SANDRA LILIAN PETHÖ

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA,
ETANOL E GLICERINA: APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DA
GLICERINA BRUTA, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

CONSULTA
FD-5408

SÃO PAULO
2010

OK

SANDRA LILIAN PETHÖ

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA,
ETANOL E GLICERINA: APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DA
GLICERINA BRUTA, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO
2010

Janus

Universidade de São Paulo

RELATÓRIO DE DEFESA

Aluno: 3137 - 1912002 - 2 / Página 1 de 1

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Sandra Lilian Pethö no Programa: Engenharia Química, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 09 dias do mês de março de 2010, no(a) realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Sandra Lilian Pethö, apresentada para a obtenção do título de Mestre Intitulada:

"Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina: aplicação na purificação da glicerina bruta, co-produto da produção de biodiesel"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

codpes/01.1
52822
791

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Maria Elena Santos Taqueda	Presidente	EP - USP	<u>APROVADA</u>
Osvaldo Chivone Filho	Titular	UFRN - Externo	<u>APROVADA</u>
Pedro de Alcantara Pessoa Filho	Titular	EP - USP	<u>APROVADA</u>

Resultado Final: APROVADA

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Maria Cristina Vigolo _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 09 dias do mês de março de 2010.

Osvaldo Chivone Filho

Pedro de Alcantara Pessoa Filho

Maria Elena Santos Taqueda
Presidente da comissão julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em 12/04/2010 e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestre em Ciências obtido no Programa Engenharia Química.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação
Prof. Dr. Fernando José Barbin Laurindo
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SANDRA LILIAN PETHÖ

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA,
ETANOL E GLICERINA: APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DA
GLICERINA BRUTA, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof.(a) Dr(a). Maria Elena
Santos Taqueda

SÃO PAULO
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Pethö, Sandra Lílian

Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina: aplicação na purificação da glicerina bruta, co-produto da produção de biodiesel / S.L. Pethö. – São Paulo, 2010.

135 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor 2. Biodiesel 3. Água 4. Etanol 5. Glicerina I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda que dedicou seu tempo na orientação deste trabalho.

Apresento meus mais profundos agradecimentos ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini e a Maurício Aurélio Jabur pelo auxílio na realização deste trabalho.

A todos os docentes que ministraram as disciplinas que cursei durante este período, auxiliando no meu desenvolvimento.

A todos os funcionários que prestaram um inestimável apoio.

A todos os colegas um agradecimento carinhoso pelo convívio, respeito e colaboração.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq pelo apoio financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo que possibilitou a concretização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar e identificar as não idealidades do sistema água, etanol e glicerina, solução resultante do processo de purificação da glicerina bruta obtida do biodiesel. A proposta é avaliar uma relação de equilíbrio líquido-vapor que contemple todas as não idealidades. O coeficiente de atividade foi calculado pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, utilizando parâmetros propostos por Marcolli e Peter (2005) para sistemas de polióis e água. O cálculo do fator de Poynting utilizou a equação de Rackett modificada, pois foi considerado que os fluidos do sistema são líquidos incompressíveis. Após pesquisa na literatura, não foram encontrados dados experimentais do coeficiente de fugacidade da glicerina. Admitiu-se que a fase vapor é uma mistura ideal de gases reais. Portanto, o cálculo do coeficiente de fugacidade não considerou o efeito de mistura. Foram avaliados os métodos: equação cúbica de estado de Peng e Robinson e segundo coeficiente da equação de estado Virial, que foi estimado através de um método de contribuição de grupos e métodos baseados no teorema de estados correspondentes. A proposta de Lee e Chen (1998) foi escolhida e aplicada no resultado final deste estudo, uma proposta do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina. A sua análise apresentou relevância de não idealidades na fase líquida e na fase vapor.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor. Biodiesel. Água. Etanol. Glicerina. Coeficiente de Atividade. Fator de Poynting. Coeficiente de fugacidade da fase vapor. Segundo coeficiente da equação Virial.

ABSTRACT

This research aims to investigate the non-ideality of the system water, ethanol and glycerol from the purification process of the waste of biodiesel production, using rigorous relation for vapor-liquid equilibrium. The activity coefficient was calculated with the group contribution method UNIFAC, with new parameters for polyols/water systems proposed by Marcolli and Peter (2005). The Poynting factor was calculated using the Rackett Equation, assuming incompressible fluid for all components of the system. No experimental results for the fugacity coefficient of the vapor phase of glycerol are available in the literature. The calculation of the fugacity coefficient of the vapor phase for all components of the system was made by the Peng-Robinson equation of state and estimation of second Virial coefficient, using the group contribution and corresponding states methods and assuming ideal mixture of real gases. Lee and Chen (1998) method for the fugacity coefficient were applied for a final vapor-liquid equilibrium model for the system water, ethanol e glycerol. This study indicates strong non-idealities on both liquid and vapor phases.

Keywords: Vapor-liquid equilibrium. Biodiesel. Water. Ethanol. Glycerol. Activity coefficient. Poynting factor, Fugacity coefficient of the vapor phase. Second Virial coefficient.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos.....	32
Figura 2 – Principal rota de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais, usando metanol e catálise básica.....	33
Figura 3 – Variação de preços da glicerina 99,7% Kosher nos mercados americano e europeu (1995-2005).....	35
Figura 4 – Principais aplicações da glicerina.....	36
Figura 5 – Rota de purificação da glicerina do LSTM.....	37
Figura 6 – Resumo da metodologia proposta.....	56
Figura 7 – Métodos de cálculo utilizados na metodologia proposta.....	58
Figura 8 – Roteiro de cálculo aplicado no estudo do UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade.....	59
Figura 9 – Roteiro de cálculo aplicado no estudo do UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade.....	61
Figura 10 – Pressão de vapor da glicerina em função da temperatura. Dados experimentais de Cammenga;Schulze e Theuerl (1977) e dados calculados a partir de Yaws (1999).....	66
Figura 11 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.....	72
Figura 12 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.....	72
Figura 13 – Coeficiente de atividade do sistema água – etanol, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg, comparado com os coeficientes de atividade calculados por Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993), a partir de seus dados experimentais.....	73
Figura 14 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculada pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparada com dados experimentais.....	76

Figura 15 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina. (a) e (c) temperatura de bolha e orvalho a 10 mmHg; (b) e (d) temperatura de bolha e orvalho a 100 mmHg. Fonte: Jakobson et al. (1985).....	76
Figura 16 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais. (a) frações molares variando de 0,0 a 1,0; (b) destaque, ressaltando a faixa de altas concentrações da fração molar de líquido da glicerina.....	77
Figura 17 – Coeficiente de atividade do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg.	78
Figura 18 – Coeficiente de atividade da água no sistema água – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais de atividade de água de Marcolli e Peter (2005) e Ninni; Camargo e Meirelles (2000), na temperatura de 25°C e pressão de 760 mmHg.....	78
Figura 19 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.....	81
Figura 20 – Coeficiente de atividade do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg.	81
Figura 21 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – etanol.....	83
Figura 22 – Desvio da relação dos coeficientes de fugacidade calculados a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, dos coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial do sistema água – etanol.....	83
Figura 23 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – glicerina.....	85

Figura 24 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de McCann e Danner (1984) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais. (a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de Br entre 0 e -10.....	88
Figura 25 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Lee e Chen (1998) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais. (a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de Br entre 0 e -10.	91
Figura 26 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Xiang (2002) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais. (a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de Br entre 0 e -10.	92
Figura 27 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Vetere (2007) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais. (a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de Br entre 0 e -10.	94
Figura 28 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para a água em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho com os dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.....	96
Figura 29 – Desvio do segundo coeficiente da equação de Estado Virial da água calculados neste trabalho em relação aos dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.....	96
Figura 30 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para o etanol em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho com os dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.....	97
Figura 31 – Desvio do segundo coeficiente da equação de Estado Virial do etanol calculados neste trabalho em relação aos dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.....	97
Figura 32 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para a glicerina em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho, na pressão de 760 mmHg.....	98

Figura 33 – Coeficiente de fugacidade do vapor calculado a partir da EdE de Peng e Robinson em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais.	99
Figura 34 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade da água, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.	102
Figura 35 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade do etanol, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.	102
Figura 36 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade da glicerina, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.	103
Figura 37 – Desvio da relação dos coeficientes de fugacidade da glicerina calculados a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – glicerina, dos coeficientes de fugacidade calculados a partir do segundo coeficiente da equação de Estado Virial... ..	103
Figura 38 – Temperatura de bolha do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	106
Figura 39 – Temperatura de orvalho do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.	107
Figura 40 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, com frações fixas da fração líquida de glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) frações molares do vapor em função do líquido da água; (b) frações molares do vapor em função do líquido do etanol.	108
Figura 41 – Fração molar do vapor da água em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg... ..	109
Figura 42 – Fração molar do vapor do etanol em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.....	109

Figura 43 – Fração molar do vapor da glicerina em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.....	110
Figura 44 – Coeficiente de atividade da água do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.	110
Figura 45 – Coeficiente de atividade do etanol do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.....	111
Figura 46 – Coeficiente de atividade da glicerina do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.....	111
Figura 47 – Fator de não idealidade da água no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível. .	113
Figura 48 – Fator de não idealidade do etanol no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	114
Figura 49 – Fator de não idealidade da glicerina no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	115
Figura 50 – Fator de Poynting da água no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	117
Figura 51 – Fator de Poynting do etanol no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	118
Figura 52 – Fator de Poynting da glicerina no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.	119
Figura 53 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol na pressão de 760 mmHg – Kojima et. al. (1968) e Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993).....	129
Figura 54 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol na pressão de 760 mmHg – Kojima et. al. (1968) e Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993).....	129

Figura 55 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina na pressão de 760 mmHg - Chen e Thompson (1970) e Bandrowski e Trybula (1972). (a) frações molares variando de 0,0 a 1,0; (b) destaque, ressaltando a faixa de altas concentrações da fração molar de líquido da glicerina.	130
Figura 56 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina na pressão de 760 mmHg - Chen e Thompson (1970) e Oliveira (2009).....	131
Figura 57 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina na pressão de 760 mmHg - Oliveira (2009)	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das diferentes tecnologias de produção do biodiesel.	30
Tabela 2 – Parâmetros a_{mn} para o UNIFAC – original.	44
Tabela 3 – Novos grupos propostos por Marcolli e Peter (2005) para o UNIFAC e aplicados para o etanol e a glicerina.	45
Tabela 4 – Parâmetros a_{mn} propostos para o UNIFAC – Marcolli e Peter (2005).	45
Tabela 5 – Parâmetros para o termo atrativo dependente da temperatura de Almeida; Aznar e Silva Telles (1991).	48
Tabela 6 – Coeficientes para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Xiang (2002).	54
Tabela 7 – Propriedades dos componentes do sistema.	63
Tabela 8 – Dados para o cálculo da pressão de vapor para a água e glicerina.	64
Tabela 9 – Dados para o cálculo da pressão de vapor para o etanol.	65
Tabela 10 – Dados de experimentais de pressão de vapor da glicerina.	65
Tabela 11 – Dados para o cálculo da densidade do líquido para o sistema: água – etanol – glicerina.	67
Tabela 12 – Resumo das características dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas água – etanol, água – glicerina e glicerina – etanol.	68
Tabela 13 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação Virial a partir da regressão de dados experimentais.	69
Tabela 14 – Dados calculados a partir da eq. (94) de Kehiaian (2008) para o segundo coeficiente da equação Virial.	69
Tabela 15 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de McCann e Danner (1984).	87
Tabela 16 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Lee e Chen (1998).	89
Tabela 17 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Xiang (2002).	90
Tabela 18 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Vetere (2007).	93

Tabela 19 – Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema, água – glicerina na pressão de 760 mmHg	132
Tabela 20 – Dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas água – etanol e glicerina – etanol na pressão de 760 mmHg.....	133
Tabela 21 – Coeficientes de atividade calculados a partir de dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg.....	134
Tabela 22 – Dados experimentais do coeficiente de atividade da água do sistema água – glicerina, na temperatura de 25 °C e pressão de 760 mmHg.....	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro
DG	Diglicerídeos
exp	exponencial na eq. (16) e (17) do fator de Poynting; dados experimentais nas figuras e nos cálculos de desvio
EdE	Equação de Estado
EPAct	Energy Policy Act
GEE	Gases do Efeito Estufa
GL	Glicerina
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudança do Clima
LSTM	Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas
MCG	Método de Contribuição de Grupos
MG	Monoglicerídeos
MME	Ministério de Minas e Energia
MONG	Matter Organic Non-Glycerol
NRTL	Non Random, Two Liquid
PR	Peng e Robinson
R'COOR _i	Ésteres
R'OH	Álcool
TEC	Teorema dos Estados Correspondentes
TG	Triglicerídeos
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient
UNIQUAC	Universal Quase Chemical

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

- a_i : atividade do componente i na mistura
- a_{mi} : coeficiente da equação de McCann e Danner (1984) para o grupo i
- a_{mn} : parâmetro de interação entre os grupos m e n
- a_{PR} : parâmetro da equação cúbica de estado de Peng e Robinson
- a_w : parâmetro da equação de Wagner
- A_{PR} : parâmetro da equação cúbica de estado de Peng e Robinson
- A_{pv} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)
- A_{rk} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação modificada de Rackett
- A_{vti} : parâmetro empírico do TEC de Vetere (2007)
- b_i : parâmetro dependente da substância do TEC de Xiang (2002)
- b_{ij} : parâmetros gerais do TEC de Xiang (2002)
- b_{mi} : coeficiente da equação de McCann e Danner (1984) para o grupo i
- b_{PR} : parâmetro da equação cúbica de estado de Peng e Robinson
- b_w : parâmetro da equação de Wagner
- B : segundo coeficiente da equação de Estado Virial, cm^3/gmol
- ΔB : contribuição do grupo i para o segundo coeficiente da equação de Estado Virial
- B_i : segundo coeficiente da equação de Estado Virial do componente i , cm^3/gmol
- ΔB_i : contribuição do grupo i para o segundo coeficiente da equação do do grupo i
- B_r : segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido
- B_{rk} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação modificada de Rackett
- B_{PR} : parâmetro da equação cúbica de estado de Peng e Robinson
- B_{pv} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)
- B_{vti} : parâmetro empírico do TEC de Vetere (2007)
- C_{mi} : coeficiente da equação de McCann e Danner (1984) para o grupo i
- C : terceiro coeficiente da equação de Estado Virial, $\text{cm}^6/\text{gmol}^2$
- C_{PR} : parâmetro da equação cúbica de estado de Peng e Robinson

C_{pv} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)
 c_w : parâmetro da equação de Wagner
 d_{mi} : coeficiente da equação de McCann e Danner (1984) para o grupo i
 d_w : parâmetro da equação de Wagner
 D_{pv} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)
 e_{mi} : coeficiente da equação de McCann e Danner (1984) para o grupo i
 e_w : parâmetro da equação de Wagner
 E_{pv} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)
 f_i : fugacidade do componente i na mistura
 f_i^0 : fugacidade do componente i no estado padrão selecionado
 f_{il} : fugacidade do líquido do componente i na mistura
 f_{iv} : fugacidade do vapor do componente i na mistura
 F : propriedade
 $F^{(i)}$: função adimensional em função da temperatura reduzida
 γ_i : fator de não idealidade
 g^E : energia livre de Gibbs de excesso
 K_i : constante de equilíbrio da reação
 l_i : constante do método UNIQUAC
 m : parâmetro de correlação dependente da temperatura
 MM : massa molecular, g/mol
 n : parâmetro de correlação dependente da temperatura
 n_{lc} : expoente da temperatura no termo de polaridade/associação do TEC de Lee e Chen (1998)
 n_{mi} : quantidade de ocorrências do grupo i da equação de McCann e Danner (1984)
 n_{rk} : coeficiente de regressão de uma substância química para a equação modificada de Rackett
 P : pressão, mmHg
 P_c : pressão crítica, bar
 P_{iv} : pressão de vapor do componente i
 P_{pv} : pressão de vapor, mmHg
 P_r : pressão reduzida
 q_i : parâmetro de área superficial da espécie i
 Q_i : área superficial do grupo funcional i

r_i : parâmetro volumétrico da espécie i
 R : constante universal dos gases
 R_g : raio de giração, Å
 R_i : volume superficial do grupo funcional i
 T : temperatura, K
 T_b : temperatura de ebulição, K
 T_{br} : temperatura de ebulição reduzida
 T_c : temperatura crítica, K
 $T_{pv_mín}$: limite de temperatura mínima para a regressão de Yaws (1999)
 $T_{pv_máx}$: limite de temperatura máxima para a regressão de Yaws (1999)
 T_r : temperatura reduzida
 $T_{rk_mín}$: limite de temperatura mínima em que a regressão da equação modificada de Rackett é válida
 $T_{rk_máx}$: limite de temperatura máxima em que a regressão da equação modificada de Rackett é válida
 u_{mn} : energia de interação entre os grupos m e n
 V_c : volume crítico, cm³/mol
 V_i : volume, cm³/mol
 V_r : volume reduzido
 W_p : fator de polaridade do TEC de Vetere (2007)
 x_i : fração molar da fase líquida do componente i na mistura
 X_m : fração molar do grupo m
 y_i : fração molar da fase vapor do componente i na mistura
 z : número de coordenação
 z_i : fração molar da fase líquida ou vapor do componente i na mistura
 Z_c : fator de compressibilidade crítico
 Z_i : fator de compressibilidade do componente i

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras gregas

α_{lc} : parâmetro de polaridade/associação do TEC de Lee e Chen (1998)

α_{PR} : função da equação cúbica de estado de Peng e Robinson

α_{vt} : contribuição relativa à acentricidade do componente do TEC de Vetere (2007)

$\alpha_{vt,p}$: contribuição relativa à polaridade do componente do TEC de Vetere (2007)

β_{vti} : parâmetro do componente do TEC de Vetere (2007)

δ : parâmetro de solubilidade, $(J/cm^3)^{0.5}$

ϵ : constante da equação cúbica de estado de Peng e Robinson

ϕ_i : coeficiente de fugacidade para a espécie pura i

ϕ_{il} : coeficiente de fugacidade do líquido do componente i

ϕ_{iv} : coeficiente de fugacidade do vapor do componente i

Φ_i : parâmetro da fração volumétrica da espécie i

γ_i : coeficiente de atividade do componente i na mistura

Γ : parâmetro de correlação dependente da temperatura

$\Gamma_k^{(i)}$: contribuição residual para o coeficiente de atividade do grupo k em fluido puro de moléculas de espécie i

μ : momento dipolo, D

μ^I : potencial químico da fase I

μ_i : potencial químico do componente i na mistura

μ_i^0 : potencial químico do componente i no estado padrão selecionado

μ_r : momento dipolo reduzido

$v_k^{(i)}$: número de grupos do tipo k na molécula de espécie i

θ : fator não esférico para o TEC estendido de Xiang (2002)

θ_i : parâmetro da fração de área superficial da espécie i

Θ_m : fração de área superficial do grupo m

ρ : densidade do líquido saturado, g/mL

ρ_c : densidade do líquido crítica, g/mL

$\rho@25^\circ C$: densidade do líquido a $25^\circ C$, g/mL

σ : constante da equação cúbica de estado de Peng e Robinson

τ : parâmetro da equação de Wagner

τ_{br} : parâmetro da equação para estimar o fator acêntrico

τ_{ij} : parâmetro de interação energética do método UNIQUAC

ω : fator acêntrico

ω_o : fator acêntrico “não polar” do TEC de Lee e Chen (1998)

ξ : parâmetro para o Teorema dos Estados Correspondentes

Ψ_{mn} : parâmetro de interação de grupos

PETHÖ, Sandra Lilian. **Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina:** Aplicação na purificação da glicerina bruta, co-produto da produção de biodiesel. 2010. 135 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
Lista de Abreviaturas e Siglas	23 ^a	Universal Quase Chemical	Universal Quase Chemical Activity Coefficient
29	11 ^a	invitáveis	inevitáveis
33	16 ^a	diesel	Diesel
41	16 ^a	Universal Quase Chemical	Universal Quase Chemical Activity Coefficient
41	19 ^a	a	às
43	2 ^a	são	podem ser
43	12 ^a	adaptação do	extensão do modelo
49	5 ^a	truncada	truncada no segundo termo
71	2 ^a	abaixo	a seguir
73	12 ^a	um bom ajuste	uma melhor representação
82	2 ^a	eq. (81)	eq. (82)
100	2 ^a	se ajustaram aos	representaram satisfatoriamente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 BIODIESEL	25
3.1.1 Produção de biodiesel	29
3.1.2 Transesterificação de óleos vegetais	31
3.2 GLICERINA	34
3.2.1 Rota de purificação da glicerina do LSTM	37
3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	38
3.4 FUGACIDADE E ATIVIDADE	38
3.5 FATOR DE POYNTING	40
3.6 COEFICIENTE DE ATIVIDADE	41
3.6.1 UNIQUAC	41
3.6.2 UNIFAC	43
3.7 COEFICIENTE DE FUGACIDADE DA FASE VAPOR	46
3.7.1 Equação de Estado	46
3.7.2 Equação de Estado Virial	49
3.8 DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO VIRIAL	49
3.8.1 Método de contribuição de grupos	50
3.8.2 Teorema dos Estados Correspondentes	50
3.8.3 TEC de Lee e Chen (1998)	52
3.8.4 TEC de Xiang (2002)	53
3.8.5 TEC de Vetere (2007)	55
4 METODOLOGIA	56
4.1 ROTEIRO DOS CÁLCULOS EFETUADOS	56
4.2 FONTE DE DADOS	62
4.2.1 Propriedades dos componentes do sistema: água – etanol – glicerina	62
4.2.2 Pressão de vapor	63
4.2.3 Dados experimentais de pressão de vapor da glicerina	65
4.2.4 Densidade do líquido	67
4.2.5 Dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor	68
4.2.6 Dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial	69

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 COEFICIENTE DE ATIVIDADE.....	70
5.1.1 Sistema Água – Etanol	71
5.1.2 Sistema Água – Glicerina.....	74
5.1.2 Sistema Etanol – Glicerina	79
5.2 RELAÇÃO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	82
5.2.1 Sistema Água – Etanol	82
5.2.2 Sistema Água – Glicerina.....	84
5.3 DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO VIRIAL	86
5.3.1 McCann e Danner (1984).....	87
5.3.2 Lee e Chen (1998).....	89
5.3.3 Xiang (2002)	90
5.3.4 Vetere (2007).....	93
5.3.5 Comparação dos métodos de cálculo.....	95
5.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG E ROBINSON	99
5.5 RELAÇÃO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE A PARTIR DOS MÉTODOS DE CÁLCULO	100
5.6 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA – ETANOL – GLICERINA	104
6 CONCLUSÕES	120
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE A – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	128
ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DOS SISTEMAS BINÁRIOS ÁGUA – GLICERINA, ÁGUA – ETANOL E GLICERINA – ETANOL	132
ANEXO B – DADOS EXPERIMENTAIS DE ATIVIDADE DE ÁGUA E ETANOL DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL.....	134
ANEXO C – DADOS EXPERIMENTAIS DE ATIVIDADE DE ÁGUA DO SISTEMA ÁGUA-GLICERINA	135

1 INTRODUÇÃO

A mudança global do clima vem se manifestando de diversas formas, destacando-se o aquecimento global, a maior frequência e intensidade de eventos climáticos extremos, alterações nos regimes de chuvas, perturbações nas correntes marinhas, retração de geleiras e a elevação do nível dos oceanos.

A adoção de metas de limitações de emissões e alteração da matriz energética, promovendo o uso de combustíveis de fontes renováveis com baixa emissão de gases do efeito estufa (GEE), são ações tomadas por governos conscientes dos benefícios de menor demanda de petróleo, melhoria da qualidade do ar, redução de resíduos, melhor desempenho dos veículos e benefícios agrícolas.

O biodiesel faz parte da nova matriz energética nacional e hoje o óleo diesel comercializado contém 5% de biodiesel puro. A reação de transesterificação é a rota adotada pelas usinas brasileiras, com o consumo de, principalmente, metanol e catalisadores básicos e produzindo biodiesel e glicerina. Com o objetivo de reduzir custos, pesquisas são realizadas buscando novas aplicações e novos processos de purificação da glicerina obtida por esta rota.

O Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas (LSTM) do departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo desenvolveu um processo de purificação da glicerina que aprimora a retirada de sais e reduz o consumo energético. Dentre as várias etapas desta rota de purificação, é formado um sistema composto por água, etanol e glicerina. Todos os demais contaminantes como sais, gorduras e ácidos graxos já foram retirados.

O desafio é desenvolver um processo de baixo consumo de energia e alto desempenho para separar esses componentes. Neste trabalho será estudado o equilíbrio líquido-vapor da mistura de água, etanol e glicerina.

Será apresentada uma revisão bibliográfica, com as definições e aplicações do biodiesel e glicerina. Em seguida, os tópicos equilíbrio líquido-vapor e a relação de equilíbrio serão desenvolvidos. Os métodos de cálculos das não idealidades da relação de equilíbrio

foram selecionados após pesquisa na literatura e seu procedimento será descrito. Estes cálculos contemplam todas as particularidades deste estudo, como a polaridade dos componentes e a falta de parâmetros e de propriedades para a glicerina, como por exemplo, dados sobre suas interações moleculares com as demais substâncias.

A continuidade do trabalho é realizada com a montagem de um procedimento de cálculo progressivo, selecionando gradativamente as melhores opções de cálculo das não idealidades, através de comparações com os dados experimentais disponíveis. Vale ressaltar que não foram encontrados dados experimentais deste sistema ternário na literatura. Para finalizar a seção de metodologia, foram pesquisadas, definidas e, quando necessário, estimadas todas as propriedades e parâmetros necessários para concretizar os cálculos programados.

Os resultados são apresentados e discutidos para cada não idealidade estudada, destacando todas as particularidades do sistema em estudo que possui um comportamento desconhecido e que seus componentes apresentam características de volatilidade bem distintas. Conforme os métodos de cada não idealidade são selecionados, será calculado e discutido o sistema ternário objetivo.

Como conclusões ressaltam-se todas as particularidades encontradas e, em seguida, sugerem-se temas para desenvolvimento futuro.

Finalizando, o trabalho contém três anexos com os dados experimentais utilizados e um apêndice com os gráficos, gerados a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários selecionados para comparação com os cálculos realizados.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo do equilíbrio líquido vapor do sistema água, etanol e glicerina. Este sistema é resultante do processo de purificação da glicerina bruta obtida da transesterificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. É a solução resultante do processo de troca iônica e deve ser estudado para o dimensionamento do processo de destilação.

Os objetivos secundários são:

- Aplicação do UNIFAC para a glicerina;
- Estudo da fase vapor da glicerina;
- Comparação do cálculo do coeficiente de fugacidade:
 - Equação de estado de Peng e Robinson para fluidos polares;
 - Método de contribuição de grupos;
 - Teorema de estados correspondentes.

O biodiesel faz parte da atual matriz energética nacional, com o objetivo de promover um cenário energético estável econômica e ambientalmente. A geração de glicerina como subproduto é inevitável em curto prazo. Portanto, o tema de minimizar os custos de produção do biodiesel através da otimização dos custos purificação da glicerina, para que ela se transforme em um co-produto da indústria do biodiesel, é muito relevante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

A demanda de energia está sempre aumentando. Este aumento é mais significativo em países em desenvolvimento como Brasil, China e Índia. O crescente consumo refletirá em diversos parâmetros dos combustíveis em uso, como estoque, cenário econômico e emissão de poluentes. As políticas mundiais estão promovendo o uso de biocombustíveis, com objetivo de minimizar a dependência da extração de combustíveis fósseis e reverter as atuais mudanças climáticas.

A temperatura média global do planeta à superfície elevou-se de 0,6 a 0,7°C nos últimos 100 anos, com acentuada elevação desde a década de 60. A última década apresentou os três anos mais quentes dos últimos 1000 anos da história recente da Terra. Hoje, através das análises sistemáticas do Painel Intergovernamental de Mudança do Clima (IPCC), sintetizando o conhecimento científico existente sobre o sistema climático e como este responde ao aumento das emissões antropogênicas de GEE e de aerossóis, há um razoável consenso de que o aquecimento global observado nos últimos 100 anos é causado pelas emissões acumuladas de GEE e não por eventual variabilidade natural do clima. Vale ressaltar que o dióxido de carbono (CO₂), oriundo da queima de combustíveis fósseis - carvão mineral, petróleo e gás natural - desde a Revolução Industrial e, em menor escala, do desmatamento da cobertura vegetal do planeta são os responsáveis por este aquecimento. O Protocolo de Quioto representa o principal avanço, estabelecendo limites para a emissão de GEE, que deverão no período 2008-2012 serem reduzidos em 5,2% do total emitido em 1990. Negociado em 1997, assinado por praticamente todos os países, e ratificado por uma grande maioria, o Tratado de Quioto entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005 (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

As emissões de GEE associadas ao biodiesel têm sido avaliadas na última década, nas condições européias, considerando o uso de colza e soja como matérias-primas e uma mistura de 10 a 20% de ésteres metílicos e 90 a 80% de diesel. Os resultados, expressos em biodiesel puro, indicam reduções de 40% a 60% das emissões correspondentes ao

diesel puro. A redução das emissões de GEE pode ser relevante, contudo os valores monetários associados a possíveis créditos de carbono são ainda pequenos. Para valores de crédito entre US\$ 1/t e US\$ 5/t de carbono evitado, estes valores corresponderiam a cerca de 3% do custo de produção (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

Para o Ministério de Minas e Energia (MME), que preside o Conselho Nacional de Política Energética, a implementação de um programa de utilização de biodiesel é uma tarefa que se reveste da mais alta importância, e está pautada nos princípios e objetivos da Política Energética Nacional, definidos na Lei 9.478/97, que estabelece entre outros:

- i. Preservar o interesse nacional;
- ii. Promover o desenvolvimento, ampliar o mercado de trabalho e valorizar os recursos energéticos;
- iii. Proteger os interesses do consumidor quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;
- iv. Proteger o meio ambiente e promover a conservação de energia;
- v. Utilizar fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Portaria no 255/2003, definiu para efeitos da Portaria o significado do combustível. O texto é apresentado na frase a seguir:

“Biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100.” (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003)

Uma outra definição basicamente similar é a definição americana:

Biodiesel is defined as mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats which conform to ASTM D6751 specifications for use in diesel engines. Biodiesel refers to the pure fuel before blending with diesel fuel. Biodiesel blends are denoted as, "BXX" with "XX" representing the percentage of biodiesel contained in the blend (ie: B20 is 20% biodiesel, 80% petroleum diesel). (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003)

Esta definição especifica o padrão de conformidade do produto e a sua denominação quando adicionado ao diesel, portanto apesar da similaridade com a definição brasileira ela é mais detalhada (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003).

O uso do biodiesel como combustível é um aliado significativo das políticas governamentais na área social e ambiental, tendo em vista as vantagens que este combustível poderá empreender a atividade econômica do País. Dentre elas podem-se destacar:

- i. Criação de emprego e geração de renda no campo;
- ii. Fixação das famílias no campo com o fortalecimento sustentável da agricultura local e familiar;
- iii. Redução dos índices de emissões de gases causadores do efeito estufa;
- iv. Redução da emissão de poluentes locais com melhorias na qualidade de vida e da saúde pública;
- v. Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Quioto;
- vi. Uso de terras inadequadas para a produção de alimentos;
- vii. Diversificação da matriz energética;
- viii. Diminuição da dependência externa de petróleo e derivados com reflexos positivos na balança comercial;
- ix. Fomento a indústria nacional de bens e serviços;
- x. Sedimentação da tecnologia de produção agrícola e industrial (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003).

A Lei 11.097/05 estabelece os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral além do monitoramento da inserção desse novo combustível no mercado. Nos anos de 2005, 2006 e 2007, a mistura de 2% de biodiesel puro (B100) era facultativa. A partir de janeiro de 2008, a mistura de 2% de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Em julho de 2008, a mistura obrigatória subiu para 3% e em julho de 2009, para 4%. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel – 5% de biodiesel adicionados a 95% de óleo diesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de

outubro de 2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2009).

A demanda total de óleo diesel no Brasil em 2008 foi da ordem de 45 milhões de metros cúbicos, dos quais 82% foram consumidos no setor de transporte e 15% no setor agropecuário (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2008). Em termos regionais, o consumo de diesel ocorre principalmente na região Sudeste (44%), vindo a seguir o Sul (19%), Nordeste (16%), Centro-Oeste (12%) e Norte (9%). A importação de diesel, em 2008, correspondeu a 13% do mercado e significou um dispêndio de US\$ 5,14 bilhões (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2009).

No final de 2003, a capacidade instalada de biodiesel na Europa ocidental e oriental era de cerca de 2,9 – 3,2 milhões de metros cúbicos, com expectativas de atingir 3,9 milhões de metros cúbicos no final de 2004. O direcionamento do programa de biodiesel da União Européia já substituiu 2% do diesel usado para transportes em 2005; objetiva a substituição de 5,75% em 2010, e 20% em 2020. A maior parte do óleo vegetal empregado neste programa vem do cultivo da colza. No momento, os custos de produção de óleo vegetal são, em média, cerca de duas vezes superiores ao do diesel mineral. Para atingir a meta de 2010 nas condições atuais, o nível de subsídios em forma de isenção de impostos seria de aproximadamente 2,5 bilhões de euros/ano (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

O programa americano de biodiesel é bem menor que o europeu e apresenta diferenças importantes. A principal matéria-prima utilizada é a soja, complementada com óleos de fritura usados. Em 2002, foram produzidos aproximadamente 50 milhões de litros de biodiesel, usados basicamente como B20, mistura com 20% de biodiesel. Existem mais de 12 companhias produzindo este combustível nos Estados Unidos, com uma capacidade de produção da ordem de 230 milhões de litros anuais (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

Como o diesel americano possui uma menor carga tributária, apenas a renúncia fiscal não permite viabilizar o biodiesel. Além das medidas de caráter tributário, têm sido adotados incentivos diretos à produção como o Commodity Credit Corporation Bioenergy Program, que subsidia a aquisição de matérias-primas para fabricação de etanol e biodiesel, e atos normativos que determinam um nível mínimo de consumo de

biocombustíveis, por órgãos públicos e frotas comerciais, como definido no Energy Policy Act (EPAAct) (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

Conforme Holmgren (2007), o biodiesel é um importante componente da matriz energética do futuro. Entretanto, seu grau de importância dependerá do sucesso na criação de novas tecnologias, gerando vantagens econômicas e sustentáveis. Apesar de regulamentações favoráveis a sua produção, a atual indústria emergente do biodiesel encontra dificuldades na consolidação do setor devido à oscilação de preço de insumos e do barril de petróleo e falta de apoio governamental significativo. Por isso, é fundamental a pesquisa com o objetivo de reduzir os custos atuais de produção.

Uma forma de atuação na redução de custos é buscar utilizações viáveis e econômicas para os inevitáveis resíduos gerados. Sempre que possível, o resíduo final deverá se constituir em matéria-prima para um novo processo, constituindo uma segunda transformação. O objetivo é transformar um resíduo incômodo em subproduto ou em co-produto (CEREDA, 2001).

3.1.1 Produção de biodiesel

Uma das vantagens do biodiesel é que as matérias-primas utilizadas em sua produção são naturais e renováveis. Todos esses óleos de origem tanto vegetal, quanto animal, tornam esse combustível biodegradável e atóxico. Existem diversos processos de produção de biodiesel com diversos tipos de matérias-primas: óleos refinados, brutos e provenientes de processos de fritura. Existem também diversos tipos de catalisadores: básicos (hidróxidos de sódio e de potássio) e ácidos (ácido sulfúrico, resinas de troca iônica, lipases e fluidos supercríticos). A Tabela 1 mostra de maneira sucinta, as diferentes tecnologias de produção de biodiesel (MARCHETTI; MIGUAL; ERRAZU, 2007).

Dentre os insumos à base de misturas de triglicerídeos disponíveis, estendem-se materiais de origem vegetal, como os óleos tradicionais de soja, colza, algodão e girassol, aos exóticos, como os óleos de andiroba, pinhão e macaúba, passando por gorduras de

origem animal, produzidas em abates de bovinos, suínos e aves e, por fim, os resíduos oriundos de processos industriais de óleos e derivados (KHALIL, 2006).

Tabela 1 – Comparação das diferentes tecnologias de produção do biodiesel.

Variável	Catálise alcalina	Catálise com lípses	Álcool supercrítico	Catálise ácida
Temperatura de reação (°C)	60–70	30–40	239–385	55–80
Ácidos graxos livres na matéria-prima	Produtos saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na matéria-prima	Interfere na reação	Sem influência	--	Interfere na reação
Rendimento de ésteres metílicos	Normal	Alta	Boa	Normal
Recuperação da glicerina	Difícil	Fácil	--	Difícil
Purificação dos ésteres metílicos	Diversas lavagens	Nenhuma	--	Diversas lavagens
Custo de produção dos catalisadores	Barato	Relativamente caro	Médio	Barato

Fonte: Marchetti; Migual e Errazu (2007)

O grau de pureza da matéria-prima, tanto de origem vegetal ou animal, é fundamental para o seu desempenho na conversão a biodiesel. Quanto mais refinado (puro) o insumo, menor será sua interferência nas etapas de catálise e de separação dos subprodutos do processo (KHALIL, 2006).

A escolha prévia do álcool metílico (metanol) ou álcool etílico (etanol) como agente de transesterificação do óleo vegetal ou da gordura animal definirá fortemente alguns aspectos tecnológicos do processo de produção industrial. O consumo de álcool, as condições de reação e de separação serão diferentes em função das propriedades de cada álcool, o que leva a definir as rotas tecnológicas como metílica e etílica, respectivamente para o uso de metanol e etanol (KHALIL, 2006).

Os catalisadores são conceitualmente classificados como substâncias de elevada atividade e promotoras da reação química específica. Os catalisadores mais empregados nos processos de produção de biodiesel são compostos de caráter alcalino, tais como os metóxidos e etóxidos de sódio e de potássio. As concentrações usuais destes compostos, previamente diluídos no álcool, variam entre 0,5 e 1,0% em relação à carga de óleo (KHALIL, 2006).

As tecnologias empregadas na produção de biodiesel, tendo como insumo básico o óleo vegetal, são predominantemente através do mecanismo de alcoólise do óleo em meio alcalino e necessariamente em condição anidra, ou por esterificação em meio ácido (KHALIL, 2006).

3.1.2 Transesterificação de óleos vegetais

A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel.

O processo abrange uma sequência de três passos consecutivos, que são reações reversíveis. A partir de triglicerídeos, são obtidos diglicerídeos no primeiro passo. No último passo, obtém-se a glicerina. Em todas as reações descritas abaixo, ésteres são produzidos. A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é de 3:1. Entretanto, o excesso de álcool é recomendado para melhorar o rendimento da reação na direção do produto desejado (MARCHETTI; MIGUAL; ERRAZU, 2007).

em que:

TG: triglicerídeos

DG: diglicerídeos

MG: monoglicerídeos

GL: glicerina

K_i : constantes de equilíbrio das reações

$R'OH$: álcool

$R'COOR_i$: ésteres

Seguem as Figuras 1 e 2 com as reações de transesterificação generalizada e a mais utilizada hoje na indústria:

Figura 1 – Reação de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos.

Observações: (i) esta reação ocorre em sucessivas etapas onde di- e mono-acilglicerídeos são formados, as quais foram omitidas para simplificar a figura; (ii) dependendo da fonte do óleo ou da gordura existe variação no número de carbonos, que geralmente é um número par, e de insaturações das cadeias alquílicas. Fonte: Suarez et al. (2009).

Após a reação de transesterificação a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas. A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos. Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível, para uso em motores do ciclo diesel (PARENTE, 2006).

Figura 2 – Principal rota de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais, usando metanol e catálise básica.

Fonte: Mota; Silva e Gonçalves (2009).

3.2 GLICERINA

O glicerol é um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações. O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3 propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

O glicerol é uma molécula reativa que se submete a todas as reações dos álcoois. Os 2 grupos hidroxilas terminais são mais reativos que o grupo interno. Sob condições neutras ou alcalinas, o glicerol pode ser aquecido até 275°C sem a formação de acroleína. Entretanto, na presença de pequenas quantidades de sais ácidos, o odor de acroleína é perceptível na temperatura de 160°C e a reação é bem vigorosa a 200°C. Assim, as reações com glicerol são mais bem conduzidas em condições neutras e alcalinas. A partir de 180°C, o glicerol alcalino começa a desidratar, formando poligliceróis. Em temperatura ambiente, ele absorve água rapidamente. Quando diluído, pode ser atacado por microorganismos. O glicerol é facilmente oxidado, com os carbonos terminais formando aldeídos ou grupos carboxílicos e o carbono central, grupos carbonilas (JAKOBSON, 1985).

Sua produção é por via química ou fermentativa. Tem uma centena de usos, principalmente na indústria química. Os processos de produção são de baixa complexidade tecnológica. A produção por síntese microbiana predominou até que a síntese química, de subproduto do propileno, avançou em 1950. Agora, com o declínio na produção de polipropileno, as fermentações voltaram a ocupar espaço no mercado. O mercado de volumes e preços oscilou muito na última década. Entre 1995-2003, os preços oscilaram entre US\$ 1,08/lb e US\$ 0,60/lb, com tendência, nos últimos anos, para US\$ 1,00/lb (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

Na Europa, o preço da glicerina comercializada no padrão 99,7% Kosher já perdeu 30% do seu valor nos últimos 10 anos e no mercado americano, a queda foi de 35% (HEMING, 2005). A Figura 3 apresenta estes valores entre 1995 e 2005.

Figura 3 – Variação de preços da glicerina 99,7% Kosher nos mercados americano e europeu (1995-2005).
Fonte: Heming (2005)

Depois destas fortes oscilações na década de 90, desde 2000 o mercado para glicerina volta a crescer. Uma grande fonte agora é a glicerina bruta proveniente do biodiesel, já que cerca de 10% do produto formado na reação de obtenção deste biocombustível é glicerina. Ela é uma mistura de glicerol, metanol, água, sais inorgânicos (resíduos do catalisador), ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram e uma variedade de matérias orgânicas denominadas de “matter organic non-glycerol” (MONG) em diversas proporções. Alguns processos a geram de forma tão impura que acaba não tendo aceitação comercial. Nesse caso, a glicerina torna-se um efluente da planta, exigindo adequado tratamento, o que demanda investimentos adicionais (OLIVÉRIO, 2006).

As melhores tecnologias, porém, possibilitam a produção na planta de biodiesel de um produto conhecido comercialmente por “glicerina loira”, a qual tem mercado e gera renda adicional. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da

glicerina purificada, quando seu valor é realçado. A purificação da glicerina loira é feita por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente glicerina destilada (PARENTE, 2006).

A produção de glicerol foi de 800 mil t/ano em 2000; a produção advinda de biodiesel (Europa e EUA) em 2000 já era de 10% do total; em 2002, estimava-se em 200 mil t/ano (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

As suas aplicações principais hoje são representadas na Figura 4.

Figura 4 – Principais aplicações da glicerina.
Fonte: Pagliaro et al. (2007).

A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal e higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano. Se a glicerina tiver um grande crescimento de oferta com redução de preços em função da produção de biodiesel, e grande parte do mercado de sorbitol for substituído pela glicerina nas aplicações de drogas, cosméticos e outros, teríamos uma nova demanda de glicerina estimada em 300 mil t por ano. Muitas aplicações de sorbitol em alimentos poderão ser substituídas pela glicerina. Do ponto de vista tecnológico, existem poucas aplicações para as quais a glicerina não entraria no mercado de sorbitol (NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS, 2005).

3.2.1 Rota de purificação da glicerina do LSTM

As etapas da rota de purificação da glicerina proveniente da produção de biodiesel do LSTM estão representadas na Figura 5 e sumarizadas a seguir:

- Hidrólise com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 4,0-4,5;
- Eliminação de sais (salting out) com álcoois, deixando a solução com a menor condutividade possível;
- Eliminação do sal remanescente por meio de troca iônica, deixando a solução de glicerol com condutividade inferior a $10 \mu\text{S}/\text{cm}$;
- Destilação da solução para obtenção de água, etanol e glicerol.

Figura 5 – Rota de purificação da glicerina do LSTM

A glicerina bruta inicial do processo de purificação do LSTM já foi separada do álcool e do catalisador, permanecendo uma mistura de glicerol, ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram e as matérias orgânicas denominadas MONG. Com a introdução dos processos de separação, juntamente com os agentes de separação ácido sulfúrico, etanol e água, todas as impurezas são retiradas. Este processo possui a característica de retirar os sais, privilegiando a vida útil das resinas de troca iônica.

A última etapa é a separação dos agentes água e etanol da glicerina através da destilação, em que o estudo do equilíbrio líquido-vapor deste sistema é importante para o seu dimensionamento. A solução a ser destilada tem a composição de 70% de água, 20% de etanol e 10% de glicerina, aproximadamente.

3.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Operações de separação são processos de transporte interfases. Estes processos envolvem a criação de uma segunda fase e subsequente separação seletiva dos componentes químicos da mistura, que estavam originalmente na mistura de uma fase, por transporte de massa para a nova fase. A criação da segunda fase ocorre pela adição de calor como, por exemplo, na destilação e do agente de separação de massa na absorção ou na extração (HENLEY; SEADER, 1981).

Para a escolha adequada do processo de separação por equilíbrio e dimensionamento de equipamento a ser empregado é necessário ter em mãos os dados que quantifiquem a distribuição dos componentes nas fases envolvidas e, interpretá-los. Os dados básicos necessários são as concentrações dos componentes nas fases em equilíbrio em função da pressão e temperatura, obtidos por medidas experimentais ou estimados pelo uso de correlações empíricas, semi-empíricas ou teóricas (GUNTHER, 1988).

3.4 FUGACIDADE E ATIVIDADE

O critério geral de equilíbrio entre fases requer o conhecimento do potencial químico de cada substância do sistema estudado e que este seja uniforme em todo o sistema. A condição de equilíbrio é:

$$\mu^I = \mu^{II} \text{ (equilíbrio entre as fases I e II)} \quad (4)$$

O potencial químico não possui um equivalente no mundo físico. Por isso, é desejável representá-lo em termos de uma função auxiliar que possa ser facilmente identificada. Esta função foi definida como **fugacidade** (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

A fugacidade foi definida como uma variação isotérmica para cada componente, em qualquer sistema, sólido, líquido ou gás, puro ou misturado, ideal ou não:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (5)$$

Em que tanto μ_i^0 quanto f_i^0 são arbitrários e não podem ser escolhidos independentemente. Quando um é escolhido, o outro é fixado para as mesmas condições.

Para um gás puro e ideal, a fugacidade é igual à pressão e para o componente em uma misturas de gases ideais, é igual à sua pressão parcial $y_i P$. O coeficiente de fugacidade é uma relação adimensional definida como:

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (6)$$

O termo atividade de uma substância indica quão “ativa” esta substância é relativamente ao seu estado padrão, pois fornece uma medida da diferença do potencial químico da substância entre os estados de interesse e o padrão (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999). A atividade é definida como:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (7)$$

O coeficiente de atividade é um fator de correção que mede o desvio de uma solução do comportamento de uma solução ideal para um determinado estado padrão (DAUBERT, 1985). Este é definido como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (8)$$

A condição de equilíbrio termodinâmico é dada pela igualdade das fugacidades do líquido e do vapor (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001):

$$f_{iV} = f_{iL} \quad (9)$$

$$f_{iV} = \phi_{iV} y_i P \quad (10)$$

$$f_{iL} = \phi_{iL} x_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (11)$$

Em que f_i^0 é a fugacidade do componente no estado padrão selecionado.

Selecionando como estado padrão a fugacidade do componente no estado líquido puro ($x_i=1,0$) e na pressão do sistema:

$$f_i^0 = f_{il}(T, P, x_i = 1) = \phi_{ivs} P_{iv} \exp \int_{P_{iv}}^P \frac{V_{il} dP}{RT} \quad (12)$$

A relação entre as fugacidades e as composições de mistura é dada pela equação:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{iv} \mathfrak{F}_i \quad (13)$$

Em que $\mathfrak{F}_i$ é o fator de não idealidade definido por Poling, Prausnitz e O'Connell (2001).

$$\mathfrak{F}_i = \frac{\phi_{ivs}}{\phi_{iv}} \exp \int_{P_{iv}}^P \frac{V_{il} dP}{RT} \quad (14)$$

Assumindo como líquido incompressível, o estudo do equilíbrio líquido-vapor neste trabalho será baseado na seguinte relação:

$$y_i = \gamma_i \frac{\phi_{ivs}}{\phi_{iv}} \frac{P_{iv}}{P} \exp \left[\frac{V_{il} (P - P_{iv})}{RT} \right] x_i \quad (15)$$

3.5 FATOR DE POYNTING

O termo exponencial da eq. (16) é chamado fator de Poynting para a pressão, e é importante somente nos casos de líquidos altamente pressurizados (TERRON, 2009).

$$\exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_{vi}(T)}^P V_i dP \right] \quad (16)$$

Assumindo o líquido incompressível, o volume molar é quase independente da pressão, portanto, pode-se simplificar a eq. (16):

$$\exp \left\{ \frac{V_i}{RT} [P - P_{vi}(T)] \right\} \quad (17)$$

O fator de Poynting é uma função exponencial da pressão. Adquire baixos valores para condições de pressão brandas, mas pode tornar-se significativo para pressões altas ou temperaturas baixas (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

3.6 COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O conhecimento exato do coeficiente de atividade do componente de alto ponto de ebulição (neste caso, é a glicerina) é fundamental para a representação do equilíbrio líquido-vapor para o projeto de destilação. A atividade desse componente pesado em baixas concentrações na solução possui grande influência na possibilidade do sistema em estudo apresentar pontos de azeótropos ou pontos de gargalo (pinch). Portanto, pequenos desvios na predição de coeficientes de atividade podem alterar drasticamente a forma da curva de equilíbrio. A diferença pode ser entre uma coluna de destilação que funciona e outra que não funciona conforme dimensionada (BARNICKI, 2002).

O sistema estudado é composto por água, glicerina e etanol. Como não existem dados experimentais de equilíbrio, os valores de coeficiente de atividade devem ser estimados. Optou-se estimar os dados com o método UNIFAC. Segue abaixo uma descrição sucinta deste método e do seu predecessor, o método "Universal Quase Chemical" (UNIQUAC).

3.6.1 UNIQUAC

Este modelo é baseado na teoria da mecânica estatística e consiste em duas partes, uma parte combinatória que descreve a contribuição entrópica e a parte residual, devido a forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatória é determinada apenas pela composição e tamanho das moléculas, isto é, requer somente dados dos componentes puros. A contribuição residual depende das forças intermoleculares e também do parâmetro da interação energética τ_{ij} (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

O modelo UNIQUAC é:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatório}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (18)$$

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)_{\text{combinatório}} + \ln(\gamma_i)_{\text{residual}} \quad (19)$$

Os componentes combinatório e residual são dados por:

$$\ln(\gamma_i)_{\text{combinatório}} = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (20)$$

$$\ln(\gamma_i)_{\text{residual}} = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (21)$$

com l_i dado por:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (22)$$

em que o número de coordenação z é normalmente 10 (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

O parâmetro Φ_i representa a fração volumétrica da espécie i :

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (23)$$

em que r_i é um parâmetro volumétrico da espécie i e x_i a fração molar da fase líquida.

O parâmetro θ_i representa a fração de área superficial da espécie i :

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (24)$$

em que q_i é um parâmetro de área superficial da espécie i .

O parâmetro que representa a interação energética entre as espécies é dado por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \quad (25)$$

Os parâmetros r e q são medidos para cada espécie molecular e são obtidos pelo método de contribuição de grupos. A idéia é que a molécula pode ser considerada como uma coleção de grupos funcionais, e que R_i e Q_i , volume e a área superficial do grupo funcional respectivamente, será aproximadamente o mesmo para quaisquer moléculas presentes. Os valores de r_i e q_i são dados pela somatória de R_i e Q_i respectivamente. Estes valores dos grupos funcionais são tabelados.

A vantagem deste método é a possibilidade de obterem-se as propriedades de muitas moléculas diferentes a partir de alguns grupos funcionais (SANDLER, 1999). A molécula de glicerina $C_3H_8O_3$, por exemplo, é composta pelos grupos: CH, CH_2 e OH.

3.6.2 UNIFAC

O método UNIFAC é uma adaptação do UNIQUAC, acrescida da técnica de contribuição de grupos funcionais, considerando a molécula como uma “solução de grupos funcionais” (GUNTHER, 1988). O coeficiente de atividade é dado pela soma de contribuições combinatória e residual. A parte combinatória representa a diferença no tamanho e forma das moléculas e é calculada da mesma forma que o método UNIQUAC, enquanto a parte residual representa as forças intermoleculares e é calculada a partir das propriedades das misturas (contribuição entálpica).

$$\ln(\gamma_i)_{\text{residual}} = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (26)$$

em que k é o número de grupos funcionais, $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula de espécie i e $\Gamma_k^{(i)}$ é contribuição residual para o coeficiente de atividade do grupo k em fluido puro de moléculas de espécie i .

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (27)$$

A fração de área superficial do grupo m é dada por:

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (28)$$

,em que X_m é a fração molar do grupo m na mistura, e:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{(u_{mn} - u_{nn})}{RT} \right] = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (29)$$

em que u_{mn} é a medida da energia de interação entre os grupos m e n e a_{mn} são os parâmetros de interação entre os grupos.

Este modelo, diferentemente do UNQUAC, que necessita de dados experimentais, é um modelo de predição, pois todos os valores necessários são calculados a partir do método de contribuição de grupos funcionais (SANDLER, 1999).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros a_{mn} que serão utilizados neste trabalho e a partir deste item, o UNIFAC sem nenhuma alteração será denominado **UNIFAC – original**.

Tabela 2 – Parâmetros a_{mn} para o UNIFAC – original.

	CH _n	OH	H ₂ O
CH _n	0	986,5	1318
OH	156,4	0	353,5
H ₂ O	300	-229,1	0

O método UNIFAC possui a limitação característica de um método de contribuição de grupos: o efeito de proximidade. Ocorre quando 2 ou mais grupos polares estão situados no mesmo carbono ou em carbonos adjacentes. No caso da glicerina, cada grupo –OH está situado em carbonos adjacentes. A recomendação de Sandler (1994) é que o método UNIFAC não deve ser utilizado para grupos fortemente polares separados por menos de 3 ou 4 carbonos.

A recomendação é utilizar parâmetros que contemplem com mais detalhe a estrutura molecular, sem perder o conceito do método de contribuição de grupos. Entretanto,

quanto mais grupos são definidos, mais dados experimentais são necessários e a vantagem do uso da metodologia de contribuição de grupos pode ser perdida. Wu e Sandler (1989) sugerem encontrar experimentalmente parâmetros ótimos de interação para dois casos extremos, um caso em que os efeitos de proximidade não são relevantes e outro em que eles são muito importantes.

Marcolli e Peter (2005) propõem novos parâmetros para sistemas contendo polióis e água, definindo novos grupos de alcanos:

- CH_n ($n=0, 1, 2$) com o grupo **hidroxila**: (CH_n+OH)
- CH_n ($n=0, 1, 2, 3$) em cadeias **hidrofóbicas**: ($\text{CH}_n\text{-Hy}$).
O grupo $-\text{CH}_3$ do etanol é a única exceção, sendo considerado deste grupo.
- CH_n ($n=0, 1, 2, 3$) em **álcoois**: ($\text{CH}_n\text{-ol}$)

As Tabelas 3 e 4 apresentam graficamente os novos grupos e listam os valores dos novos parâmetros a_{mn} de interação entre os grupos. A utilização destes parâmetros neste trabalho será denominada como aplicação do **UNIFAC – Marcolli e Peter (2005)**.

Tabela 3 – Novos grupos propostos por Marcolli e Peter (2005) para o UNIFAC e aplicados para o etanol e a glicerina.

	Etanol	Glicerina
● - (CH_n+OH)		
● - ($\text{CH}_n\text{-Hy}$)
● - -OH		

Tabela 4 – Parâmetros a_{mn} propostos para o UNIFAC – Marcolli e Peter (2005).

	(CH_n+OH)	($\text{CH}_n\text{-Hy}$)	($\text{CH}_n\text{-ol}$)	OH	H_2O
(CH_n+OH)	0,0	0,0	0,0	986,5	2314
($\text{CH}_n\text{-Hy}$)	0,0	0,0	0,0	986,5	1325
($\text{CH}_n\text{-ol}$)	0,0	0,0	0,0	986,5	1890
OH	156,4	156,4	156,4	0,0	276,4
H_2O	-89,71	362,1	162,3	-153,0	0,0

3.7 COEFICIENTE DE FUGACIDADE DA FASE VAPOR

Como o coeficiente de fugacidade é adimensional, este é mais fácil de ser calculado do que a fugacidade (DAUBERT, 1985). O coeficiente de fugacidade de um componente depende da temperatura, pressão e, no caso de uma mistura multicomponente, de todas as frações molares da fase vapor.

Neste estudo será utilizada a simplificação de que o coeficiente de fugacidade é independente da composição da mistura, isto é, considera-se uma mistura ideal de gases reais. Por isso, todos os métodos de cálculo apresentados a seguir serão apenas para substâncias puras.

3.7.1 Equação de Estado

A partir da definição do coeficiente de fugacidade para substância pura:

$$\ln \phi = \ln \frac{f}{P} \quad (30)$$

Obtêm-se as eq. (31) e (32):

$$\left[\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \right]_T \quad (31)$$

$$\ln \phi = \int_{\infty}^V \left(V - \frac{RT}{P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad (32)$$

Para exemplificar a aplicação direta do uso de uma equação de estado cúbica, para este cálculo, escolheu-se a Equação de Estado (EdE) de Peng e Robinson (PR):

$$P = \frac{RT}{V - b_{PR}} - \frac{\alpha_{PR} a_{PR}}{V(V + b_{PR}) + b_{PR}(V - b_{PR})} \quad (33)$$

$$a_{PR} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (34)$$

$$b_{PR} = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (35)$$

$$\alpha_{PR} = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (36)$$

A aplicação direta da Equação de Estado de Peng e Robinson para o cálculo do coeficiente de fugacidade é a eq. (37):

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - B_{PRi}) - \frac{A_{PRi}}{2\sqrt{2}B_{PRi}} \ln \left(\frac{Z_i + 2,414B_{PRi}}{Z_i - 0,414B_{PRi}} \right) \quad (37)$$

Para a EdE de Peng e Robinson:

$$A_{PR} = \frac{a_{PR}\alpha_{PR}P}{R^2 T^2} = 0,45724 \alpha_{PR} \frac{P_r}{T_r^2} \quad (38)$$

$$B_{PR} = \frac{b_{PR}P}{RT} = 0,07780 \frac{P_r}{T_r} \quad (39)$$

O fator de compressibilidade, Z_i , pode ser calculado pela eq. (40):

$$Z_i = 1 + B_{PRi} - B_{PRi} C_{PRi} \frac{Z_i - B_{PRi}}{(Z_i + \varepsilon B_{PRi})(Z_i + \sigma B_{PRi})} \quad (40)$$

em que para a EdE de Peng e Robinson:

$$C_{PR} = \frac{a_{PR}\alpha_{PR}}{b_{PR}RT} \quad (41)$$

e as constantes σ e ε são:

$$\sigma = 1 + \sqrt{2}$$

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{2}$$

As equações de estado cúbicas são métodos simples, robustos e computacionalmente econômicos para sistemas de equilíbrio de fases para hidrocarbonetos e sistemas pouco polares. Sua única limitação está na predição de sistemas de equilíbrio de fases para misturas polares e muito polares (MELHEM; SAINI; GOODWIN, 1989).

Para assegurar predições confiáveis de pressão de vapor para substâncias polares, Melhem; Saini e Goodwin (1989) propõem a eq. (42) para o termo atrativo, α_{PR} , com 2 parâmetros. Os fatores m e n são empíricos, determinados a partir de dados experimentais de pressão de vapor.

$$\alpha_{PR}(T) = \exp \left[m(1 - T_r) + n(1 - \sqrt{T_r})^2 \right] \quad (42)$$

Almeida; Aznar e Silva Telles (1991) propõem a eq. (43) com três parâmetros.

$$\alpha_{PR}(T) = \exp \left[m(1 - T_r) + n(T_r)^{\Gamma-1} + n(T_r^{-1} - 1) \right] \quad (43)$$

No estudo de Aznar e Silva Telles (1997), as propostas de Melhem; Saini e Goodwin (1989) e Almeida; Aznar e Silva Telles (1991) são comparadas e um banco de dados é compilado com os fatores de cada equação para 468 substâncias, inclusive para a glicerina. Conclui-se que os desvios da proposta de Almeida; Aznar e Silva Telles (1991) são significativamente menores.

Para a determinação do coeficiente de fugacidade para o sistema água, etanol e glicerina, será utilizada a Equação de Estado de Peng e Robinson com o termo atrativo dependente da temperatura proposto por Almeida; Aznar e Silva Telles (1991). Os fatores compilados por Aznar e Silva Telles (1997) para o sistema em estudo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros para o termo atrativo dependente da temperatura de Almeida; Aznar e Silva Telles (1991).

Substância	m	n	Γ
Água	0,81473	0,02707	0,96611
Etanol	1,36653	-0,04523	1,02803
Glicerina	0,62353	0,38149	0,22358

3.7.2 Equação de Estado Virial

A Equação de Estado Virial é uma série polinomial infinita no inverso do volume, representada pela eq. (44):

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (44)$$

Em que B, C ... são denominados de segundo, terceiro ... coeficientes da equação de Estado Virial e são funções apenas da temperatura para um fluido puro. A equação de Estado Virial na sua forma truncada é a eq. (45):

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (45)$$

3.8 DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO VIRIAL

Com o objetivo de estudar a não idealidade da fase vapor do sistema água, etanol e glicerina, será calculado o segundo coeficiente da equação de Estado Virial. A sua relação com o coeficiente de fugacidade é a eq. (46):

$$\ln \phi_i = \frac{B_i P}{RT} \quad (46)$$

Foram encontradas na literatura duas abordagens que contemplam o cálculo de substâncias orgânicas e polares que podem ser aplicadas para a glicerina:

- Método de contribuição de grupos
 - McCann e Danner (1984)
- Teorema dos Estados Correspondentes
 - Lee e Chen (1998)
 - Xiang (2002)
 - Vetere (2007)

3.8.1 Método de contribuição de grupos

McCann e Danner (1984) propõem um método baseado na contribuição de grupos (MCG), que evita o uso de parâmetros empíricos e é aplicável para uma grande gama de substâncias.

O método foi desenvolvido para substâncias polares orgânicas, com temperaturas reduzidas, T_r , variando entre 0,5 e 5,0. Normalmente, apenas os quatro primeiros termos (a_{mi} , b_{mi} , c_{mi} e d_{mi}) são suficientes, mas para alguns grupos específicos, pode existir a necessidade do quinto termo (e_{mi}). Os grupos foram determinados a partir de dados experimentais, principalmente de Dymond e Smith (1980).

$$B = \sum n_{mi} \Delta B_i \quad (47)$$

$$\Delta B_i = a_{mi} + \frac{b_{mi}}{T_r} + \frac{c_{mi}}{T_r^3} + \frac{d_{mi}}{T_r^7} + \frac{e_{mi}}{T_r^9} \quad (48)$$

$$\sum n_{mi} \Delta B_i = \sum n_{mi} a_{mi} + \frac{\sum n_{mi} b_{mi}}{T_r} + \frac{\sum n_{mi} c_{mi}}{T_r^3} + \frac{\sum n_{mi} d_{mi}}{T_r^7} + \frac{\sum n_{mi} e_{mi}}{T_r^9} \quad (49)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (50)$$

3.8.2 Teorema dos Estados Correspondentes

As substâncias puras estão em estados correspondentes quando se encontram nas mesmas condições reduzidas de temperatura e pressão, eqs. (50) e (52) respectivamente. Assim, o enunciado do teorema dos estados correspondentes (TEC), proposto originalmente por van der Waals, é o seguinte: "Todos os gases puros manifestam os mesmos fatores de compressibilidade, Z , quando medidos nas mesmas condições reduzidas de temperatura e pressão."

$$Z = f(P_r, T_r) \quad (51)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (52)$$

Uma das grandes vantagens do TEC é sua generalidade, ou seja, é possível a representação de dados de uma determinada propriedade para inúmeras substâncias (virtualmente qualquer uma) com somente um gráfico. A premissa inicial do TEC pode ser corrigida, incluindo-se um terceiro parâmetro que suavizasse os desvios do TEC, originando a eq. (53) (TERRON, 2009):

$$Z = f(P_r, T_r, \xi) \quad (53)$$

Dentre os vários ξ estudados, o fator de compressibilidade crítico (Z_c) e o fator acêntrico (ω) estão entre os mais usados.

$$\omega = -1 - \log P_r \Big|_{T_r=0,7} \quad (54)$$

$$Z_c = \frac{P_c}{R\rho_c T_c} \quad (55)$$

Calcular os coeficientes da equação de Estado Virial em função da energia potencial é interessante, mas este método encontra limitações, como p. ex., o conhecimento de forças intermoleculares, em particular, em moléculas polares e/ou com formação de ligação de hidrogênio (LEE; CHEN, 1998).

O modelo de estados correspondentes empírico é uma escolha alternativa para objetivos na área de engenharia. Embora existam diversos modelos desenvolvidos que calculam com grande exatidão para a maioria dos fluidos normais, eles não são satisfatórios para generalizar parâmetros polares de substâncias polares. Utilizando parâmetros apropriados para caracterizar as contribuições assimétricas, polares e associativas pode ser a chave para o sucesso de um novo modelo (LEE; CHEN, 1998).

Métodos derivados do TEC para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial serão apresentados a seguir, contemplando as características orgânicas e polares da glicerina.

3.8.3 TEC de Lee e Chen (1998)

Lee e Chen (1998) propõem a eq. (56) com base no Teorema dos Estados Correspondentes:

$$B_r = F^{(0)} + \omega_0 F^{(1)} + (\omega - \omega_0) F^{(2)} \quad (56)$$

$$F^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} \quad (57)$$

$$F^{(1)} = 0,0943 - \frac{0,0142}{T_r} + \frac{0,3001}{T_r^2} - \frac{0,3970}{T_r^3} - \frac{0,0112}{T_r^8} \quad (58)$$

$$F^{(2)} = \frac{-\alpha_{lc}}{T_r^{(n_{lc})}} \quad (59)$$

$$B_r = \frac{BP_c}{RT_c} \quad (60)$$

O termo $(\omega - \omega_0) F^{(2)}$ representa os efeitos polares e de ligação do hidrogênio. Os demais parâmetros propostos possuem os seguintes cálculos:

$$\omega_0 = 7,706 \times 10^{-4} + 0,033 R_g + 0,01506 R_g^2 - 9,997 \times 10^{-4} R_g^3 \quad (61)$$

em que:

ω_0 : fator acêntrico “não polar”

R_g : raio de giração, Å

Os valores ótimos de α_{lc} e do expoente n_{lc} foram determinados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial. Foi proposta a seguinte relação para generalizar o cálculo de α_{lc} e do expoente n_{lc} com o conhecimento do momento dipolo:

$$\alpha_{lc} = -0,5399 \times 10^{-2} + 0,8568 \times 10^{-3} \mu_r \quad (62)$$

$$n_{lc} = 10,7 - 0,031 \mu_r \quad (63)$$

$$\mu_r = 10^5 \times \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (64)$$

em que:

n_{lc} : expoente da temperatura no termo de polaridade/associação

α_{lc} : parâmetro de polaridade/associação

μ_r : momento dipolo reduzido

P_c : pressão crítica, Pa, multiplicada por 10^5

3.8.4 TEC de Xiang (2002)

Utilizando uma definição similar à do fator acêntrico, eq. (54), Xiang (2002) desenvolveu um novo parâmetro para estados correspondentes para medir o desvio de uma molécula altamente não esférica. A molécula do argônio, com $Z_c=0,29$, será considerada como o padrão de uma molécula esférica. O fator de compressibilidade crítico será calculado a partir da eq. (55).

$$\theta = (Z_c - 0,29)^2 \quad (65)$$

O princípio de estados correspondentes é estendido da seguinte maneira:

$$F = F^{(0)} + F^{(1)}\omega + F^{(2)}\theta \quad (66)$$

em que F representa uma propriedade.

O segundo coeficiente da equação Virial reduzido será calculado pela eq. (67):

$$B_r = \frac{-b_0}{T_r^{3/4}} \exp\left(\frac{b_1}{T_r^3}\right) + \frac{b_2}{T_r^{1/2}} \quad (67)$$

Diferentemente do TEC de Lee e Chen (1998), que utilizou a eq. (60), o segundo coeficiente da equação Virial será calculado pela eq. (68)

$$B_r = B\rho_c = \frac{BP_c}{Z_cRT_c} \quad (68)$$

Os parâmetros b_i , dependentes da substância, foram definidos por Xiang (2002) conforme as eq. (69), (70) e (71).

$$b_0 = b_{00} + b_{01}\omega + b_{02}\theta \quad (69)$$

$$b_1 = b_{10} + b_{11}\omega + b_{12}\theta \quad (70)$$

$$b_2 = b_{20} + b_{21}\omega + b_{22}\theta \quad (71)$$

Os parâmetros b_{ij} foram determinados a partir de dados experimentais do argônio (padrão de uma molécula esférica), etano, propano, difluorometano (moléculas definidas como quase esféricas) e água (molécula altamente não esférica). Os coeficientes b_{ij} , apresentados na Tabela 6, são independentes da temperatura e da substância e espera-se que sejam aplicáveis universalmente para todas as classes de moléculas.

Tabela 6 – Coeficientes para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Xiang (2002)

b_{00}	4,553
b_{01}	4,172
b_{02}	0
b_{10}	0,02644
b_{11}	0,075
b_{12}	16,5
b_{20}	3,530
b_{21}	4,297
b_{22}	0

3.8.5 TEC de Vetere (2007)

Vetere (2007) propõe um novo parâmetro, β_{vt} que contém contribuições relativas à acentricidade, α_{vt} , e à polaridade, $\alpha_{vt,p}$, do fluido estudado:

$$\beta_{vt} = \alpha_{vt} + \alpha_{vt,p} \quad (72)$$

Esse novo parâmetro é generalizado para diversas classes de substâncias, utilizando 2 alternativas:

- a relação linear do parâmetro de solubilidade de Hildebrand:

$$\beta_{vti} = A_{vt1} + B_{vt1}\delta_i \quad (73)$$

- a relação linear do fator de polaridade, W_p :

$$\beta_{vti} = A_{vt2} + B_{vt2}W_{pi} \quad (74)$$

em que:

$$W_p = \left(T_b^{1,72} / MM \right) - 263 \quad (75)$$

Para a classe dos álcoois, sugere-se:

$$\beta_{vti} = -0,94 + 0,16\delta_i \quad (76)$$

A equação para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial proposta é a eq. (77), utilizando a eq. (60) para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial:

$$B_r = F^{(0)} + \beta_{vti}F^{(1)} \quad (77)$$

em que:

$$F^{(0)} = 0,1455 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (78)$$

$$F^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (79)$$

4 METODOLOGIA

A metodologia consiste na descrição dos cálculos efetuados segundo os métodos descritos na revisão bibliográfica (itens 3.4 a 3.8), na apresentação dos dados utilizados para a realização dos cálculos e nos dados experimentais que serão objeto de comparação com os resultados encontrados.

4.1 ROTEIRO DOS CÁLCULOS EFETUADOS

O estudo rigoroso do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina, considerando as suas características polares e associativas, será realizado a partir da eq. (15) desenvolvida no item 3.4. Uma representação gráfica da metodologia proposta, de forma resumida, está apresentada na Figura 6:

Figura 6 – Resumo da metodologia proposta.

A relação de equilíbrio líquido-vapor da Figura 6 foi dividida em 4 grupos: coeficiente de atividade, coeficiente de fugacidade, pressão de vapor e fator de Poynting. O cálculo de cada grupo requer as propriedades das substâncias e os parâmetros específicos dos

métodos aplicados. Ressalta-se que esses grupos possuem a dependência das seguintes variáveis:

1. **Coefficiente de atividade (γ_i):** função da temperatura e das frações molares da fase líquida;
2. **Coefficiente de fugacidade (ϕ_{ivs} e ϕ_{iv}):** função da temperatura e da pressão;
3. **Pressão de vapor (P_{vi}):** função da temperatura;
4. **Fator de Poynting** $\left(\exp \left[\frac{V_{il}(P - P_{vi})}{RT} \right] \right)$: função da temperatura.

Conclui-se que no estudo proposto será necessária a aplicação de métodos iterativos para a determinação da temperatura de bolha do sistema e que todos os grupos de cálculo dependerão deste parâmetro.

Após a pesquisa na literatura, escolheram-se métodos de cálculo para cada um dos grupos. Como não existem dados experimentais para o sistema estudado, o coeficiente de atividade será calculado pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, comparando os parâmetros a_{mn} do UNIFAC – original da Tabela 2 com os parâmetros do UNIFAC – Marcolli e Peter (2005) da Tabela 4, que consideram o efeito de proximidade do grupo -OH.

Dados experimentais do coeficiente de fugacidade não foram encontrados para a glicerina e, conseqüentemente, não existem dados sobre as interações das substâncias do sistema. Por isso, 3 abordagens serão utilizadas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade: a partir da Equação de Estado de Peng e Robinson, cálculo do segundo coeficiente da equação Virial a partir do método de contribuição de grupos de grupos de McCann e Danner (1984) e do Teorema dos estados correspondentes propostos por Lee e Chen (1998), Xiang (2002) e Vetere (2007).

A pressão de vapor será calculada pela equação proposta por Yaws (1999) para a água e glicerina e a equação de Wagner para o etanol, conforme item 4.2.2. O fator de Poynting também utilizará a pressão de vapor e será estimado o volume do líquido a partir da densidade calculada pela equação de Rackett modificada, conforme item 4.2.4.

As simplificações que serão adotadas nas funções estudadas estão sumarizadas a seguir:

- O coeficiente de fugacidade é independente da composição da mistura, isto é, considera-se uma mistura ideal de gases reais:

$$(\phi_{ivs}) = (\phi_{ivs} \text{ da substância pura})$$

$$(\phi_{iv}) = (\phi_{iv} \text{ da substância pura});$$

- O líquido é incompressível, isto é, o seu volume é independente da pressão.

Os métodos escolhidos para os cálculos dos 4 grupos estão representados na Figura 7:

Figura 7 – Métodos de cálculo utilizados na metodologia proposta.

Para o estudo da aplicação do UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade, o fator de não idealidade não será considerado, isto é, $\gamma_i=1,0$. Por isso, na condição de equilíbrio termodinâmico, a partir da relação entre as fugacidades do líquido e do vapor:

$$y_i = \gamma_i \frac{P_{iv}}{P} x_i \quad (80)$$

Conseqüentemente, as iterações para o cálculo da temperatura de bolha e das frações molares da fase vapor foram baseadas na relação:

$$P = \sum_i [\gamma_i(T, x_i) \times P_{iv}(T) \times x_i] \quad (81)$$

O roteiro de cálculo utilizado segue no esquema da Figura 8:

Figura 8 – Roteiro de cálculo aplicado no estudo do UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade.

Com objetivo de verificar o comportamento da relação do coeficiente de fugacidade do vapor saturado e do vapor na temperatura do sistema, utilizaram-se dados experimentais de pressão, temperatura e frações molares do líquido e do vapor para os sistemas binários: água-etanol e água-glicerina. Os 3 grupos restantes foram calculados da seguinte maneira:

1. **Coefficiente de atividade:** UNIFAC escolhido a partir da discussão realizada no item 5.1;
2. **Pressão de vapor:** calculado a partir de Yaws (1999) para a água e a glicerina e da equação de Wagner para o etanol;
3. **Fator de Poynting:** admitindo líquido incompressível, utilizando o cálculo da densidade pela equação de Rackett modificada.

Este procedimento será denominado neste trabalho como “**cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade**”, com a sua eq. (82) desenvolvida a partir da eq. (15) do item 3.4:

$$\frac{\phi_{ivs}}{\phi_{iv}} = \frac{y_i}{x_i} \times \frac{1}{\gamma_i} \times \frac{P}{P_{iv}} \times \left(\exp \left[\frac{V_{il}(P - P_{vi})}{RT} \right] \right)^{-1} \quad (82)$$

O coeficiente de fugacidade será calculado a partir da Equação de Estado de Peng e Robinson e do segundo coeficiente da equação de Estado Virial do componente puro. Ambos os métodos são dependentes apenas da pressão e temperatura do sistema. Os dados serão comparados com dados experimentais da água e do etanol. Os resultados da glicerina serão comparados com os resultados do “cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade”. A escolha do método de cálculo será decidida pela comparação dos dados experimentais existentes, isto é, a decisão será pelo método que melhor se ajustar aos valores da água e do etanol.

Conforme descrito no início deste item, os métodos selecionados para o cálculo da pressão de vapor e do fator de Poynting são dependentes apenas da temperatura.

Após a escolha dos métodos de cálculo para os coeficientes de atividade e de fugacidade, será calculado o equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina, considerando todas as não idealidades da fase vapor e líquida. O roteiro de cálculo utilizado segue no esquema da Figura 9.

As iterações para o cálculo da temperatura de bolha e das frações molares da fase vapor serão realizadas em duas etapas. A realização de dois processos iterativos justifica-se por tentativas frustradas de apenas uma iteração, em que não ocorreu a convergência de

resultados para altas concentrações de glicerina. A primeira iteração foi realizada de maneira análoga ao processo investigativo do coeficiente de atividade, considerando $\mathfrak{Z}_i=1,0$ e a eq. (81). Na segunda iteração foram considerados os resultados do coeficiente de fugacidade e do fator de Poynting, utilizando a eq. (83):

$$P = \sum_i \left[\frac{\gamma_i(T, x_i) \times P_{iv}(T) \times x_i}{\mathfrak{Z}_i(T)} \right] \quad (83)$$

Figura 9 – Roteiro de cálculo aplicado no estudo do UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade.

O sistema considerado possui pressão constante de 700 mmHg (pressão ambiente do LSTM) e a faixa de temperatura estudada será entre o ponto de ebulição do mais volátil (etanol) e do menos volátil (glicerina). Quando os resultados forem comparados com dados experimentais, a pressão utilizada será de 760 mmHg.

4.2 FONTE DE DADOS

Todos os métodos relacionados anteriormente requerem vários dados sobre as propriedades dos componentes do sistema. A sua discussão será nos itens 4.2.1 a 4.2.4.

Os métodos devem ser comparados e validados com dados experimentais, quando possível. As suas fontes serão discutidas nos itens 4.2.5 e 4.2.6, a sua representação gráfica está no Apêndice A e os dados estão nos Anexos A, B e C.

4.2.1 Propriedades dos componentes do sistema: água – etanol – glicerina

Seguem na Tabela 7 as propriedades críticas, o fator acêntrico, o momento dipolo, o raio de giração e o parâmetro de solubilidade das propriedades da água e do etanol, obtidas de Yaws (1999).

Não serão utilizadas as propriedades críticas para a glicerina compiladas por Yaws (1999), pois Kudchadker; Ambrose e Tsonopoulos (2001) recomendam o uso de dados experimentais de temperatura e pressão críticas publicados por Nikitin; Pavlov e Skripov (1993). Não foram encontradas informações sobre o volume crítico da glicerina, permanecendo o valor de Yaws (1999).

O fator de compressibilidade crítico foi calculado pela Eq. (84).

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (84)$$

O fator acêntrico foi estimado pela Eq. (85) proposta por Poling, Prausnitz e O'Connell (2001). Todas as propriedades da glicerina também estão apresentadas na Tabela 7.

$$\omega = -\frac{\ln(P_c/1,01325) + F^{(0)}(T_{br})}{F^{(1)}(T_{br})} \quad (85)$$

em que:

$$F^{(0)} = \frac{-5,97616\tau_{br} + 1,29874\tau_{br}^{1,5} - 0,60394\tau_{br}^{2,5} - 1,06841\tau_{br}^5}{T_{br}} \quad (86)$$

$$F^{(1)} = \frac{-5,03365\tau_{br} + 1,11505\tau_{br}^{1,5} - 5,41217\tau_{br}^{2,5} - 7,46628\tau_{br}^5}{T_{br}} \quad (87)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (88)$$

$$\tau_{br} = 1 - \frac{T_b}{T_c} \quad (89)$$

Tabela 7 – Propriedades dos componentes do sistema

	Água H ₂ O	Etanol C ₂ H ₆ O	Glicerina C ₃ H ₈ O ₃	
MM	18,015	46,069	92,095	massa molecular, g/mol
T _b	373,15	351,44	563,15	temperatura de ebulição, K
T _c	647,13	516,25	850,00	temperatura crítica, K
P _c	220,55	63,84	75,00	pressão crítica, bar
V _c	56,0	166,9	264,0	volume crítico, cm ³ /mol
Z _c	0,229	0,248	0,280	fator de compressibilidade crítico
ω	0,345	0,637	0,5585	fator acêntrico
μ	1,85	1,69	4,21	momento dipolo, D
R _g	0,615	2,259	3,520	raio de giração, Å
δ	47,813	26,421	34,315	parâmetro de solubilidade, (J/cm ³) ^{0,5}

Fonte: Yaws (1999)

Nikitin; Pavlov e Skripov (1993).

4.2.2 Pressão de vapor

Os dados para o cálculo da pressão de vapor da água e da glicerina estão descritos em Yaws (1999), abrangendo totalmente a faixa de temperatura estudada, isto é, entre 351,44 K e 563,15 K (entre 78°C e 290°C).

$$\log_{10} P_{pv} = A_{pv} + \frac{B_{pv}}{T} + C_{pv} \log_{10} T + D_{pv} T + E_{pv} T^2 \quad (90)$$

em que:

P_{pv} : pressão de vapor, mmHg

A_{pv} , B_{pv} , C_{pv} , D_{pv} , E_{pv} : coeficientes de regressão de uma substância química para a equação de Yaws (1999)

Seguem na Tabela 8 os coeficientes e os limites de temperatura mínima e máxima ($T_{pv_mín}$ e $T_{pv_máx}$ respectivamente) para o cálculo da pressão de vapor para a água e glicerina:

Tabela 8 – Dados para o cálculo da pressão de vapor para a água e glicerina

	Água H ₂ O	Glicerina C ₃ H ₈ O ₃
A_{pv}	+29,8605	-62,7929
B_{pv}	-3,1522*10 ⁺³	-3,6585*10 ⁺³
C_{pv}	-7,3037	+3,4249*10 ⁺¹
D_{pv}	+2,4247*10 ⁻⁹	-5,1940*10 ⁻²
E_{pv}	+1,8090*10 ⁻⁶	+2,2830*10 ⁻⁵
$T_{pv_mín}$	273,16	291,33
$T_{pv_máx}$	647,13	723,00

Fonte: Yaws (1999)

Não pode ser aplicada a eq. (90) para o etanol, pois ela é válida apenas até a sua temperatura crítica (516,25 K). Conforme Poling; Prausnitz e O'Connell (2001), equações do tipo de Antoine não podem ser utilizadas em temperaturas fora da faixa especificada. Entretanto, a equação de Wagner, apresentada com 5 parâmetros, conforme a eq. (91), permite a extrapolação para altas pressões:

$$\ln\left(\frac{P_{pv}}{P_c}\right) = \frac{a_w \tau + b_w \tau^{1,5} + c_w \tau^{2,5} + d_w \tau^5 + e_w \tau^6}{T_r} \quad (91)$$

$$\tau = 1 - T_r \quad (92)$$

em que:

a_w , b_w , c_w , d_w , e_w : parâmetros da equação de Wagner

A partir de dados experimentais, Poling (1996) obteve os 5 parâmetros da equação de Wagner para o etanol, conforme a apresentado na Tabela 9:

Tabela 9 – Dados para o cálculo da pressão de vapor para o etanol

	Etanol C_2H_6O
a_w	-8,73909
b_w	1,36475
c_w	-5,275
d_w	4,7944
e_w	-4,58824

Fonte: Poling (1996)

4.2.3 Dados experimentais de pressão de vapor da glicerina

Cammenga; Schulze e Theuerl (1977) relatam que existe imprecisão nos dados de pressão de vapor para a glicerina a baixas temperaturas. Em Yaws (1999) não é possível rastrear a fonte de dados de pressão de vapor compilados e utilizados para o cálculo dos parâmetros da equação de cálculo da pressão de vapor em função da temperatura.

Tabela 10 – Dados de experimentais de pressão de vapor da glicerina.

T (K)	$P \times 10^3$ (mmHg)
291,13	0,0697
291,18	0,0716
298,75	0,187
303,46	0,336
305,65	0,407
307,23	0,493
307,24	0,500
311,16	0,757
313,48	1,02
313,53	1,02
319,19	1,71
325,07	2,86
325,11	3,09
331,44	6,13
337,12	9,10
341,35	14,8

Fonte: Cammenga; Schulze e Theuerl (1977)

Como os valores baixos de pressão de vapor dificultam a convergência dos métodos iterativos das Figuras 8 e 9, os valores calculados pela eq. (90) de Yaws (1999) serão comparados com os dados experimentais de Cammenga;Schulze e Theuerl (1977).

A Tabela 10 apresenta os dados experimentais de Cammenga;Schulze e Theuerl (1977) e na Figura 10, os pontos experimentais de Cammenga;Schulze e Theuerl (1977) são comparados com os dados calculados a partir de Yaws (1999).

Figura 10 – Pressão de vapor da glicerina em função da temperatura. Dados experimentais de Cammenga;Schulze e Theuerl (1977) e dados calculados a partir de Yaws (1999)

Pode-se observar que os dados calculados estão bem consistentes com os dados experimentais adotados.

4.2.4 Densidade do líquido

O cálculo do fator de Poynting requer o cálculo da pressão de vapor (descrita no item 4.2.2) e do volume do líquido, quando admitido líquido incompressível. O volume será calculado a partir do inverso da densidade.

A densidade do líquido saturado em função da temperatura do sistema será calculada pela equação modificada de Rackett.

$$\rho = \{A_{rk} * B_{rk}\}^{-\tau^{(n_{rk})}} \quad (93)$$

em que:

ρ : densidade do líquido saturado, g/mL

τ : definido pela Eq. (92)

A_{rk} , B_{rk} , n_{rk} : coeficientes de regressão para uma substância química

Seguem na Tabela 11 os dados e os limites de temperatura mínima e máxima ($T_{rk_mín}$ e $T_{rk_máx}$ respectivamente) para o cálculo da densidade do líquido para a água, etanol e glicerina. Também será apresentada a densidade do líquido na temperatura de 25°C.

Tabela 11 – Dados para o cálculo da densidade do líquido para o sistema: água – etanol – glicerina

	Água H ₂ O	Etanol C ₂ H ₆ O	Glicerina C ₃ H ₈ O ₃
A_{rk}	0,34710	0,26570	0,34908
B_{rk}	0,27400	0,26395	0,24902
n_{rk}	0,28571	0,23670	0,15410
T_c	647,13	516,25	723,00
$T_{rk_mín}$	273,16	159,05	291,33
$T_{rk_máx}$	647,13	516,25	723,00
ρ (25°C)	1,027	0,787	1,257

Fonte: Yaws (1999)

A densidade do líquido e, conseqüentemente, o fator de Poynting, não serão calculados para o etanol, quando o sistema possuir temperatura acima da temperatura crítica do etanol.

4.2.5 Dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor

Não foram encontrados dados experimentais para o sistema água, etanol e glicerina em estudo. Por isso, apenas subsistemas calculados poderão ser comparados com a literatura. Os sistemas binários selecionados neste trabalho estão sumarizados na Tabela 12. Os dados experimentais estão nas Tabelas 19 e 20 do Anexo A e sua representação gráfica, nas Figuras 53 a 57 do Apêndice A.

Tabela 12 – Resumo das características dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas água – etanol, água – glicerina e glicerina – etanol.

Sistema	Autores	Pressão (mmHg)	Temperatura (K)	Nº pontos
Água-etanol	Kojima et. al. (1968) citado por Gmehling, Onken e Arlt (1981)	760	351,48 – 373,15	21
Água-etanol	Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)	760	351,33 – 362,19	18
Água-glicerina	Bandrowski e Trybula (1972) citado por Gmehling, Onken e Arlt (1981)	760	N/A	12
Água-glicerina	Chen e Thompson (1970)	760	379,45 – 551,95	16
Água-glicerina	Oliveira (2009)	760	384,01 – 480,59	17
Etanol-glicerina	Oliveira (2009)	760	363,51 – 453,99	20

N/A: não se aplica

Pode-se observar que os dados para os sistemas contendo glicerina são limitados e demonstram imprecisão para altas concentrações de glicerina, conforme as Figuras 55 e 56. Vale salientar a dificuldade de obter dados experimentais confiáveis para a glicerina devido a sua decomposição em acroleína a partir de 275°C e capacidade de reter e liberar água, dependendo da temperatura de operação.

4.2.6 Dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial

A água e o etanol possuem diversos dados experimentais publicados do segundo coeficiente da equação de Estado Virial. Para a comparação com os métodos de cálculo realizados neste trabalho, será utilizada a correlação de Kehiaian (2008) que utilizou os dados da seleção de Dymond e Smith (1980).

$$B = \sum_{i=1}^n a(i) \left[(298,15/T) - 1 \right]^{i-1} \quad (94)$$

Os parâmetros que se ajustam para a eq. (94) estão na Tabela 13. A Tabela 14 apresenta o resultado da aplicação desta correlação.

Tabela 13 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação Virial a partir da regressão de dados experimentais.

	Água H ₂ O	Etanol C ₂ H ₆ O
a(1)	-1158	-4475
a(2)	-5157	-29719
a(3)	-10301	-56716
a(4)	-10597	
a(5)	-4415	

Fonte: Kehiaian (2008)

Tabela 14 – Dados calculados a partir da eq. (94) de Kehiaian (2008) para o segundo coeficiente da equação Virial.

Água H ₂ O		Etanol C ₂ H ₆ O	
T (K)	B (cm ³ /mol)	T (K)	B (cm ³ /mol)
300	-1126	330	-2135
400	-356	340	-1676
500	-175	350	-1317
600	-104	360	-1043
700	-67	370	-843
800	-44	380	-705
900	-30	390	-622

Fonte: Kehiaian (2008)

Vale ressaltar que não foram encontrados dados experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial para a glicerina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos cálculos do coeficiente de atividade e de fugacidade foram apresentados e comparados com dados experimentais, quando possível, e apresentados por meio de gráficos nos itens 5.1 a 5.4.

O item 5.5 apresenta o resultado final deste trabalho que é o equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina, resultante de cálculos iterativos, considerando todas as não idealidades estudadas neste trabalho.

Para sistemas ternários, os gráficos em 3 dimensões poderão ser complementados com as linhas de nível que correspondem à projeção de cortes no eixo da resposta. Em comparações de 2 ou mais resultados, o uso do desvio entre estes resultados é uma ferramenta simples e eficaz.

5.1 COEFICIENTE DE ATIVIDADE

A determinação do coeficiente de atividade a partir do UNIFAC possui a vantajosa propriedade de ser uma metodologia de contribuição de grupos, isto é, não utiliza parâmetros específicos do sistema estudado. Vale ressaltar que foi realizada uma pesquisa bibliográfica dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade, mas a falta de dados experimentais do sistema água – etanol – glicerina estudado, sempre oferece uma barreira.

Por exemplo, analisou-se o cálculo do coeficiente de atividade baseado no conceito de composição local pela equação NRTL (“Non Random, Two Liquid”) de Renon e Prausnitz (1968). Apesar da vantagem de estender este método para sistemas multicomponentes utilizando apenas os parâmetros binários, não foram encontrados dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares das fases líquida e vapor para o sistema etanol-glicerina. O recente trabalho de Oliveira (2009) apresenta apenas dados de pressão, temperatura de bolha e fração molar líquida para este sistema.

Foram comparados com os dados experimentais os resultados dos sistemas binários listados abaixo, na pressão de 760 mmHg:

- Água – etanol;
- Água – glicerina;
- Etanol – glicerina.

5.1.1 Sistema Água – Etanol

Os resultados dos cálculos efetuados, à pressão de 760 mmHg, foram comparados com os dados experimentais, para as variáveis:

- Temperatura de equilíbrio líquido-vapor;
- Frações molares do equilíbrio líquido-vapor;
- Coeficiente de atividade.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

Dados experimentais:

- **DECHEMA – Kojima et. al. (1968):** dados experimentais de Kojima et. al. (1968) citado por Gmehling, Onken e Arlt (1981) de temperatura, pressão e frações molares das fases líquida e vapor, conforme Tabela 20;
- **Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993):** dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares das fases líquida e vapor e dados de coeficiente de atividade calculados a partir dos seus dados experimentais, conforme Tabela 20.

Figura 11 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.

Figura 12 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.

UNIFAC – original: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 2. Ou seja, não considera o efeito de proximidade do grupo –OH.

UNIFAC – Marcolli e Peter: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 4, propostos por Marcolli e Peter (2005). Portanto, leva em consideração o efeito de proximidade do grupo –OH.

Os dados da temperatura do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol estão apresentados na Figura 11, observando que a curva em que são aplicados os parâmetros propostos por Marcolli e Peter (2005) desvia dos dados experimentais. Vale ressaltar que o desenvolvimento do UNIFAC utilizou dados experimentais e o sistema água – etanol já foi bastante estudado. Por isso, é esperado um bom ajuste do método UNIFAC – original. Entretanto, o afastamento dos UNIFAC - Marcolli e Peter não é desejado.

Na Figura 12, com as frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema, o mesmo comportamento é observado.

Figura 13 – Coeficiente de atividade do sistema água – etanol, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg, comparado com os coeficientes de atividade calculados por Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993), a partir de seus dados experimentais.

Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993) calcularam os coeficientes de atividade para a água e o etanol a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares do líquido e vapor, utilizando a Eq. (12). Os dados estão apresentados na Tabela 21 do Anexo B. Nos coeficientes de atividade apresentados na Figura 13, é possível avaliar a diferença entre os resultados, que possuem comportamento das curvas bastante similar, mas com o desvio da idealidade ligeiramente menor para os dados resultantes dos cálculos com os novos parâmetros. Os dados calculados com o UNIFAC – original coincidem com dados de Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993).

As três variáveis analisadas apresentam o mesmo resultado. Ou seja, o UNIFAC – original é mais indicado para o sistema água-etanol do que o UNIFAC - Marcolli e Peter.

5.1.2 Sistema Água – Glicerina

Para o sistema água – glicerina, a apresentação dos dados é similar ao do sistema água – etanol. Os resultados dos cálculos efetuados, à pressão de 760 mmHg, foram comparados com os dados experimentais, para as variáveis:

- Temperatura de equilíbrio líquido-vapor;
- Frações molares do equilíbrio líquido-vapor;
- Coeficiente de atividade.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

Dados experimentais:

- **DECHEMA – Bandrowski e Trybula (1972):** dados experimentais de Bandrowski e Trybula (1972) citado por Gmehling, Onken e Arlt (1981) de pressão e frações molares das fases líquida e vapor, conforme Tabela 19;
- **Chen e Thompson (1970):** dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares das fases líquida e vapor, conforme Tabela 19;

- **Oliveira (2009):** dados experimentais de temperatura, pressão e fração molar da fase líquida, conforme Tabela 19.

UNIFAC – original: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 2. Ou seja, não considera o efeito de proximidade do grupo –OH.

UNIFAC – Marcolli e Peter: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 4, propostos por Marcolli e Peter (2005). Portanto, leva em consideração o efeito de proximidade do grupo –OH.

Os dados da temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina estão apresentados na Figura 14. Os resultados da fase líquida apresentaram comportamento similar aos dados experimentais e a curva obtida com os parâmetros propostos por Marcolli e Peter (2005) aproxima-se mais dos dados experimentais. Para a fase vapor, os dados calculados são similares entre si, mas bem distintos dos dados experimentais na faixa de altas concentrações de glicerina. Se comparado o comportamento das curvas calculadas para a fase vapor com dados da literatura a diferentes pressões, compiladas em Jakobson et al. (1985) e apresentadas na Figura 15, torna-se evidente a imprecisão do levantamento de dados experimentais da glicerina na fase vapor, onde pode ocorrer a sua decomposição em acroleína.

Na Figura 16 (a) e (b), com as frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema, os dados calculados encontram-se equidistantes dos dados experimentais. Vale ressaltar no gráfico (b) a grande diferença nos dados experimentais da composição da fase vapor da glicerina para baixas concentrações de água.

Os coeficientes de atividade apresentados na Figura 17 mostram grandes diferenças entre os métodos, tanto para valores absolutos, como para o comportamento de suas curvas. Ao contrário da comparação com os valores calculados por Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993) para o sistema água – etanol, não é possível comparar com os dados calculados por Chen e Thompson (1970), pois eles desconsideram os efeitos do fator de Poynting e da não idealidade da fase vapor, utilizando a eq. (80) para o cálculo da atividade do sistema.

Figura 14 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculada pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparada com dados experimentais.

Figura 15 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina. (a) e (c) temperatura de bolha e orvalho a 10 mmHg; (b) e (d) temperatura de bolha e orvalho a 100 mmHg. Fonte: Jakobson et al. (1985)

(a)

(b)

Figura 16 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais. (a) frações molares variando de 0,0 a 1,0; (b) destaque, ressaltando a faixa de altas concentrações da fração molar de líquido da glicerina.

Figura 17 – Coeficiente de atividade do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg.

Figura 18 – Coeficiente de atividade da água no sistema água – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais de atividade de água de Marcolli e Peter (2005) e Ninni; Camargo e Meirelles (2000), na temperatura de 25°C e pressão de 760 mmHg.

Marcolli e Peter (2005) e Ninni; Camargo e Meirelles (2000) estudaram a aplicação do UNIFAC considerando os efeitos de proximidade do grupo $-OH$ e compararam os seus resultados com dados experimentais próprios de atividade de água. No Anexo C os seus dados experimentais estão apresentados na Tabela 22. Neste trabalho, foram calculados pelos métodos UNIFAC – original e UNIFAC - Marcolli e Peter os coeficientes de atividade para o sistema água – glicerina na temperatura de $25^{\circ}C$ e pressão de 760 mmHg. A comparação dos resultados com os dados experimentais está na Figura 18, com bom ajuste dos resultados utilizando UNIFAC - Marcolli e Peter e comportamento discrepante para o método UNIFAC – original.

Para as variáveis de temperatura de equilíbrio e composição das frações molares do equilíbrio líquido-vapor, não é possível selecionar um conjunto de parâmetros para aplicar no UNIFAC. Entretanto, a variável coeficiente de atividade apresentou comportamento muito distinto dos dois métodos. Com o auxílio de dados experimentais, pode-se concluir que o sistema água – glicerina é melhor representado pelo proposta de Marcolli e Peter (2005).

Convém lembrar a limitação do método UNIFAC, efeito de proximidade, que ocorre quando 2 ou mais grupos (no caso, os grupos $-OH$ da glicerina) estão situados no mesmo carbono ou em carbonos adjacentes (SANDLER, 1994). Não foram encontrados estudos conclusivos sobre este efeito, mas comparando os resultados das Figuras 13 (sistema água – etanol) e 17 (sistema água – glicerina) pode-se concluir que esta restrição não deve ser desprezada.

5.1.2 Sistema Etanol – Glicerina

Para o sistema etanol – glicerina, a apresentação dos dados é similar aos sistemas apresentados anteriormente. Os resultados dos cálculos efetuados, à pressão de 760 mmHg, foram comparados com os dados experimentais, para as variáveis:

- Temperatura de equilíbrio líquido-vapor;
- Coeficiente de atividade.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

Dados experimentais:

- **Oliveira (2009):** dados experimentais de temperatura, pressão e fração molar da fase líquida, conforme Tabela 20.

UNIFAC – original: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 2.

UNIFAC – Marcolli e Peter: resultados obtidos com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC, utilizando os parâmetros da Tabela 4, propostos por Marcolli e Peter (2005).

Para o sistema etanol – glicerina não há diferença na aplicação dos parâmetros das Tabelas 2 e 4, conforme pode ser observado nas Figuras 19 e 20. Os cálculos realizados com as duas propostas de UNIFAC apresentaram os mesmos resultados.

A temperatura de bolha do equilíbrio líquido-vapor calculada na Figura 19 não coincide com os valores calculados. Este resultado sugere que a mistura de álcoois com polióis também deve ser estudada, pois apenas o estudo de misturas de polióis com água não representou satisfatoriamente este caso.

Não é possível discutir sobre os coeficientes de atividade apresentados na Figura 20, pois os resultados são os mesmos e não foram encontrados dados experimentais.

O UNIFAC – original é mais indicado para o sistema água – etanol e o UNIFAC – Marcolli e Peter para o sistema água – glicerina. Não é possível distinguir um método para o sistema etanol – glicerina. Como o comportamento do cálculo do coeficiente de atividade para o sistema água – glicerina pelo método UNIFAC – original não forneceu resultados satisfatórios e o UNIFAC – Marcolli e Peter apresentou o mesmo comportamento dos dados experimentais, mas com um pequeno desvio, conclui-se que serão utilizados os parâmetros propostos por Marcolli e Peter (2005) na continuidade deste trabalho.

Figura 19 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina, na pressão de 760 mmHg, calculadas pelo UNIFAC, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, comparado com dados experimentais.

Figura 20 – Coeficiente de atividade do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina, com e sem efeito de proximidade do grupo -OH, na pressão de 760 mmHg.

5.2 RELAÇÃO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS

Neste item foi aplicado o “**cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade**”, descrito no item 4.1 e pela eq. (81), que é a determinação da relação entre os coeficientes de fugacidade do vapor saturado e do vapor a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares das fases líquida e vapor.

Os únicos sistemas com estes dados experimentais encontrados na literatura são:

- Água – etanol;
- Água – glicerina.

5.2.1 Sistema Água – Etanol

Os resultados dos cálculos efetuados foram comparados com os dados experimentais e nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

exp: valores considerados como experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculados pela eq. (94) de Kehiaian (2008) e detalhados no item 4.2.6. A partir destes dados, foi calculada a relação dos coeficientes de fugacidade;

UNIFAC – Marcolli e Peter: relação do coeficiente de fugacidade calculada a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares, com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC – Marcolli e Peter.

Figura 21 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – etanol

Figura 22 – Desvio da relação dos coeficientes de fugacidade calculados a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, dos coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial do sistema água – etanol

O cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade está apresentado na Figura 21, juntamente com os dados experimentais. Ambos os resultados estão próximos do valor unitário, indicando leve não idealidade da fase vapor.

Para a melhor visualização das diferenças entre os métodos, foi apresentada a Figura 22 do desvio entre os dados calculados a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares e do segundo coeficiente da equação de Estado Virial:

$$\text{desvio} = \{\text{exp} - (\text{UNIFAC})\} \quad (95)$$

Eliminando os pontos discrepantes, que são referentes aos pontos mais próximos dos pontos de ebulição das respectivas substâncias, os desvios são de:

Para a água: 0,023 a -0,012

Para o etanol: 0,032 a -0,007

Estes desvios podem ser considerados baixos e demonstram que a metodologia do cálculo inverso da relação entre os coeficientes de fugacidade pode ser aplicada e forneceu dados importantes sobre a não idealidade da fase vapor do sistema estudado.

5.2.2 Sistema Água – Glicerina

Para o sistema água – glicerina, a apresentação dos dados é similar ao do sistema água – etanol. Os resultados dos cálculos efetuados foram comparados com os dados experimentais, com exceção da glicerina. Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

exp: valores considerados como experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculados pela eq. (94) de Kehiaian (2008) e detalhados no item 4.2.6. A partir destes dados, foi calculada a relação dos coeficientes de fugacidade;

UNIFAC – Marcolli e Peter: relação do coeficiente de fugacidade calculada a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares, com o coeficiente de atividade calculado pelo método UNIFAC – Marcolli e Peter.

Figura 23 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – glicerina

O cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade está apresentado na Figura 23. Como os valores calculados para a glicerina desviam muito da unidade, identifica-se uma não idealidade da fase vapor pronunciada. Por isso, apesar da pressão do sistema em estudo ser relativamente baixa, o fator de não idealidade, $\mathfrak{Z}$, não pode ser desconsiderado. Métodos de cálculo para o coeficiente de fugacidade como equações cúbicas de estado e o segundo coeficiente da equação Virial devem ser testados.

A pesquisa dos métodos de cálculo para fluidos polares mostrou que o desvio em relação a dados experimentais para o segundo coeficiente da equação Virial é da ordem de 10 a 100 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, dependendo da classe do fluido. Alguns métodos são melhores para algumas classes de substâncias e piores para outras, sem ser possível observar algum padrão aparente. (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001)

5.3 DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO VIRIAL

O segundo coeficiente da equação de Estado Virial do componente puro foi calculado pelo método de contribuição de grupos proposto por McCann e Danner (1984) e pelos métodos que utilizam o Teorema dos estados correspondentes:

- Lee e Chen (1998)
- Xiang (2002)
- Vetere (2007)

Todos os resultados dos métodos estudados são apresentados por gráficos divididos nos itens (a) e (b). O primeiro item (a) com todos os resultados do segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido (B_r) em função da sua temperatura reduzida (T_r), comparados com os valores experimentais também reduzidos da água e do etanol, calculados pela eq. (94) de Kehiaian (2008), detalhados no item 4.2.6. O segundo item (b), possui os valores fixos de B_r entre 0 e -10, com o objetivo de facilitar a comparação entre os métodos.

5.3.1 McCann e Danner (1984)

São apresentados os resultados da utilização do MCG de McCann e Danner (1984). Segue, primeiramente, a Tabela 15 com os dados para o cálculo para cada uma das substâncias. A seguir, as equações resultantes de B_r em função de T_r e a sua representação gráfica na Figura 24.

Tabela 15 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de McCann e Danner (1984)

Substância	grupo i	n_{mi}	a_{mi}	b_{mi}	c_{mi}	d_{mi}	e_{mi}
Etanol	C-(C)(H)3	1	41,33	-103,27	-22,80	-0,0506	
C ₂ H ₆ O	C-(O)(C)(H)2	1	30,02	-24,35	-48,33	-2,902	
	O-(C)(H)	1	-87,30	268,00	-271,40	78,87	-33,410
Glicerina	C-(O)(C)2(H)	1	26,04	11,24	-58,30	-16,52	2,4344
C ₃ H ₈ O ₃	C-(O)(C)(H)2	2	30,02	-24,35	-48,33	-2,902	
	O-(C)(H)	3	-87,30	268,00	-271,40	78,87	-33,410

Equações resultantes pelo método proposto por McCann e Danner (1984):

Etanol:

$$B = -15,95 + \frac{140,38}{T_r} - \frac{342,53}{T_r^3} + \frac{75,9174}{T_r^7} - \frac{33,41}{T_r^9} \quad (96)$$

Glicerina:

$$B = -175,82 + \frac{766,54}{T_r} - \frac{969,16}{T_r^3} + \frac{214,286}{T_r^7} - \frac{97,7956}{T_r^9} \quad (97)$$

A Figura 24 mostra que a curva calculada para a glicerina está mais próxima dos dados experimentais do etanol do que a própria curva calculada para ele. Como os dados calculados para a glicerina e etanol estão muito similares, questiona-se a influência do efeito de proximidade do grupo hidroxila na glicerina que pode ser subestimada, mostrando a limitação do método.

(a)

(b)

Figura 24 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de McCann e Danner (1984) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais.
(a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de B_r entre 0 e -10.

5.3.2 Lee e Chen (1998)

São apresentados os resultados da utilização do Teorema dos estados correspondentes proposto por Lee e Chen (1998). Segue, primeiramente, a Tabela 16 com os dados para o cálculo para cada uma das substâncias. A seguir, as equações resultantes de B_r em função de T_r e a sua representação gráfica na Figura 25.

Tabela 16 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Lee e Chen (1998)

Substância	ω	ω_0	$\omega - \omega_0$	μ_r	α_{lc}	n_{lc}
Água	0,345	0,0265	0,3185	180,2468	0,1490	5,1124
Etanol	0,637	0,1406	0,4964	68,4142	0,0532	8,5792
Glicerina	0,5585	0,2599	0,2986	183,9872	0,1522	4,9964

Equações resultantes do método proposto por Lee e Chen (1998):

$$\text{Água:} \quad B_r = F^{(0)} + 0,0265 \times F^{(1)} + 0,3185 \times F^{(2)} \quad (98)$$

$$F^{(2)} = \frac{-0,1490}{T_r^{5,1124}} \quad (99)$$

$$\text{Etanol:} \quad B_r = F^{(0)} + 0,1406 \times F^{(1)} + 0,4964 \times F^{(2)} \quad (100)$$

$$F^{(2)} = \frac{-0,0532}{T_r^{8,5792}} \quad (101)$$

$$\text{Glicerina:} \quad B_r = F^{(0)} + 0,2599 \times F^{(1)} + 0,2986 \times F^{(2)} \quad (102)$$

$$F^{(2)} = \frac{-0,1522}{T_r^{4,9964}} \quad (103)$$

Em que $F^{(0)}(T_r)$ e $F^{(1)}(T_r)$ são determinadas pelas eq. (57) e (58) respectivamente.

Os itens (a) e (b) da Figura 25 mostram que o método se adapta muito bem para a água. Os valores experimentais do etanol cruzam as curvas do etanol e da glicerina. Como observado no método de McCann e Danner (1984), os dados calculados para a glicerina

e etanol estão muito similares. Neste método, os parâmetros propostos para generalizar o cálculo para a glicerina também são baseados apenas nos dados de álcoois com uma hidroxila.

Este método utiliza o momento dipolo, que no caso da glicerina, só foi medido na fase líquida, possuindo uma grande imprecisão. Após pesquisa na literatura, encontrou-se 2 publicações, ambas da fase líquida: Yaws (1999) com o valor de $\mu=4,21$ D e Dipole (2008), $\mu=2,56$ D. O segundo coeficiente da equação Virial foi calculado para os dois casos, mas o valor de $\mu=2,56$ D resultou em valores discrepantes, da ordem de 10^3 . Por isso, só o resultado do método para o valor de Yaws (1999) foi apresentado.

5.3.3 Xiang (2002)

A proposta do TEC de Xiang (2002) é apresentada de maneira análoga e sua representação está na Figura 26. Os cálculos de cada uma das substâncias empregaram os parâmetros da Tabela 17 e as equações resultantes de B_r em função de T_r .

Tabela 17 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Xiang (2002)

Substância	Z_c	ω	$\theta \times 10^3$	b_0	b_1	b_2
Água	0,229	0,345	3,721	5,9923	0,1137	5,0125
Etanol	0,248	0,637	1,764	7,2106	0,1033	6,2672
Glicerina	0,280	0,5585	0,100	6,8831	0,0700	5,9299

Equações resultantes do método proposto por Xiang (2002):

$$\text{Água:} \quad B_r = \frac{-5,9923}{T_r^{3/4}} \exp\left(\frac{0,1137}{T_r^3}\right) + \frac{5,0125}{T_r^{1/2}} \quad (104)$$

$$\text{Etanol:} \quad B_r = \frac{-7,2106}{T_r^{3/4}} \exp\left(\frac{0,1033}{T_r^3}\right) + \frac{6,2672}{T_r^{1/2}} \quad (105)$$

$$\text{Glicerina:} \quad B_r = \frac{-6,8831}{T_r^{3/4}} \exp\left(\frac{0,07}{T_r^3}\right) + \frac{5,9299}{T_r^{1/2}} \quad (106)$$

(a)

(b)

Figura 25 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Lee e Chen (1998) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais.

(a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de B_r entre 0 e -10.

(a)

(b)

Figura 26 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Xiang (2002) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais. (a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de Br entre 0 e -10.

Os itens (a) e (b) da Figura 26 mostram que o método se adapta muito bem para a água. Para o etanol, a curva dos valores calculados não se ajustou aos da curva dos dados experimentais. A curva calculada para a glicerina possui um comportamento bem similar ao da água.

5.3.4 Vetere (2007)

O último Teorema dos estados correspondentes analisado será o proposto por Vetere (2007). Na Tabela 18 está o parâmetro calculado β que contém contribuições relativas à acentricidade e à polaridade, para cada uma das substâncias. Seguem as equações resultantes de B_r em função de T_r e a sua representação na Figura 27.

Tabela 18 – Dados para o cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial pelo método de Vetere (2007)

Substância	β_{vri}
Etanol	1,1267
Glicerina	1,7442

Equações resultantes do método proposto por Vetere (2007):

$$\text{Etanol:} \quad B_r = F^{(0)} + 1,1267 \times F^{(1)} \quad (107)$$

$$\text{Glicerina:} \quad B_r = F^{(0)} + 1,7442 \times F^{(1)} \quad (108)$$

Em que $F^{(0)}(T_r)$ e $F^{(1)}(T_r)$ são determinadas pelas eq. (78) e (79) respectivamente.

Os itens (a) e (b) da Figura 27 mostram que a curva dos valores calculados também não se ajustou aos da curva dos dados experimentais para o etanol. A curva calculada para a glicerina possui um comportamento bem similar ao do etanol, com valores também altos, sendo necessário descartar os dois pontos iniciais da faixa estudada, pois excediam o valor de $B_r=100$.

Figura 27 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial reduzido calculado pelo método de Vetere (2007) em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais.

(a) todos os dados calculados; (b) valores fixos de B_r entre 0 e -10.

5.3.5 Comparação dos métodos de cálculo

Os resultados dos cálculos efetuados para o segundo coeficiente da equação de Estado Virial, à pressão de 760 mmHg, foram agrupados por substância e comparados com os dados experimentais, com exceção da glicerina.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

exp: valores experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculados pela eq. (94) de Kehiaian (2008), detalhados no item 4.2.6;

mét_cálc: métodos de cálculo para o segundo coeficiente da equação Virial:

- **Mccann:** MCG de McCann e Danner (1984);
- **Lee:** TEC de Lee e Chen (1998);
- **Xiang:** TEC de Xiang (2002);
- **Vetere:** TEC de Vetere (2007).

Para a melhor visualização das diferenças entre os métodos, são apresentadas a seguir as Figuras 29 (para a água) e 31 (para o etanol) do desvio entre os dados calculados e os experimentais:

$$\text{desvio} = \{(\text{mét_cálc}) - \text{exp}\} \quad (109)$$

A Figura 28 apresenta o segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para a água em função da temperatura. A comparação dos métodos calculados neste trabalho com os dados experimentais evidenciou que os métodos propostos por Lee e Chen (1998) e Xiang (2002) estão próximos dos dados experimentais. Com o auxílio da Figura 29 (desvio entre os dados calculados e os dados experimentais) concluiu-se que o TEC de Lee e Chen (1998) possui o menor desvio.

Figura 28 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para a água em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho com os dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.

Figura 29 – Desvio do segundo coeficiente da equação de Estado Virial da água calculados neste trabalho em relação aos dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.

Figura 30 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para o etanol em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho com os dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.

Figura 31 – Desvio do segundo coeficiente da equação de Estado Virial do etanol calculados neste trabalho em relação aos dados experimentais, na pressão de 760 mmHg.

Figura 32 – Segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculado para a glicerina em função da temperatura, comparando os métodos calculados neste trabalho, na pressão de 760 mmHg.

A análise dos resultados para o etanol é realizada a partir dos resultados do segundo coeficiente da equação de Estado Virial da Figura 30. Os métodos não representaram bem este coeficiente com a redução da temperatura. O método com menor desvio é o de Lee e Chen (1998) e com maior, McCann e Danner (1984), conforme apresentado na Figura 31.

Devido à inexistência de dados experimentais para a glicerina do segundo coeficiente da equação de Estado Virial, os resultados da Figura 32 só foram comparados entre si. Todos os cálculos apresentaram o comportamento similar, mas com valores distintos e muito altos a baixas temperaturas, quando comparados com os valores da água e do etanol.

Vale ressaltar que estes métodos utilizaram parâmetros calculados a partir de dados experimentais, que são inexistentes para a glicerina. O MCG de McCann e Danner (1984) não utilizou polióis no levantamento da contribuição de cada grupo funcional. O TEC de Lee e Chen (1998) utilizou o parâmetro de momento dipolo, que não está especificado para a fase vapor. Neste trabalho foi utilizado o momento dipolo para líquido, que possui grande incerteza, conforme o autor (YAWS, 1999). O TEC de Xiang (2002) considerou o

desvio de uma molécula altamente não esférica a partir do fator de compressibilidade crítico que é dependente do volume crítico, que não possui um valor experimental. O TEC de Vetere (2007) obteve seus parâmetros para a classe dos alcoóis a partir da regressão de dados experimentais e, conseqüentemente, não utilizou polióis devido à inexistência de dados experimentais.

5.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG E ROBINSON

A Equação de Estado de Peng e Robinson pode ser aplicada diretamente para o cálculo do coeficiente de fugacidade. Como o sistema em estudo é composto por substâncias polares, utilizou-se o termo atrativo dependente da temperatura proposto por Almeida; Aznar e Silva Telles (1991).

Figura 33 – Coeficiente de fugacidade do vapor calculado a partir da EdE de Peng e Robinson em função da temperatura reduzida, comparado com dados experimentais.

A Figura 33 apresenta os resultados dos cálculos iterativos para a determinação do coeficiente de fugacidade. Pode-se notar que as curvas calculadas não se ajustaram aos dados experimentais, principalmente para o etanol. A glicerina apresentou um comportamento bem similar ao etanol.

5.5 RELAÇÃO DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE A PARTIR DOS MÉTODOS DE CÁLCULO

Os coeficientes de fugacidade, à pressão de 760 mmHg, foram calculados a partir da Equação de Estado de Peng e Robinson e dos dados do segundo coeficiente da equação de Estado Virial, obtidos dos demais métodos utilizados neste trabalho.

A relação do coeficiente de fugacidade, do vapor saturado e do vapor na temperatura do sistema, foi calculada utilizando as temperaturas de ebulição das substâncias do sistema:

- Água (H_2O) $T_b=373,15 \text{ K}$
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) $T_b=351,44 \text{ K}$
- Glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) $T_b=563,15 \text{ K}$

Os resultados dos cálculos efetuados foram agrupados por substância e comparados com os dados experimentais, com exceção da glicerina. Para comparar os dados obtidos para a glicerina foram utilizados os resultados obtidos pelo cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

exp: valores experimentais do segundo coeficiente da equação de Estado Virial calculados pela eq. (94) de Kehiaian (2008), utilizados para o cálculo da relação do coeficiente de fugacidade;

inv: cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade do vapor saturado e do vapor na temperatura do sistema, conforme item 5.2.2;

mét_cálc: métodos de cálculo para a relação do coeficiente de fugacidade:

- **EdE:** Equação de Estado de Peng e Robinson;
- **Mccann:** MCG de McCann e Danner (1984);
- **Lee:** TEC de Lee e Chen (1998);
- **Xiang:** TEC de Xiang (2002);
- **Vetere:** TEC de Vetere (2007).

Para a melhor visualização das diferenças entre os métodos, é apresentada a Figura 37 do desvio entre os dados calculados e os do cálculo inverso para a glicerina:

$$\text{desvio} = \{(\text{mét_cálcl}) - \text{inv}\} \quad (110)$$

A Figura 34 apresenta a relação dos coeficientes de fugacidade da água, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial. Conforme os resultados discutidos anteriormente para o segundo coeficiente da equação de Estado Virial, os métodos de Lee e Chen (1998) e Xiang (2002) são bem próximos dos dados experimentais.

Os resultados para o etanol estão representados na Figura 35, onde tanto para temperaturas abaixo, quanto acima da sua temperatura de ebulição (351,44 K), as curvas obtidas não estão de acordo com os dados experimentais. Os resultados obtidos a partir do TEC de Lee e Chen (1998) divergiram menos dos dados experimentais;

A glicerina foi analisada a partir dos coeficientes de fugacidade calculados da Figura 36 e dos desvios entre os métodos da Figura 37. As curvas obtidas não estão de acordo com os dados do cálculo inverso e os valores estão bem distantes do valor unitário, mostrando uma grande não idealidade da fase vapor. Provavelmente a característica associativa da glicerina, com os seus 3 grupos hidroxilas tão próximos, refletiu nos resultados obtidos. A comparação dos métodos mostrou desvios grandes entre si e dos dados do cálculo inverso, mas acima de 420 K, os dados foram mais comportados. Infelizmente, as demais substâncias desse sistema possuem pontos de ebulição abaixo deste valor, ou seja, o estudo do equilíbrio líquido-vapor deve contemplar esta região de valores que divergiram do valor unitário.

O TEC de Lee e Chen (1998), pelo critério de menor desvio dos componentes água e etanol, foi utilizado como método de cálculo do coeficiente de fugacidade para o equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina no item 5.6.

Figura 34 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade da água, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.

Figura 35 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade do etanol, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.

Figura 36 – Cálculo da relação dos coeficientes de fugacidade da glicerina, comparados com os coeficientes de fugacidade calculados a partir de dados experimentais do segundo coeficiente da equação Virial, na pressão de 760 mmHg.

Figura 37 – Desvio da relação dos coeficientes de fugacidade da glicerina calculados a partir dos dados de temperatura e frações molares, na pressão de 760 mmHg, do sistema água – glicerina, dos coeficientes de fugacidade calculados a partir do segundo coeficiente da equação de Estado Virial

5.6 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA – ETANOL – GLICERINA

O equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina, à pressão de 700 mmHg, é o objetivo deste trabalho. Os resultados dos cálculos efetuados neste item compõem uma proposta para as informações necessárias para o dimensionamento do processo de separação desse sistema multicomponente.

Os resultados estão apresentados através das seguintes variáveis:

- Temperatura do equilíbrio líquido-vapor - Figuras 38 e 39;
- Frações molares do equilíbrio líquido-vapor, com destaque para:
 - Com quantidades fixas de glicerina - Figura 40
 - Fração molar do vapor da água - Figura 41;
 - Fração molar do vapor do etanol - Figura 42;
 - Fração molar do vapor da glicerina - Figura 43;
- Coeficientes de atividade:
 - da água - Figura 44;
 - do etanol - Figura 45;
 - da glicerina - Figura 46.

As opções de apresentação dos gráficos são:

1. Gráfico em 3 dimensões da variável resposta em função das composições da frações líquidas dos componentes do sistema;
2. Linhas de nível que correspondem à projeção de cortes no eixo da resposta;
3. Para facilitar a visualização da relação das frações molares, a Figura 40 é um gráfico de 2 dimensões. A porcentagem do componente menos volátil é fixada (neste caso, a glicerina) e é plotado um gráfico no formato de um sistema binário, conforme os resultados do item 5.1.

Nos gráficos são usadas notações específicas de acordo com o método empregado no levantamento dos dados, a saber:

Temperatura (K): Temperatura de bolha ou de orvalho do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina;

x água: Fração molar da água, na forma líquida, no sistema;

x etanol: Fração molar do etanol, na forma líquida, no sistema;

x glicerina: Fração molar da glicerina, na forma líquida, no sistema;

y água: Fração molar do vapor da água em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema;

y etanol: Fração molar do vapor do etanol em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema;

y glicerina: Fração molar do vapor da glicerina em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema;

% glicerina: Fração molar da glicerina, na forma líquida, fixada no sistema;

Coefficiente de atividade da água: Coeficiente de atividade da água do sistema;

Coefficiente de atividade do etanol: Coeficiente de atividade do etanol do sistema;

Coefficiente de atividade da glicerina: Coeficiente de atividade da glicerina do sistema.

Os dados da temperatura de bolha do equilíbrio líquido-vapor estão apresentados na Figura 38, com as suas linhas de nível. Com o aumento da concentração de glicerina, a temperatura de bolha aproximou-se de valores próximos do ponto de ebulição da glicerina. Através desta representação gráfica foi possível visualizar a grande diferença de volatilidade da glicerina em relação aos outros componentes.

(a)

(b)

Figura 38 – Temperatura de bolha do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

Figura 39 – Temperatura de orvalho do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

A Figura 39 apresenta o resultado da temperatura de orvalho. Com o auxílio da Figura 43 que apresenta a fração de vapor de glicerina, pode-se observar que apenas pequenas frações de glicerina estão presentes na fase vapor, mesmo com altas concentrações de glicerina na fase líquida. Assim, as linhas de nível não foram apresentadas na Figura 39, pois elas não facilitaram a visualização dos resultados. Pode-se concluir que a fase vapor do sistema em estudo é composta por praticamente água e etanol. Este fato também pode ser observado na Figura 40, com frações molares líquidas da glicerina fixadas. A fase vapor da água e etanol atinge o limite de 100% de vapor em quase toda a faixa de composições. A partir de composições líquidas fixas de 90% de glicerina, pode-se observar a presença de glicerina na fase vapor. Entretanto, mesmo um sistema com 99% de glicerina na fase líquida, a composição da sua fase vapor possui aproximadamente 50% de água e/ou etanol.

(a)

(b)

Figura 40 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, com frações fixas da fração líquida de glicerina, na pressão de 700 mmHg. (a) frações molares do vapor em função do líquido da água; (b) frações molares do vapor em função do líquido do etanol.

Figura 41 – Fração molar do vapor da água em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Figura 42 – Fração molar do vapor do etanol em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Figura 43 – Fração molar do vapor da glicerina em equilíbrio com as frações molares do líquido do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Figura 44 – Coeficiente de atividade da água do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Figura 45 – Coeficiente de atividade do etanol do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Figura 46 – Coeficiente de atividade da glicerina do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

Analisando as Figuras 41 e 42 que apresentam as frações molares das fases vapor da água e do etanol, pode-se confirmar o comportamento mais volátil do etanol. A visualização destes gráficos em conjunto também indicou que a presença de vapor de glicerina é mínima.

Os coeficientes de atividade da água do sistema água, etanol e glicerina estão apresentados na Figura 44. Em toda a faixa de composição o seu comportamento não foi ideal. Na faixa de altas concentrações de glicerina, a sua atividade é reduzida.

O coeficiente de atividade do etanol da Figura 45 apresentou desvios sempre positivos e com os maiores valores absolutos, comparados com a água e a glicerina. Na Figura 46 estão apresentados os resultados para coeficiente de atividade da glicerina. Seu comportamento foi o inverso do etanol. O desvio da idealidade é reduzido, isto é, possui valores menores que $\gamma=1$ ($\ln \gamma =0$). Na pequena faixa com baixas concentrações de glicerina, ocorreu uma pequena fuga positiva da idealidade.

São apresentados os resultados do estudo do fator de não idealidade, $\mathfrak{J}$, calculado conforme a eq. (14), admitindo fluido incompressível:

- $\mathfrak{J}$ **água**: fator de não idealidade da água - Figura 47;
- $\mathfrak{J}$ **etanol**: fator de não idealidade do etanol - Figura 48;
- $\mathfrak{J}$ **glicerina**: fator de não idealidade da glicerina - Figura 49.

Analisando as Figuras 47 e 48 para os fatores de não idealidade da água e do etanol, pode-se observar um comportamento praticamente ideal, com exceção da região de altas concentrações de glicerina, onde o sistema possui temperaturas mais altas.

O fator de não idealidade da glicerina apresentado na Figura 49 mostrou valores acima de 30% da unidade. Como este parâmetro é a combinação do fator de Poynting e da relação dos coeficientes de fugacidade (do vapor saturado e do vapor na temperatura do sistema), a fuga da idealidade ocorreu principalmente nas regiões de temperaturas mais baixas, isto é, altas concentrações dos componentes etanol e água. Nesta região a relação dos coeficientes de fugacidade atingiu valores altos, conforme discutido no item 5.4.

(a)

(b)

Figura 47 – Fator de não idealidade da água no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.
 (a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

(a)

(b)

Figura 48 – Fator de não idealidade do etanol no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.
(a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

(a)

(b)

Figura 49 – Fator de não idealidade da glicerina no sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.

(a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

O fator de Poynting, calculado pela eq. (17), é função apenas da temperatura, conforme discutido no roteiro de cálculos do item 3.5. O seu cálculo foi realizado com as temperaturas de bolha obtidas para o sistema água – etanol – glicerina e apresentadas na Figura 38.

Os resultados, à pressão de 700 mmHg, são apresentados para as variáveis:

- Fator de Poynting:
 - da água – Figura 50;
 - do etanol – Figura 51;
 - da glicerina – Figura 52.

A análise dos 3 gráficos é similar: valores próximos do valor unitário, com desvios na região de alta temperatura que está localizada nas altas concentrações de glicerina. O fator de Poynting do etanol, que está representado na Figura 51, apresentou os maiores desvios, pois sua temperatura crítica é de 516,25 K e a temperatura de ebulição da glicerina é 563,15 K.

Os cálculos realizados, à pressão ambiente, indicaram que existem não idealidades tanto na fase líquida, quanto na fase vapor. Os dados experimentais são escassos, limitando a aplicação, com segurança, de modelos termodinâmicos. Conforme comentam Abbott e Prausnitz (1987), para se obter uma descrição quantitativa do equilíbrio de fases, a termodinâmica fornece uma estrutura teórica útil. Apesar da termodinâmica não poder fornecer todas as informações numéricas desejadas, quando combinada com os conceitos da física molecular e físico-química, pode eficientemente transformar informações experimentais limitadas em úteis interpolações e extrapolações. Abbott e Prausnitz (1987) reforçam que a termodinâmica não é mágica, não pode produzir algo do nada: algumas informações experimentais sempre são necessárias. Mas, quando usada com habilidade e coragem, ela pode espremer até a última gota de um limão quase seco.

(a)

(b)

Figura 50 – Fator de Poynting da água no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.
(a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

(a)

(b)

Figura 51 – Fator de Poynting do etanol no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.
(a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

(a)

(b)

Figura 52 – Fator de Poynting da glicerina no equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol – glicerina, na pressão de 700 mmHg.
(a) gráfico em 3 dimensões; (b) linhas de nível.

6 CONCLUSÕES

Ao longo das seções deste trabalho pode-se concluir que:

- a) As propriedades da glicerina: volume crítico e momento dipolo não possuem concordância na literatura. O volume crítico está indicado em Yaws (1999), entretanto não é citado em Critical (2008), que publicou os novos valores recomendados de temperatura e pressão críticas. O momento dipolo só foi medido na fase líquida, possuindo uma grande imprecisão;
- b) O cálculo da pressão de vapor a partir de Yaws (1999) é adequado para a glicerina a baixas temperaturas;
- c) O método UNIFAC é de contribuição de grupos, portanto, não é aconselhável a sua aplicação em sistemas contendo glicerina. Os parâmetros propostos por Marcolli e Peter (2005) adaptaram-se ao sistema água-glicerina. Mas existem desvios em relação aos sistemas água-etanol e etanol-glicerina que merecem atenção.
- d) A equação de Estado de Peng e Robinson, mesmo com o termo atrativo dependente da temperatura indicado para fluidos polares, forneceu resultados de coeficiente de fugacidade com desvios muito altos em relação aos dados experimentais;
- e) Os métodos de cálculo do segundo coeficiente da equação de Estado Virial através do Método de contribuição de grupos e do Teorema dos estados correspondentes não forneceram resultados de baixo desvio, para a glicerina, em relação aos resultados do cálculo inverso da relação do coeficiente de fugacidade;
- f) O método de Lee e Chen (1998), pelo critério de menor desvio em relação aos componentes água e etanol, foi escolhido como método de cálculo do coeficiente de fugacidade do sistema água, etanol e glicerina;

- g)** O fator de não idealidade apresentou valores próximos da unidade para a água e etanol. Entretanto, valores maiores que 1,3 foram obtidos para a glicerina quando o sistema possui temperaturas próximas aos pontos de ebulição do etanol;
- h)** O fator de Poynting apresentou dados muito próximos do valor unitário. Não foi investigado o seu comportamento para o etanol acima de sua temperatura crítica;
- i)** Dados experimentais confiáveis e conhecimento do comportamento das substâncias do sistema em estudo são fundamentais para a aplicação de modelos termodinâmicos e posterior dimensionamento de processos.
- j)** Através dos cálculos realizados neste trabalho, contemplando as não idealidades da fase líquida e vapor, obteve-se uma descrição quantitativa do equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e glicerina.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A grande contribuição deste trabalho é mostrar as limitações dos dados experimentais para a glicerina. Apesar de possuir tantas aplicações na indústria atual e tantas pesquisas para o seu uso em novas aplicações, devido ao aumento de sua oferta como decorrência do uso de biodiesel, pouco se sabe sobre si.

A fase vapor não é considerada, pois é um produto pouco volátil. Entretanto, com as novas aplicações, novos processos são desenvolvidos e a fase vapor pode começar a ganhar merecimento de pesquisas.

Apresentam-se sugestões de desenvolvimento, elaboradas no decorrer deste trabalho:

- a)** Testes experimentais de destilação com o sistema estudado;
- b)** Estudos de ponto de bolha para o sistema ternário estudado e novas misturas aquosas de polióis, com o objetivo de ampliar o estudo do efeito de proximidade do grupo $-OH$;
- c)** O estudo de Marcolli e Peter (2005) contemplou o sistema de polióis e água. Sugere-se o estudo de mistura de polióis. Como o seu método é relacionado com sistemas aquosos, por utilizar um higrômetro digital, podem-se estudar sistemas ternários com água e dois tipos de polióis;
- d)** Pesquisas para a determinação de propriedades da glicerina;
- e)** Estudos sobre as interações moleculares dos três componentes.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, M. M.; PRAUSNITZ, J. M. Phase Equilibria. In: ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. New York : J. Wiley, 1987. Capítulo 1, p. 3-59.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2009**, Rio de Janeiro, 2009.225 p. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 08 fev. 2010.
- ALMEIDA, G. S.; AZNAR, M.; SILVA TELLES, A. Uma nova forma de dependência com a temperatura do termo atrativo de equações de estado cúbicas. **RBE, Caderno de Engenharia Química**, v. 8, n. 2, p. 95-123, 1991.
- AZNAR, M.; SILVA TELLES, A. A data bank parameters for the attractive coefficient of the Peng-Robinson equation of state. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 19-39, 1997.
- BARNICKI, S. D. How good are your data? **Chemical Engineering Progress**, v. 98, n. 6, p. 58-67, 2002.
- CEREDA, M. P. Valorização de subprodutos como forma de reduzir custos de produção. In: **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. Fundação Cargill, 2001, Cap 24, p. 306. (Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, 4). Disponível em: <<http://www.abam.com.br/livroscargil/volume4.htm>>. Acesso em : 28 jan. 2008.
- CHEN, D. H. T.; THOMPSON, A. R., Isobaric vapor-liquid equilibriums for the systems glycerol-water and glycerol-water saturated with sodium chloride, **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 15, v. 4, p. 471-474, 1970.
- CRITICAL constants. In: LIDE D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, Fla.; London: CRC, Seção 6, p.50-69, 2008. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com/>>. Acesso em: 10 fev. 2009.
- DAUBERT, T. E. **Chemical engineering thermodynamics**, New York: McGraw-Hill, 1985, 469 p.

DIPOLE moments. In: LIDE D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, Fla.; London: CRC, Seção 9, p.50-58, 2008. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com/>>. Acesso em: 10 fev. 2009.

DYMOND, J. H.; SMITH, E. B. **The virial coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation**, Oxford : Clarendon Press, 1980, 518 p.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W., **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Aqueous-organic Systems, DECHEMA Chemistry data series, Frankfurt, 1, 1a, 1981.

GUNTHER, P. A. S. **Notas de aula – Noções de equilíbrio líquido-vapor**, São Paulo, 1988.

HEMING, M. P. D. **Oleoline Glycerine Market Report**, n. 71, 30 p., 2005. Disponível em: <<http://www.oleoline.com>>. Acesso em: 27 jul. 2009.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D., **Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering**. John Wiley & Sons, New York, 1981.

HOLMGREN, J. HPI Viewpoint: Biofuels must be compatible with current fuels, **Hydrocarbon Processing**, Houston, Gulf Publusing, p. 32-33, feb. 2007.

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.) **O futuro da indústria: biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p. 83-90.

KEHIAIAN, H. V. Virial Coefficients of Selected Gases. In: LIDE D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, Fla.; London: CRC, Seção 6, p.27-35, 2008. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com/>>. Acesso em: 23 out. 2009.

KUDCHADKER, A. P.; AMBROSE, D.; TSONOPOULOS, C. Reviews - Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 7. Oxygen Compounds Other Than Alkanols and Cycloalkanols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 3, p. 457-479, 2001.

KURIHARA, K.; NAKAMICHI, M.; KOJIMA, K. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water and the Three Constituent Binary Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 38, n. 3, p. 446-449, 1993.

- LEE, M. J.; CHEN J. T. An improved model of second virial coefficients for polar fluids and fluid mixtures, **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 31, n. 4, p. 518-526, 1998.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUAL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.
- MARCOLLI, C.; PETER, T. Water activity in polyol/water systems: new UNIFAC parameterization, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 1545-1555, 2005.
- MCCANN, D. W.; DANNER, R. P. Prediction of Second Virial Coefficients of Organic Compounds by a Group Contribution Method, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, p. 529-533, 1984.
- MELHEM G. A.; SAINI, R.; GOODWIN, B. M. A modified Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 47, n. 2-3, p. 189-237, 1989.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. (Coord.). **Grupo de trabalho interministerial – Biodiesel: Relatório final - anexo III - subgrupo emprego do biodiesel como combustível**, 2003.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço Energético Nacional 2008: Ano base 2007**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisas Energéticas, 2008. 244 p. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 08 fev. 2010.
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water Activity in Polyol Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 4, p. 654-660, 2000.
- NIKITIN, E. D.; PAVLOV, P. A.; SKRIPOV, P. V. J. Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 25, n. 7, p. 869-880, 1993.
- NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS. **Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República: Biocombustíveis**. Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005. (Cadernos NAE, 2)
- OLIVEIRA, M.B. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State, **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1-2, p. 22-29, 2009.

OLIVÉRIO, J. L. O programa brasileiro de biodiesel na visão da indústria de equipamentos. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.) **O futuro da indústria: biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p. 105-126.

PAGLIARO, M. et al. Glycerol Chemistry: From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 46, p. 4434 – 4440, 2007.

PARENTE, E. J. de S., Biodiesel no plural. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.) **O futuro da indústria: biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p. 91-104.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 3rd edition, Prentice Hall, NJ, 1999.

POLING, B. E. Vapor pressure prediction and correlation from the triple point to the critical point. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, n. 1-2, p. 102-109, 1996.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**, 5th edition, McGraw-Hill, 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968.

SANDLER S. I., **Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**, Marcel Dekker, New York, 1994.

SANDLER S. I., **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química. Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TERRON, L. R. **Termodinâmica química aplicada**. Barueri: Manole, 2009, 863 p.

JAKOBSON, G. et al. Glycerol. In: ULLMANN, F. et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 5^a. ed., 1985.

VETERE, A. A Simple Modification of the Pitzer Method to Predict Second Virial Coefficients, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 1, p. 118-121, 2007.

WU, H. S.; SANDLER, S. I. Proximity effects on the prediction of the UNIFAC model: I. ethers, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 35, n. 1, p. 168-172, 1989.

XIANG, H. W. The new simple extended corresponding-states principle: vapor pressure and second virial coefficient, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1439 – 1449, 2002.

YAWS, C. L., **Chemical Properties Handbook**, New York: McGraw-Hill, 1999. 779 p.

APÊNDICE A – Representação gráfica dos dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor

Conforme relacionado no item 4.2.5, dados experimentais foram pesquisados na literatura para ser objeto de comparação com os resultados obtidos dos cálculos realizados. A apresentação dos resultados e sua comparação com os dados experimentais são através de gráficos no item 5.1 que compara métodos de cálculo do coeficiente de atividade. Este Apêndice contém todos os gráficos gerados dos dados apresentados nas Tabelas 19 e 20 que compõem o Anexo A.

Pode-se observar que os dados para os sistemas contendo glicerina são limitados e demonstram imprecisão para altas concentrações de glicerina, conforme as Figuras 55 e 56.

- **Sistema água – etanol**
 - Temperatura de equilíbrio..... Figura 53
 - Frações molares do equilíbrio líquido-vapor Figura 54
- **Sistema água – glicerina**
 - Frações molares do equilíbrio líquido-vapor Figura 55
 - Temperatura de equilíbrio..... Figura 56
- **Sistema etanol – glicerina**
 - Temperatura de equilíbrio..... Figura 57

Figura 53 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol na pressão de 760 mmHg – Kojima et. al. (1968) e Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)

Figura 54 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol na pressão de 760 mmHg – Kojima et. al. (1968) e Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)

(a)

(b)

Figura 55 – Frações molares do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina na pressão de 760 mmHg - Chen e Thompson (1970) e Bandrowski e Trybula (1972).
 (a) frações molares variando de 0,0 a 1,0; (b) destaque, ressaltando a faixa de altas concentrações da fração molar de líquido da glicerina.

Figura 56 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema água – glicerina na pressão de 760 mmHg - Chen e Thompson (1970) e Oliveira (2009)

Figura 57 – Temperatura de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol – glicerina na pressão de 760 mmHg - Oliveira (2009)

ANEXO A – Dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários água – glicerina, água – etanol e glicerina – etanol

Conforme relacionado no item 4.2.5, dados experimentais foram pesquisados na literatura para ser objeto de comparação com os resultados obtidos dos cálculos realizados. Os dados utilizados são apresentados nas seguintes tabelas:

- **Sistema água – glicerina**.....Tabela 19
- **Sistema água – etanol**.....Tabela 20
- **Sistema etanol – glicerina**Tabela 20

Tabela 19 – Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema, água – glicerina na pressão de 760 mmHg

Água - Glicerina						
Chen e Thompson (1970)			Oliveira (2009)		Bandrowski e Trybula (1972)	
T (K)	X água	Y água	T (K)	X água	X água	Y água
551,95	0,0275	0,9315	480,59	0,1219	0,025	0,5650
520,15	0,0467	0,9473	433,33	0,1810	0,050	0,8180
497,15	0,0690	0,9563	429,24	0,2880	0,075	0,9140
492,35	0,0767	0,9743	418,62	0,3561	0,100	0,9520
483,15	0,0901	0,9783	410,83	0,4140	0,200	0,9909
475,65	0,1031	0,9724	405,29	0,4571	0,300	0,9973
469,65	0,1159	0,9839	400,99	0,5051	0,400	0,9973
448,35	0,1756	0,9899	397,90	0,5464	0,500	0,9988
422,45	0,3004	0,9964	394,60	0,5761	0,600	0,9995
410,35	0,3847	0,9976	392,50	0,6172	0,700	0,9998
409,95	0,3895	0,9878	391,00	0,6415	0,800	0,9999
404,95	0,4358	0,9976	389,11	0,6685	0,900	0,9999
394,65	0,5633	0,9984	388,01	0,6924		
385,95	0,7068	0,9993	386,71	0,7098		
384,45	0,7386	0,9994	385,51	0,7304		
379,45	0,8442	0,9996	384,71	0,7443		
			384,01	0,7586		

Fonte: Bandrowski e Trybula (1972)

Chen e Thompson (1970)

Oliveira (2009)

Tabela 20 – Dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas
 água – etanol e glicerina – etanol na pressão de 760 mmHg

Água – Etanol						Glicerina – Etanol	
Kojima et. al. (1968)			Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)			Oliveira (2009)	
T (K)	X _{etanol}	Y _{etanol}	T (K)	X _{etanol}	Y _{etanol}	T (K)	X _{etanol}
373,15	0,00	0,0000	362,19	0,056	0,366	453,99	0,0107
363,15	0,05	0,3372	359,26	0,091	0,448	438,00	0,0168
359,08	0,10	0,4521	356,33	0,189	0,539	427,23	0,0244
357,12	0,15	0,5056	354,89	0,286	0,582	416,50	0,0541
356,05	0,20	0,5359	354,46	0,323	0,600	406,82	0,0759
355,29	0,25	0,5589	354,41	0,331	0,605	399,89	0,0902
354,67	0,30	0,5794	353,59	0,419	0,627	392,95	0,1114
354,14	0,35	0,5987	352,85	0,512	0,666	388,91	0,1321
353,67	0,40	0,6177	352,16	0,620	0,712	385,67	0,1646
353,25	0,45	0,6371	351,74	0,704	0,759	382,72	0,1791
352,90	0,50	0,6558	351,70	0,715	0,764	379,88	0,1974
352,57	0,55	0,6765	351,41	0,798	0,818	377,68	0,2229
352,28	0,60	0,6986	351,37	0,843	0,851	376,19	0,2479
352,00	0,65	0,7250	351,37	0,847	0,854	372,84	0,2902
351,75	0,70	0,7550	351,36	0,849	0,856	369,90	0,3149
351,57	0,75	0,7840	351,34	0,884	0,886	368,10	0,3546
351,45	0,80	0,8167	351,33	0,908	0,907	366,25	0,3434
351,37	0,85	0,8591	351,33	0,922	0,920	364,91	0,4246
351,35	0,90	0,8959				364,21	0,4493
351,39	0,95	0,9474				363,51	0,4754
351,48	1,00	1,0000					

Fonte: Kojima et. al. (1968)

Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)

Oliveira (2009)

ANEXO B – Dados experimentais de atividade de água e etanol do sistema água-etanol

Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993) calcularam os coeficientes de atividade para a água e o etanol a partir de dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares do líquido e vapor, utilizando a Eq. (12).

Tabela 21 – Coeficientes de atividade calculados a partir de dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema água – etanol, na pressão de 760 mmHg

T (K)	X etanol	Y etanol	γ etanol	γ água
362,19	0,056	0,366	4,434	1,004
359,26	0,091	0,448	3,705	1,016
356,33	0,189	0,539	2,386	1,067
354,89	0,286	0,582	1,795	1,164
354,46	0,323	0,600	1,664	1,196
354,41	0,331	0,605	1,640	1,197
353,59	0,419	0,627	1,385	1,346
352,85	0,512	0,666	1,237	1,479
352,16	0,620	0,712	1,120	1,686
351,74	0,704	0,759	1,068	1,844
351,70	0,715	0,764	1,060	1,879
351,41	0,798	0,818	1,028	2,072
351,37	0,843	0,851	1,014	2,188
351,37	0,847	0,854	1,013	2,200
351,36	0,849	0,856	1,013	2,200
351,34	0,884	0,886	1,008	2,270
351,33	0,908	0,907	1,005	2,338
351,33	0,922	0,920	1,003	2,373

Fonte: Kurihara; Nakamichi e Kojima (1993)

ANEXO C – Dados experimentais de atividade de água do sistema água-glicerina

Ninni; Camargo e Meirelles (2000) e Marcolli e Peter (2005) levantaram dados experimentais de atividade de água de amostras de água e glicerina com o higrômetro digital AquaLab, fabricado pela Decagon Devices Inc., EUA. O AquaLab utiliza a técnica de determinação do ponto de orvalho em espelho encapsulado, onde uma câmara com um espelho de aço inoxidável é repetidamente esfriada e aquecida, enquanto o orvalho se forma e é subsequentemente dissipado. O coeficiente de atividade foi calculado a partir da Eq. (5). A Tabela 17 apresenta as frações molares líquida da água e o coeficiente de atividade resultante.

Tabela 22 – Dados experimentais do coeficiente de atividade da água do sistema água – glicerina, na temperatura de 25 °C e pressão de 760 mmHg

Ninni; Camargo e Meirelles (2000)		Marcolli e Peter (2005)	
X água	γ água	X água	γ água
0,4768	0,8368	0,1078	1,0482
0,5632	0,8576	0,1977	0,8447
0,6315	0,8820	0,3189	0,7996
0,6877	0,9131	0,4144	0,8349
0,7340	0,9306	0,5171	0,8664
0,7737	0,9475	0,6053	0,9004
0,8076	0,9596	0,6880	0,9244
0,8368	0,9703	0,7615	0,9534
0,8622	0,9789	0,8094	0,9674
0,8849	0,9854	0,8500	0,9847
0,9049	0,9902	0,8853	0,9940
0,9226	0,9950	0,9204	1,0093
0,9387	0,9971	0,9479	1,0085
0,9534	0,9985	0,9678	1,0074
0,9667	1,0003	0,9864	1,0016
0,9788	1,0013		
0,9897	1,0013		

Fonte: Marcolli e Peter (2005)

Ninni; Camargo e Meirelles (2000)