



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

SISTEMAS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO PARA PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Autor: Yurany Camacho Ardila

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

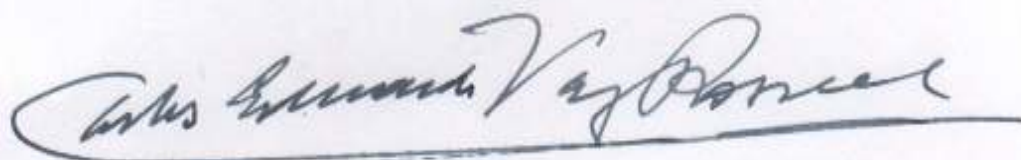
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2009

Dissertação de Mestrado defendida por Yurany Camacho Ardila e aprovada em 11 de Dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel - *Orientadora*



Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell - *Titular 1*



Dr.ª. Gláucia Maria Ferreira Pinto - *Titular 2*

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

A Deus, aos meus pais Gustavo e Alicia, às minhas irmãs Milder e Yolima, e sobrinhas, por estarem sempre comigo, pois vocês são a razão mais importante para seguir adiante com meus sonhos.

Com amor dedico a vocês este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em cada instante da minha vida.

A minha família, aos meus pais Gustavo e Alicia, às minhas irmãs Milder e Yolima, ao meu cunhado Fernando e às minhas sobrinhas Laurita e Maria Paula, pelo amor compartilhado, pelo apoio, por seus incentivos, pela confiança e carinho, por ser acima de tudo meus amigos e entender-me e guiar-me em cada momento da minha vida.

A meu namorado Cesar, por estar sempre comigo, mesmo com toda distância, pelo amor, confiança e incentivos e, principalmente, pela compreensão durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

A minha orientadora, a professora Dr^a Maria Regina Wolf Maciel pela orientação, motivação e apoio em todos os momentos.

A Doutora Gláucia Maria Ferreira Pinto por seu profissionalismo, dinamismo, suporte analítico, discussões e colaborações demonstradas, além dos seus valiosos conselhos técnicos e profissionais.

Ao Doutorando Alex Barreto Machado, cuja dedicação, colaboração e conhecimentos foram imprescindíveis para a execução do longo trabalho experimental.

Aos meus amigos e os colegas dos laboratórios LDPS e LOPCA pelo apoio e contribuição, especialmente à Natalie, Monica e Leonel, por serem mais que meus amigos, minha família neste país.

À FAPESP pelo suporte financeiro durante todo o trabalho, conforme processo N^o 2007/06455-9.

À todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização desse trabalho.

Grandes são as obras do SENHOR, consideradas por todos os que nelas se comprazem.
(Salmo 111:2)

RESUMO

O biodiesel pode ser definido como sendo um monoalquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos através do processo de transesterificação. Além dos ésteres, a corrente de saída do reator de transesterificação contém a glicerina (subproduto da reação), excesso de álcool, água e poucas quantidades do catalisador. De acordo com o grau de solubilidade destes compostos, pode-se ter como efeito que quantidades consideráveis de ésteres (biodiesel) fiquem na fase rica em glicerina e que a fase rica em ésteres contenha uma importante quantidade de impurezas. Devido a este comportamento torna-se necessário entender os equilíbrios de fases líquido - líquido formados com as misturas envolvidas para poder proceder com a purificação do biodiesel. Tais dados não são encontrados na literatura atualmente, assim, inviabilizam o real entendimento da separação de fases bem como a construção de plantas virtuais e a realização de simulações computacionais.

Sendo assim, o principal objetivo desta dissertação foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para sistemas ternários do tipo: BIOS + etanol + glicerina, BIOM + etanol + glicerina, BIOS + etanol + água, BIOM + etanol + água, BIOS + glicerina + água, BIOM + glicerina + água e sistemas quaternários envolvendo o catalisador NaOH usando 1% de concentração. Os termos BIOM e BIOS significam biodiesel de mamona e biodiesel de soja. Inicialmente foi feita uma caracterização físico-química dos óleos de soja e mamona visando criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação. O biodiesel foi produzido pela transesterificação etílica e, posteriormente, levado para caracterização (com o intuito de conhecer sua pureza, pois é uma propriedade importante para o uso nos experimentos realizados.). O estudo da temperatura do ELL foi feita através de curvas binodais usando o método da determinação do ponto de turbidez, encontrando que a melhor temperatura para a análise de equilíbrio foi de 25 °C. Os experimentos para a construção das linhas de amarração foram realizados em células de equilíbrio, mantendo a temperatura do sistema constante a 25 °C e pressão atmosférica. Através do planejamento fatorial 2^2 , foi determinado o tempo de agitação (03 h) e de repouso (12 h), na faixa experimental estudada, para atingir o equilíbrio. Foi desenvolvida uma metodologia por cromatografia gasosa com detector FID (CG-FID) para a quantificação do biodiesel, etanol e glicerina usando como solvente para as análises cromatográficas o metanol. A água foi analisada por titulação Karl Fischer e o catalisador por titulação potenciométrica. Assim, foram determinadas as concentrações de cada componente nas fases rica em biodiesel, rica em glicerina/água. Posteriormente, usando o simulador comercial Aspen Plus 2006, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos moleculares NRTL, UNIQUAC e NRTL Eletrolítico para o cálculo do coeficiente de atividade de cada componente na fase líquida, com estimativa de novos parâmetros de interação energética. Os resultados foram considerados satisfatórios, observando-se que o modelo NRTL foi capaz de representar melhor os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

Palavras Chaves: Equilíbrio líquido - líquido, mamona, óleo de soja, NRTL, UNIQUAC.

ABSTRACT

Biodiesel can be defined as the mono alkyl esters of fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, obtained through transesterification process. Besides the esters, the outlet stream of the transesterification reactor contains glycerin (a by-product of the reaction), excess alcohol, water, and small amounts of the catalyst. According to the solubility of these compounds, can have the effect that considerable amounts of esters (biodiesel) remains in the glycerin-rich phase and the ester-rich phase contains a significant amount of impurities. Because of this behavior is it necessary to understand the liquid-liquid phase equilibrium formed with the mixtures involved in order to proceed with the purification of biodiesel. Such data are not currently found in the literature, thus impracticable the real understanding of phase separation and the construction of virtual plants and the computer simulations executions.

Therefore, the main objective of this work was to determine liquid-liquid equilibrium (LLE) data for the systems: BIOS + ethanol + glycerin, BIOM + ethanol + glycerin, BIOS + ethanol + water, BIOM + ethanol + water, BIOS + glycerin + water, BIOM + glycerin + water and quaternary systems involving the NaOH catalyst using 1% concentration. The terms BIOM and BIOS mean biodiesel from castor oil and soybean biodiesel. Initially, was made a physico-chemical characterization of soybean and castor oil with the aim to create the best conditions for the realization of the transesterification reactions. Biodiesel is produced by ethylic transesterification, and taken to subsequently characterization (to know its purity, because it is an important property for use in experiments performed). The study of the temperature of LLE was made by binodal curves using the method of determining the turbidity point, finding that the best temperature for the equilibrium analysis was 25 °C. The experiments for the construction of the ties lines were carried out in equilibrium cells, maintaining the system temperature constant at 25 °C and atmospheric pressure. Through factorial design 2², the agitation time (03 h) and rest time (12 h) were determined, in the experimental range studied, to reach the equilibrium. A methodology was developed by gas chromatography with FID detector (GC-FID) for biodiesel, ethanol and glycerin quantification, using methanol as solvent for GC analysis. The water was analyzed by Karl Fischer titration and the catalyst by potentiometric titration. Therefore, were determined the concentrations of each component at biodiesel - rich phases and glycerine / water - rich phase. Later, using the commercial simulator Aspen Plus 2006, the experimental data were correlated through the molecular models NRTL, UNIQUAC and Electrolytic NRTL for the calculation of the activity coefficient of each component in the liquid phase, with estimation of new parameters of interaction energy. The results were considered satisfactory, observing that NRTL was capable to represent better the equilibrium data of the studied systems.

Key-words: Liquid-Liquid Equilibrium, castor, soybean oil, NRTL, UNIQUAC.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
NOMENCLATURA.....	xix
Capítulo 1. Introdução e objetivos	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
Capítulo 2. Fundamentos do Biodiesel.....	5
2.1 Biodiesel	5
2.1.1 Processos de produção de biocombustíveis	7
2.1.2 Especificações do Biodiesel	10
2.2 Produção de biodiesel.....	14
2.2.1 Preparação da matéria prima.....	16
2.2.2 Reação de Transesterificação.....	16
2.2.3 Separação das Fases	17
2.2.4 Separação do álcool da glicerina e ésteres	17
2.2.5 Desidratação do álcool	17
2.2.6 Purificação dos ésteres.....	18
2.2.7 Destilação da glicerina.....	18
2.3 Matérias primas para produção de Biodiesel	18
2.3.1 Oleaginosas.....	18
2.3.1.1 Óleo de Mamona	21
2.3.1.2 Óleo de Soja.....	23
2.3.2 Álcool Metílico x Álcool Etílico	25
2.3.3 Catalisadores	27
2.4 Conclusões.....	28
Capítulo 3. Fundamentos Termodinâmicos	29
3.1 Critérios de equilíbrio.....	29

3.2	Equilíbrio líquido - líquido	30
3.2.1	Formas da Curva de Equilíbrio.....	33
3.2.2	Efeitos da Temperatura e da Pressão	39
3.3	Modelos Termodinâmicos.....	40
3.3.1	Modelo NRTL	41
3.3.2	Modelo UNIQUAC.....	42
3.3.3	Modelo NRTL Eletrolítico (E-NRTL).....	44
3.4	Conclusões.....	46
	PARTE EXPERIMENTAL.....	47
	Capítulo 4. Materiais	48
4.1	Reagentes.....	48
4.2	Equipamentos	49
4.2.1	Equipamentos para a produção de biodiesel.....	49
4.2.2	Equipamentos para o Equilíbrio líquido-líquido.....	49
4.2.2.1	Célula de Equilíbrio.....	49
4.2.2.2	Balança analítica, agitador magnético e banho termostático	50
4.2.2.3	Cromatógrafo Gasoso.....	51
4.2.2.4	Titulador de Karl Fischer.....	52
4.2.2.5	Titulador Potenciométrico	52
4.3	Conclusões.....	53
	Capítulo 5. Metodologia do Projeto.....	54
5.1	Ensaio Preliminares	54
5.1.1	Caracterização do Óleo de Soja e Óleo de mamona	54
5.1.2	Obtenção do biodiesel de soja (BIOS) e Biodiesel de mamona (BIOM).....	55
5.1.3	Método no CG-FID.....	56
5.1.4	Construção das curvas binodais.....	58
5.1.5	Determinação do tempo de repouso e tempo de agitação.....	60
5.2	Construção das Linhas de Amarração: determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido.....	61
5.3	Análise das fases.	64
5.3.1	Análise Biodiesel, Glicerina e Etanol	64
5.3.2	Análise da água.....	64
5.3.3	Análise do Catalisador	64
5.3.4	Cálculo e Validação dos Parâmetros Binários	65
5.4	Conclusões.....	67

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
Capítulo 6. Desenvolvimento de métodos para a caracterização dos sistemas ternários e quaternários	69
6.1 Propriedades físico químicas dos óleos e do biodiesel.....	69
6.2 Escolha do Solvente utilizado para o desenvolvimento da metodologia no CG-FID.....	72
6.3 Determinação das curvas binodais	80
6.3.1 Estudo do efeito da temperatura na solubilidade	80
6.3.2 Comparação das curvas binodais para o Biodiesel de soja e Biodiesel de mamona	86
6.4 Planejamento fatorial – Determinação do tempo de repouso e tempo de agitação.....	88
6.5 Conclusões.....	94
Capítulo 7. Resultados dos sistemas ternários.....	95
7.1 Sistema ternário biodiesel (BIOS/BIOM) + etanol + glicerina	95
7.2 Sistemas ternários biodiesel (BIOS/BIOM) + etanol/glicerina + água	100
7.3 Sistema ternário etanol + glicerina + água a 25 °C	108
7.4 Consistência Termodinâmica	109
7.5 Conclusões.....	113
Capítulo 8. Resultados dos sistemas quaternários	114
8.1 Dados Experimentais.....	114
8.2 Conclusões.....	126
Capítulo 9. Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio.....	127
9.1 Avaliação do sistema ternário.....	128
9.1.1 Ajustes para o biodiesel de soja com mais de um éster	135
9.2 Avaliação do sistema quaternário.....	137
9.3 Conclusões.....	146
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
Capítulo 10. Conclusões.....	149
Capítulo 11. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
Capítulo 12. Referências Bibliográficas	153
Anexos	162

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Transesterificação do óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.	10
Figura 2.2 Diagrama de blocos do Processo de Produção de Biodiesel.....	15
Figura 2.3 Reações de transesterificação de óleo vegetal com álcool à éster e glicerina.	16
Figura 2.4 Potencialidade Brasileira na Produção de Oleaginosa em cada Região.	19
Figura 2.5 A Mamona.	21
Figura 2.6 Estrutura do ácido ricinoléico.....	21
Figura 2.7 A soja.	23
Figura 3.1 Leitura do Diagrama Ternário.....	34
Figura 3.2 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.....	36
Figura 3.3 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.....	37
Figura 3.4 Outros casos de equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.	37
Figura 3.5 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3.....	38
Figura 3.6 Representação de um sistema quaternário.	38
Figura 3.7 Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL.	39
Figura 4.1 Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm. Fonte: LDPS/UNICAMP.	50
Figura 4.2 Cromatógrafo Gasoso FID. Fonte: LDPS/UNICAMP.....	51
Figura 4.3 Titulador Karl Fischer. Fonte: LDPS/UNICAMP.	52
Figura 4.4 Titulador potenciométrico. Fonte: LDPS/UNICAMP.....	53
Figura 5.1 Produção de biodiesel. (a) Reação de transesterificação (b) Separação das fases. Fonte: LDPS/UNICAMP.	56
Figura 5.2 Determinação experimental das curvas binodais.	60
Figura 5.3 Esquema para a formação do equilíbrio líquido-líquido.	62
Figura 5.4 Problemas encontrados nos sistemas de equilíbrio contendo a presença de água. ...	63
Figura 5.5 Diagrama de bloco da metodologia	66
Figura 6.1 Ácidos graxos livres do óleo de soja usado nos experimentos. (1) palmítico, (2) oléico, (3) linoléico, (4) linolênico.	70
Figura 6.2 Ácidos graxos livres do óleo de mamona usado nos experimentos. (1) palmítico, (2) oléico, (3) linoléico, (4) linolênico, (5) ricinoléico.	71
Figura 6.3 Cromatogramas de análise dos solventes com o etanol. (a) n-pentano, (b) tolueno, (c) THF(tetraidrofurano) (d) n-heptano.....	73
Figura 6.4 Cromatograma de análise do metanol e etanol.....	75

Figura 6.5 Curvas de calibração: (a) etanol, (b) glicerina para a fase rica em biodiesel (c) glicerina para a fase rica em glicerina (d) etil palmitato.....	76
Figura 6.6 Curvas de calibração: (a) etil oleato, (b) etil linoleato (c) etil linolenato (d) Etil ricinoleato.....	77
Figura 6.7 Cromatograma da fase rica em biodiesel de soja. (1) etanol (2) glicerina (3) etil palmitato (4) etil oleato (5) etil linoleato (6) etil linolenato.	78
Figura 6.8 Cromatograma da fase rica em biodiesel de mamona. (1) etil palmitato (2) etil oleato (3) etil linoleato (4) etil linolenato (5) etil ricinoleato.....	79
Figura 6.9 Efeito da temperatura na curva binodal para o sistema BIOS + etanol + água.	82
Figura 6.10 Efeito da temperatura na curva binodal para o sistema BIOS + etanol + glicerina. ..	85
Figura 6.11 Curva binodal do sistema BIOS + etanol + glicerina a 25 °C.....	85
Figura 6.12 Comparação das curvas binodais para o Biodiesel de soja e Biodiesel de mamona.	87
Figura 6.13 Valores observados vs valores preditos para a fração mássica de biodiesel.....	92
Figura 6.14 Superfície de resposta para o modelo linear.....	93
Figura 7.1 Diagrama de ELL para o sistema ternário (BIOS) + etanol + glicerina a 25 °C.....	96
Figura 7.2 Comparação da curva binodal experimental e as linhas de amarração para o sistema BIOS + etanol + glicerina a 25 °C.....	96
Figura 7.3 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + glicerina a 25 °C.....	97
Figura 7.4 Diagrama de distribuição do etanol entre as fases ricas em biodiesel e glicerina a 25 °C.....	99
Figura 7.5 Coeficiente de distribuição do etanol versus fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + glicerina a 25 °C.	99
Figura 7.6 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + água a 25 °C.	102
Figura 7.7 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + água a 25 °C.....	102
Figura 7.8 Diagrama de distribuição do etanol entre as fases ricas em biodiesel e água a 25 °C.	103
Figura 7.9 Coeficiente de distribuição do etanol versus fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + água a 25 °C.	103
Figura 7.10 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + glicerina + água a 25 °C.....	105
Figura 7.11 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + glicerina + água a 25 °C.	106
Figura 7.12 Diagrama de distribuição da glicerina entre as fases ricas em biodiesel e água a 25 °C.....	106
Figura 7.13 Coeficiente de distribuição da glicerina versus fração mássica de glicerina na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + glicerina + água a 25 °C.....	107
Figura 7.14 Sistema ternário etanol + glicerina + água a 25 °C.....	108
Figura 7.15 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + etanol + glicerina a 25 °C. (a) Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand.	110

Figura 7.16 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + etanol + água a 25 °C. (a) Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand. .	111
Figura 7.17 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + glicerina + água a 25 °C. (a) Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand.	112
Figura 8.1 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + glicerina + 1% NaOH a 25 °C.	119
Figura 8.2 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + glicerina + 1% NaOH (5) a 25 °C. .	119
Figura 8.3 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + água + 1% NaOH (5) a 25 °C.	120
Figura 8.4 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + água + 1% NaOH (5) a 25 °C.	120
Figura 8.5 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + glicerina + água + 1% NaOH a 25 °C.	121
Figura 8.6 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + glicerina + água + 1% NaOH a 25 °C.	121
Figura 8.7 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + glicerina + NaOH a 25 °C.	122
Figura 8.8 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + água + NaOH a 25 °C.	123
Figura 8.9 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + glicerina + água + NaOH a 25 °C.	123
Figura 8.10 Comparação da região bifásica para o sistema ternário e quaternário.	125
Figura 9.1 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina a 25°C.	130
Figura 9.2 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina a 25°C.	130
Figura 9.3 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + água a 25°C.	131
Figura 9.4 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + água a 25°C.	131
Figura 9.5 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + glicerina + água a 25°C.	132
Figura 9.6 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + água a 25°C.	132
Figura 9.7 Regressão dos dados experimentais do biodiesel de soja + etanol + glicerina levando em conta mais de um éster para os ajustes no simulador Aspen Plus.	136
Figura 9.8 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina + 1 % NaOH a 25°C.	139
Figura 9.9 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina + 1 % NaOH a 25°C.	139
Figura 9.10 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + água + 1 % NaOH a 25°C.	140

Figura 9.11 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + água + 1 % NaOH a 25°C.....	140
Figura 9.12 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + glicerina + água + 1 % NaOH a 25°C.	141
Figura 9.13 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + água + 1 % NaOH a 25°C.	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Especificação Brasileira do Biodiesel, Resolução ANP nº 7, 19/03/2008.	11
Tabela 2.2 Características de algumas oleaginosas com potencial para obtenção do Biodiesel.	19
Tabela 2.3 Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona.	22
Tabela 2.4 Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja.	24
Tabela 2.5 Comparação entre os processos de transesterificação pela rota metílica e etílica. ...	26
Tabela 4.1 Características físico-químicas dos reagentes utilizados para testar a metodologia experimental.....	48
Tabela 5.1 Condições de operação do CG-FID.	57
Tabela 5.2 Faixas de concentração da curva de calibração.....	58
Tabela 6.1 Parâmetros químicos do óleo de soja e óleo de mamona usado no experimento....	69
Tabela 6.2 Composição em ácidos graxos livres do óleo de soja e de mamona usados nos experimentos.....	70
Tabela 6.3 Parâmetros químicos do biodiesel de soja e biodiesel de mamona usado nos experimentos.....	72
Tabela 6.4 Correlações das curvas de calibração.....	78
Tabela 6.5 Composição mássica de ésteres etílicos do biodiesel de soja e mamona usados nos experimentos.....	79
Tabela 6.6 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e água (4) a 25 °C.	80
Tabela 6.7 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e água (4) a 50 °C.	81
Tabela 6.8 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 25 °C.	83
Tabela 6.9 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 60 °C.	83
Tabela 6.10 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 70 °C.	84
Tabela 6.11 Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona (1), etanol (2), e glicerina (3) a 60 °C.....	87
Tabela 6.12 Faixa de valores estudados do planejamento experimental 2 ² para a determinação do equilíbrio líquido-líquido	89
Tabela 6.13 Resultados do planejamento fatorial.	89
Tabela 6.14 Análise dos efeitos principais e da interação das variáveis do planejamento experimental 2 ² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.....	90

Tabela 6.15 Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial de primeira ordem.	91
Tabela 7.1 Dados das linhas de amarração para o sistema BIOS (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25 °C.	95
Tabela 7.2 Dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona (BIOM) (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25 °C.	97
Tabela 7.3 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOS (1) + etanol (2) + água (4) a 25 °C.	101
Tabela 7.4 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOM (1) + etanol (2) + água (4) a 25 °C.	101
Tabela 7.5 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOS (1) + glicerina (3) + água (4) a 25 °C.	104
Tabela 7.6 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOM (1) + glicerina (3) + água (4) a 25 °C.	105
Tabela 7.7 Valores de A, B e R^2 das correlações de Othmer-Tobias e Hand para os sistemas. ...	109
Tabela 8.1 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + etanol (2) + glicerina (3) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	115
Tabela 8.2. Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + etanol (2) + glicerina (3) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	115
Tabela 8.3 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + etanol (2) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	116
Tabela 8.4. Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + etanol (2) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	116
Tabela 8.5 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + glicerina (3) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	117
Tabela 8.6 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + glicerina (3) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.	117
Tabela 9.1 Parâmetros r_i e q_i para os sistemas estudados	129
Tabela 9.2 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (1ª Modelagem) para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).	133
Tabela 9.3 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (2ª Modelagem) para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).	133
Tabela 9.4 Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC (1ª Modelagem) para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).	134
Tabela 9.5 Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC (2ª Modelagem) para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).	134
Tabela 9.6 Desvios nas composições de NRTL e UNIQUAC para os sistemas ternários.	134
Tabela 9.7 Parâmetros r_i e q_i para os sistemas em estudo.	135

Tabela 9.8 Parâmetros de interação binária para os compostos etil linolenato (1), etil oleato (2), etil palmitato (3), etanol (4), glicerina (5) usando o modelo UNIQUAC.	137
Tabela 9.9 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/NaOH (5).....	142
Tabela 9.10 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/NaOH (5).....	143
Tabela 9.11 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ água (4)/NaOH (5).	143
Tabela 9.12 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ água (4)/NaOH (5).....	144
Tabela 9.13 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/ glicerina (3)/ água (4)/NaOH (5).	144
Tabela 9.14 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/ glicerina (3)/ água (4)/NaOH (5).....	145
Tabela 9.15 Parâmetros ajustados para o modelo E-NRTL para biodiesel de mamona (1)/ etanol(2)/glicerina (3)/ água (4)/Na ⁺ OH ⁻ (5).	145
Tabela 9.16 Desvio nas composições para o modelo NRTL e E-NRTL.....	146
 Tabela A 1 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina a 25°C.....	163
Tabela A 2 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina a 25°C.....	164
Tabela A 3 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja + etanol + água a 25°C.....	165
Tabela A 4 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona + etanol + água a 25°C.....	166
Tabela A 5 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja + glicerina + água a 25°C.	167
Tabela A 6 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona + glicerina + água a 25°C.	168
Tabela A 7 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2)+ glicerina (3)+ 1% NaOH (5) a 25°C.....	169
Tabela A 8 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2)+ glicerina (3)+ 1% NaOH (5) a 25°C.....	170
Tabela A 9 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.....	171
Tabela A 10 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.....	172

Tabela A 11 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + glicerina (3)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.	173
Tabela A 12 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + glicerina (3)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.	174

NOMENCLATURA

a	Atividade dos componentes i puro
f_i	Coeficiente de fugacidade do componente i puro
$\hat{f}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente i em solução
G^E	Energia livre de Gibbs excedente
G^t	Energia total de Gibbs
$\bar{G}_i$	Energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução
$\bar{G}^E$	Energia livre de Gibbs parcial molar excedente
$\bar{G}^{id}$	Energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução ideal
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetro ajustável para o par binário ij do modelo NRTL
h	Horas
K	Coeficiente de distribuição
N	Número de espécies em um sistema
N^*	Número de linhas de amarração
n_i	Composição do componente i
M	Número de componentes na fase
P	Pressão
Q	Função objetivo
q_i	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i
q_i'	Área superficial modificada de van der Waals para o componente i
R	Constante universal dos gases ideais
r_i	Volume de van der Waals normalizado da molécula i
T	Temperatura
$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	Parâmetros de interação para o par binário ij do modelo UNIQUAC
Δw	Desvio médio percentual.
w_i	Fração mássica na fase líquida do componente i
w_{ij}	Fração mássica do componente i na fase rica do componente j
w_1	Fração mássica de biodiesel de soja ou mamona
w_2	Fração mássica de etanol
w_3	Fração mássica de glicerina
w_4	Fração mássica de água

w_5	Fração mássica de NaOH
x_i	Fração molar do componente i
x_{ij}	Fração molar do componente i na fase rica no componente j
z	Número de coordenação
$A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}$	Parâmetro de interação ij
$A_{BB'}, B_{BB'}, F_{BB'}, G_{BB'}$	Parâmetros binários molécula - molécula
$C_{ca,B}, B_{B,ca}, E_{B,ca}$	Parâmetros dos pares eletrólito - molécula

Letras gregas

α, β	Duas fases conjugadas de um determinado sistema
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
ε	Constante dielétrica da mistura
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
μ	Potencial químico
τ_{ij}	Parâmetro de interação no modelo NRTL
θ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i
θ_i'	Frações de área
ϕ_i^*	Frações de segmento
π	Número de fases

Sobrescritos e Subscritos

<i>calc</i>	Valor calculado
<i>E</i>	Propriedade termodinâmica excedente
<i>exp</i>	Valor experimental
<i>ep</i>	Erro puro
<i>i</i>	Componente i
<i>id</i>	Valor para uma solução ideal
<i>j</i>	Componente j
<i>res</i>	Termo residual
<i>Rs</i>	Termo regressão
<i>faj</i>	Falta de ajuste

Abreviaturas

BIOS	Biodiesel de soja
BIOM	Biodiesel de mamona
ELL	Equilíbrio líquido - líquido
ELV	Equilíbrio líquido - líquido
Tr	Tempo de repouso
Ta	Tempo de agitação
E-NRTL	NRTL Eletrolítico

Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	The American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
CG	Cromatografia gasosa
CG-FID	Cromatografia gasosa acoplada à detector de ionização de chama
EPA	Environment Protection Agency
FEQ	Faculdade de engenharia Química
ISO	International Organization for Standardization
MQ	Média Quadrática
LDPS	Laboratório de desenvolvimento de processos de separação
LOPCA	Laboratório de otimização, projeto e controle avançado
SQ	Soma quadrática
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1. Introdução e objetivos

O aumento do preço dos combustíveis fósseis associado à diminuição das reservas do petróleo, tem desencadeado um crescente interesse em combustíveis alternativos, especialmente os de fontes renováveis devido à sua sustentabilidade, como é o caso do biodiesel. O biodiesel é um combustível constituído de ésteres monoalquílicos provenientes da transesterificação de triacilglicerol pela ação de um álcool de cadeia curta.

Dentro das matérias primas para a produção de biodiesel destacam-se o álcool de cadeia curta e as oleaginosas, isso, porque podem ser fontes de triacilglicerol para a produção de biodiesel. Dentro das oleaginosas para a produção de biodiesel destacam-se, mamona e soja. O óleo de mamona tem características singulares porque contém aproximadamente 90% do ácido ricinoléico e são essas características transferidas para o biodiesel, sendo o óleo totalmente solúvel em etanol a temperatura ambiente, minimizando custos de produção porque não se precisa de aquecimento (Silva et al., 2006). O óleo de soja é uma matéria prima ideal para a produção de biodiesel devido principalmente a solidez e organização dos produtores de soja no país. Sendo que a soja representa grande importância para a economia nacional já que o Brasil é o segundo maior produtor mundial desta oleaginosa (Santana, 2008).

A transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica. O aumento do tamanho da cadeia do álcool acarreta em uma maior sofisticação do processo e parte dos parâmetros do processo deve ser revista. Entretanto, ajustando-se as quantidades estequiométricas relativas entre catalisador, álcool e óleo não transesterificado, bem como outras variáveis de processo como temperatura, agitação, tempo de reação, acredita-se ser possível atingir qualidade similar a do produto obtido via rota metílica. Uma desvantagem séria é que maiores quantidades de reagentes e utilidades são necessárias e, daí maiores quantidades de produto devem ser recuperadas e mais efluentes devem ser tratados. Apesar disso, existe um grande interesse na utilização de álcool etílico na produção de biodiesel, não apenas por ser menos agressivo ambientalmente que o álcool metílico, mas também devido às condições

particulares do Brasil, onde são produzidos volumes expressivos de etanol de um modo sustentável e a preços competitivos.

As matérias primas e quantidades usadas para a reação de transesterificação afetam consideravelmente a separação das fases que se formam depois da reação. Dependendo das condições usadas, uma boa parte dos reagentes podem transformar-se à produtos, podendo também estar presentes algumas impurezas como traços de catalisador, glicerina, etanol, água e óleo não convertido (Apostolakou et al., 2009). De acordo com o grau de solubilidade destes compostos, pode-se ter como efeito que quantidades consideráveis de ésteres (biodiesel) fiquem na fase rica em glicerina e que a fase rica em ésteres contenha uma importante quantidade de impurezas.

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos testando diferentes óleos, processos e misturas finais, mas para a avaliação destes trabalhos torna-se necessário caracterizar o produto obtido e reconhecer as diferenças presentes nas matérias primas capazes de alterar positivamente o resultado final. Além disso, torna-se necessário entender os equilíbrios de fases líquido-líquido formados com as misturas para poder proceder a purificação do biodiesel. O estudo do equilíbrio entre as fases, proporciona informação essencial para desenhar e otimizar os processos de separação. Tais dados não são encontrados na literatura atualmente e inviabilizam a construção de plantas virtuais e a realização de simulações computacionais.

Dentro deste contexto, as medidas experimentais deste trabalho apresentam um estudo da caracterização de sistemas envolvidos na purificação do biodiesel através da formação do equilíbrio líquido-líquido. Por tanto, foram obtidos dados de equilíbrio líquido - líquido em sistemas contendo etanol, glicerol, biodiesel de soja, biodiesel de mamona, água e catalisador (NaOH).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo primordial deste trabalho é a obtenção de dados de equilíbrio líquido - líquido de sistemas envolvidos na produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de soja (biodiesel de óleo de soja, BIOS) e de óleo de mamona (biodiesel de óleo de mamona, BIOM). Os dados serão empregados para permitir alimentar bancos de dados para desenvolvimento de plantas virtuais no simulador Aspen Plus.

1.1.2 Objetivos Específicos

Desenvolvimento de métodos adequados para caracterização dos sistemas ternários e quaternários, em temperatura de até 78°C e pressão de 0,5 a 1 atm, aproximadamente, através da obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido:

- a)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido etanol + glicerina+ (BIOS).
- b)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido etanol + glicerina+ (BIOM).
- c)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido etanol + glicerina+ água.
- d)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido etanol+(BIOS)+água.
- e)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido etanol+(BIOM)+água.
- f)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido glicerina+(BIOS)+água.
- g)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido glicerina+(BIOM)+água.
- h)** Obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas acima envolvendo o catalisador (sistemas quaternários).
- i)** Avaliação dos resultados por regressão usando-se o simulador Aspen Plus.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2. Fundamentos do Biodiesel

Neste capítulo, são abordados os fundamentos teóricos da produção do biodiesel, incluindo suas principais características, matérias primas e atuais métodos de produção.

2.1 Biodiesel

As necessidades energéticas do mundo tendem a aumentar rapidamente. A diminuição dos combustíveis fósseis, emissões de poluição causada por eles e o aumento dos preços dos combustíveis tornam as fontes de energia provenientes da biomassa mais atrativas. O aumento na demanda da energia e a diminuição das reservas de petróleo concentraram as atenções sobre os bicomcombustíveis (Barnwal e Sharma, 2005; Garcez e Vianna, 2009).

A qualidade do meio ambiente tem sofrido alterações significativas devido à poluição do ar, às mudanças climáticas e à formação de resíduos tóxicos como os resultantes do uso dos derivados de petróleo (Çetinkaya et al., 2005). O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis, como a biomassa, tem recebido atenção em todos os países, principalmente no Brasil devido à sua alta diversidade biológica (Cunha et al., 2009).

Neste panorama, é necessário encontrar alternativas, surgindo, dentro delas, o biodiesel como um combustível “ecologicamente correto”, uma vez que é obtido a partir de fontes renováveis de biomassa, reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns nos derivados de petróleo (Stoeglehner e Narodslawsky, 2009).

Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e, praticamente, elimina as emissões de óxido de enxofre. É

importante frisar também que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (Torres et al., 2006).

Pode-se dizer que o biodiesel possui as seguintes características: a) livre de enxofre e aromáticos; b) alto número de cetano; c) teor médio de oxigênio em torno de 11% v/v; d) maior viscosidade e ponto de fulgor que o diesel convencional; e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; f) preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (Ramos, 1999).

A denominação genérica que pode ser dada a combustíveis desta espécie e aditivos de fontes renováveis e biodegradáveis é biodiesel. O biodiesel pode ser usado puro ou misturado em quaisquer proporções com óleo diesel mineral, em motores com poucas ou nenhuma alterações por ser perfeitamente miscível e com propriedades termofísicas semelhantes às do óleo diesel mineral (Ferrari et al., 2005 (a)). Encontra-se registrado na “*Environment Protection Agency – EPA – USA*” como combustível e como aditivo para combustíveis (Espinosa et al., 2009). Para identificar a concentração de biodiesel na mistura com o óleo diesel, adotou-se mundialmente uma nomenclatura específica bastante apropriada, definida como BX, onde X é referente à percentagem em volume de biodiesel. Assim, B5, B10, B20 e B100 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 5%, 10%, 20% e 100% de biodiesel (puro) (Swanson et al., 2007).

Para a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), os produtos conhecidos ou classificados como biodiesel são combustíveis líquidos sintéticos, originários de matérias primas renováveis e constituídos por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleo vegetais ou gorduras animais.

A assinatura do protocolo de Kyoto, em 1997, criou metas para limitar a emissão de gases de efeito estufa, inicialmente nos países ricos. A utilização de 20% v/v de biodiesel no diesel convencional proporciona uma redução na emissão de material particulado de 26,8% v/v, monóxido de carbono de 72,8% v/v e hidrocarbonetos de 73,2%. Portanto, biodiesel é um combustível alternativo ambientalmente correto.

2.1.1 Processos de produção de biocombustíveis

Nesse item, são descritas algumas alternativas que surgiram com a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo vegetal e, conseqüentemente, os inconvenientes causados pela utilização do óleo *in natura*.

Um biocombustível foi desenvolvido por Rudolf Diesel, o inventor do motor de ignição com compressão (IC) em 1900. Óleo de amendoim foi utilizado como combustível para executar o motor diesel. Neste momento, as reservas de petróleo estavam disponíveis em abundância e era refinado para executar o motor diesel (Muniyappa et al., 1996). Nos últimos tempos, devido à conscientização de que as reservas de petróleo são limitadas e que este pode ameaçar o bem-estar da humanidade devido às emissões de gases de combustão, o óleo vegetal tem sido renovado para seu âmbito de aplicação como combustível em motores diesel. No entanto, devido à alta viscosidade e baixa volatilidade, o uso por tempo prolongado de óleos vegetais puros conduz a problemas graves no motor (Sharma e Singh, 2009).

Estudos têm mostrado que a utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo apresenta vários inconvenientes como a queima incompleta, gerando depósitos de carbono na câmara de combustão, causando a obstrução dos bicos injetores, dificuldade na injeção e combustão devido à alta viscosidade e baixa volatilidade (Meher et al., 2006). Devido aos problemas apresentados no motor com os óleos, foram estudados muitos outros processos para ajudar na diminuição da viscosidade dos mesmos. As diferentes alternativas que vêm sendo consideradas são: pirólise, microemulsões e reações de transesterificação e esterificação com etanol ou metanol.

Schwab et al. (1988) estudaram a pirólise para os triacilglicerol onde um dos objetivos foi caracterizar os principais produtos da decomposição térmica do óleo de soja e avaliar seu potencial para utilização como alternativa do combustível para motores diesel. Na pirólise ocorre uma degradação térmica dos óleos vegetais com ou sem a ajuda de um catalisador na ausência de oxigênio, o que resulta na produção de alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e pequenas quantidades dos produtos gasosos (Mohan et al., 2006; Demirbas, 2003). Em algumas situações, esse processo é auxiliado com um catalisador

para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores sendo que os catalisadores típicos utilizados são óxido de silício, SiO_2 , e o óxido de alumínio, Al_2O_3 .

Lima et al. (2004) apresentaram as propriedades das frações pesadas da pirólise a partir de triacilglicerol dos óleos de mamona, soja e dendê. As frações dos óleos pirolisados de soja e dendê apresentam propriedades físico-químicas comparáveis às especificadas para os combustíveis baseados no petróleo no Brasil, somente no caso dos produtos da pirólise do óleo de mamona um valor menor do número de cetano foi obtido. De acordo com Maher e Bressler (2007), as principais desvantagens do uso do material pirolisado para os motores diesel incluem o baixo valor calorífico que é aproximadamente 40 % inferior ao do diesel, alta viscosidade e substancial teor de sólidos. Para Ma e Hanna, (1999), o equipamento de pirólise é caro para processamentos modestos, além disso, enquanto os produtos são quimicamente semelhantes aos derivados do petróleo como gasolina e biodiesel, a remoção do oxigênio durante o processamento térmico também remove alguns benefícios ambientais de utilizar um combustível oxigenado. Isto produz alguns materiais de baixo valor e em ocasiões mais bio-gasolina que biodiesel.

A formação de microemulsões é uma das possíveis soluções para resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais, para ser usado nos motores diesel, sendo diminuída à custa da adição de solventes aos óleos vegetais (Balat, 2007). As microemulsões são definidas como dispersões isotrópicas do equilíbrio coloidal, termodinamicamente estáveis, onde as dispersões coloidais são pequenas gotas de um líquido dispersas num outro. As dispersões podem ser classificadas como não-iônicas e iônicas, em função do surfactante presente (Ma e Hanna, 1999). As microemulsões de óleos vegetais são comumente preparadas com alcoóis (os mais utilizados são metanol e etanol) e um surfactante. Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização, verificou-se que a longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (Felizardo, 2003; Khan 2002).

Os óleos vegetais são compostos de triacilglicerol e ácidos graxos e podem ser usados para produzir biodiesel, pois este pode ser preparado a partir da transesterificação de triacilglicerol ou da esterificação de ácidos graxos.

A esterificação ocorre quando a matéria prima possui ácidos graxos livres como em óleos vegetais com alta acidez. Esse processo consiste na reação entre o álcool e o ácido graxo formando éster e água, geralmente ocorre sob aquecimento e na presença de catalisadores ácidos (ácido mineral). Os principais fatores que influenciam na esterificação são: excesso de um dos reagentes, e o uso de catalisadores, como o H_2SO_4 e HCl . A desidratação dos alcoóis e corrosão de equipamentos são desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores (Zhou et al., 2006).

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e, por consequência, com propriedades físico-químicas próximas. A grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (Conceição et al., 2005; Demirbas, 2008).

Transesterificação (Figura 2.1) é uma reação química entre triacilglicerol e álcool na presença de catalisador (Freedman et al., 1986). Dentre os alcoóis que podem ser usados no processo de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol e butanol. Metanol e etanol são usados mais freqüentemente. Para completar a reação, a estequiometria da transesterificação é de 3:1, relação molar de álcool a triacilglicerol. Na prática, é necessária uma relação molar maior para conduzir o equilíbrio à máxima conversão de ésteres. A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas (Ma e Hanna, 1999). Os álcalis incluem NaOH , KOH , carbonatos de sódio e os correspondentes alcóxidos tais como potássio e sódio, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido e butóxido de sódio. Ácidos sulfúricos e clorídricos e ácidos sulfônicos são geralmente utilizados como catalisadores ácidos. Lipases também podem ser usadas como biocatalisadores (Yusuke et al., 2009).

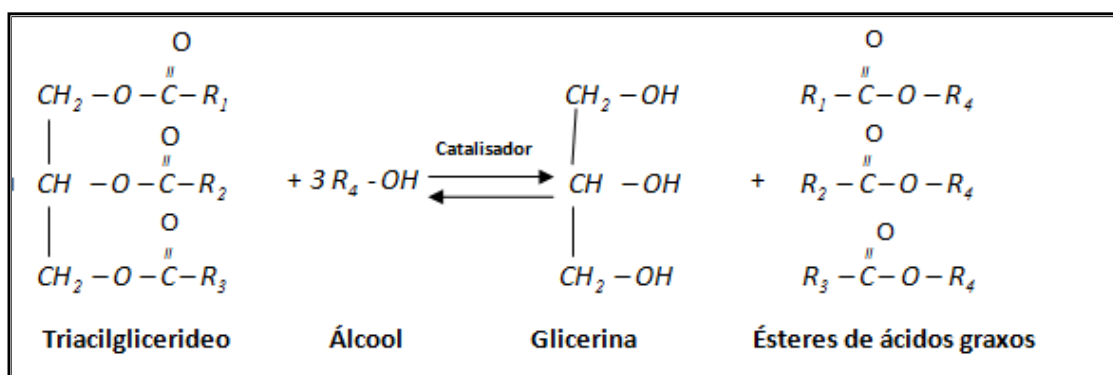


Figura 2.1 Transesterificação do óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.

Destes métodos, a transesterificação é o processo mais usado para a diminuição da viscosidade dos óleos vegetais produzindo “biodiesel” com propriedades semelhantes ao diesel mineral (Schuchardt et al., 1998; Ma e Hana, 1999; Neto et al., 2000).

2.1.2 Especificações do Biodiesel

As especificações do biodiesel para uso comercial são consideradas etapas essenciais para o desenvolvimento de programas de biodiesel. Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais na preocupação com as especificações do biodiesel.

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e desde então a ANP (*Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*) assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX).

Na Tabela 2.1 são apresentadas as características e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT), ASTM e *International Organization for Standardization* (ISO).

Tabela 2.1 Especificação Brasileira do Biodiesel, Resolução ANP nº 7, 19/03/2008.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM	EN/Isso
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa Específica a 20° C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, Max (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 3697
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,020	6294	874	EM ISO 3987
Enxofre total, máx	mg/kg	50	-	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 1458
Fósforo, máx	mg/kg	10	15553	4951	EM 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	° C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,5	14448	664 -	- EM 14104 (10)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10)	- EN 14105(10) EN 14106 (10)
Glicerina total, máx	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110° C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

A presença da glicerina no biodiesel gera uma série de problemas, principalmente na armazenagem no sistema de injeção de combustível dos automotores devido à separação da glicerina. Além disso, a queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (Rinaldi, 2007). A glicerina livre é associada, também, com depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como água, aumentando, assim, a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, termo definido como traços de glicerina dissolvida no biodiesel, que tem um limite máximo permitido de 0,02% em massa de biodiesel, como é apresentado na Tabela 2.1.

A massa específica é a razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas. A determinação desta propriedade permite a conversão de medidas de volume para volume a temperaturas padrões de 15°C (ASTM D4052). A densidade é uma propriedade importante dos combustíveis, que afeta diretamente as características de funcionamento do motor. Muitas características de funcionamento, tais como o número de cetano e a capacidade calorífica, relacionam-se com a densidade (Alptekin e Canakci, 2008).

A viscosidade cinemática, que também é uma propriedade fluidodinâmica, expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade de uma substância visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. Uma das preocupações acerca do biodiesel é que sua viscosidade tende a ser mais alta que a viscosidade do diesel (Tat e Gerpen, 1999). O biodiesel que consiste de metil ésteres de óleo de soja tem uma viscosidade entre 4,2 e 4,6 cSt a 40°C (Valeri e Meirelles, 1997). A viscosidade do biodiesel de mamona é um dos problemas mais evidentes, pois se trata de um dos ésteres de óleos vegetais mais viscosos, devido à presença substancial do ácido ricinoléico em sua composição, apresentando valores de viscosidade próximos a 14,51 cSt a 40°C (Maia et al., 2006). A viscosidade de outros tipos de biodiesel tais como os ésteres etílicos de óleo de canola, têm sido relatada em uma faixa de até 6,0 cSt a 40°C

(Araujo, 2006). A viscosidade do biodiesel está fora dos limites permitidos pela Norma ASTM D975, que define as diferentes propriedades do combustível diesel, onde o diesel tem uma viscosidade na faixa de 1,9-4,1 cSt a 40 ° C.

Como o uso do biodiesel atualmente é mais comum, os fabricantes de motores têm expresso preocupação por alta viscosidade do biodiesel. Em particular, preocupa-se com o fato que o biodiesel pode apresentar diferentes características de viscosidade-temperatura que poderia dar lugar a maiores pressões de injeção do combustível em baixas temperaturas de funcionamento do motor (Valeri e Meirelles, 1997).

ANP estabelece uma especificação preliminar do biodiesel, sendo esta similar à especificação americana (ASTM D 6751) e à européia (prEN 14214), entretanto deixando como parâmetros livres para serem anotados, a viscosidade (a mistura B20 deve atender à especificada para o biodiesel) e o índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e, portanto, do nível de instauração do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias-primas, como a mamona (alta viscosidade) ou soja e girassol (alto teor de ácido linoléico, poliinsaturado e, portanto, com alto número de iodo (Marvulle et al., 2004)).

A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel, já a especificação brasileira não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. Os valores adotados pela ANP resultaram de um amplo processo de consulta, com fabricantes de motores e sistemas de injeção, produtores de biodiesel e diesel, universidades e centros de pesquisa. A tecnologia atual de biodiesel buscou harmonizar os diferentes pontos de vista, sob o interesse maior do consumidor.

A análise do teor de água e sedimento visa à detecção de impurezas e contaminantes sólidos presentes no material. O excesso desses contaminantes pode causar problemas na vida útil dos filtros dos veículos e queimadores, bem como, formar emulsões de difícil remoção. A presença de água contribui para elevação da acidez do bicomcombustível, podendo facilitar a corrosão dos tanques de estocagem (Evangelista et al., 2006).

A estabilidade à oxidação e à cetanagem são parâmetros do biodiesel que merecem especial atenção, tendo em vista sua importância e a aparente ausência de disponibilidade laboratorial para sua avaliação no país. A estabilidade, sobretudo em climas quentes, é relevante para assegurar que, mesmo depois de algumas semanas armazenado em condições normais, o biodiesel mantenha sua adequada especificação. Já a cetanagem, medida que assegura a boa combustão em motores de ignição por compressão, é medida em poucos laboratórios, entre os quais algumas refinarias da Petrobras, Cenpes e IPT/SP, onde se adota na falta de medições diretas, uma correlação com a densidade, expressão naturalmente válida apenas para o diesel mineral (Ferrari et al., 2005 (b); Prankl e Schindlbauer, 1998).

Segundo a ANP, o Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, de 3,7 bilhões de litros. A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A elevação para 3% da adição de biodiesel ao diesel evidencia o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e mostra que o Brasil tem condições de continuar sendo líder na produção e no uso em larga escala de energia obtida a partir de fontes renováveis.

2.2 Produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel, conforme mostrado na Figura 2.2, é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, purificação do biodiesel e destilação da glicerina.

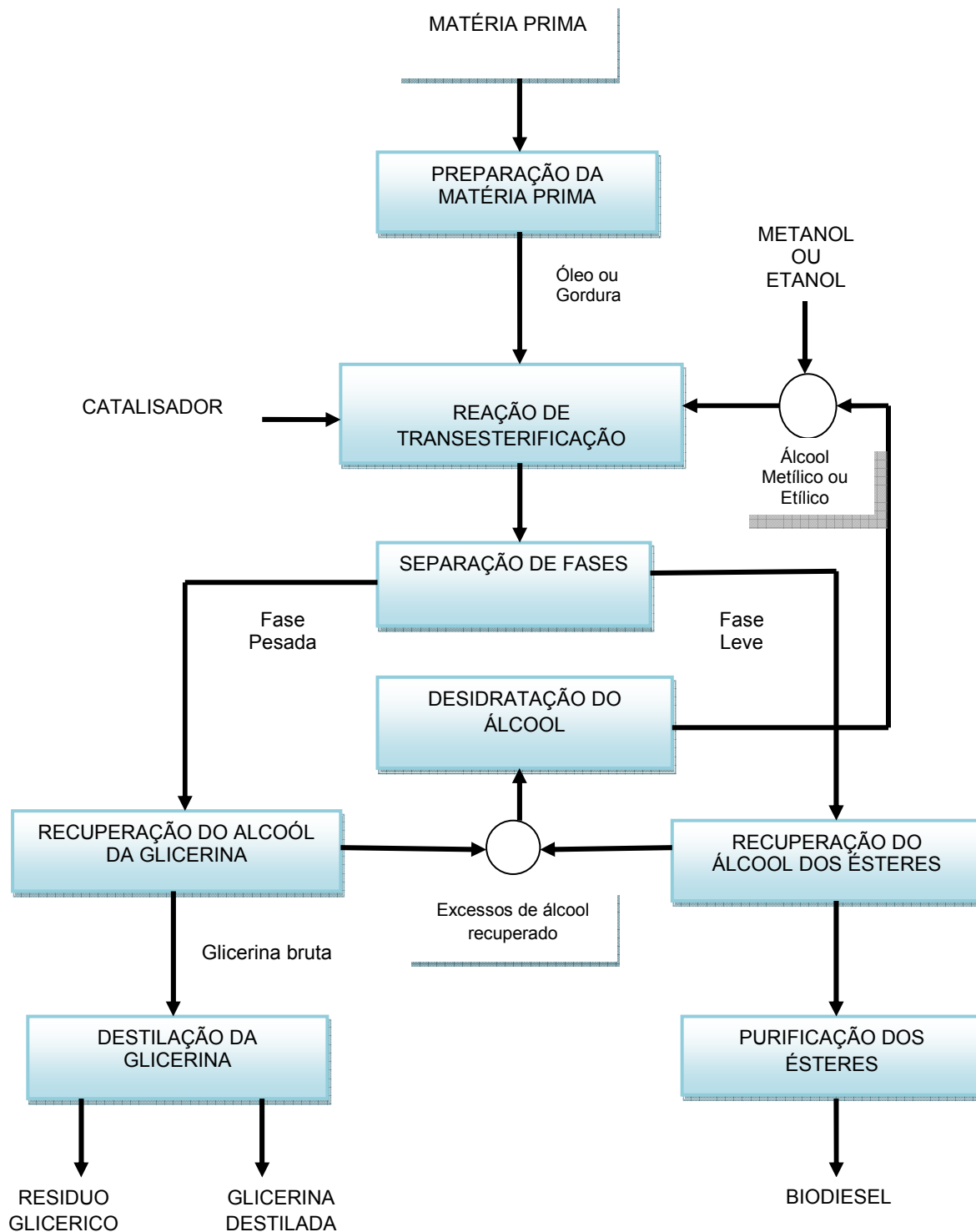


Figura 2.2 Diagrama de blocos do Processo de Produção de Biodiesel.

Fonte: Parente, 2003.

2.2.1 Preparação da matéria prima.

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão (Costa e Marques, 2006). Em princípio, se faz necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação (Araujo, 2006). As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima.

2.2.2 Reação de Transesterificação.

Como foi mencionado no item 2.1.1, a transesterificação é a reação química entre triacilglicerol e álcool na presença de catalisador para a produção de mono-álquil ésteres que são designadas como biodiesel (Sharma e Singh, 2009). A transesterificação consiste em uma seqüência de três reações consecutivas reversíveis (Freedman et al., 1986). Os triacilglicerol são convertidos para diacilglicerol, e diacilglicerol, em seguida, são convertidos para monoacilglicerol, seguidos pela conversão de monoacilglicerol para glicerina, assim como é apresentado na Figura 2.3. Em cada etapa, um mol de éster é liberado e, portanto, três moléculas de ésteres são produzidas a partir de uma molécula de triacilglicerol (Noureddini e Zhu, 1997; Demirbas, 2009).

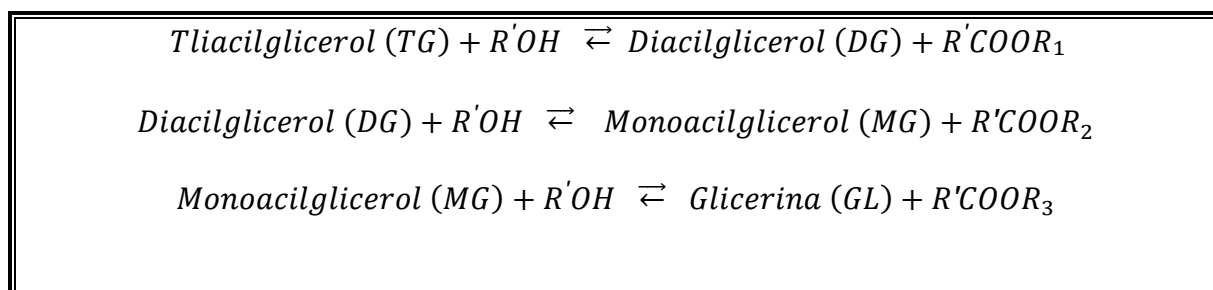


Figura 2.3 Reações de transesterificação de óleo vegetal com álcool à éster e glicerina.

(Freedman et al., 1986).

2.2.3 Separação das Fases

Após a reação de transesterificação, que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação (Gutiérrez et al., 2009). Na separação, segundo Parente (2003), o principal objetivo é remover os ésteres dessa mistura a baixo custo e assegurar um produto de alta pureza. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres, também impregnada de excessos reacionais de álcool e de impurezas (Sivaprakasam e Saravanan, 2007). Após esta separação, obtém-se a glicerina bruta, a partir da fase pesada.

2.2.4 Separação do álcool da glicerina e ésteres

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos.

A glicerina na sua forma pura é vista como um produto secundário da reação, mas, para manter a competitividade do custo de produção, a remoção e a revenda de glicerina são essenciais (Lima, 2004).

2.2.5 Desidratação do álcool

O excesso residual de álcool, após os processos de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e, ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da

azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol - água.

2.2.6 Purificação dos ésteres

Os ésteres devem ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente no biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel. Murugesan et al. (2009) reportam que no processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoacilglicerol. Assim, o biodiesel pode atender às especificações regulamentadas pela ANP através da Resolução 7 de 2008.

2.2.7 Destilação da glicerina

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um sub-produto para a venda. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

2.3 Matérias primas para produção de Biodiesel

2.3.1 Oleaginosas

Dentre as matérias primas para produção de biodiesel, destacam-se as oleaginosas, isso porque, além destas, sebo bovino, gordura de frango e algas marinhas podem ser fonte de triacilglicerol para produção de biodiesel. O Brasil, pela sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições edafo-climáticas, é considerado um país, por excelência, apto

para a exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. No campo das oleaginosas, as matérias primas potenciais para a produção de biodiesel são bastante diversificadas, dependentemente da região considerada. De uma forma geral, têm sido mencionados a soja para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, a mamona para o Nordeste e o dendê para a região Amazônica (Figura 2.4). Girassol, amendoim e outros também têm sido considerados. A Tabela 2.2 indica, para as espécies mais mencionadas, o potencial para produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo de variedades comuns. A pesquisa agrônômica tem mostrado que esses valores podem ser considerados conservadores (Macedo e Nogueira, 2004; Candeia, 2008).



Figura 2.4 Potencialidade Brasileira na Produção de Oleaginosa em cada Região.

Fonte: Atlas de Biodiesel – Potencialidade Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais.

Tabela 2.2 Características de algumas oleaginosas com potencial para obtenção do Biodiesel.

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do óleo	Meses de Colheita	Rendimento em óleo (T/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	22	12	3,0-6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	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 communis</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	18 – 20	3	0,2 – 0,6

Fonte: Macedo e Nogueira, 2004.

A mamona é uma das culturas eleitas pelos programas federal e estadual para fornecer matéria-prima para a produção do biodiesel, um biocombustível renovável e menos poluente que o seu concorrente fóssil, o diesel (Aranha, 2008). A mamona é uma planta de fácil cultivo possui baixo custo de produção e é de fácil manejo, sendo uma das poucas opções para o semi-árido nordestino. O Brasil é atualmente o terceiro país produtor de mamona e tem potencial para aumentar rapidamente sua participação nesse mercado, pois dispõe de áreas aptas, tecnologia e experiência no cultivo, que já teve grande importância para a economia nacional (Embrapa, 2009).

O dendê é uma das oleaginosas que necessita de uma maior quantidade de mão-de-obra por hectare para o seu cultivo. Associado a essa característica, o dendê adapta-se bem à região nordestina e possui elevada produtividade em óleo por hectare, chegando a 6 ton/ha (Santana, 2008).

O óleo de soja é uma alternativa de suprimento de matéria prima para as empresas produtoras de biodiesel devido, principalmente, à organização e solidez dos produtores de soja do País (Wehrmann et al., 2006).

A seguir, serão descritas as características principais do óleo de soja e da mamona, matérias primas para produção de biodiesel a partir dos agricultores-familiares.

2.3.1.1 Óleo de Mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.), provavelmente, originária da Etiópia, leste da África, é uma planta de fácil cultivo (Figura 2.5), resistente à seca e heliofila e é bastante utilizada por pequenos produtores, em especial no estado da Bahia, principal produtor nacional.



Fonte: EMBRAPA

Figura 2.5 A Mamona.

O óleo de mamona tem inúmeras aplicações e sua composição química é formada, predominantemente, pelo ácido ricinoléico (Tabela 2.3). A estrutura desse ácido possui 18 átomos de carbono e difere dos outros ácidos graxos pela existência de uma hidroxila no carbono 12 e por apresentar uma dupla ligação entre os carbonos 9 e 10 (Figura 2.6). Tais características estruturais e funcionais não somente conferem ao óleo de mamona elevada viscosidade e miscibilidade em álcool, mas também ativam a molécula tornando-a mais reativa (Matos, 2007).

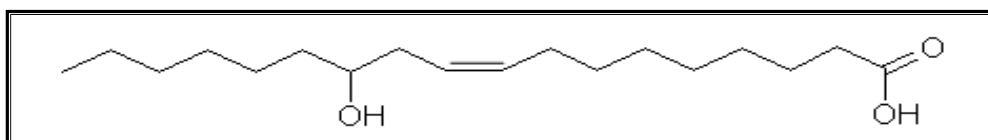


Figura 2.6 Estrutura do ácido ricinoléico.

Tabela 2.3 Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona.

Ácidos Graxos	Nº de Carbonos	Concentração (% m/m)
Ácido palmítico	C 16:0	01-02
Ácido esteárico	C 18:0	0,9-0,2
Ácido Diidroxiesteárico	C18:0:2-OH	01
Ácido Oléico	C 18:1	2,9-06
Ácido Linoléico	C 18:2	03-05
Ácido Linolênico	C 18:3	0-0,5
Ácido Behênico	C 22:0	2,1
Ácido Ricinoléico	C:18:1:OH	88

Fonte: *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS*

A mamona é uma oleaginosa com aplicações na área industrial e também provável aplicação como fonte energética. O óleo de mamona é conhecido no Brasil como óleo de rícino e internacionalmente, como *castor oil* e possui uma enorme aplicabilidade química, podendo ser utilizado na síntese de uma grande quantidade de produtos, como: revestimentos protetores (tintas e vernizes) impermeabilizantes de superfície, fluidos hidráulicos, cosméticos, lubrificantes para aviões e naves espaciais, vidros à prova de bala, cabos de fibra óptica, lentes de contato, plastificantes e plásticos; além disso, pode também ser usado como substituto do petróleo na síntese de vários produtos (Moura et al., 2004).

Quanto à geração de energia, o óleo de mamona torna-se propício para ser usado como matéria prima na produção de biodiesel, sendo este óleo o melhor dentro das outras oleaginosas por ser o único óleo vegetal totalmente solúvel em alcoóis. Conseqüentemente, o processo de produção de biodiesel com óleo de mamona não necessita de aquecimento (Beltrão, 2003).

De acordo com Ramos (1999), algumas características inerentes ao biodiesel de óleo de mamona são totalmente diferentes das demais, particularmente, em relação à viscosidade. Tais características são atribuídas à presença de um maior teor de hidroxí-ácidos no óleo de

mamona, cuja ocorrência se reflete em outras propriedades coligativas como a densidade e a viscosidade do óleo vegetal. Além disso, a presença de um grupo hidroxila no óleo de mamona contribui para a formação de um éster com alto poder lubrificante, sendo um excelente candidato a ser usado como aditivo para o óleo diesel (Goodrum e Geller, 2005).

De acordo com Freitas e Fredo (2005), o éster etílico de óleo de mamona (91% de ricinoleato de etila), pelo fato de possuir em sua molécula a presença do grupo hidroxila (14,7% v/v de oxigênio), adquire uma polaridade extra, que lhe permite funcionar como um co-solvente para estabilizar misturas de etanol anidro ou hidratado em diesel e gasolina; em níveis bem superiores às concentrações hoje já experimentalmente adotadas.

2.3.1.2 Óleo de Soja

A soja possui excelente capacidade de adaptação, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão (Figura 2.7) possui textura macia, sabor pouco amargo, elevadas teores de ácido ascórbico e β -caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (Embrapa soja, 2007).



Fonte: EMBRAPA

Figura 2.7 A soja.

Cerca de 99% dos triacilglicerol presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linoléico, palmítico, oléico e linolênico (Neto et al., 2000), conforme pode ser observado na Tabela 2.4. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos.

Tabela 2.4 Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (% m/m)
Láurico	C 12: 0	0,1 (máx)
Mirístico	C 14: 0	0,2 (máx)
Palmítico	C 16: 0	9,9-12,2
Esteárico	C 18: 0	3-5,4
Araquídico	C 20: 0	0,2-0,5
Behênico	C 22: 0	0,3-0,7
Lignocérico	C 24: 0	0,4 (máx)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (% m/m)
Palmítico	C 16:1	Traços- 0,2
Oléico	C 18:1	17,7-26
Linoléico	C 18:2	49,7-56-9
Linolênico	C 18:3	5,5-9,5
Gadolênico	C 20:1	0,1-0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx)

Fonte: EMBRAPA

A soja dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Recentemente, a soja vem crescendo também como fonte alternativa de combustível. O óleo de soja já vem sendo testado por instituições de pesquisa em diferentes cidades brasileiras sendo a mais apropriada para produção do Bicombustível (Candeia, 2008; Silva, 2005a, Ramos, 1999). A soja representa grande importância para a economia nacional, já que o Brasil é o segundo maior produtor mundial da oleaginosa.

2.3.2 Álcool Metílico x Álcool Etílico

O metanol e o etanol são compostos químicos da família dos alcoóis que podem ser utilizados na fabricação de biodiesel; ambos estão entre os elementos básicos dos processos de produção do combustível verde. Entretanto, cada um dos alcoóis traz vantagens e riscos para aumentar a produção de biodiesel.

A utilização de ambos os alcoóis possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra a Tabela 2.5.

Partindo das diferenças, o metanol é obtido principalmente de fontes minerais, tem uma cadeia química curta que permite uma reação mais fácil e eficiente. Na rota metílica, há a possibilidade de uma retirada mais fácil da glicerina do produto final e também é mais acessível financeiramente em relação ao etanol anidro (Silva, 2005). O etanol, embora hoje menos usado na transesterificação, tem qualidades para ser usado na produção de biodiesel. O Brasil não é auto-suficiente em metanol, mas é em etanol devido à grande área disponível para a produção de cana-de-açúcar e oleaginosas. Por isso, o Brasil já tem produção ampla e suficiente para atender também às usinas de biodiesel. O etanol é menos tóxico do que o metanol e é considerado ambientalmente mais correto; e, além disso, seu preço, ao contrário do que ocorre com o opositor, não depende das variações do mercado oscilante do petróleo (Ferrari et al., 2005 (a)).

Apesar de muitas pesquisas com biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que utilizam o biodiesel, o faz via metílica. Isso ocorre porque na maioria desses países a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. Assim, entre etanol e metanol fósseis, evidentemente, escolhe-se o mais barato (atualmente) e o mais reativo, ou seja, o metanol. Entretanto, devido à imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante conhecido, a importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro.

Tabela 2.5 Comparação entre os processos de transesterificação pela rota metílica e etílica.

COMPOSTO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
ETANOL	- Quase toda a produção brasileira é feita a partir de biomassa e, por isso, fornece um combustível 100% renovável. - A produção alcooleira no Brasil já está consolidada. - Produz biodiesel com maior índice de cetano (usado como padrão na avaliação das propriedades ignitoras do biodiesel) e lubricidade se comparado ao combustível metílico. - Apresenta menor risco de incêndios - Não é tóxico como o metanol.	- Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores do que os do metílico. - Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a separação.
METANOL	- O consumo de metanol é cerca de 45% menor do que o do etanol anidro. - É mais reativo. - Para uma mesma taxa de conversão (e condições operacionais), o tempo de reação com o uso de metanol é menos da metade do necessário para o etanol. - O consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do volume da rota etílica. E a eletricidade usada é menos da metade.	- Pode ser produzido a partir de biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil. - É mais volátil e apresenta maior risco de incêndios. - É bastante tóxico. - O transporte é controlado pela Polícia Federal, pois é usado também na fabricação de drogas.

De acordo com Silva (2005), o metanol polui o meio ambiente. O metanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao etanol. Os dois são agentes combustíveis, mas o metanol tem uma toxicidade mais elevada. Prejudica a saúde, causando, inclusive, cegueira e câncer em altas concentrações e pela longa exposição. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa para outros fins, e não para o uso como combustível.

2.3.3 Catalisadores

Os catalisadores usados para a transesterificação de triacilglicerol são alcalinos, ácidos, enzimáticos ou catalisadores heterogêneos (Loterio et al., 2005). Entre os catalisadores alcalinos mais eficazes estão NaOH, NaOMe, KOH e KOMe (Ma e Hanna, 1999). Se o óleo usado tem alto conteúdo de ácidos graxos livres e muita água, os catalisadores ácidos são adequados. Porém, a transesterificação ocorre aproximadamente 4000 vezes mais rapidamente na presença de um catalisador alcalino que com a mesma quantidade de um catalisador ácido. Como eles são menos corrosivos para equipamentos industriais, os catalisadores alcalinos são preferidos nestes processos (Murugesan et al., 2009).

A utilização de concentração de catalisador acima de 1% m/m não contribui para um significativo aumento da conversão em éster etílico, apenas aumenta a velocidade da reação, durante os primeiros 30 minutos (Filléres, 1995). De acordo com Encimar (2005), a adição de uma concentração de catalisador acima de 1% m/m provoca a formação de emulsão, com aumento da viscosidade, e contribui para formação de gel, o qual dificulta a separação do glicerol e, conseqüentemente, reduz o rendimento do éster. Um estudo para transesterificação para o óleo de mamona foi realizado por Silva et al. (2008), onde foram analisadas as variáveis de processo que influenciam a etanólise do óleo de mamona utilizando um catalisador básico, encontrando concentrações de ésteres superiores a 90% em 10 minutos de reação, utilizando 1% em peso de hidróxido de sódio. Estudos em andamento para a cinética da transesterificação do óleo de soja estão sendo levantados por Gonzalez (2008, 2009), encontrando concentrações

de ésteres superiores a 98% utilizando uma relação óleo a etanol de 1:10 e 1% em peso de hidróxido de sódio.

2.4 Conclusões

Esse capítulo apresentou uma revisão da literatura referente ao processo de produção de biodiesel através da transesterificação, o qual é o método mais usado para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais para seu possível uso nos motores diesel. Para o desenvolvimento do presente trabalho é indispensável entender cada uma das etapas da produção do biodiesel como a reação, separação e purificação do produto final para assim, poder cumprir com as especificações exigidas pelas organizações regulamentais para sua comercialização. Além disso, foi necessário discutir as principais características das matérias primas usadas neste trabalho para a produção de biodiesel, tais como óleo de soja, óleo de mamona, etanol e o catalisador NaOH, pois foram consideradas como as melhores que apresenta a literatura para conseguir conversões altas de óleo a ésteres, minimizando os custos de produção e impacto ambiental.

Capítulo 3. Fundamentos Termodinâmicos

Neste capítulo, são apresentados na primeira parte, uma revisão completa dos fundamentos termodinâmicos relativos ao equilíbrio de fases líquido-líquido e, posteriormente, são mostrados alguns modelos termodinâmicos necessários para realizar a regressão termodinâmica dos dados encontrados experimentalmente.

3.1 Critérios de equilíbrio

Segundo Pereira (2001), os principais critérios utilizados para se considerar um sistema como estando em equilíbrio estão em termos dos quatro potenciais termodinâmicos extensivos: energia interna (U), entalpia (H), energia livre de Helmholtz (A) e energia livre de Gibbs (G). Contudo, podemos obter critérios mais úteis em termos das quantidades intensivas: temperatura (T), pressão (P) e potencial químico do componente i (μ_i). Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema devem ser uniformes em todas as fases.

Se μ_i é um potencial intensivo mássico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. Como os processos à temperatura e pressão constantes são os de maior interesse em sistemas práticos, o critério baseado na energia livre de Gibbs é o mais utilizado nos cálculos do equilíbrio de fases (Santos,1999).

Assim, deduz-se, a partir das relações termodinâmicas para sistemas fechados, que processos que ocorrem à temperatura e pressão constantes, desenvolvem-se de modo a provocar a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, ou seja,

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (3.1)$$

D

e

acordo com Smith et al. (1996), a eq. (3.1) indica que todos os processos irreversíveis que ocorrem a T e P constantes se efetuam em uma só direção tal que causa uma diminuição na

energia de Gibbs do sistema. Por conseguinte: “O estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado para o qual a energia total de Gibbs é um mínimo em relação a todas as trocas possíveis à T e P dadas”.

Da condição acima, surgem expressões de equilíbrio térmico, mecânico e químico, utilizados nos cálculos de equilíbrio:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\pi \quad \text{Equilíbrio Térmico} \quad (3.2a)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^\pi \quad \text{Equilíbrio Mecânico} \quad (3.2b)$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots \mu^\pi \quad \text{Equilíbrio Químico} \quad i = 1, 2, \dots n \quad (3.2c)$$

Onde i representa os componentes e $\alpha, \beta, \dots \pi$ representam as fases em equilíbrio.

De acordo com Santos (1999), como o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata, pode ser relacionado às quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição através de funções auxiliares como o coeficiente de fugacidade que podem ser identificadas com a realidade física. Desta forma, para um processo isotérmico, a variação de potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, é definido como,

$$d\mu_i = RT \cdot d\ln f_i \quad (3.3)$$

Assim, a igualdade entre os potenciais químicos utilizados para o cálculo de equilíbrio pode ser expressa através da igualdade de fugacidades, logo

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots f_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots n \quad (3.4)$$

3.2 Equilíbrio líquido - líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases

líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Smith et al., 1996).

Os estudos desenvolvidos sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, à temperatura e pressão constantes, formarão ou não duas fases e quais são suas composições quando estas estão em equilíbrio (Santiago, 2005).

Os critérios de equilíbrio líquido - líquido (ELL) são iguais aos utilizados para o ELV (equilíbrio líquido-vapor), isto é, uniformidade de T , P e da fugacidade f_i para cada substância química em ambas as fases. Para o ELL em um sistema de N espécies a T e P uniformes, denotam-se as fases líquidas através de sobrescrito α e β , e escreve-se o critério de equilíbrio como,

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots f_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.4)$$

Da definição de potencial químico, tem-se

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (3.5)$$

A energia livre de Gibbs parcial molar pode ser escrita da seguinte forma,

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (3.6)$$

e para uma solução ideal, torna-se

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i \quad (3.7)$$

Através de diferença entre as duas equações acima, obtêm-se:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.8)$$

A diferença à esquerda é a energia livre de Gibbs parcial molar excedente, a razão adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i$ é chamada 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 do coeficiente de atividade determina as formas das curvas de equilíbrio de fases líquido – vapor ou líquido - líquido. Assim, por definição,

$$\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i^0 \quad (3.9)$$

e

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.10)$$

Com a introdução do coeficiente de atividade a equação 3.4 torna-se

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^\alpha = (\gamma_i x_i f_i^0)^\beta \quad (3.11)$$

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

O componente puro, na temperatura e pressão do sistema, é considerado o estado padrão. Como todas as fases são líquidas, usa-se o mesmo estado de referência para elas. Então a equação 3.5 transforma-se em,

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta = \dots = (\gamma_i x_i)^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.12)$$

Ou ainda

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (3.13)$$

A equação 3.12, juntamente com as restrições $\sum_i x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i x_i^\beta = 1$, constituem o sistema básico de equações para o cálculo de equilíbrio líquido-líquido; nesta equação os coeficientes de atividade do componente i para ambas as fases α e β , são calculados da mesma função a partir da energia livre de Gibbs molar em excesso (G^E).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.14)$$

A única diferença é a fração molar que é aplicada. Assim, em um sistema líquido-líquido contendo n componentes:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad (3.15a)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad (3.15b)$$

De acordo com as equações (3.15a e 3.15b), pode-se escrever n equações de equilíbrio com $2n$ variáveis intensivas (T , P e as $n-1$ frações molares independentes em cada fase).

Para obter os coeficientes de atividade é necessária a construção de expressões nas quais se obtém G^E como função da composição, temperatura e pressão, onde a variável mais importante é a composição. Para misturas líquidas, a baixas pressões, o efeito desta variável é desprezível. O efeito da temperatura não é desprezível, mas freqüentemente não é expressivo quando se considera uma faixa de temperaturas moderadas (Treybal, 1982).

3.2.1 Formas da Curva de Equilíbrio

De acordo com a regra das fases de Gibbs $F = 2 - \pi + N$, onde π e N representam o número de fases e de espécies químicas no sistema, respectivamente. O número de graus de liberdade F em um sistema ternário ($N = 3$) é $5 - \pi$ e para o caso onde temperatura e

pressão são fixas é $3 - \pi$. Porém, há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas:

- 🚦 *Uma fase:* $F = 2$, há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero.
- 🚦 *Duas fases:* $F = 1$, é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas.
- 🚦 *Três fases:* $F = 0$, a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

A curva de equilíbrio de um sistema ternário separa a região de duas fases da região homogênea e é denominada curva binodal, podendo ser representada à temperatura e pressão constante através de um diagrama triangular. Quando o sistema é binário faz-se uso de um diagrama em coordenadas cartesianas.

Esses triângulos são construídos utilizando-se um triângulo equilátero e aproveitando-se de suas propriedades: dado um ponto qualquer em um triângulo equilátero, a soma das distâncias deste ponto a seus lados é constante é igual a um dos lados. A Figura 3.1 mostra como é feita a leitura destes tipos de diagramas.

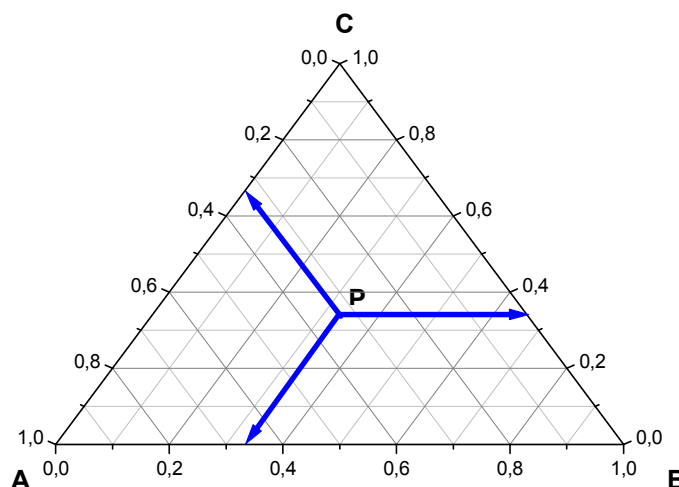


Figura 3.1 Leitura do Diagrama Ternário.

As distâncias, como representada na Figura 3.1, do ponto P aos lados do triângulo correspondem às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. De acordo com Treybal (1982), há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3 são,

- ✚ **Tipo 0:** *nenhum par imiscível, diagrama em forma de ilha;*
- ✚ **Tipo 1:** *formação de um par parcialmente miscível;*
- ✚ **Tipo 2:** *formação de dois pares parcialmente miscíveis;*
- ✚ **Tipo 3:** *formação de três pares parcialmente miscíveis;*

O tipo 1, ilustrado na Figura 3.2, é a combinação mais freqüente. Neste sistema, os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A curva DNPLE é a curva binodal de solubilidade que indica a mudança na solubilidade das fases ricas em A e B a adicionar C; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*.

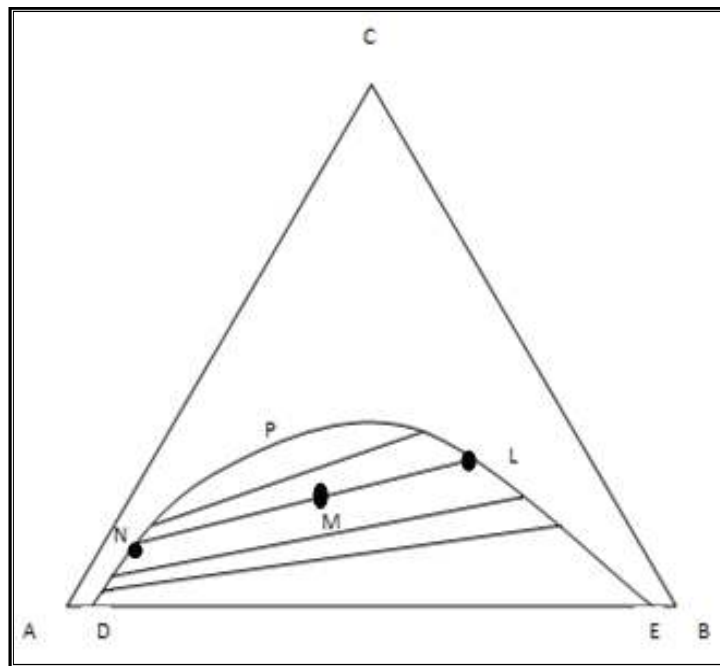


Figura 3.2 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas na Figura 3.2, pela linha LMN; elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto, se formam duas fases líquidas de mesma composição e densidade.

O sistema do tipo 2 é representado na Figura 3.3, neste caso, na temperatura fixada, os pares de líquidos A-B e B-C são parcialmente miscíveis e C se dissolve em A em todas as proporções. A área no interior da região que atravessa o triângulo representa misturas que formam duas fases líquidas e cujas composições estão nos extremos das linhas de amarração que passam pelos pontos que representam as misturas como um conjunto (Treybal, 1982).

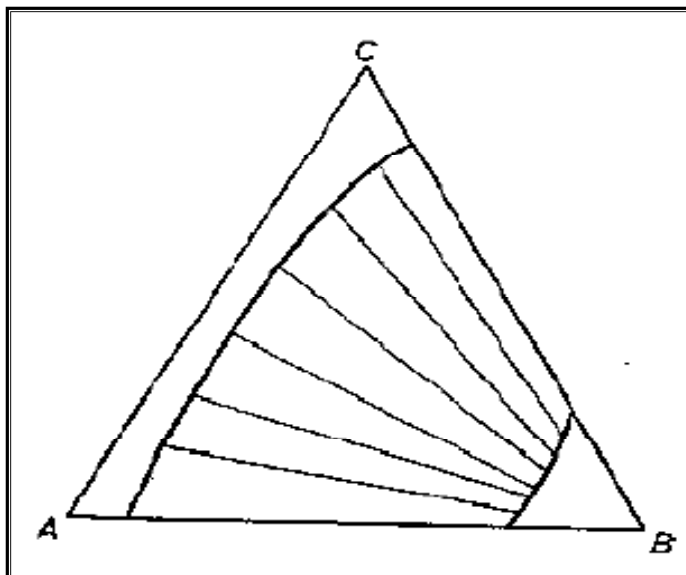


Figura 3.3 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.

Novák et al. (2003) fazem um estudo para o sistema de tipo 2 metanol (A) + iso-octano (B) + nitrobenzeno (C) da relação entre as formas das curvas dos sistemas ternários e a temperatura utilizando os pontos críticos dos sistemas. Na Figura 3.4 são apresentados os sistemas encontrados que fazem parte de outros comportamentos do equilíbrio líquido - líquido do tipo 2. Estes sistemas heterogêneos são caracterizados pelas temperaturas críticas inferior e superior da solução e pela composição crítica através do modelo mais simples de energia livre de Gibbs em excesso.

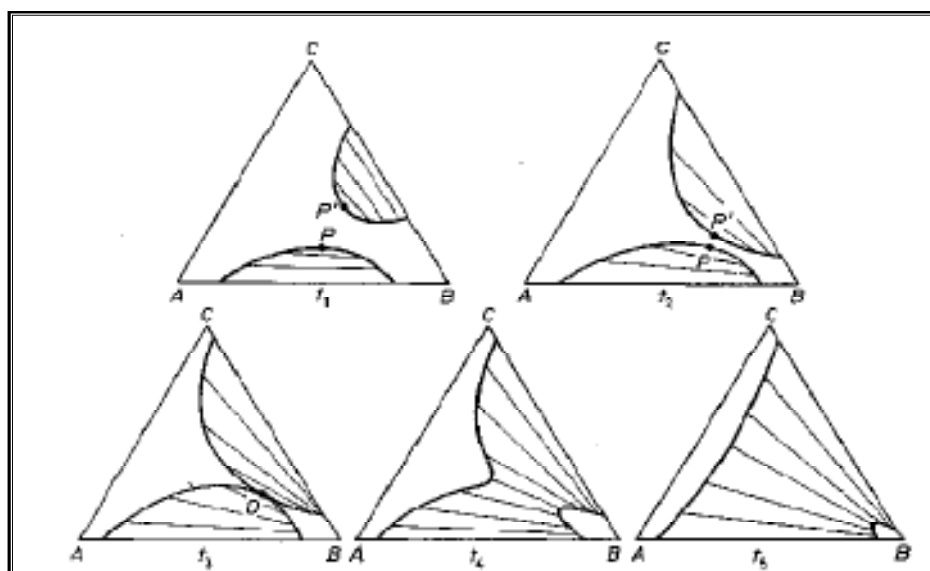


Figura 3.4 Outros casos de equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.

No caso do sistema tipo 3, Figura 3.5 o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área.

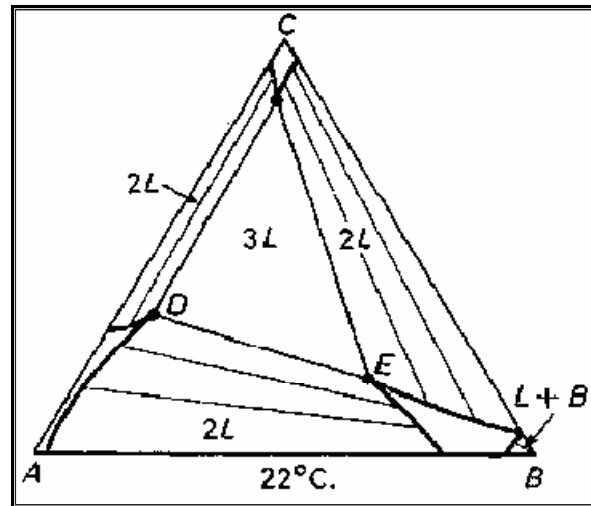


Figura 3.5 Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3.

Para sistemas quaternários, a apresentação pode ser feita através de um tetraedro regular, onde cada face da Figura 3.6 representa um dos sistemas ternários formados por este sistema principal, quaternário, e as arestas representam os subsistemas binários. Entretanto, este tipo de representação torna-se complicada na prática; assim, em geral, para sistemas quaternários ou superiores utilizam-se gráficos pseudoternários (Treybal, 1982).

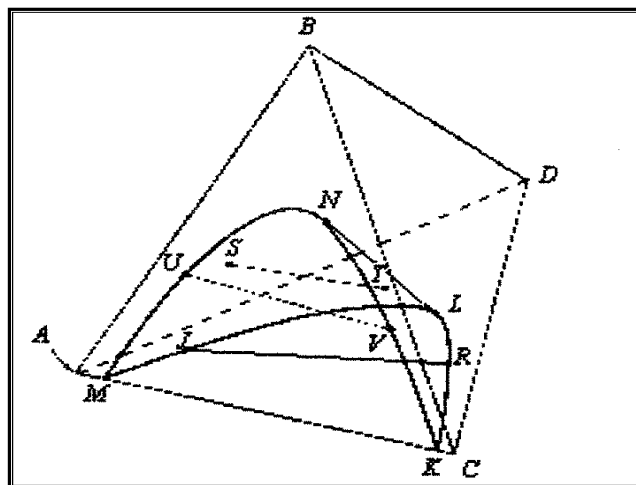


Figura 3.6 Representação de um sistema quaternário.

3.2.2 Efeitos da Temperatura e da Pressão

A temperatura é uma variável de relevante influência sobre o ELL. A solubilidade entre os componentes do sistema geralmente aumenta com a temperatura, de forma tal que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, inclusive promovendo o desaparecimento do sistema bifásico, tornando os componentes totalmente miscíveis entre si. Na Figura 3.7, pode-se observar um sistema com um par parcialmente miscível que é submetido a um aumento da temperatura.

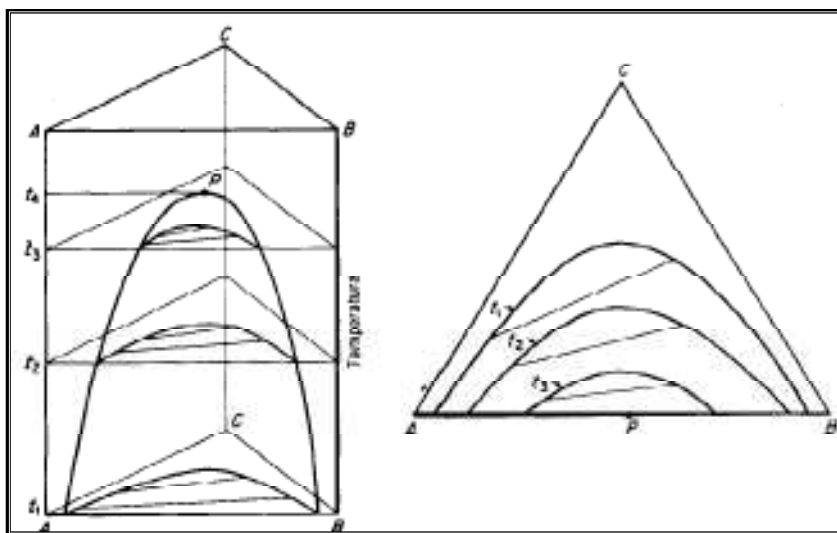


Figura 3.7 Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL.

Exceto a pressões muito elevadas, o efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido é tão pequeno que geralmente pode ser ignorado. Portanto, todos os diagramas mostrados devem ser considerados como se fossem construídos a pressões o suficientemente altas como para manter um sistema completamente condensado, isto é, acima das pressões de vapor das soluções. No entanto, se a pressão se reduz o suficiente para que se torne menor do que a pressão de vapor das soluções aparece uma fase vapor e o equilíbrio líquido se interrompe.

3.3 Modelos Termodinâmicos

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

A expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura e concentração é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia livre de Gibbs. Nesses modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais. Todas as medidas experimentais destes dados de equilíbrio podem ser utilizadas para estimar novos parâmetros de interação que compreendem vários métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas que são indispensáveis nos estudos de simulação (Pinto, 2003).

As expressões de Wilson, NRTL e UNIQUAC para G^E são facilmente estendidas para misturas multicomponentes, como, por exemplo, a mistura ternária, usando apenas parâmetros binários. Diferente da equação de Wilson, os modelos NRTL e UNIQUAC são aplicáveis tanto para o equilíbrio de fases líquido - vapor quanto para o equilíbrio de fases líquido - líquido. Por isso, dados de miscibilidade total ou parcial podem ser usados para determinar parâmetros de interação binários NRTL ou UNIQUAC.

Tizvar et al. (2008) estudaram o equilíbrio de fases do sistema quaternário do metil oleato, glicerina, hexano e metanol à temperatura ambiente (20 °C) e pressão atmosférica mostrando que pode-se prever o coeficiente de atividade fazendo uso do método de predição UNIFAC, encontrando bons resultados com respeito aos dados experimentais. Gonçalves e Meirelles (2004) reportaram dados experimentais de equilíbrio líquido - líquido a 45 °C para os sistemas envolvendo óleo de dendê, palmítico / ácido oléico, etanol e água e estimaram os parâmetros de interação binário para os modelos UNIQUAC e NRTL mostrando que são representativos, uma vez que a descrição do equilíbrio líquido-líquido para todos os sistemas apresentaram desvios inferiores a 1,25% em relação aos dados experimentais.

A seguir, será feita uma descrição mais detalhada dos modelos que serão necessários na etapa de análises dos resultados dos sistemas ternários e quaternários para efeitos de se encontrar o coeficiente de atividade, como são os modelos de composição local NRTL e UNIQUAC, assim como uma descrição da importância do modelo NRTL eletrolítico (E-NRTL) usado nos sistemas quaternários. Os modelos aqui apresentados estão baseados nas equações usadas no simulador comercial Aspen Plus e que são reportadas por Smith (1996) e Sandler (1999), embora várias outras referências tratem do assunto com maior ou menor detalhe. Estas obras foram adotadas por se tratarem de clássicos da área.

3.3.1 Modelo NRTL

O modelo termodinâmico molecular NRTL está baseado no conceito de composição local, aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. O modelo NRTL para uma mistura multicomponente, é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.16)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (3.17)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} * T + B_{ij} \quad (3.18)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (3.19)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3.20)$$

Os parâmetros A_{ij}, B_{ij} , estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j. O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-aleatoriedade da mistura. Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente seguindo a teoria da composição local. O simulador Aspen Plus usa para calcular os parâmetros binários do modelo NRTL para uma mistura multicomponente a equação 3.18, onde o parâmetro A_{ij} é dependente da temperatura. Quando os dados experimentais estão na mesma temperatura, o modelo NRTL estendido a multicomponentes reduz ao modelo NRTL original, portanto, o termo A_{ij} da equação 3.18 desaparece.

3.3.2 Modelo UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC, além de estar baseado no conceito de composição local, baseia-se na mecânica estatística. O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo do que o NRTL, e possui as seguintes vantagens: tem somente dois parâmetros ajustáveis por binário, tem uma base teórica melhor, e os parâmetros têm uma menor dependência com a temperatura assim como a concentração primária variável é a fração de área superficial; por isso, o UNIQUAC é aplicável para soluções que contenham moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

A equação UNIQUAC para G^E consiste de duas partes: uma parte combinatória, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatória depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, precisando só de dados do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, que requer dois parâmetros ajustáveis.

A equação tem a seguinte forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Combinatoria}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{Residual}} \quad (3.21)$$

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas partes:

$$\frac{G_{Comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} \quad (3.22)$$

Onde as frações de segmento, Φ^* , e as frações de área, θ y θ' , estão dadas por:

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (3.23)$$

$$\phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.24)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.25)$$

Os parâmetros r , q e q' são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume, a área da superfície externa e a área da superfície modificada, todas da molécula, respectivamente. O número de coordenação, z , é fixado como 10, e, para qualquer componente i , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j'}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \quad (3.26)$$

Onde,

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - l) \quad (3.27)$$

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis, τ_{ij} , τ_{ji} , que, pela sua vez, são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad (3.28)$$

$$\frac{\Delta u_{ij}}{R} = A_{ij} * T + B_{ij} \quad (3.29)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (3.30)$$

O simulador Aspen Plus usa para calcular os parâmetros binários do modelo UNIQUAC a Eq. 3.29, onde o parâmetro A_{ij} é dependente da temperatura. Quando os dados experimentais estão na mesma temperatura, o modelo UNIQUAC estendido a multicomponente reduz ao modelo UNIQUAC original, portanto, o termo A_{ij} da equação 3.29 desaparece.

3.3.3 Modelo NRTL Eletrolítico (E-NRTL)

O modelo NRTL eletrolítico é um modelo versátil para o cálculo de coeficientes de atividade. Utilizando pares de parâmetros binários, o modelo pode representar sistemas eletrolíticos aquosos, bem como sistemas eletrolíticos de solventes mistos em ampla faixa de concentrações de eletrólitos. Este modelo pode calcular coeficientes de atividade para espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos e mistos. O modelo se reduz ao conhecido modelo NRTL quando concentrações eletrolíticas tornam-se zero (Lintomen, 2007).

Este modelo considera a solução aquosa à diluição infinita como o estado de referência para íons, utilizando a equação de Born para representar a transformação do estado de referência de íons a partir da solução de solvente misto de diluição infinita para a solução aquosa de diluição infinita. A água deve estar presente no sistema eletrolítico para realizar a transformação do estado de referência dos íons. Portanto, é necessário introduzir um traço de água para se utilizar o modelo para sistemas eletrolíticos não aquosos.

O simulador comercial de processos Aspen Plus utiliza o modelo NRTL eletrolítico (E-NRTL) para calcular coeficientes de atividade, entalpias e energias livres de Gibbs para sistemas eletrolíticos. Os parâmetros que o simulador pode ajustar são: coeficientes de constante

dielétrica do componente puro de solventes não aquosos, raio de Born de espécies iônicas e parâmetros NRTL para pares de molécula - molécula, molécula-eletrólito e eletrólito-eletrólito.

Para a constante dielétrica, a dependência da temperatura é expressada como:

$$\varepsilon = A + B * \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{C} \right) \quad (3.31)$$

Onde, T é a temperatura em K, e A, B e C são os parâmetros característicos do solvente. Os parâmetros, de interação energética são relacionados a seguir.

Parâmetros binários molécula(B)-molécula(B'):

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad (3.32)$$

Parâmetros Par eletrólito (ca)-molécula(B):

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.33)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.34)$$

Parâmetros Par eletrólito (c'a)-eletrólito (c''a):

$$\tau_{c'a',c''} = C_{c'a',c''} + \frac{D_{c'a',c''}}{T} + E_{c'a',c''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.35)$$

$$\tau_{c''a'',c'a'} = C_{c''a'',c'a'} + \frac{D_{c''a'',c'a'}}{T} + E_{c''a'',c'a'} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.36)$$

Onde a temperatura de referência (T^{ref}) é 298,15 K. Os parâmetros A, B, C, D, E, F e G podem ser obtidos pela regressão dos dados experimentais de equilíbrio líquido - líquido.

3.4 Conclusões

O estudo dos fundamentos termodinâmicos que envolvem os critérios de formação de equilíbrio, possíveis comportamentos das fases, influência da alteração da temperatura e pressão e os modelos termodinâmicos que possibilitam a representação dos equilíbrios, mostram que o conhecimento das fases através do estudo de equilíbrio líquido - líquido é importante para estimar as condições de operação dos equipamentos, prever a formação de uma ou mais fases no meio reacional, estimar as composições no equilíbrio e aprimorar o processo de separação e purificação na produção do biodiesel.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 4. Materiais

Neste capítulo, são apresentados os principais reagentes e equipamentos utilizados em cada etapa do estudo e que são necessários para o desenvolvimento do trabalho.

4.1 Reagentes

A água utilizada durante os experimentos foi destilada e ultrapurificada pelo equipamento Milli-Q®. Os demais reagentes são apresentados na Tabela 4.1 com algumas características físico-químicas e foram usados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 4.1 Características físico-químicas dos reagentes utilizados para testar a metodologia experimental.

<i>Composto Químico</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>	<i>Densidade (g/m³ 20°C)</i>	<i>Pureza %</i>
Metanol grau HPLC	Tedia	32,04	0,7918	99,5
Solução de Karl Fischer (5mg/mL)	Merck	-	-	-
Acido Fosfórico	Merck	98,0	1,685	95,0
Sulfato de Potássio	Ecibra	174,26	2,66	99,0
Óleo de soja	Liza	-	-	-
Óleo de mamona	Campestre Ind e Co	-	-	-
Biodiesel de soja (BIOS)	LDPS	-	-	-
Biodiesel de mamona (BIOM)	LDPS	-	-	-
Álcool etílico	Fmaia	46,07	0,7894	99,3
Glicerina	Synth	92,09	1,2614	99,5
Etil palmitato	Sigma	284,48	0,859	99,0
Etil oleato	Sigma	310,53	0,870	98,0
Etil linoleato	Sigma	308,51	0,893	98,0
Etil ricinoleato	Sigma	326,5	-	99,0
Etil linolenato	Sigma	306,48	-	99,0
NaOH	Synth	40,00	2,13	97,0

4.2 Equipamentos

4.2.1 Equipamentos para a produção de biodiesel

Os materiais utilizados para a produção de biodiesel foram basicamente: um reator tipo batelada de 2L, funil de separação, rota-evaporador, béqueres, erlenmeyer com saída lateral, filtro e bomba de vácuo.

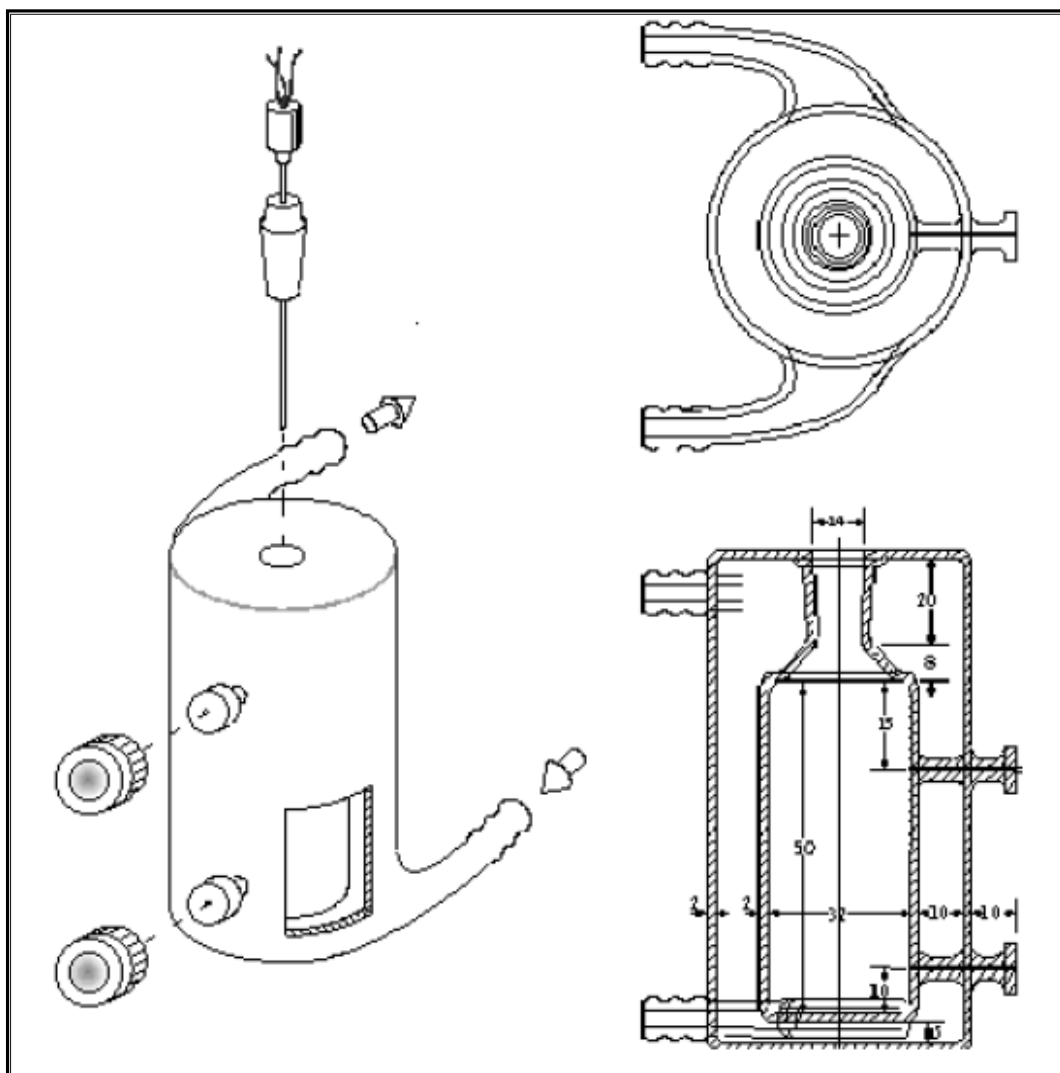
4.2.2 Equipamentos para o Equilíbrio líquido-líquido

Os materiais utilizados para a determinação experimental do equilíbrio de fases líquido - líquido foram basicamente: célula de equilíbrio, titulador Karl Fischer, titulador potenciométrico, balança analítica, agitador magnético, banho termostático, seringas, septos, mangueiras, termômetros, garras, béqueres, pipetas volumétricas, balões volumétricos, provetas, buretas, entre outros.

4.2.2.1 Célula de Equilíbrio

A célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada neste projeto foi projetada e desenvolvida por Stragevitch (1997) e descrita também por Lintomen (1999). O desenho esquemático encontra-se na Figura 4.1.

A célula contém coletores laterais, cuja função é a coleta das fases em estudo através de seringas de vidro, com capacidade de 10 mL marca Arti Glass, sem abrir a célula para não perturbar o equilíbrio. Nestes coletores são colocados septos de borracha os quais possibilitam a entrada da seringa e não deixam os líquidos saírem de dentro da célula. Esta célula foi construída em vidro Pyrex, de forma a permitir a visualização das duas fases imiscíveis. A temperatura é mantida constante através da água proveniente do banho termostático circulando pela camisa da célula.



dimensões em mm. Fonte: LDPS/UNICAMP.

4.2.2.2 Balança analítica, agitador magnético e banho termostático

As quantidades de amostras requeridas pelo sistema foram preparadas pelo método gravimétrico através da balança analítica HAUS AS 200, com precisão de $\pm 0,0001$ g. O agitador magnético (Tecnal TE-085) contendo controlador de velocidade manual, motor de indução, plataforma de alumínio fundido tem a função de promover o contato entre as fases na célula de equilíbrio, ou seja, a homogeneização da mistura. O banho termostático (Marconi MA-184) foi

utilizado com o objetivo de manter a temperatura do sistema constante, utilizando a água como um fluido passando pela camisa da célula, tanto em agitação quanto em repouso; o banho possui uma precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. A capacidade do banho é de 18 litros.

4.2.2.3 Cromatógrafo Gasoso.

Para a quantificação dos compostos presentes nos sistemas de equilíbrio em estudo como BIOS, BIOM, glicerina e álcool, presente tanto na fase rica em biodiesel e fase rica em glicerina/água, foi utilizado um cromatógrafo da marca *Agilent Technologies*, modelo 6850 CG System acoplado a um detector FID (*Flame Ionization Detection*). A coluna utilizada durante as análises foi uma *SGE Forte GC CAPILLARY COLUMN DB-225 (50% cianopropilfenil-dimetilpolysiloxano)* com as seguintes especificações: 25m x 0,32mm x 0,25 μm , número de série 054358. O equipamento está acoplado ao software *EZchrom Elite System Component 3.3* para toda a aquisição e tratamento de dados. Na Figura 4.2 é apresentado o equipamento usado para estas análises.



Figura 4.2 Cromatógrafo Gasoso FID. Fonte: LDPS/UNICAMP.

4.2.2.4 Titulador de Karl Fischer.

O titulador Karl Fischer (Figura 4.3) foi utilizado para a realização das análises de água presentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina/água, assim como na caracterização dos óleos e do biodiesel de soja e de mamona. O equipamento usado durante os experimentos é da marca Metrohm, modelo 841 Titrando, acoplado ao software Tiamo 1.1.



Figura 4.3 Titulador Karl Fischer. Fonte: LDPS/UNICAMP.

4.2.2.5 Titulador Potenciométrico

O titulador Potenciométrico (Figura 4.4) foi utilizado para a análise do catalisador (NaOH) presente nos sistemas quaternários em estudo. O equipamento usado durante os experimentos é da marca Metrohm, modelo 809 Titrando, acoplado ao software Tiamo 1.1.



Figura 4.4 Titulador potenciométrico. Fonte: LDPS/UNICAMP

4.3 Conclusões

O estudo e familiarização de técnicas de análise como cromatografia gasosa, titulação de Karl Fischer, titulação potenciométrica e produção de biodiesel foram indispensáveis para a caracterização dos compostos presentes nas fases, os quais fazem parte dos sistemas de equilíbrio líquido-líquido.

Capítulo 5. Metodologia do Projeto

Neste capítulo, é apresentada uma descrição detalhada da metodologia usada para a determinação dos dados de equilíbrio líquido - líquido, sendo dividida em três etapas fundamentais: ensaios preliminares, formação do equilíbrio e análise das fases.

5.1 Ensaios Preliminares

5.1.1 Caracterização do Óleo de Soja e Óleo de mamona

A importância na determinação do índice de acidez no óleo vegetal é que para que se obtenha uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados (Ferrari *et al.*, 2005a). Os óleos de soja e mamona foram submetidos à análise de acidez, visando obter melhores condições na condução da reação de transesterificação. A acidez foi efetuada segundo o método titulométrico Ca 5a-40 AOCS onde a resposta é dada pela porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres. O procedimento está baseado na diluição do óleo em álcool etílico, seguida de titulação com uma solução padrão de NaOH (0,1 N), na presença de fenolftaleína como indicador.

A composição de ácidos graxos livres do óleo de soja e mamona foi efetuada segundo o método AOCS 5 Ce 1f-96, usando um cromatógrafo gasoso Varian Star 3600CX detector FID, acoplado ao software Star WS (workstation), coluna D23 50 % cianopropil-fenil e 50% dimetil polisiloxano (30mx0,25umx0,25in), com a seguinte rampa de aquecimento: Tinicial: 50 °C (isoterma de 5 min), de 50 °C a 180 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min (isoterma 5 min) e de 180 °C a 240 °C numa taxa de aquecimento de 5 °C/min. As temperaturas do injetor e detector ficaram definidas em 250 °C e 300 °C, respectivamente.

Altos teores de umidade acarretam na desativação do catalisador e formação de ácidos graxos livres e, como consequência, transformam ácidos graxos livres em sabão e formam moléculas de água, afetando diretamente o rendimento da reação de transesterificação (Ferrari

et al., 2005b). A análise da água presente nos óleos de mamona e de soja foi feita em triplicata no equipamento titulador Karl Fischer da Metrohm, modelo 841 Titrando.

As viscosidades dos óleos têm uma direta relação com as características químicas dos lipídeos, tais como o grau de insaturação e o comprimento das cadeias dos ácidos graxos que constituem os triacilglicerol. Para a determinação da densidade e da viscosidade cinemática foi utilizado o aparelho Stabinger Viscometer 3000 (Anton Paar), calibrado a temperaturas de 20 °C e 40 °C, respectivamente.

5.1.2 Obtenção do biodiesel de soja (BIOS) e Biodiesel de mamona (BIOM)

Baseados nos estudos realizados por pesquisadores do LDPS/UNICAMP (Silva, 2006a; Silva, 2005b; Gonzalez, 2008,2009) foi dado início às produções de biodiesel de soja e de mamona.

A reação de transesterificação foi realizada em um reator tipo batelada de 2L (Figura 5.1 a). Para a reação de obtenção do biodiesel de soja, foram mantidas as seguintes condições: razão molar óleo de soja:etanol de 1:10 (m/m), catálise alcalina com 1% m/m de NaOH em relação ao óleo de soja, sob agitação de 370 rpm e temperatura constante de 70 °C. No caso do biodiesel de mamona foram mantidas as mesmas condições com a única diferença que a razão molar óleo mamona:etanol foi de 1:12 (m/m). Após 30 min. de reação, seguiu-se às etapas de separação dos produtos formados: evaporação do etanol (rotoevaporador), separação das fases glicerina e biodiesel (Figura 8.1 b), lavagem do biodiesel com água destilada (10% da massa de biodiesel e acidificação com ácido fosfórico) e retirada da umidade (fosfato de potássio e filtração a vácuo).

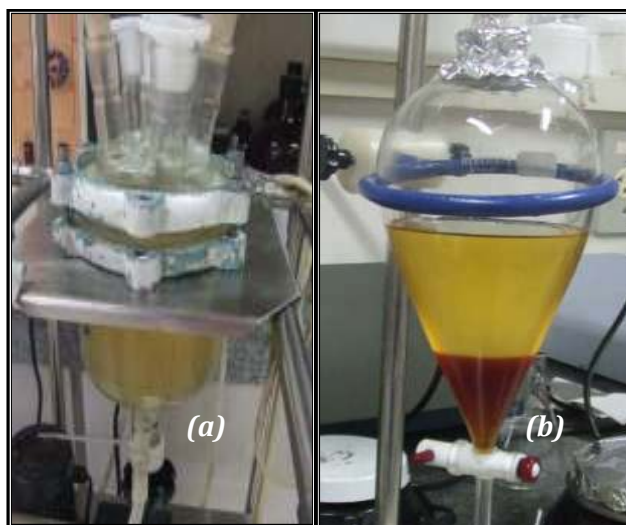


Figura 5.1 Produção de biodiesel. (a) Reação de transesterificação (b) Separação das fases.

Fonte: LDPS/UNICAMP.

O biodiesel foi caracterizado para verificar o grau de pureza usando as seguintes análises:

- ✚ Teor de umidade: titulador Karl Fischer da Metrohm, modelo 841 Titrand.
- ✚ Viscosidade e Densidade: Viscosímetro Stabinger Viscometer - Anton Paar modelo SVM3000.
- ✚ Índice de acidez: método titulométrico Ca 5a-40 AOCS.

5.1.3 Método no CG-FID

Com base em algumas pesquisas na literatura verificou-se uma grande quantidade de solventes e metodologias usadas para análises de biodiesel, glicerina e etanol, porém, o objetivo de desenvolver um método de análise comum a todos os componentes forçou a realização de testes mais detalhados na escolha das condições. Assim sendo, buscou-se um solvente com polaridade intermediária à dos componentes analisados, entre eles: n-pentano, THF (tetraidrofurano), n-heptano, tolueno e metanol (Mittelbach et al., 1996). As análises no cromatógrafo foram feitas com diferentes amostras de biodiesel de soja e biodiesel de mamona, glicerina e etanol. Primeiramente, analisou-se etanol, seguido de glicerina e biodiesel, possibilitando concluir que todos os componentes teriam bons resultados cromatográficos de

acordo com o solvente selecionado. No Capítulo 6 serão apresentados os cromatogramas encontrados para dar suporte à escolha do solvente de análise.

Com o solvente de análise já definido, deu-se início à otimização das condições de operação do CG-FID para quantificar o biodiesel, etanol e a glicerina. As condições encontradas e que definem o método de trabalho no decorrer do projeto, para os sistemas de equilíbrio envolvidos na produção de biodiesel, são encontradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Condições de operação do CG-FID.

Coluna	25m x 0,32mm x 0,25 μ m
Gás de <i>make up</i>	ar sintético e hidrogênio
Gás de arraste	Nitrogênio
Temperatura do detector FID	240 °C
Temperatura do injetor	240 °C
<i>Split ratio</i>	50:1
Quantidade de amostra injetada	1 μ L
Pressão da coluna	15 psi
Programação de temperatura do forno	Tinicial= 35°C (mantendo por 0,5 min). Rampa de aquecimento até 185°C (35°C/min) Rampa de aquecimento até 200°C (5°C/min, mantendo por 2,5 min) Rampa de aquecimento até 230°C (10°C/min, mantendo por 1,75 min)
Tempo total de corrida	15,04 minutos

Com o método definido, foi necessário construir as curvas de calibração que são usadas para a quantificação das fases em estudo. No caso do biodiesel de soja e biodiesel de mamona eles são uma mistura de ésteres onde o éster de maior proporção é o etil linoleato e o etil ricinoleato, respectivamente. Foi necessário conhecer a quantidade presente nas amostras, pois com estes compostos serão feitas as simulações, sendo o etil linoleato o biodiesel de soja e o etil ricinoleato o biodiesel de mamona. Entretanto, para a construção das linhas de amarração dos sistemas de equilíbrio líquido - líquido deva-se conhecer a maior parte dos ésteres presentes no biodiesel para definir por completo o composto e, por tanto, os outros ésteres estudados foram: etil oleato, etil palmitato e etil linolenato. As concentrações usadas para as curvas de calibração foram baseadas nas possíveis quantidades de biodiesel, glicerina e etanol

presentes nas amostras, tendo em conta que, para o biodiesel, a mistura de ésteres tem uma percentagem praticamente definido segundo a informação do óleo de mamona e óleo de soja encontrados, como posteriormente será apresentada no Capítulo 6, na Tabela 6.2. Para a glicerina, foi necessário fazer duas curvas de calibração, pois se encontram grandes e pequenas quantidades do composto nas fases. Para se trabalhar na região linear, foi obtida uma curva de calibração para a glicerina na faixa de concentração referente à fase rica em glicerina e outra na faixa de concentração referente à fase rica em biodiesel. Na Tabela 5.2 são apresentadas todas as concentrações usadas para a construção das curvas de calibração.

Tabela 5.2 Faixas de concentração da curva de calibração.

<i>Componente</i>	<i>Concentração (mg/mL)</i>					
	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₃</i>	<i>C₄</i>	<i>C₅</i>	<i>C₆</i>
<i>Etil linoleato</i>	0,20	0,90	6,00	12,00	18,00	24,80
<i>Etil palmitato</i>	0,30	0,60	1,00	3,00	4,00	5,60
<i>Etil oleato</i>	0,10	0,50	0,90	4,00	8,00	12,00
<i>Etil linolenato</i>	0,40	0,60	1,00	2,00	3,00	4,40
<i>Etil Ricinoleato</i>	0,80	5,00	10,0	15,00	25,0	32,44
<i>Etanol</i>	0,87	9,80	25,24	30,10	70,10	90,30
<i>Glicerina fase Biodiesel</i>	0,83	1,33	4,46	7,11	10,20	-
<i>Glicerina Fase glicerina</i>	25,40	46,02	88,48	101,70	-	-

5.1.4 Construção das curvas binodais.

De acordo com Gonzalez et al. (1986), as curvas binodais de sistemas ternários (à temperatura constante) podem ser determinadas pela titulação da mistura de dois componentes de concentrações conhecidas com um terceiro componente, até a observação de um turvamento da solução.

Na Figura 5.2, é possível visualizar a montagem experimental onde foram medidas as curvas binodais para as misturas ternárias indicadas anteriormente. As experiências foram realizadas numa célula de equilíbrio líquido-líquido encamisada, sendo a temperatura da mistura controlada por circulação de água de um banho termostático. Utilizou-se um termômetro de mercúrio para medir a temperatura dentro da célula, com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ e, assim, garantir que se encontraria a temperatura desejada. A célula de equilíbrio líquido-líquido foi colocada acima de uma placa de agitação, em que foi utilizado um agitador magnético, para permitir a completa homogeneização da mistura em estudo. Para a fase rica em biodiesel dentro da célula, foi colocada uma massa conhecida de biodiesel e etanol, sendo a mistura binária titulada com água ou glicerina até ser visível o ponto de turvação. No caso da fase rica em glicerina, foi colocada glicerina e etanol e a mistura binária titulada com biodiesel até ser visível o ponto de turvação. A análise turbidimétrica era concluída quando a mistura passava de límpida a turva. A água, glicerina ou biodiesel foram adicionados gota a gota, através de uma bureta, com agitação permanente até ser visível a turvação da mistura. Estipulou-se que o tempo entre adição de gotas seria de 03 minutos para garantir que a solução se encontrava homogênea, pois, por vezes, a adição de uma gota ocasionava uma ligeira turvação que desaparecia com agitação persistente durante alguns minutos. As soluções foram preparadas pela medida das massas dos componentes na balança analítica e a titulação foi realizada com uma bureta. O volume do componente adicionado foi transformado em massa através de sua densidade, sendo que para a construção das curvas binodais, essas massas foram transformadas para frações mássicas.



Figura 5.2 Determinação experimental das curvas binodais.

5.1.5 Determinação do tempo de repouso e tempo de agitação

Para se ter a maior confiança que as fases em estudo atingiram o equilíbrio de fases, foi realizado um planejamento experimental 2^2 tendo como objetivo verificar a influência do tempo de agitação e do tempo de repouso na composição das fases. Todas as análises foram realizadas do mesmo modo que as descritas posteriormente no item 5.2, usando para cada formação do equilíbrio o mesmo ponto de mistura para o sistema de equilíbrio líquido-líquido biodiesel de soja+ etanol+glicerina a 25 °C.

Para a análise de todos os dados do planejamento fatorial, foi utilizado o programa computacional *STATISTICA 7.0*.

5.2 Construção das Linhas de Amarração: determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido

A determinação das linhas de amarração é a etapa principal deste estudo, pois estes dados serão utilizados na predição dos coeficientes de atividade para o sistema em questão.

Neste procedimento, foram preparadas misturas ternárias com composições que pertencem à região de formação de duas fases (região abaixo da curva binodal). Assim, com ajuda das curvas binodais encontradas, foram escolhidos alguns pontos nesta região e, através de suas frações mássicas, foram calculadas as massas de cada componente para cada ponto do experimento.

Nas células de equilíbrio, o volume interno proporcionado para a realização dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido ficou em torno de 40 mL e para isto se fez a conversão dos volumes a massa com ajuda das densidades dos compostos em estudo. Assim, na balança analítica, foram pesados os três componentes (sistema ternário) diretamente na célula de equilíbrio para evitar perda dos mesmos. Para pesar os componentes do sistema quaternário, foi usada a seguinte seqüência: no sistema biodiesel + etanol + glicerina + NaOH, foi pesado diretamente na célula de equilíbrio 1% do catalisador (NaOH) da massa total dos pontos de mistura e, em seguida, pesado o etanol, a célula foi fechada com a tampa e levada sob agitação por 10 minutos para possibilitar a completa solubilização do catalisador e posteriormente não permitir a formação de sabão. Concluído este tempo de agitação, a célula foi levada novamente para a balança analítica para poder continuar pesando os demais componentes deste sistema quaternário, como são a glicerina e por ultimo o biodiesel. Para os sistemas que contêm biodiesel + etanol/glicerina + água+ NaOH foram pesados diretamente na célula de equilíbrio todos os componentes, sendo pesado primeiro o 1 % de NaOH, seguido da água para possibilitar a solubilização do catalisador e, finalmente, pesados a glicerina/etanol e biodiesel.

Imediatamente após a pesagem, foi colocado a barra magnética junto com a solução e fechada a célula. Em seguida, a célula foi conectada ao banho termostático e deixada a solução

sob agitação vigorosa por 03 horas para total contato entre os componentes e, logo após, as soluções foram mantidas em repouso por, aproximadamente, 12 horas para a separação das fases em estudo. O tempo de repouso e o tempo de agitação foram baseados em experimentos feitos no projeto com a finalidade de se ter maior confiança do período para que os sistemas atinjam o equilíbrio. Eles são apresentados no Capítulo 6. Na Figura 5.3 é apresentado o esquema experimental para a formação do equilíbrio de fases líquido - líquido.



Figura 5.3 Esquema para a formação do equilíbrio líquido-líquido.

É importante que a interface entre as fases formadas fique localizada, aproximadamente, no centro da célula para não haver perturbação do sistema em equilíbrio na retirada das amostras. Além disso, as misturas adicionadas dentro da célula devem ocupar todo o volume da mesma, para evitar a formação de vapores, e, conseqüentemente, um equilíbrio líquido – líquido - vapor indesejável.

No decorrer dos experimentos, foi verificado que nos sistemas que contêm água era preferível usar pontos de mistura nos quais a quantidade de água e etanol fossem quase proporcional à quantidade de biodiesel, pois, às vezes, usar quantidades maiores fazia com que

a solução apresentasse uma emulsão, dificultando a agitação e a posterior separação das fases, tornando as fases brancas, possivelmente pela formação de sabão, sendo necessário descartar para as posteriores análises estes pontos de mistura, como mostrado na Figura 5.4. Assim, a maior parte dos pontos de mistura extraídos das curvas binodais foram tomados evitando a possível formação destes problemas, verificando-se, durante os experimentos, que as interfaces dos sistemas possuíam uma boa nitidez, facilitando as retiradas das amostras e a visualização da formação das fases (fase rica em biodiesel cor amarela, fase rica em água cor leitosa e fase rica em glicerina cor límpida).



Figura 5.4 Problemas encontrados nos sistemas de equilíbrio contendo a presença de água.

Para a determinação, no equilíbrio, das concentrações dos componentes em cada fase, foram retiradas amostras das duas fases formadas, de cada ponto experimental para serem analisadas. As amostras foram retiradas, uma de cada vez, com uma seringa de vidro de 5 mL e agulha de 6 cm de comprimento, comprimento este que alcança o centro da célula para que a amostra não viesse a sofrer nenhuma alteração devido à interferência das paredes. A cada retirada, a seringa e a agulha foram lavadas e secadas em estufa para evitar contaminação cruzada. Após coletadas as amostras, estas foram acondicionadas em frascos âmbar vedados por uma tampa de pressão e uma de rosca. Por fim, as amostras foram levadas para análise.

5.3 *Análise das fases.*

5.3.1 *Análise Biodiesel, Glicerina e Etanol*

Para fazer as análises do biodiesel, glicerina e etanol no CG-FID, as fases foram diluídas. No caso da fase rica em biodiesel, 1 grama em 25 mL de metanol e para as fases ricas em glicerina e água, 1 grama em 10 mL de metanol para que as concentrações presentes nas fases ficassem na faixa de concentrações feitas para a curva de calibração. Todas as análises foram feitas em triplicata. A metodologia adotada para a análise destes compostos está descrita com maior ênfase no item 6. 1. 2.

5.3.2 *Análise da água*

O conteúdo de água das fases em estudo (fase rica em biodiesel, fase rica em glicerina e fase rica em água) foi realizado pela titulação Karl Fischer, onde se pesou uma quantidade de massa da amostra original coletada inicialmente da célula de equilíbrio. Antes de efetuar as análises se realizou uma calibração do equipamento. Esta foi realizada com água deionizada e faz parte dos cálculos no fator de correção da solução de Karl Fischer.

5.3.3 *Análise do Catalisador*

A análise do catalisador (NaOH) foi realizada através da titulação potenciométrica com ácido clorídrico (HCl) 0,01N. A técnica consiste em observar a diminuição de pH na medida em que é adicionado o titulante. Durante o processo, observa-se, no gráfico de pH vs. volume de titulante, um ponto de inflexão na curva. Este ponto de inflexão é o ponto exato em que ocorre a neutralização. Então, pode-se obter o volume preciso de HCl gasto na neutralização, o pH de neutralização e a concentração do NaOH. As amostras foram diluídas para fazer as análises em metanol.

5.3.4 Cálculo e Validação dos Parâmetros Binários

Para realizar a regressão dos parâmetros termodinâmicos foi usado Aspen Plus 2006 “Properties User Interface”. O simulador é capaz de ajustar modelos termodinâmicos a dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, tornando possível a obtenção de parâmetros de interação binários que possam representar sistemas com componentes que não se encontram no banco de dados, assim como, a introdução de melhores parâmetros, previamente selecionados. O método de regressão no simulador foi o de encontrar a minimização da função objetivo baseado no princípio da máxima verossimilhança. O algoritmo Brill-Luecke foi usado para obtenção dos parâmetros do modelo com o método de iniciação de Deming, como descritor por Machado (2007) e Garcia et al. (2009). Os modelos que foram considerados para encontrar o coeficiente de atividade são os modelos NRTL, UNIQUAC e NRTL Eletrolítico (E-NRTL).

O simulador Aspen Plus usa para calcular os parâmetros binários do modelo NRTL e UNIQUAC as equações 3.18 e 3.29, respectivamente, onde o parâmetro A_{ij} é dependente da temperatura. Para os dados experimentais encontrados neste trabalho é preciso só calcular o parâmetro B_{ij} , pois, todos os sistemas de equilíbrio líquido – líquido foram construídos a temperatura constante, e assim o termo A_{ij} das equações 3.18 e 3.29 desaparece.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases envolvidas no sistema foram feitas através do desvio rms (*root mean square*), dado por:

$$\Delta w = 100 * \left[\frac{\sum_i^M \sum_j^{N^*-1} (w_{ij}^{\alpha exp} - w_{ij}^{\alpha cal})^2 + (w_{ij}^{\beta exp} - w_{ij}^{\beta cal})^2}{2MN^*} \right]^{1/2} \quad (5.1)$$

Onde M e N^* representam o número de componentes e a quantidade de dados de equilíbrio (*tie line* ou linha de amarração), respectivamente; os sobrescritos α e β referem-se às duas fases em equilíbrio (fase rica em biodiesel e fase rica em glicerina); os sobrescritos ‘exp’ e ‘cal’ são os valores experimentais e calculados na fase líquida.

Na Figura 5.5 é apresentado um fluxograma com as etapas da metodologia do projeto: ensaios preliminares, formação do equilíbrio e análise das fases.

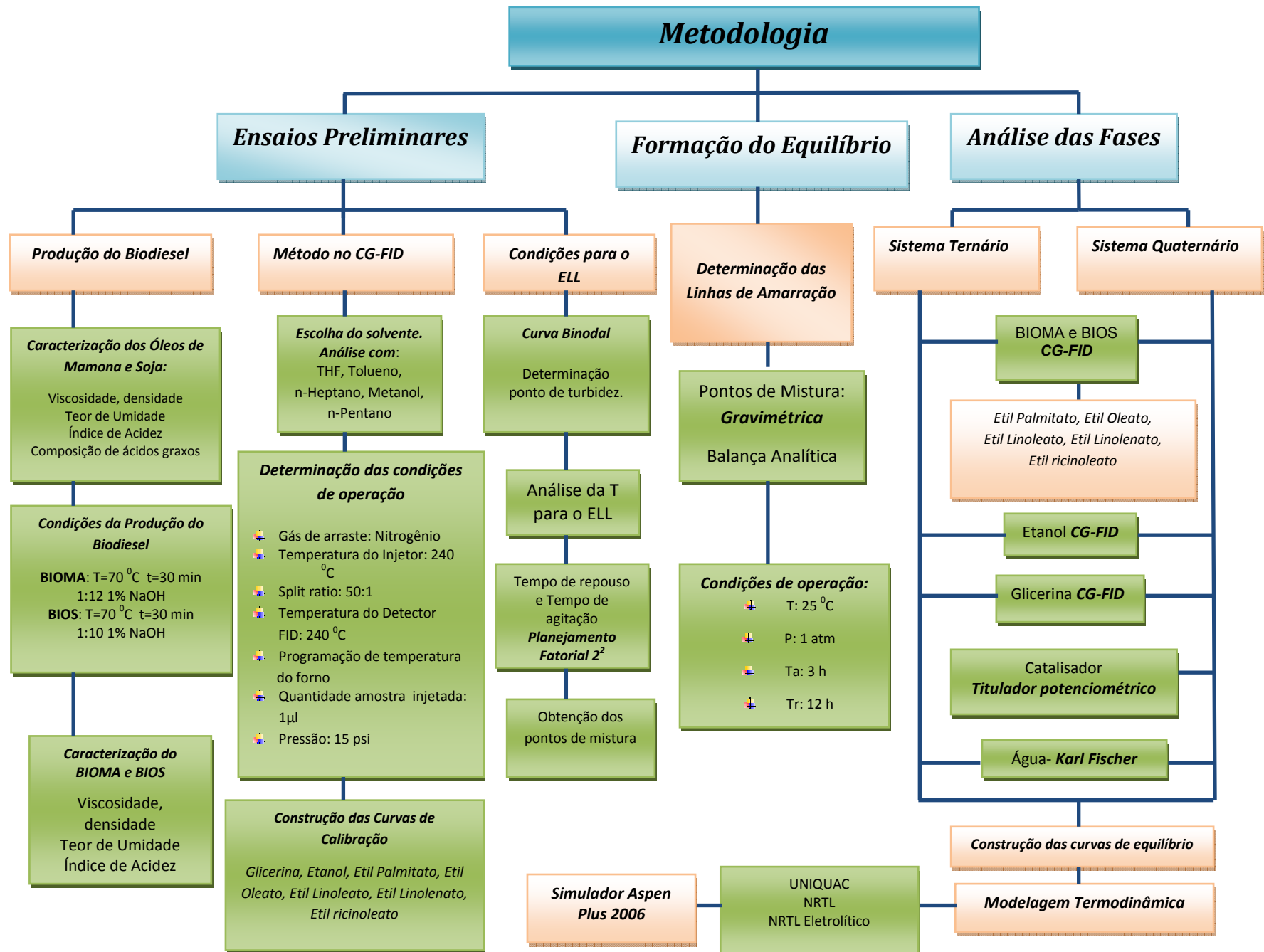


Figura 5.5 Diagrama de bloco da metodologia

5.4 Conclusões

É indispensável para a construção das curvas de equilíbrio líquido - líquido, usar uma metodologia que garanta a boa representação dos dados experimentais. Para este fim foi dividida a metodologia em três etapas fundamentais que envolvem cada uma das condições usadas para a formação do equilíbrio.

Nos estudos preliminares foram caracterizados os óleos vegetais e produzida a matéria prima para a formação dos equilíbrios de fases como é o biodiesel, sendo este obtido com as melhores condições encontradas por pesquisadores do LDPS/LOPCA, para assim fornecer um conhecimento global das etapas usadas na caracterização das correntes de produção. Além disso, uma descrição detalhada das condições usadas para a formação do equilíbrio foi apresentada, desde a determinação da temperatura de trabalho através de curvas binodais, determinação dos tempos de repouso e agitação pela utilização de um planejamento 2^2 , até a informação usada no desenvolvimento do método cromatográfico. Na formação de equilíbrio, foi definida a metodologia usada para encontrar as linhas de amarração, sendo objetivo principal deste trabalho e, na etapa de na análise das fases, foram discutidas cada uma das análises químicas usadas para caracterizar os compostos presentes nas fases.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo 6. Desenvolvimento de métodos para a caracterização dos sistemas ternários e quaternários

Neste Capítulo, são apresentados, na primeira parte, os resultados da caracterização dos óleos e do biodiesel e, posteriormente, são apresentados o desenvolvimento do método cromatográfico e as condições de operação necessárias para a formação do equilíbrio líquido-líquido.

6.1 Propriedades físico químicas dos óleos e do biodiesel

Freedman *et al.* (1986) e Silva (2005) relatam que se a acidez do óleo for baixa (considerado aceitável para produção de biodiesel 2 mg KOH/g óleo), não é necessário neutralizá-lo, pois, deste modo a reação procederá com maior eficiência. Também, é importante frisar que a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares. No que compete à umidade, ambos enfatizaram que todas as matérias-primas deveriam ser anidras, com isto, o óleo deveria obter valor abaixo ou igual a 0,5% de teor de água, que é ideal para a reação de transesterificação, em virtude de não ocasionar a formação de sabão, além de favorecer o rendimento da reação.

De acordo com estes relatos, foram feitas neste trabalho, algumas análises químicas do óleo de soja refinado e do óleo de mamona, conforme ilustra a Tabela 6.1, antes de iniciar a síntese do biodiesel. Foi constatado que o óleo não apresentou nenhuma alteração que pudesse comprometer a qualidade do biodiesel.

Tabela 6.1 Parâmetros químicos do óleo de soja e óleo de mamona usado no experimento.

Análises	Óleo mamona	Óleo Soja
<i>Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)</i>	1,3297	0,0978
<i>Ácidos Graxos Livres (%)</i>	0,6582	0,1946
<i>Umidade (% água)</i>	0,1260	0,0600
<i>Viscosidade Cinemática a 40°C (mm².s-1)</i>	249,48	31,5135
<i>Densidade a 20°C (g/mL)</i>	0,9490	0,9067

A determinação da composição de ácidos graxos livres dos óleo de soja e de mamona é apresentada na Tabela 6.2 e os cromatogramas das respectivas análises realizadas estão representados nas Figuras 6.1 e 6.2.

Tabela 6.2 Composição em ácidos graxos livres do óleo de soja e de mamona usados nos experimentos.

Acido Graxo	% Mássica	
	Óleo de soja	Óleo de mamona
Palmítico (C16:0)	11,3	1,35
Esteárico (C18:0)	3,3	0,78
Oléico (C18:1)	24,7	2,42
Linoléico (C18:2)	54,5	3,08
Linolênico (C18:3)	0,8	0,24
Ricínoléico (C18:1-OH)	-	91,21

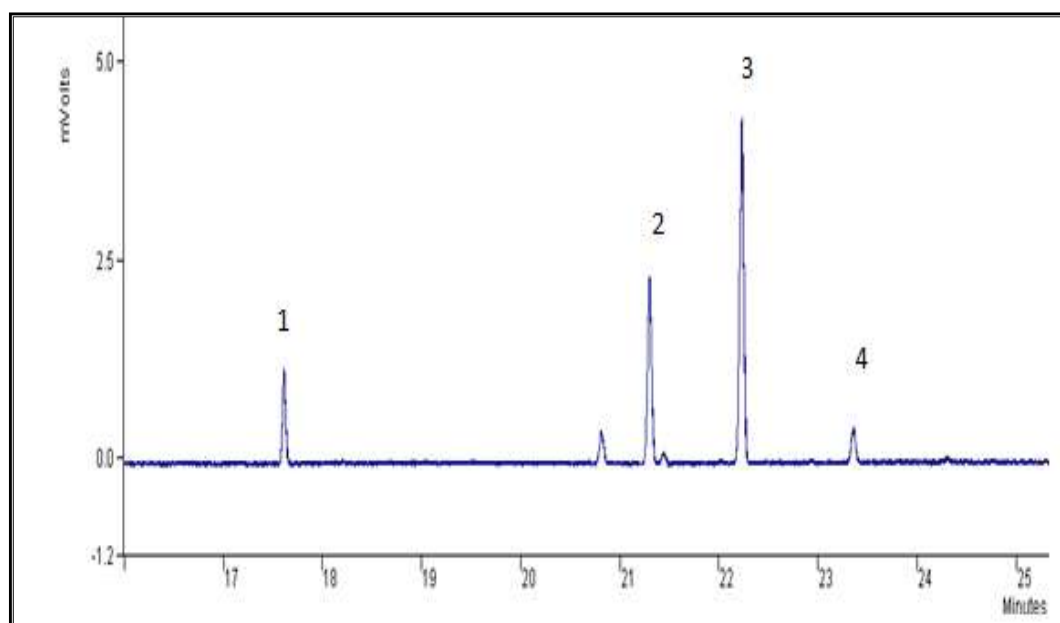


Figura 6.1 Ácidos graxos livres do óleo de soja usado nos experimentos. (1) palmítico, (2) oléico, (3) linoléico, (4) linolênico.

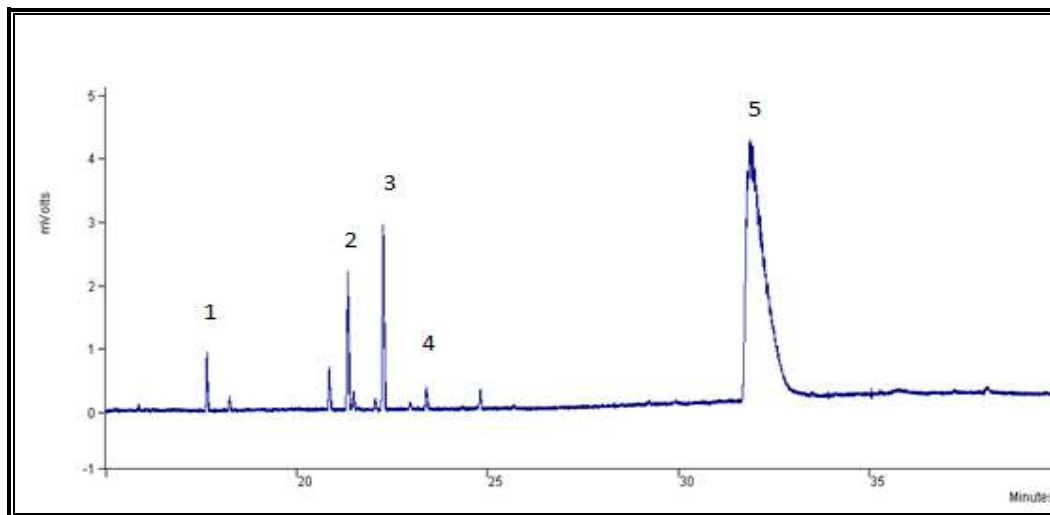


Figura 6.2 Ácidos graxos livres do óleo de mamona usado nos experimentos. (1) palmítico, (2) oléico, (3) linoléico, (4) linolênico, (5) ricinoléico.

Na Tabela 6.2, observou-se que a composição mássica de ácidos graxos livres do óleo de soja que está sendo usada nos experimentos é de 91,3% para os ácidos graxos: palmítico, oléico, linoléico e linolênico. Para o caso do óleo de mamona foi encontrada uma composição mássica de 98,3% entre os ácidos graxos: palmítico, oléico, linoléico, linolênico e ricinoléico. Esta composição confirma o alto teor de ácido linoléico (54,5% m/m) e ácido oléico (24,7% m/m) no óleo de soja, assim como um alto teor de ácido ricinoléico (91,21% m/m) no óleo de mamona.

Para efeitos da análise dos sistemas envolvidos na produção do biodiesel e que são estudados no presente trabalho é de grande importância que o biodiesel usado nos experimentos possa ter a maior pureza possível e cumpra as especificações do mercado; para comprovar isto foi analisado o biodiesel produzido. As propriedades físico-químicas encontradas estão de acordo com as especificações para o biodiesel, o que permite trabalhar com o produto obtido em todos os experimentos sem nenhuma purificação adicional. Na Tabela 6.3 são apresentados os dados físico-químicos encontrados para o biodiesel de soja e o biodiesel de mamona.

Tabela 6.3 Parâmetros químicos do biodiesel de soja e biodiesel de mamona usado nos experimentos.

<i>Análise</i>	<i>BIOM</i>	<i>BIOS</i>
<i>Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)</i>	0,4736	0,0995
<i>Ácidos Graxos Livres (%)</i>	0,2380	0,0500
<i>Umidade (% m/m água)</i>	0,0480	0,0430
<i>Viscosidade Cinemática a 40°C (mm².s-1)</i>	13,3755	4,4975
<i>Densidade a 20°C (g/mL)</i>	0,9141	0,8780

6.2 Escolha do Solvente utilizado para o desenvolvimento da metodologia no CG-FID

Em uma primeira etapa, foi testada a solubilidade dos solventes escolhidos apenas no componente etanol. Verificou-se que a solubilidade se dava por completo para todos os solventes escolhidos. Além disso, precisa-se saber o comportamento do solvente com respeito ao tipo de coluna usada neste projeto. Para esclarecer todas as dúvidas com respeito às solubilidades destes solventes frente aos compostos em estudo, foram injetadas no CG-FID diferentes amostras de etanol com cada um dos solventes. Os resultados são apresentados na Figura 6.3. Inicialmente, se testou com diferente programação da temperatura do forno, porque a resolução dos picos referentes ao etanol não eram satisfatórios. Então, foram feitas modificações no método cromatográfico até que as análises apresentassem as melhores condições com respeito aos solventes em separado.

O solvente n-pentano apresenta um bom perfil na separação do etanol, tendo sido feitos vários testes para comprovar quais eram as condições de melhor separação do etanol; encontrando-se que a condição ótima da análise do etanol usando este solvente foi em uma temperatura inicial de 75 °C com isoterma de 03 min. Nessa condição, devido ao baixo ponto de ebulição dos componentes, os cromatogramas já eram satisfatórios como é apresentado na Figura 6.3 (a).

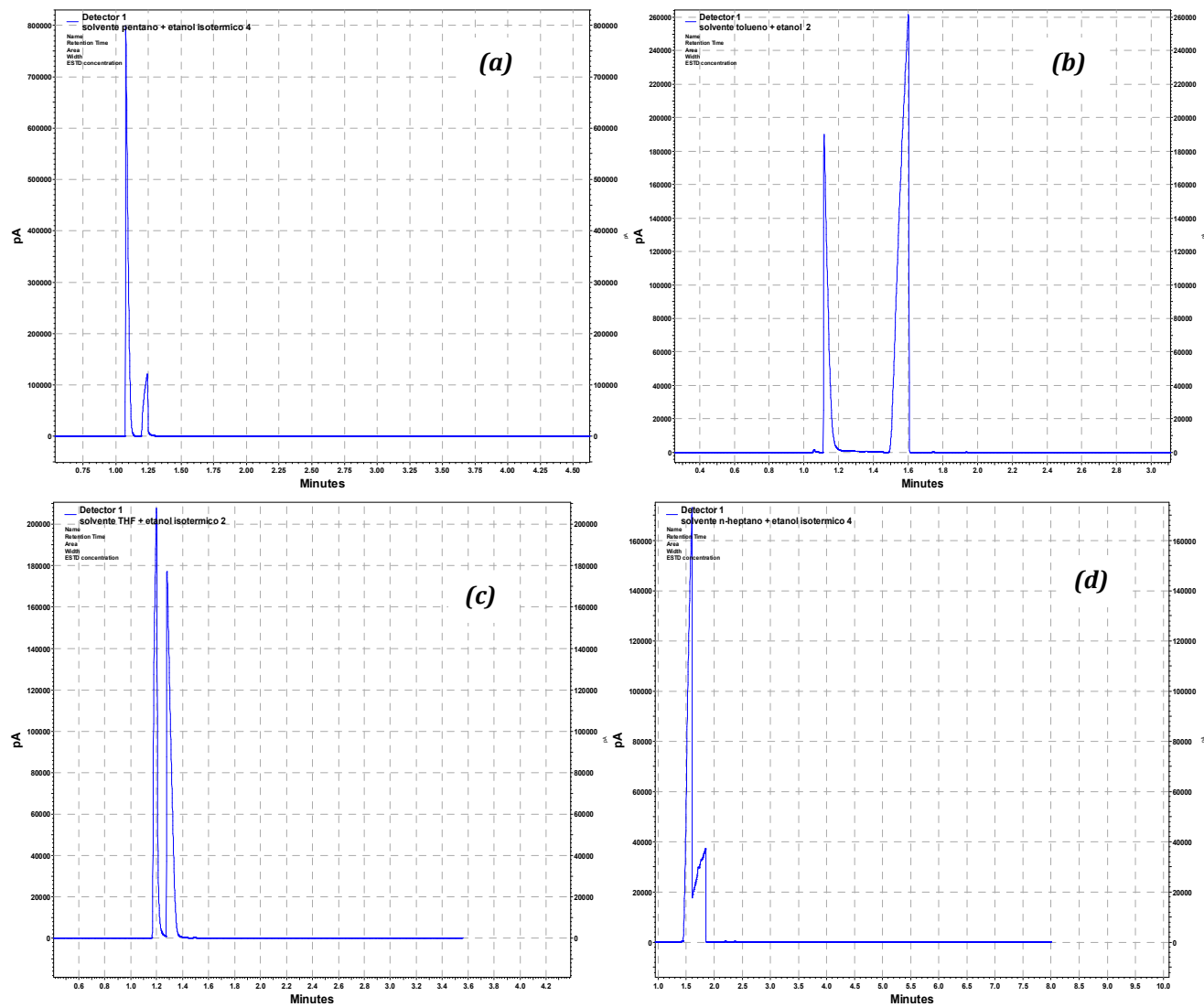


Figura 6.3 Cromatogramas de análise dos solventes com o etanol. (a) n-pentano, (b) tolueno, (c) THF (tetraidrofurano) (d) n-heptano.

Utilizando o tolueno para a análise do etanol, notou-se uma boa separação entre os componentes durante alguns testes, mas os perfis apresentaram picos consideravelmente largos na base. Na tentativa de melhorar a resolução dos picos, algumas mudanças na rampa de temperatura foram realizadas, mas as mudanças não surgiram efeitos satisfatórios em relação aos perfis dos picos dos componentes, Figura 6.3 (b), fazendo com que se descartasse esse solvente no desenvolvimento do método.

Para os testes envolvendo o solvente THF, nenhum resultado obtido foi satisfatório, pois com o desenvolver do método, os picos não separaram de maneira esperada. A cada tentativa de aperfeiçoamento da análise, os perfis obtidos de cada componente mostraram uma visível queda de qualidade dos resultados. Na Figura 6.3 (c) é apresentado um perfil do comportamento deste solvente mostrando que não é um solvente promissor para dar continuidade no desenvolvimento da metodologia.

Para o solvente n-heptano, os cromatogramas inicialmente obtidos não apresentavam perfis adequados para dar continuidade ao desenvolvimento da metodologia cromatográfica, devido a que o pico do solvente sobrepôs ao pico do etanol, impossibilitando a identificação dos mesmos. Com a intenção de procurar o melhor comportamento do solvente, foram feitas várias alterações nos parâmetros de análises evidenciando-se uma pequena separação dos picos do solvente e do etanol como é apresentado na Figura 6.3 (d). Até as condições onde se analisou ainda não apresentava boa separação para considerar-lhe como um solvente adequado para diluir os compostos presentes nas fases para posteriores análises cromatográficas.

Fazendo-se a análise de etanol com metanol, os resultados nos primeiros testes foram bastante satisfatórios, pois se conseguia uma separação dos componentes nas condições analisadas e, além disso, com boas resoluções. Na Figura 6.4, pode-se observar o comportamento que apresenta o metanol.

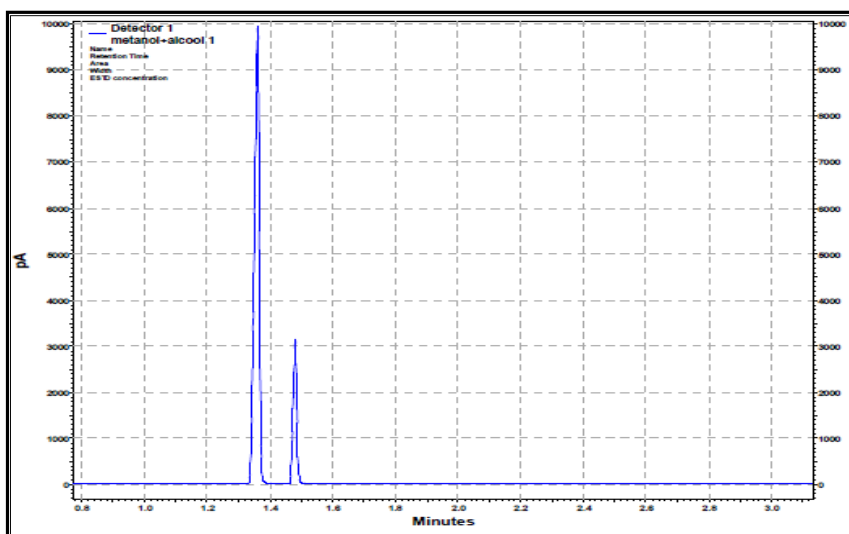


Figura 6.4 Cromatograma de análise do metanol e etanol.

Com as análises dos solventes anteriores, definiu-se inicialmente para o desenvolvimento da metodologia o metanol como o solvente que apresentou melhores condições de separação. Selecionado o metanol, começou a se fazer os testes com este solvente e amostras de glicerina, biodiesel de soja e biodiesel de mamona. Foram injetadas amostras diluídas com metanol apresentando boa resolução e separação, sendo elas levadas até aperfeiçoar a separação.

Uma vez que a separação e identificação dos compostos presentes nos sistemas de equilíbrio líquido-líquido foram encontradas com boa resolução para o metanol, é importante otimizar e padronizar as condições que podem influenciar na melhoria da afinidade com a coluna no resultado da análise. Foram testadas várias condições de operação do cromatógrafo até encontrar as melhores condições que favorecem a separação dos ésteres, etanol e glicerina; elas são apresentadas no Capítulo 5, na Tabela 5.1. Assim, deu-se início à análise das diferentes amostras a partir da metodologia montada. Para isso, foi feita a construção das curvas de calibração que vão permitir quantificar os compostos presentes nas fases.

A seguir, são apresentadas as curvas de calibração nas Figuras 6.5 e 6.6 e também é possível observar a equação da reta e o coeficiente de correlação obtido na Tabela 6.4.

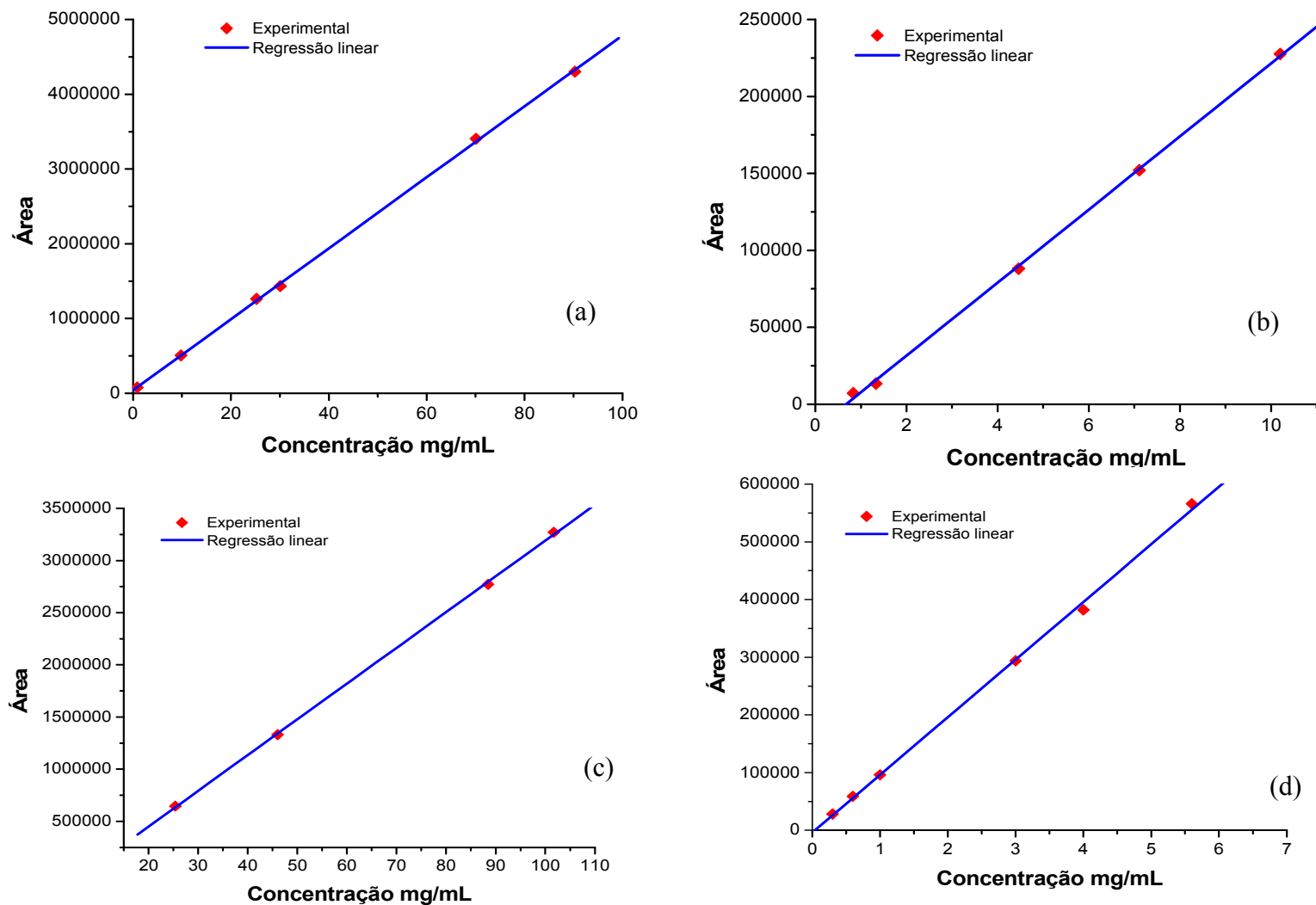


Figura 6.5 Curvas de calibração: (a) etanol, (b) glicerina para a fase rica em biodiesel (c) glicerina para a fase rica em glicerina (d) etil palmitato.

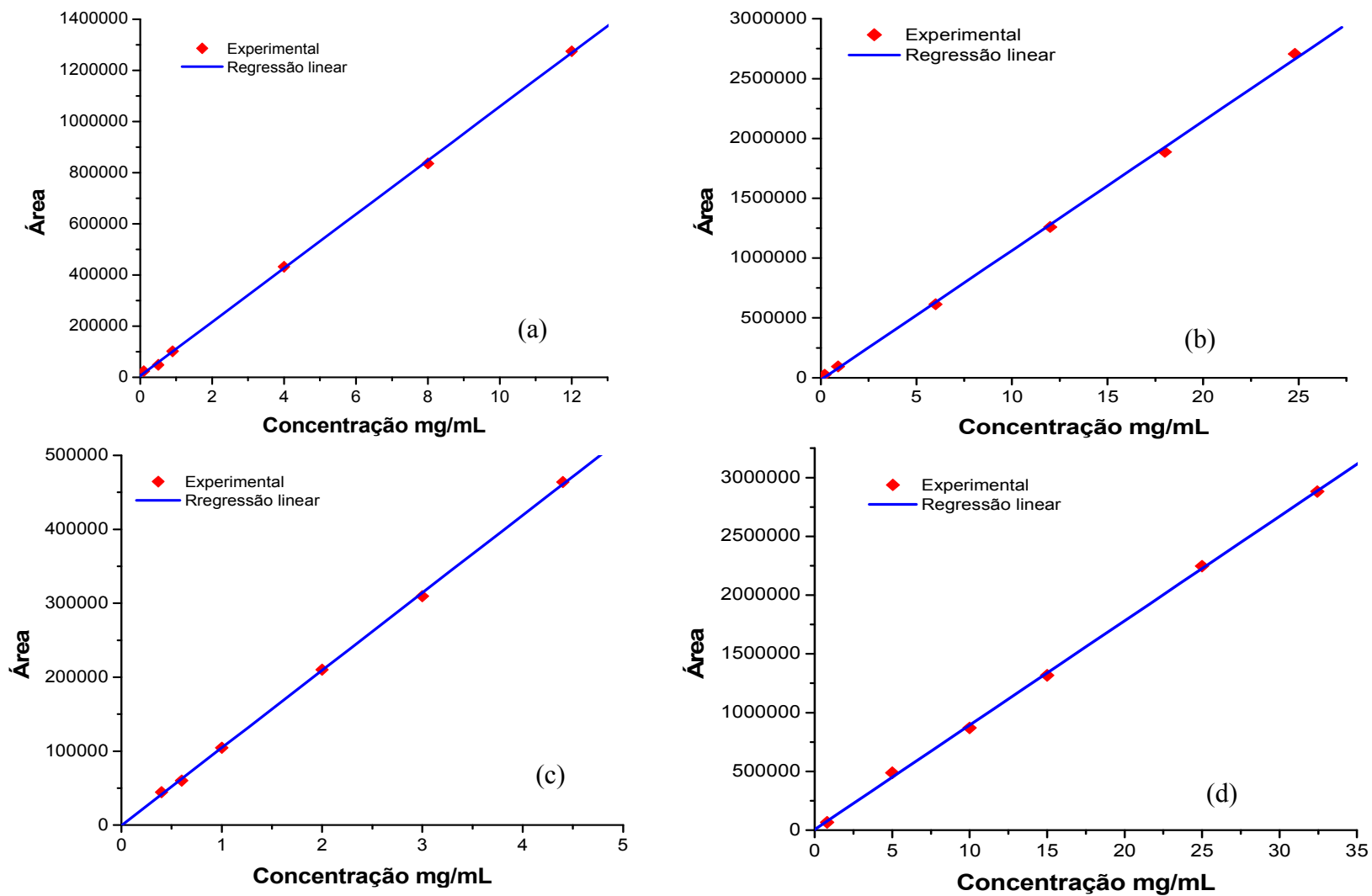


Figura 6.6 Curvas de calibração: (a) etil oleato, (b) etil linoleato (c) etil linolenato (d) Etil ricinoleato.

Tabela 6.4 Correlações das curvas de calibração.

Componente	Correlação	R ²
Glicerina fase rica em biodiesel	$y = 23765,1622x - 16066,8894$	0,9994
Glicerina fase rica em glicerina	$y = 344256,7820x - 16066,8894$	0,9997
Etanol	$y = 47477,0686x + 39723,5400$	0,9999
Etil palmitato	$y = 1000000,5200x - 424,946$	0,9986
Etil oleato	$y = 105294,3028x - 5158,3258$	0,9997
Etil linoleato	$y = 108190,4498x - 18609,6222$	0,9991
Etil linolenato	$y = 104905,1552x - 434,3619$	0,9997
Etil ricinoleato	$y = 88790,9788x + 5806,8378$	0,9994

Os valores de R² mostrados na tabela anterior indicam que as equações obtidas para representar os componentes em cada sistema são adequadas, pois todos os coeficientes de correlação obtidos foram maiores que 0,99.

Nas Figuras 6.7 e 6.8 são encontrados os cromatogramas para duas amostras das fases ricas em biodiesel de soja e mamona, respectivamente. As análises e quantificação foram feitas com as condições de operação definidas para o método no CG-FID.

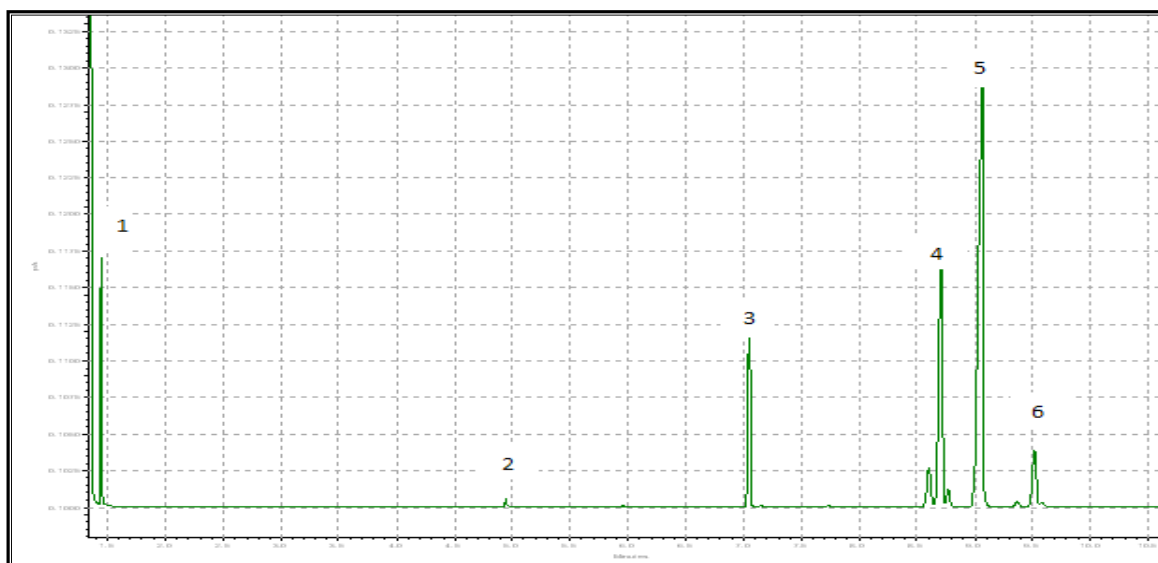


Figura 6.7 Cromatograma da fase rica em biodiesel de soja. (1) etanol (2) glicerina (3) etil palmitato (4) etil oleato (5) etil linoleato (6) etil linolenato.

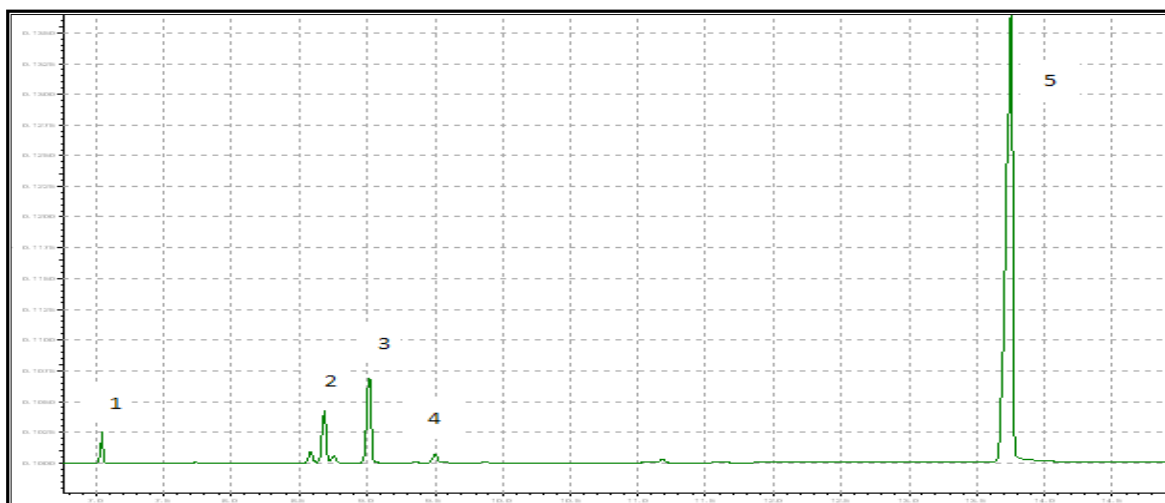


Figura 6.8 Cromatograma da fase rica em biodiesel de mamona. (1) etil palmitato (2) etil oleato (3) etil linoleato (4) etil linolenato (5) etil ricinoleato.

Nas Figuras 6.7 e 6.8 foram observados os ésteres que representam o biodiesel de soja e o de mamona. Assim, para cada formação de equilíbrio serão quantificados no biodiesel de soja os ésteres: palmitato, oleato, linoleato e linolenato e para o biodiesel de mamona os ésteres: palmitato, oleato, linoleato, linolenato e ricinoleato. Adicionalmente, também serão realizadas as quantificações da glicerina e etanol, no mesmo método cromatográfico.

Na Tabela 6.5 são encontradas as quantidades totais dos ésteres presentes no biodiesel de soja e mamona.

Tabela 6.5 Composição mássica de ésteres etílicos do biodiesel de soja e mamona usados nos experimentos.

Ésteres etílicos	BIOS % (m/m)	BIOM % (m/m)
Etil palmitato- $C_{18}H_{36}O_2$	12,33	1,10
Etil oleato- $C_{20}H_{38}O_2$	25,95	2,70
Etil linoleato- $C_{20}H_{36}O_2$	55,55	4,90
Etil linolenato- $C_{20}H_{34}O_2$	6,17	0,40
Etil ricinoleato- $C_{20}H_{38}O_3$	-	90,90

Esta composição global apresentada na Tabela 6.5, será usada no recálculo da massa total de biodiesel para a representação dos pontos de mistura na formação de equilíbrio líquido

- líquido. Levando-se em conta que o biodiesel é uma mistura de ésteres e que desses ésteres foram identificados e quantificados a maior parte destes, a correção se tornou indispensável para fechar o balanço de massa global, ou seja, o somatório das frações mássicas do sistema deve permanecer igual a um ($w_1 + w_2 + w_3 = 1$).

6.3 Determinação das curvas binodais

6.3.1 Estudo do efeito da temperatura na solubilidade

Os resultados a seguir foram feitos para definir a temperatura de operação para a formação do equilíbrio líquido-líquido em todos os sistemas de estudo. Com ajuda, inicialmente, das curvas binodais de alguns sistemas, foi feita uma comparação de temperaturas para verificar quanto a alteração de temperatura afeta a solubilidade dos compostos em análise de cada um destes sistemas.

Nas Tabelas 6.6 e 6.7 são apresentados os dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de soja + etanol + água a 25 e 50°C, respectivamente.

Tabela 6.6 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e água (4) a 25 °C.

w_1	w_2	w_4
0,3326	0,5734	0,0940
0,4477	0,4898	0,0624
0,7193	0,2476	0,0331
0,4830	0,4504	0,0666
0,1278	0,7373	0,1348
0,0951	0,7673	0,1376
0,1274	0,7483	0,1242
0,1550	0,7349	0,1102
0,8966	0,0835	0,0199
0,3040	0,6093	0,0867
0,3040	0,6093	0,0867

Tabela 6.7 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e água (4) a 50 °C.

w_1	w_2	w_4
0,0207	0,3559	0,6233
0,0208	0,2033	0,776
0,0114	0,3776	0,611
0,0041	0,1492	0,8467
0,0092	0,482	0,5088
0,0066	0,661	0,3324
0,0193	0,6407	0,3399
0,0036	0,1684	0,8281
0,031	0,702	0,267
0,5187	0,3845	0,0969
0,4901	0,4191	0,0908
0,3265	0,5561	0,1174
0,6257	0,2959	0,0783
0,1193	0,7013	0,1794
0,2336	0,6365	0,1299
0,0821	0,7183	0,1996
0,7927	0,1586	0,0486

Na Figura 6.9, são encontradas as curvas binodais do sistema biodiesel de soja + etanol + água a 50 °C e 25 °C, respectivamente. Delas serão adquiridos os pontos de mistura para a formação do equilíbrio líquido-líquido permitindo a construção das linhas de amarração.

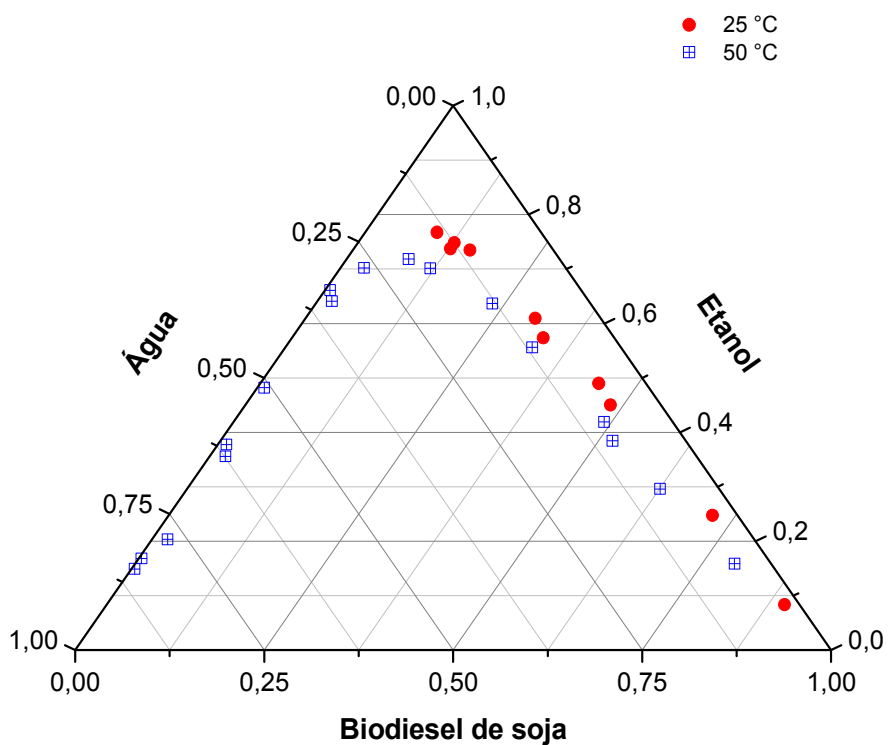


Figura 6.9 Efeito da temperatura na curva binodal para o sistema BIOS + etanol + água.

Como se pode observar na Figura 6.9, a diferença de temperatura do sistema em análise é considerável, afetando a região de duas fases. São obtidas maiores quantidades de biodiesel de soja na fase rica em biodiesel fazendo uso da menor temperatura como é a temperatura de 25 °C, pois a área representativa da fase heterogênea diminui com o aumento da temperatura.

Nas Tabelas 6.8 a 6.10 mostram-se os dados experimentais encontrados para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina a 25, 60 e 70 °C, respectivamente.

Tabela 6.8 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 25 °C.

w_1	w_2	w_3
0,2648	0,5419	0,1934
0,4516	0,4595	0,0889
0,5421	0,3884	0,0695
0,7161	0,2685	0,0154
0,8205	0,1591	0,0204
0,3328	0,5268	0,1404
0,1902	0,5815	0,2284
0,8464	0,1448	0,0088
0,5345	0,3899	0,0756
0,2122	0,5744	0,2134
0,1402	0,6010	0,2588
0,0659	0,5761	0,3580
0,7955	0,1797	0,0247
0,3984	0,4855	0,1161

Tabela 6.9 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 60 °C.

w_1	w_2	w_3
0,1280	0,5394	0,3326
0,2119	0,5201	0,2679
0,4311	0,4311	0,1378
0,8691	0,1077	0,0232
0,0878	0,5349	0,3773
0,6607	0,2889	0,0504
0,7306	0,2289	0,0405
0,7633	0,2014	0,0353
0,4968	0,3869	0,1162
0,8262	0,1587	0,0151
0,2150	0,5177	0,2673
0,0830	0,5419	0,3750

Tabela 6.10 Dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de óleo de soja (1), etanol (2) e glicerina (3) a 70 °C.

w_1	w_2	w_3
0,236	0,5167	0,2473
0,4475	0,4186	0,1339
0,0985	0,5164	0,3851
0,082	0,5116	0,406
0,6667	0,2789	0,0544
0,7276	0,2169	0,0555
0,7859	0,1597	0,0543
0,4887	0,3894	0,1219
0,2881	0,4899	0,222
0,8311	0,1015	0,0534
0,0079	0,4196	0,5724
0,0073	0,2452	0,7489
0,0064	0,2052	0,7884
0,0073	0,3354	0,6573
0,0121	0,4597	0,5282

Na Figura 6.10 é apresentada a comparação da alteração de temperatura para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina. Assim, na Figura 6.11, é apresentada a curva binodal do sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina a 25°C, a qual vai ser usada para adquirir os pontos de mistura necessários na construção das linhas de amarração.

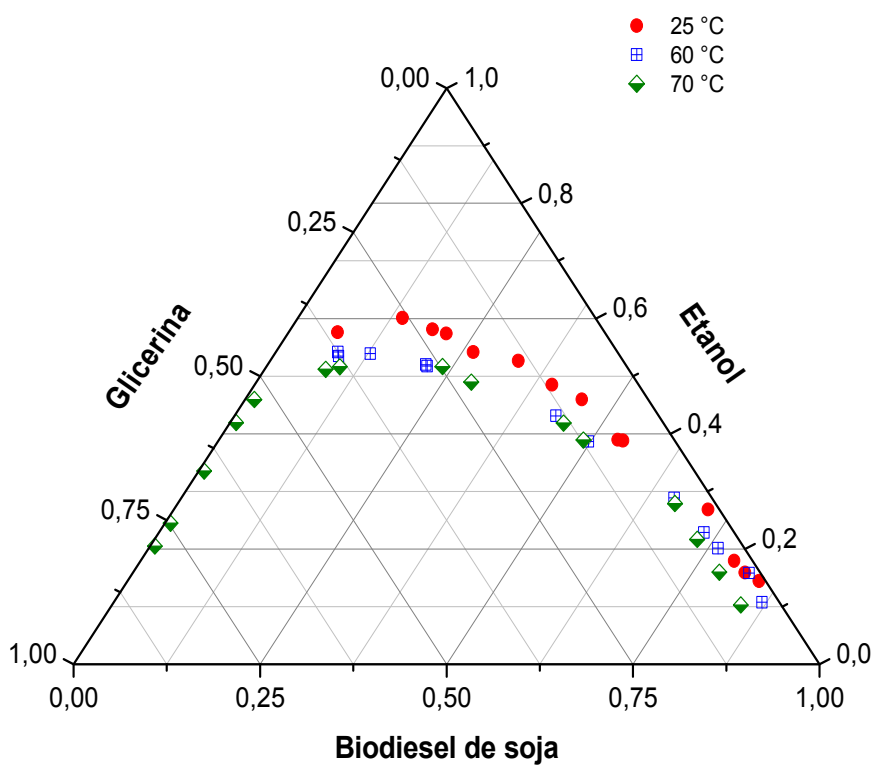


Figura 6.10 Efeito da temperatura na curva binodal para o sistema BIOS + etanol + glicerina.

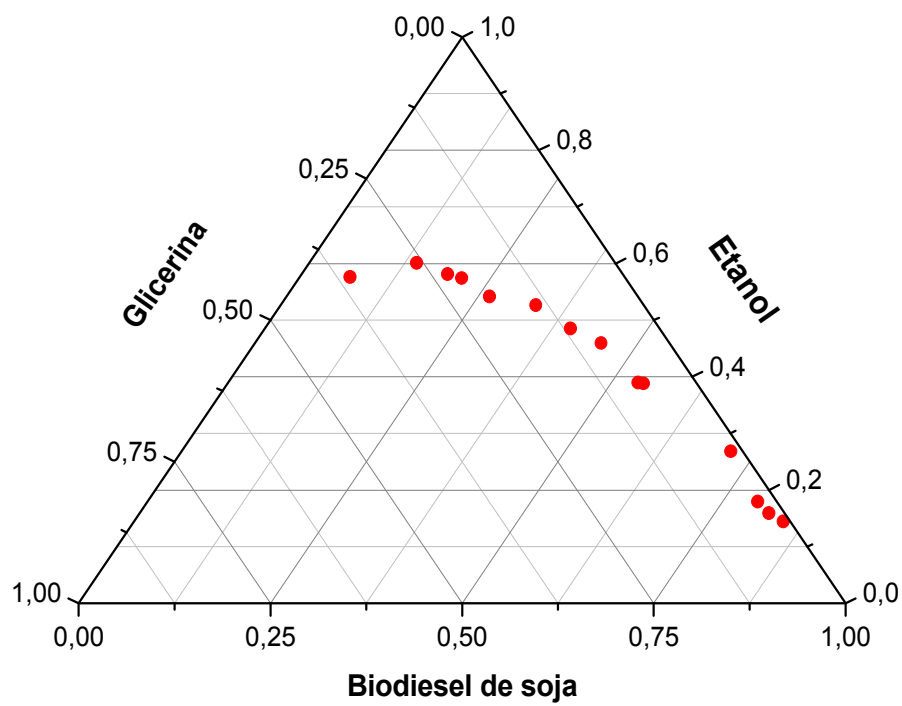


Figura 6.11 Curva binodal do sistema BIOS + etanol + glicerina a 25 °C.

Na Figura 6.10, observa-se que as misturas binárias de biodiesel de soja-etanol e glicerina-etanol são completamente solúveis, mas a solubilidade da glicerina na fase rica em biodiesel e soja é consideravelmente maior do que a do biodiesel de soja na fase rica em glicerina. Para a análise de temperaturas para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina observa-se que em uma faixa de diferença pequena, de 10 °C (60 °C a 70°C) é indiferente o aumento da temperatura, pois a região de duas fases quase se mantém igual, mais para uma faixa de temperatura de 25 °C a 70°C, apresenta-se um aumento considerável na região de duas fases, observando-se que, para a temperatura de 25 °C, maiores quantidades de biodiesel de soja na fase rica em biodiesel serão obtidas.

Assim, foi definido que para se efetuar todos os sistemas de equilíbrio líquido-líquido será usada a temperatura de 25 °C que foi onde se obteve melhor separação e, por consequência, maiores quantidades do composto de maior importância (biodiesel) na fase rica em biodiesel.

6.3.2 Comparação das curvas binodais para o Biodiesel de soja e Biodiesel de mamona

Como o biodiesel de soja e mamona é constituído de vários ésteres, sendo o de maior percentagem o etil linoleato e o etil ricoleato, respectivamente, é possível obter características diferentes nas curvas binodais, e em consequência, nos sistemas de equilíbrio por analisar. Para compreender as diferenças na solubilidade, estudou-se o efeito no sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina e biodiesel de mamona + etanol + glicerina a 60 °C (Figura 6.12), que foi a mesma temperatura que se tinha para os dois sistemas no momento da análise.

A Tabela 6.11 apresenta os dados experimentais da curva binodal para o sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina.

Tabela 6.11 Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona (1), etanol (2), e glicerina (3) a 60 °C.

w_1	w_2	w_3
0,8058	0,1419	0,0523
0,3362	0,3920	0,2718
0,1869	0,3868	0,4263
0,4967	0,3511	0,1523
0,8791	0,0901	0,0308
0,1572	0,3851	0,4577
0,5386	0,3241	0,1373
0,4462	0,3635	0,1903
0,3409	0,3831	0,2760
0,1317	0,3771	0,4913
0,00440	0,2087	0,7869
1,00E-03	0,1127	0,8863
0,00820	0,2755	0,7163
0,08090	0,3610	0,5580

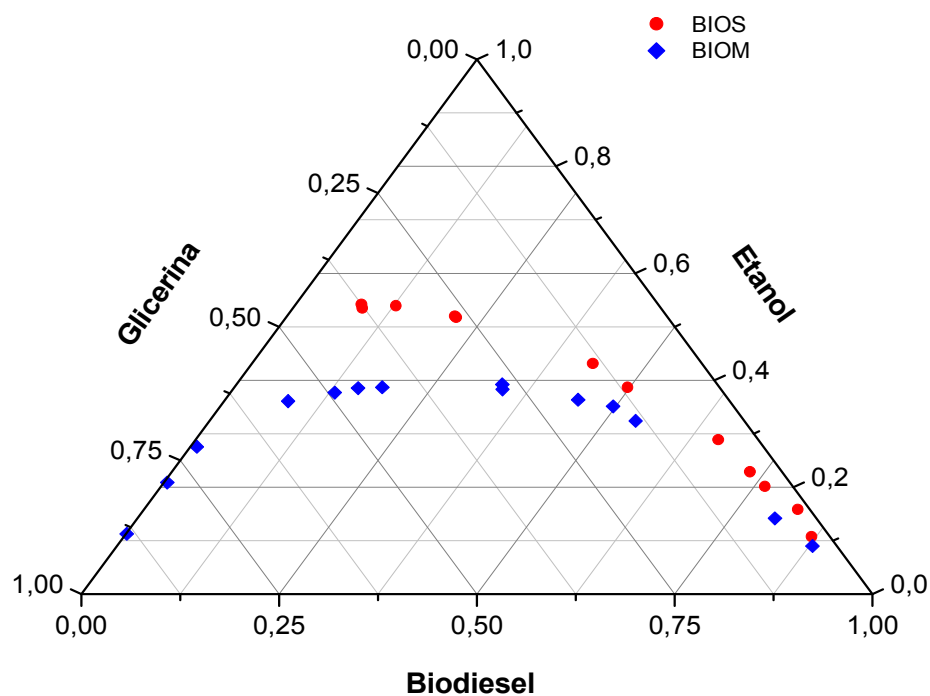


Figura 6.12 Comparação das curvas binodais para o Biodiesel de soja e Biodiesel de mamona.

Pela análise da Figura 6.12, é possível verificar que a alteração das matérias primas na obtenção do biodiesel tem grande influência na solubilidade da mistura. O biodiesel de mamona apresenta uma região de duas fases menor em comparação ao biodiesel de soja. Isto pode ser devido ao fato do éster de maior proporção no biodiesel de mamona ser o etil ricinoleato que tem a presença do grupo hidroxila na cadeia carbônica, o que confere ao biodiesel maior solubilidade em etanol e por consequência menor área heterogênea.

6.4 Planejamento fatorial – Determinação do tempo de repouso e tempo de agitação.

Durante a produção de biodiesel e análise de sistemas envolvidos, são encontradas na literatura diferentes tempos de decantação na etapa de separação da fase glicerina e da fase biodiesel após a reação de transesterificação. Murugesan et al. (2009) reportam que depois de terminada a reação de transesterificação, é necessário um tempo de, aproximadamente, de 12 h para completar a separação das fases biodiesel e glicerina. Cheng et al. (2009) reportaram que para o equilíbrio líquido-líquido do óleo de canola + ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) + metanol é necessário um tempo de agitação de 2 h e um tempo de decantação maior que 12 h. França et al. (2008) têm comentado que para a análise do equilíbrio líquido-líquido de biodiesel de mamona, glicerina e metanol foi usado um tempo de agitação de 1 h e um tempo de decantação de 30 h.

Para saber quando se atingiu o equilíbrio líquido-líquido e poder validar a metodologia para a determinação dos sistemas de equilíbrio em estudo, é importante verificar a influência do tempo de agitação e repouso na composição das fases (Maduro, 2005). Os valores reais (decodificados) do tempo de agitação (T_a) e do tempo de repouso (T_r) utilizados neste experimento estão apresentados na Tabela 6.12. A matriz de planejamento e fração mássica de biodiesel observada experimentalmente na fase rica em Biodiesel, com seus respectivos níveis codificados estão na Tabela 6.13. Para obter a porcentagem de biodiesel na fase rica em biodiesel, as amostras foram coletadas e analisadas como descrito no item 5.2.

Tabela 6.12 Faixa de valores estudados do planejamento experimental 2^2 para a determinação do equilíbrio líquido-líquido

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
<i>Tempo de Repouso h (Tr)</i>	12	18	24
<i>Tempo de agitação h (Ta)</i>	1	2	3

A Tabela 6.13 mostra a matriz de planejamento e a porcentagem de biodiesel na fase rica em biodiesel, observados experimentalmente em cada combinação de níveis. Neste planejamento, os ensaios vão do número 1 ao 7, sendo três deles repetições no ponto central. Foi feita a análise dos efeitos principais e de interação das variáveis pelo Erro Puro, a resposta é apresentada na Tabela 6.14.

Tabela 6.13 Resultados do planejamento fatorial.

Ensaio	Fração Mássica de Biodiesel na Fase rica		
	<i>Tr</i>	<i>Ta</i>	em biodiesel
1	-1	-1	0,85728
2	1	-1	0,89095
3	-1	1	0,90457
4	1	1	0,87951
5 (C)	0	0	0,88774
6 (C)	0	0	0,88504
7 (C)	0	0	0,88202

Tabela 6.14 Análise dos efeitos principais e da interação das variáveis do planejamento experimental 2² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.

	Efeito	Desvio Padrão	t(2)	p	Coeficiente
Média	0,883873*	0,001082*	817,2339*	0,000001*	0,883873*
Tr	0,004305	0,002861	1,5045	0,271377	0,002153
Ta	0,017925*	0,002861*	6,2642*	0,024549*	0,008962*
TrxTa	-0,029365*	0,002861*	-10,2621*	0,009363*	-0,014683*

* Efeitos estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$).

Para dizer se a variável é significativa ou não, utilizam-se os parâmetros estatísticos t e p . O nível de confiança utilizado foi igual a 95 %, o que significa um valor de $p < 0,05$. O valor de t mostra o quão grande é o valor do efeito em relação ao seu desvio padrão. Desta forma, nota-se que a variável tempo de agitação e as interações tempo de repouso e tempo de agitação são significativas. Embora a variável tempo de repouso não apresente efeito significativo a 95 % de confiança, ela tem que ser analisada conjuntamente porque as interações de tempo de agitação e tempo de repouso foram significativas.

O modelo que descreve os experimentos é apresentado a seguir onde Tr e Ta na equação 6.1 representam os fatores codificados.

$$Resposta = 0,88387142857143 + 0,00215 * Tr + 0,00895 * Ta - ,014 * Tr * Ta \quad (6.1)$$

A seguir, é apresentada a interpretação dos resultados obtidos utilizados para a seleção do tempo de repouso e tempo de agitação. Inicialmente, foi feita a validação do modelo utilizando análise de variância (Tabela 6.15) e, em seguida, foi gerada a superfície de resposta (Figura 6.14) e determinados os pontos que fornecem maior fração mássica de biodiesel na fase biodiesel.

Tabela 6.15 Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial de primeira ordem.

Fonte de Variação	Suma	Nº g. l	Média Quadrática	Teste F
	Quadrática			
Regressão	1,20E-3	3	4,00E-4	$\frac{MQ_{Rs}}{MQ_{res}} = 54,57$
Resíduos	2,20E-5	3	7,33E-6	
Falta de Ajuste	6,00E-6	1	6,00E-6	$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} = 0,75$
Erro puro	1,600E-5	2	8,00E-6	
Total	1,225E-3	6		
% de variação explicada (R^2)	98,04%			
% máxima de variação explicável	98,69%			

$F_{3,3} = 9,27$ no nível de 95 % para a regressão

$F_{1,2} = 18,51$ no nível de 95 % para a falta de ajuste

A razão entre a média quadrática da regressão MQ_R e a média quadrática dos resíduos MQ_r pode ser utilizada para dizer se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F. Deve-se comparar a razão MQ_{Rs}/MQ_{res} com o $F_{3,3}$. Para considerar o modelo significativo, o valor da razão MQ_{Rs} / MQ_{res} deve ser maior do que o valor de F tabelado. Quanto maior for este valor, mais evidências se têm de que pode-se considerar a regressão como útil para fins de previsão. Além disso, pode se usar um teste F da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} para avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} em relação ao valor tabelado pressupõem falta de ajuste e vice-versa. Para que não existam evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto da distribuição $F_{1,2}$ (Barros, 2003).

A partir dos dados apresentados na Tabela 6.15, ratifica-se que o modelo cumpre os dois testes F. A razão da média quadrática da regressão com a média quadrática dos resíduos é

maior do que o valor tabelado para $F_{3,3}$ a 95% de confiança, sendo o modelo linear estatisticamente significativo. Além disso, a razão da média quadrática da falta de ajuste com a média quadrática do erro puro é menor do que o valor tabelado para $F_{1,2}$ a 95% de confiança, permitindo dizer que não existe evidência da falta de ajuste. Assim, pode-se afirmar que a qualidade do modelo obtido para a previsão da formação do equilíbrio com respeito à fração mássica de biodiesel é boa.

A Figura 6.13 mostra os valores observados em função dos valores preditos pelo modelo.

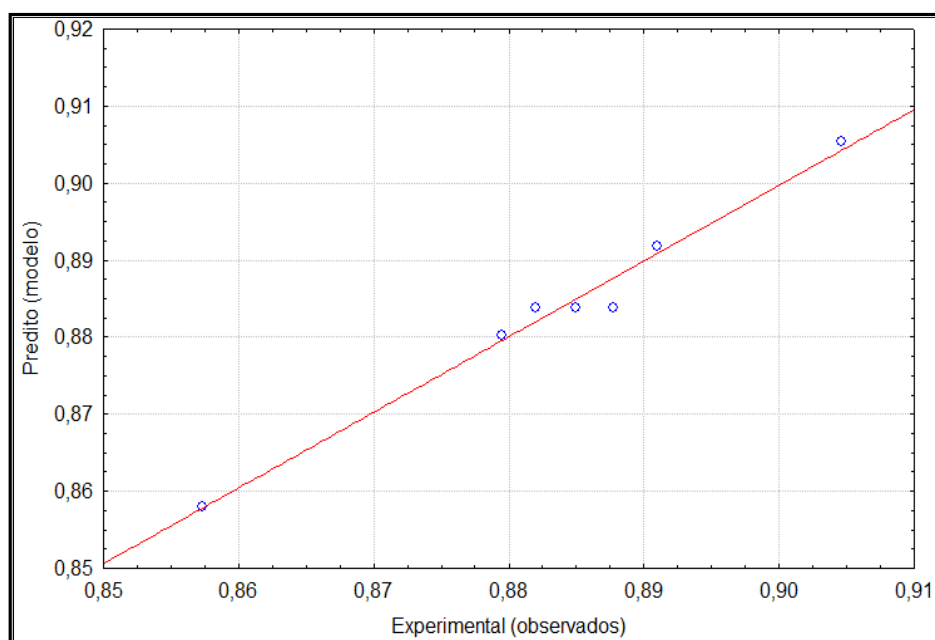


Figura 6.13 Valores observados vs valores preditos para a fração mássica de biodiesel.

A proximidade entre os dados experimentais e os obtidos através do modelo codificado (Figuras 6.13) confirma que o modelo descreve precisamente a influência das variáveis na fração mássica de biodiesel na fase biodiesel, dentro da faixa de estudo.

Utilizando o modelo obtido, foi gerada a superfície de resposta (Figura 6.14), permitindo definir as melhores condições para a formação do equilíbrio de fases.

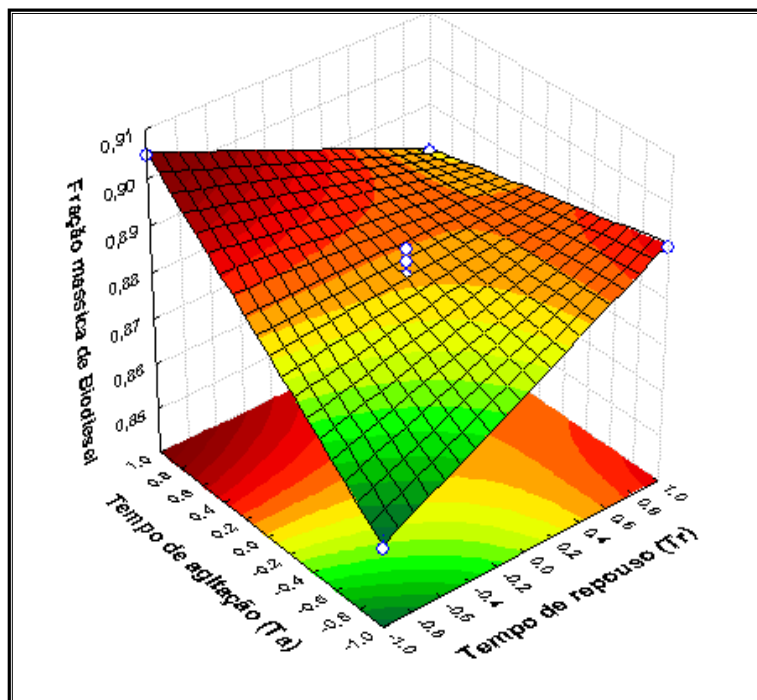


Figura 6.14 Superfície de resposta para o modelo linear.

A Figura 6.14 apresenta a superfície de resposta do planejamento onde se pode ver de forma rápida a resposta de cada uma das combinações dos fatores. A faixa de cor vermelha escuro apresenta as maiores frações de biodiesel e é dada pela combinação de um tempo de agitação de 3 h com um tempo de repouso de 12 h. A faixa de cor verde apresenta os valores das frações mais baixas de biodiesel na combinação do tempo de agitação de 1 h com um tempo de repouso de 12 h. Quando é aumentado o tempo de repouso de 12 h a 24 h não ocorreu um aumento significativo na fração mássica de biodiesel. Dos resultados aqui apresentados, conclui-se que as melhores condições para usar na formação do equilíbrio de fases é um tempo de agitação de 3 h e um tempo de repouso de 12 h. Portanto, nesta faixa, o sistema ternário, no qual se analisou somente o composto de maior interesse, que é o biodiesel, está em equilíbrio líquido-líquido. Isto quer dizer que a porcentagem do biodiesel varia sem afetar significativamente a resposta no intervalo de 95% de confiança.

Para definir completamente o melhor tempo de repouso e tempo de agitação para a formação do equilíbrio, o correto seria fazer outro experimento com outras faixas mais promissoras para determinar realmente o ponto ótimo do sistema para a célula de equilíbrio,

considerando os experimentos na região de mais altas frações de biodiesel encontradas, sendo para baixos tempos de repouso e altos tempos de agitação. No entanto, as considerações realizadas não desmerecem o estudo, servindo de análise no desenvolvimento do trabalho para definir as condições de formação do equilíbrio, sem a necessidade de fazer um planejamento mais avançado devido ao tempo prolongado que isso requer para fazer mais experimentos, considerando que isso não afetaria significativamente os objetivos definidos neste projeto.

6.5 Conclusões

Neste capítulo, foram caracterizados os óleos de soja e óleo de mamona, assim como o biodiesel de soja e o biodiesel de mamona para poder ter um conhecimento das condições de pureza com as quais os produtos serão usados no desenvolvimento do projeto, pois é indispensável que os compostos tenham o maior grau de pureza.

A utilização de um Cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID) permitiu o desenvolvimento da metodologia para a quantificação dos compostos presentes nas fases. O estudo do solvente permitiu avaliar a interação dos mesmos com as amostras, encontrando como o mais adequado o metanol. Junto a isso, foi possível fazer a definição das condições de operação do equipamento e foram construídas as curvas de calibração para o biodiesel de soja, biodiesel de mamona, glicerina e etanol.

A construção de curvas binodais e elaboração de um planejamento fatorial ajudaram na estruturação das condições necessárias para o desenvolvimento do projeto, pois a partir delas foi possível definir a temperatura de trabalho, os tempos de repouso e agitação para a formação do equilíbrio líquido-líquido.

Quando foram encontradas todas as condições necessárias para o desenvolvimento do projeto (metodologias para a análise das amostras e obtenção das melhores condições para a formação do equilíbrio líquido-líquido) se deu início a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

Capítulo 7. Resultados dos sistemas ternários

Nesse capítulo, são apresentados os dados experimentais de ELL para os sistemas ternários do tipo BIOS + etanol + glicerina, BIOM + etanol + glicerina, BIOS + etanol + água, BIOM + etanol + água, BIOS + glicerina + água e BIOM + glicerina + água a temperatura de 25 °C e a pressão atmosférica. As composições globais das misturas e suas linhas de amarração são apresentadas em diagramas de equilíbrio e foram todas expressas em frações mássicas.

7.1 Sistema ternário biodiesel (BIOS/BIOM) + etanol + glicerina

As Tabelas 7.1 e 7.2 e as Figuras de 7.1 a 7.3 apresentam os valores experimentais para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários com biodiesel + etanol + glicerina a 25 °C.

Tabela 7.1 Dados das linhas de amarração para o sistema BIOS (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25 °C.

Composição global			Fase rica em BIOS			Fase rica em Glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,3542	0,2207	0,4251	0,8818	0,0926	0,0256	0,0039	0,2966	0,6995
0,1720	0,1280	0,7000	0,9309	0,0476	0,0215	0,0035	0,1426	0,8539
0,1617	0,1532	0,6851	0,9269	0,0514	0,0218	0,0025	0,1726	0,8249
0,3899	0,2745	0,3356	0,8423	0,1324	0,0253	0,0084	0,3915	0,6001
0,5191	0,2717	0,2092	0,8165	0,1614	0,0221	0,0140	0,4428	0,5433
0,3820	0,1709	0,4472	0,9095	0,0711	0,0194	0,0030	0,2303	0,7667
0,2497	0,1607	0,5896	0,9180	0,0604	0,0216	0,0030	0,1929	0,8041
0,3081	0,2705	0,4215	0,8599	0,1174	0,0227	0,0061	0,3441	0,6498

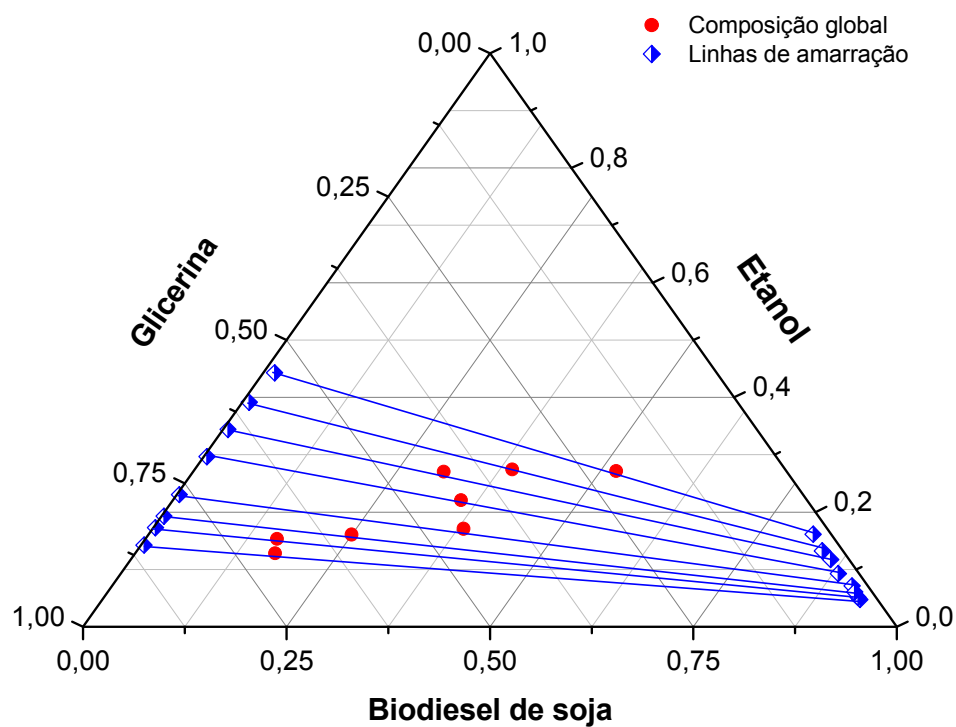


Figura 7.1 Diagrama de ELL para o sistema ternário (BIOS) + etanol + glicerina a 25 °C.

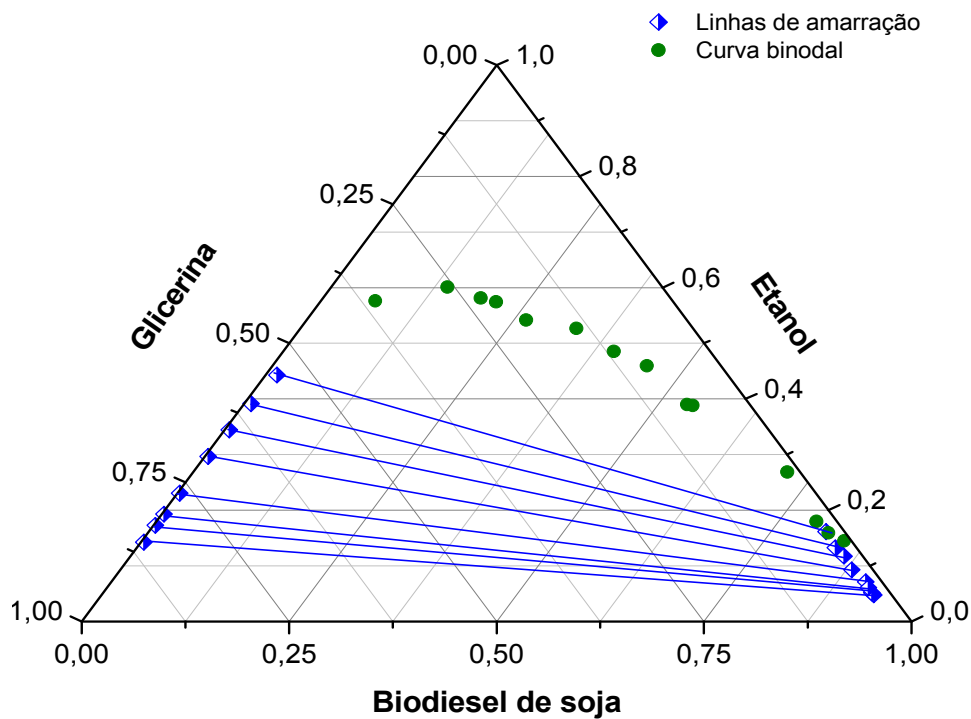


Figura 7.2 Comparação da curva binodal experimental e as linhas de amarração para o sistema BIOS + etanol + glicerina a 25 °C.

Tabela 7.2 Dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona (BIOM)
(1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25 °C.

Composição Global			Fase rica BIOM			Fase rica em Glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4772	0,2312	0,2916	0,7273	0,2253	0,0475	0,0112	0,2355	0,7533
0,5093	0,1634	0,3274	0,805	0,1559	0,0390	0,0022	0,1646	0,8333
0,2904	0,2582	0,4514	0,6872	0,2498	0,0628	0,0100	0,2734	0,7164
0,1716	0,2009	0,6275	0,7678	0,1855	0,0467	0,0013	0,2050	0,8091
0,4101	0,3032	0,2867	0,6483	0,2922	0,0595	0,0329	0,3200	0,6471
0,5376	0,223	0,2395	0,7385	0,2025	0,0473	0,0051	0,2184	0,7765
0,6685	0,0704	0,2611	0,9213	0,0674	0,0113	0,0000	0,0620	0,9380

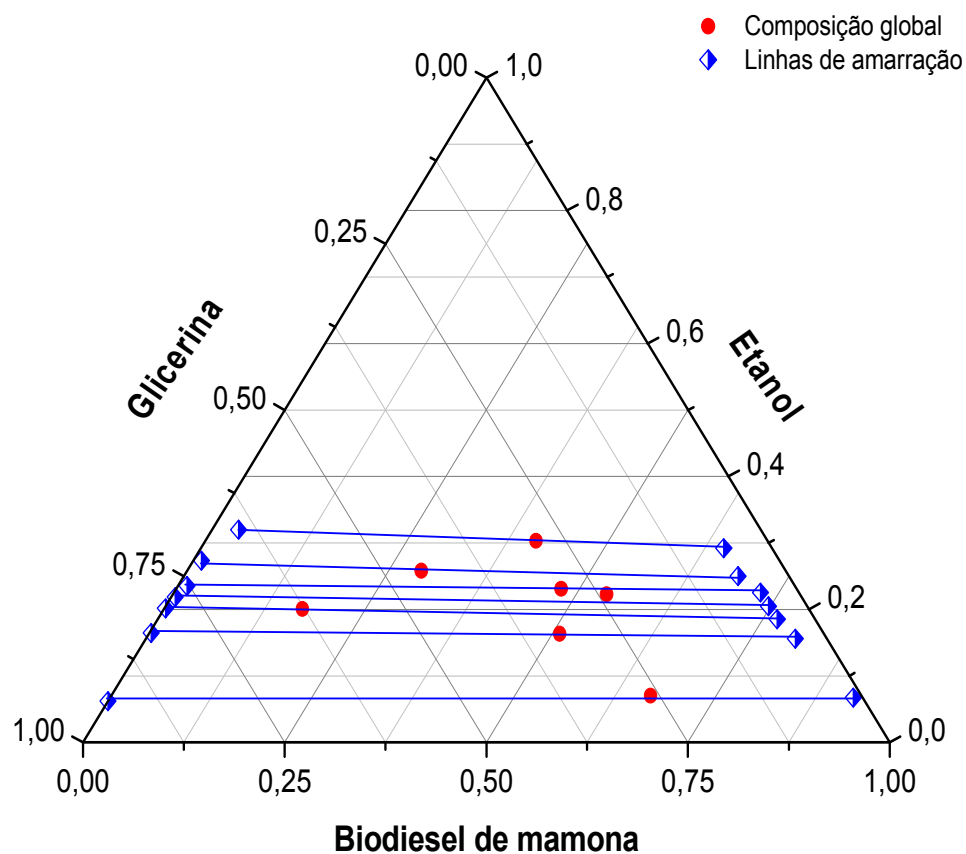


Figura 7.3 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + glicerina a 25 °C.

Após que a reação de transesterificação tem terminado, grandes quantidades de etanol ficam sem reagir. A informação sob o fenômeno de divisão do etanol nas fases rica em glicerina e rica em biodiesel é importante tanto para otimizar os processos e alcançar conversões altas como para identificar posteriores processos de separação.

As linhas de amarração na Figura 7.1 para o sistema com o biodiesel de soja mostram que as fases ricas em glicerina contem maior quantidade de etanol que a fase rica em biodiesel e que este tipo de sistema apresenta uma ampla região de duas fases, como é mostrado na comparação das linhas de amarração com a curva binodal na Figura 7.2, permitindo para altos rendimentos de biodiesel uma boa separação das fases, sendo que pouca quantidade de etanol e glicerina permanecem na fase biodiesel. Para encontrar um rendimento em biodiesel de 93%, o etanol distribuído nesta fase alcança 4,76% sendo encontrada na fase glicerina a maior parte de glicerina e com uma porcentagem de biodiesel de 0,35% (Tabela 7.1), o que confirma que nos rendimentos da separação próximos a 99%, a fase biodiesel vai apresentar pequenas quantidades de glicerina e etanol facilitando a posterior purificação do biodiesel. No caso da Figura 7.3, para o sistema com o biodiesel de mamona, as linhas de amarração apresentam um perfil quase similar de etanol nas duas fases e reduzida região de duas fases. Este tipo de sistema BIOM + etanol + glicerina apresenta uma ampla região homogênea o que dificulta a purificação do biodiesel porque não ocorre separação da glicerina e, por consequência do excesso de álcool, ocasionando uma redução da densidade desta fase e permitindo que esta permaneça em solução, formando-se após a reação uma mistura líquida (homogênea), sendo necessária uma evaporação do excesso do álcool. Mesmo sendo possível a formação de duas fases, é preferível separar primeiro o álcool, pois como é demonstrado através do perfil das linhas de amarração, ainda ficaria uma boa quantidade de etanol na fase biodiesel. Assim, com a evaporação do álcool podem-se formar rapidamente as duas fases e para altos rendimentos de biodiesel, encontra-se pequenas quantidades de etanol na fase biodiesel.

Na Figura 7.4 e 7.5 são encontrados o diagrama de distribuição e o coeficiente de distribuição do etanol e biodiesel nas fases ricas em biodiesel e glicerina, sendo apresentados no mesmo gráfico os resultados tanto para o biodiesel de soja (BIOS) como para o biodiesel de mamona (BIOM). Segundo Andreatta et al. (2008) o coeficiente de distribuição para este tipo de

sistema como biodiesel (BIOS e BIOM) + etanol + glicerina foi definido como a relação entre a fração mássica do etanol na fase rica em biodiesel (w_{21}) e na fase rica em glicerina (w_{23}). Com esta definição, valores baixos do coeficiente de distribuição implicam alta concentração de etanol na fase rica em glicerina, e valores altos implicam alta concentração de biodiesel na fase rica em biodiesel.

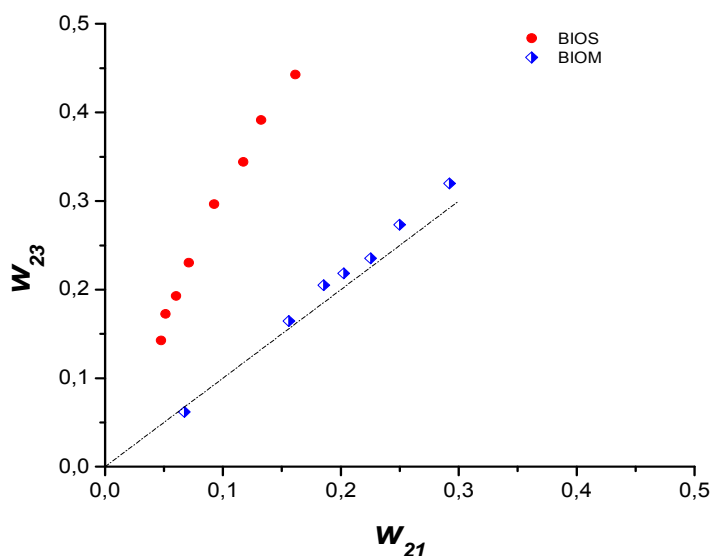


Figura 7.4 Diagrama de distribuição do etanol entre as fases ricas em biodiesel e glicerina a 25 °C.

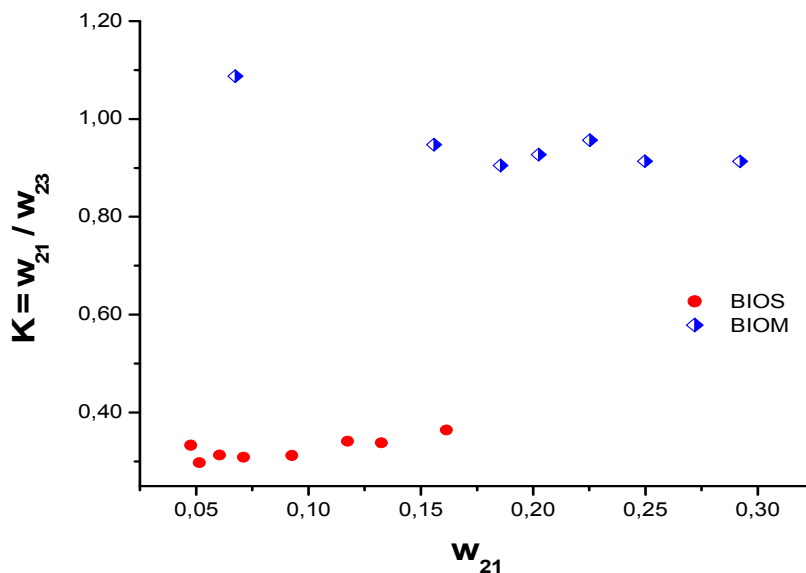


Figura 7.5 Coeficiente de distribuição do etanol versus fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + glicerina a 25 °C.

Observa-se na Figura 7.4, que a maior parte do etanol para o sistema BIOS + etanol + glicerina encontra-se na fase rica em glicerina, apresentando, como pode ser observado na Figura 7.5, valores baixos de coeficiente de distribuição. Isto ocorre devido ao fato de que o etanol e a glicerina apresentam alta polaridade e por conseqüente o etanol está predominantemente na fase glicerina, permitindo, assim, a distribuição quase que total do biodiesel de soja na fase rica em biodiesel. No caso do sistema BIOM + etanol + glicerina, a distribuição do etanol é quase similar nas duas fases (Figura 7.4), fazendo com que os valores encontrados de coeficientes de distribuição sejam próximos ou iguais a 1 (Figura 7.5). Este comportamento é devido ao fato do etanol ser solúvel tanto na glicerina como no etil ricinoleato, que como mencionado anteriormente é o éster presente em maior proporção no biodiesel de mamona, fazendo também com que uma importante quantidade de biodiesel de mamona seja distribuído na fase rica em glicerina.

7.2 Sistemas ternários biodiesel (BIOS/BIOM) + etanol/glicerina + água

A água além de estar presente na corrente de saída da reação de transesterificação, imersa como impureza, é usada posteriormente em uma das etapas de purificação dos ésteres (lavagem) para remover impurezas presentes no meio reacional, tais como: catalisador, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoacilglicerol, excesso do álcool e glicerina que permanecem na fase éster após a separação da fase glicerina. Como conseqüência da lavagem com água, o biodiesel apresenta-se saturado em água e precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo. Os sistemas de equilíbrio apresentados nas Figuras 7.6 a 7.13 demonstram o comportamento do solvente usado (água) no arraste do etanol e glicerina assim como o comportamento que tem a água nas fases após a reação de transesterificação. Para que o uso de biodiesel não danifique o motor do automóvel e todo o sistema de combustão, é necessário que o teor de água presente no biodiesel não seja superior ao estabelecido por lei (0,05 % m/m).

As Tabelas 7.3 e 7.4 e as Figuras 7.6 e 7.7 mostram os dados experimentais dos sistemas ternários BIOS / BIOM + etanol + água e o comportamento das linhas de amarração da interação do etanol + água com o biodiesel de soja e mamona, respectivamente.

Tabela 7.3 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOS (1) + etanol (2) + água (4) a 25 °C.

Composição global			Fase rica em BIOS			Fase rica em Água		
w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4
0,4998	0,2512	0,2490	0,9524	0,0419	0,0057	0,0014	0,4798	0,5188
0,5500	0,2000	0,2500	0,9637	0,0313	0,0050	0,0012	0,4148	0,5839
0,1688	0,1786	0,6526	0,9867	0,0110	0,0023	0,0034	0,2167	0,7799
0,5113	0,2908	0,1980	0,9366	0,0600	0,0034	0,0025	0,5608	0,4370
0,3874	0,2075	0,4050	0,9764	0,0197	0,0039	0,0015	0,3199	0,6786
0,6080	0,1587	0,2333	0,9669	0,0281	0,0050	0,0003	0,3681	0,6289
0,3829	0,2534	0,3637	0,9655	0,0294	0,0051	0,0022	0,3861	0,6117

Tabela 7.4 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOM (1) + etanol (2) + água (4) a 25 °C.

Composição Global			Fase rica em BIO			Fase rica em Glicerina		
w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4
0,3069	0,1788	0,6092	0,9251	0,0553	0,0196	0,0007	0,2069	0,7924
0,3033	0,2035	0,506	0,9053	0,0718	0,0229	0,0007	0,2574	0,7419
0,2005	0,3045	0,4949	0,838	0,1275	0,0344	0,0001	0,3515	0,6484
0,6291	0,0851	0,6038	0,9723	0,012	0,0158	0,0001	0,1052	0,8941
0,4562	0,155	0,5139	0,928	0,0493	0,0227	0,0005	0,1956	0,8039
0,3070	0,3222	0,6056	0,8627	0,1044	0,0329	0,0001	0,3037	0,6962
0,3009	0,4461	0,4375	0,7584	0,1896	0,0520	0,0076	0,4562	0,5362

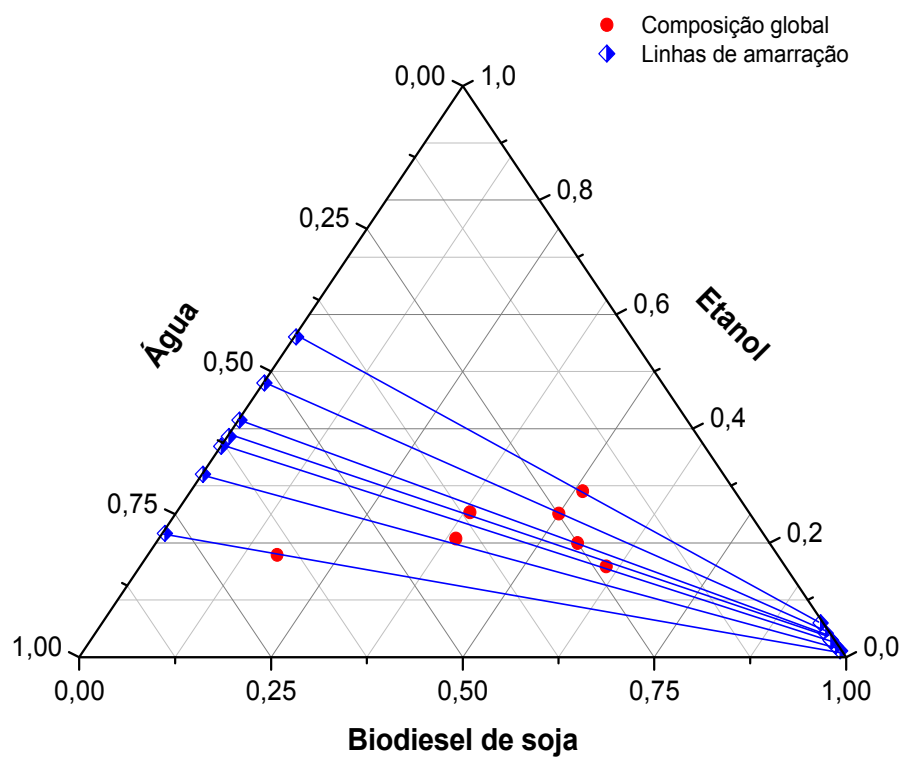


Figura 7.6 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + água a 25 °C.

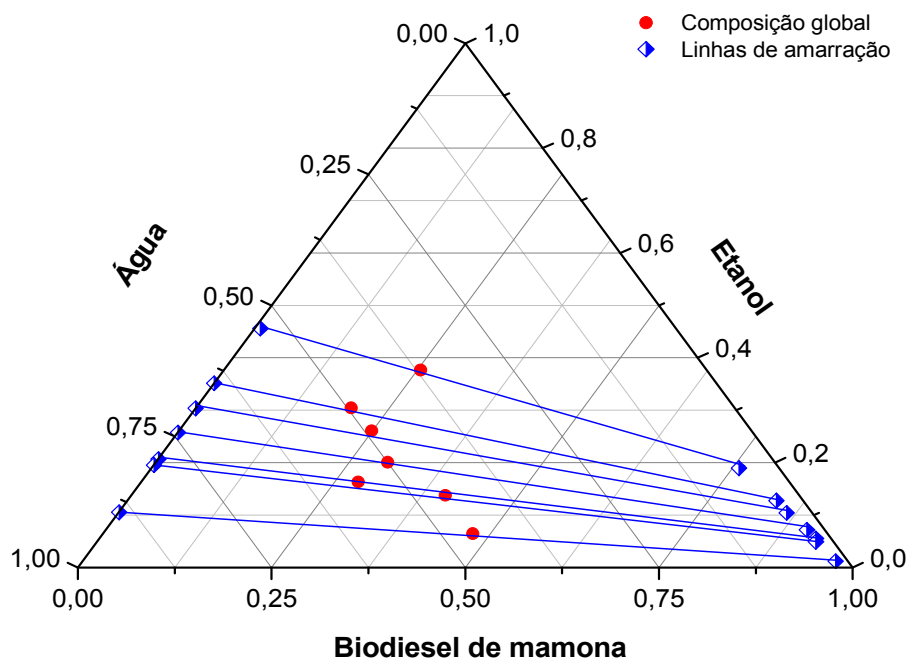


Figura 7.7 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + água a 25 °C.

Nas Figuras 7.8 a 7.9, são apresentados o diagrama de distribuição e o coeficiente de distribuição para o etanol nas fases ricas em biodiesel e água. O coeficiente de distribuição para o etanol foi definido como relação entre a fração mássica do etanol na fase rica em biodiesel (w_{21}) e na fase rica em água (w_{24}).

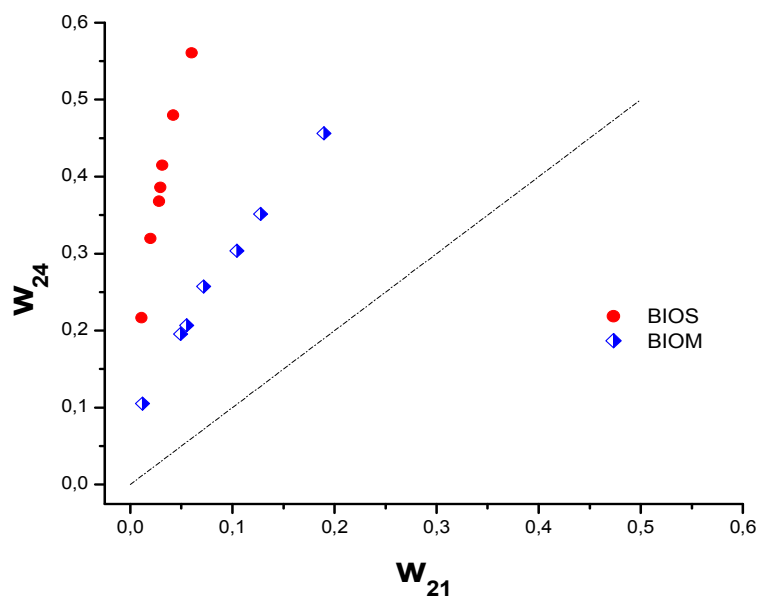


Figura 7.8 Diagrama de distribuição do etanol entre as fases ricas em biodiesel e água a 25 °C.

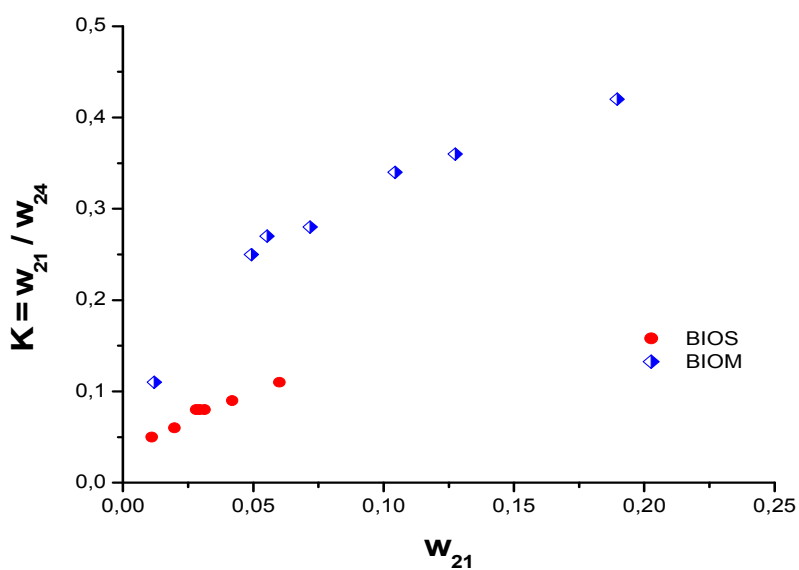


Figura 7.9 Coeficiente de distribuição do etanol versus fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + água a 25 °C.

No sistema com biodiesel de soja, o coeficiente de distribuição do etanol na fase rica em biodiesel é baixo, como é apresentado na Figuras 7.9, fazendo com que a água arraste a maior quantidade do etanol presente na fase rica em biodiesel (Figura 7.8), o que permite uma boa purificação do biodiesel ficando assim frações pequenas de água favorecendo a posterior secagem do biodiesel. No sistema com biodiesel de mamona, observa-se que a distribuição do etanol na maior parte está presente na fase rica em água (Figura 7.8), embora ainda apresente valores altos do coeficiente de distribuição (Figura 7.9) comparados com o encontrado com biodiesel de soja. O aumento da quantidade de água e etanol na fase rica em biodiesel de mamona é devido à presença da hidroxila na estrutura do etil ricinoleato o que acarreta significativo aumento da capacidade de retenção destes compostos e esta diferença apresentada deve ser considerada no sistema de secagem, pois requer de maior atenção que no caso dos sistemas com biodiesel de soja.

As Tabelas 7.5 e 7.6 e as Figuras 7.10 e 7.11 mostram os dados experimentais dos sistemas ternários BIOS / BIOM + glicerina + água e o comportamento das linhas de amarração da interação da glicerina + água com o biodiesel de soja e mamona, respectivamente.

Tabela 7.5 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOS (1) + glicerina (3) + água (4) a 25 °C.

Composição global			Fase rica em BIOS			Fase rica em água		
w_1	w_3	w_4	w_1	w_3	w_4	w_1	w_3	w_4
0,4776	0,2361	0,2864	0,9728	0,0252	0,0020	0,0015	0,4293	0,5692
0,4271	0,2279	0,3450	0,9806	0,0177	0,0017	0,0016	0,3878	0,6106
0,3280	0,2486	0,4234	0,9790	0,0188	0,0022	0,0012	0,3724	0,6264
0,2978	0,4877	0,2145	0,8697	0,1270	0,0033	0,003	0,6796	0,3174
0,3340	0,2298	0,4366	0,9850	0,0140	0,0010	0,0024	0,3442	0,6534
0,3460	0,2660	0,3880	0,9753	0,0229	0,0018	0,0011	0,4062	0,5927
0,3289	0,4233	0,2479	0,9130	0,0850	0,0020	0,0051	0,6159	0,3790
0,5185	0,2288	0,2527	0,9648	0,0339	0,0014	0,0017	0,4549	0,5434

Tabela 7.6 Dados experimentais do ELL para o sistema ternário BIOM (1) + glicerina (3) + água (4) a 25 °C.

Composição global			Fase rica em BIOM			Fase rica em Água		
w_1	w_3	w_4	w_1	w_3	w_4	w_1	w_3	w_4
0,5677	0,1134	0,3189	0,9683	0,0199	0,0122	0,0008	0,2621	0,7371
0,3083	0,3250	0,3667	0,9541	0,0356	0,0115	0,0004	0,4615	0,5381
0,3347	0,4016	0,2638	0,9278	0,0674	0,0091	0,0004	0,5922	0,4074
0,5770	0,1896	0,2334	0,956	0,0332	0,0118	0,0002	0,4467	0,5531
0,3290	0,0598	0,6112	0,9848	0,0040	0,0112	0,0001	0,0900	0,9090
0,4249	0,2110	0,3641	0,9629	0,0257	0,0114	0,0002	0,3604	0,6396
0,4802	0,0635	0,4563	0,9811	0,0067	0,0122	0,0005	0,1224	0,8771

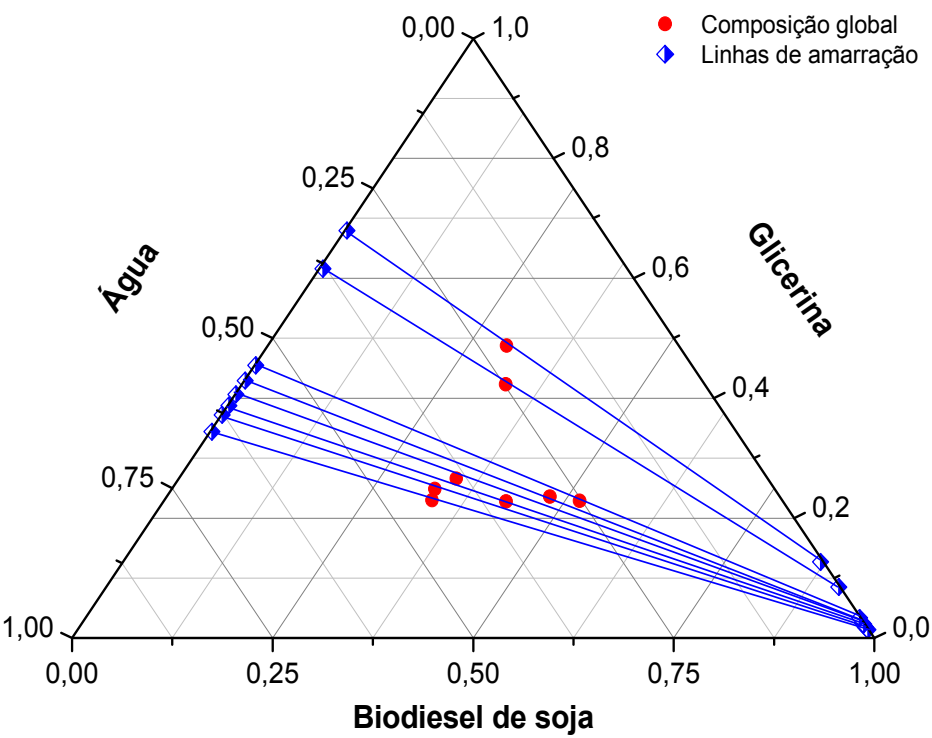


Figura 7.10 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + glicerina + água a 25 °C.

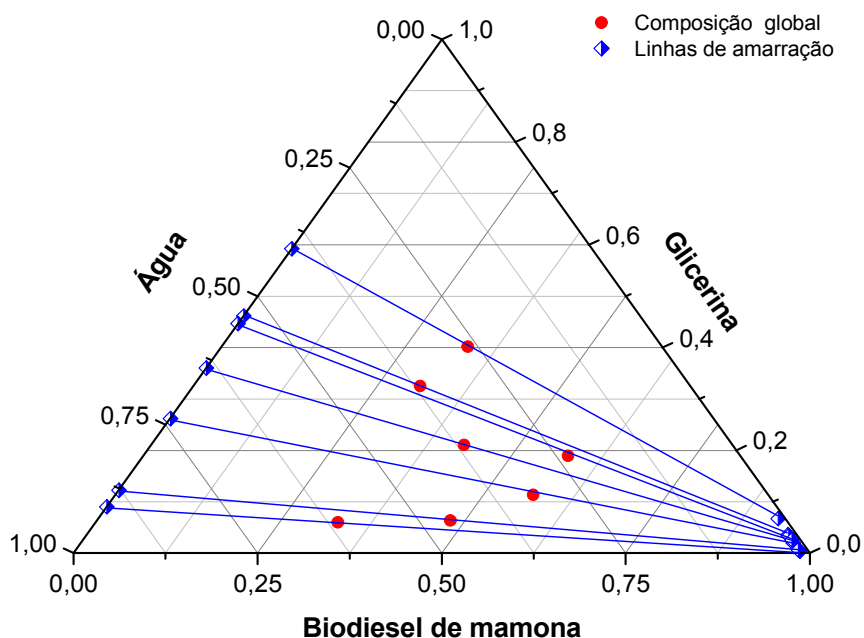


Figura 7.11 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + glicerina + água a 25 °C.

Nas Figuras 7.12 e 7.13, são apresentados os coeficiente de distribuição da glicerina nas fases ricas em biodiesel e água. O coeficiente de distribuição para o sistema biodiesel (BIOS/BIOM) + glicerina + água foi definido como a relação entre a fração mássica da glicerina na fase rica em biodiesel (w_{31}) e na fase rica em água (w_{34}).

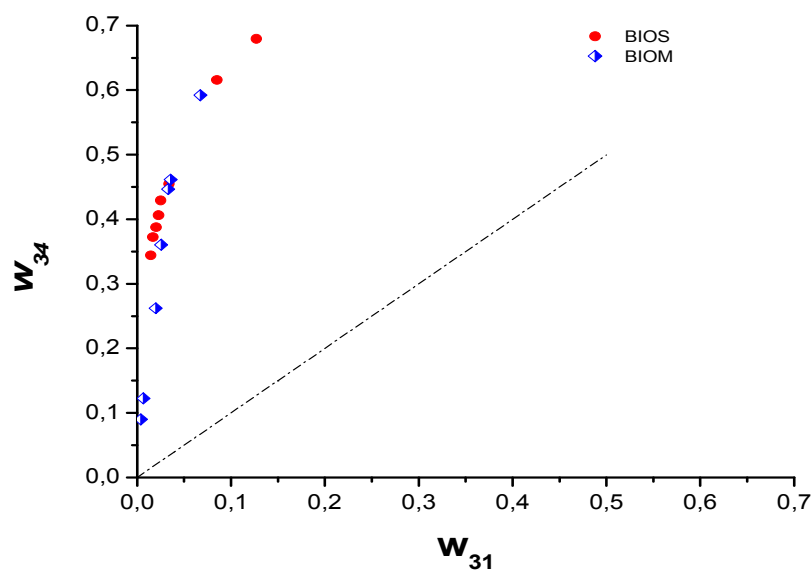


Figura 7.12 Diagrama de distribuição da glicerina entre as fases ricas em biodiesel e água a 25 °C.

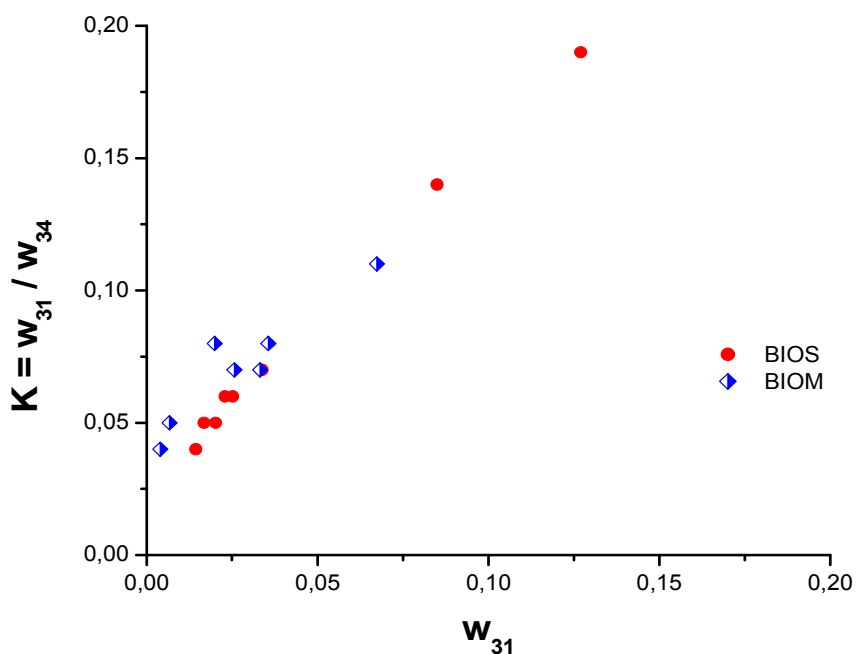


Figura 7.13 Coeficiente de distribuição da glicerina versus fração mássica de glicerina na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + glicerina + água a 25 °C

O perfil das linhas de amarração da distribuição da glicerina nas fases para este tipo de sistema é quase similar entre si, como pode-ser observado na Figura 7.10 e na Figura 7.11, onde a maior parte da glicerina é arrastada pela água ficando, assim, poucas quantidades de glicerina distribuídas no biodiesel seja de soja ou de mamona, o que também pode ser visualizado na Figura 7.12. Os dados de coeficiente de distribuição em ambos os sistemas da Figura 7.13 apresentam valores baixos de glicerina distribuído nas fases, o que fornece um biodiesel com boas características para o cumprimento das normas exigidas para sua comercialização, sendo necessária só uma etapa a mais, como a de secagem, para eliminar a água que ainda ficou na fase biodiesel. Como foi mencionado anteriormente, o caso do biodiesel de mamona requer de maior atenção na etapa da secagem pela afinidade que também apresenta com a água, pois ainda foram encontrados valores superiores de água no sistema BIOM + glicerina + água comparado com o mesmo sistema contendo BIOS.

7.3 Sistema ternário etanol + glicerina + água a 25 °C

Para este sistema ternário, no desenvolvimento experimental, foi sempre encontrado somente uma fase de equilíbrio nas concentrações estudadas, devido à alta solubilidade que existe nas misturas binárias etanol - água, etanol - glicerina e glicerina - água, assim como no sistema total. A solubilidade aqui apresentada é função das ligações de hidrogênio que ocorrem entre as hidroxilas do etanol e glicerina e a molécula de água, sendo que a presença dos três grupos hidrofílicos (-OH) na glicerina são os responsáveis por sua alta solubilidade em água e etanol.

Finalmente, para apresentar um gráfico que determine o comportamento final deste sistema, foi utilizado o simulador Aspen Plus o qual contém em sua base de dados informações suficientes sob o comportamento destes compostos. Assim, foi gerada uma curva de equilíbrio que confirma a informação levantada na parte experimental, pois foi encontrada uma região homogênea o que indica a formação de só uma fase líquida, porque não existiu nenhum par imiscível neste sistema como pode ser observado na Figura 7.14.

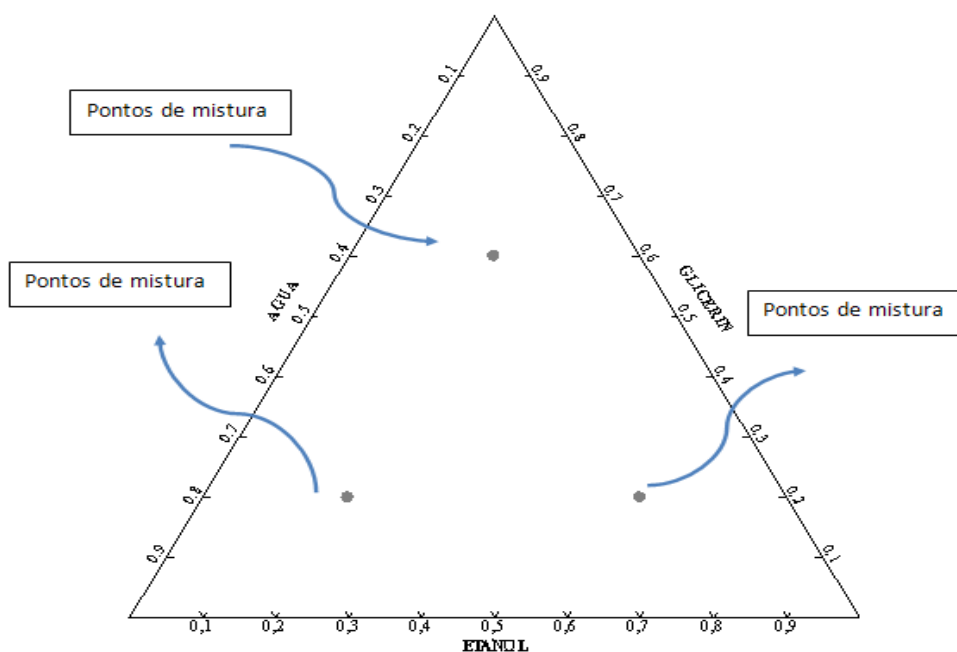


Figura 7.14 Sistema ternário etanol + glicerina + água a 25 °C.

7.4 Consistência Termodinâmica

De acordo com Qui et al. (2009) e Ince (2005) a consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração pode ser verificada através das correlações de Othmer-Tobias e Hand, respectivamente. A linearidade destas correlações indica o grau de consistência dos dados. Estas correlações são mostradas nas equações 7.1 e 7.2.

Correlação de Othmer-Tobias:

$$\ln\left(\frac{1 - w_{11}}{w_{11}}\right) = A + B * \ln\left(\frac{1 - w_{nn}}{w_{nn}}\right) \quad 7.1$$

Correlação de Hand:

$$\ln\left(\frac{w_{j1}}{w_{11}}\right) = A + B * \ln\left(\frac{w_{jn}}{w_{nn}}\right) \quad 7.2$$

Onde, w_{nn} , representa a fração mássica de glicerina (3) ou a água (4) na fase rica em glicerina/água e j , representa o etanol (2) ou glicerina (3), A a constante e B a inclinação das equações 1 e 2.

Assim, para os dados obtidos foram aplicadas estas correlações e os valores de A , B e o coeficiente de correlação, R^2 são apresentados na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 Valores de A , B e R^2 das correlações de Othmer-Tobias e Hand para os sistemas.

Sistemas	Othmer-Tobias			Hand		
	A	B	R^2	A	B	R^2
BIOS + etanol + glicerina	-1,3836	0,7269	0,9923	-1,4632	0,8814	0,9941
BIOM + etanol + glicerina	0,0268	0,8981	0,9911	-0,0143	0,2529	0,9609
BIOS + etanol + água	-2,9071	1,0630	0,9883	-3,0124	1,1384	0,9933
BIOM + etanol + água	-0,9097	1,2150	0,9939	-0,9602	1,5005	0,9752
BIOS + glicerina + água	-3,1102	1,5891	0,9969	-3,1561	1,6378	0,9967
BIOM + glicerina + água	-2,8840	0,5585	0,9838	-3,0438	1,0140	0,9871

As figuras que se seguem (7.15 a 7.17) mostram os resultados obtidos para as correlações dos dados experimentais deste trabalho.

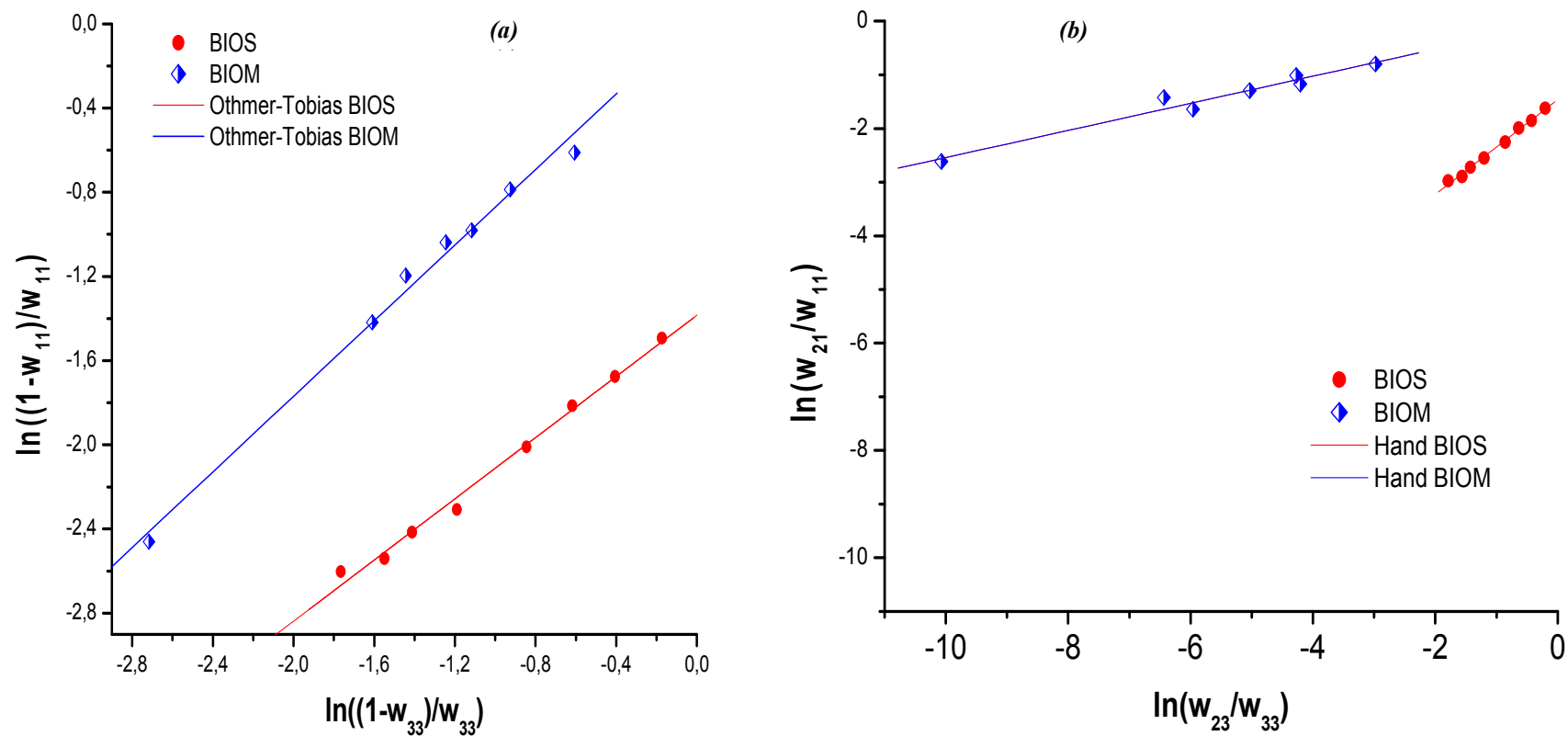


Figura 7.15 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + etanol + glicerina a 25 °C. (a) Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand.

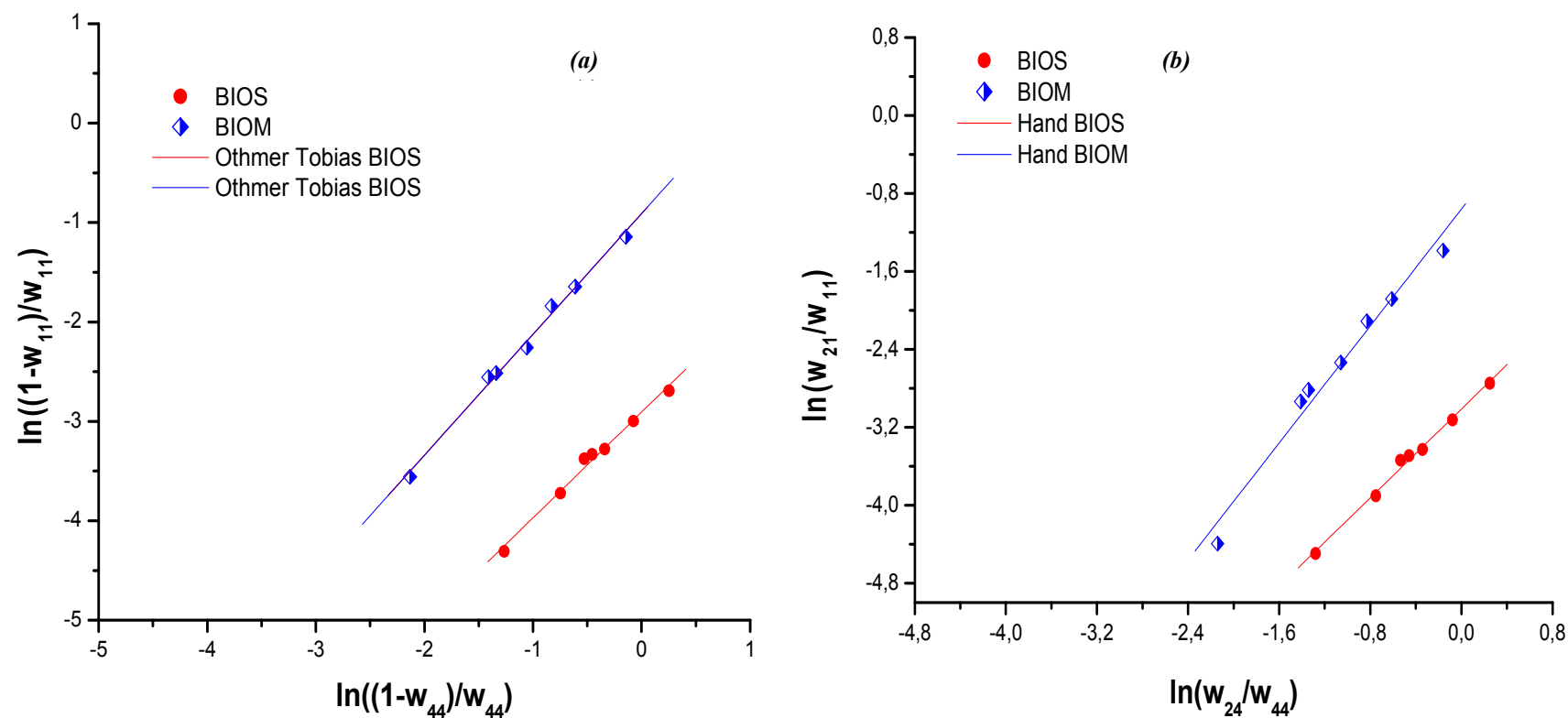


Figura 7.16 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + etanol + água a 25 °C. (a) Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand.

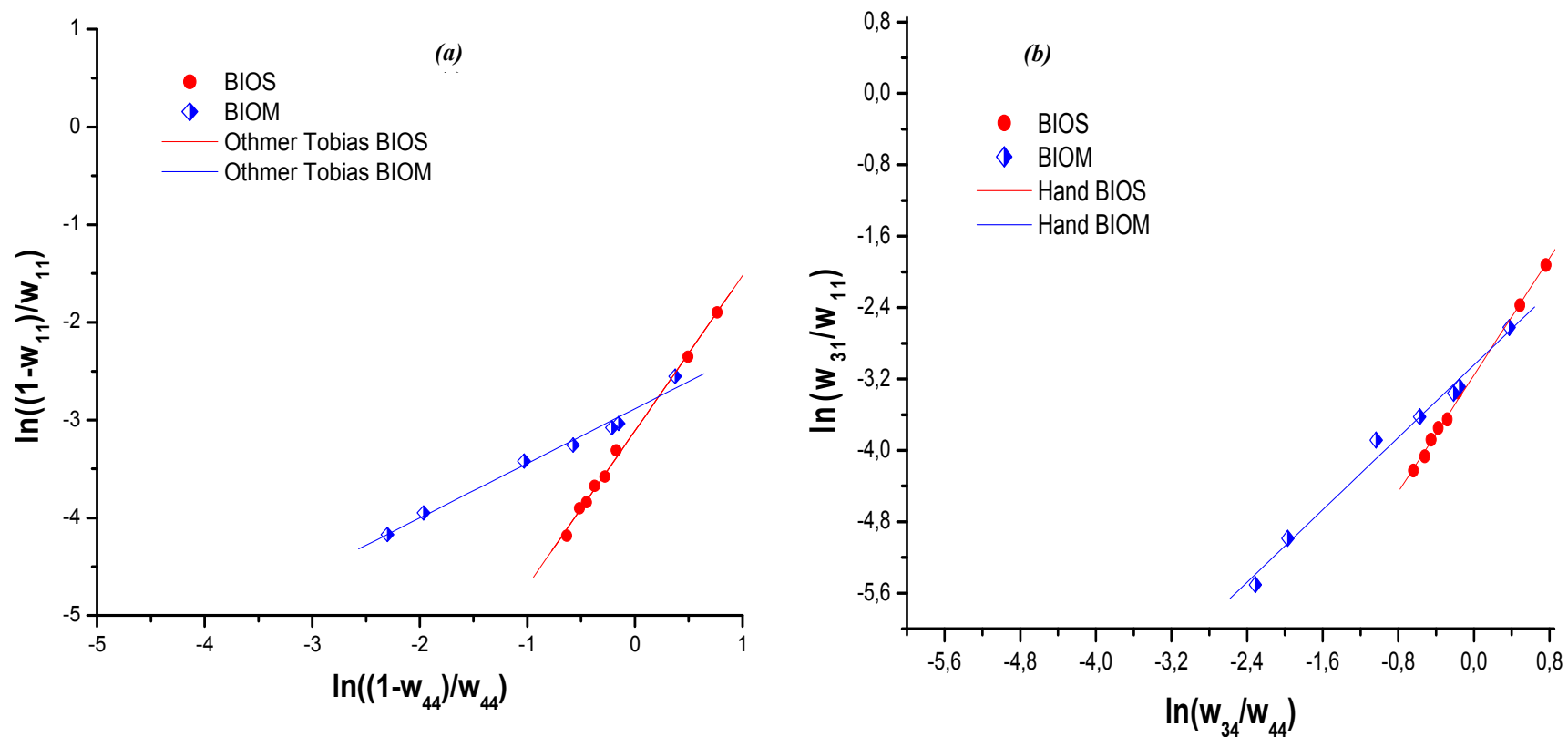


Figura 7.17 Consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração para o sistema biodiesel + glicerina + água a 25 °C. (a)

Correlação de Othmer-Tobias. (b) Correlação de Hand.

Os valores do coeficiente R^2 próximos a 1 indicam boa consistência dos dados experimentais. Nota-se, através dos dados obtidos (Tabela 7.7), que os valores apresentados pelos dois métodos são muito próximos ao valor almejado e também muito próximos entre si, sendo sempre superiores a 0,96, o que indica um bom ajuste dos dados experimentais. Observando os dados da Tabela 7.7 a correlação de Othmer-Tobias faz uma melhor descrição dos sistemas BIOS/BIOM + etanol + glicerina e BIOS/BIOM + etanol + água. De acordo com a classificação de sistemas de equilíbrio mencionadas no item 3.2.1, verifica-se, através dos dados experimentais, que estes sistemas são do tipo 1 (Figura 3.2) e segundo Ghanadzadeh (2009) e Meireles (2007) a correlação de Othmer-Tobias representa melhor este tipo de sistemas comparado com a correlação de Hand que representa melhor os sistemas do tipo 2 (Figura 3.3), como pode ser observado nos sistemas BIOS/BIOM + glicerina + água onde foram encontradas valores maiores de R^2 para esta correlação.

7.5 Conclusões

Os resultados de equilíbrio líquido – líquido para os sistemas ternários mostram a maior distribuição do etanol e glicerina nas fases ricas em glicerina e água, tendo sido encontrada a maior parte de biodiesel distribuído na fase rica em biodiesel. Os sistemas contendo biodiesel de mamona apresentaram uma maior distribuição de etanol, água e glicerina na fase rica em biodiesel, devido à presença da hidroxila na estrutura molecular do etil ricinoleato, fazendo com que seja mais solúvel nestes compostos, sendo necessária uma maior atenção nas etapas de purificação para este biodiesel comparado com o de soja.

As linhas de amarração para os sistemas estudados apresentaram uma boa consistência termodinâmica, como foi verificado usando as correlações de Othmerm - Tobias e Hand onde foram encontrados valores de coeficiente de distribuição R^2 superiores a 0,96.

Capítulo 8. Resultados dos sistemas quaternários

Nesse capítulo, são apresentados os dados experimentais de ELL para os sistemas quaternários do tipo BIOS + etanol + glicerina + NaOH, BIOM + etanol + glicerina + NaOH, BIOS + etanol + água + NaOH, BIOM + etanol + água + NaOH, BIOS + glicerina + água + NaOH e BIOM + glicerina + água + NaOH a temperatura de 25 °C e a pressão atmosférica. As composições globais das misturas e suas linhas de amarração são apresentadas em diagramas de equilíbrio em base livre de catalisador (1% m/m na composição global) e foram todas expressas em frações mássicas.

8.1 Dados Experimentais

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para identificar as variáveis que influenciam a reação de transesterificação, como as variáveis que foram estudadas por Silva, et al. (2006): temperatura de reação, tipo e quantidades de catalisador, tempo de reação e relação molar óleo : álcool. Entretanto, o fenômeno de distribuição do catalisador na produção de biodiesel não se tem estudado amplamente. A distribuição do catalisador no produto biodiesel é significativamente influenciada pela composição de etanol que não tenham reagido. A informação sob o fenômeno de distribuição do catalisador em cada uma das correntes da produção do biodiesel é importante tanto para prever com precisão o comportamento de fases como para fazer o desenho do processo, simulação e otimização. Chiu et al. (2005) examinaram a distribuição dos catalisadores ácidos e básicos nas fases glicerol e biodiesel para diferentes razões molares de metanol, glicerol e biodiesel. Os resultados mostraram que o catalisador KOH distribui-se em maior quantidade na fase glicerina e, de acordo com o trabalho de Zhou e Boocock (2006), o catalisador alcalino não interfere na distribuição das fases glicerol e éster. Neste trabalho foi estudado o fenômeno da distribuição do catalisador NaOH nas correntes da produção do biodiesel através do estudo do equilíbrio líquido-líquido. A concentração do catalisador foi deixada fixa em todos os sistemas de equilíbrio usando aproximadamente 1% da massa total do ponto de mistura. As Tabelas 8.1 a 8.6 mostram os valores experimentais para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas quaternários envolvidos na produção de biodiesel tendo em conta a presença de catalisador.

Tabela 8.1 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + etanol (2) + glicerina (3) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOS				Fase rica em Glicerina			
w_1	w_2	w_3	w_5	w_1	w_2	w_3	w_5	w_1	w_2	w_3	w_5
0,5069	0,2281	0,2535	0,0115	0,8326	0,1515	0,0154	0,0005	0,0131	0,3852	0,5715	0,0302
0,2757	0,2832	0,4298	0,0114	0,9271	0,0517	0,0206	0,0007	0,0057	0,1705	0,8083	0,0155
0,3316	0,1977	0,4599	0,0108	0,8518	0,1318	0,0160	0,0005	0,0122	0,3664	0,5899	0,0315
0,4677	0,2974	0,2235	0,0114	0,8686	0,1158	0,0153	0,0004	0,0112	0,3580	0,6126	0,0182
0,5069	0,2281	0,2535	0,0115	0,9029	0,0789	0,0177	0,0005	0,0038	0,2612	0,7143	0,0206
0,2757	0,2832	0,4298	0,0114	0,7916	0,1837	0,0231	0,0016	0,0145	0,4503	0,5139	0,0213
0,3571	0,2386	0,3940	0,0103	0,8807	0,1018	0,0172	0,0002	0,0103	0,3329	0,6393	0,0175

Tabela 8.2. Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + etanol (2) + glicerina (3) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOM				Fase rica em Glicerina			
w_1	w_2	w_3	w_5	w_1	w_2	w_3	w_5	w_1	w_2	w_3	w_5
0,3765	0,3221	0,2909	0,0105	0,6432	0,3126	0,0389	0,0053	0,0240	0,3477	0,6183	0,0100
0,4997	0,1579	0,3314	0,0111	0,7913	0,1571	0,0498	0,0019	0,0144	0,1708	0,7973	0,0175
0,3396	0,3612	0,2889	0,0103	0,5894	0,3489	0,0580	0,0037	0,0389	0,3829	0,5656	0,0126
0,2145	0,2788	0,4963	0,0103	0,6803	0,2635	0,0472	0,0090	0,0009	0,2851	0,6997	0,0144
0,2748	0,2112	0,5039	0,0101	0,7466	0,2051	0,0462	0,0021	0,0088	0,2036	0,7799	0,0077
0,2672	0,3998	0,3226	0,0103	0,5509	0,3749	0,0650	0,0093	0,0441	0,4093	0,5298	0,0168
0,4222	0,1217	0,4451	0,0110	0,8432	0,1025	0,0525	0,0018	0,0138	0,1248	0,8386	0,0228

Tabela 8.3 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + etanol (2) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOS				Fase rica em Água			
w_1	w_2	w_4	w_5	w_1	w_2	w_4	w_5	w_1	w_2	w_4	w_5
0,4656	0,2567	0,2663	0,0114	0,9348	0,0574	0,0077	0,0001	0,0002	0,4524	0,5194	0,0280
0,3563	0,2108	0,4216	0,0113	0,9551	0,0352	0,0095	0,0002	0,0009	0,3201	0,6551	0,0239
0,5561	0,1683	0,2646	0,0110	0,9554	0,0394	0,0050	0,0002	0,0009	0,3512	0,6208	0,0272
0,1719	0,1660	0,6508	0,0112	0,9716	0,0223	0,0058	0,0004	0,0002	0,1966	0,7893	0,0139
0,5134	0,2156	0,2604	0,0106	0,9438	0,0512	0,0048	0,0001	0,0027	0,3992	0,5769	0,0212
0,2296	0,0564	0,7033	0,0107	0,9857	0,0113	0,0026	0,0004	0,0002	0,0726	0,9150	0,0122
0,3161	0,4219	0,2513	0,0106	0,9222	0,0708	0,0067	0,0003	0,0020	0,6023	0,3872	0,0084
0,4537	0,0273	0,5072	0,0118	0,9876	0,0090	0,0026	0,0008	0,0002	0,0526	0,9266	0,0206

Tabela 8.4. Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + etanol (2) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOM				Fase rica em Água			
w_1	w_2	w_4	w_5	w_1	w_2	w_4	w_5	w_1	w_2	w_4	w_5
0,3369	0,2744	0,3671	0,0107	0,8182	0,1480	0,0329	0,0009	0,0014	0,3701	0,6158	0,0127
0,2303	0,1594	0,5882	0,0102	0,9133	0,0705	0,0159	0,0003	0,0001	0,1880	0,7994	0,0125
0,2233	0,5036	0,2579	0,0102	0,8676	0,1067	0,0251	0,0005	0,0019	0,2904	0,6936	0,0141
0,4718	0,1907	0,3144	0,0102	0,9234	0,0609	0,0153	0,0004	0,0009	0,1645	0,8220	0,0126
0,5728	0,0997	0,3020	0,0106	0,8380	0,1335	0,0278	0,0007	0,0001	0,3288	0,6591	0,0120
0,3699	0,2344	0,3733	0,0104	0,8901	0,0877	0,0215	0,0007	0,0001	0,2498	0,7379	0,0122
0,3015	0,1876	0,4865	0,0117	0,9486	0,0338	0,0174	0,0002	0,0090	0,1126	0,8684	0,0100

Tabela 8.5 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOS (1) + glicerina (3) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOS				Fase rica em Água			
w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5
0,5178	0,1460	0,3252	0,0109	0,9776	0,0159	0,0062	0,0004	0,0009	0,2914	0,6791	0,0286
0,2620	0,3113	0,4161	0,0106	0,9673	0,0288	0,0035	0,0004	0,0008	0,4082	0,5714	0,0196
0,2981	0,4188	0,2721	0,0110	0,9322	0,0653	0,0021	0,0003	0,0037	0,5892	0,3927	0,0144
0,5299	0,2145	0,2443	0,0114	0,9569	0,0399	0,0025	0,0008	0,0009	0,4373	0,5408	0,0210
0,3751	0,3655	0,2480	0,0114	0,9520	0,0470	0,0006	0,0004	0,0081	0,5704	0,4018	0,0198
0,2166	0,4810	0,2920	0,0104	0,9257	0,0711	0,0027	0,0004	0,0053	0,5959	0,3785	0,0203
0,2610	0,1171	0,6095	0,0124	0,9863	0,0080	0,0049	0,0008	0,0009	0,1515	0,8307	0,0169

Tabela 8.6 Dados experimentais do ELL para o sistema quaternário BIOM (1) + glicerina (3) + água (4) + 1% NaOH (5) a 25 °C.

Composição global				Fase rica em BIOM				Fase rica em Água			
w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5
0,3222	0,2846	0,3816	0,0116	0,9699	0,0179	0,0116	0,0006	0,0032	0,4266	0,5545	0,0156
0,6244	0,0946	0,2703	0,0106	0,9744	0,0091	0,0161	0,0004	0,0003	0,2371	0,7468	0,0158
0,6195	0,2146	0,1554	0,0105	0,9467	0,0423	0,0104	0,0007	0,0011	0,5457	0,4248	0,0284
0,4769	0,2522	0,2602	0,0107	0,9687	0,0185	0,0125	0,0003	0,0069	0,4742	0,4992	0,0197
0,4390	0,3452	0,2049	0,0110	0,9297	0,0587	0,0113	0,0003	0,0033	0,5961	0,3824	0,0182
0,4254	0,2024	0,3616	0,0106	0,9703	0,0163	0,0131	0,0003	0,0043	0,3502	0,6280	0,0175
0,3121	0,3670	0,3105	0,0104	0,9590	0,0279	0,0128	0,0003	0,0017	0,5268	0,4567	0,0148

As Figuras 8.1 a 8.6 mostram a representação do efeito da adição de catalisador nos sistemas quaternários estudados, através de gráficos pseudoternários, ou seja, gráficos construídos a partir dos dados de sistemas quaternários, não levando em consideração, para os cálculos das frações mássicas, a presença do quarto componente, que para este caso específico seria o catalisador (NaOH), como apresentado na equação 8.1. As frações mássicas assim obtidas são chamadas de frações mássicas em base livre de catalisador. Esse procedimento é comum, pois para apresentar um sistema quaternário real é necessário que o diagrama contenha quatros eixos, o que torna muito difícil a visualização dos mesmos e a interpretação dos resultados. Segundo Machado (2007), a representação dos resultados de sistemas quaternários através de gráficos ternários mostra-se adequada.

$$w_i^* = \frac{1 - w_i}{w_5} \quad (8.1)$$

Onde, w_i^* é fração mássica corrigida de cada componente, w_i é a fração mássica de cada componente e w_5 é a fração mássica do catalisador.

O alinhamento dos dados experimentais, visualizados nas Figuras 8.1 a 8.6, mostra que o balanço de massa foi obedecido, apresentando pequenos desvios, confirmando a boa qualidade destes dados.

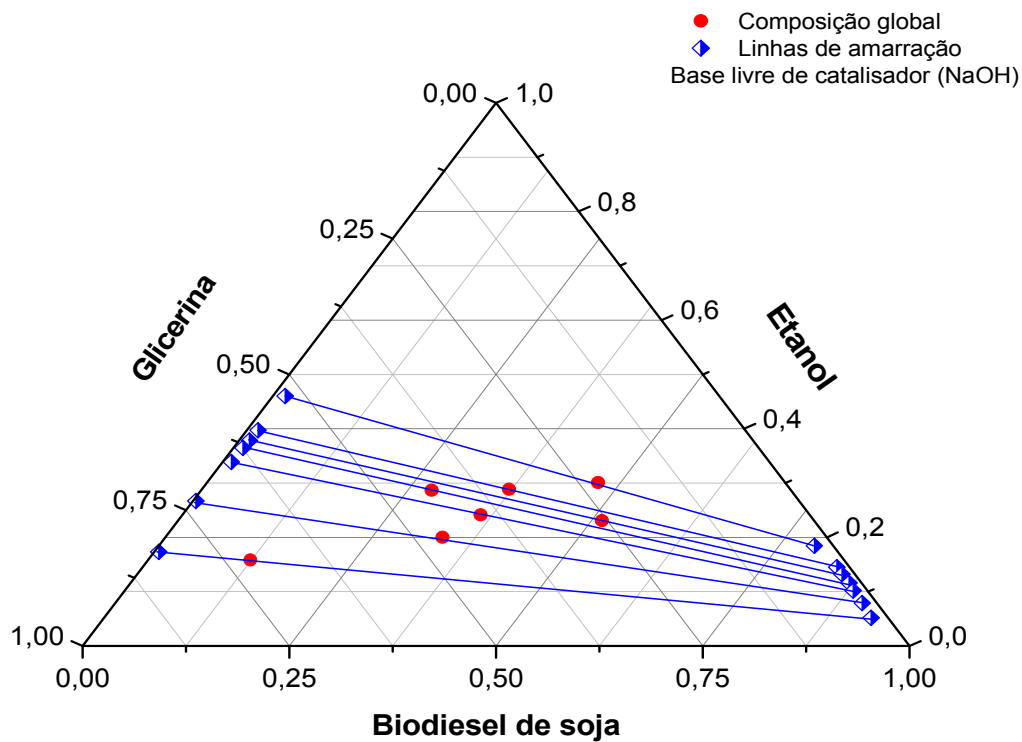


Figura 8.1 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + glicerina + 1% NaOH a 25 °C.

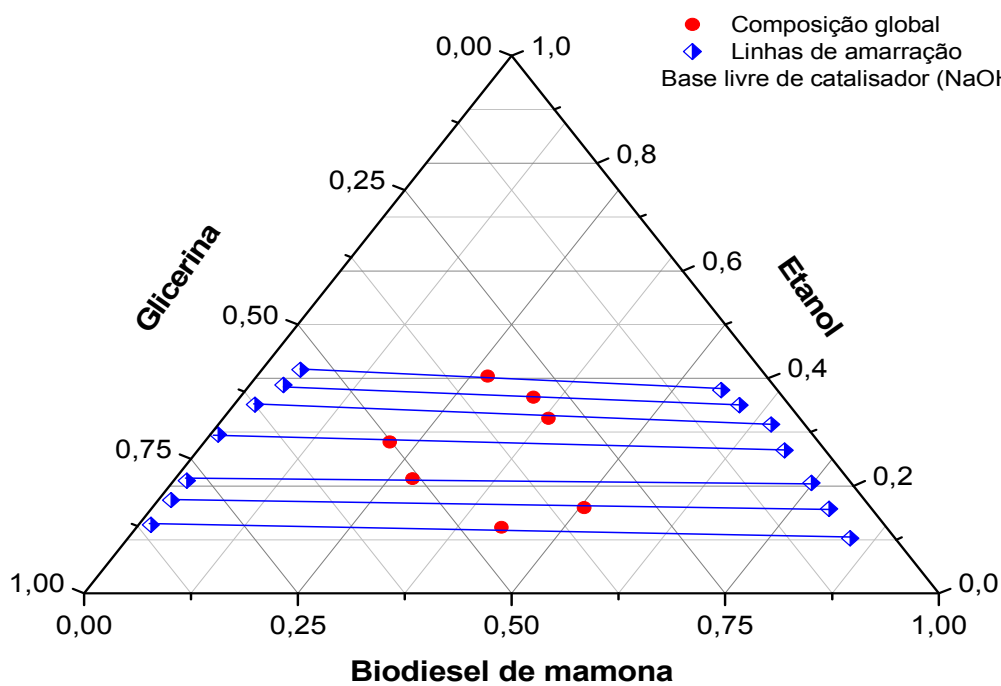


Figura 8.2 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + glicerina + 1% NaOH (5) a 25 °C.

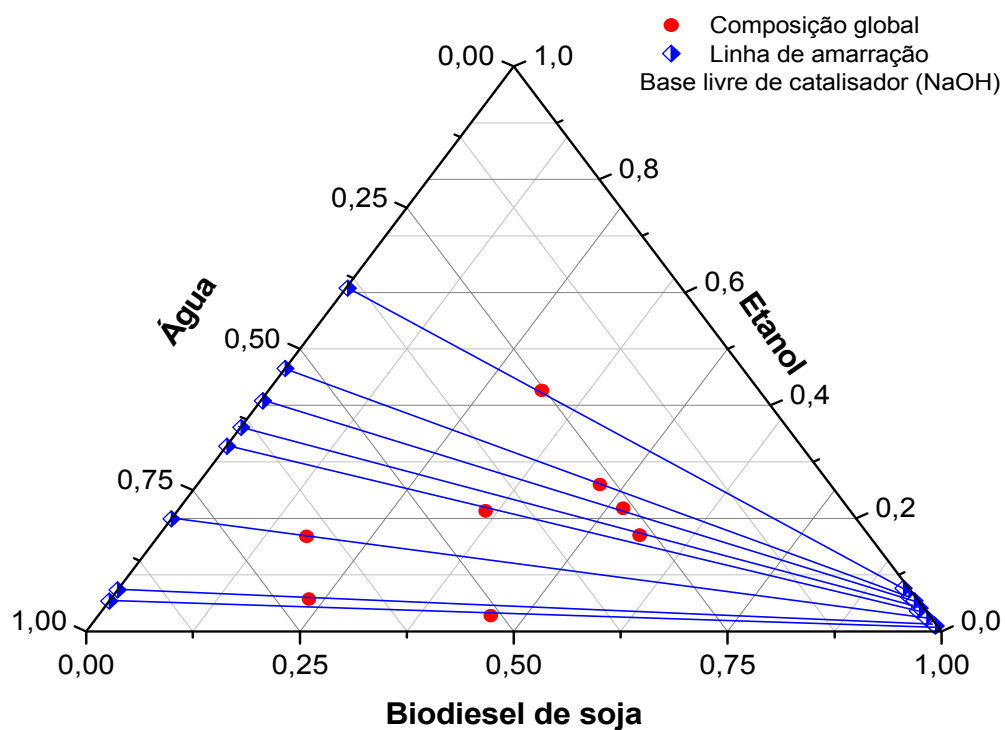


Figura 8.3 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + etanol + água + 1% NaOH (5) a 25 °C.

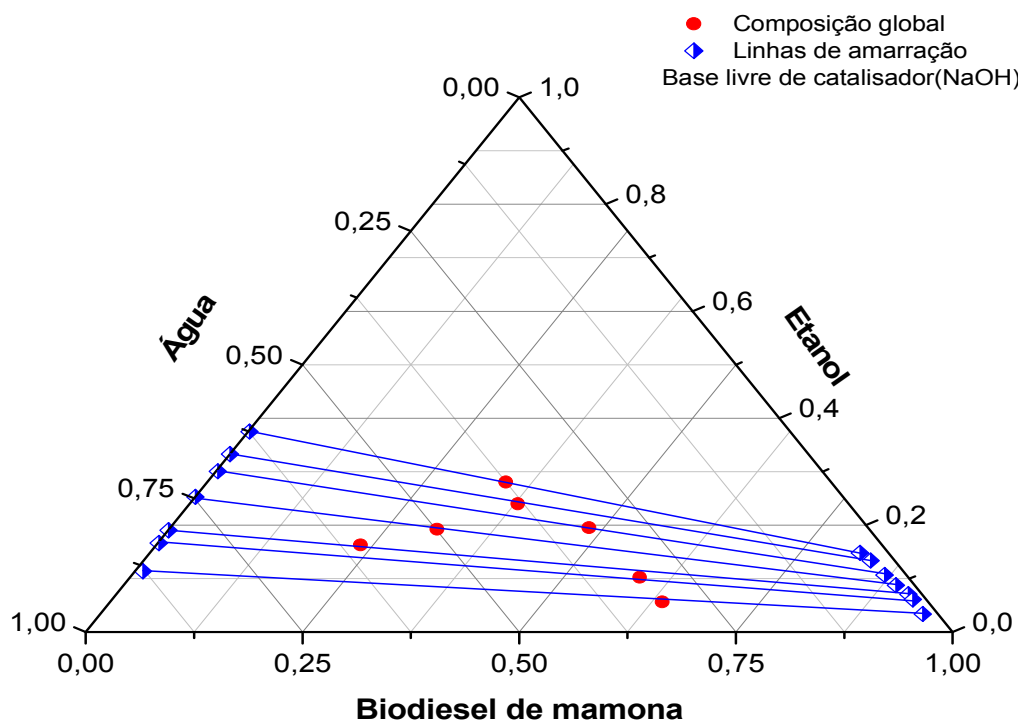


Figura 8.4 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + etanol + água + 1% NaOH (5) a 25 °C.

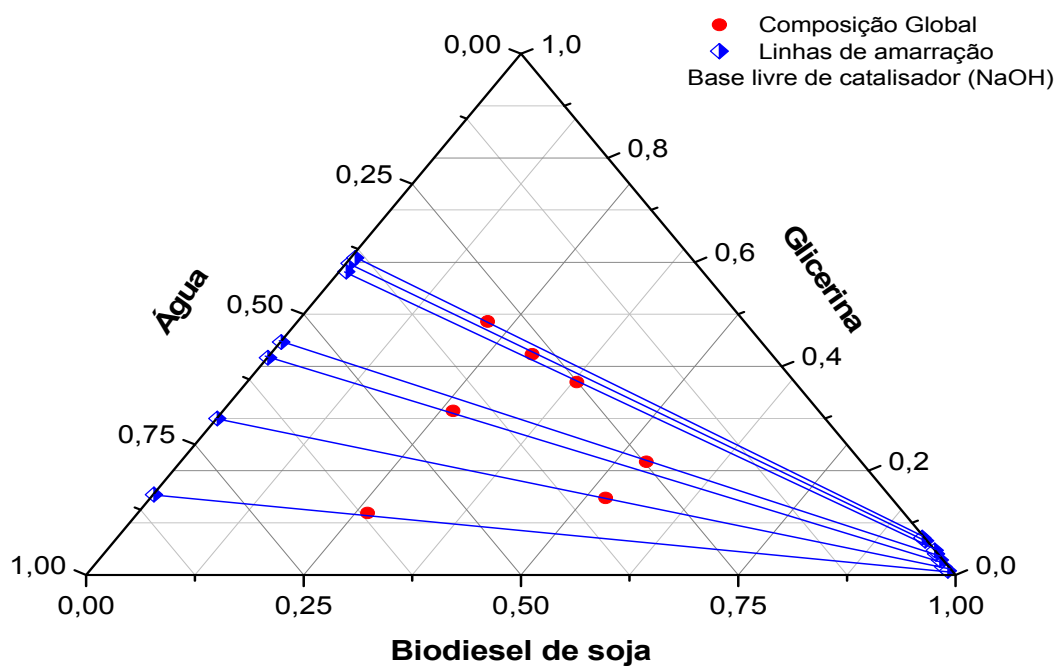


Figura 8.5 Diagrama de ELL para o sistema BIOS + glicerina + água + 1% NaOH a 25 °C.

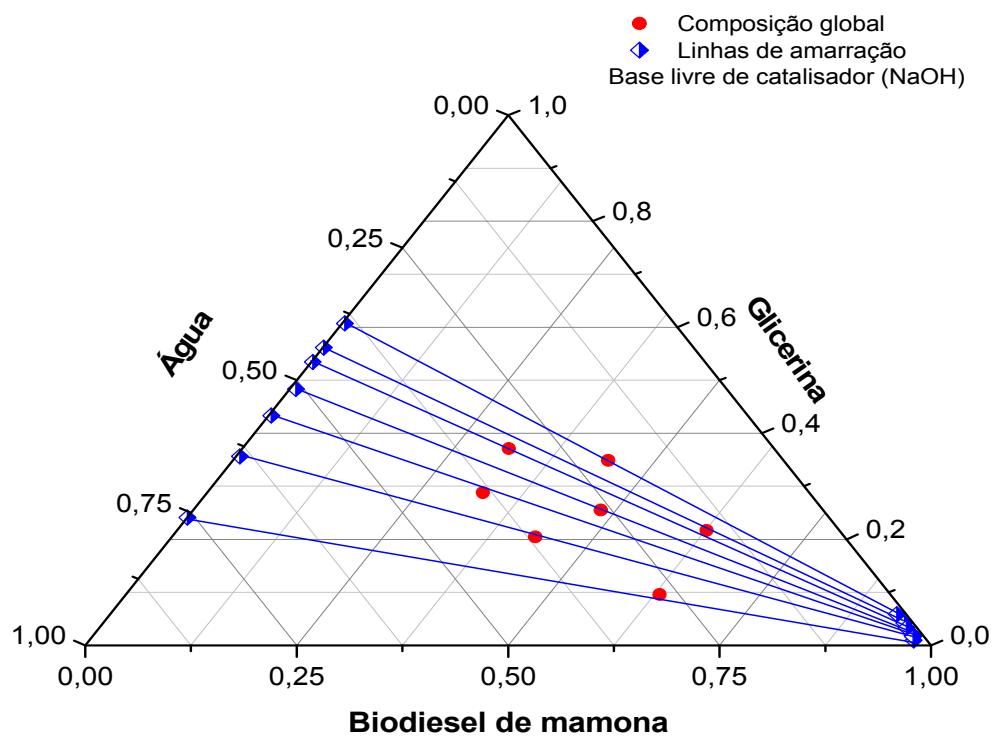


Figura 8.6 Diagrama de ELL para o sistema BIOM + glicerina + água + 1% NaOH a 25 °C.

As inclinações das linhas de amarração mostram a distribuição do biodiesel entre as fases. Foi verificado que o tamanho da região bifásica e a inclinação das linhas de amarração não mudam significativamente com a presença do catalisador (sistema quaternários), sendo que quando não se considera o catalisador distribuído entre as fases encontra-se o mesmo comportamento encontrado para os sistemas ternários.

As Figuras 8.7 a 8.9, apresentam o coeficiente de distribuição do catalisador nas fases em estudo.

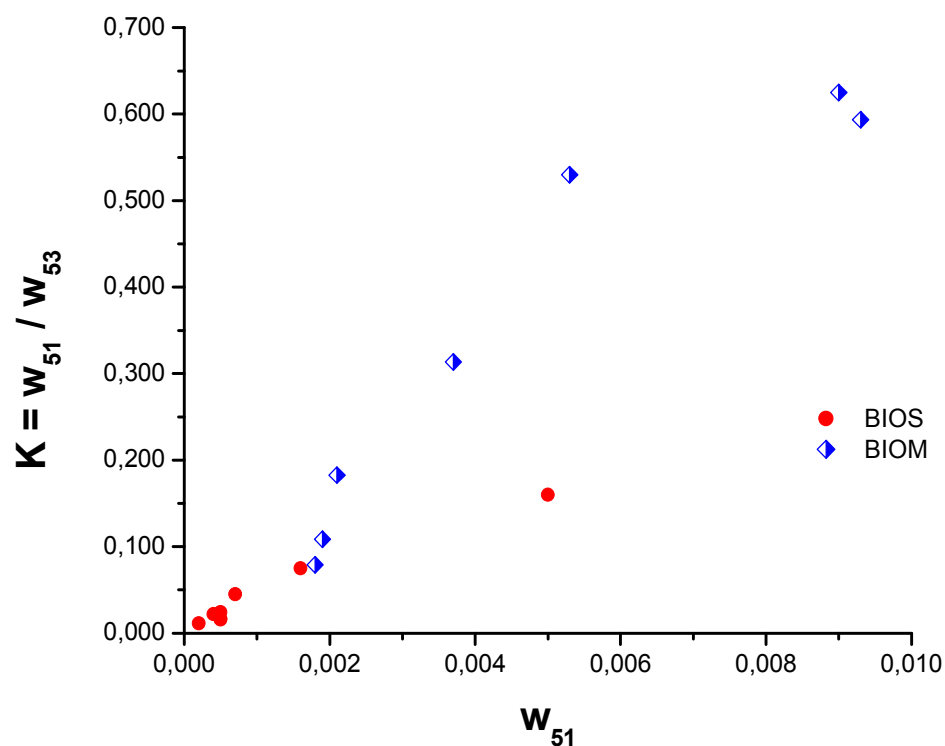


Figura 8.7 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + glicerina + NaOH a 25 °C.

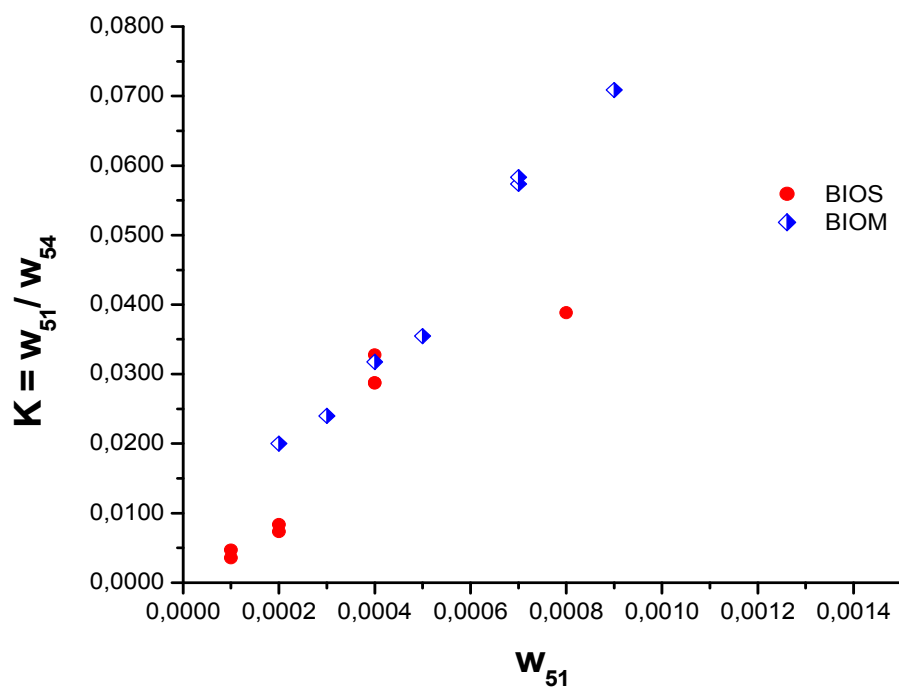


Figura 8.8 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + etanol + água + NaOH a 25 °C.

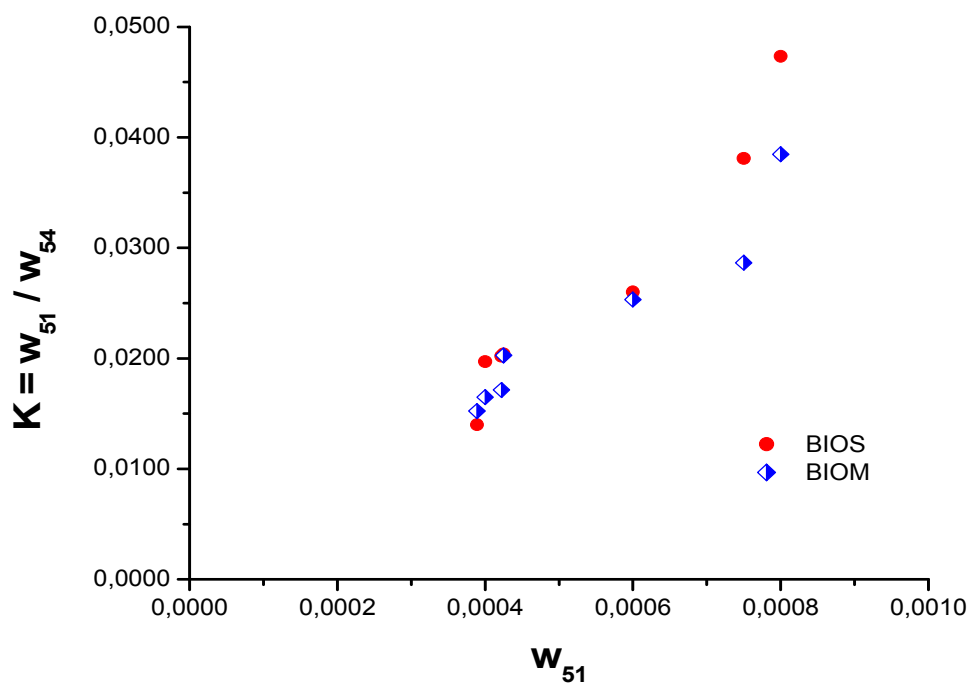


Figura 8.9 Coeficiente de distribuição do NaOH versus fração mássica do NaOH na fase rica em biodiesel para o sistema biodiesel + glicerina + água + NaOH a 25 °C.

Encontra-se, portanto, uma grande diferença no valor de K (Figura 8.7) para o sistema BIOM + etanol + glicerina + NaOH comparado com o sistema BIOS + etanol + glicerina + NaOH, apresentando dados mais elevados quando se trabalha com biodiesel de mamona, indicando que uma importante quantidade do catalisador ainda está distribuída na fase rica em biodiesel. A maior parte da distribuição do catalisador (Figura 8.7), encontra-se na fase rica em glicerina para o biodiesel de soja e parcialmente para o biodiesel de mamona. Assim, deve-se considerar uma maior atenção na eliminação do catalisador nos sistemas contendo biodiesel de mamona, pois requer de mais cuidados na etapa de purificação comparado com o biodiesel de soja. Nos sistemas BIOM/BIOS + etanol/glicerina + água a distribuição do catalisador na maior parte encontra-se na fase rica em glicerina, sendo encontrados baixos coeficiente de distribuição, o que indica que pequenas quantidades do catalisador está distribuído na fase rica em biodiesel facilitando sua purificação, como é evidente nas Figuras 8.8 e 8.9.

Em termos gerais, para os sistemas quaternários, não houve mudanças significativas referente às regiões bifásicas (Figura 8.10), porém em comparação com os sistemas ternários percebeu-se claramente que o catalisador não afeta a distribuição das fases rica em glicerina, rica em biodiesel e rica em água.

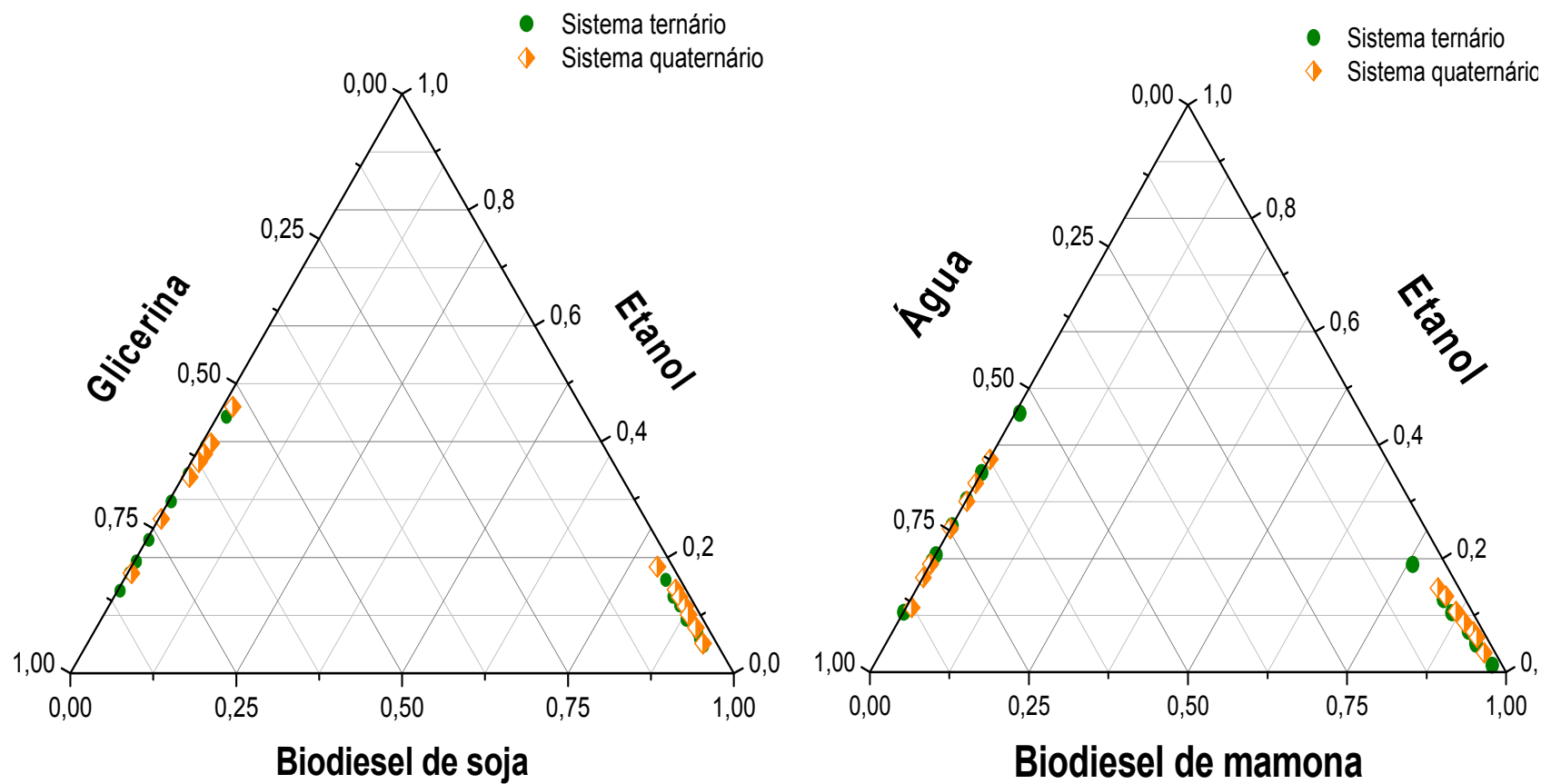


Figura 8.10 Comparação da região bifásica para o sistema ternário e quaternário.

8.2 Conclusões

Os resultados do equilíbrio líquido - líquido para os sistemas quaternários envolvendo o catalisador, mostraram que não existe aumento ou diminuição na região homogênea pela presença do catalisador.

A distribuição do catalisador na fase rica em biodiesel apresentou valores mais altos nos sistemas contendo biodiesel de mamona, comparados com os sistemas de biodiesel de soja, sendo necessária uma maior atenção na eliminação desta impureza nas etapas de purificação do biodiesel. Em termos gerais, para os 6 sistemas quaternários estudados é evidente que o catalisador distribui-se majoritariamente nas fases ricas em glicerina e água.

Capítulo 9. Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio.

Os dados de equilíbrio de fases líquido - líquido experimentais foram utilizados para o ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e NRTL Eletrolítico (E-NRTL) empregados no cálculo dos coeficientes de atividade fazendo uso do simulador Aspen Plus.

A qualidade dos parâmetros e sua representatividade em relação às interações existentes entre as moléculas são testadas através da comparação entre os dados experimentais e os resultados preditos pelo modelo que utiliza esses parâmetros.

Os ajustes dos parâmetros de interação nas modelagens termodinâmicas estudadas foram realizados segundo a metodologia descrita no item 5.3.4, sendo conduzidos pela minimização da função objetivo de composições, baseados no princípio da máxima verossimilhança, conforme equação abaixo,

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} W_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (9.1)$$

Onde

Q é a função objetivo a ser minimizada pela regressão dos dados, NDG são os números de dados experimentais e NC são os números de compostos presentes nos dados experimentais.

As frações mássicas referentes a cada modelo para cada ponto experimental foram obtidas e esses resultados são comparados com os dados experimentais através do desvio médio encontrado pela equação 5.1.

9.1 Avaliação do sistema ternário.

Foram considerados dois modelos termodinâmicos para a modelagem termodinâmica, UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) e NRTL (Non-Random Two- Liquid). Como o simulador Aspen Plus não contém o biodiesel, que é uma mistura de ésteres, em seu banco de dados, foi necessário tratar os sistemas como pseudoternários, inserindo a molécula do etil ricinoleato para fazer os cálculos do biodiesel de mamona e no caso do biodiesel de soja usando o etil linoleato. As moléculas dos ésteres foram construídas com a ajuda do Software ChemOffice. Este software permitiu inserir a molécula no banco de dados do simulador Aspen Plus e, assim, foi possível fazer os cálculos concernentes para a obtenção dos coeficientes de atividade.

Inicialmente, a representação dos dados de ELL encontrados experimentalmente (6 sistemas experimentais) foi realizada individualmente onde parâmetros para cada sistema foram obtidos. Após obter bons resultados para os sistemas separadamente, uniram-se os sistemas de biodiesel de soja e mamona para obter parâmetros de interação gerais. Foram montados dois bancos de dados no simulador Aspen Plus contendo, em cada banco, os dados experimentais dos três sistemas envolvendo biodiesel de soja e mamona, respectivamente, sendo chamados de modelagem 1 (biodiesel de soja) e modelagem 2 (biodiesel de mamona) para poder determinar os parâmetros binários de interação molecular.

Para a estimativa dos parâmetros do modelo UNIQUAC são necessários: o volume de van der Waals da molécula i (r_i), e a área superficial de van der Waals da molécula i (q_i). Estes valores foram calculados via UNIFAC LLE no simulador ASPEN PLUS e podem ser visualizados na Tabela 9.1.

Para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL, em geral, é muito difícil conseguir ajustar ao mesmo tempo todos os parâmetros B_{ij} , B_{ji} e α_{ij} . Desta forma, o procedimento adotado neste trabalho foi feito com a seguinte seqüência: para cada sistema experimental fixou-se α_{ij} (um valor entre 0,2 e 0,47) sempre usando 0,2 para os pares parcialmente miscíveis, e 0,3 a 0,47 para os pares completamente miscíveis (Meireles,2007). Com estes valores fixos

estimou-se os valores de B_{ij} e B_{ji} . Estimados estes valores, fixou-se e estimou-se α_{ij} e assim sucessivamente, até a convergência dos parâmetros.

Os cálculos foram feitos considerando que os parâmetros de interação molecular dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC podem atingir valores da ordem de $\pm 10.000,00$ (Machado, 2007). Como valor inicial para a regressão dos B_{ij} e B_{ji} , foram usados os parâmetros encontrados no próprio simulador Aspen Plus após realizar a estimativa de todos os parâmetros binários presentes nos sistemas de estudo, usando o método de contribuição de grupos UNIFAC-LL, para assim poder ter uma melhor representabilidade do comportamento dos dados regredidos.

Tabela 9.1 Parâmetros r_i e q_i para os sistemas estudados

Componente	r_i	q_i
Biodiesel de soja (etil linoleato)	13,7752	11,324
Biodiesel de mamona (etil ricinoleato)	14,309	11,812
Etanol	2,105	1,972
Glicerina	4,795	4,907
Água	0,920	1,400

Com os valores calculados das frações mássicas para os modelos NRTL e UNIQUAC, do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários envolvendo biodiesel de soja e mamona, foi feita uma comparação destes resultados com os dados experimentais obtidos neste trabalho. Os resultados encontram-se nas Tabelas A.1 a A.6 no Apêndice A., mas podem ser visualizados nas Figuras 9.1 a 9.6.

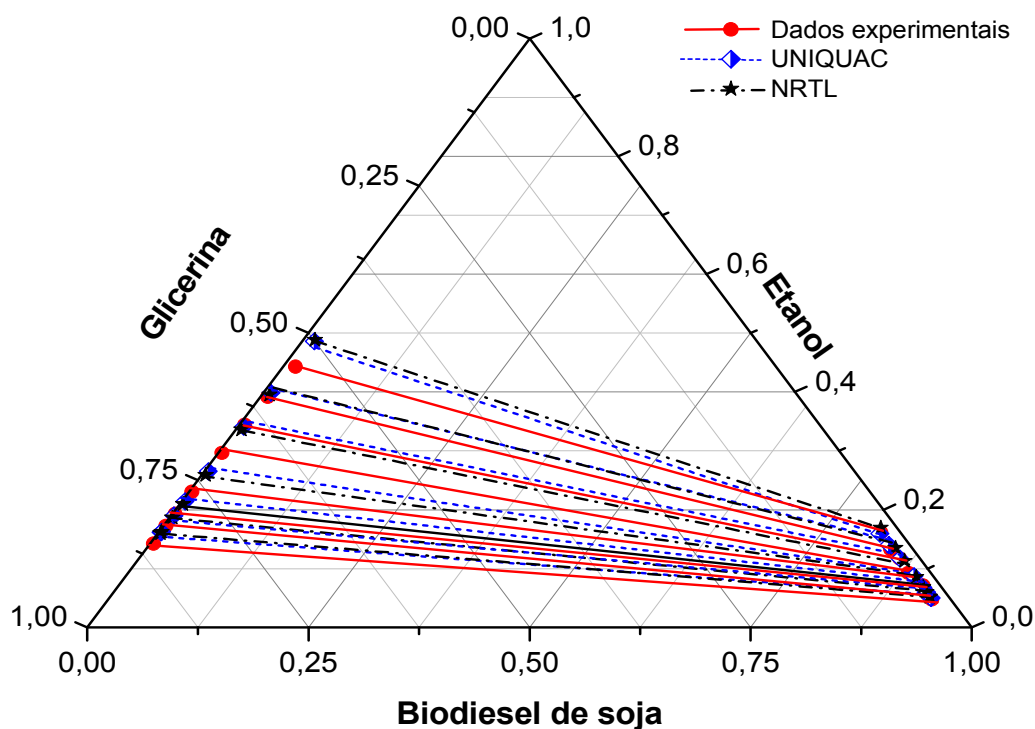


Figura 9.1 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina a 25°C.

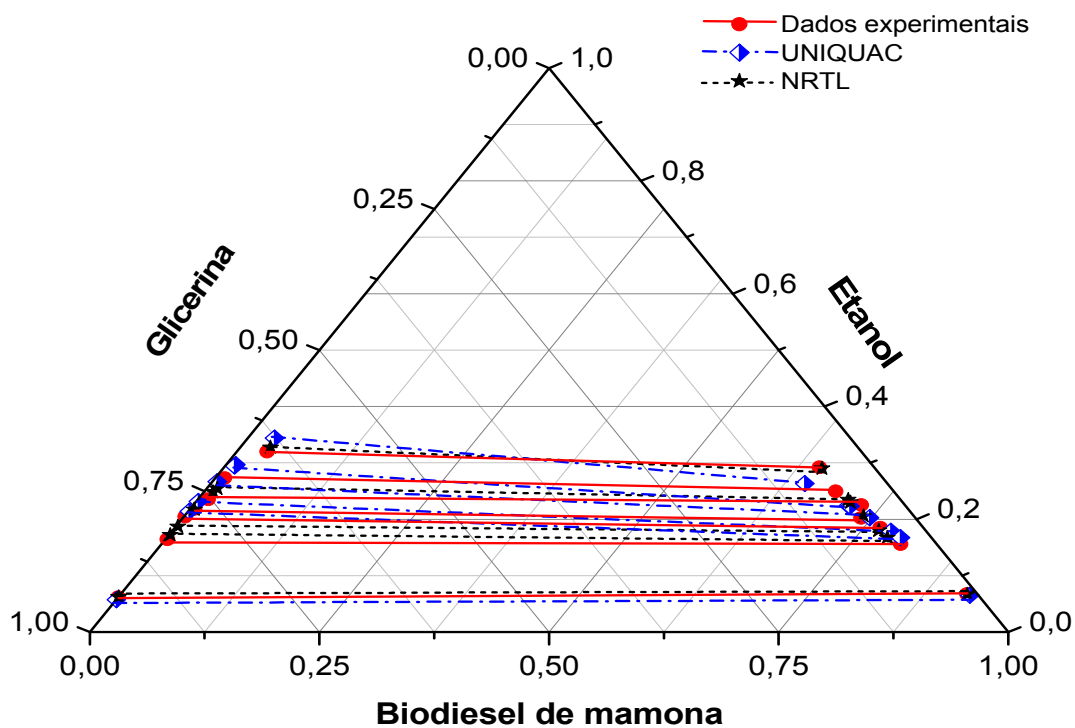


Figura 9.2 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina a 25°C.

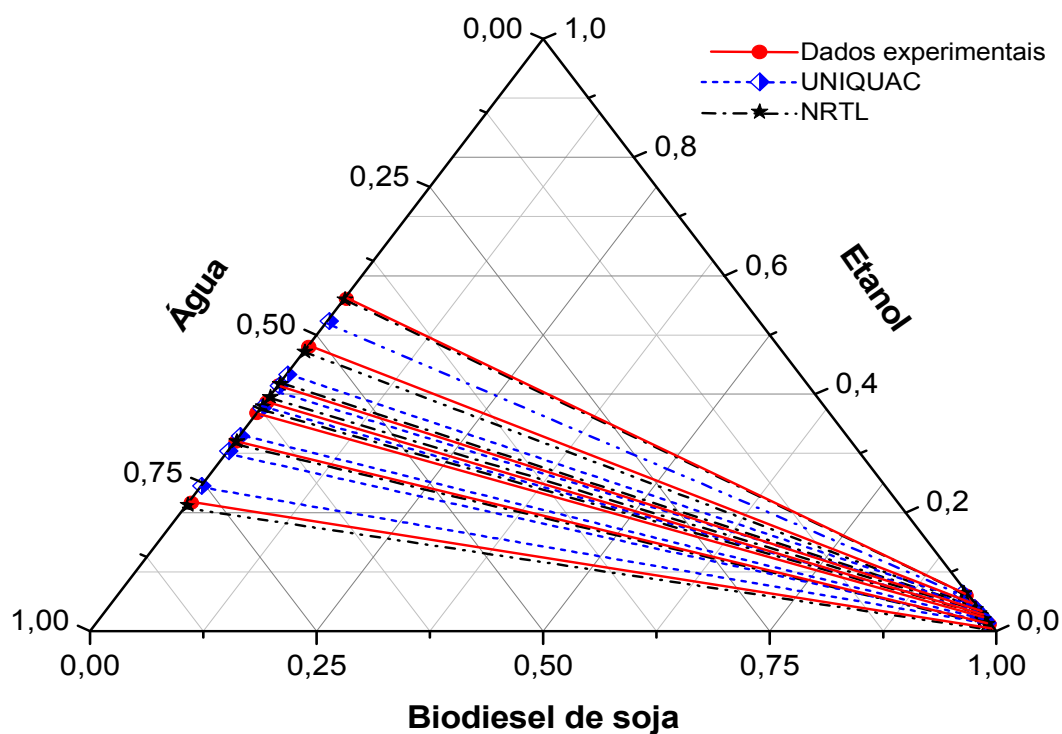


Figura 9.3 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + água a 25°C.

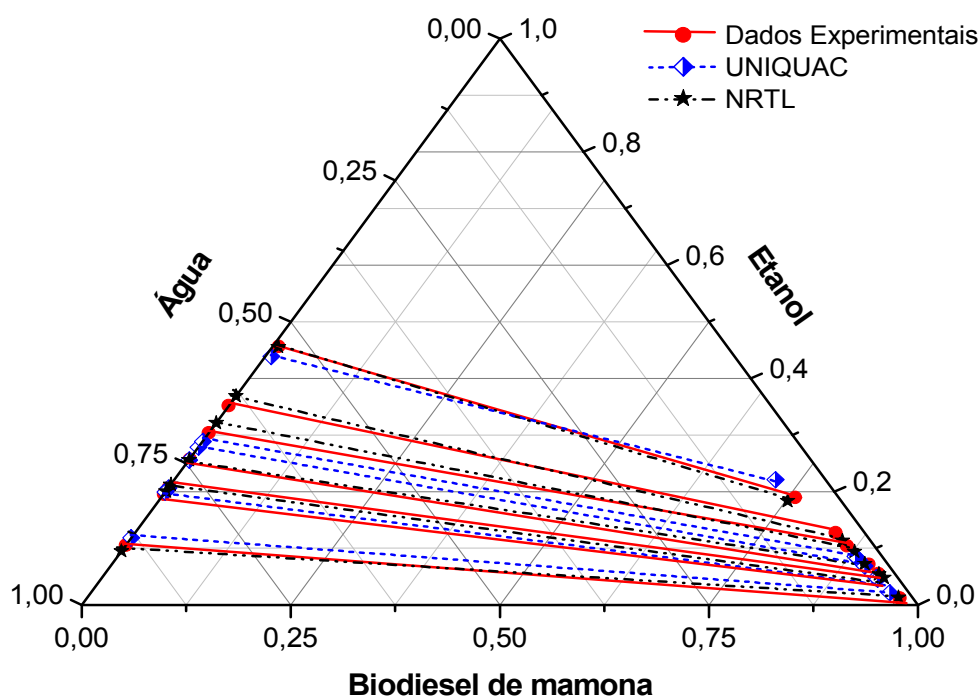


Figura 9.4 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + água a 25°C.

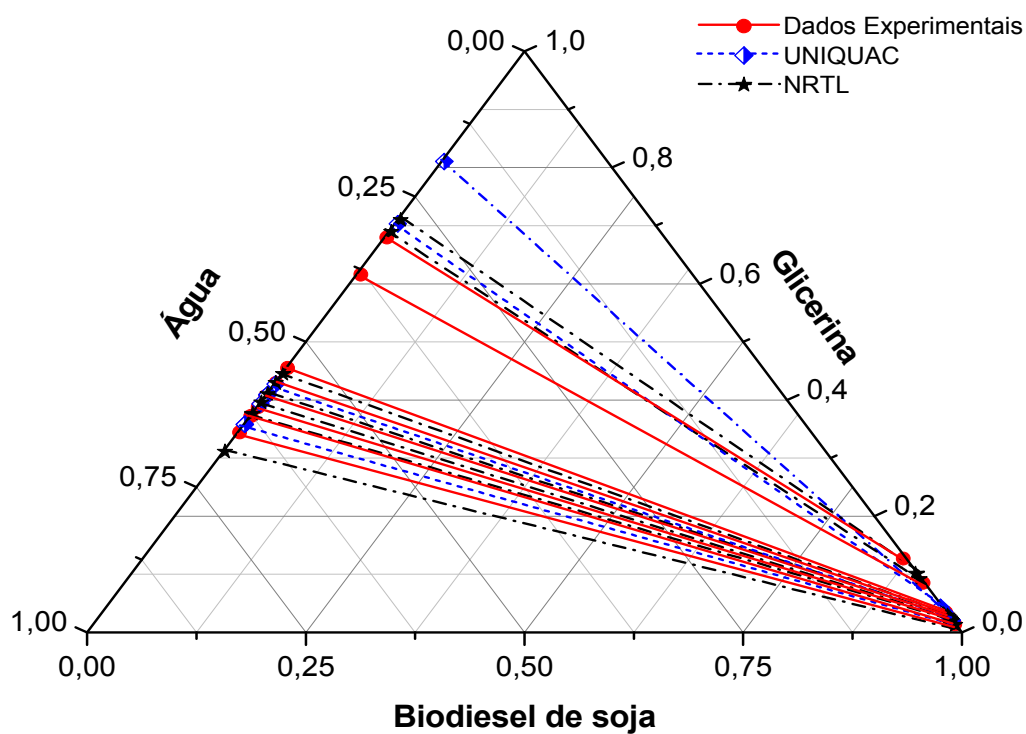


Figura 9.5 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + glicerina + água a 25°C.

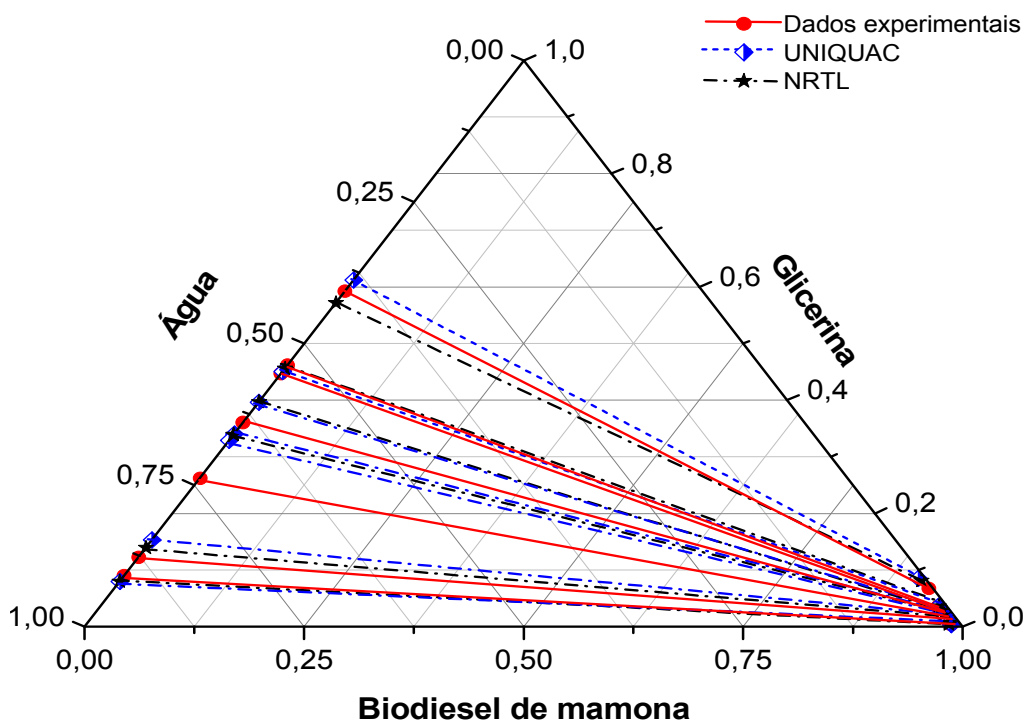


Figura 9.6 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + água a 25°C.

Pode-se observar através das Figuras 9.1 a 9.6, referentes aos sistemas ternários estudados neste trabalho, que existe uma boa concordância entre os pontos experimentais e os calculados. Ambos os modelos são capazes de representar os sistemas estudados, mas é observado que o modelo NRTL é superior ao UNIQUAC porque é capaz de representar melhor os sistemas, tendo a maioria dos pontos próximos aos experimentais. Isto pode ser visto com mais clareza nos desvios apresentados na Tabela 9.6.

Os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC aparecem nas Tabelas 9.2 a 9.5. Os desvios entre as composições experimentais e calculadas são mostrados na Tabela 9.6.

Tabela 9.2 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (1ª Modelagem) para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	585,4200	6044,0000	0,2900
13	161,6000	1581,1900	0,2020
14	770,2700	2344,28	0,2400
23	1460,9900	4653,04	0,4587
24	-142,5197	568,48	0,2023
34	1031,5200	375,62	0,3523

Tabela 9.3 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (2ª Modelagem) para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	-939,2800	2208,5590	0,2019
13	1731,8300	3152,4800	0,2002
14	181,2700	3103,7100	0,2022
23	200,7087	598,92100	0,4691
24	23,4164	223,5571	0,2000
34	1536,7700	1549,860	0,2007

Tabela 9.4 Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC (1ª Modelagem) para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).

Par ij	Bij	Bji
12	1898,6200	-3657,9680
13	-57,0400	-94,5587
14	-965,5478	44,6300
23	555,6900	1785,0000
24	-38,6798	2009,7516
34	6957,4700	335,1000

Tabela 9.5 Parâmetros ajustados para o modelo UNIQUAC (2ª Modelagem) para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/ água (4).

Par ij	Bij	Bji
12	1028,1578	78,3732
13	-184,8798	-254,3900
14	-569,1200	-10,4300
23	-371,7300	1350,7600
24	-303,5570	1333,4790
34	-2090,4400	77,3600

Tabela 9.6 Desvios nas composições de NRTL e UNIQUAC para os sistemas ternários.

Sistemas	Δw UNIQUAC	Δw NRTL
BIOS + etanol + glicerina	1,24	1,41
BIOM + etanol + glicerina	2,65	1,50
BIOS + etanol + água	3,46	0,41
BIOM + etanol + água	4,54	3,72
BIOS + glicerina + água	4,19	2,26
BIOM + glicerina + água	2,36	2,28

9.1.1 Ajustes para o biodiesel de soja com mais de um éster

Inicialmente, a validação dos dados experimentais ternários foi realizada usando os modelos NRTL e UNIQUAC, sendo inseridos os ésteres etil linoleato (biodiesel de soja) e etil ricinoleato (biodiesel de mamona) no banco de dados do simulador comercial Aspen Plus, com a intenção de encontrar um comportamento global dos dados experimentais, conforme os objetivos planejados para este trabalho. Para o biodiesel de mamona, as regressões feitas usando o etil ricinoleato, representando a mistura total, podem ser consideradas satisfatórias pelo fato de que a quantidade deste éster no biodiesel ser de quase 90% (Tabela 6.5), embora as regressões com o biodiesel de soja tenham sido feitas considerando a mistura global só com a molécula do etil linoleato, sendo que este representa perto do 54% do biodiesel, não levando em conta os outros ésteres predominantes neste biodiesel e que tem uma quantidade significativa (Tabela 6.5). Sendo assim, foi feita uma regressão dos dados experimentais levando em conta a presença destes ésteres para fazer uma comparação com os desvios obtidos usando só o etil linoleato. Foi considerado que se os desvios foram maiores ou próximos aos obtidos inicialmente, indicando que é melhor continuar fazendo os ajustes só com a representação do etil linoleato, pois, além disso, a composição do mesmo, sempre é fixa em todos as linha de amarração. Para isso foi inserido no banco de dados do simulador Aspen Plus as moléculas do etil oleato e etil palmitato construídas da mesma forma que para os outros ésteres já mencionados. Esta avaliação, foi feita para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina usando o modelo UNIQUAC, encontrando parâmetros de interação binária para os 5 compostos presentes nesta mistura.

Na Tabela 9.7 encontram-se os valores de r_i e q_i para os ésteres faltantes e foram calculados pelo modelo UNIFAC-LL.

Tabela 9.7 Parâmetros r_i e q_i para os sistemas em estudo

Componente	r_i	q_i
Etil oleato	14,00	11,54
Etil palmitato	12,89	10,68

Na Figura 9,7 é apresentada a comparação dos dados experimentais para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina levando em conta mais de um éster presente no biodiesel para o ajuste dos dados no simulador Aspen Plus, sendo tratado como sistema pseudoternário.

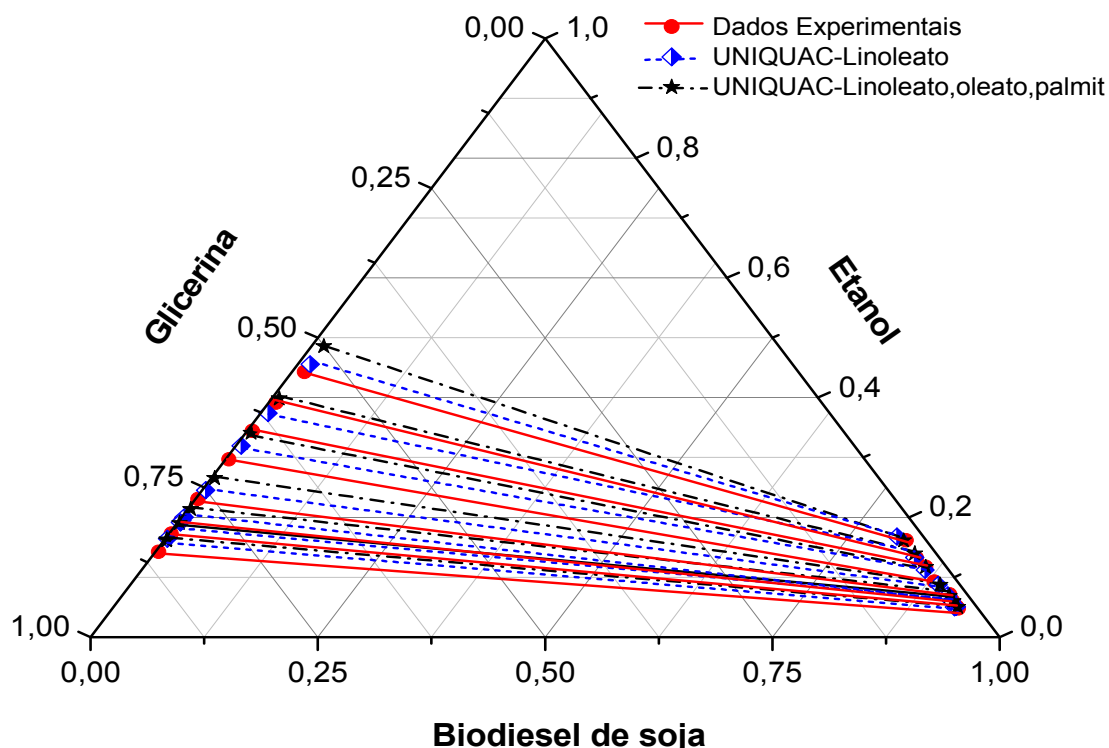


Figura 9.7 Regressão dos dados experimentais do biodiesel de soja + etanol + glicerina levando em conta mais de um éster para os ajustes no simulador Aspen Plus.

Como pode ser observado, os dados experimentais comportam-se quase igual tendo a consideração ou não da presença de mais de um éster para representar os dados experimentais do biodiesel de soja, fazendo com que a representação das linhas de amarração sejam próximas em ambos os casos aos dados encontrados experimentalmente. Os desvios encontrados para o sistema que contem o etil oleato e etil palmitato, além do linoleato, foi de 3,94 %, em quanto que o desvio encontrado para esse mesmo sistema na Tabela 9.6 foi de 1,24% (só com linoleato). O maior desvio encontrado pode ser devido ao fato de que no simulador foram inseridas três moléculas que não estão em sua base de dados fazendo com que maiores erros possam ser encontrados.

Em termos gerais, a representação dos dados experimentais para o biodiesel de soja, levando em conta só a presença do etil linoleato como o éster de maior percentagem no biodiesel mostra-se adequada.

Na Tabela 9.8 são encontrados os parâmetros de interação binária para o estudo levando em conta a presença dos outros ésteres nos ajustes do biodiesel de soja.

Tabela 9.8 Parâmetros de interação binária para os compostos etil linolenato (1), etil oleato (2), etil palmitato (3), etanol (4), glicerina (5) usando o modelo UNIQUAC.

Par ij	Bij	Bji
12	-802,3435	424,4000
13	221,2435	-898,4896
14	-300,1440	102,2331
15	-822,4088	64,5383
23	0,1998	-1021,3669
24	-1747,085	-292,2900
25	3,8910	-173,7700
34	-2046,5326	-60,6338
35	-592,8338	-117,2038
45	-2426,8136	-39,1708

9.2 Avaliação do sistema quaternário

Para o ajuste dos dados experimentais quaternários foram usados os modelos NRTL eletrolítico (E-NRTL) e NRTL. A representação dos dados experimentais estudados para o modelo NRTL original foi realizada individualmente onde parâmetros para cada sistema foram obtidos, devido a não se possível, para este modelo, se obter parâmetros válidos para um banco de dados geral capaz de representar globalmente os sistemas estudados. Para a modelagem

termodinâmica NRTL original, o catalisador e todos os outros compostos em análise foram considerados como moléculas simples, isto é, os fenômenos das dissociações não foram considerados. Para fazer a regressão com o modelo NRTL original foi considerada a mesma sequência usado no cálculo dos parâmetros apresentados no item 9.1 deixando fixos os parâmetros individuais usados no ajuste dos sistemas ternários, sendo regredidos só as interações restantes com NaOH.

Para a regressão usando o modelo E-NRTL, os dados de equilíbrio líquido - líquido quaternários foram acrescentados ao banco de dados de biodiesel de soja e mamona, utilizando-se os valores dos parâmetros globais obtidos no modelo NRTL para o sistema ternário, regredindo somente os parâmetros restantes. Inicialmente fixou-se os parâmetros molécula - molécula regredidos para os sistema global e os parâmetros de interação molécula - eletrólito para $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+\text{OH}^-$ próprio do banco de dados do simulador Aspen Plus, sendo usados como parâmetros ajustáveis as restantes interações molécula-eletrólito. Uma vez obtidos estes parâmetros procedeu-se a uma nova regressão dos parâmetros molécula para obter uma descrição mais precisa do equilíbrio.

Devido à presença do eletrólito podem ser encontrados valores muito elevados dos parâmetros B_{ij} e B_{ji} (Lintomen, 2007), por isso foram assumidos como valores máximo e mínimo para esta representação valores da ordem de $\pm 20.000,00$. Nos sistemas onde há presença de eletrólitos provenientes da dissociação parcial ou total, o estudo de Liu e Watanasiri (1996) fixa o fator de não aleatoriedade em 0,2 para a modelagem do E - NRTL, mas relata que podem ser encontrados valores bem inferiores que 0,2 para o fator de interação entre solvente - eletrólito. Sendo assim, para o ajuste do fator de não aleatoriedade foi fixado a faixa de 0,01 a 0,5.

Com os valores calculados das frações mássicas para os modelos NRTL e E-NRTL, do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas quaternários envolvendo biodiesel de soja e mamona, foi feita uma comparação destes resultados com os dados experimentais obtidos neste trabalho. Os resultados encontram-se nas Tabelas A.7 a A.12 no Apêndice A, mas podem ser visualizadas nas Figuras 9.8 a 9.13.

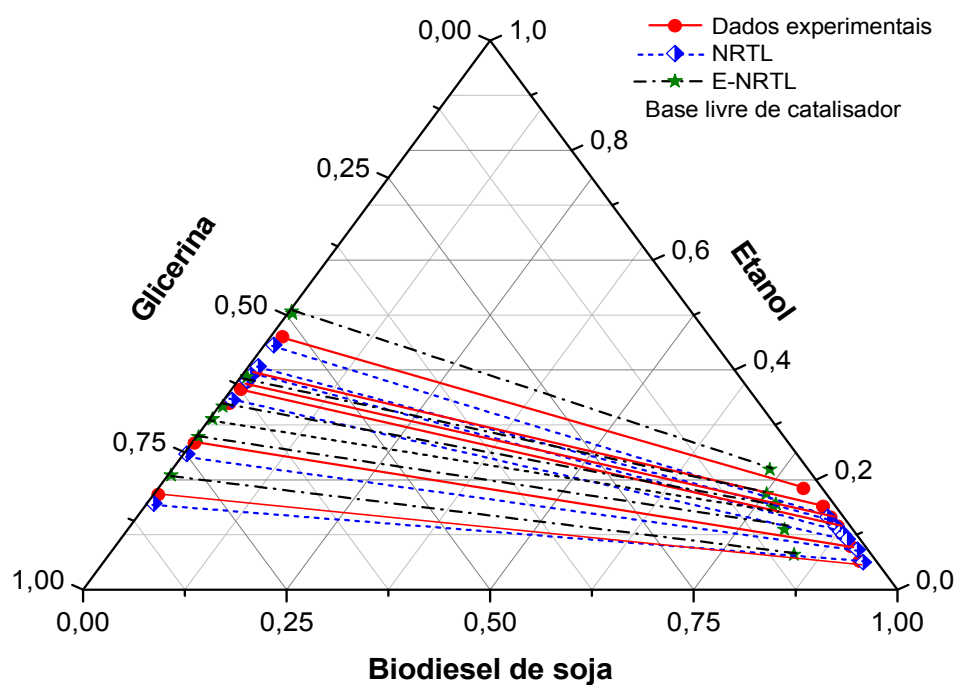


Figura 9.8 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina + 1 % NaOH a 25°C.

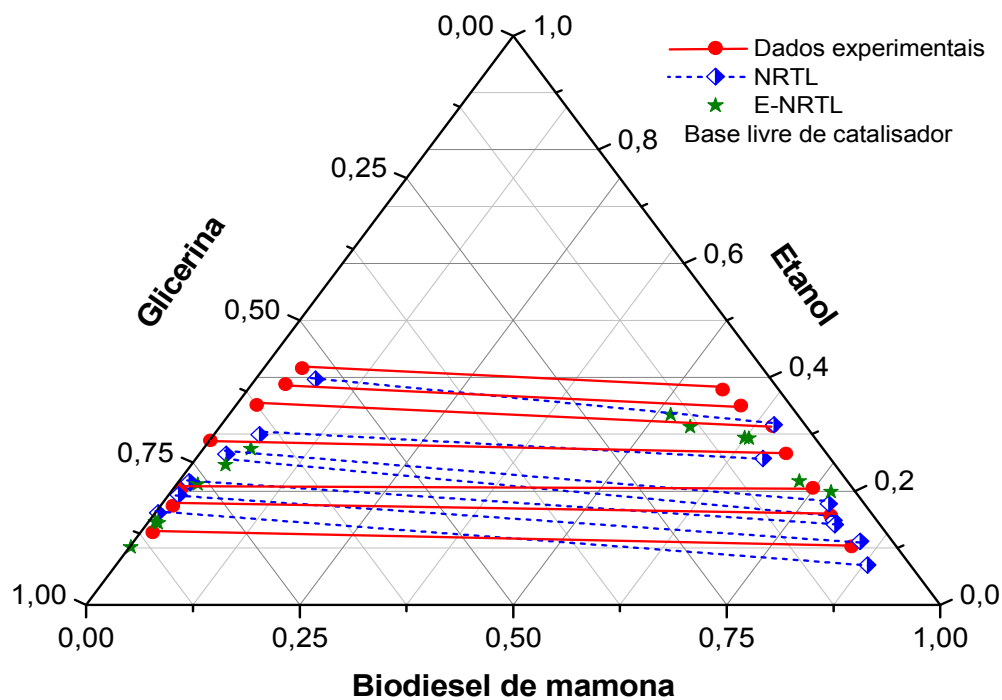


Figura 9.9 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + glicerina + 1 % NaOH a 25°C.

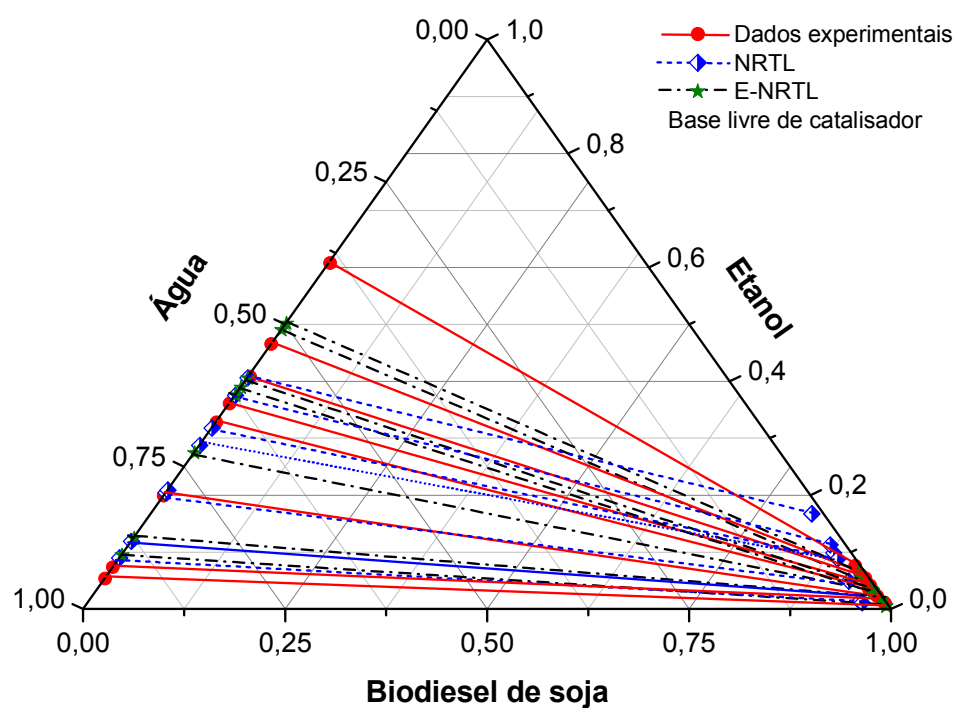


Figura 9.10 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + etanol + água + 1 % NaOH a 25°C.

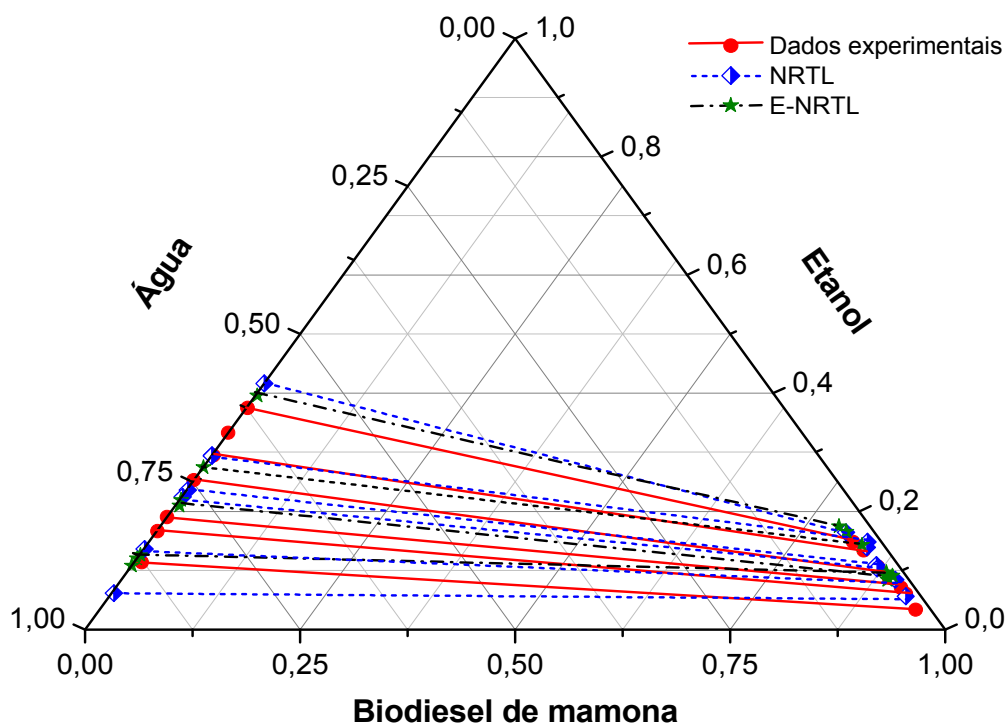


Figura 9.11 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + etanol + água + 1 % NaOH a 25°C.

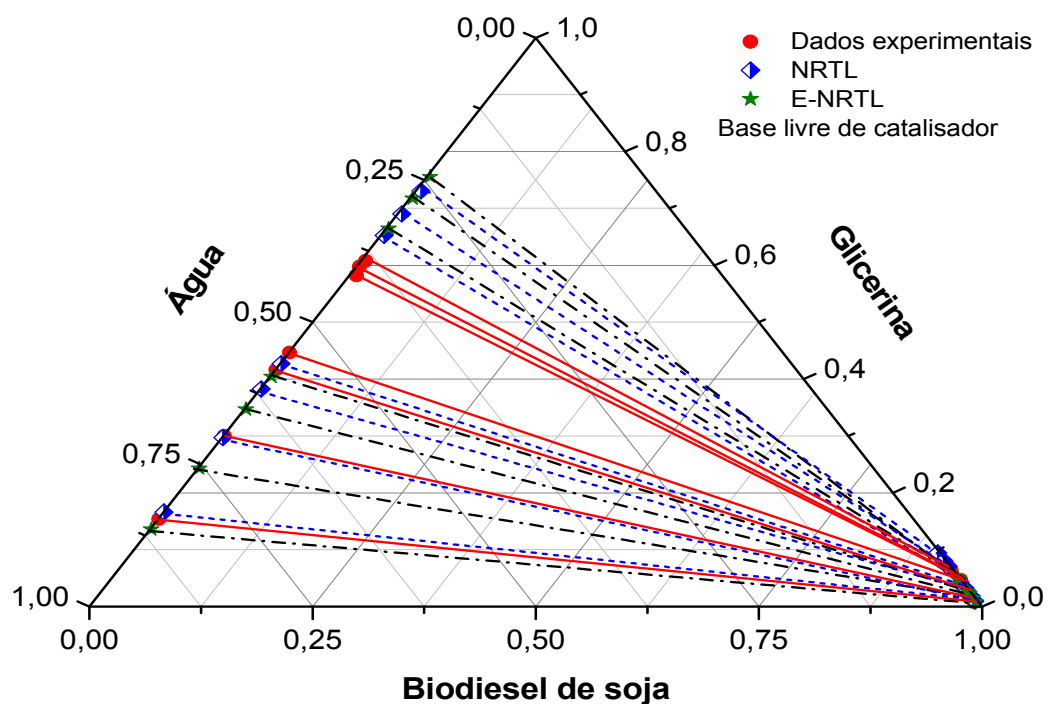


Figura 9.12 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de soja + glicerina + água + 1 % NaOH a 25°C.

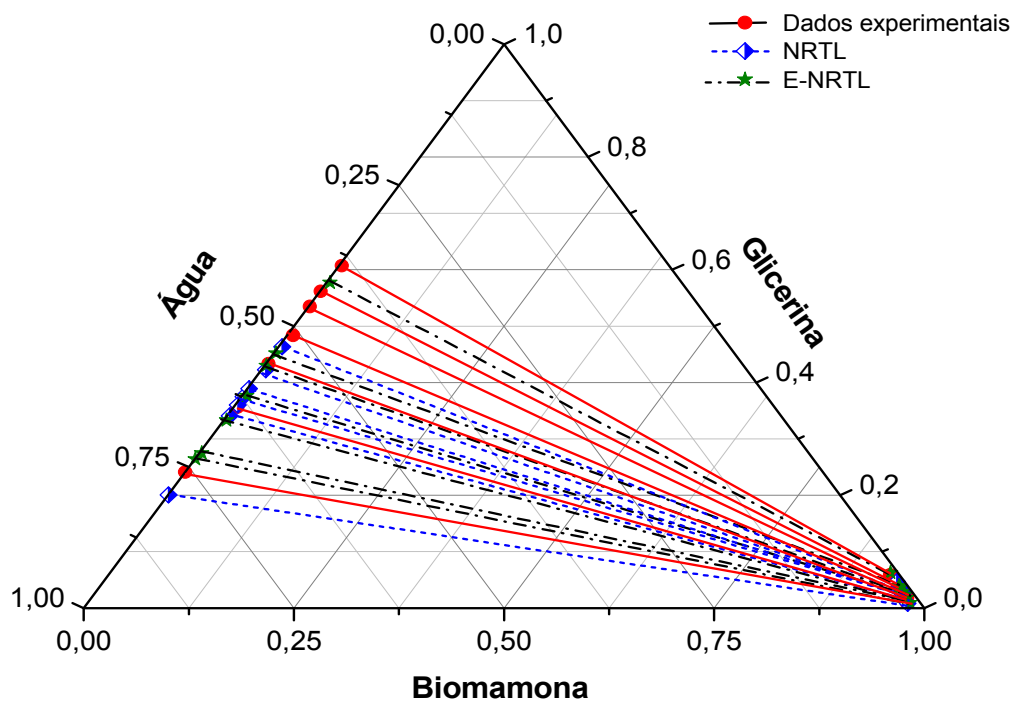


Figura 9.13 Dados experimentais e calculados do ELL para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + água + 1 % NaOH a 25°C.

Na modelagem dos sistemas quaternários, observa-se que o modelo NRTL Eletrolítico (E-NRTL) para os sistemas contendo BIOS/BIOM + etanol/glicerina + água descreveu melhor o equilíbrio líquido-líquido em comparação com o modelo NRTL original. Embora em alguns sistemas o modelo E-NRTL apresentou os resultados de maneira bem similar ao modelo NRTL original, foi encontrada uma inversão no ângulo das linhas de amarração para este modelo, como pode ser observado na Figura 9.10. Para os sistemas contendo BIOM/BIOS + etanol + glicerina o modelo E-NRTL não apresentou bons resultados comparados com os encontrados com o modelo NRTL original. O modelo E-NRTL foi originalmente desenvolvido para sistemas contendo água ou misturas de água-solvente, e como pode ser verificado estes sistemas carecem deste comportamento, embora tenha-se tentado eliminar essa condição fazendo as regressões para o mesmo banco de dados contendo água, não foram encontrados bons resultados, motivo pelo qual o modelo E-NRTL não pode descrever com precisão estes sistemas, diferenciando-se do modelo NRTL original que mostrou-se adequado para a representação destes sistemas, se são estudadas as futuras simulações sem a presença de água.

Os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e E-NRTL aparecem nas Tabelas 9.9 a 9.15. Os desvios entre as composições experimentais e calculadas são mostrados na Tabela 9.16.

Tabela 9.9 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/NaOH (5).

Par ij	B _{ij}	B _{ji}	α_{ij}
12	314,630	1467,0300	0,2900
13	326,520	2100,9600	0,2000
15	1345,2898	2460,3800	0,1998
23	867,4700	-192,5698	0,4650
25	1469,8900	1364,5698	0,1988
35	-398,8232	1632,1600	0,1997

Tabela 9.10 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/ etanol (2)/ glicerina (3)/NaOH (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	729,4348	1732,7015	0,3112
13	1589,047	5628,375	0,1678
15	-2178,4107	7485,7800	0,15042
23	239,6300	343,8300	0,20120
25	1507,7583	9537,3232	0,1571
35	1106,5962	-1339,3083	0,5287

Tabela 9.11 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/ etanol (2)/ água (4)/NaOH (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	773,9560	2470,0000	0,3180
14	295,8500	2431,6500	0,3000
15	-5963,2989	419,5805	0,2074
24	882,0900	604,8299	0,4000
25	-526,1296	7384,9940	0,0339
45	-8155,994	7256,1650	0,0344

Tabela 9.12 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/etanol (2)/ água (4)/NaOH (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	-1954,8067	4988,0565	0,0845
14	701,15707	2133,3333	0,4314
15	-51,9176	113,3825	0,4465
24	-124,6035	917,6476	0,1393
25	-8965,8378	-9470,5018	0,0368
45	-3567,8858	-4464,3150	0,0458

Tabela 9.13 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de soja (1)/glicerinal (3)/ água (4)/NaOH (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
13	-5774,8500	3033,8600	0,2000
14	1696,3129	5459,1319	0,2480
15	2000,2931	-9764,8122	0,3787
34	-1121,1758	3776,0280	0,2000
35	8705,5482	-7376,5970	0,1982
45	5565,1990	5556,4031	0,0202

Tabela 9.14 Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para biodiesel de mamona (1)/ glicerinal (3)/ água (4)/NaOH (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
13	1566,6240	1620,9070	0,4040
14	646,3680	3010,5140	0,2788
15	9024,214	2017,2760	0,2769
34	1275,2329	-256,7478	0,1501
35	-2821,7527	-601,1705	0,2250
45	-1075,5079	1823,5167	0,0200

Tabela 9.15 Parâmetros ajustados para o modelo E-NRTL para biodiesel de mamona (1)/ etanol(2)/glicerinal (3)/ água (4)/Na⁺OH⁻ (5).

Par ij	Bij	Bji	α_{ij}
12	-939,2800	228,5590	0,2019
13	1731,8300	3152,4800	0,1882
14	3103,7100	181,2700	0,1967
15	-8350,3553	3934,5231	0,0319
23	200,7087	598,9200	0,4691
24	23,4164	223,5571	0,1500
25	-2768,8088	-781,4827	0,5000
34	1536,7700	1549,8600	0,1778
35	12876,5043	-345,5854	0,0698

Tabela 9.16 Desvio nas composições para o modelo NRTL e E-NRTL.

Sistemas	Δw NRTL	Δw E-NRTL
BIOS + etanol + glicerina + NaOH	3,17	4,65
BIOM + etanol + glicerina + NaOH	6,67	8,68
BIOS + etanol + água + NaOH	5,28	2,52
BIOM + etanol + água + NaOH	5,59	5,38
BIOS + glicerina + água + NaOH	3,63	3,35
BIOM + glicerina + água + NaOH	4,59	3,85

Analisando-se as abordagens feitas e observando os desvios encontrados para cada sistema na modelagem com os modelos NRTL e o NRTL Eletrolítico (E-NRTL), pode-se concluir que, o modelo E-NRTL apresentou-se adequado para os sistemas contendo a presença do catalisador com água e solvente. Em geral, para o banco de dados estudado, os modelos NRTL original apresentaram-se adequados para estes tipos de sistemas, sem a consideração da dissociação do catalisador, considerando-lhe só como molécula simples. Os ajustes mostraram-se adequados e capazes de descrever o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados.

9.3 Conclusões

O simulador Aspen Plus mostrou-se adequado para fazer a regressão dos dados experimentais de equilíbrio líquido - líquido ternários e quaternários para encontrar novos parâmetros de interação binária. Os modelos termodinâmicos usados para os sistemas ternários foram NRTL e UNIQUAC e para os sistemas quaternários foram usados os modelos NRTL e o modelo NRTL Eletrolítico (E-NRTL) considerando a dissociação. Nos sistemas ternários, os dois modelos apresentaram concordância com os dados experimentais, mais foi verificado que, em geral, os dados experimentais ajustam-se melhor ao modelo NRTL, encontrando-se os menores desvios, comparados com o modelo UNIQUAC. Para os sistemas quaternários foi verificado que o uso do modelo E-NRTL com a presença do eletrólito como Na^+ e OH^- melhora os ajustes dos dados experimentais comparado com o modelo NRTL original apresentando-se para o primeiro

modelo menores desvios. Para os sistemas que não se tem indicado a presença de água (biodiesel + glicerina+ etanol + 1% NaOH) foram encontrados grandes desvios com o uso do modelo E-NRTL, pois este é definido para sistemas aquosos ou com misturas de solventes. Mas, em geral para a representação dos sistemas quaternários, o modelo NRTL mostrou-se indicado para fazer a representação de todos os sistemas que tem a presença de água e nos quais ela não é considerada.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS

Capítulo 10. Conclusões

- Os resultados encontrados para a caracterização, tanto para o óleo de soja e mamona como para os biodieseis provenientes destes óleos, foram satisfatórios isto é, se enquadram nas normas estabelecidas por órgãos que regulamentam tais propriedades. O conhecimento dessas propriedades permitiu avaliar o grau de pureza para usos posteriores nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.
- Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados com sucesso tanto no que diz respeito à formação das fases como em relação às análises realizadas. Os resultados se mostraram satisfatórios conforme pode ser visto nos gráficos apresentados durante a discussão dos resultados ternários e quaternários.
- Para os sistemas envolvendo biodiesel de mamona, foi percebido que a solubilidade dos pares binários BIOM - glicerina, BIOM - etanol e BIOM - água foram maiores comparados com os sistemas com biodiesel de soja. Esta solubilidade, é devida ao fato de que a molécula do etil ricinoleato (éster de maior proporção no BIOM) possui um grupo hidroxila, fazendo com que a distribuição dos componentes mais polares como água, etanol e glicerina aumentem na fase biodiesel.
- Para o sistema ternário BIOS + etanol + glicerina a maior parte do etanol encontrou-se na fase rica em glicerina, apresentando valores baixos de coeficiente de distribuição. No caso do sistema BIOM + etanol + glicerina, a distribuição do etanol é quase similar nas duas fases, fazendo com que os valores encontrados para os coeficientes de distribuição sejam próximos ou iguais a 1.
- Para os sistemas ternários BIOS + etanol + água, a distribuição do etanol na fase rica em biodiesel é baixa, o que mostra a maior afinidade do etanol pela água. No sistema com biodiesel de mamona, a distribuição do etanol na fase biodiesel ainda é baixa, embora valores maiores tenham sido encontrados em comparação com o biodiesel de soja. Essa diferença apresentada

ocasiona maior arraste de água para as fases biodiesel, necessitando mais etapas de secagem e maior atenção na purificação do biodiesel de mamona.

- Para o sistema ternário BIOS/BIOM + glicerina + água os dados de coeficiente de distribuição apresentaram valores baixos de glicerina distribuído nas fases, o que forneceu um biodiesel com boas características para o cumprimento das normas exigidas para sua comercialização. Esse fato facilita a etapa de secagem para retirada de água do biodiesel.
- Nos sistemas de equilíbrio líquido – líquido ternários, em geral foi constatado que a distribuições dos componentes considerados como impurezas no biodiesel (etanol, glicerina e água) foram relativamente baixas, aumentando a região de formação de duas fases e conseqüentemente facilitando a purificação do mesmo.
- A distribuição do catalisador nos sistemas quaternários apresentou valores maiores para os sistemas com biodiesel de mamona comparado com o biodiesel de soja.
- Para os sistemas quaternários, não houve mudanças significativas referente às regiões bifásicas, porém em comparação com os sistemas ternários percebeu-se claramente que o catalisador não afeta a distribuição das fases rica em glicerina, rica em biodiesel e rica em água.
- Os dados de equilíbrio líquido-líquido ternários foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC para cálculo de coeficiente de atividade, com estimação de novos parâmetros de interação. Os dois modelos apresentaram excelentes resultados, apresentando baixos desvios entre as composições experimentais e calculadas. O melhor entre os dois modelos foi o NRTL, com desvios menores que os do UNIQUAC.
- Para os sistemas quaternários foi verificado que o uso do modelo E-NRTL com a presença do eletrólito como Na^+ e OH^- melhora os ajustes dos dados experimentais, comparado com o modelo NRTL original, fazendo com que o primeiro modelo apresente menores desvios. Embora para os sistema que não se tem indicado a presença de água (biodiesel + glicerina+ etanol + NaOH) foram encontrados grandes desvios com o uso do modelo E-NRTL, pois este é definido para sistemas aquosos ou com misturas de solventes.

Capítulo 11. Sugestões para Trabalhos Futuros.

As sugestões que se fazem após a conclusão deste trabalho são as seguintes:

- Fazer a determinação de dados de equilíbrio líquido – líquido para outras oleaginosas que sejam promissórias para a produção de biodiesel e que precisam de uma caracterização.
- Realizar experimentos de equilíbrio líquido – líquido quaternários com outros catalisadores básicos homogêneos e heterogêneos.
- Testar outros modelos de coeficiente de atividade para representar os dados obtidos, especialmente àqueles com a presença de catalisadores.
- Fazer o ajuste dos parâmetros para todos os sistemas experimentais aqui envolvidos, levando em consideração o cálculo com a maior parte dos ésteres presentes no biodiesel, e assim encontrar parâmetros de interação globais.
- Testar agitação mecânica para homogeneizar os sistemas com a presença de glicerina, que acarretam em sistemas com alta viscosidade, pois a agitação magnética, usada neste trabalho, apresentou limitações para homogeneizar as misturas com altas quantidades de glicerina, sendo necessárias grandes quantidades de horas, como foi verificado no planejamento fatorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 12. Referências Bibliográficas

- ANDREATTA, E. et al. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry*. v. 47, 5157–5164, 2008.
- AOCS - American Oil Chemists Society; Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, No 5, Washington, 2001.
- AOCS - American Oil Chemists Society; Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes, No 2, Champaign, 1999.
- APOSTOLAKOU, A. et al., Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, v 90, 1023–1031, 2009.
- ARANHA, C. A mamona na berlinda. *Biodieselbr*: Rio de Janeiro, ano 1, No 3, 28-30. Março 2008. Acesso: 20 março 2009.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis. Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 Dou 20.3.2008. Acesso: 9 maio 2009.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei ANP Nº 11.097, de 13.1.2005 Dou 14.1.2005. Acesso: 9 maio 2009.
- American Society for Testing and Materials, ASTM D 6751 – Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, Nov 2008.
- ALPTEKIN, E. e CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. *Renewable Energy*, v 33, 2623– 2630, 2008.
- ARAUJO, GEUZA ALBURQUERQUE. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). João Pessoa: Centro de ciências exatas e natureza, 2006. p 100. Tese (Mestrado).
- ASTM D 975-9, Standard Specifications for Diesel Fuel Oils, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998..

- BALAT, M. Production of Biodiesel from Vegetable Oils: A Survey. *Energy Sources, Part A*, v 29, 895–913, 2007.
- BARNWAL, B. K e SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v 9, 363-378, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos, 2a ed., Campinas: Editora Unicamp, 2003.
- BELTRÃO N. E. M. Informações sobre o biodiesel em especial feito com óleo de mamona. Brasília: EMBRAPA, 2003. (Comunicado Técnico 177). Disponível em <<http://www.balcom.org.br:8080/trade/upload/2985821148509292935.PDF>> Acesso 15 março 2009.
- COSTA, B. J. e MARQUES S. M. O. “Produção de biodiesel” – Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Pará, Novembro de 2006. Disponível em <http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/arquivos/Producao_de_biodiesel_Dossie_Tecnico.pdf>. Acesso 25 de março 2009.
- CANDEIA, ROBERLUCIA ARAÚJO. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. João Pessoa: Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. 2008. p 136. Tese (Doutorado).
- CHENG, L., et al., Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH. *Journal of membrane Science*, v 330, 156-165, 2009.
- CHIU, C., GOF, MICHAEL J. E SUPPES, GALEN. Distribution of Methanol and Catalysts between Biodiesel and Glycerin Phases. *American Institute of Chemical Engineers*, v 51, 4, 1274-1278, 2005.
- CONCEIÇÃO, M. M; et al. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, v 19, 2185-2188, 2005.
- CUNHA, M. E. D., L. C. KRAUSE et al., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel Processing Technology*, v 90: 570–575, 2009.
- ÇETINKAYA, M et al., Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v 46, 1279-1291, 2005.
- DEMIRBAS, A. *Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. 2008, Girona: Springer. 214.

- DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, v 44, 2093–2109, 2003.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v 50, 14-34, 2009.
- EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja- Paraná 2007. Disponível em < <http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/parana2007> > Acesso: 18 de novembro 2008.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA.
- ENCIMAR J., GONZALEZ J e RODRIGUEZ-REINARES A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Industrial & engineering chemistry research*, v 44, 15, 5491-5499, 2005.
- ESPINOSA, M. C.; et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale Fuel Processing Technology, v 90, 570-575, 2009.
- EVANGELISTA, J.P.C. et al., Teor de água e sedimentos de óleos de mamona e comestíveis e de biodiesel provenientes ou comercializados do RN. XLVL Congresso brasileiro de química. Química Industrial e Tecnologias Limpas. 2006: Salvador.
- FELIZARDO, P. M. G. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.
- FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V.S. e SCABIO, A. (a). Biodiesel de soja-Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v 28, 19-23, 2005.
- FERRARI, R. A., OLIVEIRA V. S. e SCABIO A. (b). Oxidative Stability Of Biodiesel From Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Scientia Agricola*, Piracicaba, Braz, v 62, 3, 291-295, 2005.
- FILLÉRES, R., BENJELLOUM-MLAYAH B. e DELMAS M. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v 72,4, 427-432, 1995.
- FRANÇA, B et al., Liquid Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol. *Journal of Chemical & Engineering Data (Online)*, v. 1, p. A-F, 2008.

- FREEDMAN, B. et al., Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v 63, 1375-1380, 1986.
- FREITAS, S. M e FREDO, C. E. Biodiesel à base de óleo de mamona: algumas considerações. *Informações Econômicas, SP*, v.35, n.1, jan. 2005.
- GARCEZ C. G. e VIANNA J. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. *Energy*, v 34, 645-654, 2009.
- GONÇALVES, C. B E. MEIRELLES A. J. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilibria*, v 221, 139-150, 2004.
- GONZALEZ, J.R.A et al., Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 26, 289-302, 1986.
- GONZALEZ, JULIAN A. GARNICA. Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, início 2008, 2009. Tese (Mestrado).
- GOODRUM, J. M. e GELLER. D. P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity, *Bioresource Technology*, v 96, 851-855, 2005.
- GHANADZADEH, H., GHANADZADEHA, A. e BAHRPAIMA, KH. Measurement and prediction of tie-line data for mixtures of (water + 1-propanol + diisopropyl ether): LLE diagrams as a function of temperature. *Fluid Phase Equilibria*, 277, 126-130, 2009.
- GUTIÉRREZ L. F., et al. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry. *Bioresource Technology*, v 100, 1227-1237, 2009.
- INCE, E. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate. *Fluid Phase Equilibria*, v 230, 58-63, 2005.
- KHAN, ADAM KARL. Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst Development. University of Queensland. Brisbane, Australia, 2002.
- LIMA D. G. et al., Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v 71, 987-996, 2004.

- LIMA, P. C. O biodiesel e a inclusão social. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2004.
- LINTOMEN, LUCIANA. Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido para Recuperação e Purificação do Ácido Cítrico. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999 .p.90. Tese (Mestrado).
- LINTOMEN, LUCIANA. Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido com a Adição de Sais para Recuperação e Purificação de Ácidos Orgânicos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007 .p.230. Tese (Doutorado).
- LOTERO, E., et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and engineering chemistry research*, v 44, 5353-5363, 2005.
- LIU, Y.; S. WATANASIRI, Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixedsolvent Electrolyte Systems using the Extended Electrolyte NRTL Model. *Fluid Phase Equilibria*, v.116, 193-200, 1996.
- MA, F. e HANNA M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v 70, 1-15, 1999.
- MACEDO, I C e NOGUEIRA, L A H. Avaliação do Biodiesel no Brasil. Brasília – DF, Julho, 2004.
- MAIA, A.C.D.S et al., Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática. Segundo Congresso Brasileiro de mamona. 2006: Aracaju.
- MACHADO, ALEX BARRETO. Estudos do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.p.141. Tese (Mestrado).
- MADURO RAQUEL MOREIRA. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. p.99. Tese (Mestrado)
- MAHER, K. D e BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, v 98, 2351–2368, 2007.
- MARVULLE, V et al., Especificação Brasileira do Biodiesel: aspectos críticos e sua avaliação. 1o. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha - MG, 2004.

- MATOS EDUARDO E. SILVA. "Cultivo da mamona e extração do óleo"- Dossiê técnico. Centro de apoio ao desenvolvimento tecnológico da Universidade de Brasília, Julho de 2007. Disponível em <<http://www.scribd.com/doc/2994776/Cultivo-da-Mamona>>. Acesso 29 de março 2009.
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V e NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v 10, 248-268, 2006.
- MEIRELES LUCIANA HACKBART. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica. Curitiba: Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2007. p. 103. Tese (Mestrado).
- MITTELBACH, M; ROTH, G e BERGMAN, A. Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel. *Chromatographia*, v 42, No 7/8, 431-434, 1996.
- MOHAN D. et al., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuel*, v 20, 848–889, 2006.
- MOURA, M. P et al., Biodiesel de mamona: uma avaliação econômica. I congresso Brasileiro de mamona, energia e sustentabilidade. Novembro 2004.
- MURUGESAN A et al., Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v 13, 825–834, 2009.
- MUNIYAPPA, P. R., BRAMMER, S.C., NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, v 56, 19-24, 1996.
- NETO, P. R., et al. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. *Química Nova*, v 23, 531-537, 2000.
- NOUREDDINI H e ZHU D. Kinetics of transesterification of soyabean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v 74, 1457-63, 1997.
- NOVÁK, J. P et al., Critical curves of liquid–liquid equilibria in ternary systems: Description by a regular-solution model. *Fluid Phase Equilibria*, v 208, No 1-2, 199-221, 2003.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003. em: <<http://www.balcom.org.br:8080/trade/upload/1189381129469503743.pdf>> Acesso 21 de abril de 2009.

- PEREIRA MILTON A. PAOLIELLO. Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoóis secundário e terciário. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. p. 112. Tese (Mestrado).
- PINTO, RENATA T. PEREIRA. Extração salina para concentração de ácido cítrico: dados de equilíbrio e simulação do processo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003 .p.176. Tese (Doutorado).
- PRANKL, H e SCHINDLBAUER, H. Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters. 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry, Würzburg, 1998.
- POLEDNA, S.R.C. Ministério de Ciência e Tecnologia: Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas. 05 de Maio de 2005. Disponível em :<http://www.sbirt.ibict.br/upload/sbirt682.pdf?PHPSESSID=510fb887e16ef434559def2be5793862>>. Acesso em: 31 de Maio de 2009.
- prEN 14214- Automotive fuels- Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines- Requirements and test methods. October 2002.
- QUI, T et al. Liquid-liquid phase equilibria of the ternary system of water/1,4-dioxane/dihydromyrcene. Fluid Phase Equilibria, v 280, 84-87, 2009.
- RAMOS, L. P *et al.*, Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v 23, No 4, 531-537, 1999.
- RINALDI, R. et al., Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v 30, ed. 5, 1374-1380, 2007.
- SANDLER, S.I. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. New York:M. Dekker, 1999.
- SANTANA, GEAN CLAUDIO DE SOUZA. Simulação e análise de custos na produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.p.106. Tese (Doutorado).
- SANTIAGO, RÍLVIA SARAIVA. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. p 128. Teses (Mestrado).

- SANTOS, GUEORMENNY ROCHA. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. p. 150. Tese (Mestrado).
- SCHWAB A.W et al., Diesel Fuel from thermal decomposition of soybean oil. Journal American Oil Chemists' Society, v 65, No, 11, 1781-1786, 1988.
- SHARMA Y. C e SINGH B. Development of biodiesel: Current scenario. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v 13, 1646-1651, 2009.
- SCHUCHARDT, U. F, *et al.* Transesterification of Vegetable Oils: a Review. Journal of the Brazilian Chemical Society, v 9, No. 1, 199-210, 1998.
- SILVA, CLEBER LUIS MAÍÁ. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas: Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. p. 64. Tese (Mestrado).
- SILVA, NIVEA DE LIMA.(a) Processo de Produção de biodiesel. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, início: 2005. Tese (Doutorado).
- SILVA, NIVEA DE LIMA (b) Otimização da variáveis de Processo da Transesterificação (etanólise) do Óleo de Mamona: produção de Biodiesel. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2006.p. 100. Tese (Mestrado).
- SILVA, N. et al., Optimization of Biodiesel Production From Castor Oil. Applied Biochemistry and Biotechnology, v 129–132, 405-414, 2006.
- SILVA, N et al., Parameters of castor oil. Applied biochemistry and biotechnology, 2008. Artigo em impressão.
- SMITH, J. M; VAN NESS H. C e ABBOTT M. M. Introducción a la termodinamica en ingeniería. México: McGRAW-HILL de México, 1996, 857 p.
- SIVAPRAKASAM S. e SARAVANAN C. G. Optimization of the Transesterification Process for Biodiesel Production and Use of Biodiesel in a Compression Ignition Engine. Energy & Fuels, v 21, 2998-3003, 2007.

- STOEGLER, G. e NARODOSLAWSKY, M. How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective. *Bioresource Technology*, v 100, ed 16, 3825-3830, 2009.
- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v 14, 41-52, 1997.
- SWANSON, K. J. *et al.*, Biodiesel Exhaust: The Need for Health Effects Research. *Journal Environ Health Perspect*, v 115, No 4, 496-499, 2007.
- TAT, M.E. e GERPEN, J.H.V. The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. *Journal American Oil Chemists' Society*, v 76, No 12, 1511-1513, 1999.
- TIZVAR R *et al.*, Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane-Methanol System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v 47, 443-450, 2008.
- TREYBAL, R. E. Mass-transfer operations. 3. ed. Auckland: McGraw-Hill, 1982, 784p.
- TORRES, E. A. *et al.*, *Biodiesel: o combustível para o novo século. Bahia: Análise & Dados*. 2006. p. 89-95.
- VALERI, D. e MEIRELLES A.J.A. Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures. *American Oil Chemists' Society*, v 74, No 10, 1221-1226, 1997.
- WEHRMANN, M.E.S., *et al.* Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade. Em *Anais do III Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade*. 2006.
- YUSUKE A. *et al.*, Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel, *Fuel*, v 88, 786 - 791, 2009.
- ZHOU, H. *et al.*, Solubility of multicomponent system in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha Curvas* L. Oil with ethanol". *Journal of chemical and engineering*, v 51, 1130-1135, 2006.
- ZHOU, W e BOOCOCK, D.G.B. Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 83, 12, 1047 - 1052, 2006.

Anexos

Tabela A 1 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja								
w_1^{Exp}	w_1^{UNIQAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNIQAC}	w_2^{NRTL}	w_3^{Exp}	w_3^{UNIQAC}	w_3^{NRTL}
0,8818	0,8911	0,8943	0,0926	0,0871	0,0857	0,0256	0,0218	0,0200
0,9309	0,9285	0,9261	0,0476	0,0504	0,0525	0,0215	0,0211	0,0214
0,9269	0,9287	0,9269	0,0514	0,0504	0,0517	0,0217	0,0209	0,0214
0,8423	0,8362	0,8462	0,1324	0,1402	0,1351	0,0253	0,0236	0,0188
0,8165	0,8161	0,8125	0,1614	0,1594	0,1693	0,0221	0,0244	0,0182
0,9095	0,9107	0,9109	0,0711	0,0681	0,0685	0,0194	0,0212	0,0206
0,9180	0,9190	0,9184	0,0604	0,0599	0,0606	0,0216	0,0211	0,0210
0,8599	0,8599	0,8675	0,1174	0,1173	0,1133	0,0227	0,0228	0,0193
Fase rica em glicerina								
w_1^{Exp}	w_1^{UNIQAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNIQAC}	w_2^{NRTL}	w_3^{Exp}	w_3^{UNIQAC}	w_3^{NRTL}
0,0039	0,0042	0,0043	0,2966	0,2652	0,2590	0,6995	0,7305	0,7367
0,0035	0,0027	0,0027	0,1426	0,1615	0,1625	0,8539	0,8358	0,8347
0,0025	0,0027	0,0026	0,1726	0,1628	0,1600	0,8249	0,8345	0,8373
0,0084	0,0082	0,0084	0,3915	0,3986	0,3954	0,6001	0,5932	0,5962
0,0140	0,0137	0,0133	0,4428	0,4859	0,4884	0,5432	0,5004	0,4983
0,0030	0,0034	0,0034	0,2303	0,2141	0,2096	0,7667	0,7825	0,7871
0,0030	0,0030	0,0030	0,1929	0,1901	0,1865	0,8041	0,8069	0,8105
0,0061	0,0061	0,0062	0,3441	0,3412	0,3361	0,6498	0,6527	0,6577

Tabela A 2 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2) + glicerina (3) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona								
w_1^{Exp}	w_1^{UNQUAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNQUAC}	w_2^{NRTL}	w_3^{Exp}	w_3^{UNQUAC}	w_3^{NRTL}
0,7273	0,7138	0,7084	0,2253	0,2245	0,2348	0,0474	0,0617	0,0568
0,8050	0,7827	0,7689	0,1559	0,1789	0,1804	0,0391	0,0384	0,0506
0,6872	0,7162	0,7131	0,2498	0,2230	0,2300	0,0630	0,0608	0,0569
0,7678	0,7989	0,7845	0,1855	0,1673	0,1678	0,0467	0,0337	0,0477
0,6483	0,6467	0,6522	0,2922	0,2633	0,2902	0,0595	0,0900	0,0576
0,7385	0,7476	0,7397	0,2025	0,2029	0,2055	0,0590	0,0495	0,0548
0,9213	0,9254	0,9218	0,0674	0,0655	0,0669	0,0113	0,0091	0,0113
Fase rica em glicerina								
w_1^{Exp}	w_1^{UNQUAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNQUAC}	w_2^{NRTL}	w_3^{Exp}	w_3^{UNQUAC}	w_3^{NRTL}
0,0112	0,0107	0,0112	0,2355	0,2966	0,2548	0,7533	0,6927	0,7340
0,0022	0,0022	0,0022	0,1646	0,2316	0,1872	0,8332	0,7662	0,8106
0,0100	0,0102	0,0100	0,2734	0,2946	0,2484	0,7166	0,6951	0,7415
0,0013	0,0013	0,0013	0,2050	0,2139	0,1725	0,7937	0,7848	0,8262
0,0329	0,0293	0,0329	0,3200	0,3438	0,3276	0,6471	0,6270	0,6395
0,0051	0,0054	0,0051	0,2184	0,2668	0,2175	0,7765	0,7278	0,7774
0,0000	0,0000	0,0000	0,0620	0,0578	0,0625	0,9380	0,9422	0,9375

Tabela A 3 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2) + água(4) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	$w_2^{UNIQUEAC}$	w_2^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,9524	0,9569	0,9585	0,0419	0,0385	0,0374	0,0057	0,0046	0,0041
0,9637	0,9673	0,9664	0,0313	0,0285	0,0295	0,0050	0,0041	0,0041
0,9867	0,9770	0,9836	0,0110	0,0193	0,0121	0,0023	0,0037	0,0043
0,9366	0,9309	0,9322	0,0600	0,0634	0,0640	0,0034	0,0057	0,0039
0,9764	0,9740	0,9758	0,0197	0,0222	0,0200	0,0039	0,0038	0,0042
0,9669	0,9827	0,9686	0,0281	0,0139	0,0272	0,0050	0,0035	0,0042
0,9655	0,9607	0,9695	0,0294	0,0348	0,0263	0,0051	0,0044	0,0042
Fase rica em água								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	$w_2^{UNIQUEAC}$	w_2^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,0014	0,0018	0,0014	0,4798	0,4331	0,4717	0,5188	0,5651	0,5270
0,0012	0,0015	0,0014	0,4148	0,3767	0,4174	0,5840	0,6218	0,5812
0,0034	0,0012	0,0018	0,2167	0,3040	0,2131	0,7799	0,6948	0,7851
0,0025	0,0023	0,0013	0,5608	0,5236	0,5601	0,4367	0,4741	0,4386
0,0015	0,0013	0,0016	0,3199	0,3295	0,3207	0,6786	0,6692	0,6778
0,0003	0,0009	0,0013	0,3681	0,2451	0,3796	0,6316	0,7540	0,6191
0,0022	0,0017	0,0015	0,3861	0,4143	0,3954	0,6117	0,5840	0,6031

Tabela A 4 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2) + água (4) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona								
w_1^{Exp}	w_1^{UNQUAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNQUAC}	w_2^{NRTL}	w_4^{Exp}	w_4^{UNQUAC}	w_4^{NRTL}
0,9251	0,8889	0,0800	0,0553	0,0800	0,0539	0,0196	0,0311	0,0196
0,9053	0,8823	0,0857	0,0718	0,0857	0,0725	0,0229	0,032	0,0275
0,8380	0,9266	0,0476	0,1275	0,0476	0,1133	0,0344	0,0258	0,0336
0,9723	0,9553	0,0215	0,0120	0,0215	0,0131	0,0158	0,0232	0,0167
0,9280	0,9022	0,0684	0,0493	0,0684	0,0482	0,0227	0,0294	0,0162
0,8627	0,9295	0,0451	0,1044	0,0451	0,0937	0,0329	0,0255	0,0289
0,7584	0,7189	0,2213	0,1896	0,2213	0,1834	0,052	0,0598	0,0640
Fase rica em água								
w_1^{Exp}	w_1^{UNQUAC}	w_1^{NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{UNQUAC}	w_2^{NRTL}	w_4^{Exp}	w_4^{UNQUAC}	w_4^{NRTL}
0,0007	0,0005	0,0007	0,2069	0,2786	0,2123	0,7924	0,7209	0,7871
0,0007	0,0006	0,0007	0,2574	0,2889	0,2556	0,7419	0,7104	0,7437
0,0001	0,0002	0,0001	0,3515	0,2064	0,3685	0,6484	0,7934	0,6314
0,0001	0,0001	0,0001	0,1052	0,1183	0,0951	0,8947	0,8816	0,9048
0,0005	0,0004	0,0005	0,1956	0,2559	0,2006	0,8039	0,7437	0,7989
0,0001	0,0002	0,0001	0,3037	0,1994	0,3213	0,6962	0,8005	0,6786
0,0076	0,0074	0,0076	0,4562	0,4389	0,4557	0,5362	0,5537	0,5368

Tabela A 5 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + glicerina (3) + água (4) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_3^{Exp}	$w_3^{UNIQUEAC}$	w_3^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,9728	0,9770	0,9718	0,0252	0,0212	0,0263	0,0020	0,0018	0,0019
0,9806	0,9774	0,9790	0,0177	0,0209	0,0195	0,0017	0,0017	0,0015
0,9790	0,9781	0,9767	0,0188	0,0203	0,0217	0,0022	0,0017	0,0016
0,8697	0,9538	0,9062	0,1270	0,0433	0,0913	0,0033	0,0028	0,0025
0,9850	0,9770	0,9861	0,0140	0,0212	0,0127	0,0010	0,0018	0,0011
0,9753	0,9781	0,9748	0,0229	0,0202	0,0235	0,0018	0,0017	0,0017
0,9130	0,9623	0,8964	0,0850	0,0349	0,1011	0,0020	0,0028	0,0025
0,9648	0,9766	0,9693	0,0339	0,0216	0,0287	0,0013	0,0018	0,0020
Fase rica em água								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_3^{Exp}	$w_3^{UNIQUEAC}$	w_3^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,0015	0,0017	0,0014	0,4293	0,4095	0,4289	0,5692	0,5889	0,5697
0,0016	0,0015	0,0016	0,3878	0,3935	0,3760	0,6106	0,6049	0,6224
0,0012	0,0013	0,0015	0,3724	0,3581	0,3955	0,6264	0,6406	0,6030
0,0030	0,0031	0,0031	0,6796	0,8104	0,6893	0,3174	0,1865	0,3076
0,0024	0,0017	0,0020	0,3442	0,4086	0,3113	0,6534	0,5897	0,6868
0,0011	0,0013	0,0014	0,4062	0,3581	0,4100	0,5927	0,6406	0,5886
0,0051	0,0036	0,0037	0,6159	0,7034	0,7095	0,3790	0,2930	0,2867
0,0017	0,0018	0,0015	0,4549	0,4276	0,4449	0,5434	0,5706	0,5536

Tabela A 6 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + glicerina (3) + água (4) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_3^{Exp}	$w_3^{UNIQUEAC}$	w_3^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,9683	0,9682	0,9675	0,0199	0,0216	0,0222	0,0118	0,0102	0,0103
0,9541	0,9542	0,9548	0,0356	0,0363	0,0363	0,0103	0,0095	0,0089
0,9278	0,9068	0,9125	0,0674	0,0853	0,0812	0,0048	0,0079	0,0062
0,9560	0,9622	0,9622	0,0332	0,0280	0,0280	0,0108	0,0098	0,0098
0,9848	0,9852	0,9825	0,0040	0,0038	0,0043	0,0112	0,0110	0,0133
0,9629	0,9694	0,9677	0,0257	0,0204	0,0218	0,0114	0,0102	0,0105
0,9811	0,9814	0,9808	0,0067	0,0077	0,0068	0,0122	0,0109	0,0124
Fase rica em água								
w_1^{Exp}	$w_1^{UNIQUEAC}$	w_1^{NRTL}	w_3^{Exp}	$w_3^{UNIQUEAC}$	w_3^{NRTL}	w_4^{Exp}	$w_4^{UNIQUEAC}$	w_4^{NRTL}
0,0008	0,0004	0,0003	0,2621	0,3405	0,3391	0,7371	0,6591	0,6606
0,0004	0,0004	0,0004	0,4615	0,4506	0,4557	0,5381	0,5490	0,5439
0,0004	0,0004	0,0005	0,5922	0,6122	0,5715	0,4074	0,3875	0,4280
0,0002	0,0004	0,0003	0,4467	0,3964	0,3967	0,5531	0,6032	0,6029
0,0001	0,0002	0,0002	0,0900	0,0799	0,0797	0,9099	0,9200	0,9201
0,0002	0,0003	0,0003	0,3604	0,3288	0,3388	0,6394	0,6708	0,6609
0,0005	0,0002	0,0003	0,1224	0,1533	0,1393	0,8771	0,8465	0,8605

Tabela A 7 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2)+ glicerina (3)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,8326	0,8614	0,7116	0,1515	0,1139	0,1437	0,0154	0,0176	0,0654	0,0005	0,0131	0,0793
0,9271	0,9325	0,8387	0,0517	0,0500	0,0637	0,0206	0,0169	0,0947	0,0006	0,0057	0,0030
0,8518	0,8719	0,7690	0,1318	0,1055	0,2002	0,0160	0,0168	0,0199	0,0004	0,0122	0,0110
0,8686	0,8795	0,7502	0,1158	0,0996	0,1743	0,0153	0,0160	0,0729	0,0003	0,0112	0,0025
0,9029	0,9140	0,8041	0,0789	0,0728	0,1095	0,0177	0,0128	0,0836	0,0005	0,0038	0,0029
0,7916	0,8404	0,7231	0,1837	0,1312	0,2159	0,0231	0,0190	0,0462	0,0016	0,0145	0,0148
0,8807	0,8893	0,7707	0,1018	0,0913	0,1500	0,0172	0,0154	0,0772	0,0003	0,0103	0,0022
Fase rica em glicerina											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,0131	0,0130	0,0078	0,3852	0,4336	0,3796	0,5715	0,6198	0,5926	0,0302	0,0146	0,0201
0,0057	0,0083	0,0040	0,1705	0,1513	0,2077	0,8083	0,8044	0,7853	0,0155	0,0151	0,0030
0,0122	0,0122	0,0027	0,3664	0,4018	0,5019	0,5899	0,6421	0,4855	0,0315	0,0103	0,0099
0,0112	0,0113	0,0051	0,3580	0,3789	0,3326	0,6126	0,5835	0,6598	0,0182	0,0397	0,0025
0,0038	0,0042	0,0025	0,2612	0,2677	0,2776	0,7143	0,8109	0,7170	0,0207	0,0167	0,0029
0,0145	0,0132	0,0058	0,4503	0,4936	0,4752	0,5139	0,6015	0,4642	0,0213	0,0190	0,0549
0,0103	0,0106	0,0036	0,3329	0,3431	0,3102	0,6393	0,6400	0,6841	0,0175	0,0237	0,0022

Tabela A 8 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2)+ glicerina (3)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,6432	0,7778	0,6432	0,3126	0,1772	0,2917	0,0389	0,0413	0,0817	0,0053	0,0037	0,0070
0,7913	0,7979	0,7913	0,1571	0,1476	0,2788	0,0498	0,0503	0,1523	0,0018	0,0042	0,0193
0,5894	0,6455	0,5894	0,3489	0,3159	0,3321	0,0580	0,0365	0,1477	0,0037	0,0022	0,0058
0,6803	0,8764	0,6803	0,2635	0,0697	0,1974	0,0472	0,0502	0,0284	0,0090	0,0037	0,0068
0,7466	0,8475	0,7466	0,2051	0,1112	0,3116	0,0462	0,0379	0,1357	0,0021	0,0034	0,0045
0,5509	0,6595	0,5509	0,3749	0,2557	0,2900	0,0650	0,0785	0,0770	0,0092	0,0063	0,0094
0,8432	0,8028	0,8432	0,1025	0,1402	0,2157	0,0525	0,0528	0,0558	0,0018	0,0043	0,0087
Fase rica em glicerina											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,0240	0,0309	0,0200	0,3477	0,2577	0,1720	0,6183	0,6850	0,8005	0,0100	0,0265	0,0075
0,0144	0,0147	0,0073	0,1708	0,2091	0,1410	0,7973	0,7504	0,8297	0,0175	0,0259	0,0221
0,0389	0,0687	0,0318	0,3829	0,3868	0,1951	0,5656	0,5200	0,7671	0,0126	0,0245	0,0060
0,0009	0,0034	0,0012	0,2851	0,1584	0,0791	0,6997	0,8180	0,9088	0,0143	0,0203	0,0110
0,0088	0,0123	0,0076	0,2036	0,2110	0,1346	0,7799	0,7520	0,8523	0,0077	0,0248	0,0055
0,0441	0,0519	0,0441	0,4093	0,2913	0,2170	0,5298	0,6304	0,7267	0,0168	0,0264	0,0122
0,0138	0,0114	0,0124	0,1248	0,1881	0,1427	0,8386	0,7744	0,8306	0,0228	0,0261	0,0144

Tabela A 9 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + etanol (2)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,9348	0,8796	0,9275	0,0574	0,0986	0,0622	0,0077	0,0217	0,0097	0,0001	0,0001	0,0006
0,9551	0,8898	0,9587	0,0352	0,0880	0,0340	0,0095	0,0219	0,0067	0,0002	0,0003	0,0007
0,9554	0,8682	0,9613	0,0394	0,1125	0,0316	0,0050	0,0190	0,0064	0,0002	0,0003	0,0007
0,9716	0,9230	0,9783	0,0223	0,0488	0,0168	0,0058	0,0278	0,0043	0,0003	0,0004	0,0006
0,9438	0,8180	0,9567	0,0512	0,1670	0,0360	0,0048	0,0147	0,0067	0,0002	0,0004	0,0006
0,9857	0,9537	0,9905	0,0113	0,0136	0,0058	0,0026	0,0319	0,0031	0,0004	0,0008	0,0006
0,9222	0,8178	0,9282	0,0708	0,1674	0,0620	0,0067	0,0143	0,0093	0,0003	0,0005	0,0006
0,9876	0,9576	0,9905	0,0090	0,0111	0,0046	0,0026	0,0302	0,0038	0,0008	0,0011	0,0011
Fase rica em água											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_2^{Exp}	W_2^{NRTL}	W_2^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,0002	0,0004	0,0009	0,4524	0,1991	0,4874	0,5194	0,7742	0,5069	0,0280	0,0264	0,0048
0,0009	0,0006	0,0011	0,3201	0,2822	0,3863	0,6551	0,6999	0,6059	0,0239	0,0172	0,0068
0,0009	0,0007	0,0011	0,3512	0,3130	0,3728	0,6208	0,6716	0,6189	0,0271	0,0146	0,0072
0,0002	0,0003	0,0011	0,1966	0,2037	0,2719	0,7893	0,7687	0,7198	0,0139	0,0273	0,0073
0,0027	0,0009	0,0012	0,3992	0,3701	0,4030	0,5769	0,6165	0,5902	0,0212	0,0126	0,0057
0,0002	0,0003	0,0012	0,0726	0,1154	0,1228	0,9150	0,8544	0,8673	0,0122	0,0300	0,0087
0,0020	0,0008	0,0011	0,6023	0,4014	0,4994	0,3872	0,5867	0,4950	0,0085	0,0111	0,0045
0,0002	0,0002	0,0011	0,0526	0,0862	0,0927	0,9266	0,8730	0,8897	0,0206	0,0405	0,0166

Tabela A 10 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + etanol (2)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona											
w_1^{Exp}	w_1^{NRTL}	w_1^{E-NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{NRTL}	w_2^{E-NRTL}	w_4^{Exp}	w_4^{NRTL}	w_4^{E-NRTL}	w_5^{Exp}	w_5^{NRTL}	w_5^{E-NRTL}
0,8182	0,7988	0,8297	0,1480	0,1637	0,1429	0,0329	0,0305	0,0249	0,0009	0,0069	0,0026
0,9133	0,8296	0,8857	0,0705	0,1476	0,0833	0,0159	0,0219	0,0247	0,0003	0,0010	0,0062
0,8676	0,8521	0,8699	0,1067	0,1075	0,0953	0,0251	0,0361	0,0196	0,0006	0,0043	0,0152
0,9234	0,8761	0,8870	0,0609	0,0821	0,0894	0,0153	0,0243	0,0224	0,0004	0,0175	0,0013
0,8380	0,8687	0,7849	0,1335	0,1046	0,1737	0,0278	0,0189	0,0357	0,0007	0,0078	0,0057
0,8901	0,8389	0,8909	0,0877	0,1390	0,0909	0,0215	0,0214	0,0154	0,0007	0,0007	0,0028
0,9486	0,9174	0,8018	0,0338	0,0558	0,1655	0,0174	0,0266	0,0320	0,0002	0,0002	0,0007
Fase rica em água											
w_1^{Exp}	w_1^{NRTL}	w_1^{E-NRTL}	w_2^{Exp}	w_2^{NRTL}	w_2^{E-NRTL}	w_4^{Exp}	w_4^{NRTL}	w_4^{E-NRTL}	w_5^{Exp}	w_5^{NRTL}	w_5^{E-NRTL}
0,0014	0,0014	0,0021	0,3701	0,2313	0,2135	0,6158	0,7485	0,7596	0,0127	0,0188	0,0249
0,0001	0,0002	0,0001	0,1880	0,2926	0,0903	0,7994	0,7001	0,6592	0,0125	0,0070	0,2504
0,0019	0,0013	0,0018	0,2904	0,2193	0,3069	0,6936	0,7569	0,4665	0,0141	0,0225	0,2249
0,0009	0,0008	0,0010	0,1645	0,1351	0,1172	0,8220	0,8536	0,8103	0,0126	0,0105	0,0714
0,0001	0,0003	0,0002	0,3288	0,4134	0,2666	0,6591	0,5790	0,7038	0,0120	0,0073	0,0295
0,0001	0,0002	0,0002	0,2498	0,2919	0,1048	0,7379	0,7003	0,8635	0,0122	0,0077	0,0314
0,0090	0,0025	0,0050	0,1126	0,0611	0,2088	0,8684	0,9249	0,7818	0,0100	0,0115	0,0044

Tabela A 11 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de soja (1) + glicerina (3)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de soja											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,9776	0,9762	0,9813	0,0159	0,0194	0,0152	0,0062	0,0034	0,0027	0,0003	0,0011	0,0009
0,9673	0,9682	0,9737	0,0288	0,0274	0,0228	0,0035	0,0033	0,0026	0,0004	0,0011	0,0009
0,9322	0,9257	0,9512	0,0653	0,0706	0,0457	0,0021	0,0028	0,0023	0,0004	0,0009	0,0008
0,9569	0,9630	0,9686	0,0399	0,0323	0,0272	0,0025	0,0032	0,0030	0,0007	0,0015	0,0012
0,9520	0,9020	0,9472	0,0470	0,0943	0,0496	0,0006	0,0026	0,0023	0,0004	0,0011	0,0009
0,9257	0,9151	0,9480	0,0711	0,0809	0,0483	0,0027	0,0027	0,0026	0,0005	0,0012	0,0011
0,9863	0,9856	0,9878	0,0080	0,0095	0,0081	0,0049	0,0035	0,0030	0,0008	0,0013	0,0010
Fase rica em água											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,0009	0,0008	0,0016	0,2914	0,2948	0,2403	0,6791	0,6965	0,7470	0,0286	0,0079	0,0111
0,0008	0,0011	0,0017	0,4082	0,3799	0,3436	0,5714	0,6115	0,6446	0,0196	0,0075	0,0101
0,0037	0,0038	0,0030	0,5892	0,6487	0,6606	0,3927	0,3418	0,3308	0,0144	0,0057	0,0057
0,0009	0,0013	0,0018	0,4373	0,4224	0,3992	0,5408	0,5663	0,5865	0,0210	0,0100	0,0125
0,0081	0,0060	0,0037	0,5704	0,7261	0,7519	0,4018	0,2616	0,2394	0,0197	0,0064	0,0051
0,0053	0,0047	0,0032	0,5959	0,6852	0,7128	0,3785	0,3028	0,2771	0,0203	0,0073	0,0068
0,0009	0,0006	0,0014	0,1515	0,1644	0,1337	0,8307	0,8246	0,8501	0,0169	0,0105	0,0147

Tabela A 12 Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema biodiesel de mamona (1) + glicerina (3)+ água (4)+ 1% NaOH (5) a 25°C.

Fase rica em biodiesel de mamona											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,9699	0,9606	0,9640	0,0179	0,0256	0,0238	0,0116	0,0132	0,0112	0,0006	0,0006	0,0010
0,9744	0,9758	0,9776	0,0091	0,0084	0,0095	0,0161	0,0155	0,0124	0,0004	0,0004	0,0005
0,9467	0,9576	0,9491	0,0423	0,0300	0,0397	0,0104	0,0119	0,0103	0,0006	0,0004	0,0009
0,9687	0,9516	0,9591	0,0185	0,0375	0,0289	0,0125	0,0106	0,0108	0,0003	0,0004	0,0012
0,9297	0,9437	0,9263	0,0587	0,0469	0,0637	0,0113	0,0091	0,0090	0,0003	0,0002	0,0010
0,9703	0,9603	0,9693	0,0163	0,0275	0,0182	0,0131	0,0118	0,0115	0,0003	0,0004	0,0010
0,9590	0,9571	0,9521	0,0279	0,0318	0,0366	0,0128	0,0108	0,0105	0,0003	0,0003	0,0008
Fase rica em água											
W_1^{Exp}	W_1^{NRTL}	W_1^{E-NRTL}	W_3^{Exp}	W_3^{NRTL}	W_3^{E-NRTL}	W_4^{Exp}	W_4^{NRTL}	W_4^{E-NRTL}	W_5^{Exp}	W_5^{NRTL}	W_5^{E-NRTL}
0,0032	0,0030	0,0035	0,4266	0,3328	0,3296	0,5545	0,6401	0,6561	0,0157	0,0242	0,0108
0,0003	0,0006	0,0008	0,2371	0,1984	0,2625	0,7468	0,7910	0,7311	0,0158	0,0100	0,0056
0,0011	0,0026	0,0024	0,5457	0,3668	0,4486	0,4248	0,6092	0,5409	0,0284	0,0214	0,0082
0,0069	0,0052	0,0050	0,4742	0,4102	0,3725	0,4992	0,5560	0,6110	0,0197	0,0286	0,0115
0,0033	0,0043	0,0030	0,5961	0,4520	0,5738	0,3824	0,5192	0,4162	0,0182	0,0246	0,0069
0,0043	0,0028	0,0029	0,3502	0,3523	0,2719	0,6280	0,6224	0,7145	0,0175	0,0226	0,0108
0,0017	0,0021	0,0017	0,5268	0,3818	0,4269	0,4567	0,5975	0,5641	0,0148	0,0186	0,0072