



ENIO GOMES DE AZEVEDO ROCHA

**“ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NOS SISTEMAS
TERNÁRIOS BODIESEL DE ÓLEO DE PALMA + ETANOL +
GLICERINA E BODIESEL DE ÓLEO DE PALMA + ETANOL +
ÁGUA”**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ENIO GOMES DE AZEVEDO ROCHA

**“ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NOS SISTEMAS TERNÁRIOS
BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA + ETANOL + GLICERINA E BIODIESEL DE
ÓLEO DE PALMA + ETANOL + ÁGUA”**

Orientador: Prof. Dr. Martin Aznar

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Duvoisin Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO ENIO GOMES DE AZEVEDO ROCHA
E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARTIN AZNAR

Prof. Dr. Martin Aznar

**CAMPINAS
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

R582e Rocha, Enio Gomes de Azevedo
Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água: R582e / Enio Gomes de Azevedo Rocha. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Martin Aznar.
Coorientador: Sérgio Duvoisin Júnior.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Óleo vegetal . 3. Transesterificação.
4. Etanol. 5. Equilíbrio líquido-líquido. I. Aznar, Martin, 1966-. II. Duvoisin Júnior, Sérgio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of liquid-liquid equilibrium in ternary systems of palm oil biodiesel + ethanol + glycerol and palm oil biodiesel + ethanol + water:

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Vegetable oil, Transesterification, Ethanol,

Liquid-liquid equilibrium

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Martin Aznar, Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, Luis

Alberto Follegatti Romero

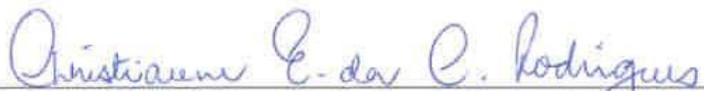
Data da defesa: 12-11-12

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Enio Gomes de Azevedo Rocha e aprovada em 12 de novembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martin Aznar - Orientador
(Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP)



Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP)



Dr. Luis Alberto Follegatti Romero
(Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do estado do Amazonas, Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia e ao Governo do estado do Amazonas, pelo fornecimento de bolsa de pesquisa vinculada ao Programa de Apoio à Formação de Recursos Humanos Pós-Graduados do Estado do Amazonas, RH Institucional.

Aos Profs. Drs. Martin Aznar e Eduardo Augusto Caldas Batista, meu sincero reconhecimento pelos ensinamentos e incentivos transmitidos. Agradeço ainda a disponibilidade dispensada ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Embrapa da Amazônia Ocidental, na pessoa do Sr. Wanderlei Antonio Alves de Lima, pelo fornecimento do óleo bruto de palma utilizado como matéria prima nesta pesquisa.

À Universidade Estadual do Amazonas, na pessoa do prof. Dr. Sérgio Duvoisin Júnior, por disponibilizar o laboratório do Departamento de Engenharia Química para os estudos preliminares de caracterização do óleo de palma.

À Prof. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues e ao Dr. Luis Alberto Follegatti Romero pelas contribuições na defesa deste trabalho.

Aos colegas: Rodrigo Basso (Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP), pela ajuda com as etapas de transesterificação e caracterização do biodiesel; e Leonardo Hadlich de Oliveira e Julio Lopes da Silva Jr. (Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP), pela ajuda na correlação e interpretação dos dados.

RESUMO

O biodiesel é uma fonte de energia renovável promissora e é do interesse das matrizes energéticas brasileira e mundial em razão da futura escassez de combustíveis fósseis, e das considerações ambientais sobre a diminuição das emissões poluentes. Este trabalho objetiva a produção de biodiesel etílico a partir de óleo de palma da região amazônica, e a determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários compostos por biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C, à pressão atmosférica. As técnicas analíticas para determinação das composições das fases incluíram densimetria e índice de refração. Os dados de equilíbrio experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL para o coeficiente de atividade e o modelo foi capaz de representar corretamente o comportamento destes dados, fornecendo uma boa descrição dos diagramas de fase dos sistemas estudados.

Palavras-chave: biodiesel, óleo vegetal, transesterificação, etanol, equilíbrio líquido-líquido.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable energy source and is awakening the interest of Brazilian and global energy matrix because of future shortages of fossil fuels and environmental concerns about the reduction of pollutant emissions. This work aims at the production of ethyl biodiesel from palm oil of the Amazon region, and the experimental determination and thermodynamic modeling data of liquid-liquid equilibrium in ternary systems composed by palm oil biodiesel + ethanol + glycerol and palm oil biodiesel + ethanol + water at temperatures of 25 °C and 50 °C, at atmospheric pressure. The analytical techniques for determining the compositions of the phases included densimetry and refractive index. The experimental equilibrium data were correlated with the NRTL model for the activity coefficient. The model was able to correctly represent the behavior of the experimental data, providing a good description of the phase diagrams of the studied systems.

Keywords: biodiesel, vegetable oil, transesterification, ethanol, liquid-liquid equilibrium.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. OBJETIVOS GERAIS	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. BIODIESEL	5
2.1.1. Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira	8
2.1.2. Óleos vegetais	11
2.1.2.1. Palma e a região amazônica	14
2.1.3. Aspectos tecnológicos do biodiesel	20
2.1.3.1. Microemulsões	20
2.1.3.2. Craqueamento térmico ou Pirólise	21
2.1.3.3. Transesterificação	21
2.1.4.3.1. <i>Álcool</i>	25
2.1.4.3.2. <i>Catalisadores</i>	27
2.1.4.3.3. <i>Subprodutos</i>	31
2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	32
2.3. MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTES DE ATIVIDADE	35
2.3.1. Non-Random-Two-Liquid Model (NRTL)	36
2.4. MODELAGEM DO ELL EM SISTEMAS COM BIODIESEL	37
2.4.1. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas pseudoternário contendo biodiesel etílico de óleo de crambe + etanol + glicerina	37
2.4.2. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de algodão + etanol + glicerina	39
2.4.3. Equilíbrio líquido-líquido em sistema ternário contendo biodiesel de óleo de mamona + etanol + glicerina	41
2.4.4. Equilíbrio líquido-líquido em sistema ternário presente na produção de biodiesel de soja	43
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1. PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE PALMA	46
3.1.1. Pré-tratamento	48
3.1.2. Transesterificação	48

3.1.3. Separação e purificação	49
3.2. ANÁLISE DA CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM ESTERES	51
3.3. CÁLCULO DO RENDIMENTO	52
3.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRUTO E DO BIODIESEL DE PALMA	53
3.5. CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E RESPECTIVAS LINHAS DE AMARRAÇÃO (TIE LINES)	54
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA	59
4.2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSIESEL DE PALMA	61
4.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	67
4.3.1. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 25 °C	68
4.3.2. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 50 °C	74
4.3.3. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 25 °C	79
4.3.4. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 50 °C	86
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Reservas mundiais de petróleo	1
Figura 1.2: Redução das emissões de biodiesel comparada ao petrodiesel	1
Figura 2.1: Evolução da produção mundial de Biocombustíveis, de 2001 a 2010, em mil barris/dia	5
Figura 2.2.: Evolução da produção mundial de biodiesel no período de 2001 a 2010, principais países, em mil barris/dia	7
Figura 2.3: Potencialidades brasileiras para óleos vegetais	8
Figura 2.4: Marco regulatório da produção brasileira de biodiesel e demanda compulsória	9
Figura 2.5: Evolução do consumo mundial de óleos vegetais para alimentos e biodiesel, de 2001 a 2011	12
Figura 2.6: Consumo mundial de óleos vegetais, 2010/2011	13
Figura 2.7: Evolução dos preços dos óleos de canola, soja e palma praticados no mercado internacional, entre 2000/01 e 2010/11	14
Figura 2.8: Fluxograma de uma planta de extração de óleo de palma	17
Figura 2.9: Esquema do processo de separação de fases do óleo de palma	19
Figura 2.10: Marcha de resfriamento do óleo de palma para fracionamento em oleína e estearina	19
Figura 2.11: Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina	22
Figura 2.12: Etapas da reação de transesterificação de mono-, di- e trigliceróis e a reação global	23
Figura 2.13: Efeito da transesterificação nos óleos vegetais	24
Figura 2.14: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol, catalisada por ácido	29
Figura 2.15: Mecanismo de transesterificação de catálise básica de óleos vegetais com etanol, catalisada por base	30
Figura 2.16: Produtos produzidos a partir da glicerina	32
Figura 2.17: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema EEAG + etanol + glicerina, a 298.2; 318.2 e 338.2 K	39
Figura 2.18: Diagrama de fases para o sistema biodiesel de algodão + glicerol + etanol, a 293.15 K	40
Figura 2.19: Dados de experimentais e calculados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de mamona (BIO-CO) + glicerina + etanol, a 298.2 K	42
Figura 2.20: Dados de experimentais e calculados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de mamona (BIO-CO) + glicerina + etanol, a 333.2 K	42
Figura 2.21: Dados experimentais e calculados de ELL para o sistema BIO-SO + etanol + glicerina, a 298.2 K	44

Figura 2.22: Dados experimentais e calculados de ELL para o sistema BIO-SO + etanol + glicerina, a 333.2 K	44
Figura 3.1: Fluxograma do processo de produção do biodiesel de palma	47
Figura 3.2: Etapa de lavagem do biodiesel de palma	50
Figura 3.3: Biodiesel de palma após processo de purificação	51
Figura 3.4: Esquema do aparato experimental para os experimentos do ELL	54
Figura 4.1: Cromatograma do óleo bruto de palma	60
Figura 4.2: Placa de CCD evidenciando consumo de AGL após transesterificação	62
Figura 4.3: Cromatogramas evidenciando eficiência do processo de transesterificação para os padrões [a] e o biodiesel [b]	62
Figura 4.4: Cromatograma do biodiesel de óleo de palma (B100)-1% NaOH via etílica	66
Figura 4.5: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 25 °C	69
Figura 4.6: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 25 °C	69
Figura 4.7: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da glicerina a 25 °C	70
Figura 4.8: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 25 °C	70
Figura 4.9: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 25 °C	71
Figura 4.10: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da glicerina a 25 °C	71
Figura 4.11: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 25 °C	73
Figura 4.12: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 50 °C	75
Figura 4.13: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 50 °C	75
Figura 4.14: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da glicerina a 50 °C	76
Figura 4.15: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 50 °C	76
Figura 4.16: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 50 °C	77
Figura 4.17: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da glicerina a 50 °C	77
Figura 4.18: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 50 °C	79
Figura 4.19: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 25 °C	80
Figura 4.20: Curvas de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 25 °C	81
Figura 4.21: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da água a 25 °C	81
Figura 4.22: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 25 °C	82

Figura 4.23: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 25 °C	82
Figura 4.24: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da água a 25 °C	83
Figura 4.25: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 25 °C	85
Figura 4.26: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 50 °C	87
Figura 4.27: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 50 °C	87
Figura 4.28: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da água a 50 °C	88
Figura 4.29: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 50 °C	88
Figura 4.30: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 50 °C	89
Figura 4.31: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da água a 50 °C	89
Figura 4.32: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 50 °C	91
Figura a-1: Possíveis compostos presentes no biodiesel	116
Figura a-2: Efeito da presença de álcool em biodiesel no ponto de fulgor	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel	10
Tabela 2.2: Principais ácidos graxos componentes do óleo de palma	15
Tabela 2.3: Vantagens econômicas da palma	16
Tabela 2.4: Estimativas do impacto da adição de 5% de biodiesel no óleo diesel consumido no Brasil sobre a área de cultivo de oleaginosas selecionadas	16
Tabela 2.5: Vantagens e desvantagens dos processos de transesterificação	26
Tabela 2.6: Diferenças entre catalisadores ácidos e básico	28
Tabela 3.1: Reagentes utilizados e suas respectivas características físico-químicas	45
Tabela 3.2: Especificações dos equipamentos	46
Tabela 3.3: Metodologia utilizada na especificação o óleo bruto e o biodiesel de palma	53
Tabela 4.1: Comparativo das características físico-químicas do óleo de palma bruto	59
Tabela 4.2: Comparativo das características físico-químicas do óleo de palma bruto	61
Tabela 4.3: Normatização do óleo diesel e resultados experimentais	63
Tabela 4.4: Comparativo entre os índices de acidez do óleo de palma, após processo de transesterificação, em diferentes condições de razão molar óleo/etanol	65
Tabela 4.5: Comparativo entre os principais componentes do biodiesel de óleo de palma obtido e dados da literatura	66
Tabela 4.6: Parâmetros globais a serem estimados pelo NRTL (dados de entrada)	67
Tabela 4.7: Parâmetros globais estimados pelo NRTL (< 1%)	68
Tabela 4.8: Dados experimentais de solubilidade a 25 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e glicerina [3], e suas respectivas densidades e índices de refração	68
Tabela 4.9: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + glicerina [3] a 25 °C	72
Tabela 4.10: Dados experimentais de solubilidade a 50 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e glicerina [3], e suas respectivas densidades e índices de refração	74
Tabela 4.11: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + glicerina [3] a 50 °C	78
Tabela 4.12: Dados experimentais de solubilidade a 25 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e água [4], e suas respectivas densidades e índices de refração	80
Tabela 4.13: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + água [4] a 25 °C	84

Tabela 4.14: Dados experimentais de solubilidade a 50 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e água [4], e suas respectivas densidades e índices de refração _____ 86

Tabela 4.15: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + água [4] a 50 °C _____ 90

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AGL	- Ácidos Graxos Livres
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	- <i>American Oil Chemist's Society</i>
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
CCD	- Cromatografia em Camada Delgada
CNPE	- Conselho Nacional de Política Energética
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
DG	- Diacilgliceróis
EEAG	- Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos
EERU	- Estação Experimental do Rio Urubu
EIA	- <i>Energy Information Administration</i>
ELL	- Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	- Equilíbrio Líquido-Vapor
FAESP	- Federação da Agricultura do Estado de São Paulo
FAO	- <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
GLP	- Gás Liquefeito do Petróleo
HPSEC	- <i>High Pressure Size Exclusion chromatography</i>
IA	- Índice de Acidez
IAL	- Instituto Adolfo Lutz
IS	- Índice de Saponificação
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MG	- Monoacilgliceróis
NRTL	- <i>Non-Random-Two-Liquid Model</i>
TG	- Triacilgliceróis
UNIQUAC	- <i>Universal Quase-Chemical</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{ij}, A_{ji}	- parâmetros de interação para o par binário ij do modelo NRTL
$^{\circ}\text{C}$	- graus Celsius
G	- energia de Gibbs
G^E	- energia de Gibbs em excesso
K	- coeficiente de partição (ou distribuição)
K	- Kelvin
n	- número de variáveis, experimentos ou amostras
P	- pressão
pH	- potencial hidrogeniônico
R	- constante universal dos gases
S	- coeficiente de seletividade
T	- temperatura
t	- tempo
w_i	- fração mássica do componente i
f_i	- coeficiente de fugacidade do componente i
γ_i	- coeficiente de atividade do componente i
α	- identifica as fases
β	- identifica as fases

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A importância do biodiesel na matriz energética brasileira e mundial é crescente, principalmente devido à futura escassez de combustíveis fósseis e a considerações ambientais para a redução de poluentes, como SO_x e hidrocarbonetos aromáticos (Abreu *et al.*, 2004), conforme demonstrado pelas Figuras 1.1 e 1.2, respectivamente.

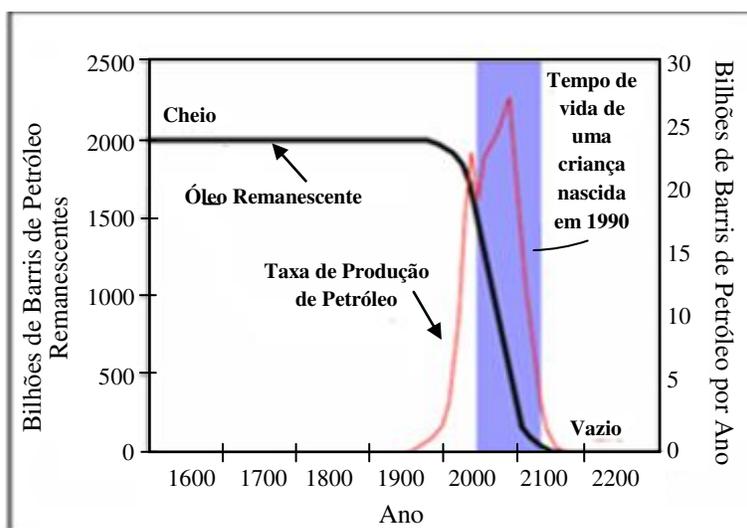


Figura 1.1: Reservas mundiais de petróleo (Carvalho, 2007).

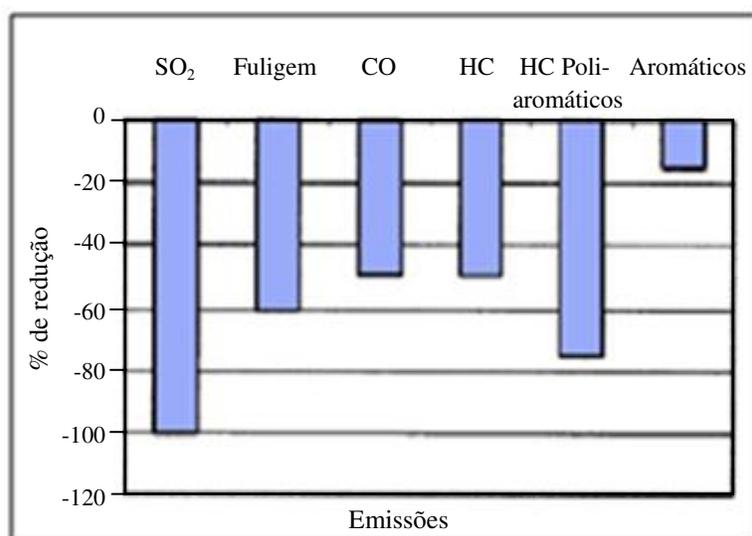


Figura 1.2: Redução das emissões de biodiesel comparada ao petrodiesel: SO_2 - dióxido de enxofre, CO - monóxido de carbono e HC – hidrocarbonetos (traduzido de Barnwal e Sharma, 2005).

Neste cenário de incentivo à produção e ao consumo de biodiesel, o setor de óleos e gorduras tem se caracterizado como uma fonte alternativa promissora, e acaba por levantar debates sobre a disponibilidade dos óleos vegetais para essa finalidade, influenciando o mercado internacional ao incorporar o segmento energético, além do tradicional setor alimentício.

Os primeiros registros de programas brasileiros voltados à produção de um combustível alternativo ao diesel mineral, a partir de óleos vegetais, datam de 1970 (Candeia, 2008). Ao longo dos anos, as expectativas criadas em torno do sucesso dos programas nacionais para produção deste biocombustível têm sugerido a diminuição da dependência do país em relação aos derivados de petróleo, e a criação de um mercado de agronegócios, integrando as preocupações sociais e ambientais num plano de desenvolvimento sustentável que tem priorizado, principalmente, oleaginosas que propiciem maior emprego de mão de obra e insiram regiões que estejam à margem do processo de desenvolvimento econômico. No caso do Amazonas, onde a inclusão social é ainda mais premente, a cultura do dendezeiro (óleo de palma) apresenta-se com uma alternativa de grande potencialidade agrônômica.

Embora já existam na literatura muitas pesquisas relacionadas aos processos envolvendo óleos vegetais, apenas um pequeno número versa sobre o óleo de palma. Explorar a cultura desta oleaginosa para a produção de biodiesel pode contribuir para o abastecimento de micro unidades industriais na região norte do país, conferindo autossuficiência local em energia, além de promover a inclusão social e o desenvolvimento regional, por meio de geração de emprego e renda para os agricultores familiares. Não obstante, a carência de dados experimentais na literatura aberta tem limitado o entendimento sobre o processo de produção e purificação de biocombustíveis a partir da palma.

Neste contexto, conhecer as condições de equilíbrio líquido-líquido envolvidas na produção deste biodiesel é essencial para o melhor entendimento do comportamento do sistema; afinal, de acordo com o grau de solubilidade dos componentes, pode-se ter como efeito que quantidades consideráveis de ésteres fiquem, por exemplo, na fase rica em diluente, e que a fase rica em biodiesel contenha uma importante quantidade de impurezas.

Devido a este comportamento torna-se necessário entender o equilíbrio de fases líquido-líquido formado com as misturas envolvidas para otimização da purificação final do biodiesel e, por esta razão, estudar sistemas com a presença de água e glicerina pode fornecer informações importantes, principalmente se remetermos às preocupações sobre a presença destes contaminantes nos processos industriais e à influência do grau de pureza do biodiesel sobre as propriedades finais deste combustível.

Atualmente, a limitação de conhecimentos sobre estes dados inviabiliza o real entendimento da separação de fases, dificultando que sejam exploradas as condições operacionais mais adequadas para produção do reator, bem como restringindo a realização de simulações computacionais para o ajuste do processo de separação das plantas de produção, especialmente no caso do biodiesel etílico.

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho objetiva a produção de biodiesel etílico a partir de óleo de palma da região amazônica, e a determinação experimental e modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo biodiesel de óleo de palma, etanol, glicerina e água.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Caracterizar o óleo de palma bruto e o biodiesel de palma através da determinação de parâmetros físico-químicos e análise de suas composições por cromatografia gasosa;
- b. Realizar a conversão do óleo em ésteres etílicos, via transesterificação básica;
- c. Avaliar o enquadramento do biodiesel de palma com a legislação brasileira e internacional;

d. Determinar os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas biodiesel de palma + etanol + glicerina e biodiesel de palma + etanol + água, nas temperaturas de 25° C e 50 °C;

e. Correlacionar os dados obtidos experimentalmente usando o modelo NRTL.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BIODIESEL

Apesar do petróleo ainda ocupar papel de destaque no desenvolvimento industrial, os vários esforços em busca de soluções para os problemas de segurança no suprimento de energia e impactos ambientais tem feito com que os biocombustíveis surjam na forma de um bem tanto complementar como substituto, remetendo à discussão sobre a inserção de programas como o etanol e o biodiesel na matriz energética brasileira e mundial.

No período de 2000 a 2010, a produção de etanol e biodiesel no mundo foi ampliada de 315 para 1.856 mil barris/dia, dos quais 82% correspondem atualmente ao etanol. Conforme demonstrado na Figura 2.1, embora o biodiesel ainda seja produzido em menor quantidade, foi o que apresentou maior evolução, ampliando sua participação relativa de 6% para 18% da produção total de biocombustíveis (EIA, 2010). Esse crescimento atende a um conjunto de demandas estratégicas, englobando desde a tentativa de reduzir a dependência de combustíveis fósseis até a expectativa de redução das emissões atmosféricas totais de gases do efeito estufa, que são menores quando derivadas de combustíveis de origem agrícola.

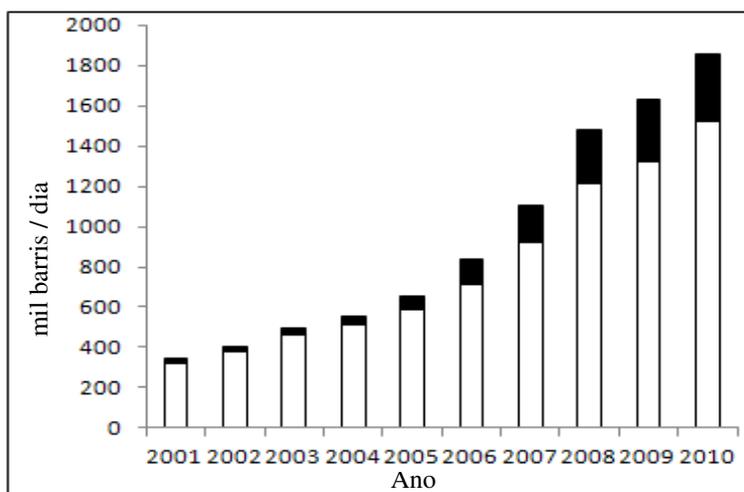


Figura 2.1: Evolução da produção mundial de biocombustíveis, de 2001 a 2010, em mil barris/dia: ■ - Biodiesel, □ - Etanol (Adaptado de EIA, 2010).

Nesse processo evolutivo, muitos países passaram a incentivar a produção e o consumo do biodiesel a partir de óleos vegetais, adotando medidas como reduções tributárias, financiamentos especiais à produção e alterações na legislação, de modo que possam alcançar uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de carga, que utilizem o biodiesel em diferentes proporções com o óleo diesel. Para identificar a mistura do biodiesel com petrodiesel, inclusive, adotou-se mundialmente a nomenclatura B, seguida da porcentagem em volume do biodiesel na mistura. Assim, B2 e B100, são combustíveis com concentração de 2% e 100% em volume de biodiesel, respectivamente (Gerpen, 1999, apud Volz, 2009).

Os EUA vêm incentivando o uso de biodiesel com o programa Ecodiesel, e a mistura mais cogitada é a adição de 20% de biodiesel ao óleo diesel – B20 (Holanda, 2004).

Na Europa, a utilização do biodiesel teve início na década de 90, com os subsídios para a produção agrícola não alimentar (Lima et al., 2008). A partir do protocolo de Kyoto, em 1997, a União Europeia estipulou metas para a substituição de energia fóssil por renováveis (EIA, 2010). Embora para 2020 a pretensão do bloco europeu seja a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel (FAO, 2008), a Agência Europeia para o Meio Ambiente calcula que será necessário dedicar um grande percentual do total de terras agrícolas dos 27 países da União Europeia - EU27. Portanto, estima-se que nos próximos anos seja estabelecida uma dependência de importação com os países do terceiro mundo, seja da matéria-prima, do óleo ou mesmo dos biocombustíveis. Neste cenário, a soja e a palma são apontadas como os cultivos que mais irão crescer para atender a esta demanda (Bravo, 2006).

Em comparação com países como a Alemanha, Estados Unidos e França, que apresentam um maior desenvolvimento industrial, tecnológico e humano, o Brasil está pelo menos 5 (cinco) anos atrás na produção nacional de biodiesel; entretanto, foi o país que mais aumentou a produção desse biocombustível nos últimos anos, atingindo em 2010 a posição de segundo maior produtor mundial, com mais de 41 mil barris/dia. Os Estados Unidos, maior produtor de soja, reduziram em 15,7% a área cultivada com essa oleaginosa em favor do milho, cuja expansão de 21,8% foi estimulada visando à produção de etanol; tal decisão está provavelmente atrelada a fatores econômicos, como o preço do produto no

mercado. Atualmente, a Alemanha é considerada maior produtora e consumidora de biodiesel do mundo (Barbosa et al., 2008; EIA, 2010; Borschiver et al., 2011). A Figura 2.2 mostra a evolução da produção mundial de biodiesel, principais países, de 2001 a 2010.

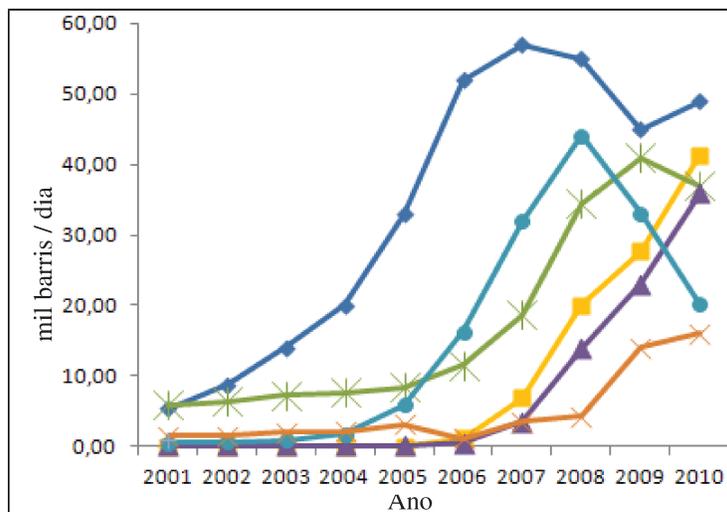


Figura 2.2: Evolução da produção mundial de biodiesel no período de 2001 a 2010, principais países, em mil barris/dia: ◆- Alemanha, ■- Brasil, *- França, ▲- Argentina, ●- Estados Unidos, x- Espanha (Adaptado de EIA, 2010).

O acelerado crescimento da participação do Brasil na produção global de biodiesel, além de estar associado às suas políticas de incentivo ao investimento na produção desse biocombustível, é também justificado por suas excelentes condições de clima, solo e extensão territorial, que fazem com que o país seja apontado como futuro líder na produção desse combustível alternativo (Figura 2.3). Estudos do *National Biodiesel Board* reforçam essa teoria, ao considerar que o Brasil pode vir a ser responsável pela substituição de 60% do combustível fóssil consumido no planeta (Holanda, 2004).



Figura 2.3: Potencialidades brasileiras para óleos vegetais (Moeri, 2005): algodão, babaçu, dendê, macaúba, soja, amendoim, cana, girassol, mamona.

2.1.1. Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira

De acordo com a legislação brasileira, o biodiesel é definido como “*Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*” (ANP, 2000).

A produção de biodiesel no Brasil passou a ser considerada uma peça tecnológica fundamental, principalmente após a portaria N° 702, de 30 de outubro de 2002, do Ministério da Ciência e Tecnologia, que instituiu o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, buscando promover seu desenvolvimento científico e tecnológico a partir de ésteres de óleos vegetais puros e/ou residuais. Seguiram-se então outras legislações, mas foi somente em 2005, com a aprovação da Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que o biodiesel foi oficialmente inserido como um aditivo na

matriz energética brasileira, ficando estipulada a obrigatoriedade de adição mínima de 5% em volume de biodiesel ao óleo mineral comercializado no país, a partir de 2013 (BRASIL, 2005), conforme Figura 2.4.

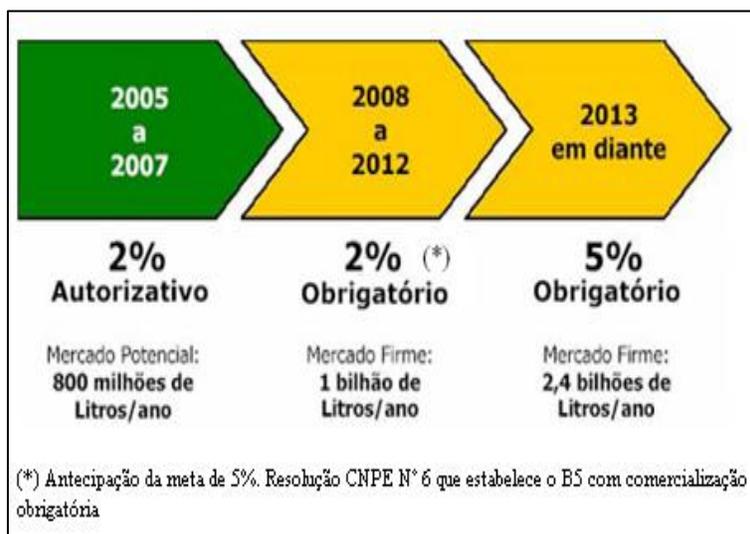


Figura 2.4: Marco regulatório da produção brasileira de biodiesel e demanda compulsória (Adaptado de Christoff, 2006; CNPE, 2009).

Com o advento desta Lei, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP passou então a regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel no país.

Conforme descrito por Ledo et al. (2011), a partir deste marco regulatório, em 01 de janeiro de 2008, passou a vigorar a adição compulsória do biodiesel ao diesel de 2%. Em 13 de março de 2008, através da Resolução N° 2 do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, estabeleceu-se a adição de 3% de biodiesel ao diesel, a partir de julho de 2008. No ano seguinte houve a implementação da meta de 4% de adição de biodiesel ao diesel, através da resolução N° 2, de 27 de abril de 2009, em consonância com o Art. 2° da Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Em 26 de outubro de 2009, entretanto, com a resolução N° 6 do CNPE, a adição de 5% de biodiesel ao diesel comercializado foi antecipada, tendo vigência em janeiro de 2010, e passou a influenciar diretamente no desenvolvimento do

biodiesel como fonte renovável de energia, atendendo aos princípios e objetivos da política nacional energética.

A Tabela 2.1 apresenta uma descrição de propriedades do biodiesel utilizadas como especificação para sua comercialização.

Tabela 2.1: Especificações do biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	-	5453
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	15555	15553
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	15556	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613	6890 (6)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	-	664
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

(1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio;

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador;

- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol;
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra;
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas;
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano;
- (7) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona;
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Fonte: ANP (2010)

2.1.2. Óleos vegetais

Entre 2001 e 2011, o consumo mundial de óleos vegetais destinados ao biodiesel passou de aproximadamente 10,6 milhões de toneladas/ano para 34 milhões de toneladas/ano, representando, em termos relativos, um aumento de 11,6% para 23,4%, opostamente ao declínio observado na parcela de alimentos, que passou de 88,4% para 76,6% (Figura 2.5). A projeção para 2012 é de que a produção mundial de óleos vegetais alcance 151,47 milhões de toneladas, com aumento de 3,7% em relação à 2010/2011. O consumo deve crescer 3,9%, atingindo a marca de 150,72 milhões de toneladas (OILSEEDS, 2011).

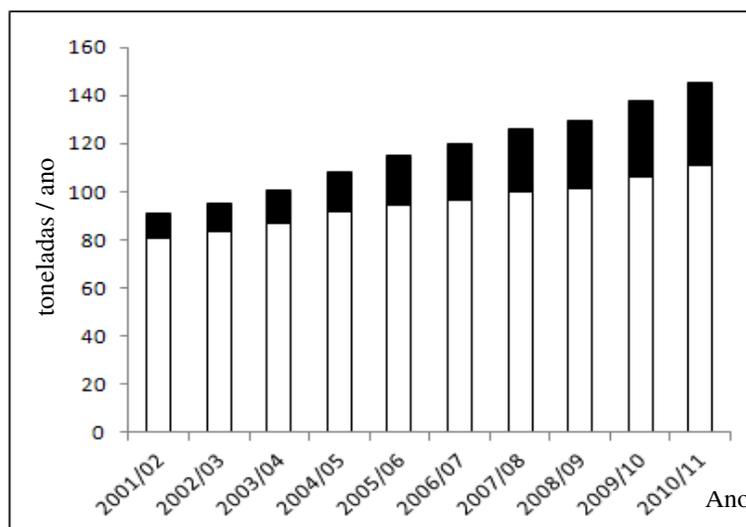


Figura 2.5: Evolução do consumo mundial de óleos vegetais para alimentos e biodiesel, de 2001 a 2011: ■ - Indústria, □ - Alimentos (Adaptado de Barbosa, 2011).

Apesar da diversidade de oleaginosas, os óleos de palma e canola foram os que melhor responderam ao aumento da demanda e, junto com a soja, representaram o equivalente a 78% do consumo mundial em 2011 (Figura 2.6). O óleo de palma foi o mais consumido, representando 33% do mercado atual. A sua produção está concentrada na Malásia e na Indonésia, que responderam juntas por 87% da oferta mundial no ano de 2010/11. A estimativa de produção para 2012, somados o óleo de palma e palmiste, ambos produzidos a partir da palma, chega a mais de 52 milhões de toneladas. O óleo de soja representa 29% do mercado, tendo a China como maior produtor, seguida pelos Estados Unidos, Argentina e Brasil. O óleo de canola é o terceiro mais consumido no mundo, respondendo por 16% do mercado, e sua produção se concentra na União Europeia, China, Canadá e Índia, que respondem por mais de 83% da produção mundial (OILSEEDS, 2011).



Figura 2.6: Consumo mundial de óleos vegetais, 2010/2011 (Adaptado de OILSEEDS, 2011).

Obviamente, a produção de biocombustíveis afeta os preços dos produtos agrícolas e dos derivados fósseis e, desta forma, a ampliação nas cotações do petróleo tende a ampliar o uso e os preços das matérias-primas, especialmente grãos e oleaginosas (Barbosa, 2011). Um comparativo entre as cotações dos óleos com maior demanda atual demonstra que os óleos vegetais de palma, soja e canola se encontram em patamares surpreendentes. No período de 2010/11, as cotações do óleo de soja alcançaram a média de US\$1.298/ton, com alta de 71% em relação ao ano anterior; o óleo de canola, US\$1.366/ton, com elevação de 67,9%; e o de palma, US\$1.175/ton, aumentando 67,5% (Figura 2.7).

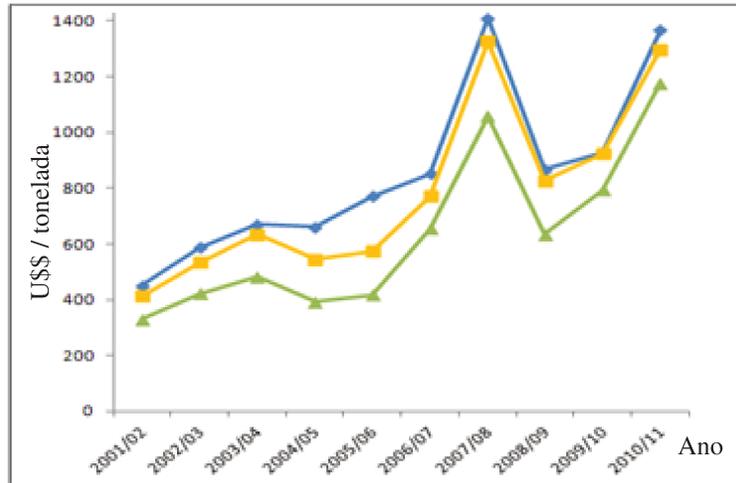


Figura 2.7: Evolução dos preços dos óleos de canola, soja e palma praticados no mercado internacional, entre 2001/02 e 2010/11: ◆ - Canola, ■ - Soja, ▲ - Palma (Adaptado de OILSEEDS, 2011).

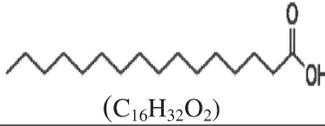
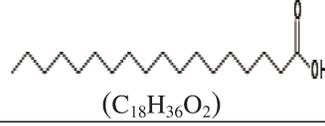
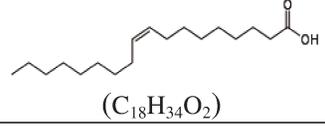
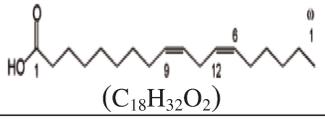
2.1.2.1. Palma e a região amazônica

O dendezeiro (*Elais guineensis*) é uma palmeira de origem africana, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com índice pluviométrico, luminosidade e temperatura elevada, sendo assim, propício para a região norte do Brasil.

O fruto do dendezeiro produz dois tipos de óleo: óleo de palma, extraído da parte externa do fruto, o mesocarpo; e óleo de palmiste, extraído da semente, similar ao óleo de coco e de babaçu.

O óleo de palma, a exemplo dos outros óleos vegetais, é constituído basicamente por triacilgliceróis. Apesar dos ácidos graxos combinados poderem variar em função das condições climáticas, do estado de maturação dos frutos, das variedades da palmeira e de diversos outros fatores, aproximadamente 98% do óleo de palma comercial comum é formado por quatro ácidos graxos em particular (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Principais ácidos graxos componentes do óleo de palma

Ácido graxo		Estrutura e fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Faixa de presença no óleo (%)
Saturados	Palmítico- C16:0	 (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	256,42	32 - 45
	Estearíco- C18:0	 (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	284,47	2 - 7
Insaturados	Oléico- C18:1	 (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	282,44	38 - 52
	Linoléico- C18:2	 (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	280,43	5 - 11

Fonte: Adaptado de Moretto e Fett (1989); Noor et al. (2003).

A posição que a cultura do dendezeiro vem ocupando no cenário mundial está particularmente relacionada com a alta produtividade de óleo por hectare cultivado, associada a uma produção distribuída durante todo o ano, que dispensa financiamentos anuais para a implantação de cultivos temporários, e só necessita de renovação a cada 25 anos (Tabela 2.3). Dentre outros fatores, destacam-se também a sua capacidade de gerar 145 produtos industrializados diferentes; a baixa necessidade de mecanização e uso reduzido de defensivos na etapa agrícola; e seu forte apelo ecológico, apresentando baixos níveis de impacto ambiental e consideráveis níveis de sequestro de carbono, perdendo somente para o eucalipto (estima-se que um hectare de palma, aos 15 anos de plantio, tenha sequestrado 35,87 toneladas de carbono); além disso, permite co-geração de energia em função do potencial energético de resíduos da extração de seu óleo: 1271,5 kg de cachos vazios; 710,5 kg de fibra e 222,5 kg de casca, por tonelada de óleo produzida (ISAE-FGV, 2005, apud Vianna, 2006; Souza, 2009).

Tabela 2.3: Vantagens econômicas da palma

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo do óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento em óleo (t/ha)
Palma (<i>Elais guineensis</i>)	Polpa	26	12	3,0 – 6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa M.</i>)	Amêndoa	66	12	0,4 – 0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona (<i>Ricinus comunis</i>)	Grão	43 – 45	3	0,5 – 1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40 – 50	3	0,6 – 0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	3	0,2 – 0,6

Fonte: Macedo e Nogueira (2004), apud Vianna (2006).

Apesar do óleo de soja ainda ser o óleo vegetal mais utilizado no Brasil, tanto para fins alimentícios quanto industriais, um estudo da CONAB e IBGE, realizado em 2004, já apontava a palma como uma das oleaginosas que apresentava melhores estimativas sobre o impacto dos futuros aumentos na proporção de adição do biodiesel ao diesel no país. De acordo com este estudo, apesar da necessidade de incremento de 308.000 ha estimados para o uso do B5, por exemplo, essa área ainda seria inferior quando comparada aos quantitativos necessários para o uso de outras culturas (Souza, 2009). A Tabela 2.4 apresenta um comparativo da representatividade do aumento de área, por cultura, para o incremento do aditivo de 5% do biodiesel ao diesel.

Tabela 2.4: Estimativas do impacto da adição de 5% de biodiesel no óleo diesel consumido no Brasil sobre a área de cultivo de oleaginosas selecionadas

Cultura	Área (ha)	Incremento (ha)	Percentual (%)
Palma (palma)	45.000	307.667	383,70
Mamona	128.000	2.454.787	1917,80
Girassol	43.200	3.097.981	7171,25
Soja	18.534.300	3.408.885	18,39
Algodão	739.200	4.437.500	600,31

Fonte: CONAB, IBGE. Cálculos do Departamento Econômico da FAESP, apud Meireles (2003).

O Brasil possui um total de dez indústrias de processamento de óleo de palma, com uma capacidade instalada para processar 241 toneladas de cachos de frutos frescos por hora (Figura 2.8). O maior produtor é o Grupo Agropalma, no Pará, composto por cinco agroindústrias e uma refinaria. Além do Pará, responsável por mais de 80% do total de plantações no país, os estados do Amazonas, Amapá e Bahia também concentram o cultivo desta cultura (Vianna, 2006).

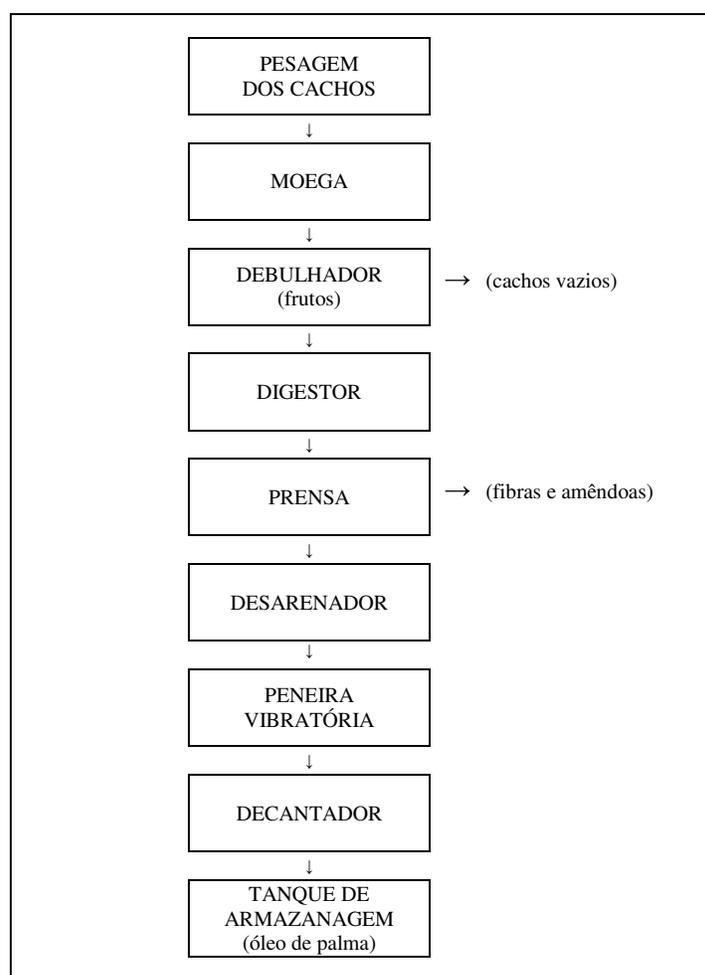


Figura 2.8: Fluxograma de uma planta de extração de óleo de palma (Hartley, 1988; Baison e Darus, 1996, apud Miranda e Moura, 2000).

No caso particular da região norte, muitas localidades ainda se caracterizam pela elevada dependência em relação ao óleo diesel. Grande parte da energia elétrica utilizada é

oriunda desse óleo, mas o custo de seu transporte para localidades remotas é excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do próprio combustível, o que torna muitas vezes sua aplicação impraticável. Assim, a cultura do dendzeiro surge como uma alternativa de grande potencialidade para a aplicação como combustível em motores veiculares ou estacionários. Os excelentes resultados na produção de oleaginosas de palmeiras na Amazônia, influenciados também pelo comportamento do mercado mundial de óleos vegetais nos últimos anos, tem despertado o interesse de diversas empresas e institutos de pesquisa, que visam conferir autossuficiência local em energia e garantir o abastecimento de suas unidades.

A Petrobrás e a Vale tem feito grandes investimentos na geração de biodiesel de palma, com estimativas de produção anual que podem chegar a 780 mil toneladas entre 2015 e 2018, e cujo biodiesel seria usado para abastecer locomotivas e equipamentos das empresas na região. Já o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma, voltado para a agricultura familiar, estima duplicar a área plantada e a produção nos próximos dois anos, alcançando 240 mil hectares e 4,3 milhões de toneladas. Apesar de toda a produção ainda ser destinada à geração de óleo comestível, o biodiesel também está sendo considerado um componente importante do projeto, fortalecido principalmente pela Embrapa, que tem a expectativa de elevar a produção para dois milhões de sementes de palma em 2012, de acordo com a sua unidade em Manaus (Rossi, 2012).

A Embrapa, a partir da criação do Programa Nacional de Pesquisa da Palma, dominou a tecnologia para o plantio dessa cultura, e melhorou o conhecimento sobre o produto, desde a área agrônômica até a utilização do óleo para fins energéticos. As pesquisas agrônômicas são realizadas em sua Estação Experimental do Rio Urubu (EERU), no município de Rio Preto da Eva-AM. Dos plantios oriundos de material genético fornecido pela Embrapa, é conseguido o rendimento de 20% de óleo em peso, com produtividade de 5 mil kg de óleo por hectare/ano.

Para o trabalho com motores veiculares a Embrapa criou, junto com a Netzsch do Brasil, um protótipo separador de fases do óleo de palma (Figura 2.9). O sistema, baseado nos processos de filtragem e prensagem a frio, aplica o principio de diferenças de ponto de fusão entre seus componentes (Figura 2.10). A primeira fase extraída é o filtrado,

denominada oleína, que pode ser utilizada como óleo combustível em motores veiculares, principalmente em regiões com temperatura mínimas superiores a 17 °C, como o caso do Amazonas; a segunda fase, estearina, é aplicada na fabricação de produtos industriais, como o sabão em barra, e como combustível em motores estacionários (Miranda e Moura, 2000).

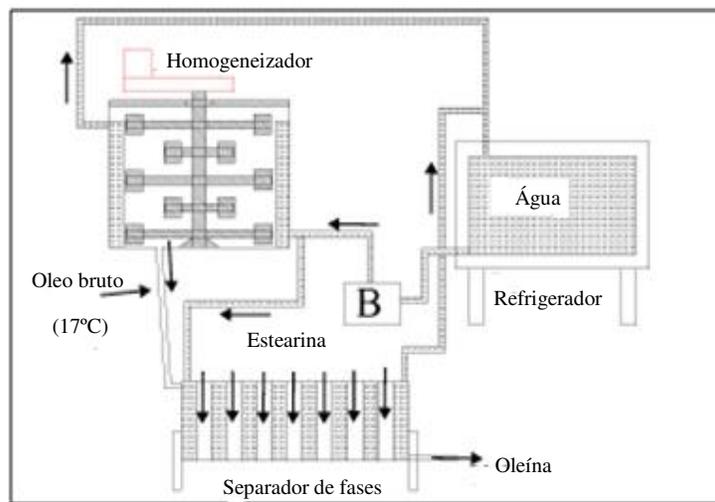


Figura 2.9: Esquema do processo de separação de fases do óleo de palma (Miranda e Moura, 2000).

- 1º) Aquecimento do óleo à 65 °C;
- 2º) Resfriamento com água à temperatura ambiente de 65 – 38 °C por 2 h com pás à 9 rpm;
- 3º) ainda com água à temperatura ambiente esfriar de 38 – 28 °C por 2 h à 9 rpm;
- 4º) de 28 – 26 °C por 1 h à 9 rpm;
- 5º) de 26 – 24 °C por 1 h à 9 rpm;
- 6º) de 24 – 22 °C por 1 h à 9 rpm;
- 7º) de 22 – 20 °C por 1 h à 9 rpm;
- 8º) de 20 – 19 °C por 1 h à 9 rpm;
- 9º) de 19 – 17 °C por 1 h à 9 rpm;
- 10º) Manutenção a 17 °C por 2 h à 9 rpm;
- 11º) Passagem pelo separador de fases (3 bar na bomba de alimentação e 6 bar na de pressurização do diafragma).

Figura 2.10: Marcha de resfriamento do óleo de palma para fracionamento em oleína e estearina (Agropalma S.A, apud Miranda e Moura, 2000).

2.1.3. Aspectos tecnológicos do biodiesel

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, que podem ser utilizados diretamente em motores do ciclo diesel (Silva, 2005).

Dentre as muitas vantagens que os óleos vegetais apresentam frente ao diesel de petróleo, destacam-se seus baixos teores de enxofre e aromáticos, além de ser um produto natural, renovável, de alto valor energético e biodegradável. Apesar de energeticamente favorável, entretanto, sua aplicação direta em motores a diesel é considerada insatisfatória e impraticável. Devido à sua elevada viscosidade e densidade, e baixa volatilidade, esses óleos não queimam completamente em motores convencionais, ocasionando problemas como a carbonização na câmara de injeção, diluição do óleo no cárter, contaminação do óleo lubrificante, e considerável formação de depósitos nos anéis e bicos injetores, que diminuem a vida útil do motor. Por esta razão os óleos vegetais ou gorduras necessitam ser convertidos em biodiesel. (Ma e Hanna, 1999; Andrade, 2010; Lima, 2011).

Existem três processos básicos para a produção de biodiesel: formação de microemulsões, craqueamento térmico e transesterificação, sendo este último o mais conhecido e amplamente utilizado.

2.1.3.1. Microemulsões

O uso de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol tem sido usualmente empregado no intuito de resolver o problema de alta viscosidade, característicos dos óleos vegetais. As microemulsões estão definidas como dispersões isotrópicas do equilíbrio coloidal, termodinamicamente estáveis, de óleo, água, surfactante e cosurfactantes. A utilização de microemulsões no biocombustível propicia baixo índice de cetano e do conteúdo de energia (Carvalho, 2007).

2.1.3.2. Craqueamento térmico ou pirólise

O craqueamento térmico de gorduras pode ser uma metodologia utilizada na produção de biodiesel em pequenas localidades. Seu processo envolve a conversão de uma substância em outra, na ausência de ar ou oxigênio, exige o uso de temperaturas elevadas e pode ser auxiliado pelo emprego de catalisadores (geralmente os óxidos de silício - SiO_2 e alumínio - Al_2O_3). O grande consumo energético e o alto custo dos equipamentos fazem com que atualmente o seu uso seja considerado economicamente inviável (Carvalho, 2007; Christoff, 2006).

Os produtos da conversão podem ser destilados e separados de acordo com sua massa molar, apresentando frações equivalentes ao GLP, à gasolina e ao petrodiesel, dependendo das condições impostas no processo de obtenção. No caso do petrodiesel, para ser considerado biodiesel este necessita ainda ser submetido a uma etapa de refino (Vianna, 2006).

2.1.3.3. Transesterificação

A transesterificação é a reação de um óleo vegetal ou gordura com alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), formando ésteres como principais produtos, e glicerol ou glicerina como subproduto (Felizardo et al., 2006), conforme Figura 2.11.

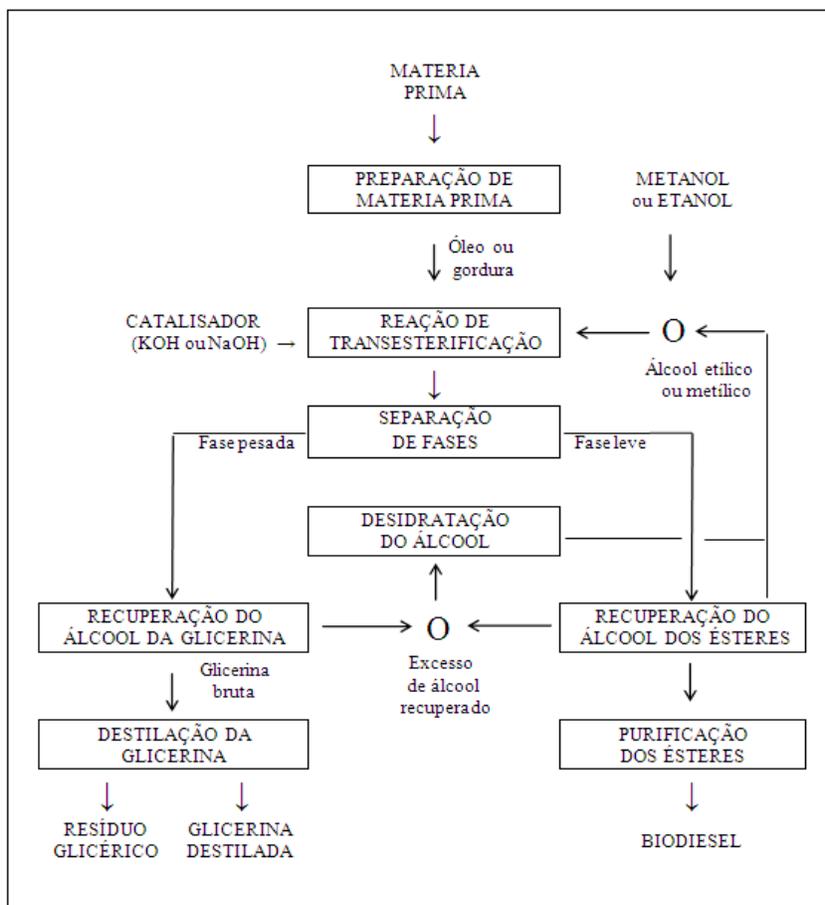


Figura 2.11: Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina (Parente, 2003).

Seu processo de conversão pode ser descrito como uma reação reversível onde ocorre a transformação do éster pela mudança na porção alcoóxi (Figura 2.12). Na primeira etapa as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilgliceróis, posteriormente em monoacilgliceróis, e finalmente, em glicerina, com a produção de 1 mol de éster a cada etapa reacional (Faccini, 2008).

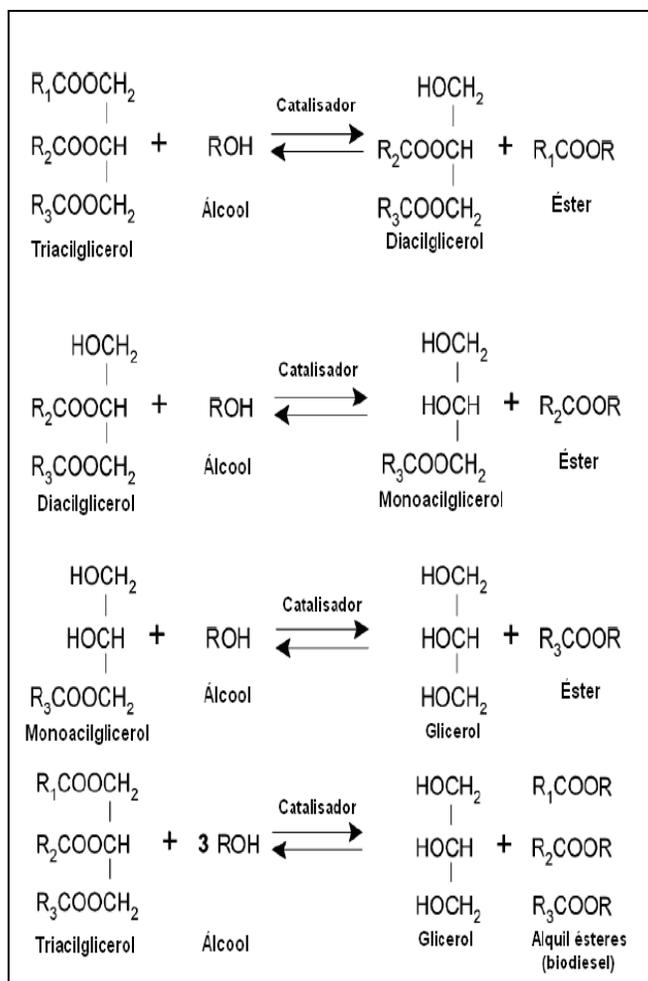


Figura 2.12: Etapas da reação de transesterificação de mono-, di- e triacilgliceróis e a reação global: R – cadeia carbônica do álcool; R₁, R₂ e R₃ – cadeia de ácidos graxos (Lima, 2008).

Em se tratando de um processo reversível, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do álcool, bem como da otimização de fatores como temperatura, concentração do catalisador, e agitação do meio reacional (Carvalho, 2007). Tal sistema reacional requer também o fornecimento de matéria-prima de elevada qualidade, com características como a ausência de água, boa estabilidade oxidativa e baixo teor de ácidos graxos livres (AGL), para obtenção de um biodiesel dentro das especificações de qualidade estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Soares, 2009). Caso a purificação seja insuficiente ou a transesterificação tenha sido incompleta, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol, triacilgliceróis e

álcool, sendo necessário, portanto, aplicar novas etapas de lavagem, centrifugação e posterior desumidificação, de modo a evitar que o produto final não atenda as especificações vigentes, o que poderia gerar danos aos motores e para o meio ambiente (Vianna, 2006).

A transesterificação tem sido apontada na literatura como o processo de melhor relação entre economia e eficiência, e a grande vantagem de sua aplicação é a possibilidade de substituir o óleo vegetal sem a necessidade de realizar alterações nas estruturas do motor. Os objetivos principais de seu uso visam justamente melhorar a qualidade de ignição do óleo, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (Ma e Hanna, 1999; Pinto, 2005), cujo efeito pode ser comparado na Figura 2.13.

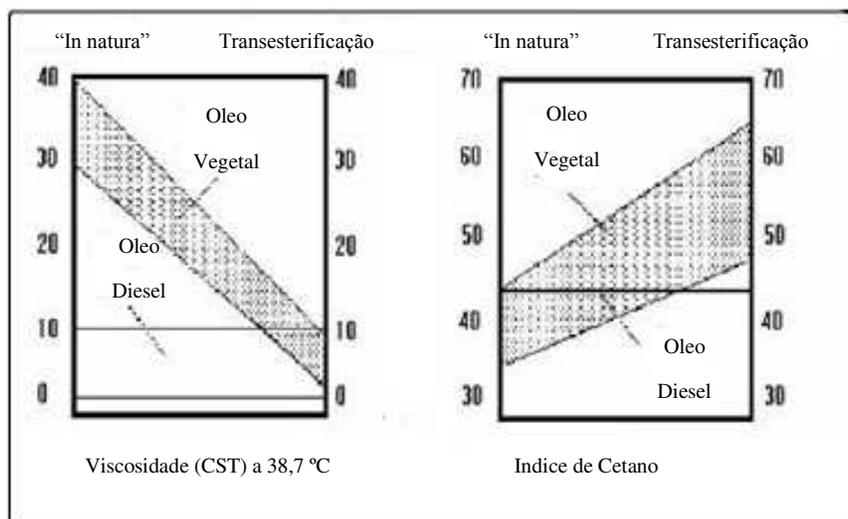


Figura 2.13: Efeito da transesterificação nos óleos vegetais (Sistema brasileiro de respostas técnicas, apud Carvalho, 2007).

Conforme ilustrado, a viscosidade do diesel mineral, a 38,7 °C, estaria compreendida na faixa de 0 a 10 cSt, e a do óleo vegetal in natura entre 30 e 40 cSt; após transesterificação, entretanto, a viscosidade do óleo vegetal seria ajustada para valores próximos ao do diesel mineral. Um comportamento semelhante é verificado para o índice de cetano, onde o diesel mineral demonstra um valor mínimo em torno de 43 e o óleo vegetal in natura teria valores mais baixos, entre 35 a 40. Com óleo transesterificado o índice de cetano aumentaria, atingindo valores na faixa entre 50 e 65.

2.1.3.3.1. *Álcool*

Uma das variáveis mais importantes na transesterificação alcalina é justamente a razão molar do álcool. Considerando se tratar de uma reação reversível, costuma-se utilizá-lo em excesso. Embora sejam encontradas várias razões de óleo:álcool, a razão molar de 1:6 (100% de excesso) garante uma conversão satisfatória (Meher et al., 2006). Usualmente a produção de biodiesel a partir dos óleos e gorduras com baixo teor de ácidos graxos livres ocorre por meio de reação com alcoóis de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol ou butanol (Carvalho, 2007).

A preferência internacional pela rota metílica é justificada pelo menor custo do metanol e por vantagens físico-químicas (condições cinéticas, maior polaridade e cadeia mais curta), que tornam a reação mais rápida com o triacilglicerol e dissolve facilmente o catalisador básico, além de permitir separação simultânea do glicerol (Geris, 2007). Não obstante, o etanol, amplamente disponível no Brasil, vem recebendo grande atenção nos últimos anos por ser derivado da biomassa, fornecendo uma alternativa totalmente renovável para produção do combustível.

Embora o processo possa ser conduzido a temperaturas na faixa de 25 °C a 125 °C, dependendo do catalisador utilizado, a mais aplicada é a de 60 °C, que apresenta valores satisfatórios na conversão e na economia do processo (Marchetti et al., 2008).

As principais diferenças na aplicação das rotas etílica e metílica estão listadas na Tabela 2.5

Tabela 2.5: Vantagens e desvantagens dos processos de transesterificação

Rota	Vantagens	Desvantagens
Etílica	<ul style="list-style-type: none"> • Se feito a partir de biomassa (como é o caso de quase toda totalidade da produção brasileira) o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola (100% renovável); • Produção alcooleira no Brasil já está consolidada; • Produz biodiesel com maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico; • Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural; • Apresenta menor risco de incêndios; • Não é tóxico como o metanol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Apresenta azeotropia, quando misturado em água. Com isso, sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; • Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a separação; • Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico;
Metílica	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de metanol cerca de 45% menor que do etanol anidro; • Preço do metanol é quase metade do preço do etanol; • Mais reativo; • Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol; • Equipamentos de processo da planta com rota metílica cerca de 1/4 do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade; • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo da rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode ser produzido a partir da biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil; • É mais volátil, apresentando maior risco de incêndios (chama invisível); • É bastante tóxico; • Transporte controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para produção de drogas. • A capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

Fonte: Carvalho (2007); Ardila (2009)

2.1.3.3.2. *Catalisadores*

A escolha do catalisador é um fator chave para a obtenção de um bom rendimento da reação química. Nas reações de transesterificação de óleos e gorduras, os catalisadores empregados podem ser enzimáticos, ácidos ou básicos, existindo também um processo não catalítico empregando álcool em estado supercrítico (Lima, 2008).

A utilização de enzimas oferece algumas vantagens em relação aos catalisadores ácidos e básicos, como a menor sensibilidade à água, melhor recuperação do catalisador e facilidade na separação do biodiesel. No Brasil, diversas instituições de pesquisa vêm desenvolvendo estudos para realizar a síntese e a caracterização de catalisadores enzimáticos; os resultados têm indicado que as enzimas são efetivamente capazes de catalisar a reação de transesterificação de triacilgliceróis, e podem representar uma solução para muitos dos problemas associados aos catalisadores usualmente empregados na indústria (Rampin et al., 2006; Bernardes et al., 2007; Vasconcelos, 2010).

A catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal possui altos teores de ácidos graxos livres, pois favorece a formação de sabões. Além de consumirem parte do catalisador durante a sua formação, os sabões acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) na reação final. O mesmo se verifica diante de quantidade consideráveis de água no meio reacional, que leva a formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. Na catálise heterogênea estes problemas são consideravelmente menores. Não obstante, o emprego da catalise básica homogênea é largamente utilizado na indústria, pois apresenta rendimentos elevados em tempos reduzidos (Carvalho, 2007; Lima, 2008; Candeia, 2008; Volz, 2009). A Tabela 2.6 apresenta as principais diferenças dos processos químicos na produção de biodiesel.

Tabela 2.6: Diferenças entre catalisadores ácidos e básicos

Processo	Vantagens	Desvantagens
Básico	<ul style="list-style-type: none"> • Aparentemente mais barato; • Mais rápido; • Maior rendimento • Difícil de recuperar; • Menores problemas associados à corrosão; • Menores quantidades de catalisador; • Menores consumos energéticos; • Mais seletivo; • Razão molar de 6:1 de álcool para óleo. 	<ul style="list-style-type: none"> • O preço sofre uma forte variação; • Maior custo de purificação; • Presença de ácidos graxos dificulta a transesterificação; • Mais indicado para óleos de baixa acidez (preço mais elevado).
Ácido	<ul style="list-style-type: none"> • Preço estável; • Menor custo de purificação; • Presença de ácidos graxos não dificulta a transesterificação; • Possibilidade de utilização em óleos de alta acidez, resíduos ou óleos processados (mais baratos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aparentemente mais caro; • Maiores problemas associados à corrosão; • Mais lento; • Menos seletivo; • Maiores consumos energéticos; • Maiores quantidades de catalisador; • Menor rendimento; • Razão molar de 30:1 de álcool para óleo.

Fonte: Adaptado de Carvalho (2007).

O catalisador mais comumente utilizado na catálise ácida é o ácido sulfúrico; na catalise básica costuma-se empregar o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH) e seus respectivos alcóoxidos (NaOCH₃ e KOCH₃). A quantidade adicionada na reação geralmente varia de 0,5% a 1% em relação ao óleo.

As Figuras 2.14 e 2.15 representam as etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise ácida e básica, respectivamente.

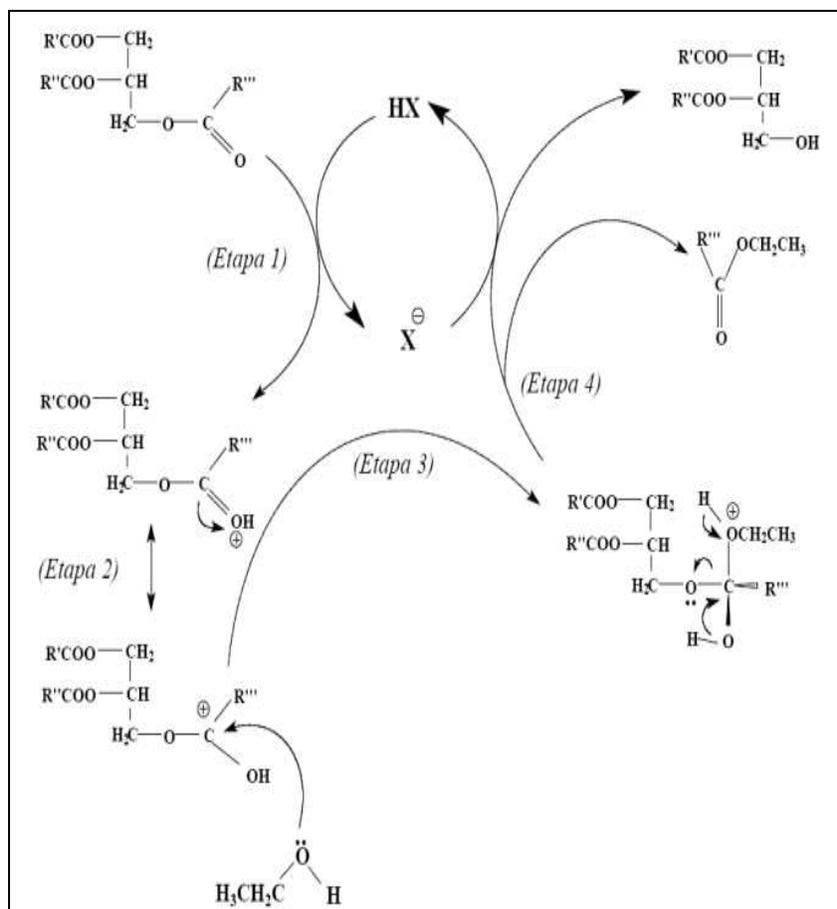


Figura 2.14: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol, catalisada por ácido: R', R'', R''' - grupos alquila; HX –catalisador ácido (Silva, 2005).

A primeira etapa (1) representa a protonação da carbonila gerando um constituinte com estrutura ressonante (2). O carbocátion formado sofre um ataque neofílico do etanol. O intermediário tetraédrico obtido (3) se rearranja para formar primeira molécula de éster etílico, ocorrendo também a regeneração do catalisador (4), que por sua vez reage com uma segunda molécula de mono ou diacilglicerol, que retornam ao ciclo como substratos. O resultado final é a mistura de ésteres etílicos e glicerina. De acordo com o mecanismo, há a necessidade de um meio anidro na catálise ácida, pois a presença de água no meio reacional pode provocar a hidrólise dos triacilgliceróis e, conseqüentemente, a formação competitiva de ácidos carboxílicos, diminuindo o rendimento em ésteres etílicos (Schuchardt et al., 1998).

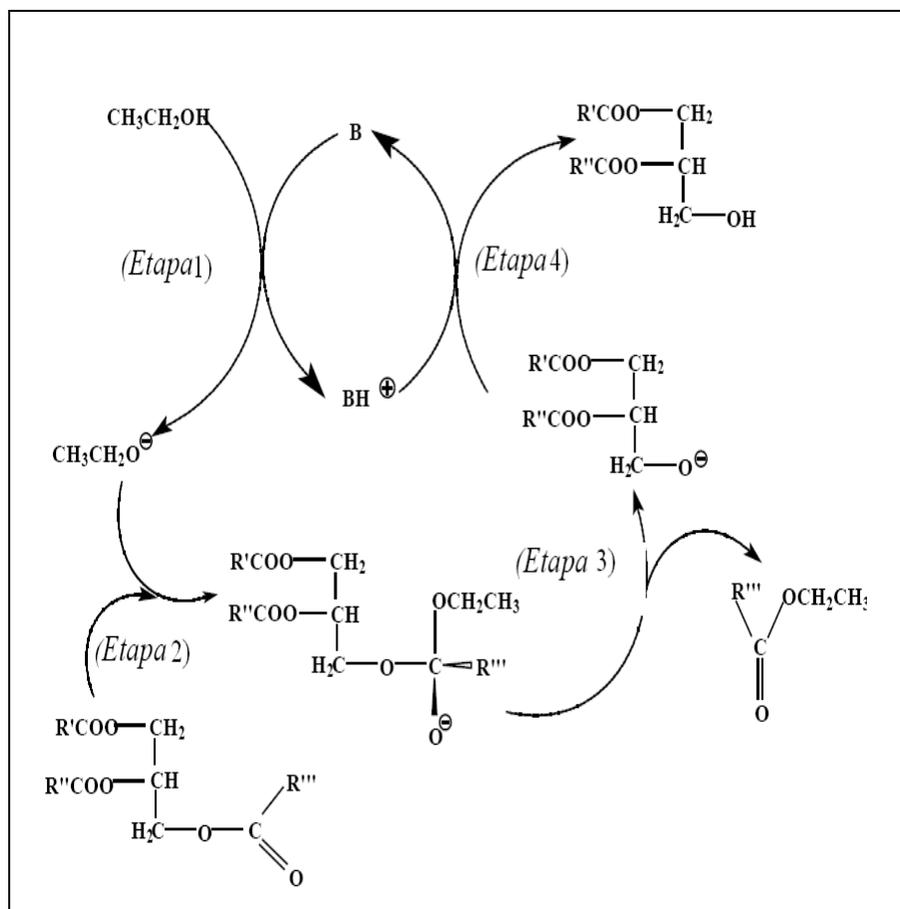


Figura 2.15: Mecanismo de transesterificação de catálise básica de óleos vegetais com etanol, catalisada por base: R', R'', R''' - grupos alquila; B – catalisador básico (Silva, 2005).

A etapa inicial (1) se caracteriza pela reação da base com etanol, formando o ânion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ e o catalisador protonado; posteriormente ocorre o ataque nucleofílico do grupo etóxido ao carbono carboxílico. O intermediário tetraédrico formado (2) se rearranja, originando a primeira molécula de éster etílico e o ânion correspondente do diacilglicerol (3). Na etapa seguinte (4) verifica-se a regeneração do catalisador, que reage com a segunda molécula de etanol, iniciando um novo ciclo reacional, onde o substrato passa a ser o diacilglicerol e, no ciclo seguinte, o monoacilglicerol, apresentando como produtos finais a mistura de ésteres etílicos e a glicerina (Schuchardt et al., 1998).

2.1.3.3.3. *Subprodutos*

O processo de fabricação de biodiesel produz estequiometricamente 10% em volume de glicerina. Os gradativos aumentos do percentual da mistura de biodiesel no diesel tem gerado um volume deste subproduto superior ao consumo do mercado atual (áreas de cosméticos e farmacêutica), influenciando na queda de seu preço. Como decorrência, a venda do glicerol tem se tornado o gargalo para o aumento da produção do biodiesel (estimada em 1,2 milhão de toneladas em 2010) com custo de US\$ 0,33/kg (Ott et al., 2006). O sucesso no desenvolvimento industrial de futuras aplicações deste material pode gerar uma significativa demanda desta commodity, agregando maior valor de mercado e tornando mais competitivo o custo de venda do biocombustível.

Em 2007, anúncios feitos pela Ashland Inc. e pela Cargill apresentaram planos para fazer propilenoglicol na Europa a partir de glicerol e a Dow Chemical anunciou planos semelhantes para a América do Norte, além da intenção de construir uma fábrica na China para produzir epícloridrina de glicerol, uma matéria-prima para resinas epóxi. Atualmente, a Rhodia comercializa o solvente Augeo SL 191® (2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano, um cetal de glicerol) incolor, miscível com solventes orgânicos e com água, empregado em tintas, thinners, vernizes e couros. Alguns estudos apontam também a possibilidade do uso do glicerol na produção de aditivos oxigenados para combustíveis, em particular a gasolina, enquanto outras linhas de pesquisa tem sugerido a aplicação como plastificante para PVC (Vianna, 2006; Volz, 2009; Rodrigues, 2011).

A glicerina deve sempre ser purificada para aceitação industrial. Usualmente esta purificação é feita através de destilação a vácuo. O glicerol refinado (acima de 98% de pureza) pode então ser utilizado diretamente, ou convertido em outros produtos.

Na Figura 2.16 estão resumidos os produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol através de rotas química e biológica.

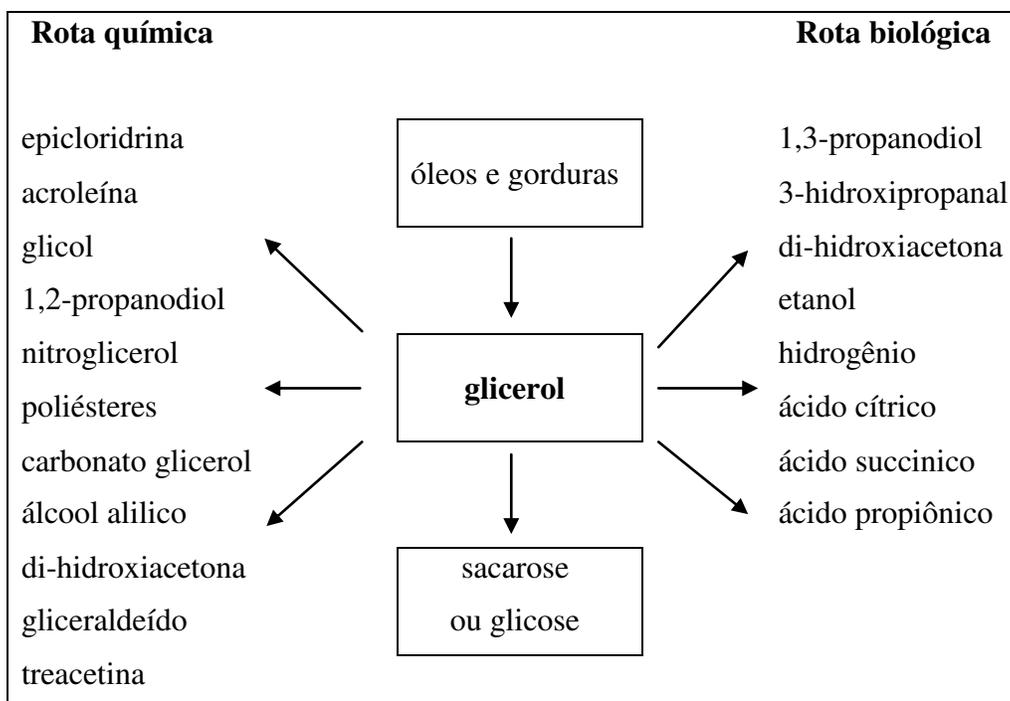


Figura 2.16: Produtos produzidos a partir da glicerina (Rodrigues, 2011)

2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Sistemas reais exibem uma diversidade de comportamentos de equilíbrio líquido-líquido (ELL); a determinação dos dados desse equilíbrio é de fundamental importância nas operações industriais, pois a separação dos produtos formados constitui uma das etapas de maior impacto sobre a qualidade de um produto comercializado.

Conhecer as condições de equilíbrio líquido-líquido para sistema envolvendo a produção deste biodiesel é essencial, portanto, não apenas para um maior entendimento do seu processo produtivo, mas também para melhorar a taxa de reação, a seletividade do produto desejado e promover a separação da mistura (Negi et al., 2006), além de ser necessário para a simulação e otimização do reator para a sua produção, e do extrator após a reação (Andreatta et al., 2008).

Este trabalho aborda duas etapas: a lavagem e a reação química de produção do biodiesel, visando disponibilizar dados de ELL para sistemas contendo ésteres etílicos de

ácidos graxos, etanol, glicerina e água, além de analisar a influência da temperatura sobre a solubilidade destes sistemas, cujas informações são de interesse para a produção de biodiesel etílico. O desempenho preditivo do modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid Model*) também foi utilizado para estimar os dados de ELL medidos, usando parâmetros de interação binária estabelecidos a partir dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas ternários estudados.

De acordo com Smith et al. (2007), certos pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a determinadas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases de líquidos com composições distintas. Este fato deve-se à maior estabilidade do estado bifásico frente ao monofásico. Nos casos em que estas fases estão em equilíbrio, o fenômeno é denominado equilíbrio líquido-líquido.

Os estudos nesta área têm por objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, em condições de temperatura e pressão constantes, formarão duas fases, e quais serão as suas composições quando atingem o equilíbrio (Santiago, 2005).

Os critérios de ELL consideram a uniformidade de T , P e a fugacidade f_i para as substâncias químicas de cada fase. Para um sistema em ELL, de n espécies a T e P uniformes, considerando as fases líquidas α e β , o critério de equilíbrio pode ser expresso por:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.1)$$

Da definição de potencial químico, temos:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (2.2)$$

Pela diferença entre energia de Gibbs parcial molar para uma solução real e uma solução ideal é possível obter:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.3)$$

onde $\frac{f_i}{x_i f_i^0}$ é a razão adimensional denominada coeficiente de atividade da espécie i na solução (γ_i), que mede o afastamento da solução do comportamento ideal e está relacionada com a maneira pela qual as moléculas se arranjam na solução e com a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de mistura, a partir dos componentes puros (Machado, 2007). A magnitude deste coeficiente determina as formas das curvas de equilíbrio de fases. Por definição, então:

$$y_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (2.4)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln y_i \quad (2.5)$$

Da equação (2.1), com a introdução do coeficiente de atividade, temos:

$$(y_i x_i f_i^0)^\alpha = (y_i x_i f_i^0)^\beta \quad (2.6)$$

onde f_i^0 é o coeficiente de fugacidade no estado padrão.

Se considerarmos que todos os componentes são líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, podemos estabelecer o mesmo estado de referência para todos os componentes do sistema. Deste modo: $f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} = f_i^{\text{puro}}$ para todos os componentes, o que nos fornece:

$$(y_i x_i)^\alpha = (y_i x_i)^\beta, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.7)$$

A partir desta última equação, aplicando-se as restrições $\sum_i x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i x_i^\beta = 1$, tem-se o sistema básico de equações para o cálculo de equilíbrio líquido-líquido, onde os coeficientes de atividade do componente i , para ambas as fases α e β , são calculados a partir da energia de Gibbs molar em excesso (G^E).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln y_i \quad (2.8)$$

Dessa forma os coeficientes de atividades do componente i para ambas as fases são expressos por:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad (2.9)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad (2.10)$$

Destas equações é possível escrever n equações com $2n$ variáveis intensivas (T , P e $n-1$ frações molares independentes em cada fase).

Para que seja possível a determinação do coeficiente de atividade é necessário construir as expressões para obtenção de G^E como função da temperatura, pressão e composição. Para misturas líquidas a baixas pressões, o efeito desta variável é desprezível. Já o efeito da temperatura, embora não seja desprezível, tem pouca ou nenhuma influência se considerarmos uma faixa de temperatura moderada (Abrams, 1975).

2.3. MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTES DE ATIVIDADE

A representação do comportamento real de misturas é de grande importância em diversas aplicações industriais, em particular na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases necessita ser conhecido.

A expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura e concentração geralmente é obtida através de um modelo para a energia de Gibbs, cujas expansões algébricas e parâmetros podem ser definidos por meio de regressão de dados experimentais em função das frações molares dos componentes do sistema e da temperatura da solução. (Ardila, 2009; Andrade, 2010).

Embora existam diversos modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, sistemas mais complexos requerem a aplicação de expressões como as de Wilson, NRTL e UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*), que possuem fundamentação teórica em considerações moleculares. Estes modelos, diferentemente das equações clássicas, representam muito bem as propriedades de misturas fortemente não ideais, apresentam dependência com a temperatura e são facilmente estendidos para misturas multicomponentes utilizando apenas parâmetros binários (Smith et al., 2007). Todas as medidas experimentais de dados de equilíbrio podem ser utilizadas para estimar novos

parâmetros de interação, relacionando vários métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas, indispensáveis aos estudos de simulação (Pinto, 2003).

Os modelos NRTL e UNIQUAC, diferentemente do modelo de Wilson, representam tanto o equilíbrio líquido-vapor (ELV), quanto o equilíbrio líquido-líquido (ELL). A incapacidade de prever a miscibilidade parcial dos componentes é uma limitação do modelo Wilson (Andrade, 2010).

2.3.1. Non-Random-Two-Liquid Model (NRTL)

O modelo NRTL baseia-se no conceito de composição local, aplicável a sistemas de miscibilidade parcial.

Comparado a outros modelos, o NRTL apresenta poucas vantagens para sistemas ideais ou moderadamente ideais. Entretanto, nos casos de sistemas fortemente não ideais, demonstra boa representação dos dados experimentais, e exige dados de boa qualidade para estimativa dos três parâmetros do modelo (Andrade, 2010).

De acordo com Renon e Prausnitz (1968), o modelo NRTL para uma mistura de multicomponentes, é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2.11)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (2.13)$$

onde A_{ij} e A_{ji} são os parâmetros de interação binária e α_{ij} é o parâmetro de não randomicidade.

2.4. MODELAGEM DO ELL EM SISTEMAS COM BIODIESEL

O equilíbrio de fases tem se destacado em estudos na área de biodiesel, DMF, etanol e butanol. Na área de biodiesel, as pesquisas brasileiras estão se priorizando o estudo com biodiesel etílico, cujas publicações têm abordado dois tipos de sistemas:

- Sistemas modelo: reagentes analíticos (ésteres etílicos ou metílicos);
- Sistemas reais: biodiesel obtido por transesterificação.

Pesquisas envolvendo sistemas modelo foram recentemente publicadas por Barbedo (2010), Follegatti-Romero et al. (2010) e Oliveira et al. (2011), em cujos estudos foi feita a modelagem do equilíbrio com auxílio de uma equação de estado cúbica com termo associativo, CPA-EoS. Estes pesquisadores contemplaram, respectivamente, o estudo de ELL em sistemas ternários envolvendo: biodiesel de canola + etanol + glicerol e biodiesel de mamona + metanol + glicerol, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C; Ésteres etílicos, etanol anidro e água a 298.15, 313.15 e 333.15 K; e biodiesel de óleo de canola + etanol + glicerina, nas temperaturas de 303.15 e 333.15 K.

Quanto aos sistemas reais, de que trata inclusive esta pesquisa, vários outros estudos também têm sido propostos como alternativas para melhorar as informações do equilíbrio de fases dos sistemas envolvidos, e acabam por se caracterizar como um importante passo para a otimização da reação química e separação final dos respectivos ésteres etílicos. Alguns destes estudos estão apresentados nos itens 2.4.1 - 2.4.4.

2.4.1. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas pseudoternário contendo biodiesel etílico de óleo de crambe + etanol + glicerina

Neste trabalho, publicado por Basso et al. (2012), foi feito o estudo e a modelagem termodinâmica de ELL contendo glicerol + etanol + biodiesel etílico de óleo de crambe, nas temperaturas de 298.2, 318.2 e 338.2 K. Os dados experimentais medidos para estes sistemas foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária entre os seus componentes para o modelo NRTL, tratando a mistura de éster como um éster etílico

simples, com a massa molar média da mistura de ésteres. A técnica analítica utilizada neste estudo foi a cromatografia gasosa. O etanol, que estava distribuído nas fases ricas em glicerol e éster, mostrou uma maior afinidade com a fase rica em glicerol. O glicerol e os ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) apresentaram miscibilidade muito baixa. Os valores dos desvios médios relativos entre a composição das frações mássicas, experimental e calculada pelo modelo NRTL, foram inferiores a 0,82%.

De acordo com a Figura 2.17, a miscibilidade entre glicerol e o EEAG foi muito baixa. A parte inferior do diagrama de ELL mostrou que para pequenas frações mássicas de etanol, a presença de glicerol e EEAG, respectivamente, nas fases ricas em ésteres e na fase rica em glicerina, são pequenas. Por outro lado, o etanol foi distribuído em ambas as fases e teve uma maior afinidade pela fase rica em glicerol, como pode ser observado pela inclinação das linhas de amarração.

Os resultados do presente estudo demonstraram que a miscibilidade entre os componentes é pouco dependente da temperatura. Apesar da alta complexidade dos sistemas, a parâmetros estimados do modelo NRTL foram representativos e a aplicação destes dados de ELL para o estudo de sistemas similares pode contribuir para melhorar as etapas de produção e purificação de ésteres etílicos.

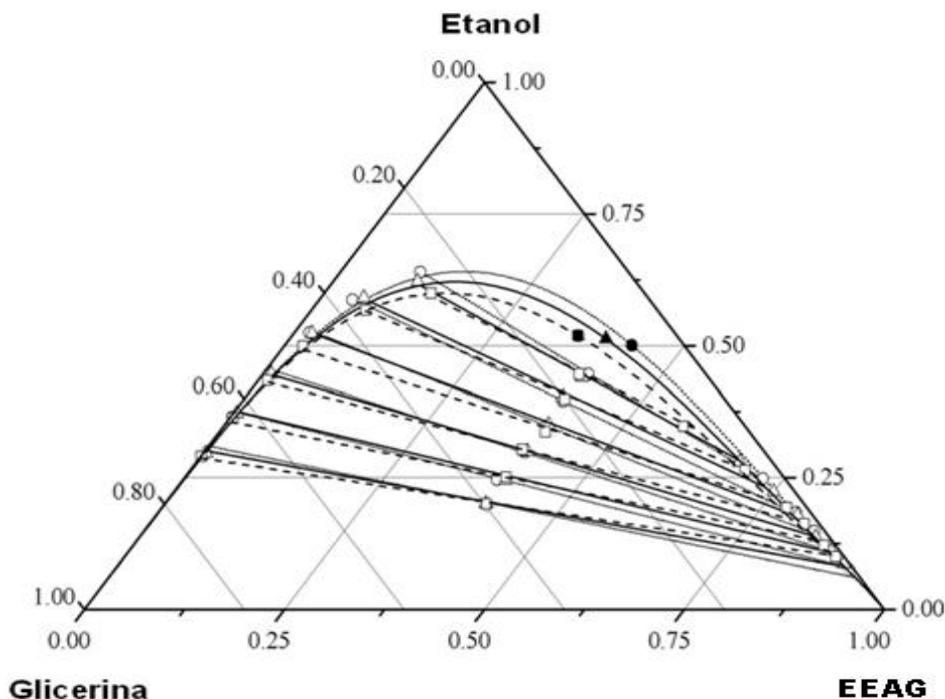


Figura 2.17: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema EEAG + etanol + glicerina, a 298.2; 318.2 e 338.2 K: (···) NRTL a 298.2 K; (—) NRTL a 318.2 K; (---) NRTL a 338.2 K; (●) ponto crítico calculado pelo NRTL a 298.2 K; (▲) ponto crítico calculado pelo NRTL a 318.2 K; (■) ponto crítico calculado pelo NRTL a 338.2 K; (○) dados experimentais a 298.2 K; (△) dados experimentais a 318.2 K; (□) dados experimentais a 338.2 K.

2.4.2. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de algodão + etanol + glicerina

Mesquita et al. (2012) apresentaram um trabalho com dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de algodão + glicerina + etanol, nas temperaturas de 293,15 ; 313,15 e 333,15 K, e pressão atmosférica. As composições das curvas de solubilidade (binodais) e das *tie-lines* foram obtidas por meio de medições de densidade. A confiabilidade dos dados foi testada utilizando a equação de Othmer-Tobias, e o melhor resultado de R^2 obtido, em todos os sistemas estudados, foi 0,99. Os coeficientes de seletividade e de distribuição foram determinados a partir de dados de equilíbrio. Os dados experimentais foram correlacionados usando o modelo NRTL, que apresentou um desvio médio global de 0,89%. Além disso, os parâmetros de interação binária dos componentes dos sistemas ternários também foram calculados.

Através da Figura 2.18 pode-se observar que a influência da temperatura sobre as solubilidades do sistema ternário foi insignificante, nos intervalos estudados. As *tie-lines* mostraram que a concentração de etanol na fase rica em glicerina foi mais elevada do que na fase rica biodiesel, ratificando os dados referentes aos parâmetros de seletividade que indicaram que o etanol se apresentou como um bom extrator para a glicerina.

A equação de Othmer-Tobias mostrou que os dados experimentais das *tie-lines* foram consistentes para o sistema biodiesel de algodão + glicerol + etanol e a correlação do modelo NRTL para o coeficiente de atividade representou satisfatoriamente os dados experimentais de ELL.

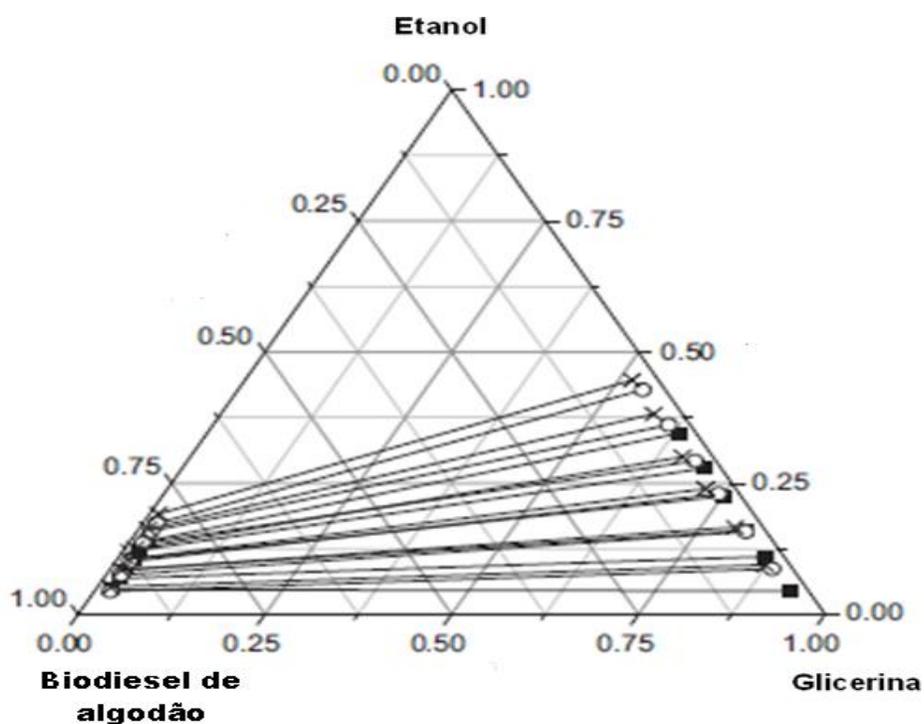


Figura 2.18: Diagrama de fases para o sistema biodiesel de algodão + glicerol + etanol:
(■) 293.15 K; (○) 313.15 K; (×) 333.15 K.

2.4.3. Equilíbrio líquido-líquido em sistema ternário contendo biodiesel de óleo de mamona + etanol + glicerina

A pesquisa realizada por Machado et al. (2011) resulta de um estudo sobre o equilíbrio de sistemas ternários contendo biodiesel de óleo de mamona + etanol + glicerina e sistemas quaternários compostos por biodiesel de óleo de mamona + etanol + glicerina + NaOH, estudados nas temperaturas de 298.2 e 333.2 K, e pressão atmosférica (≈ 95 kPa). Os dados experimentais foram determinados por cromatografia gasosa. A influência da temperatura e do catalisador foram estudados nos diagramas de fase. Os coeficientes de partição do etanol e seletividades de biodiesel foram calculados. Os resultados mostraram que o etanol apresentou maior distribuição na fase rica em glicerina e que o biodiesel solubiliza preferencialmente o etanol à glicerina. Os dados experimentais do ELL foram correlacionados com o modelo NRTL, apresentando desvio médio quadrático menor que 1,3%. As correlações de Hand e Othmer-Tobias foram utilizados para testar a qualidade dos dados, e apresentaram R^2 superior a 0,98 para todos os sistemas.

As Figuras 2.19 e 2.20 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário de biodiesel de óleo de mamona (1) + etanol (2) + glicerol (3), nas duas temperaturas estudadas. O modelo NRTL correlacionou-se bem com os dados experimentais, apresentando desvios médios quadráticos inferiores a 1,3% para todos os sistemas. A confiabilidade das *tie-lines* experimentais foi assegurada pelas correlações de Hand e Othmer-Tobias, com $R^2 > 0,98$.

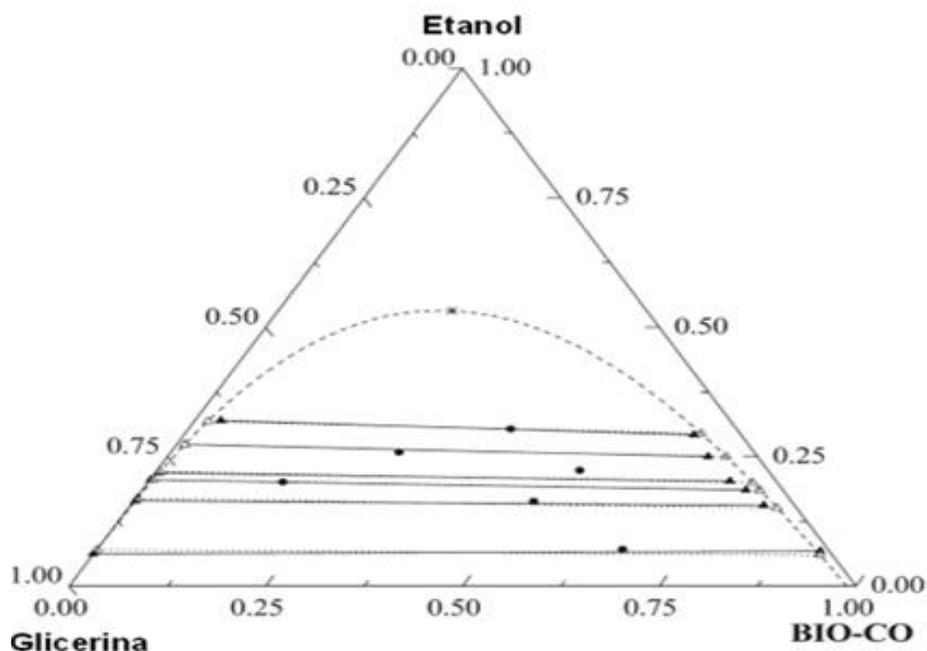


Figura 2.19: Dados de experimentais e calculados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de mamona (BIO-CO) + glicerina + etanol, a 298.2 K: (●) pontos de alimentação; (▲—) *tie-lines* experimentais; (Δ--) *tie-lines* calculadas pelo NRTL; (*) ponto crítico calculado pelo NRTL; (---) curva binodal calculada pelo NRTL.

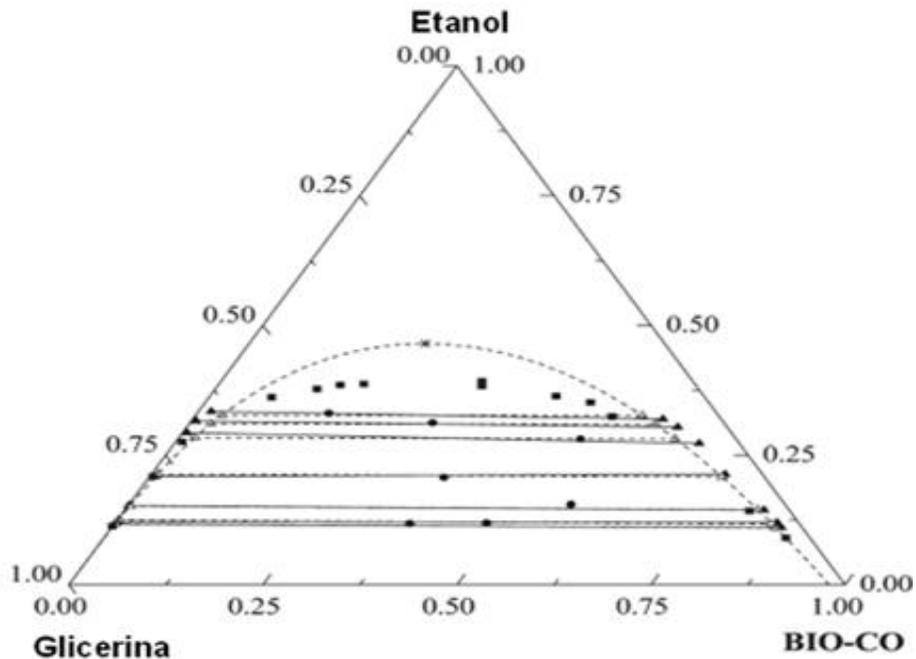


Figura 2.20: Dados de experimentais e calculados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de mamona (BIO-CO) + glicerina + etanol, a 333.2 K: (●) pontos de alimentação, (▲—) *tie-lines* experimentais; (Δ--) *tie-lines* calculadas pelo NRTL; (■) pontos de névoa; (*) ponto crítico calculado pelo NRTL; (---) curva binodal calculada pelo NRTL.

2.4.4. Equilíbrio líquido-líquido em sistema ternário presente na produção de biodiesel de soja

Machado et al. (2012) realizaram pesquisas envolvendo o estudo do de ELL em um sistema ternário composto por biodiesel de óleo de soja (BIO-SO) + etanol + glicerol e sistema quaternário formado por BIO-SO + etanol + glicerol + hidróxido de sódio, estudado nas temperaturas de 298.2 e 333.2 K e pressão atmosférica. Os dados experimentais foram determinados por cromatografia gasosa e titulação potenciométrica. No processo de produção de biodiesel foi obtida uma fase rica em biodiesel e outra rica em glicerina. A influência da temperatura e do NaOH sobre o coeficiente de partição do etanol (K) e de seletividade biodiesel (S) foi estudada. Os resultados mostram que etanol distribui-se preferencialmente para a fase rica em glicerina e que o biodiesel solubiliza mais etanol do que glicerina. O aumento da temperatura em 35 K provocou um aumento dos valores de K e de S. O modelo NRTL foi utilizado para a correlação dos dados experimentais de ELL, onde o biodiesel foi considerado um pseudocomponente cuja massa molecular foi estimada através da média aritmética ponderada das massas moleculares dos ésteres constituintes.

As Figuras 2.21 e 2.22 representam, respectivamente, os dados experimentais e calculados para o sistema ternário biodiesel de óleo de soja + glicerina + etanol, nas temperaturas de 298.2 e 333.2 K. As incertezas das frações mássicas para BIO-SO, etanol e glicerina foram inferiores a 10^{-4} e as *tie-lines* calculadas estão mostradas nas figuras mencionadas. O sistema apresentou valores mais elevados do coeficiente de partição do etanol quando estudado na temperatura de 333.2 K; no entanto, todos os valores de K ficaram abaixo de 0,48, sugerindo que o etanol é solubilizado preferencialmente na fase rica em glicerina. Para a seletividade, os maiores valores também foram obtidos a 333.2 K. O modelo não demonstrou uma boa correlação com os dados experimentais, apresentando um desvio médio quadrático de 1,6% para ambos os sistemas ternários. Os dados foram submetidos ao teste de Ishida, que apresentou R^2 superior a 0,96.

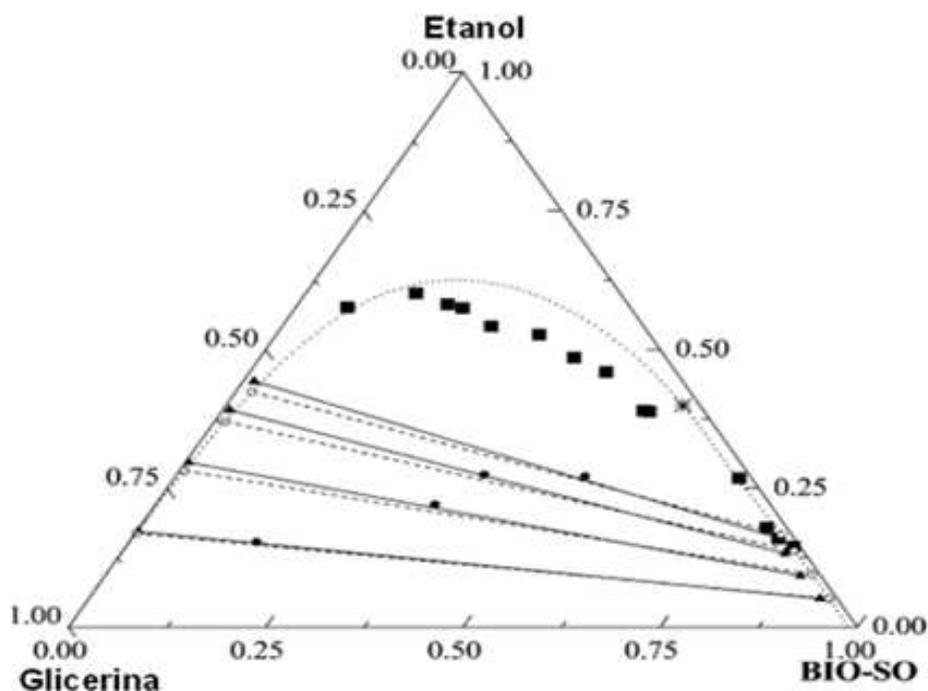


Figura 2.21: Dados experimentais e calculados de ELL para o sistema BIO-SO + etanol + glicerina, a 298.2 K: (■) pontos de névoa; (●) pontos de alimentação; (▲ —) *tie-lines* amarração experimentais; (○ ---) *tie-lines* calculadas pelo NRTL; (.....), curva binodal calculada pelo NRTL; (*) ponto crítico calculado pelo NRTL.

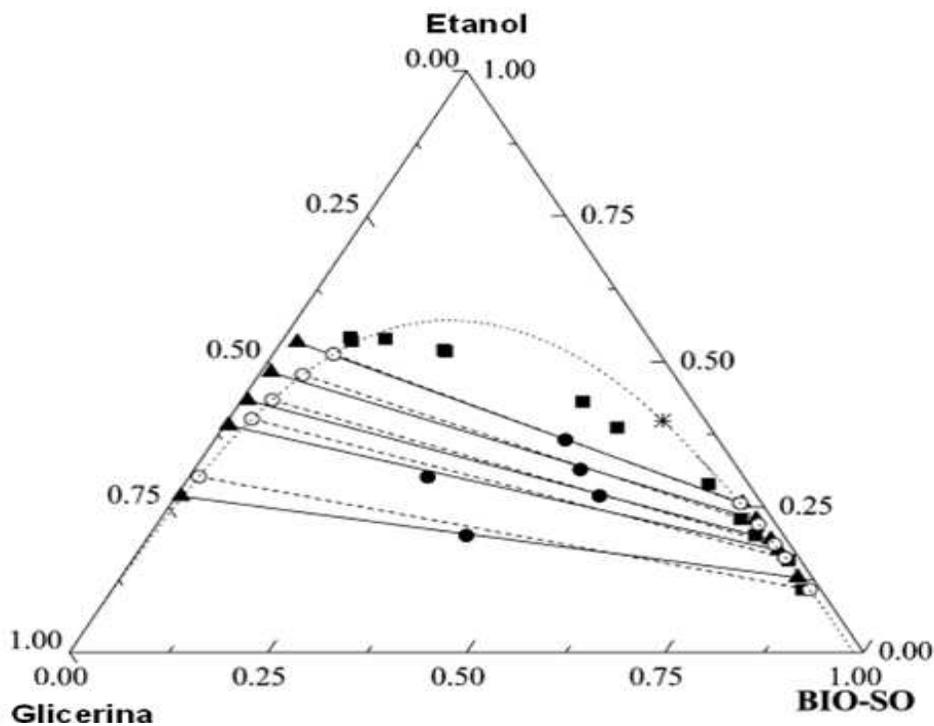


Figura 2.22: Dados experimentais e calculados de ELL para o sistema BIO-SO + etanol + glicerina, a 333.2 K: (●) pontos de alimentação; (▲ —) *tie-lines* experimentais; (○ ---) *tie-lines* calculadas pelo NRTL; (*) ponto crítico calculado pelo NRTL.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram balões e pipetas volumétricos, garras, béqueres, erlenmeyer, seringas, septos, mangueiras, piceta, bastão de vidro e células de equilíbrio líquido-líquido.

Os reagentes e equipamentos utilizados estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2 respectivamente.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados e suas respectivas características físico-químicas

Item	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Pureza (\geq)
Ácido acético glacial	Ecibra	60,05	99,70
Álcool etílico absoluto (HPLC/spectro)	Tedia	46,07	99,90
Biftalato de potássio	Synth	204,22	99,50
Clorofórmio	Merck	119,38	99,80
Éter de petróleo	Ecibra	84,93	99,90
Éter etílico	Ecibra	74,12	99,90
Fenolftaleína PA	Synth	318,33	NE
Fluido térmico	Partherm corp	NE	NE
Glicerina	Merck	92,08	87,00
Hidróxido de sódio	Merck	40,00	99,00
Iodeto de Potássio	Ecibra	166,01	99,50
Iodo metálico	Synth	253,81	99,80
Reagente de Karl Fischer	Merck	-	-
Solução de iodo cloro- wij's	Dinamica	NE	NE
Tiosulfato de sódio	Synth	248,19	99,50

NE: não especificado

Tabela 3.2: Especificações dos equipamentos

Equipamento	Modelo	Fabricante
Analisador automático de flash point	FP93 5G2	ISL
Balança analítica	AX200	Shimadzu
Banho termostático	TE-184	Tecnal
Bomba de vácuo	Q-355B	Quimis
Centrífuga	BR4i	Jouan
Chapa aquecedora e agitador	725A	Fisatom
Densímetro digital	DMA 5000	Anton Paar
Destilador	C-MAG HS7	Cole Parmer
Refratômetro	RE40D	Mettler Toledo
Resfriador	Polystat	Cole Parmer
Viscosímetro	AMVn	Anton Paar
Titulador Karl Fischer	701 KF TITRINO E 703 TI STAND	Metrohm

3.1. PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE PALMA

O óleo bruto de palma foi cedido pela Embrapa da Amazônia Ocidental, após processamento em sua Estação Experimental do Rio Urubu (EERU), no município de Rio Preto da Eva, Amazonas.

A etapa de produção do biodiesel foi desenvolvida no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. A Figura 3.1 representa o fluxograma do processo de todo o processo realizado, desde a síntese do biodiesel até a etapa de purificação.

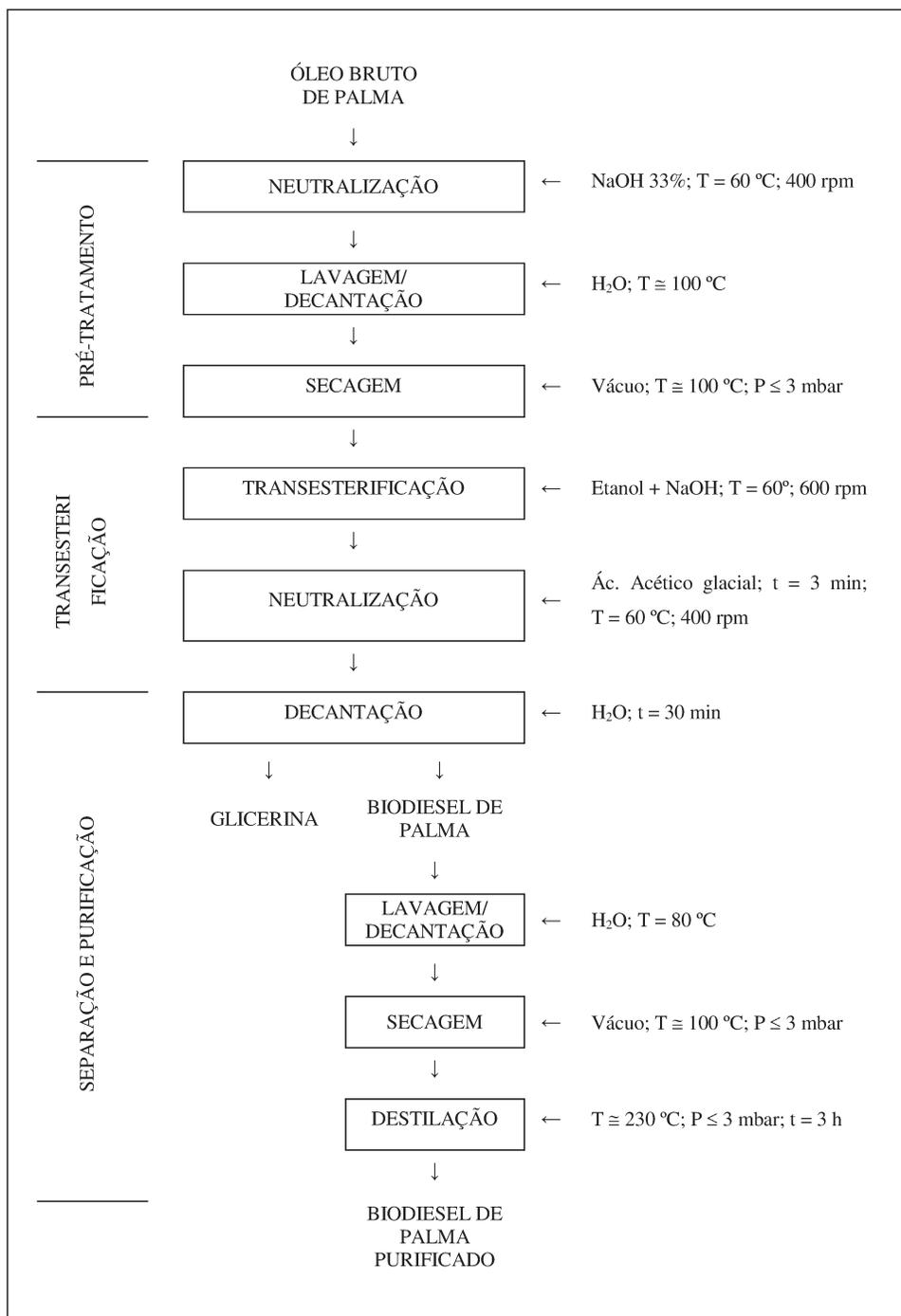


Figura 3.1: Fluxograma do processo de produção do biodiesel de palma

3.1.1. Pré-tratamento

O óleo bruto foi inicialmente submetido ao processo de neutralização, visando à remoção de ácidos graxos livres e outros componentes (proteínas, produtos de decomposição de acilgliceróis), através da adição de uma solução de hidróxido de sódio a 33% (m/m). A solução foi misturada ao óleo em um béquer de 500 mL e a mistura, após o aquecimento à temperatura de 70 °C por 30 minutos, foi separada em óleo neutro e borra, por centrifugação. Ao término do processo, o óleo neutro foi submetido a sucessivas lavagens com 10 – 20% de água aquecida à temperatura de aproximadamente 100 °C, para a remoção do sabão residual. Sequencialmente, foi feita a retirada do excesso de água do óleo através de evaporação a vácuo, utilizando um sistema constituído por aquecedor (100 °C), agitador (200 rpm), resfriador (7 °C), condensador e bomba de vácuo. A massa de óleo bruto obtida ao final desta etapa, e posteriormente utilizada na reação de transesterificação, foi de 13,6 g.

3.1.2. Transesterificação

O biodiesel de óleo de palma foi obtido através da reação de transesterificação utilizando como catalisador homogêneo uma solução aquosa de hidróxido de sódio na concentração de 1% (massa de óleo) e razões molares óleo vegetal de palma/etanol de 1:2. Embora a relação molar utilizada tenha implicado em menor eficiência de conversão, a necessidade de uma pequena quantidade de biodiesel para os experimentos de equilíbrio líquido-líquido, somados à grande disponibilidade de óleo bruto para a pesquisa e às preocupações com a geração de resíduos e o controle de gastos do projeto, levaram a decisão de trabalhar com uma quantidade reduzida de álcool. Por esta razão não foi utilizada a razão óleo/etanol de 1:6 indicada na literatura.

A reação ocorreu a uma temperatura de 60 °C e sob agitação de 600 rpm, durante 30 minutos. Ao término do processo aplicou-se uma nova etapa de neutralização, adicionando-se 5 ml de ácido acético por litro de óleo transesterificado, com o intuito de desativar o catalisador utilizado na reação, evitar emulsão e reação inversa. O processo foi feito sob

agitação de 400 rpm e aquecimento de 60 °C, por 3 minutos. Posteriormente procedeu-se à separação e purificação do biodiesel, o que permitiu retirar o glicerol formado, reduzir o pH para valores entre 5 e 7, e extrair as impurezas do biodiesel. Esta etapa foi desenvolvida de acordo com as metodologias utilizadas por Silva (2005); Rinaldi et al. (2007); Volz (2009) e Santos et al. (2010).

3.1.3. Separação e purificação

A separação e a purificação do biodiesel envolveram cinco etapas principais: separação das fases éster/glicerina; lavagem do biodiesel para retirada de traços de glicerina e catalisador, e para correção do pH; retirada do excesso de álcool da reação; e refino físico.

Após o processo de neutralização, adicionou-se água ao sistema para promover a formação de duas fases líquidas: rica em biodiesel e rica em glicerina. A separação das fases foi feita com o auxílio de um funil de decantação de 2 L, onde a mistura permaneceu em repouso por 30 minutos após agitação inicial; posteriormente, procedeu-se à coleta da fase inferior do funil, a glicerina. A fase superior que permaneceu no funil de decantação (fase rica em biodiesel) foi então submetida ao processo de lavagem, com o intuito de retirar resíduos de catalisador e traços de glicerina (Figura 3.2). Essa operação foi feita com adição de 50 % de água destilada a aproximadamente 100 °C, usando como base a quantidade total de biodiesel obtido. Após agitação da mistura, seguida de repouso de 5 minutos para estabelecer a separação das fases, foi feito o descarte da água. Esta etapa foi acompanhada pela medição do pH da água de lavagem para verificar a neutralidade do biodiesel. O procedimento foi repetido até a obtenção de um pH de lavagem próximo de 7. Por último, o biodiesel foi submetido a um processo de evaporação, com $T \cong 100$ °C e $P \leq 3$ mbar, para retirada dos traços de água e etanol.

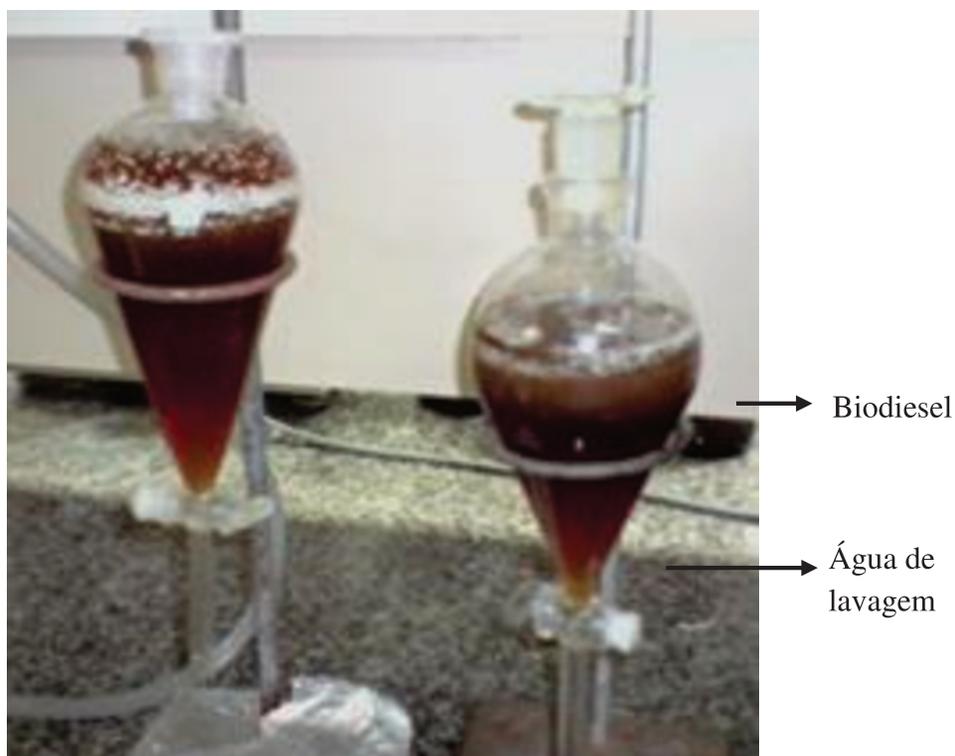


Figura 3.2: Etapa de lavagem do biodiesel de palma

A etapa final do processo de purificação consistiu no refino físico do biodiesel, que foi aplicada com o intuito de promover principalmente a separação dos di- e triacilgliceróis (Figura 3.3). Nesta etapa foi feita a destilação do biodiesel obtido, baseada na diferença entre éteres (destilado) e os mono, di e triacilgliceróis não convertidos (resíduo). O biodiesel foi transferido para um balão de três bocas e posteriormente colocado dentro de um recipiente contendo fluido térmico, que estava acoplado a um sistema constituído por: bomba de vácuo, chapa aquecedora, sensor de temperatura, água refrigerada (4 °C), e condensador. O processo foi realizado até que não fosse mais observada a condensação do biodiesel, o que ocorreu quando o sistema atingiu a temperatura de 230 °C, a $P \leq 3$ mbar, após 3 horas de operação. A massa total de biodiesel obtida ao final desta etapa foi de 3,91 g.



Figura 3.3: Biodiesel de palma após processo de purificação

3.2. ANALISE DA CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM ESTERES

O produto final, obtido após a purificação, foi analisado qualitativamente através de cromatografia em camada delgada (CCD), conforme metodologia sugerida por Collins et al. (1995) e Chaves (1997). Nesta etapa, o biodiesel e o material de partida em éter de petróleo foram dissolvidos e aplicados sobre a placa de CCD contendo sílica como fase estacionária. Utilizou-se como fase móvel uma mistura ternária de éter de petróleo : éter etílico : ácido acético, na proporção 80:20:1. Após a eluição, a placa foi revelada com vapores de iodo.

A conversão foi também determinada quantitativamente através de cromatografia de exclusão de tamanho de alto desempenho (HPSEC), no Laboratório de Óleos de Gorduras, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. A classe de compostos glicéricos foi determinada com base no método AOCS Cd 22:91 (AOCS, 2000), nas seguintes condições: cromatógrafo líquido Perkin Elmer Series 200; detector: Índice de

Refração Waters 2414; colunas: 1- JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 500 A; 2- JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 100 A; fase móvel: tetrahidrofurano (THF), fluxo 1 mL/min; volume injetado: 20µL; amostra: 1,0% em tetrahidrofurano.

3.3. CÁLCULO DO RENDIMENTO

O rendimento foi estabelecido a partir dos índices de saponificação e das massas do óleo bruto e do biodiesel de palma, e da pureza do produto. Os cálculos aplicados na sua determinação estão representados pelas equações (3.1) e (3.2).

Para a determinação dos índices de saponificação for inicialmente necessário obter as composições do óleo de palma e do seu correspondente biodiesel, conforme procedimentos descritos nos Anexo A₇. A partir da identificação e quantificação dos componentes, os índices de saponificação foram então calculados com base no Anexo A₁₀. Os métodos utilizados estão também especificados na Tabela 3.3.

A pureza foi determinada a partir dos dados da cromatografia de exclusão de tamanho alto desempenho (HPSEC), utilizada para análise da conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos, conforme procedimento descrito no item 3.2.

$$R_{bruto} = \frac{IS_o * m_o}{IS_b * m_b} \quad (3.1)$$

$$R_{real} = R_{bruto} * Pureza \quad (3.2)$$

onde R_{bruto} : Rendimento bruto do biodiesel; IS_o : índice de saponificação do óleo de palma bruto; m_o : massa do óleo de palma bruto utilizada na reação; IS_b : índice de saponificação do biodiesel purificado; m_b : massa do biodiesel obtida após etapa de purificação; R_{real} : Rendimento real do biodiesel.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRUTO E DO BIODIESEL DE PALMA

A caracterização físico-química, tanto do óleo bruto quanto do biodiesel de palma, foi realizada segundo as especificações da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da American Oil Chemist's Society (AOCS). A caracterização teve o propósito de determinar o perfil dos ácidos graxos do óleo de palma estudado; além disso, permitiu propor as condições reacionais mais adequadas para o processo de transesterificação pela via etílica, uma vez que os cálculos estequiométricos para esta reação foram baseados no peso molecular do componente com maior concentração (% m/m) no óleo (Tabela 4.1). As metodologias analíticas utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.3, e as finalidades e procedimentos do emprego destes métodos encontram-se descritos nos anexos A₁ até A₁₃. Embora o índice de saponificação não seja um parâmetro controlado pela legislação aplicada aos biocombustíveis e óleos minerais, o seu valor foi calculado para posterior determinação do rendimento da reação de transesterificação.

Tabela 3.3: Análises e respectivos métodos utilizados para especificar o óleo bruto e o biodiesel de palma

Características	Unidades	Método
Composição de ácidos graxos e ésteres etílicos	% massa	AOCS Ce 1-62 ^{(1),(2)}
Índice de acidez	mg KOH/g	AOCS Cd 3d-63 ^{(1),(2)}
Índice de iodo	g I ₂ /100g	AOCS Cd 1c-85 ^{(1),(2)}
Índice de peróxido	meq/kg	AOCS Cd 8-53 ^{(1),(2)}
Índice de refração a 40 °C	-	ASTM D 1218-02 ^{(1),(2)}
Índice de saponificação	mg KOH/g	AOCS Cd 3a-94 ^{(1),(2)}
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	ASTM D 4052-96 ^{(1),(2)}
Ponto de fulgor	°C	ASTM D 93-11 ^{(1),(2)}
Teor de água	% volume	AOCS Ca 2e-84 ^{(1),(2)}
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	ASTM D 445-06 ^{(1),(2)}

⁽¹⁾ Caracterização do óleo bruto de palma; ⁽²⁾ Caracterização do biodiesel de palma

3.5. CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E RESPECTIVAS LINHAS DE AMARRAÇÃO (TIE LINES)

O equilíbrio líquido-líquido foi determinado para dois sistemas ternários. O primeiro envolveu a mistura biodiesel de óleo de palma, etanol e glicerina; e o segundo teve em sua composição biodiesel de óleo de palma, etanol e água.

Os dados experimentais para ambos os sistemas foram determinados em células de equilíbrio encamisadas, a temperaturas constantes de 25 e 50 °C, controladas através de banho termostático (Figura 3.4), e as medições realizadas à pressão atmosférica. As curvas de solubilidade (binodais) foram determinadas pelo método do *cloud point*, enquanto as linhas de amarração foram estabelecidas pela análise das duas fases em equilíbrio. As técnicas analíticas incluíram densimetria e índice de refração.

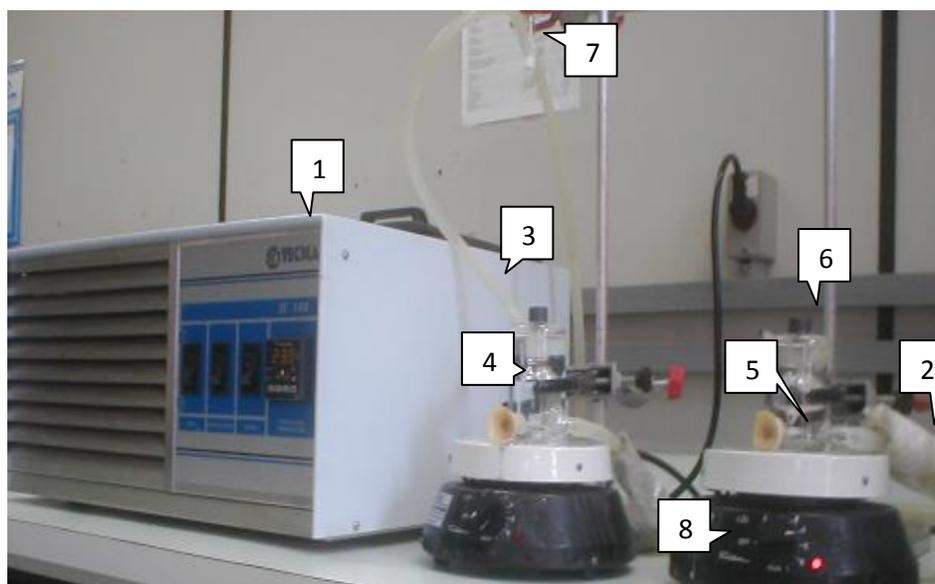


Figura 3.4: Esquema do aparato experimental para os experimentos do ELL: [1] banho termostático; [2] mangueira de alimentação de água; [3] mangueira de saída de água; [4] célula de equilíbrio encamisada; [5] barra magnética; [6] adição da mistura e coleta das amostras; [7] termômetro; [8] agitador.

Para a elaboração das curvas foram preparadas um total de nove amostras, com 10 gramas cada, em diferentes concentrações de uma mistura composta por biodiesel e etanol (proporções de etanol com variação de 10 até 90% m/m, em relação ao biodiesel). Cada componente foi pesado e adicionado às células de equilíbrio encamisadas, sob agitação e temperatura constante de 25 °C.

Posteriormente, cada solução homogênea obtida foi titulada com glicerina P.A, com o auxílio de uma seringa de 5 mL e agulha, até a visualização de uma turbidez na mistura (ponto de névoa). Uma vez que esta turbidez tivesse permanecido por mais de 3 minutos, considerou-se que a composição da mistura coincidiu com o ponto de equilíbrio e pesou-se a massa de glicerina adicionada ao sistema.

Posteriormente, utilizando-se uma seringa plástica de 3 mL e agulha, retirou-se uma amostra do sistema em equilíbrio para medir a densidade e o índice de refração; as leituras, obtidas em triplicata e realizadas de acordo com os métodos ASTM D4052-96 (ASTM, 1996) e ASTM D 1218-02 (ASTM, 2007), respectivamente. As metodologias empregadas nas leituras encontram-se detalhadas nos anexos A₂ e A₉.

Como o volume de cada componente acrescido ao sistema foi previamente determinado, ao final de cada experimento, calculou-se então a composição em fração mássica da mistura. O procedimento foi repetido para cada uma das misturas obtidas nas diferentes proporções de biodiesel e etanol mencionadas. Os valores foram identificados em termos de percentagem no diagrama ternário, fornecendo os dados da curva binodal na fase rica em biodiesel.

A segunda parte da curva binodal, rica em glicerina, foi construída de acordo com a mesma metodologia anterior, adotando-se também diferentes concentrações de glicerina e etanol (proporções de etanol com variação de 0 até 70 % m/m, em relação à glicerina). Posteriormente cada solução homogênea obtida foi titulada com o biodiesel de palma, seguindo-se o mesmo procedimento e etapas da titulação com glicerina.

Os dados de densidade e índice de refração contra a fração mássica de cada componente do sistema foram utilizados para construir as curvas de calibração, que foram ajustadas por polinômios de primeiro e segundo grau. Essas correlações serviram de base

para obtenção da composição das fases das linhas de amarração (*tie lines*) dos sistemas estudados.

Para a determinação das *tie lines* foram obtidas um total de até oito diferentes amostras com frações bem definidas, e com composição localizada dentro da zona de imiscibilidade do diagrama ternário. Com base na concentração identificada de cada componente, para cada um dos pontos obtidos, as respectivas massas de biodiesel, etanol e glicerina (ou água) foram pesadas e transferidas para uma célula de equilíbrio. Após 3 horas de agitação, à temperatura de 25 °C, o sistema foi posteriormente colocado em repouso por cerca de 24 horas, à temperatura ambiente (tempo suficiente para a total separação das duas fases). Em seguida, com auxílio de seringas de 3 mL e agulha, foram retiradas alíquotas de cada uma das fases e feita a determinação das respectivas densidades e índices de refração, medidos em triplicata. Os dados obtidos foram substituídos nas equações de correlação para determinar a fração mássica [w] do biodiesel [1] e do etanol [2], o que permitiu os cálculos posteriores para a glicerina [3], considerando que a soma das três frações deve ser igual a 1. Por fim, com base nas frações mássicas dos componentes, foram traçados os pontos correspondentes a cada uma das fases, que foram unidos por uma reta (*tie line*). A partir destas frações mássicas foram também determinados os respectivos coeficientes de partição do soluto [K] e a seletividade do solvente [S], representados pelas equações (3.3) e (3.4):

$$K_2 = \frac{w_2^s}{w_2^d} \quad (3.3)$$

O coeficiente de partição é a constante de equilíbrio para a solubilidade de um composto entre as duas fases formadas, onde: K_2 , é coeficiente de partição do etanol [2]; w_2^s , é a fração mássica do etanol na fase rica em solvente (s = biodiesel); w_2^d , é a fração mássica do etanol na fase rica em diluente (d = glicerina ou água). Um número alto de K indica que grande parte do soluto irá ser transferida para a fase rica em biodiesel.

$$S = \frac{K_2}{w_d^s/w_d^d} \quad (3.4)$$

A seletividade do solvente reflete a sua eficácia na separação de etanol a partir da fase rica em biodiesel (Follegatti-Romero et al., 2012), onde: S , é a seletividade do biodiesel; K_2 , é o coeficiente de partição do etanol [2]; w_d^s , é a fração mássica do diluente ($d =$ glicerina ou água) na fase rica em solvente ($s =$ biodiesel)); e w_d^d é a fração mássica do diluente na fase em que este é predominante ($d =$ glicerina ou água).

Os diagramas ternários foram traçados com o auxílio do *software* OriginPro, versão 8.0, e as curvas de calibração para correlação dos dados de densidade e índice de refração consistiram de equações polinomiais de segunda ordem, que foram obtidas através do programa Solver, uma ferramenta de análise do Excel aplicada para solução de problemas de otimização lineares e não lineares. Os desvios padrões também foram calculados.

Os resultados das correlações posteriormente foram então convertidos de frações mássicas para frações molares, tendo como base o peso molecular médio das amostras constituintes do biodiesel de palma (300 g/gmol); estes valores foram correlacionados através do modelo NRTL. Os parâmetros de interação binária foram estimados usando o código Fortran TML-LLE 2,0 (Stragevitch e d'Ávila, 1997), baseado no método Simplex modificado (Nelder e Mead, 1965), e consiste na minimização de uma função objetivo baseada na composição molar, F (Sørensen et al., 1979):

$$F = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left(\left| x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right|^2 + \left| x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right|^2 \right) \quad (3.5)$$

Uma vez dispondo dos resultados teóricos para o modelo e supondo que os dados experimentais coletados representavam exatamente o ponto onde se dá o início da formação de duas fases, foram calculados os desvios utilizando a seguinte equação (Smith et al., 2007):

$$|\% \Delta x_i| = \frac{100}{n} \sum \frac{|x_i^{calc} - x_i^{exp}|}{x_i^{exp}} \quad (3.6)$$

onde n é o número de experimentos, x_i^{calc} é a fração molar dos componentes calculada pelo modelo e x_i^{exp} é a fração molar dos componentes obtida experimentalmente.

Os procedimentos adotados para o estudo do equilíbrio líquido-líquido no sistema contendo biodiesel de palma+etanol+glicerina, a 25 °C, foram posteriormente repetidos na temperatura de 50 °C. A mesma metodologia foi também empregada para os sistemas contendo biodiesel de óleo de palma+etanol+água, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C, onde a água [4] foi utilizada em substituição a glicerina e suas frações mássicas foram representadas por w_4 .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA

A caracterização do óleo de palma foi realizada para verificar se o mesmo possui condições adequadas para a realização da transesterificação. A figura 4.1 apresenta o cromatograma do óleo bruto de palma. Os ensaios cromatográficos foram realizados em duplicata e todas as amostras apresentaram o mesmo perfil. Os resultados, em conformidade com a literatura, comprovam que os principais componentes do óleo de palma são os ácidos graxos oleico, palmítico, linoleico e esteárico, que correspondem a 96,37% m/m da composição total da amostra (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Comparativo entre os principais componentes do óleo bruto de palma e dados da literatura

Ácido graxo	Referência	
	Esta pesquisa (% área)	Moretto e Fett (1989); Noor et al. (2003) (% m/m)
Palmítico (C-16:0)	44,30	32 - 45
Esteárico (C-18:0)	37,23	2 - 7
Oléico (C-18:1)	10,37	38 - 52
Linoléico (C-18:2)	4,76	5 - 11
Outros*	3,63	NE

* Ácidos graxos capríico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, pentadecanóico, palmitoléico, heptadecanóico, cis-10-heptadecanóico, t-linoléico, arachídico, cis-11-ericosenóico, behênico e lignocérico.

NE: Não especificado.

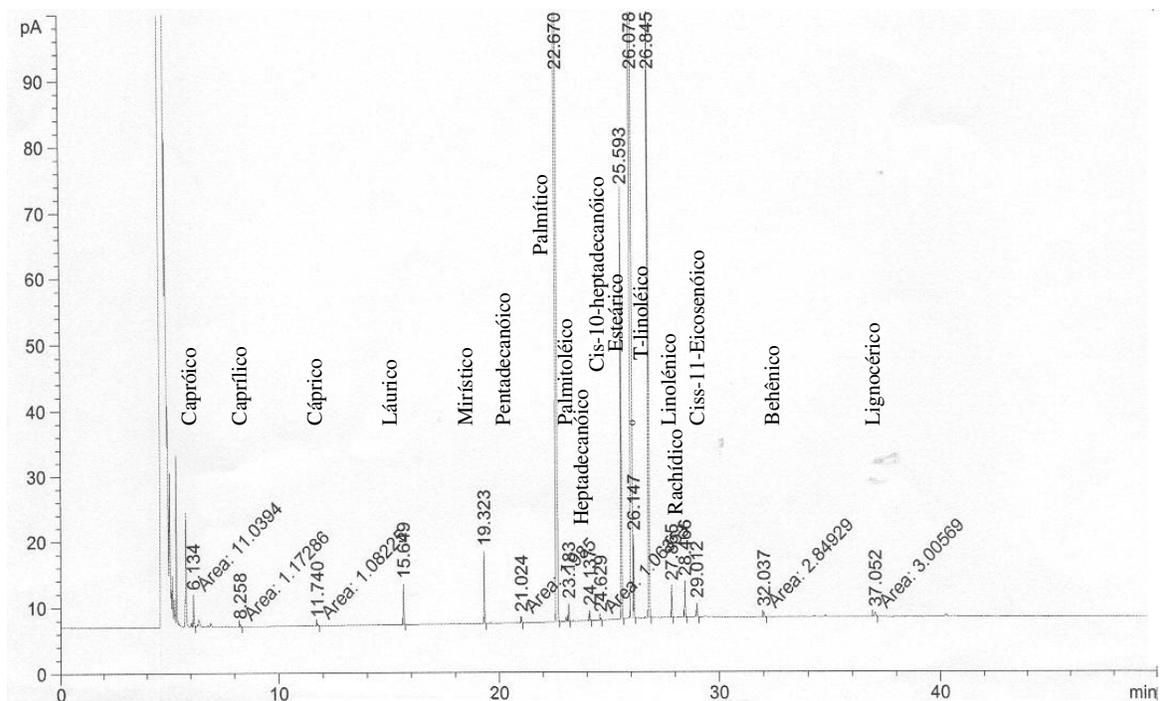


Figura 4.1: Cromatograma do óleo bruto de palma

A Tabela 4.2 apresenta as características físico-químicas do óleo bruto de palma. Os valores obtidos na caracterização do óleo foram similares aos parâmetros encontrados na literatura aberta para esta mesma matéria-prima. No caso particular da acidez acredita-se que o fato do óleo bruto não ter sofrido uma etapa de neutralização, imediatamente após sua extração, justifique os elevados resultados encontrados na determinação deste parâmetro. De acordo com IAL (2004), a decomposição dos gliceróis é acelerada por aquecimento e pela luz.

Tabela 4.2: Comparativo das características físico-químicas do óleo de palma bruto

Características	Unidades	Referência				
		Esta pesquisa	Trigueiro e Penteadó (1993)	Miranda e Moura (2000)	Santos et al. (2010)	Costa et al. (2012)
Teor de água	mg/Kg	2300	-	-	-	-
Aspecto	-	Escuro c/ impurezas	-	-	-	-
Índice de acidez	mg KOH/g	12,18	12,22	-	2,39	-
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	59,00	53,85	-	60,70	-
Índice de peróxido	meq/1000g	5,10	5,95	-	-	-
Índice de refração a 40 °C	-	1,458	1,457	-	-	1,458
Índice de saponificação	mg KOH/g	195,00	-	-	-	194,87
Massa específica 20 °C	kg/m ³	913,00	-	910,00	912,00	866,90
Ponto de fulgor	(°C)	253,70	-	254,00	-	-
Viscosidade cinemática 40 °C	cSt	40,60	-	-	42,40	46,612

4.2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSIESEL DE PALMA

A produção do biodiesel de palma foi obtida com um rendimento real de 39,74%. A Figura 4.2 apresenta os resultados da cromatografia em camada delgada; a placa de CCD sugere a completa conversão do óleo bruto de palma em ésteres. Os resultados quantitativos desta análise podem ser verificados na Figura 4.3. No cromatograma [b] observa-se a presença de um único pico significativo com o tempo de retenção na faixa de 17.3 minutos, proporcional ao tempo de retenção do padrão para o ácido graxo presente no cromatograma [a]; estes resultados indicaram que o biodiesel de palma foi produzido com uma pureza de 99,37 % (m/m), o que confirma a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos. Este valor atende às especificações da Resolução Técnica da ANP nº 4/2010 (ANP, 2010), que estabelece o teor mínimo de éster em 96,5% em peso. Da mesma forma, observa-se o atendimento aos limites de gliceróis no biodiesel, pois não foram detectadas a presença de mono-, di- e triacilgliceróis nas amostras analisadas. Além disso, de acordo com Lôbo et al.

(2009), a glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel (anexo A₁₂); como nesta pesquisa foram realizadas sucessivas lavagens durante o processo de produção do biodiesel (Figura 3.1), considerou-se que a glicerina livre foi eliminada ou está presente em quantidades inexpressivas, dando-se a mesma interpretação, portanto, à glicerina total. Estes e outros parâmetros típicos da normalização do óleo diesel e os resultados da caracterização do biodiesel de palma estão reportados na Tabela 4.3.

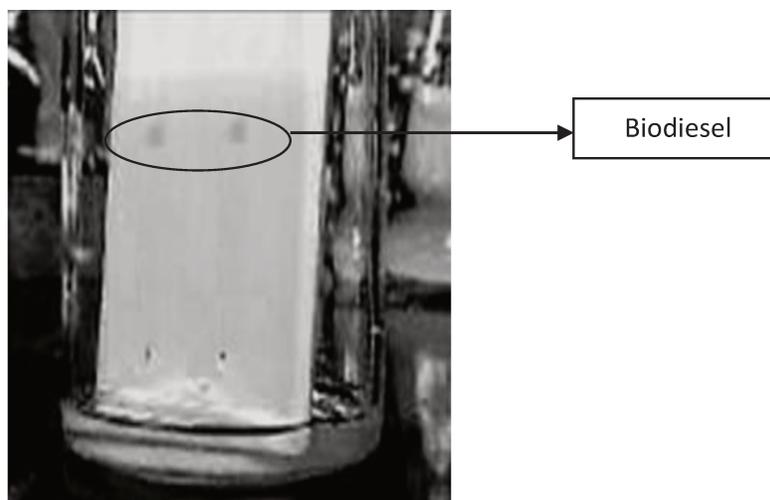


Figura 4.2: Placa de CCD evidenciando consumo de AGL após transesterificação

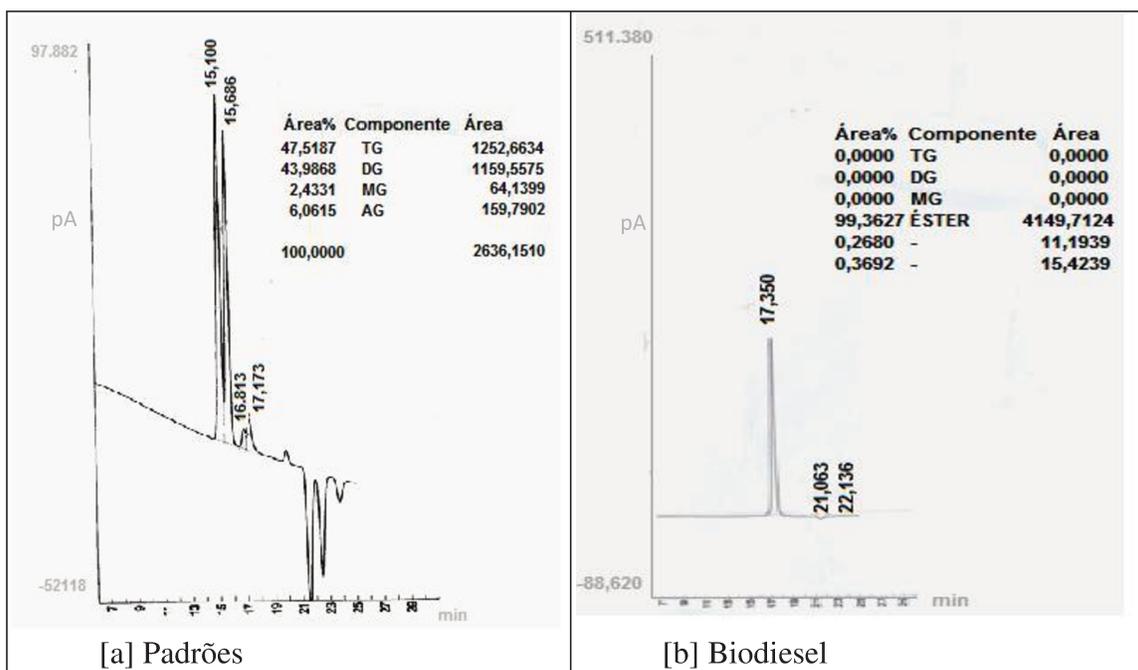


Figura 4.3: Cromatogramas evidenciando eficiência do processo de transesterificação para os padrões [a] e o biodiesel [b]

Tabela 4.3: Normatização do óleo diesel e resultados experimentais

Característica	Unidade	Óleo de palma	Biodiesel de palma	Limites		
				BRASIL ANP 08/2010	EU EN14214	EUA (ASTM D6751)
Teor de água	mg/Kg	2300	500	500	-	500
Aspecto	-	Escuro c/ impureza	Límpido e s/ impureza	Límpido e s/ impureza	-	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	12,18	0,56	0,5	0,5	0,5
Índice de Iodo	g/100g	59,00	58,00	-	120(máx)	-
Glicerol livre, máx.	% massa	-	- *	-	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	-	- *	-	-	-
Monogliceróis, máx.	% massa	-	ND	-	0,8 (máx)	-
Digliceróis, máx.	% massa	-	ND	-	0,2 (máx)	-
Trigliceróis, máx.	% massa	-	ND	-	0,2 (máx)	-
Massa específica	kg/m ³	913 a 20° C	867 a 20° C	850-900 a 20° C	860-900 a 15° C	-
Metanol ou Etanol, máx	% massa	-	≅ 0,02**	0,2	0,2	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	253,70	171,70	100	120	130
Viscosidade cinemática a 40 °C	Mm ² /s	40,6	4,7	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Teor de éster, mín.	% massa	-	99,36	96,5	96,5	-
Índice de saponificação	mg KOH/g	195,00	169,41	NA	NA	NA

ND : Não detectado - Figura 4.3;

NA: Não se aplica

* : Lôbo et al. (2009) - Anexo A₁₂;

** : Silveira et al. (2008) - Anexo A₁₃.

Fonte: Adaptado de Knothe (2006); Carvalho Junior (2010); ANP (2010).

O biodiesel de palma apresentou viscosidade cinemática cerca de 10 vezes menor do que a do óleo bruto, ratificando o comportamento demonstrado na Figura 2.13, que ilustra os efeitos da transesterificação sobre óleos vegetais e, desta maneira, acaba por reforçar os resultados da cromatografia que evidenciam a conversão dos triacilgliceróis em ésteres etílicos. Este comportamento pode ser atribuído ao fato dos tipos de interações que

compõem o óleo e o combustível serem similares (forças de van der Waals), bem como ao tamanho molecular dos ésteres ser menor do que o dos triacilgliceróis (Carvalho, 2007; Schuchardt et al., 1998).

A ocorrência da conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos é também enfatizada junto aos dados da massa específica e ponto de fulgor, pois o biodiesel de palma apresentou uma diminuição nos valores destas propriedades frente ao óleo bruto de dendê.

Embora a determinação da concentração de etanol seja dispensada quando da obtenção de um ponto de fulgor superior a 130 °C (ANP, 2010), para efeito didático este parâmetro foi estabelecido nesta pesquisa de acordo com a metodologia alternativa proposta por Silveira et al. (2008), demonstrada no Anexo A₁₃.

Dentre os valores apresentados apenas a especificação para a acidez não atendeu às especificações da ANP, obtendo-se uma redução de 95%, em comparação aos 95,4% que seria o mínimo exigido no caso da amostra estudada. Não obstante, considerou-se que a desacidificação foi bastante eficiente, pois apresentou valores equivalentes aos reportados na literatura para a mesma matéria-prima (Tabela 4.4). Particularmente quando comparado aos resultados de Costa et al. (2012) verifica-se também que a obtenção de um biodiesel com acidez acima do estabelecido pode não ter sido influência direta apenas da elevada acidez inicial do óleo de palma bruto; o resultado pode estar relacionado com a possível combinação das variáveis do processo: tempo, temperatura, razão molar, catalisador e, principalmente, o tratamento da amostra envolvendo lavagens durante o processo (Volz, 2009). Uma possibilidade de confirmação ou melhoria desse resultado pode ser o emprego do processo de extração líquido-líquido em equipamento contínuo como uma rota alternativa para a desacidificação do óleo (Gonçalves, 2004).

Tabela 4.4: Comparativo entre os índices de acidez do óleo de palma, após processo de transesterificação, em diferentes condições de razão molar óleo/álcool

Parâmetro	Unidade	Referência				
		Esta pesquisa*	Oliveira et al. (2007)*			Costa et al. (2010)**
Índice de Acidez óleo bruto	mg KOH/g óleo)	12,18	12,17			2,39
Catalisador	-	NaOH 1%	KOH 2%			KOH 2,5%
Tratamento	-	Neutralização e lavagem	Neutralização			Neutralização
Razão molar	-	1:2	1:3,75	1:4,5	1:5,25	1:12
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,56	0,56	0,55	0,55	0,61
Desacidificação	(%)	95,40	95,40	95,48	95,48	74,48

* éster etílico; ** éster metílico.

Os ésteres que compõem o biodiesel produzido por transesterificação básica do óleo de palma e suas respectivas concentrações máximas são apresentados na Tabela 4.5. As concentrações (% massa) foram obtidas a partir dos picos cromatográficos correspondentes (% área); os valores experimentais obtidos se aproximaram dos percentuais mássicos apresentados na literatura para o biodiesel de óleo de palma (Azevedo et al., 2007). O cromatograma do biodiesel de palma está representado na Figura 4.4. Os ensaios cromatográficos foram realizados em duplicata e apresentaram o mesmo perfil em todas as amostras.

Tabela 4.5: Comparativo entre os principais componentes do biodiesel de óleo de palma obtido e dados da literatura.

Ésteres	M (g/gmol)	Referência	
		Esta pesquisa (% área)	Azevedo et al. (2007) (% m/m)
Palmitato de Etila (eC-16:0)	284,48	37,69	39,80
Estearato de Etila (eC-18:0)	312,53	4,70	6,20
Oleato de Etila (eC-18:1)	310,51	44,56	41,89
Linoleato de Etila (eC-18:2)	308,50	10,28	10,89
Outros*		2,77	1,22

* Ésteres caproato, caprilato, capriato, lauriato, miristato, pentadecanoato, palmitoleato, heptadecanoato, cis-10-heptadecanoato, t-linoleato, arachidato, cis-11-eicosenoato, behenato, lignocerato.

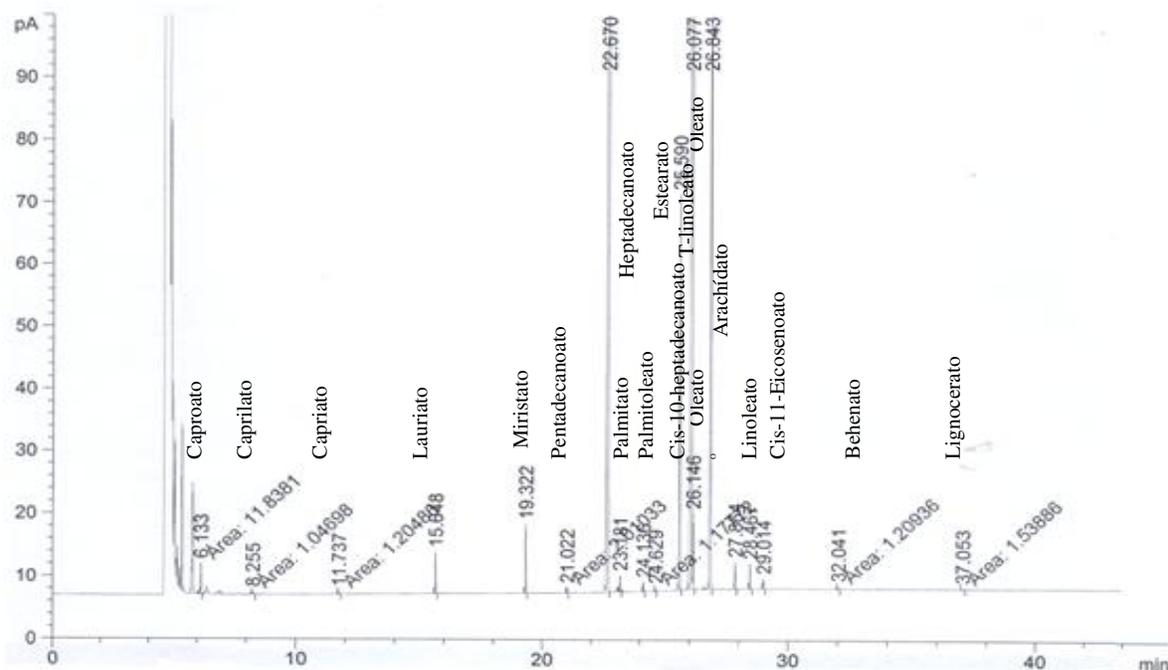


Figura 4.4: Cromatograma do biodiesel de óleo de palma (B100) – 1% NaOH via etílica

4.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Os parâmetros de interação do modelo NRTL [A_{ij} e A_{ji}] foram ajustados simultaneamente para o seguinte conjunto de sistemas:

1. biodiesel (1)/ etanol (2)/ glicerina (3), a 25 °C;
2. biodiesel (1)/ etanol (2)/ glicerina (3), a 50 °C;
3. biodiesel (1)/ etanol (2)/ água (4), a 25 °C;
4. biodiesel (1)/ etanol (2)/ água (4), a 50 °C.

Para a estimativa dos parâmetros, visando executar o programa com todos estes sistemas juntos, incluindo as diferentes temperaturas, adotou-se as seguintes premissas na entrada de dados de ELL:

- Alfa(0) $_{ij}$ foi fixado em 0.2; Alfa(1) $_{ij}$, A(1) $_{ij}$ e A(1) $_{ji}$ foram fixados em 0.0; A(0) $_{ij}$ e A(0) $_{ji}$ tiveram valores iniciais estimados em 637.5, conforme tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros globais a serem estimados pelo NRTL (dados de entrada)

i j	A(0) $_{ij}$	A(0) $_{ji}$	A(1) $_{ij}$	A(1) $_{ji}$	Alfa(0) $_{ij}$	Alfa(1) $_{ij}$
1 2	* 637.5	* 637.5	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
1 3	* 637.5	* 637.5	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
1 4	* 637.5	* 637.5	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
2 3	* 637.5	* 637.5	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
2 4	* 637.5	* 637.5	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000

(*) parâmetros a serem estimados; (1) Biodiesel; (2) Etanol; (3) Glicerina; (4) Água.

- A partir do conjunto de dados de entrada o programa foi executado para o ajuste dos dados e estimativa dos novos parâmetros;

- A partir dos novos parâmetros obtidos, os valores de entrada fornecidos inicialmente para A(0) $_{ij}$ e A(0) $_{ji}$ foram então substituídos pelos valores ajustados no NRTL;

- O ciclo foi repetido até obtenção de um desvio médio quadrático global inferior a 1%.

Na tabela 4.7 encontram-se os resultados finais da correlação dos dados do ELL, onde os parâmetros globais estimados pelo NRTL podem ser observados. O modelo apresentou excelente concordância com os dados experimentais, a exemplo dos trabalhos apresentados nos itens 2.4.1 - 2.4.3. O desvio médio quadrático global obtido foi de 0,188%.

Tabela 4.7: Parâmetros globais estimados pelo NRTL (< 1%)

i j	A(0)ij	A(0)ji	A(1)ij	A(1)ji	Alfa(0)ij	Alfa(1)ij
1 2	*-624.48	* 1585.1	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
1 3	* 352.24	* 2115.4	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
1 4	* 955.89	* 4851.6	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
2 3	* 1313.3	*-737.53	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000
2 4	* 859.41	*-396.61	0.0000	0.0000	0.2000	0.0000

(*) parâmetros estimados; (1) biodiesel; (2) etanol; (3) glicerina; (4) água.

4.3.1. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma+etanol+glicerina a 25 °C

A Tabela 4.8 mostra os dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração que podem ser visualizadas nas Figuras 4.5 a 4.10.

Tabela 4.8: Dados experimentais de solubilidade a 25 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e glicerina [3], e suas respectivas densidades e índices de refração

	Etanol (%)	w ₁	w ₂	w ₃	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em biodiesel	10	0,0094	0,0992	0,8914	1,1927	1,4404
	20	0,0049	0,1991	0,7960	1,1145	1,4315
	30	0,0061	0,2982	0,6957	1,0648	1,4214
	40	0,0078	0,3969	0,5954	1,0164	1,4114
	50	0,0158	0,4921	0,4920	0,9707	1,4021
	60	0,0324	0,5805	0,3870	0,9304	1,3946
	70	0,0851	0,6404	0,2745	0,8895	1,3890
Fase rica em glicerina	80	0,1583	0,6330	0,2088	0,8645	1,3882
	70	0,2517	0,5872	0,1611	0,8594	1,3924
	60	0,3492	0,5239	0,1269	0,8546	1,3973
	50	0,4539	0,4539	0,0923	0,8507	1,4046
	40	0,5631	0,3756	0,0613	0,8485	1,4115
	30	0,6748	0,2893	0,0359	0,8489	1,4195
	20	0,7843	0,1963	0,0195	0,8514	1,4274
10	0,8858	0,0985	0,0156	0,8567	1,4371	

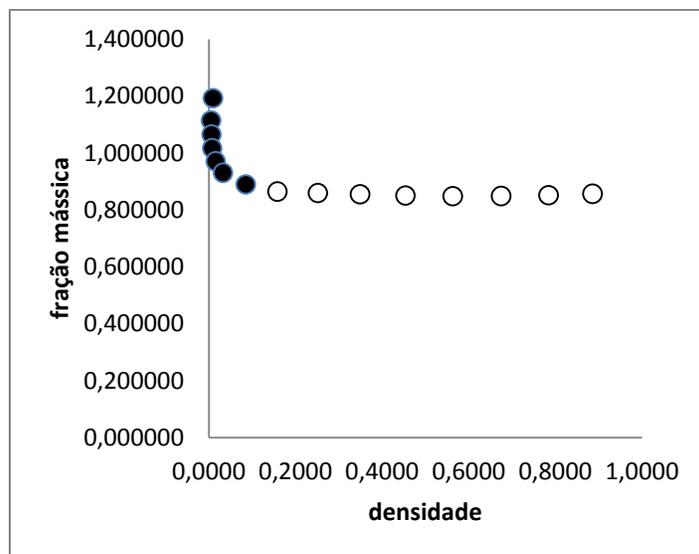


Figura 4.5: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 25 °C:
 ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

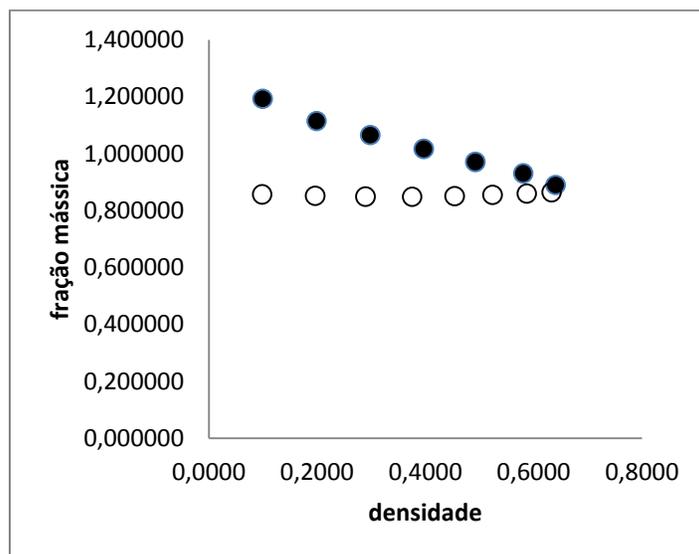


Figura 4.6: Curva de calibração – densidade versus fração mássica do etanol a 25 °C:
 ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

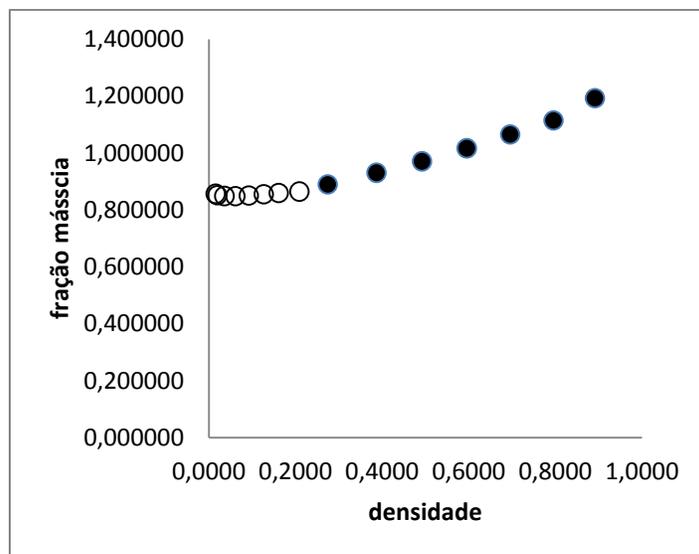


Figura 4.7: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da glicerina a 25 °C:
 ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

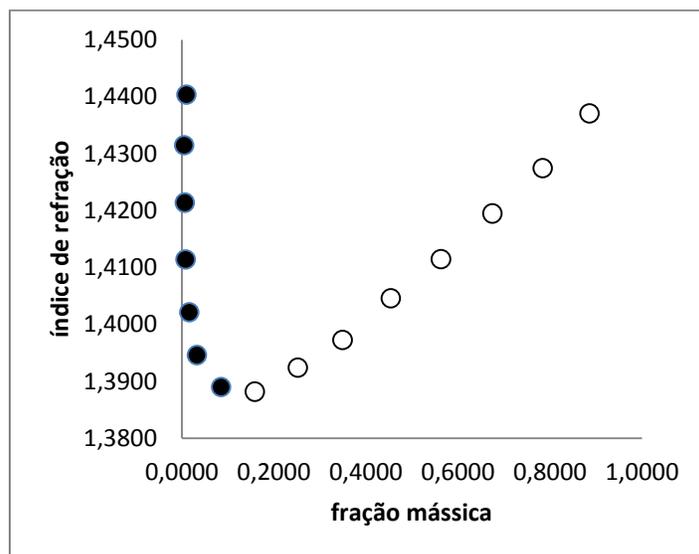


Figura 4.8: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 25 °C: ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

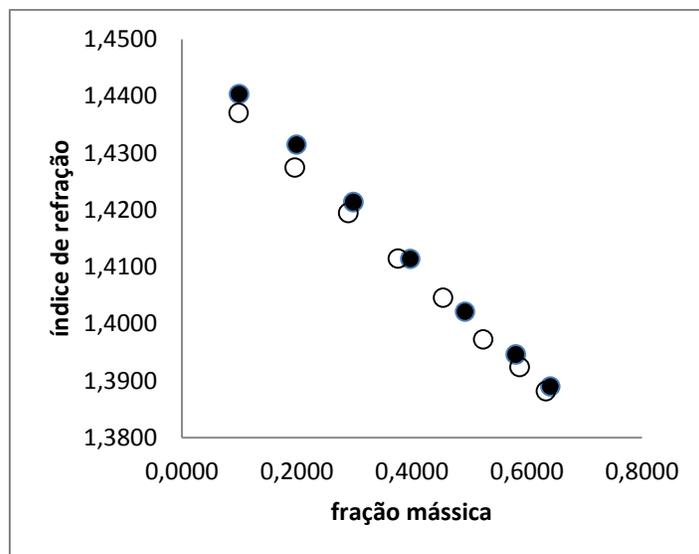


Figura 4.9: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 25 °C: ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

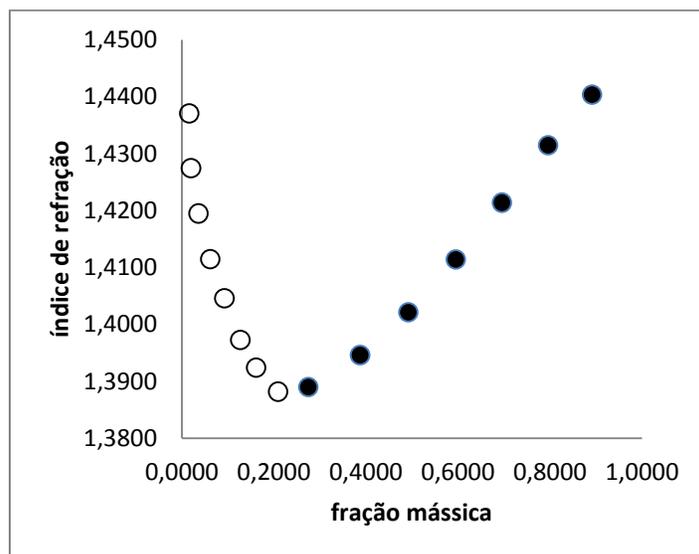


Figura 4.10: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da glicerina a 25 °C: ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

As equações 4.1 e 4.2 representam as correlações da densidade $[\rho]$ e do índice de refração $[n]$ em função das frações mássicas de biodiesel $[w_1]$ e etanol $[w_2]$, cujos

coeficientes de correlação $[R^2]$ apresentam valores superiores a 0,999. A equação 4.3 representa o cálculo da fração mássica da glicerina $[w_3]$.

$$\rho = 1,2122 + 0,4397 * w_1 - 0,7759 * w_1^2 - 0,4994 * w_2 + 0,0136 * w_2^2 - 0,8506 * w_1 * w_2 \quad (4.1)$$

$$\eta = 1,4645 - 1,0343 * w_1 + 0,9952 * w_1^2 - 1,1689 * w_2 + 0,1127 * w_2^2 + 1,2399 * w_1 * w_2 \quad (4.2)$$

$$w_3 = 1 - (w_1 + w_2) \quad (4.3)$$

A Tabela 4.9 apresenta as frações mássicas correspondentes aos dados experimentais de ELL, coeficiente de partição $[K]$ e seletividade do solvente $[S]$ para a mistura biodiesel + etanol + glicerina, a 25 °C e pressão atmosférica.

Tabela 4.9: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + glicerina [3] a 25 °C

Alimentação			Fase rica em glicerina			Fase rica em biodiesel			K	S
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃		
0,4571	0,0859	0,4571	0,0018	0,1367	0,8615	0,9464	0,0343	0,0193	0,2512	11,2365
0,4281	0,1439	0,4281	0,0030	0,2114	0,7856	0,9265	0,0560	0,0175	0,2649	11,8918
0,3994	0,2012	0,3994	0,0053	0,2877	0,7070	0,9056	0,0780	0,0164	0,2711	11,6871
0,3707	0,2586	0,3707	0,0100	0,3647	0,6253	0,8775	0,1070	0,0155	0,2934	11,8360
0,3397	0,3206	0,3397	0,0148	0,4329	0,5523	0,8522	0,1326	0,0152	0,3063	11,1298
0,3084	0,3831	0,3084	0,0240	0,4962	0,4798	0,8228	0,1620	0,0152	0,3265	10,3056
0,2754	0,4493	0,2754	0,0350	0,5630	0,4021	0,7899	0,1943	0,0158	0,3451	8,7819
0,2420	0,5161	0,2419	0,0530	0,6158	0,3312	0,7587	0,2248	0,0165	0,3651	7,3276

A Figura 4.11 apresenta o diagrama do equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 25°C e pressão atmosférica, contendo a curva binodal, pontos de mistura e as linhas de amarração, além da correlação com o modelo NRTL.

De acordo com os resultados observa-se que o aumento da concentração de etanol no sistema implica no aumento do coeficiente de partição do soluto; este comportamento deve-se ao provável limite de solubilidade imposto pela glicerina na fase biodiesel e, assim, verifica-se que a glicerina (solvente) tem melhor afinidade quando o soluto está em baixas

concentrações. Os dados de seletividade comprovam a diminuição do tamanho das linhas de amarração à medida que a concentração de etanol aumenta, indicando, proporcionalmente, o aumento da solubilidade de etanol na fase rica em biodiesel. Em termos da relação biodiesel – glicerol, observa-se que estes componentes são pouco solúveis entre si a 25 °C; entretanto, ambos são completamente solúveis em etanol. Na fase rica em glicerina, os pontos encontram-se muito próximos do eixo glicerina-etanol, evidenciando a pequena solubilidade do biodiesel nesta fase. Em relação à fase rica em biodiesel, à medida que a concentração de etanol aumenta, os pontos da curva binodal apresentam uma tendência ao distanciamento do eixo, sugerindo a existência de um aumento significativo de solubilidade do glicerol em biodiesel. Este comportamento deve ser levado em consideração, principalmente devido ao fato do presente estudo também estar relacionado com a obtenção de biocombustível para uso em motores automotivos.

A correlação utilizando o modelo NRTL apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais, com um desvio médio quadrático de 0,172%

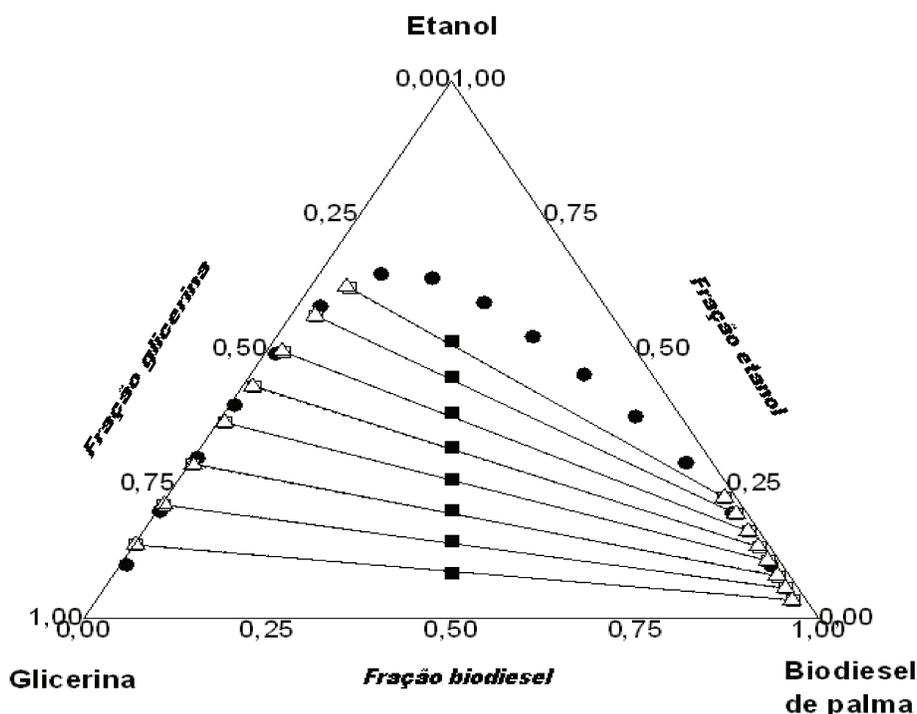


Figura 4.11: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 25 °C: (●) ponto de névoa; (■) pontos de alimentação; (□-) linhas de amarração; (△--) NRTL.

4.3.2. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma+etanol+glicerina a 50 °C

A Tabela 4.10 mostra os dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração, a 50 °C, que podem ser visualizadas nas Figuras 4.12 a 4.17.

Tabela 4.10: Dados experimentais de solubilidade a 50 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e glicerina [3], e suas respectivas densidades e índices de refração

	Etanol (%)	w ₁	w ₂	w ₃	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em glicerina	10	0,0090	0,0991	0,8919	1,1499	1,4432
	20	0,0066	0,1987	0,7947	1,0930	1,4336
	30	0,0085	0,2975	0,6940	1,0450	1,4244
	40	0,0109	0,3956	0,5935	0,9994	1,4136
	50	0,0197	0,4902	0,4901	0,9501	1,4011
	60	0,0494	0,5704	0,3802	0,9079	1,3930
Fase rica em biodiesel	80	0,1481	0,5923	0,2596	0,8662	1,3880
	70	0,2425	0,5658	0,1917	0,8522	1,3902
	60	0,3361	0,5042	0,1597	0,8452	1,3965
	50	0,4423	0,4423	0,1154	0,8390	1,4042
	40	0,5493	0,3662	0,0844	0,8345	1,4135
	30	0,6680	0,2863	0,0457	0,8320	1,4233
	20	0,7794	0,1948	0,0257	0,8331	1,4310
	10	0,8890	0,0989	0,0122	0,8378	1,4394

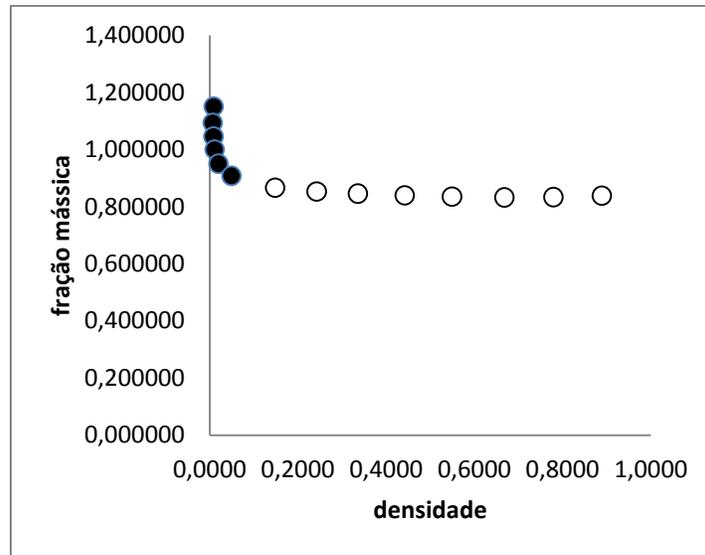


Figura 4.12: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 50 °C:

● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

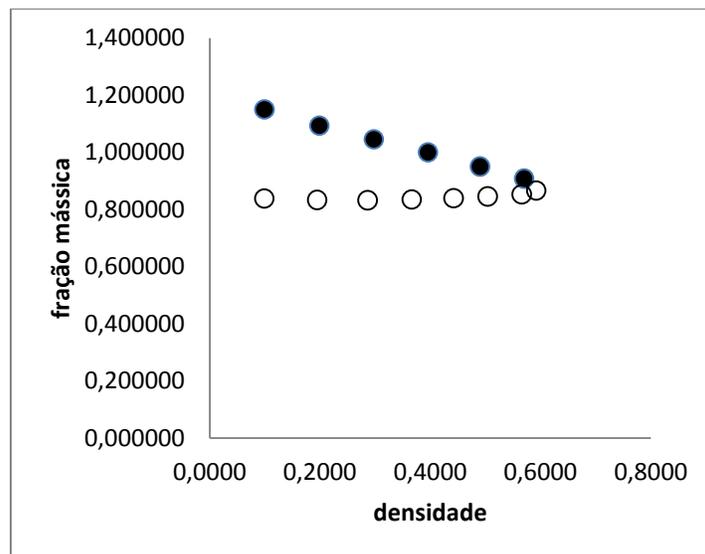


Figura 4.13: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 50 °C:

● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

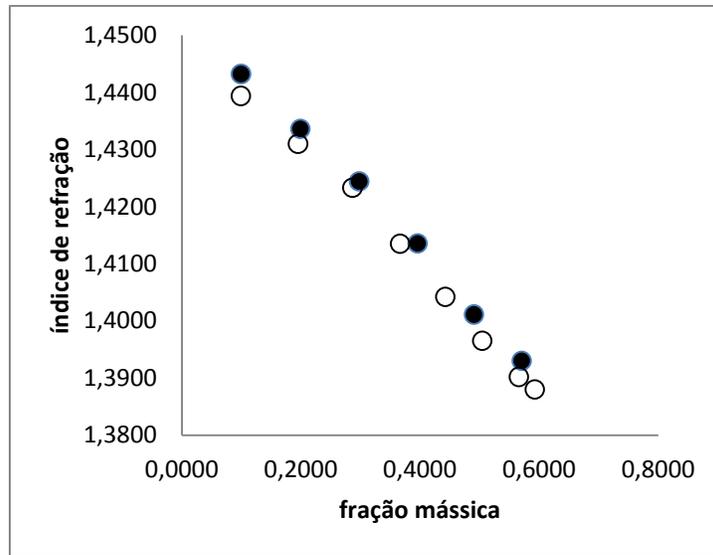


Figura 4.16: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 50 °C: ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

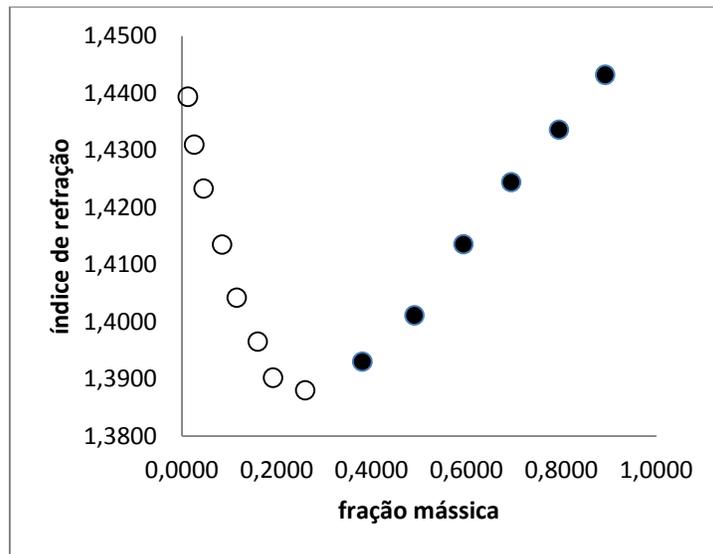


Figura 4.17: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da glicerina a 50 °C: ● Fase rica em glicerina ○ Fase rica em biodiesel.

As equações abaixo representam as correlações da densidade $[\rho]$ e do índice de refração $[n]$ em função das frações mássicas de biodiesel $[w_1]$ e etanol $[w_2]$, cujos coeficientes de correlação $[R^2]$ apresentam valores superiores a 0,999.

$$\rho = 1,2606 - 0,3328 * w_1 - 0,0658 * w_1^2 - 0,9018 * w_2 + 0,5257 * w_2^2 + 0,1755 * w_1 * w_2 \quad (4.4)$$

$$\eta = 1,4628 - 0,5401 * w_1 + 0,4333 * w_1^2 - 0,1737 * w_2 + 0,1858 * w_2^2 + 0,7427 * w_1 * w_2 \quad (4.5)$$

A Tabela 4.11 apresenta as frações mássicas correspondentes aos dados experimentais de ELL, coeficiente de partição e seletividade do solvente para a mistura biodiesel + etanol + glicerina, a 50 °C e pressão atmosférica.

Tabela 4.11: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + glicerina [3] a 50 °C

Alimentação			Fase rica em glicerina			Fase rica em biodiesel			K	S
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃		
0,4475	0,1050	0,4475	0,0047	0,1725	0,8228	0,9365	0,0432	0,0203	0,2504	10,1506
0,4238	0,1562	0,4200	0,0072	0,2410	0,7518	0,9138	0,0670	0,0192	0,2780	10,8858
0,3988	0,2024	0,3988	0,0110	0,3008	0,6882	0,8946	0,0867	0,0187	0,2882	10,6075
0,3739	0,2521	0,3739	0,0166	0,3665	0,6169	0,8706	0,1110	0,0184	0,3029	10,1542
0,3508	0,2984	0,3508	0,0220	0,4175	0,5605	0,8513	0,1302	0,0185	0,3119	9,4484
0,3247	0,3507	0,3247	0,0294	0,4772	0,4934	0,8252	0,1560	0,0188	0,3269	8,5796
0,3055	0,3891	0,3054	0,0370	0,5116	0,4514	0,8105	0,1700	0,0195	0,3323	7,6921
0,2764	0,4473	0,2764	0,0531	0,5667	0,3802	0,7770	0,2020	0,0210	0,3564	6,4534

A Figura 4.18 apresenta o diagrama líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 50 °C e pressão atmosférica, contendo a curva binodal, pontos de mistura e as linhas de amarração, além da correlação com o modelo NRTL.

Neste diagrama, observa-se que o aumento da temperatura para 50 °C implicou em uma pequena redução na região de imiscibilidade quando comparada ao mesmo sistema realizado a 25 °C. Já o comportamento dos dados do equilíbrio e linhas de amarração demonstrou grande semelhança com o sistema anterior (Figura 4.11), permitindo as mesmas interpretações em relação ao coeficiente de partição e seletividade do soluto, à redução da solubilidade de etanol na fase rica em biodiesel, à pequena solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina e a existência de um aumento significativo de

solubilidade do glicerol em biodiesel proporcionalmente com o aumento da concentração de etanol.

A correlação utilizando o modelo NRTL apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais, com um desvio médio quadrático de 0,184%.

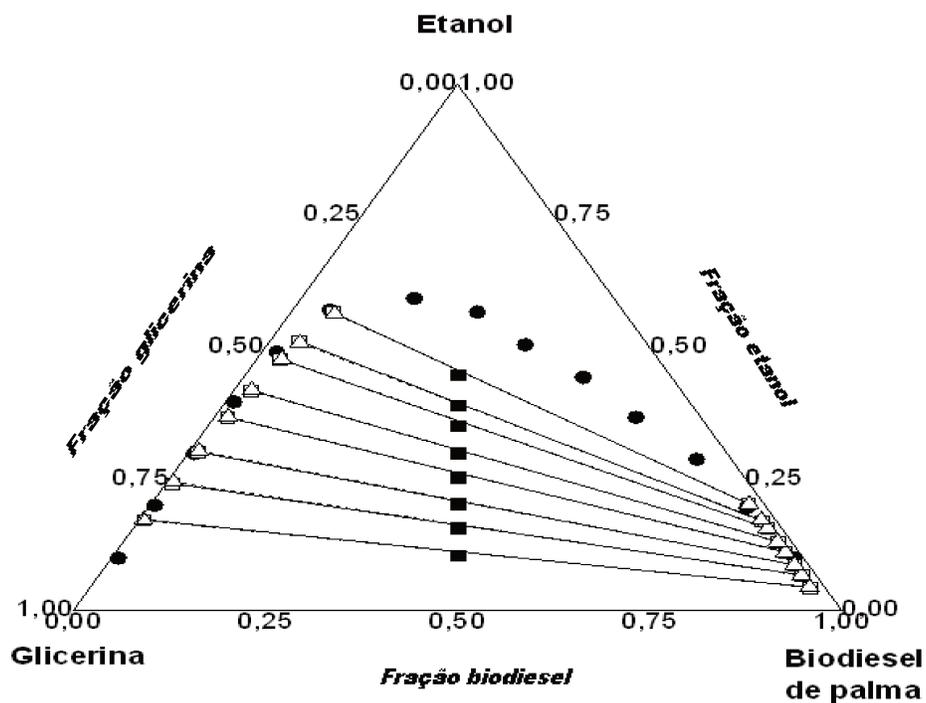


Figura 4.18: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina a 50 °C: (●) pontos de névoa; (■) pontos de alimentação; (□-) linhas de amarração; (△--) NRTL

4.3.3. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 25 °C

A Tabela 4.12 mostra os dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração, a 25 °C, que podem ser visualizadas nas Figuras 4.19 a 4.24.

Tabela 4.12: Dados experimentais de solubilidade a 25 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e água [4], e suas respectivas densidades e índices de refração

	Etanol (%)	w ₁	w ₂	w ₄	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em água	10	0,0041	0,0996	0,8963	0,9810	1,3387
	20	0,0051	0,1990	0,7959	0,9676	1,3454
	30	0,0057	0,2983	0,6960	0,9558	1,3504
	40	0,0069	0,3972	0,5959	0,9395	1,3549
	50	0,0074	0,4963	0,4963	0,9200	1,3584
	60	0,0085	0,5949	0,3966	0,8934	1,3612
	70	0,0115	0,6922	0,2963	0,8635	1,3630
Fase rica em biodiesel	90	0,0845	0,7604	0,1551	0,8332	1,3686
	80	0,1778	0,7109	0,1114	0,8284	1,3764
	70	0,2740	0,6392	0,0868	0,8288	1,3832
	60	0,3723	0,5584	0,0693	0,8318	1,3907
	50	0,4732	0,4731	0,0537	0,8350	1,3995
	40	0,5780	0,3859	0,0361	0,8380	1,4053
	30	0,6789	0,2910	0,0301	0,8436	1,4155
	20	0,7850	0,1963	0,0187	0,8494	1,4261
	10	0,8911	0,0991	0,0098	0,8557	1,4359

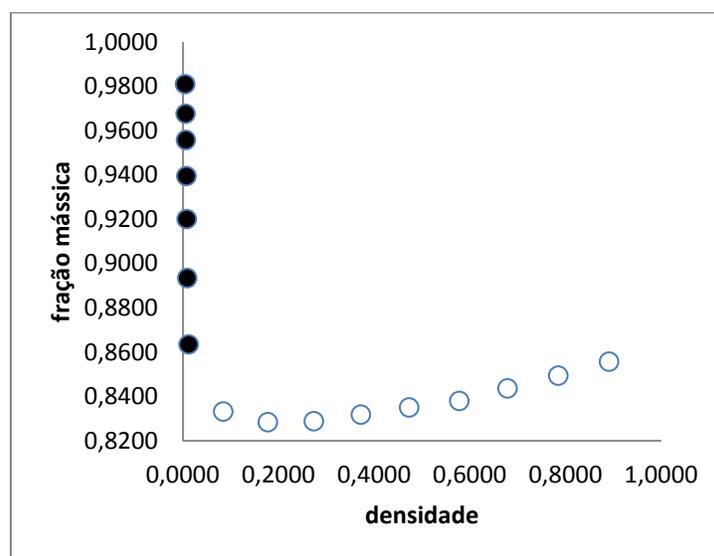


Figura 4.19: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 25 °C:

● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

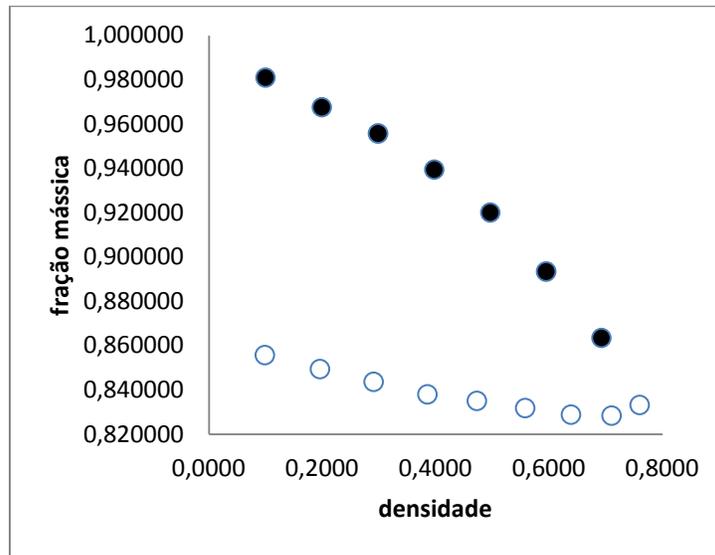


Figura 4.20: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 25 °C:
 ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

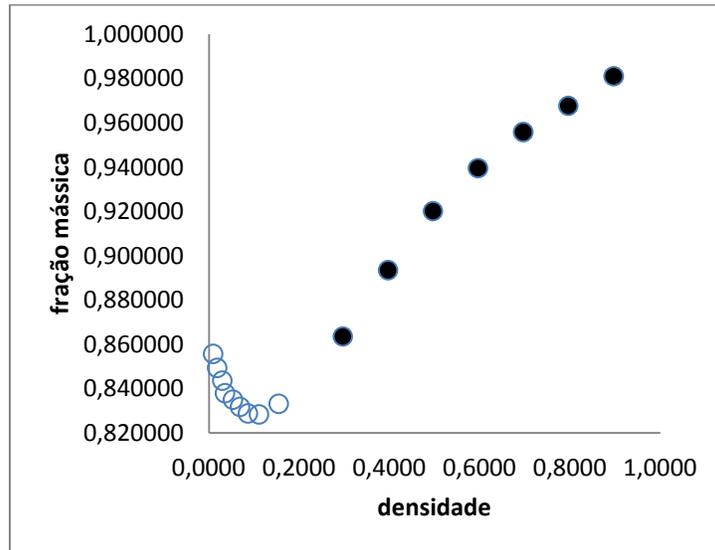


Figura 4.21: Curva de calibração - densidade versus fração mássica da água a 25 °C:
 ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

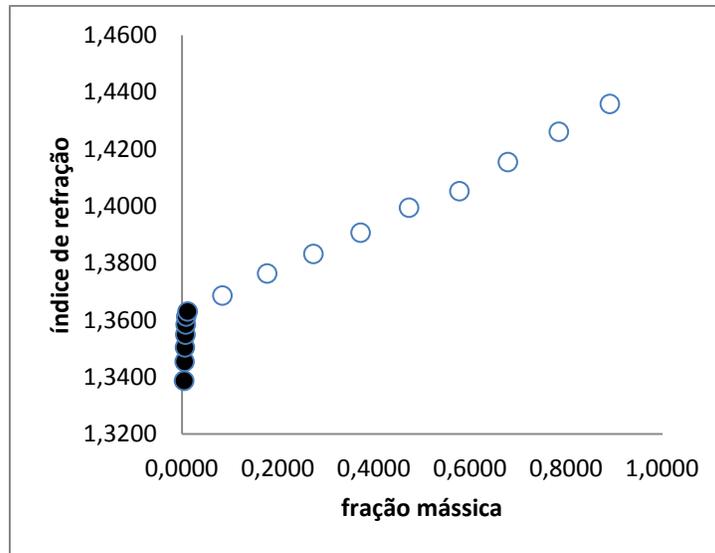


Figura 4.22: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do biodiesel a 25 °C: ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

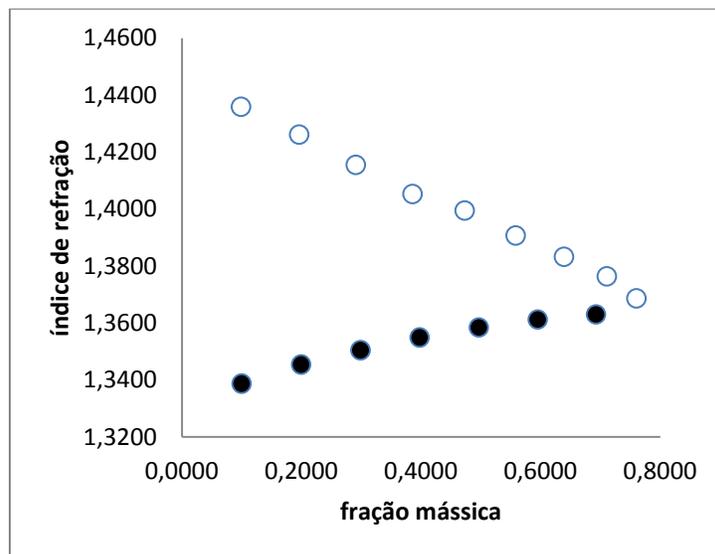


Figura 4.23: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 25 °C: ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

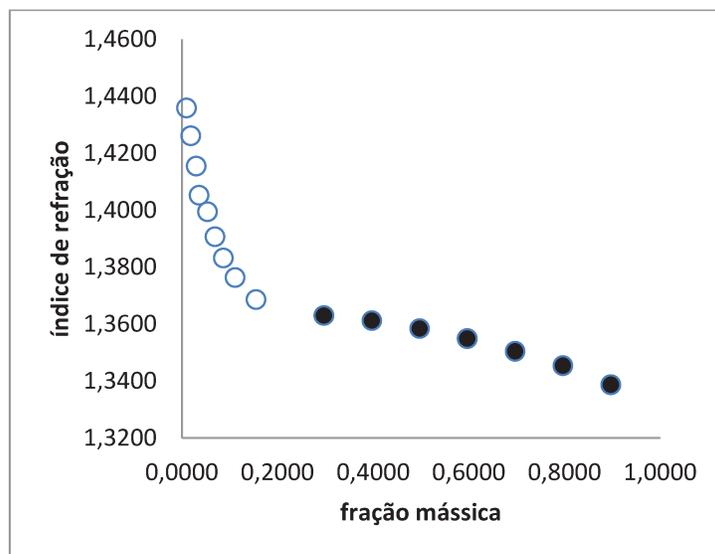


Figura 4.24: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da água a 25 °C: ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel

As equações a seguir representam as correlações da densidade $[\rho]$ e do índice de refração $[n]$ em função das frações mássicas de biodiesel $[w_1]$ e etanol $[w_2]$, cujos coeficientes de correlação $[R^2]$ apresentam valores superiores a 0,999.

$$\rho = 1,0237 + 1,0861 * w_1 - 1,2417 * w_1^2 - 0,2404 * w_2 - 0,0008 * w_2^2 - 1,3923 * w_1 * w_2 \quad (4.6)$$

$$\eta = 1,2843 + 1,6315 * w_1 - 1,4697 * w_1^2 + 0,2637 * w_2 - 0,2254 * w_2^2 - 1,7953 * w_1 * w_2 \quad (4.7)$$

$$w_4 = 1 - (w_1 + w_2) \quad (4.8)$$

A Tabela 4.13 apresenta as frações mássicas correspondentes aos dados experimentais de ELL, coeficiente de partição e seletividade do solvente para a mistura biodiesel + etanol+ água, a T= 25 °C e pressão atmosférica.

Tabela 4.13: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + água [4] a 25 °C

Alimentação			Fase rica em água			Fase rica em biodiesel			K	S
w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄		
0,4523	0,0954	0,4523	0,0010	0,1344	0,8646	0,9309	0,0604	0,0087	0,4494	44,6615
0,4121	0,1759	0,4121	0,0025	0,2451	0,7524	0,8865	0,1030	0,0105	0,4202	30,1130
0,3721	0,2558	0,3721	0,0055	0,3559	0,6386	0,8437	0,1438	0,0125	0,4040	20,6419
0,3419	0,3162	0,3419	0,0085	0,4255	0,5660	0,8175	0,1688	0,0137	0,3967	16,3896
0,3019	0,3962	0,3019	0,0130	0,5133	0,4737	0,7870	0,1983	0,0147	0,3863	12,4491
0,2619	0,4761	0,2620	0,0170	0,5945	0,3885	0,7560	0,2286	0,0154	0,3845	9,7005
0,2217	0,5566	0,2217	0,0210	0,6691	0,3099	0,7270	0,2570	0,0160	0,3841	7,4395

A Figura 4.25 apresenta o diagrama líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + água, a 25 °C e pressão atmosférica, contendo a curva binodal, pontos de mistura e as linhas de amarração, além da correlação com o modelo NRTL.

O sistema contendo água, a 25 °C, apresentou uma maior região de imiscibilidade quando comparada aos sistemas contendo glicerina, demonstrando, portanto, um comportamento mais distante do ideal. A maior solubilidade observada com a glicerina pode provavelmente ser explicada pelo conceito de que “semelhante dissolve semelhante”, já que a glicerina é menos polar frente à água. Outra diferença observada foi que o aumento da concentração de etanol no sistema implicou na diminuição do coeficiente de partição do soluto; este comportamento sugere uma tendência de melhora na afinidade da água pelo etanol quando este soluto está em maiores concentrações. Observou-se também que no sistema contendo água os valores de K foram superiores aos obtidos quando a glicerina foi utilizada como diluente; como maiores valores de K indicam que o diluente tem menor afinidade pelo soluto, então, entende-se que a água demonstrou menor afinidade pelo etanol do que a glicerina.

Já os dados de seletividade demonstraram um comportamento semelhante aos sistemas anteriores, comprovando a diminuição do tamanho das linhas de amarração à medida que a concentração de etanol aumenta e indicando, proporcionalmente, a redução da solubilidade de etanol na fase rica em biodiesel. Em termos da relação biodiesel – água, observou-se que estes componentes também foram pouco solúveis entre si a 25 °C, mas

completamente solúveis em etanol. Na fase rica em água, os pontos encontram-se praticamente sobre o eixo água-etanol, evidenciando não apenas a baixa solubilidade do biodiesel nesta fase, mas também que a solubilidade do biodiesel na fase em água é menor que na fase contendo glicerina, especialmente em maiores concentrações de etanol. Em relação à fase rica em biodiesel, os pontos da curva binodal apresentam uma tendência de distanciamento do eixo proporcional ao aumento da concentração de etanol, sugerindo a existência do aumento de solubilidade da água em biodiesel; não obstante, esta solubilidade também foi menor do que a observada para o sistema contendo glicerina, em maiores concentrações de etanol (Figuras 4.11 e 4.18).

A correlação do NRTL apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais em baixas e médias concentrações de etanol. Na fase rica em água, em concentrações mais elevadas de etanol, os resultados sugeriram a existência de um aumento da solubilidade do biodiesel nessa fase, em desacordo com o obtido experimentalmente. O desvio médio quadrático obtido para este sistema foi de 0,180%

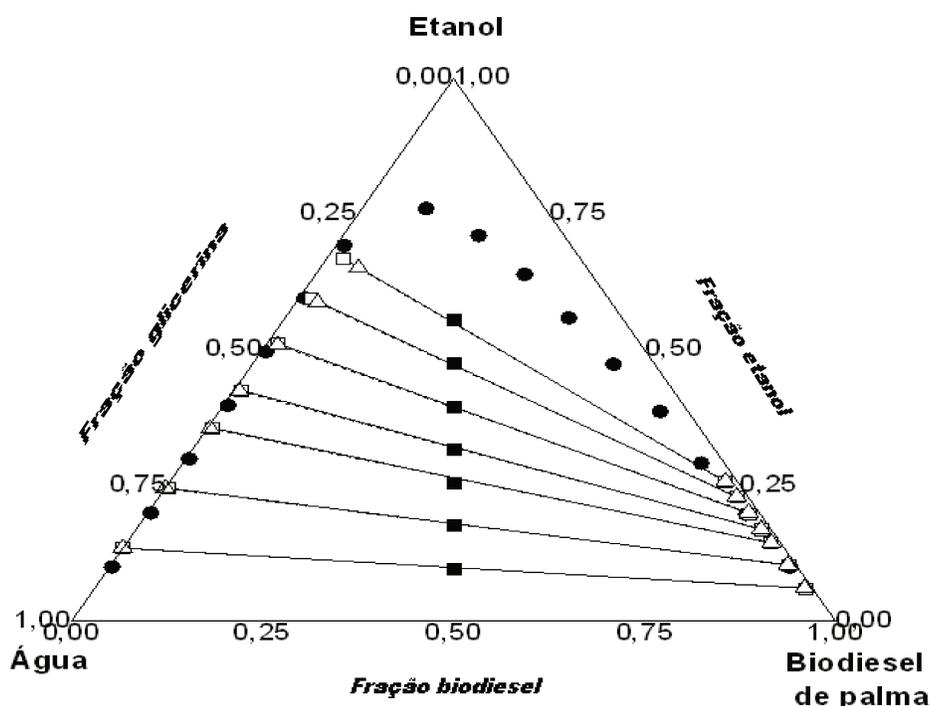


Figura 4.25: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 25 °C: (●) pontos de névoa; (■) pontos de alimentação; (□-) linhas de amarração; (△--) NRTL.

4.3.4. ELL para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma+etanol+ água a 50 °C

A Tabela 4.14 mostra os dados experimentais de solubilidade utilizados para construir as curvas de calibração, a 50 °C, que podem ser visualizadas nas Figuras 4.26 a 4.31.

Tabela 4.14: Dados experimentais de solubilidade a 50 °C, em função das frações mássicas [w] de biodiesel [1], etanol [2] e água [4], e suas respectivas densidades e índices de refração

	Etanol (%)	w ₁	w ₂	w ₄	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em água	10	0,0027	0,0998	0,8975	0,9699	1,3336
	20	0,0035	0,1994	0,7972	0,9521	1,3373
	30	0,0036	0,2990	0,6975	0,9368	1,3415
	40	0,0046	0,3982	0,5972	0,9127	1,3478
	50	0,0047	0,4976	0,4976	0,8896	1,3542
	60	0,0050	0,5970	0,3980	0,8665	1,3604
	70	0,0053	0,6962	0,2985	0,8430	1,3695
Fase rica em biodiesel	90	0,0813	0,7317	0,1870	0,8218	1,3845
	80	0,1707	0,6829	0,1464	0,8152	1,3940
	70	0,2647	0,6175	0,1178	0,8140	1,4008
	60	0,3622	0,5432	0,0946	0,8151	1,4058
	50	0,4626	0,4626	0,0748	0,8183	1,4102
	40	0,5676	0,3784	0,0539	0,8225	1,4164
	30	0,6730	0,2885	0,0385	0,8249	1,4215
	20	0,7809	0,1953	0,0238	0,8301	1,4283
	10	0,8872	0,0986	0,0143	0,8370	1,4325

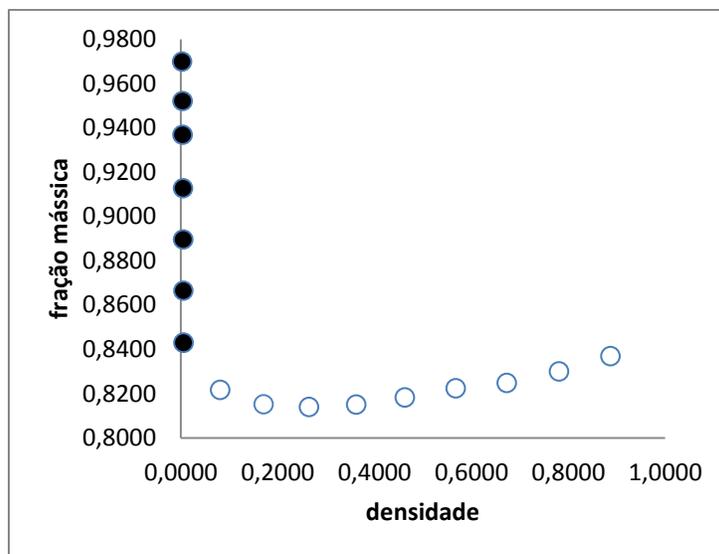


Figura 4.26: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do biodiesel a 50 °C:
 ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

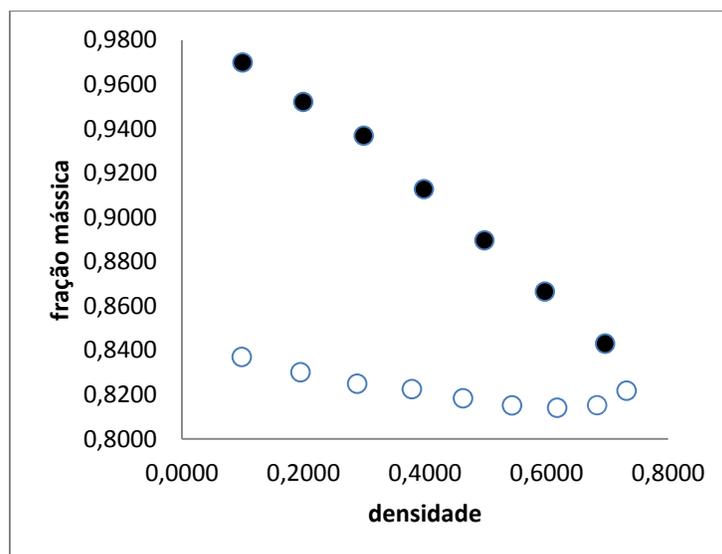


Figura 4.27: Curva de calibração - densidade versus fração mássica do etanol a 50 °C:
 ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

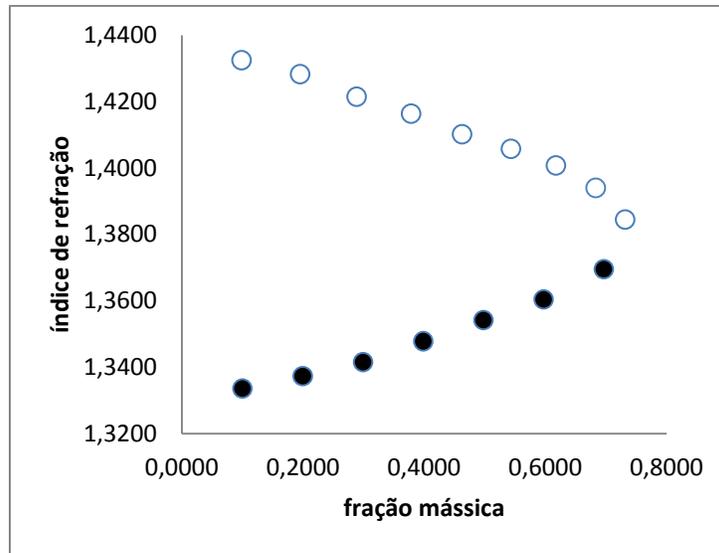


Figura 4.30: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica do etanol a 50 °C: ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

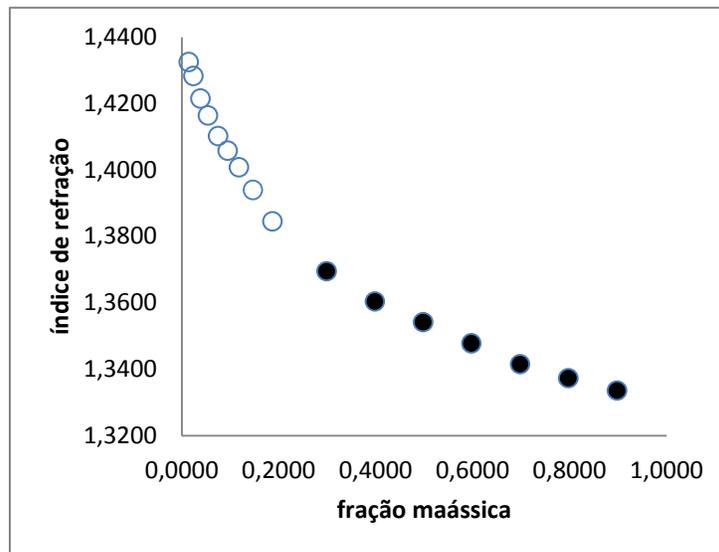


Figura 4.31: Curva de calibração - Índice de refração versus fração mássica da água a 50 °C: ● Fase rica em água ○ Fase rica em biodiesel.

As equações abaixo representam as correlações da densidade $[\rho]$ e do índice de refração $[n]$ em função das frações mássicas de biodiesel $[w_1]$ e etanol $[w_2]$, cujos coeficientes de correlação $[R^2]$ apresentam valores superiores a 0,999.

$$\rho = 0,9308 + 2,4135 * w_1 - 2,4812 * w_1^2 + 0,1083 * w_2 - 0,3485 * w_2^2 - 3,1478 * w_1 * w_2 \quad (4.9)$$

$$\eta = 1,2334 + 1,6282 * w_1 - 1,4270 * w_1^2 + 0,4202 * w_2 - 0,3256 * w_2^2 - 1,8334 * w_1 * w_2 \quad (4.10)$$

A Tabela 4.15 apresenta as frações mássicas correspondentes aos dados experimentais de ELL, coeficiente de partição e seletividade do solvente para a mistura biodiesel + etanol + água, a T= 50°C e pressão atmosférica.

Tabela 4.15: Dados experimentais do ELL para o sistema biodiesel [1] + etanol [2] + água [4] a 50 °C

Alimentação			Fase rica em água			Fase rica em biodiesel			K	S
w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄		
0,4443	0,1113	0,4443	0,0009	0,1557	0,8434	0,9237	0,0648	0,0115	0,4162	30,5226
0,4144	0,1711	0,4144	0,0035	0,2317	0,7438	0,8919	0,0952	0,0129	0,4109	23,6910
0,3857	0,2286	0,3857	0,0069	0,3115	0,6816	0,8638	0,1220	0,0142	0,3917	18,7994
0,3561	0,2878	0,3561	0,0095	0,3772	0,6133	0,8375	0,1475	0,0150	0,3910	15,9883
0,3262	0,3476	0,3262	0,0120	0,4601	0,5279	0,8083	0,1760	0,0157	0,3825	12,8621
0,3007	0,3985	0,3007	0,0135	0,5116	0,4749	0,7902	0,1930	0,0168	0,3772	10,6640
0,2708	0,4583	0,2708	0,0153	0,5730	0,4117	0,7649	0,2167	0,0184	0,3782	8,4619
0,2417	0,5166	0,2417	0,0170	0,6445	0,3385	0,7344	0,2451	0,0205	0,3803	6,2795

A Figura 4.32 apresenta o diagrama líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 50 °C e pressão atmosférica, contendo a curva binodal, pontos de mistura e as linhas de amarração, além da correlação com o modelo NRTL.

Uma comparação entre as Figuras 4.25 e 4.32 demonstrou, a exemplo do observado nos sistemas contendo glicerina, que o aumento da temperatura para 50 °C implicou em uma pequena redução na região de imiscibilidade. Esta redução, entretanto, foi menor do que a observada entre as Figuras 4.11 e 4.18. O comportamento dos dados de equilíbrio e das linhas de amarração apresentou grande semelhança com o sistema contendo água a 25 °C, permitindo as mesmas interpretações em relação ao coeficiente de partição e seletividade do soluto, à redução da solubilidade de etanol na fase rica em biodiesel e à baixíssima solubilidade do biodiesel na fase rica em água. Em relação à fase rica em biodiesel, os pontos da curva binodal apresentaram uma tendência de distanciamento do

eixo superior ao observado na Figura 4.25, sugerindo um aumento e uma melhora de solubilidade da água em biodiesel, proporcionalmente ao aumento da concentração de etanol; ainda assim, esta solubilidade continuou sendo menos expressiva do que a observada para os sistemas contendo glicerina, em maiores concentrações de etanol.

A correlação do NRTL para o sistema com água a 50 °C apresentou um comportamento semelhante ao observado na temperatura de 25 °C, com uma excelente concordância dos dados experimentais em baixas e médias concentrações de etanol. Entretanto, na fase rica em água e em concentrações mais elevadas de etanol, os resultados sugeriram um aumento significativo da solubilidade do biodiesel nessa fase, divergindo dos resultados experimentais. O desvio médio quadrático obtido foi de 0,215%, correspondendo, portanto, ao maior desvio encontrado dentre os sistemas estudados.

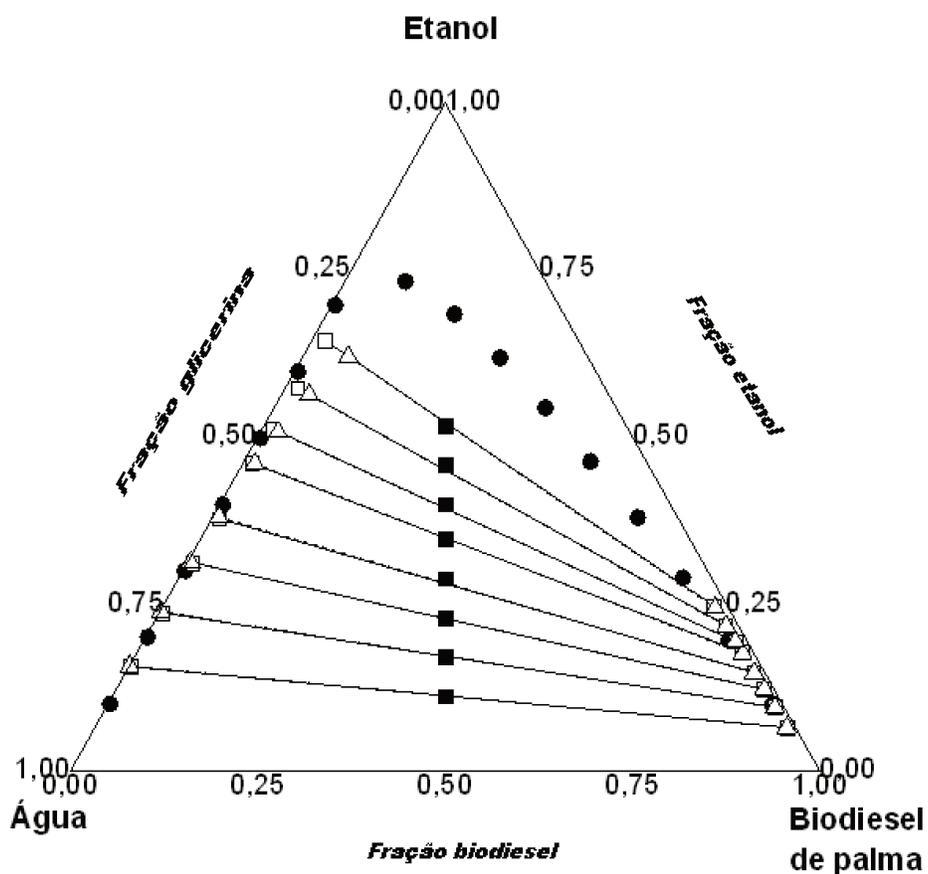


Figura 4.32: ELL para o sistema biodiesel de óleo de palma + etanol + água a 50 °C: (●) pontos de névoa; (■) pontos de alimentação; (□-) linhas de amarração; (△--) NRTL.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Os parâmetros obtidos através da caracterização do óleo de palma bruto indicaram uma matéria-prima constituída, em termos percentuais, basicamente por quatro ácidos graxos, com maior concentração do ácido oleico. Esta estrutura demonstrou-se coerente com literatura. Os parâmetros estabelecidos para o óleo bruto demonstraram a necessidade de conversão desses ácidos graxos em ésteres etílicos, visando melhorar propriedades como a viscosidade, massa específica, ponto de fulgor e índice de acidez, e ajusta-las aos limites estabelecidos pela legislação em vigor.

O biodiesel etílico de óleo de palma foi produzido por transesterificação e as análises físico-químicas confirmaram a obtenção de um biodiesel de boa qualidade. A composição obtida (% m/m) foi consistente com resultados da literatura, indicando um biodiesel rico em oleato e palmitato de etila. As análises de cromatografia não detectaram a presença de glicerina combinada (mono-, di- e triacilgliceróis), indicando, apesar das baixas concentrações de catalisador e razão molar óleo/álcool empregadas, que houve uma completa reação dos gliceróis e foi obtida uma ótima eficiência na conversão do óleo bruto de palma em biodiesel. Os resultados comprovam a potencialidade da aplicação do óleo de palma e do etanol como matérias-primas na produção de biodiesel, confirmando a possibilidade de produção deste biocombustível a partir de biomassa e, assim, a obtenção de um produto totalmente independente do petróleo (100% renovável).

As análises físico-químicas realizadas demonstram que no biodiesel está em conformidade com a maior parte das especificações estabelecidas pelas legislações brasileira, europeia e americana. A diminuição nos valores de propriedades importantes no biodiesel de palma, como viscosidade e massa específica, além de reforçar os resultados da conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos, confirmados por cromatografia, também ratificam o comportamento de melhoria da qualidade das propriedades do óleo após transesterificação sugerido pela literatura. Dentro das especificações normativas apenas a acidez não atendeu aos limites estabelecidos. Este resultado pode ser indicio do comprometimento da qualidade no processo de obtenção do biodiesel, pois índices de acidez elevados sugerem a presença de ácidos graxos livres no biodiesel; tal condição

acarreta em corrosão do motor e pode ser responsável pela água no combustível, uma vez que os ácidos graxos livres podem ser formados pela hidrólise dos ésteres (IAL, 2004; Rei, 2007).

Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido foram obtidos para os sistemas contendo biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água, nas duas temperaturas estudadas. Nesta etapa, apesar de observarmos uma pequena variação nos valores de solubilidade, não foram verificados outros efeitos significativos da influência do aumento da temperatura sobre os sistemas, na faixa de 25 e 50 °C; este comportamento sugere que processos de separação que utilizem calor para melhorar a eficiência da separação podem não ser os mais indicados neste caso. A glicerina demonstrou maior afinidade com o etanol do que a água; Para a glicerina, a maior afinidade com o etanol ocorreu em baixas concentrações e, para a água, em altas concentrações. As linhas de amarrações foram bem definidas e tenderam a diminuir com o aumento da concentração de etanol. As *tie lines* apresentaram declive relativamente bem comportado, interceptando os pontos de alimentação; este comportamento sugere a existência de uma boa correlação entre dados expressos em termos dos modelos matemáticos, e demonstra que o uso da densidade e índice de refração como as técnicas analíticas para o estudo do ELL, serviram de suporte para a representação e o adequado entendimento do comportamento dos sistemas estudados.

Os dados foram correlacionados com o modelo NRTL para o coeficiente de atividade e o modelo representou corretamente o comportamento experimental de todos os sistemas envolvidos, demonstrando, à exemplo do que também tem sido observado na literatura, que o uso desta ferramenta se constitui em uma importante alternativa para a correlação de dados de estudos de ELL em sistemas ternários contendo biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v.21, n. 1, p. 116-128, 1975.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. WOLF, C; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of meal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *J. Mol. Cat.*, v. 29, p. 204, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº 80. ANP, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº 72. ANP, 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 4. ANP, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Ca 2e-84: Moisture Karl Fischer Reagent. *A.O.C.S.* USA, 1997.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Ca 3d-63: Acid Value. *A.O.C.S.* USA, 2003.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 1-25: Wijs Method for Iodine Value. *A.O.C.S.* USA, 1993.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 1c-85: Calculated Iodine Value. *A.O.C.S.* USA, 1997.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 3-25: Saponification Value. *A.O.C.S.* USA, 1990.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 3a-94: Calculated Saponification Value. *A.O.C.S.* USA, 2004

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 8-53: Peroxide value - Acetic Acid-Chloroform Method. *A.O.C.S.* USA, 2003.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Cd 22-91: Determination of Polymerized Triglycerides by Gel-Permeation HPLC. *A.O.C.S.* USA, 2000.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. A.O.C.S Official method Ce 1-62: Fatty acid composition by gas chromatography. *A.O.C.S.* USA, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4052-96: Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. USA, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1218-02: Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids. USA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D93: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445-06: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D6751: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. USA, 2011.

ANDRADE, E. F. de. *Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol+estearato de etila (biodiesel)+etanol(+cloreto de sódio)*. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

ANDREATTA, A. E.; CASAS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase Equilibria in Ternary mixture of Methyl Oleate, Glycerol and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 5157 -5164, 2008.

ANTON PAAR. Densímetros y medidores de concentración. Disponível em: http://www.anton-paar.com/Dens%C3%ADmetro-DMA-500/Dens%C3%ADmetros-y-medidores-de-concentraci%C3%B3n/60_Mexico_es?product_id=426. Acesso em: 14/05/2012.

ARDILA, Y. C. *Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação do biodiesel*. 2009. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AZEVEDO, F. F. M.; FRANÇA, L. F.; ARAÚJO, M. E. ; CORREA, N. C. F.; MACHADO, N. T. Perfil de composição do biodiesel obtido dos óleos de palma e murumuru. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL. Brasília, 2007. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/55838639/Biodiesel>. Acesso em: 09/03/2012.

BARBEDO, S. R. *Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas FAME/FAEE-Álcool-Glicerol*. 2010. 75f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Universidade de Aveiro, Porto.

BARBOSA, M. Z.; NOGUEIRA JÚNIOR, S.; FREITAS, S. M. de. Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. *Análise e Indicadores de Agronegócio On-line*. São Paulo: IEA, v. 3, n. 1, jan. 2008. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=9167>. Acesso em: 26/04/2012.

BARBOSA, M. Z. Óleos vegetais para alimentos ou para biodiesel? *Análise e Indicadores de Agronegócio On-line*. São Paulo: IEA, v. 6, n. 6, jun. 2011. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=12153>. Acesso em: 26/04/2012.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v. 9, n. 4, p.374, 2005.

BASSO, R. C.; MEIRELES, A. J. de A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 333, p. 55-62, 2012.

BERNARDES, O. L.; LANGONE, M. A. P.; MERÇON, F. Produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de soja por via química e enzimática. In: XI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.uff.br/sbqriouff/Arquivos%20link/Resumos/P020%20009%20resumo%20P131.pdf>. Acesso em: 10/12/2012.

BOOG, J. H. F.; SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B. de; TUBINO, M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel*, v. 90, p. 906, 2011.

BORSCHIVER, S.; SANTOS, M. F. R. F. dos; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. *Economia & Energia On-line* Rio de Janeiro: MAK Editoração Eletrônica, n. 82, jul/set. 2011. Disponível em: <http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm>. Acesso em: 25/07/2012.

BRASIL, Lei no 11.097. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Presidência da República, Brasília, DF, 2005.

BRAVO, E. *Biocombustibles, cultivos energéticos y soberanía alimentaria: encendiendo el debate sobre biocombustibles*. Quito: Acción Ecológica, 2006, p 48.

BROTTO, M. C.; FONSECA, F. C.; VECHIATTO, W. W. D.; ADÃO, D. C.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E. M.; MAIA, M.; LAURIND, J C.; COSTA, B. J. Análise comparativa entre métodos titrimétrico e cromatográfico para a determinação de glicerina livre e total. In: VI CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA. Curitiba, 2011. Disponível em: http://www.tecpar.br/cerbio/Arquivo/arquivos/ID_239_Fernanda_130.pdf. Acesso em: 05/07/2012.

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CARVALHO, S. A. do E. S. *Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel*. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Universidade de Aveiro, Aveiro.

CARVALHO JR., R. M. de. *Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise in situ*. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CECCHI, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos*. 2. ed. rev. Campinas: UNICAMP, 2003. 207 p.

CHAVES, M. H. Análise de extratos de plantas por CCD: uma metodologia aplicada à disciplina “Química Orgânica”. *Quím. Nova*, v. 20, n. 5, p. 560-562, 1997.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 6 ed. Campinas: UNICAMP, 1995.

CNPE - CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. Resolução nº 6. CNPE, 2009.

COSTA, E. C.; MACHADO, N. T.; SOUZA, M. M. V. M.; BATISTA, C. C. R. *Avaliação do processo de purificação de biodiesel etílico sem utilização de água como agente de separação*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEQ, 2012. p. 4277-4279.

COSTA, T. L. *Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Recursos Naturais. Universidade Federal de Campinas Grande, Campina Grande.

CHRISTOFF, P. *Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense*. 2006. 82f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Curitiba,

EIA - ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. International energy statistics. Washington: EIA, 2010. Disponível em: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=1>. Acesso em: 26/04/2012.

EUROPEAN STANDARDS. EN14214: Automotive fuels. Fatty acid methylesters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods. EU, 2003.

FACCINI, C. S. *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. 2008. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FELIZARDO, P. ; CORREA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMER, R.; BARDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, v 26, p. 2487-494, 2006.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Anhydrous Ethanol and Water at 298.15, 313.15, and 333.15 K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49 , n. 24, p. 12613- 12619, 2010.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A.C.; COUTINHO, J. A. P., MEIRELES. A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary

systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. *Fuel*, v. 94, p. 386-394, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). El estudio de la agricultura y la alimentación: biocombustibles: perspectivas, riesgos y oportunidades. Rome: FAO, 2008, p 47.

GALUCIO, C. de S. *Obtenção de concentração de monogliceróis a partir do óleo de girassol*. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade estadual de Campinas, Campinas.

GERIS, R.. SANTOS, A. C.; AMARAL, B. A. MAIA, I. S. CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Quim. Nova*, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GONÇALVES, C. B. *Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado*. 2004. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade estadual de Campinas, Campinas.

HOLANDA, A. *Biodiesel e inclusão social*. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004, p. 16. Disponível em: <http://www2.camara.gov.br/a-camara/altosestudios/temas/Biodiesel1/Publicacao%20Biodiesel%20Sumario%20e%20Apresentacao.pdf>. Acesso em: 09/03/2012.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análises de alimentos*. 4 ed. São Paulo: IMESP, 2004. p. 595-609.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods – a review. *JAOCS*, v. 83, n. 10, p. 824, 2006.

LEDO, I. S.; RIBEIRO, S. L. de M.; ALMEIDA, O. T. de. Expansão da produção brasileira de biodiesel a partir do programa nacional de produção e uso do biodiesel – PNPB. In: IX ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA ECOLÓGICA. Brasília-DF, 2011. Disponível em: http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/ix_en/GT5-307-200-20110620184842.pdf. Acesso em: 20/05/2012.

LIMA, D. R. de. *Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual*. 2008. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LIMA, J. O. G. Biodiesel: um compromisso com o meio ambiente. *Rev. do Meio Amb.*, n. 35, abr/2011. Disponível em: <http://www.webartigos.com/artigos/biodiesel-um-compromisso-com-o-meio-ambiente/64790>. Acesso em: 22/02/2012.

LIMA, S. O.; SOGABE, V. P.; CALARGE, T. C. C. Uma análise sobre o mercado mundial do biodiesel. In: XLVI CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL. Rio Branco, 2008. Disponível em: <http://purl.umn.edu/107939>. Acesso em: 10/10/2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1599, 2009.

- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production - a review. *Biores. Tec.*, v. 70, p. 1-2, 1999.
- MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Braz. J. Food Technol.*, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.
- MACHADO, A. B. *Estudo do processo de extração líquido-líquido para a purificação do ácido acrílico*. 2007. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; OLIVEIRA, L. H. de; AZNAR, M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium Study in Ternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol and Quaternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol + NaOH Systems at (298.2 and 333.2) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 2196-2201, 2011.
- MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; OLIVEIRA, L. H. de; AZNAR, M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Present in Biodiesel Production from Soybean Oil at (298.2 and 333.2) K. *J. Chem. Eng. Data*. v. 57, p. 1417-1422, 2012.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Biotechnology*, v 32, p. 392-395, 2008.
- MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 10, p. 248-268, 2006.
- MEIRELES, F. de S. Biodiesel. 2003. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/43902238/Biodiesel>. Acesso em: 09/03/2012.
- MESQUITA, F. M. R. BESSA, A. M. M.; LIMA, D. D. de; SANT'ANA, H. B. de;; Santiago-Aguiar, R. S. de. Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 318 p. 51-55, 2012.
- METTLER-TOLEDO. Refractometer - RE40D. Disponível em: <http://datasheets.globalspec.com/ds/2135/MettlerToledo/A61303CF-22AE-41FA-9091-3513E898FF45>. Acesso em: 14/05/2012.
- MIRANDA, R. de M. e MOURA, R. D. Óleo de palma, alternativa ao óleo diesel como combustível para geradores de energia em comunidades da Amazônia. In: III ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL. Campinas, 2000. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200042&lng=pt&nrm=abn. Acesso em: 10/10/2011.
- MOERI, E. *Brasil - país dos sheiks do óleo verde – é pioneiro na produção de biodiesel em larga escala*. São Paulo: Swisscam, v. 8, n. 42, p. 9, 2005. Disponível em: http://www.swisscam.com.br/assets/files/magazine/magazine_42.pdf. Acesso em: 20/06/1012.

MORAES, M. S. A. *Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel*. 2008. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e gorduras. In: _____. *Tecnologias de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1998.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMÄCKER, R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 3693-3696, 2006.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A. Simplex method for function minimization. *Computer J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.

NOOR, I. M.; HASAN, M.; RAMACHANDRAN, K. B. Effect of operating variables on the hydrolysis rate of palm oil by lipase. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 14, 2003.

OLIVEIRA, K. B.; MOTA, S. A. P. da; CORRÊA, N. C. F.; FRANÇA, L. F. de; MACHADO, N. T. Influência da razão molar óleo/etanol na transesterificação do óleo de palma bruto. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, Brasília: 2007.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. *Fuel*, v. 90, p. 2738-274, 2011.

OILSEEDS: Word Markets and Trade. Washington: USDA, jun, 2011. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: 26/04/2012.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chem.*, v. 8, 2006.

PARASCHIVESCU, M. C.; ALLEY, E. G.; FRENCH, W. T.; HERNANDEZ, R.; ARMBRUST, K. Determination of methanol in biodiesel by headspace solid phase microextraction. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5901-5905, 2008.

PARENTE, E. J. de S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PINTO, R. T. P. *Extração salina para concentração de ácido cítrico: dados de equilíbrio e simulação do processo*. 2003. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, A.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 1314, 2005.

POSSA, M. V.; POSSA, J. R. B. de L. *Comportamento reológico de polpas de minério*. Rio de Janeiro: CTEM/MCT, 2000.

RAMPIN, M. A.; HUTADO, C. R.; DABDOUB, M. J. Síntese de Ésteres etílicos a partir de óleos vegetais utilizando lípase imobilizada de *thermomices lanuginosus*. In: XXIX REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindoia, 2006. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T2023-1.pdf>. Acesso em: 11/05/2012.

REI, P. A. G. V. *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel*. 2007. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. *Química de alimentos*. 2 ed. São Paulo: Edgard Bllucher, 2007. p. 194.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1380, 2007.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quím. Nova*, v. 34, n.7, p. 1249-1250, 2011.

ROSSI, A. Aposta do Brasil, biocombustível de palma é criticado nos EUA e Europa. 2012. Disponível em: <http://g1.globo.com/natureza/noticia/2012/02/aposta-do-brasil-biocombustivel-de-palma-e-criticado-nos-eua-e-europa.html>. Acesso em: 29/03/2012.

SANTOS, A. G. D.; VALDEIRA, V. P. da S.; FARIAS, M. F.; SILVA, E. F. B. da; ARAUJO, A. S. de; FERNANDES JUNIOR, V. J.; SOUZA, L. D. Síntese, caracterização e estudo cinético do óleo de palma e seu biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANOMA, 4. & SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., 2010, Campina Grande. *Anais...* Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 188-192.

SANTIAGO, R. S. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano. 2005. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199-210, 1998.

SILVA, C. L. M. da. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação de óleo de andiroba com etanol*. 2005. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVEIRA E. L.; CALAND, C. L. B. DE; TUBINO, M.; LOPES, O. Ponto de fulgor: uma alternativa para avaliar o teor de álcool no biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31., 2008, Águas de Lindoia. *Anais*

eletrônicos... Disponível em: <http://sec.sbjq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0965-1.pdf>. Acesso em: 28/06/2012.

SOARES, J.; GONÇALVES, A.; LOREGIAN, H. B.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. Acidez de óleos e gorduras residuais colhidos nos anos de 2008 e 2009 em Itaúna-MG. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL. Montes Claros, 2009. Disponível em: www.enerbio.ind.br/wp-content/uploads/2011/05/567-Acidez-de-Oleos-e-Gorduras-Residuais.pdf. Acesso em: 22/02/2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7 ed. rev. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, J. de. Palma: potencial para produção de energia renovável. 2009. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/Artigos/artigo9.htm>. Acesso em: 10/10/2011.

SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II: correlation. *Fluid Phase Equilib.* v. 3, p. 47-82, 1979.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 14, p. 41-52, 1997.

TRIGUEIRO, I. N. S.; PENTEADO, M. de V. C. Características físicas, químicas e estado de oxidação de óleos de dendê brasileiro. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*. Curitiba: UFPR, v. 11, n. 2, p. 103-112, jul-dez 1993.

VASCONCELLOS, A. de. *Sínteses e caracterização de novos catalisadores zeolíticos e sua utilização como suportes inorgânicos para imobilização de lipase produzida por Rhizomucor miehei e seu estudo catalítico na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. 2010. 126f. São José do Rio Preto.

VIANNA, F. C. *Análise de ecoeficiência: avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel*. 2006. 203f. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

VOLZ, M. D. de A. *Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo*. 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Escola de Química e Alimentos. Universidade Estadual do Rio Grande, Rio Grande.

WISNIEWSKI JÚNIOR, A. Caracterização de biodiesel e controle de qualidade. In: SEMANA DE ENGENHARIA QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL, 11., 2011, Sergipe. Disponível em: <http://albertowj.files.wordpress.com/2011/04/prof-alberto-xi-saeqi.pdf>. Acesso em: 04/07/2012.

ANEXOS

A₁. Aspecto:

O aspecto do biodiesel é um parâmetro considerado apenas na ANP 07/08. Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas. O aspecto do biodiesel pode estar também relacionado com suas características moleculares, bem como com o processo de degradação durante a estocagem, conforme será descrito a seguir (Lôbo et al., 2009).

A₂. Massa específica:

Densidade (ρ) é a relação entre massa (m) de uma quantidade de matéria dividida pelo seu respectivo volume (v).

$$\rho = m / v \quad (\text{a-1})$$

A densidade relativa (d), que corresponde à massa específica, é expressa pela razão da densidade do produto dividido pela densidade da água a 20 °C.

$$d = \rho_{20\text{ }^\circ\text{C}} / \rho_{\text{água } 20\text{ }^\circ\text{C}} \quad (\text{a-2})$$

É uma propriedade aplicável a todos os óleos e gorduras líquidas (IAL, 2004). Valores de densidade acima da norma podem levar à formação de uma mistura rica ar/combustível aumentando a emissão de poluentes. Valores abaixo da norma podem provocar a formação de uma mistura pobre, que ocasiona perda de potência e aumento do consumo do combustível (Rei, 2007). A densidade está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade; no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o

número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

A densidade foi medida através de densímetro de bancada, conforme especificações das Tabelas 3.1 e 3.2. O equipamento foi ajustado para realizar as análises na temperatura de 20° C e as leituras foram feitas em triplicata.

A célula de medição de densidade atua pelo princípio do tubo em U de vidro borossilicato, que oscila. O controle da temperatura é feito por meio do termostato *Solid state* na célula e sensor de temperatura de platina (Anton Paar, 2012).

O procedimento consistiu na injeção de 1 mL da amostra, via seringa, dentro da célula de medição do densímetro; a leitura ocorreu em aproximadamente 30 segundo após a estabilização da temperatura. Ao término de cada medição foram injetadas novas amostras, e ao final do experimento foi feita a limpeza da célula através da injeção de solvente.

A₃. Índice de acidez

È definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar uma grama de óleo ou gordura. A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos gliceróis é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez, também expressas em mL de solução normal por cento ou em g do componente ácido principal, geralmente o ácido oleico (IAL, 2004).

Uma acidez elevada poderá ter um forte efeito de solvente nas borrachas e tubos, provocando o rompimento dos mesmos. Poderá também levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível ou a diminuição da pressão do mesmo,

além de corrosão de diferentes partes metálicas (Rei, 2007). O método, conforme referência da Tabela 3.1, consiste em utilizar solução 0,1N de KOH padronizada para titular o ácido graxo livre na amostra. O procedimento obedeceu às especificações da AOCS (AOCS, 2003) e foi realizado em triplicata:

- a. Pesagem 2g de óleo em um frasco de erlenmeyer de 125 mL;
- b. Adição de 25 mL de solução de éter:etanol (2:1) neutralizada e homogeneizar a solução;
- c. Adição de 1 mL de solução de fenolftaleína e titular com o hidróxido de potássio até o aparecimento de uma coloração rósea, a qual deve persistir por 30 segundos.

O cálculo de acidez foi determinado pela fórmula:

$$IA = \frac{(A - B) * N * f * 56,1}{P} \quad (a-3)$$

onde IA: Índice de acidez em mg KOH/g de amostra; A: volume em mL gasto de KOH 0,1 N na titulação da amostra; B: volume em mL gasto na titulação do prova em branco; N: Normalidade da amostra; f: fator de correção; P: massa da amostra em gramas. Para expressar o IA em termos de % de ácido oléico, o valor obtido deve ser dividido por 1,99.

A4. Viscosidade

A viscosidade de um fluido é a medida da sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura, e influencia diretamente a habilidade de formar o filme de óleo que vai reduzir o atrito e o desgaste. Por esta razão, é uma das características de maior importância do óleo combustível, sendo utilizada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante a armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (ANP, 1999; Moraes, 2008).

É uma propriedade que aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triacilgliceróis e diminui quando aumenta a insaturação (Moreto e Fett, 1998).

Os óleos com ácidos graxos de baixa massa molar são ligeiramente menos viscosos que os com alta massa molar, mas da mesma forma que outros líquidos, a viscosidade também diminui com o aumento da temperatura (Costa, 2006). À baixa temperatura esta propriedade influencia na operação de injeção de combustível no motor, quando o aumento da viscosidade causa um aumento da pressão máxima de entrada do combustível, provocando a diminuição do débito de combustível, pulverização incorreta nos injetores e, conseqüentemente, uma incorreta combustão na câmara de combustão e um desgaste elevado do corpo da bomba injetora, podendo a mesma ficar danificada (Rei, 2007; Moraes, 2008).

De acordo com a ASTM podemos definir dois tipos de viscosidade, conforme diferentes métodos de medição: dinâmica (η) e cinemática (ν). A viscosidade cinemática é definida como o quociente da divisão da viscosidade dinâmica pela densidade (ρ), medidas à mesma temperatura:

$$\nu = (\eta/\rho) \tag{a-4}$$

Para obtenção do coeficiente de viscosidade faz-se uso de instrumentos como viscosímetro ou reômetros. Há um grande número de viscosímetros comerciais, de acordo com a geometria, faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento necessárias para o trabalho ou estudo. Os critérios para a escolha devem envolver a natureza do material, se é de baixa ou alta viscosidade, se é elástico ou não, e a dependência da temperatura na viscosidade, entre outros (Possá e Possá, 2000).

Neste estudo foi utilizado o viscosímetro de esfera, de acordo com as especificações das Tabelas 3.1 e 3.2. A viscosidade foi medida pela queda da esfera no líquido de densidade conhecida. A amostra de óleo foi colocada em um cilindro, dentro do qual se inseriu uma esfera de raio e densidade conhecidos (densidade, $\rho_b = 1,4125 \text{ g.cm}^{-3}$; diâmetro, $D = 15 \text{ mm}$). Como dados de entrada, foram fornecidos ao programa do equipamento os valores da densidade da amostra, a respectiva temperatura de medição da densidade (no caso deste estudo, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$), e o número do capilar utilizado (n. 15369888). O equipamento é composto de cilindros concêntricos que possuem três marcas (A, B e C), cuja distância de medição percorrida pela esfera é de 50 mm entre as marcas anulares A e

B, e de 100 mm entre as marcas A e C. Após o equipamento atingir a temperatura de teste são realizadas quatro medições nas inclinações de 70°, 60° e 50° e, para cada uma destas inclinações, o Δt gasto para que a esfera percorra o intervalo ΔL entre os pontos A e C do cilindro é medido. Com o valor do Δt (expresso em segundos), a viscosidade dinâmica é calculada pela equação (16), cujo princípio se baseia na lei de Stokes, que relaciona a viscosidade em queda livre no interior do fluido testado, em escoamento muito lento (Costa, 2006). Como resultado, o equipamento fornece os valores de quatro leituras, e suas respectivas médias, para as viscosidades cinemáticas e dinâmicas em cada uma das inclinações testadas. O valor médio, obtido através das médias das viscosidades nas três inclinações, corresponde às viscosidades dinâmicas e cinemáticas na temperatura de teste.

$$\eta = K * (\rho_b - \rho_a) * \Delta t \quad (a-5)$$

onde η : viscosidade dinâmica; K: constante da esfera; ρ_b : massa específica da esfera; ρ_a : massa específica da amostra; Δt : tempo de queda.

A₅. Índice de iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação de gorduras e óleos, responsável pela maior emissão de NO_x nos gases de combustão. É um parâmetro expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por 100g de da amostra (% iodo absorvido).

Para cada óleo existe um intervalo característico do valor de iodo, que está relacionado com o método empregado para sua determinação; geralmente o método de Wijs é utilizado em laboratórios de vários países, sendo aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. A fixação de iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos (IAL, 2004).

Nos casos de elevados valores de índice de iodo, a combustão do biodiesel leva à formação de polímeros. Polímeros esses que formam uma camada de resina nas diferentes partes do motor e bombas (Rei, 2007).

Com base na AOCS, o índice de iodo pode ser determinado através do método de Wijs, correspondente ao método Cd 1c-85 (AOCS, 1993); ou por cálculo, pelo método Cd

3-25 (AOCS, 1997). O procedimento segue as etapas discriminadas abaixo e deve ser realizado em triplicata:

- a. Pesagem de aproximadamente 0,25 gramas do óleo em frasco erlenmeyer de 500 mL, com tampa, e adição de 10 mL de tetracloreto de carbono;
- b. Com auxílio de bureta fazer a transferência 25 mL de solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. Tampar e agitar cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando perfeita homogeneização. Deixar em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos;
- c. Adição de 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria;
- d. Titulação com solução tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionar 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuar a titulação até o completo desaparecimento da cor azul;
- e. Preparar uma determinação em branco nas mesmas condições e titular.

O índice de iodo determinado por cálculo aplica-se à análise de triacilgliceróis e de ácidos graxos livres e seus produtos hidrogenados. Segundo o método Cd 1c-85 da AOCS, a equação (a-6) é a aplicada para determinação do índice de iodo de óleos, a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos da análise por cromatografia em fase gasosa. Este método foi utilizado para a determinação do índice de iodo do óleo bruto e do biodiesel de palma.

$$\text{Índice de Iodo} = (\%C16:1 * 0,9976) + (\%C18:1 * 0,8986) + (\%C18:2 * 1,810) + (\%C22:1 * 0,7197) \quad (\text{a-6})$$

A₆. Índice de peróxido

A principal forma de deterioração dos óleos consiste na oxidação, que ocorre quando o oxigênio atmosférico é devolvido no óleo e reage com os ácidos graxos insaturados, que são tanto mais reativos quanto maior o número de instaurações em suas cadeias. Dentre os métodos utilizados para verificar os níveis de oxidação está o índice de peróxido, que

determina, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g da amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura (IAL, 2004).

Segundo Malacrida (2003) o índice de peróxido nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g de amostra. Estes valores indicam uma menor possibilidade de deterioração oxidativa. Uma estabilidade oxidativa baixa causa uma rápida degradação do biodiesel produzido, resultando assim em tempos de armazenamento reduzidos, ou em custos acrescidos do mesmo (Rei, 2007).

De acordo com o método oficial Cd 8-53 (AOCS, 1990), a determinação do Índice de peróxido para óleos e gorduras normais é realizada conforme os procedimentos abaixo:

- a. Pesagem ($5 \pm 0,05$) g da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adição 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitação até a dissolução da amostra;
- b. Adição de 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio e deixar em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto;
- c. Adição de 30 mL de água e titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N, com constante agitação. Continuar a titulação até que a coloração amarela tenha quase desaparecida. Adição de 0,5 mL de solução de amido indicadora, dando continuidade à titulação até o completo desaparecimento da coloração azul;
- d. Preparar uma prova em branco, nas mesmas condições e titular.

O procedimento foi feito em triplicata e o cálculo (expresso em meq por 1000 g da amostra) foi obtido pela equação (a-7):

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) * N * f * 1000}{P} \quad (\text{a-7})$$

onde A: volume em mL de tiosulfato de sódio 0,1 (ou 0,01N) gasto na titulação da amostra; B: volume em mL de tiosulfato de sódio 0,1 (ou 0,01N) gasto na titulação da prova em branco; f: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio; P: peso da amostra em gramas; 1000: transformação em meq/kg.

A7. Composição em ácidos graxos e ésteres etílicos

A determinação da composição em ácidos graxos a partir da análise dos ésteres auxilia no estudo de fraudes e na avaliação do conteúdo nutricional de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Por meios desta análise, é possível separar, identificar e quantificar os ésteres de ácidos graxos por cromatografia gasosa (IAL, 2004).

As composições do óleo de palma e do seu correspondente biodiesel foram determinadas através de CGC, utilizando-se o cromatógrafo Agilent 68650, Serie GC System, coluna capilar: DB-23 Agilent, com dimensões de 60m x 0,25mm, e 0,25 µm de filme; fase estacionária (50% cyanopropil) – methylpolysiloxane. As condições de operação do cromatógrafo envolveram: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; velocidade linear = 24 cm/seg; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do forno: 110 °C - 5 min., 110 - 215 °C (5 °C/min) e 215 °C - 24 min.; gás de arraste: hélio; volume injetado: 1,0 µL. As análises foram feitas em duplicata. As análises foram feitas em duplicata.

A8. Teor de água

O excesso de água e a presença outros contaminantes no combustível podem causar problemas nos filtros e queimadores, aumentando o consumo e o desgaste prematuro da bomba, bem como podem formar emulsões de difícil remoção. A presença de água está também associada com a proliferação de micro-organismos que se alimentam do combustível e à corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (Wisniewski Jr., 2011).

A titulação de Karl Fischer é um método que usa a titulação coulométrica ou volumétrica para determinar quantidades vestigiais de água numa amostra. Independente da

natureza da amostra, permite dosar água em várias formas (de absorção, cristalização, oclusão, etc.), obtendo-se resultados confiáveis de ppm a % (Galúcio, 2011).

Na titulação coulométrica, o compartimento principal da célula de titulação contém a solução anódica mais o analito. A solução de anodo é constituída por um álcool (ROH), uma base (B), SO_2 , e uma concentração conhecida de I_2 . Um álcool típico que pode ser utilizado é o metanol ou dietileno glicol éter monoetílico, e uma base comum é imidazole.

A célula de titulação consiste de um compartimento pequeno, com um cátodo imerso na solução anódica do compartimento principal. Os dois compartimentos estão separados por uma membrana iônica permeável.

O ânodo de platina gera I_2 quando a corrente é fornecida através do circuito elétrico. O equipamento faz a determinação do teor de água baseando-se na reação redox, entre o agente redutor (I_2) e um oxidante (SO_2), sendo propiciada em presença de água num meio totalmente anidro com intermediários iônicos que transportam a corrente. Na reação, um mol de I_2 é consumido por cada mol de H_2O . O ponto final é detectado mais comumente por um método bipotenciométrico. Um segundo par de eletrodos de platina são imersos na solução de anodo. O circuito detector mantém uma corrente constante entre os dois eletrodos detectores durante a titulação. Antes de o ponto de equivalência, a solução contém Γ , mas pouco I_2 . No ponto de equivalência, I_2 em excesso aparece e uma queda de tensão abrupta marca o ponto final. A quantidade de corrente necessária para gerar I_2 e atingir o ponto final pode então ser utilizada para calcular a quantidade de água na amostra original.

A titulação volumétrica baseia-se nos mesmos princípios que a titulação coulométrica, exceto que a solução anódica passa a ser usada como a solução de titulante. A reação de titulação prossegue como acima.

O equipamento utilizado nesta pesquisa foi um titulador de Karl Fischer, conforme especificações das Tabelas 3.1 e 3.2. O instrumento usa o método de titulação volumétrica para determinação do teor de água.

O procedimento foi realizado com o auxílio de uma seringa. Inicialmente se pesou, por diferença, uma quantidade da amostra de óleo. Posteriormente o material pesado foi transferido para o vaso de titulação do potenciômetro. Adicionou-se, então, 10 mL de clorofórmio sob agitação magnética constante e iniciou-se a titulação com o reagente de Karl-fischer. O ponto final da titulação foi dado pela variação brusca da corrente elétrica.

A₉. Índice de refração

Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam. Embora esteja diretamente relacionado com o grau de insaturação das ligações, este parâmetro também é influenciado por outros fatores, tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (Moretto e Fett, 1998; IAL, 2004).

O índice de refração é muito bastante como critério de qualidade e identidade pois em relação aos óleos, este índice aumenta com o índice de iodo e pode ser usado no controle de processos de hidrogenação de óleos insaturados (Cecchi, 2003).

As análises foram feitas por meio de refratômetro de bancada, conforme especificações das Tabelas 3.1 e 3.2. O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se em um sensor ótico de alta resolução mede o reflexo total de um feixe de luz emitido por uma fonte de luz especial LED depois de ter atingido a amostra. Essa reflexão total é convertida em índice de refração, BRIX, HFCS ou em concentrações definidas pelo usuário, permitindo medições inclusive de amostras turvas ou escuras (Mettler Toledo, 2012), como o caso do óleo bruto de palma utilizado neste estudo.

O procedimento foi realizado em triplicata e consistiu das seguintes etapas:

a. Inserção do valor da temperatura de análise no programa do instrumento. As análises foram iniciadas após estabilização da temperatura. No caso deste estudo as medições foram feitas na temperatura de 40 °C;

b. Adição de 1 mL da amostra (via pipeta, conta gotas ou seringa) sobre a superfície do sensor óptico existente dentro da câmara do equipamento;

c. Leitura do índice de refração;

d. Limpeza da superfície prismática imediatamente após a utilização. Um cotonete foi saturado com tolueno e passando levemente sobre a superfície do prisma. A operação foi repetida com éter até que o prisma estivesse limpo e seco.

A₁₀. Índice de saponificação

O índice de saponificação corresponde à quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade de amostra e é expresso em termos de número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra (IAL, 2004).

A sua determinação pode estabelecer o grau de deteriorização e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações (Ribeiro e Seravalli, 2004). É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes e, para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (Moretto e Fett, 1998).

De acordo com a AOCS, a determinação do índice de saponificação pode ser feita através de análises físico-químicas, pelo método Cd 3-25 (AOCS, 1990); ou por cálculo, pelo método Cd 3a-94 (AOCS, 2004).

Pelo método Cd 3-25, o índice de saponificação é determinado através do seguinte procedimento: colocar num erlenmeyer de 250 mL, uma alíquota de 2g de óleo (inicialmente é necessário fundir a amostra, caso esta não esteja completamente líquida, e posteriormente, filtrar em papel de filtro para remover impurezas e traços de umidade. A amostra deve estar completamente seca). Adicionar com auxílio de uma bureta, 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. Adaptar o erlenmeyer em condensador de refluxo. Ferver durante 30 minutos em banho-maria, agitando de vez em quando. Resfriar

um pouco. Adicionar 1 mL do indicador fenolftaleína e titular a quente com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até que a coloração rósea desapareça. Efetuar paralelamente uma titulação em branco nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre os números de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação, a equação (a-8) calcula o índice de saponificação do óleo.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - A) * f * 28}{P} \quad (\text{a-8})$$

onde A: volume em mL de ácido clorídrico 0,5 M gasto na titulação da amostra; B: volume em mL de ácido clorídrico 0,5 M gasto na titulação da prova em branco; P: peso da amostra em gramas; 28: mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5 M.

Através do método Cd 3a-94, o índice de saponificação pode ser determinado com base na composição dos ácidos graxos, a partir de cromatografia em fase gasosa. O cálculo é baseado na equação (a-9). Este método foi aplicado na determinação do índice de saponificação do óleo bruto e do biodiesel de palma.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{3 * 56,1 * 1000}{[(MM * 3) + 92,09] - (3 * 18)} \quad (\text{a-9})$$

onde MM: massa molar média dos ésteres.

A₁₁. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma.

No caso do biodiesel os valores de ponto de fulgor são mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C, porém, mínimas quantidades de álcool adicionadas ao biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor. Portanto, um *flash*

point baixo é indicativo da presença excessiva de metanol ou etanol no biodiesel. Este comportamento torna o ponto de fulgor um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte do produto, principalmente nos casos em que a transesterificação foi realizada com metanol, que é altamente inflamável e tóxico. É uma ferramenta também aplicada para detectar a contaminação do óleo combustível por produtos mais leves (ANP, 1999; Rei, 2007; Wisniewski Jr., 2011).

O resultado de um *flash point* baixo no biodiesel é uma combustão prematura, causando *timings* irregulares, um excesso da explosão do combustível na câmara de combustão e conseqüente aumento das emissões e desgaste de todos os componentes do motor. Uma quantidade de álcool elevada também poderá ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, diminuindo a vida útil dos mesmos (Rei, 2007).

A sua determinação foi feita utilizando-se um analisador automático de *flash point*, conforme especificações da tabela 3.2.

A₁₂. Glicerina livre e total

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como emissões de aldeídos, entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (Rei, 2007; Lôbo et al., 2009; Broto, 2011; Wisniewski Jr., 2011).

A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas. A presença de sabões residuais pode interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões (Lôbo et al.,

2009). Conforme explicado no item 4.2, como foram realizadas sucessivas lavagens durante o processo de produção do biodiesel desta pesquisa, considerou-se então que a glicerina livre foi eliminada ou está presente em quantidades inexpressivas.

A glicerina combinada (mono-, di- e triacilgliceróis) resulta da reação incompleta dos gliceróis (Figura a-1) e, por conseguinte, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. Pode ser calculada a partir das concentrações de cada um de seus constituintes, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima. A soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada como glicerina total.

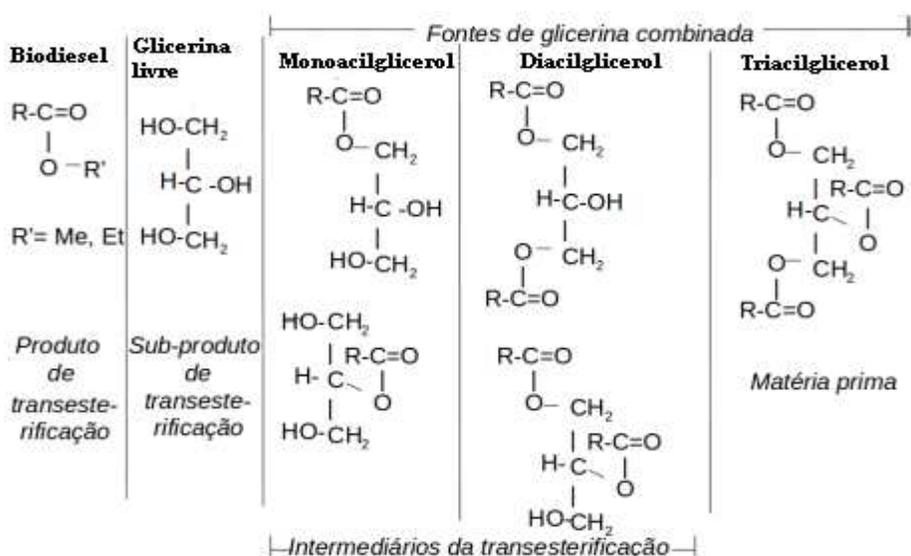


Figura a-1: Possíveis compostos presentes no biodiesel (Brotto et al., 2011).

Atualmente a cromatografia a gás em altas temperaturas (HTGC) é a técnica cromatográfica mais amplamente utilizada para análise de glicerina livre e total em biodiesel.

Para o biodiesel de palma estudado a concentração dos mono-, di- e trigliceróis foi definida a partir das análises realizadas por da cromatografia de exclusão de tamanho alto desempenho (HPSEC), conforme descrito no item 3.2 deste trabalho.

A₁₃. Teor de etanol ou metanol

O teor de álcool no biodiesel pode ser utilizado também para avaliar o processo de purificação do biodiesel. A concentração de álcool no biodiesel é determinada por cromatografia gasosa.

Como métodos alternativos, Paraschivescu et al. (2008) apresentaram a determinação de metanol em biodiesel utilizando *headspace* com microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* - SPME). O método proposto, em comparação o método EN ISO 14110, mostrou-se reprodutível, com sensibilidade e faixa analítica maiores que o método padrão, sem necessidade de padronização interna. Silveira et al. (2008) e Boog et al. (2011) propuseram um procedimento para determinação da concentração de etanol ou metanol em biodiesel através de correlação direta do ponto de fulgor. O método se mostrou simples, de baixo custo e eficiente para a determinação do teor de álcool residual em biodiesel.

De acordo com a resolução nº 4 da ANP (ANP, 2010), nos casos de valores de ponto de fulgor superiores a 130 °C, fica dispensada a análise do teor de metanol ou etanol. Embora o ponto de fulgor do biodiesel de palma estudado nesta pesquisa tenha sido superior a este valor, para efeito didático, utilizou-se o gráfico proposto por Silveira et al. (2008) na estimativa do teor de etanol presente na amostra (Figura a-2).

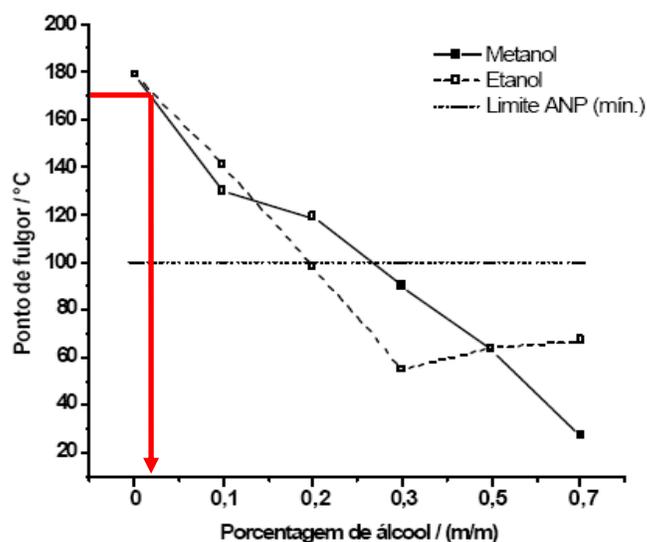


Figura a-2: Efeito da presença de álcool em biodiesel no ponto de fulgor (Silveira et al., 2008).