



INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O biodiesel tem se tornado um combustível cada vez mais importante nos dias de hoje, levando-se em conta a futura escassez do petróleo (matéria-prima do óleo diesel comum) e, por se tratar de um combustível renovável. O biodiesel possui características muito semelhantes as do óleo diesel comum, porém, ao invés de ser derivado do petróleo, é obtido a partir de óleos de origem animal e vegetal. Por ser queimado em motores feitos para óleo diesel comum, o biodiesel não deixa de ser um poluente, mas é um combustível menos agressivo à natureza. Dentro desse contexto atual, o principal objetivo deste trabalho é poder, por meio de modelos termodinâmicos, prever o comportamento de misturas contendo biodiesel e misturas presentes no seu processo de síntese. Neste trabalho são estudadas misturas de biodiesel com água, glicerol e álcoois supercríticos, produtos gerados pela rota supercrítica, alternativa à rota catalítica de produção do combustível. Isso é importante para a indústria, para diminuir custos e poupar tempo, sendo que dessa forma não seriam necessários vários testes para avaliar o tipo de equipamento a ser utilizado para um dado tipo de processo.

MÉTODOS E MODELOS

A análise dos equilíbrios de fase das misturas contendo biodiesel foram realizadas com o auxílio de uma rotina programada em Java. Para tanto, foi necessário escolher os modelos termodinâmicos a serem testados. O modelo COSMO-SAC foi escolhido para estudo. Como as condições de equilíbrio analisadas neste trabalho correspondem a altas temperaturas e pressões, condições acima do ponto crítico do etanol e metanol, utilizou-se o COSMO-SAC acoplado à uma equação de estado (Soave Redlich Kwong – SRK) com o uso de uma regra de mistura (Self Consistent Mixing Rule – SCMR).

O modelo COSMO-SAC é um modelo de coeficiente de atividade baseado na estrutura das moléculas e nas cargas induzidas pelas mesmas quando em contato com um solvente. Estas estruturas podem ser vistas na Figura 1 :

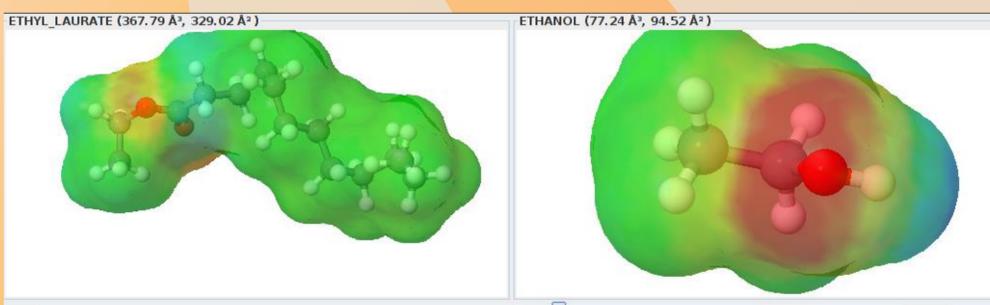


Figura 1. Superfície de cargas induzidas das moléculas de etil Laurato e etanol geradas neste trabalho.

Para os cálculos com o COSMO-SAC, as informações tridimensionais das estruturas de carga são transformadas em histogramas 2D, os chamados perfis σ . Uma etapa importante deste trabalho foi a criação destes perfis para as moléculas de interesse. Para a criação das moléculas, foi utilizado o programa Avogadro (Figura 2). Após a estrutura molecular construída, o programa MOPAC foi utilizado para a otimização da conformação e para o cálculo das superfícies de cargas induzidas.

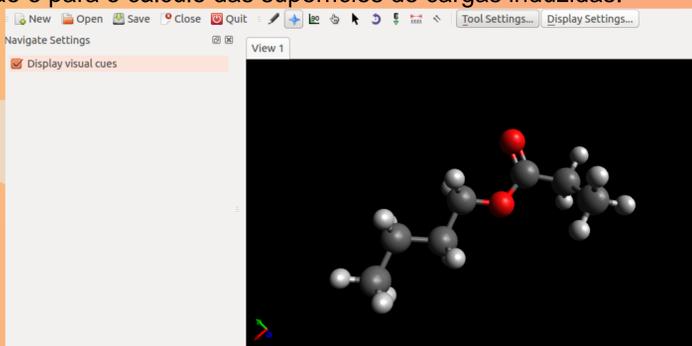


Figura 2: Interface do programa Avogadro, com a molécula de propionato de butila.

Após a etapa de confecção das informações sobre as moléculas de interesse, foi feita uma análise na parametrização do modelo COSMO-SAC. Este modelo possui diversos parâmetros empíricos na sua formulação, que foram otimizados neste trabalho.

Para a análise dos parâmetros de modelo, dos perfis de carga e dos perfis σ das substâncias, foi utilizado o programa JCOSMO, cuja interface é mostrada na Figura 3. O programa JCOSMO é desenvolvido em Java pelos bolsistas do grupo de pesquisa onde as atividades foram realizadas e é disponibilizado livremente na internet.

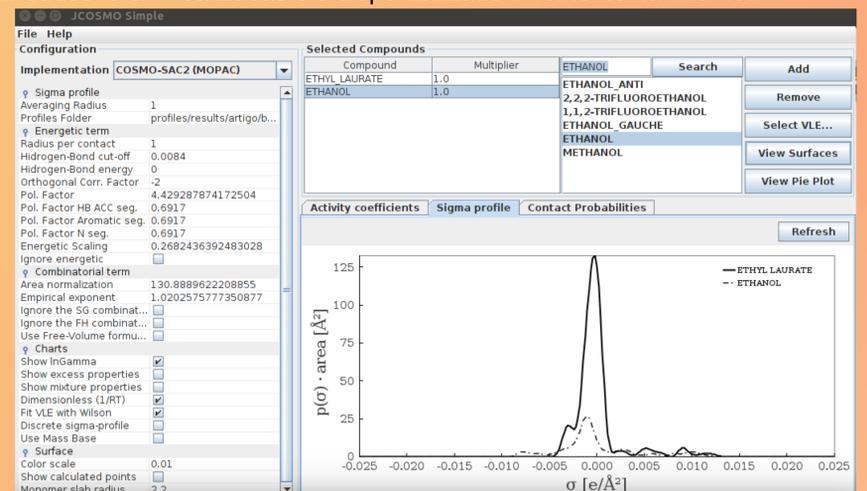


Figura 3: Interface do JCOSMO, com os perfis σ das moléculas de etanol e Laurato de etila.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Comparando resultados de cálculos de equilíbrio líquido-vapor das misturas envolvendo álcoois e ésteres (biodiesel) com dados experimentais da literatura, foi encontrado um conjunto de parâmetros que representasse de forma satisfatória o comportamento das misturas. Abaixo são mostrados os diagramas de fases de algumas misturas testadas.

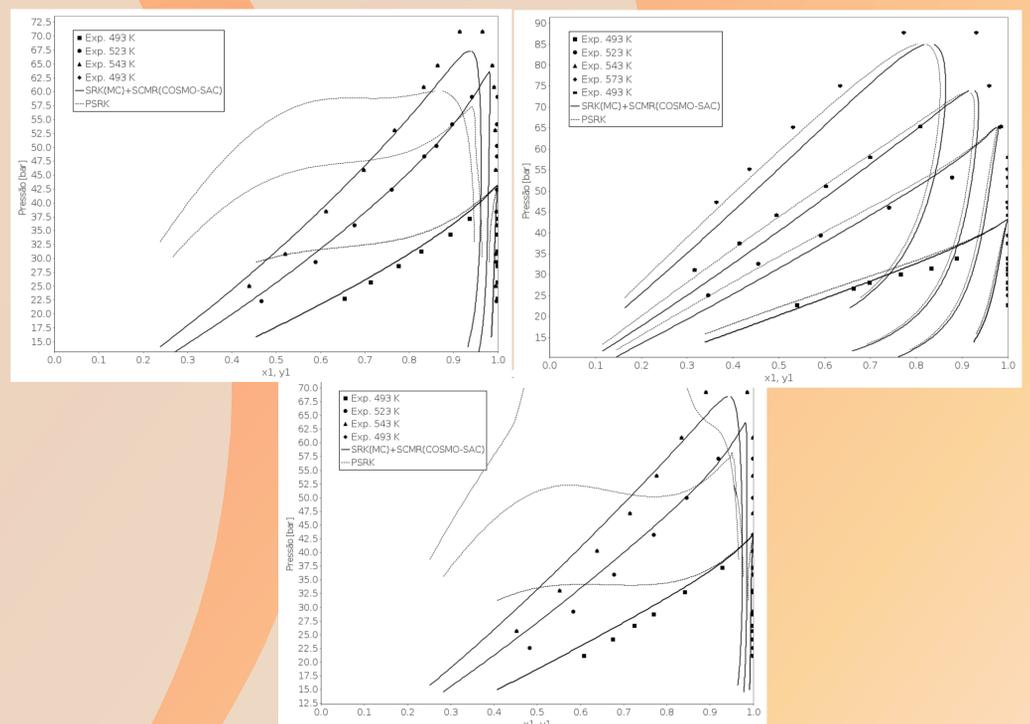


Figura 4: Diagramas de fases das misturas etanol + Laurato de etila, etanol + glicerol e etanol + miristato de etila, nas temperaturas 493K, 523K e 543K. Comparação dos dados experimentais com o modelo estudado (SRK+COSMO-SAC) e com o modelo de literatura PSRK.

Conforme observado, os resultados obtidos com o modelo foram muito bons quando comparados aos dados experimentais e de qualidade superior ou similar a outro modelo disponível na literatura. Porém, algumas dificuldades foram encontradas na etapa de estimação dos parâmetros do COSMO-SAC. Não foi possível encontrar um conjunto de parâmetros ótimo único para todas as misturas estudadas. O grande motivo foi a dificuldade na utilização de uma ferramenta automática para a otimização do problema. De posse dessa ferramenta, espera-se obter uma resposta muito superior a apresentada.