liquid–liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. *Fuel: The Science and Technology of Fuel and Energy*, v. 128, p. 356-365, 2014.
78. SALAR-GARCÍA, M. J. et al. Analysis of optimal conditions for biodiesel production from *Jatropha* oil in supercritical methanol: Quantification of thermal decomposition degree and analysis of FAMES. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 112, p. 1-6, 2016.
79. SANTACESARIA, E. et al. Main Technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges. *Catalysis Today*, v. 195, n. 01, p. 2-13, 2012.

80. SANTOS, J. C. Extração com fluidos supercríticos e suas aplicações na obtenção de produtos naturais. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Faculdade de Farmácia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
81. SARTOR, Rafael B. Modelagem, simulação e otimização de uma unidade industrial de extração de óleos essenciais por arraste a vapor. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
82. SAUCIUC, A.; DUMITRESCU, L.; MANCIULEA, I. Purification steps for biodiesel synthesized from waste oils. In: DAAM INTERNATIONAL, v. 21, n. 1, 2010, Viena. Anais... Viena, 2010, p. 1309-1310.
83. SAVALIYA, M. L.; DHORAJIYA, B. D.; DHOLAKIYA, B. Z. Current Trends in Separation and Purification of Fatty Acid Methyl Ester. *Separation&Purification Reviews*, v. 44, p. 28-40, 2015.
84. SDRULA, Nicolae. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*, v. 250, p. 1070-1072, 2010.
85. SHAHBAZI, M. R. et al. Biodiesel production via alkali – catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil – characterization, kinetics model. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 504–10, 2012.
86. SHARON, H. et al. A test on DI diesel engine fueled with methyl esters of used palm oil. *Renew Energy*, v. 47, p. 160–166, 2012.
87. SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid–liquid equilibrium data for systems important in biodiesel production, involving vegetable oils + ethyl esters + monoacylglycerols and diacylglycerols + anhydrous ethanol, at 303.15 and 318.15 K. *Fuel: The Science and Technology of Fuel and Energy*, v. 180, p. 332-342, 2016.
88. SHUIT, S.H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review. *Biotechnology Advances*, v. 30, p. 1364-1380, 2012.

89. SILVA, D. I. S. Medidas experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel de soja. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
90. SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 1248–57, 2008.
91. SONG, Z.; SUN, Y.; WEI, B.; XIU, Z. Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol and lactic acid from the fermentation broth of *Klebsiella pneumoniae* on biodiesel-derived crude glycerol. *Engineering in Life Sciences*, 2013.
92. SOUZA, C. D. R. et al. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Revista ACTA Amazonica*, v. 39, n. 2, p. 383-388, 2009.
93. STOJKOVIC, I. J. et al. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 1–15, 2014.
94. SUN, J. et al. Synthesis of biodiesel in capillary microreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 1398–1403, 2008.
95. SUN, P. et al. Fast synthesis of biodiesel at high throughput in microstructured reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 1259–1264, 2009.
96. TAHER, H. et al. Growth of microalgae using CO<sub>2</sub> enriched air for biodiesel production in supercritical CO<sub>2</sub>. *Renewable Energy*, v. 82, p. 61-70, 2015.
97. TAKETA, T. B. et al. Influência da temperatura, razão molar (óleo de soja/etanol) e tipo de óleo de soja na reação de transesterificação. *Revista Tecnológica*, v. 22, p. 75-82, 2013.
98. TAMILSELVAN, P.; NALLUSAMY, N.; RAJKUMAR S. A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 1134-1159, 2017.

99. TAN K. T.; LEE K. T.; MOHAMED A. R. Effects of free fatty acids, water content and cosolvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 53, n. 1, p. 88–91, 2010.
100. TEIXEIRA, E. C. et al. Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre-RS. In: *ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS*, n. 84, 2012, Porto Alegre. *Anais... Porto Alegre*, 2012, p. 655-667.
101. THANH, L. T. et al. A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel – optimization and practical application. *Fuel Journal*, v. 103, p. 742–748, 2013.
102. VENTURA, D. A. M. F.; ALVES, K. B. A.; SANTOS, M. K. V. A. Análise comparativa entre o biodiesel de girassol e o biodiesel de mamona. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS*, 1, 2010, João Pessoa. *Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão*, 2010, p. 7-12.
103. WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 422-427, 2009.
104. WEN, Z. et al. Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3054–3060, 2009.
105. YUNUS, R. et al. Kinetics of transesterification of palm – based methyl esters with trimethylolpropane. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 5, p. 497–503, 2004.
106. ZHANG, L. et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of hetero - geneous base catalyst. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8144–50, 2010.
107. ZIVKOVIC, S. B. et al. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production