



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

TESE

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO EM SISTEMAS TERNÁRIOS E PSEUDO-QUATERNÁRIOS DE
BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO DE GIRASSOL (*HELIANTHUS ANNUS L.*)**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

DOUTORANDA: Juliana Cordeiro Nunes

Campina Grande – PB

2017

JULIANA CORDEIRO NUNES

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO EM SISTEMAS TERNÁRIOS E PSEUDO-QUATERNÁRIOS DE
BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO DE GIRASSOL (*HELIANTHUS ANNUS L.*)**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para a
obtenção do Título de Doutora em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos
Brandão de Araújo

Orientador: Prof. Dr. José Jaílson Nicácio
Alves

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N972e Nunes, Juliana Cordeiro.
Estudo experimental e modelagem para o equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários e pseudo-quaternários de biodiesel etílico e metílico de girassol (*Helianthus annuus l.*) / Juliana Cordeiro Nunes. – Campina Grande, 2017.
143 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo, Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves".

Referências.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio Líquido-Líquido. 3. *Helianthus annuus l.* (Girassol). 4. Sistemas Ternários. 5. Sistemas Pseudo-Quaternários. I. Araújo, Antônio Carlos Brandão de. II. Alves, José Jailson Nicácio. III. Título.

CDU 665.75 (043)


JULIANA CORDEIRO NUNES

ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO EM SISTEMAS TERNÁRIOS E PSEUDO-QUATERNÁRIOS DE BIODIESEL
ETÍLICO E METÁLICO DE GIRASSOL (*Heliantos Annuus L.*)


Tese apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para a obtenção
do Título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em Campina Grande, 15 de setembro de 2017

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo (PPGEQ/UFCG – Orientador)



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves (PPGEQ/UFCG – Orientador)



Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior (PPGEQ/UFCG)



Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto (PPGEQ/UFCG)



Prof. Dr. Sidinei Kleber da Silva (UECG)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (UFAL)

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Dr. Antônio Carlos Brandão e Dr. José Jailson Nicácio Alves, pela orientação recebida para elaboração desta tese.

Ao Prof. Dr. João Inácio Soletti, pela colaboração, dedicação e disponibilidade de todas as horas.

A todos os demais professores por terem contribuído para a minha formação acadêmica.

Aos amigos de sala, João Correia, Carla Viviane e, principalmente, Amanda Santana, por enfrentarmos juntos e sempre auxiliando uns aos outros durante essa jornada acadêmica.

Aos sobrinhos queridos, Tarcísio Neto e João Arthur, por, de alguma forma, me incentivarem.

Ao meu pai (*in memoriam*) por sempre acreditar no meu potencial.

À Deus por sempre me dar forças.

Em especial:

À minha mãe querida – Lúcia – por sempre me incentivar e me nortear.

Ao meu marido, Rodrigo Saraiva, por me apoiar e me incentivar durante todos os anos do doutorado.

RESUMO

A pesquisa por fontes alternativas de energia tem sido cada vez mais intensa. Nesse contexto, surge o biodiesel, biocombustível que apresenta as seguintes características: emite menos poluente que o diesel de petróleo, biodegradável, renovável, não tóxico, dentre outras. O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, onde o óleo vegetal ou a gordura animal reage com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. O óleo de girassol é uma oleaginosa com potencial utilização para a produção do biodiesel, visto que pode ser plantada no Nordeste brasileiro no período chuvoso. Após a reação de transesterificação, o produto reacional contém impurezas que precisam ser retiradas e, para isso, devem ser realizadas a lavagem e a purificação do produto reacional. Para realizar a lavagem e a purificação é necessário conhecer o equilíbrio líquido-líquido de misturas formadas por água, glicerina, biodiesel e álcool. E, para isso, pode ser preciso ter posse dos dados termodinâmicos. O objetivo deste trabalho é realizar o estudo termodinâmico sobre o equilíbrio de fases de sistemas ternários (biodiesel de girassol – álcool – glicerina) e pseudo-quaternários (biodiesel de girassol – álcool – glicerina – água/ácido diluído). Para isso, foi utilizado o método da minimização da energia de Gibbs, à temperatura e pressão constantes. Para representar as fases formadas em cada sistema, foi empregado o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação binária entre os compostos foram estimados através do método dos mínimos quadrados. O sistema ternário formado por biodiesel metílico de girassol – metanol – glicerina, foi analisado à 25°C, 35°C e 45°C e foi observado que o efeito da temperatura foi pouco expressivo, havendo uma pequena redução da região de imiscibilidade à 45°C. Foram estudados os sistemas pseudo-quaternários formados por biodiesel metílico de girassol – metanol – glicerina – água destilada/ácido sulfúrico diluído, o sistema ternário de biodiesel etílico de girassol – etanol – glicerina e também os sistemas pseudo-quaternários formados por biodiesel etílico de girassol – etanol – glicerina – água destilada/ácido sulfúrico diluído. Em todos os sistemas pseudo-quaternários foi observado que a presença de água/ácido diluído: aumenta a região de separação de fases, não havendo alteração expressiva no comportamento da curva ao aumentar a quantidade de água destilada/ácido diluído de 50% para 75% em relação à massa da glicerina; e diminui a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina+água destilada/ácido diluído. Na modelagem termodinâmica do ELL, os dados experimentais foram comparados com os valores calculados pelo modelo UNIQUAC, onde obteve-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados, uma vez que o maior desvio apresentado foi de 0,27%. Isso mostra que, no estudo no ELL dos sistemas analisados, podem ser utilizados os parâmetros calculados. Observou-se que é satisfatório o uso do modelo UNIQUAC para tais sistemas.

Palavras-chave: Equilíbrio Líquido-Líquido. Biodiesel. Girassol. Sistemas Ternários. Sistemas Pseudo-Quaternários.

ABSTRACT

The search for alternative sources of energy has been increasingly intense. In this context, it appears the biodiesel, biofuel that has the following characteristics: it emits less pollutant than petroleum diesel, biodegradable, renewable, non-toxic, among others. Biodiesel is produced through the transesterification reaction, where vegetable oil or animal fat reacts with short chain alcohol in the presence of a catalyst. Sunflower oil is an oleaginous with potential use for the production of biodiesel, since it can be planted in the Brazilian Northeast during the rainy season. After the transesterification reaction, the reaction product contains impurities that need to be removed and, for this, the wash and purification of the reaction product must be carried out. To carry out the washing and the purification it is necessary to know the liquid-liquid equilibrium of mixtures formed by water, glycerine, biodiesel and alcohol. And for that, it may be necessary to have possession of the thermodynamic data. The objective of this work is to perform the thermodynamic study on the phase equilibrium of ternary systems (sunflower biodiesel - alcohol - glycerin) and pseudo - quaternaries (sunflower biodiesel - glycerine - water / diluted acid). The Gibbs energy minimization method was used at constants temperature and pressure. To represent the phases formed in each system, the UNIQUAC model was used. The parameters of binary interaction between the compounds were estimated using the least squares method. The ternary system formed by sunflower methyl biodiesel - methanol - glycerin was analyzed at 25°C, 35°C and 45°C and it was observed that the effect of the temperature was not very expressive, with a small reduction of the region of immiscibility at 45°C. We studied the pseudo quaternary systems formed by sunflower methyl biodiesel - methanol - glycerol - distilled water / diluted sulfuric acid, the ternary I system of ethyl biodiesel of sunflower - ethanol - glycerin and also the pseudo - quaternary systems formed by sunflower ethyl biodiesel - ethanol - glycerin - distilled water / diluted sulfuric acid. In all pseudo-quaternary systems it was observed that the presence of diluted water / diluted acid: increases the region of phase separation, with no significant change in the behavior of the curve by increasing the amount of distilled water / diluted acid from 50% to 75% relative to the glycerol mass; and decreases the solubility of biodiesel in the rich phase at glycerin + distilled water / dilute acid. In the thermodynamic modeling of the LLE, the experimental data were compared with the values calculated by the UNIQUAC model, where a good agreement was obtained between the experimental data and the calculated values, since the largest deviation was 0.27%. This shows that, in the LLE study of the analyzed systems, the calculated parameters can be used. It was observed that the use of the UNIQUAC model for such systems is satisfactory.

Keywords: Liquid-Liquid Equilibrium. Biodiesel. Sunflower. Ternary Systems. Pseudo-Quaternary Systems.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVO GERAL.....	19
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. REVISÃO DA LITERATURA	20
4.1. ÓLEO DE GIRASSOL	21
4.2. BIODIESEL	24
4.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	28
4.3.1. Extração Líquido-Líquido e Curva de Equilíbrio.....	29
4.3.2. Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido	33
4.3.3. Equilíbrio Líquido-Líquido Envolvendo Biodiesel	37
4.3.4. Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade.....	38
5. METODOLOGIA.....	45
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL	46
5.1.1 Viscosidade.....	47
5.1.2 Ponto de Congelamento	48
5.1.3 Densidade Relativa	48
5.1.4 Índice de Saponificação	48
5.1.5 Índice de Acidez.....	49
5.1.6 Composição de Ácidos Graxos	49
5.2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL	50
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL	53
5.4. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO, CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO (<i>TIE-LINES</i>).....	53
5.4.1 Curvas de Equilíbrio Líquido-Líquido	54
5.4.2 Curvas de Calibração e Linhas de Amarração (<i>Tie-Lines</i>)	57
5.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	61

6. RESULTADOS	64
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL	64
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL	66
6.3 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO, CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (<i>TIE-LINES</i>).....	67
6.3.1 Sistemas Ternários Envolvendo Metanol.....	67
6.3.2 Sistemas Pseudo-Quaternários Envolvendo Metanol	73
6.3.3 Sistemas Envolvendo Etanol	84
6.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	97
7. CONCLUSÕES	106
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
9. REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE I.....	116
APÊNDICE II	128
APÊNDICE III	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Produção e Consumo Mundial do Óleo de Girassol na Safra 2016/2017.....	23
Figura 4.2 - Etapas de transesterificação para a produção de biodiesel.....	25
Figura 4.3 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos.....	26
Figura 4.4 – Diagrama Ternário.....	30
Figura 4.5 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.....	30
Figura 4.6 - Sistema quaternário representado por um tetraedro regular.....	32
Figura 5.1 - (a) Banho termostático; (b) Viscosímetro.....	47
Figura 5.2 - Unidade experimental para produção de biodiesel.....	50
Figura 5.3 – Produto da transesterificação metílica.....	51
Figura 5.4 – Etapas para produção de biodiesel.....	53
Figura 5.5 – Sistema utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido.....	54
Figura 5.6 – Alguns dos pontos da curva binodal do sistema 4.....	59
Figura 5.7 – Ponto do sistema 4 utilizado na determinação de uma <i>tie-line</i>	60
Figura 5.8 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	63
Figura 6.1 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de girassol.....	66
Figura 6.2– Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C.....	68
Figura 6.3 – Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 35°C.....	68
Figura 6.4 – Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 45°C.....	69
Figura 6.5 – Curvas binodais dos sistemas ternários envolvendo biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol à 25°C, 35°C e 45°C.....	70
Figura 6.6 – <i>Tie-lines</i> para o sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C.....	72
Figura 6.7 – Comparação entre as curvas binodais e <i>tie-lines</i> obtidas nesse estudo à 25°C com as curvas binodais e as <i>tie-lines</i> obtidas por Rostami et al. (2013) a 30°C.....	73

Figura 6.8 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol	75
Figura 6.9 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol	75
Figura 6.10 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol.....	76
Figura 6.11 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol.....	76
Figura 6.12 – <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol	79
Figura 6.13 – <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol– glicerina+75% de água destilada – metanol	80
Figura 6.14 – <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol.....	80
Figura 6.15 - <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol– glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol.....	81
Figura 6.16 - Curvas binodais do sistema ternário 1 e dos sistemas pseudo-quaternários 4 e 5...	82
Figura 6.17 – Curvas binodais e <i>tie-lines</i> do sistema ternário 1 e do sistema pseudo-quaternário 4	82
Figura 6.18 - Curvas binodais do sistema ternário 1 e dos sistemas pseudo-quaternários 6 e 7...	83
Figura 6.19 – Curvas binodais e <i>tie-lines</i> do sistema ternário 1 e do sistema pseudo-quaternário 6	84
Figura 6.20 – Curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol) a 25°C	85
Figura 6.21 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol).....	86
Figura 6.22 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada– etanol).....	86
Figura 6.23 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - etanol)	87

Figura 6.24 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol).....	87
Figura 6. 25 - <i>Tie-lines</i> para o sistema ternário 8: biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol	91
Figura 6.26 - <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol).....	91
Figura 6.27 - <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol).....	92
Figura 6.28 - <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol).....	92
Figura 6.29 - <i>Tie-lines</i> para o sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol).....	93
Figura 6.30 - Curvas binodais do sistema ternário 8 e dos sistemas pseudo-quaternários 9 e 10.	94
Figura 6.31 - Curvas binodais do sistema ternário 8 e dos sistemas pseudo-quaternários 11 e 12	94
Figura 6.32 – Curvas binodais e <i>tie-lines</i> do sistema ternário 8 e do sistema pseudo-quaternário 9	95
Figura 6. 33 – Curvas binodais e <i>tie-lines</i> do sistema ternário 8 e do sistema pseudo-quaternário 11	95
Figura 6.34 – Curva binodal do sistema 1 (ternária com metanol) e curva binodal do sistema 8 (ternária com etanol).....	96
Figura 6.35 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário: biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C	97
Figura 6.36 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 4: biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol a 25°C	98
Figura 6.37 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 5: biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol a 25°C	99
Figura 6.38 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 6: biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol a 25°C.....	100
Figura 6.39 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 7: biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol a 25°C.....	101

Figura 6. 40 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 8: ternário de biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C.....	102
Figura 6.41 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 9: biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol a 25°C	102
Figura 6.42 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 10: biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol a 25°C.....	103
Figura 6. 43 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 11: biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol a 25°C.....	104
Figura 6.44 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 12: biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol a 25°C.....	105
Figura AII. 1 – Curva de calibração da fase rica em biodiesel do sistema ternário biodiesel metílico – glicerina – metanol a 25°C	128
Figura AII. 2– Curva de calibração da fase rica em glicerina do sistema ternário biodiesel metílico – glicerina - metanol a 25°C	128
Figura AII.3 – Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol.....	128
Figura AII.4 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol.....	129
Figura AII.5 – Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol	129
Figura AII.6 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada <i>versus</i> viscosidade da fase rica em de glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol	129
Figura AII.7 – Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol.....	130
Figura AII.8– Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol.....	130

Figura AII.9– Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol	130
Figura AII.10 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol.....	131
Figura AII.11– Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol.....	131
Figura AII.12– Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol.....	131
Figura AII.13– Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol	132
Figura AII.14– Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol.....	132
Figura AII.15– Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol.....	132
Figura AII.16- Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol.....	133
Figura AII.17- Curva de calibração da fração mássica de metanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol	133
Figura AII.18 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido sulfúrico diluído <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol.....	133
Figura AII.19 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C	134

Figura AII. 20 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C	134
Figura AII.21 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C	134
Figura AII.22 –Curva de calibração da fração mássica de glicerina <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C	135
Figura AII.23 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol).....	135
Figura AII.24 - Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)	135
Figura AII.25 - Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)	136
Figura AII.26 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol).....	136
Figura AII.27 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol).....	136
Figura AII.28 - Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)	137
Figura AII.29 - Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)	137
Figura AII.30 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol).....	137

Figura AII.31 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)	138
Figura AII.32 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol).....	138
Figura AII.33 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol).....	138
Figura AII. 34 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido diluído <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol).....	139
Figura AII.35 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)	139
Figura AII.36 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel <i>versus</i> viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol).....	139
Figura AII.37 – Curva de calibração da fração mássica de etanol <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol).....	140
Figura AII.38 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido diluído <i>versus</i> viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol).....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Principais países produtores de grãos, farelo e óleo de girassol. Produção mundial, estimativa da safra 2016/2017.	23
Tabela 5.1 - Reagentes e suas respectivas características físico-químicas	45
Tabela 5.2 – Sistemas realizados para estudo do equilíbrio líquido-líquido envolvendo biodiesel metílico de girassol.....	55
Tabela 5.3 – Sistemas realizados para estudo do equilíbrio líquido-líquido envolvendo biodiesel etílico de girassol.....	55
Tabela 5.4 - Parâmetros r e q do modelo termodinâmico UNIQUAC para o biodiesel metílico e para o biodiesel etílico.....	62
Tabela 6.1 - Características físico-químicas do óleo de girassol	64
Tabela 6. 2 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol	65
Tabela 6.3 – Características físico-químicas do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de girassol.....	67
Tabela 6. 4 – Composição global em fração mássica e composições da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C.....	71
Tabela 6.5 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 4 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	77
Tabela 6.6 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 5 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	78
Tabela 6.7 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 6 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	78

Tabela 6.8 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 7 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	78
Tabela 6.9 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o etanol.....	88
Tabela 6.10 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 9, (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	89
Tabela 6.11 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 10, (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	89
Tabela 6.12 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	89
Tabela 6.13 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol ...	90
Tabela 6.14 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema ternário de biodiesel metílico de girassol (1) - glicerina (2) - metanol (3).....	97
Tabela 6.15 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 4: biodiesel metílico de girassol (1) –água destilada (2) - glicerina (3)- metanol (4)	98
Tabela 6.16 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 5: biodiesel metílico de girassol (1) – água destilada (2) – glicerina (3) - metanol (4)	99

Tabela 6. 17 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 6: biodiesel metílico de girassol (1) – ácido sulfúrico diluído (2) – glicerina (3) - metanol (4).....	100
Tabela 6.18 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 7: biodiesel metílico de girassol (1) – ácido sulfúrico diluído (2) – glicerina (3) - metanol (4).....	101
Tabela 6.19 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema 8: ternário de biodiesel etílico de girassol (1) - glicerina (2) - etanol (3)	102
Tabela 6.20 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 9: biodiesel etílico de girassol (1) – água destilada (2) - glicerina (3)- etanol (4)	103
Tabela 6.21 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 10: biodiesel etílico de girassol (1) – água destilada (2) – glicerina (3) - etanol (4)	103
Tabela 6.22 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 11: biodiesel etílico de girassol (1) – ácido diluído (2) – glicerina (3) - etanol (4)	104
Tabela 6.23 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo- quaternário 12: biodiesel etílico de girassol (1) – ácido diluído (2) – glicerina (3) - etanol (4)	105
Tabela AI.1 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 25°C.....	116
Tabela AI.2 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 35°C.....	117
Tabela AI. 3 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 45°C.....	118
Tabela AI.4 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 4: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada - metanol	119
Tabela AI.5 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 5: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada - metanol	120

Tabela AI.6 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 6: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol	121
Tabela AI.7 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 7: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol	122
Tabela AI. 8 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol) a 25°C	123
Tabela AI. 9 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol) a 25°C	124
Tabela AI.10 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol) a 25°C	125
Tabela AI.11 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol– glicerina+50% de ácido diluído – etanol) a 25°C	126
Tabela AI.12 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol– glicerina+75% de ácido diluído – etanol) a 25°C	127
Tabela AIII.1 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 4 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	141
Tabela AIII.2 – Composição global, do sistema pseudo-quaternário 5 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.....	141
Tabela AIII.3 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 6 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol	141
Tabela AIII.4 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 7 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol	142
Tabela AIII.5 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o etanol.....	142

Tabela AIII.6 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	142
Tabela AIII. 7 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	143
Tabela AIII. 8 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	143
Tabela AIII.9 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol	143

NOMENCLATURA

SO_2 = Dióxido de enxofre

CO = Monóxido de carbono

CO_2 = Dióxido de carbono

NaOH = Hidróxido de sódio

KOH = Hidróxido de potássio

g = grama

k_i = Coeficiente de distribuição

w_i^2 = Fração mássica do componente i na fase extrato (2)

w_i^1 = Fração mássica do componente i na fase refinado (1)

S_{ij} = Seletividade do solvente em relação aos componentes i e j

G = Energia de Gibbs

n = Número de mols

V = Volume

P = Pressão

S = Entropia

T = Temperatura

G_t = Energia total de Gibbs

R = Constante Universal dos Gases

f = Coeficiente de fugacidade

\bar{G}_t = Energia livre de Gibbs parcial molar

\bar{G}_t^{id} = Energia livre de Gibbs parcial molar de uma solução ideal

\bar{G}_t^{ex} = Energia livre de Gibbs parcial molar em excesso

x = Fração molar

f^0 = Coeficiente de fugacidade no estado padrão

a = Atividade

w = Fração mássica

M = Massa molar

A_{0ij}, A_{1ij} = Energia de interação entre as moléculas do tipo i e j

r = Parâmetros de volume

q = Parâmetro de área

$G_{combinatorial}^E$ = Energia livre de gibbs em excesso combinatorial

$G_{residual}^E$ = Energia livre de gibbs em excesso residual

N_F = Número de fases

N_L = Número de *tie-lines*

N_C = Número de componentes ou pseudo-componentes

R_k = Volume para cada grupo funcional que cada molécula contém

Q_k = Área para cada grupo funcional que cada molécula contém

Siglas

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ONU = Organização das Nações Unidas

TAG = Triacilglicerídeos

DAG = Diacilglicerídeo

MAG = Monoacilglicerídeo

AGL = Ácidos graxos livres

RPM = Rotações por minuto

ELL = Equilíbrio Líquido-Líquido

UNIQUAC = *Universal Quase-Quemical*

Letras Gregas

μ = Potencial químico

$\alpha, \beta, \dots, \pi$ = Fases em equilíbrio

γ_i = Coeficiente de atividade da espécie i na solução

\emptyset = Fração de seguimento

θ = Fração de superfície

v_k^m = Número de grupos funcionais k em uma molécula m

Sobrescritos e Subscritos

t = *tie-lines*

p = Quantidade de fases

exp = Valores experimentais

$calc$ = Valores calculados

i = Componentes ou Pseudo-componentes

i_d = Valor para uma solução ideal

E = Propriedade Termodinâmica Excedente

1. INTRODUÇÃO

O uso elevado de energia no mundo, as preocupações ambientais crescentes e o elevado custo do petróleo têm incentivado o desenvolvimento de pesquisas em busca de fontes alternativas de energia que apresentem um menor impacto ambiental que os combustíveis fósseis (ANTOLÍN et al., 2002). Dessa forma, os combustíveis alternativos devem ser ambientalmente aceitáveis, competitivos economicamente e devem estar disponíveis em grandes quantidades (MEHER, DHARMAGADDA, NAIK, 2006).

O biodiesel é um combustível alternativo que pode reduzir o consumo do petróleo, pois pode substituir o óleo diesel em motores de ignição por compressão. Quando comparado ao diesel, esse biocombustível apresenta vantagens, tais como: não contém enxofre, é biodegradável, não tóxico e contribui menos para o efeito estufa. As principais matérias primas para produção de biodiesel são gordura animal ou óleo vegetal (FONSECA, VIDAL-VIEIRA, RAVAGNANI, 2010). O girassol é uma oleaginosa com potencial utilização para produção de biodiesel, pois pode ser cultivada em muitas regiões do Brasil, inclusive durante o período de chuva, além de apresentar um ciclo curto de produção.

Dentre os métodos empregados para produção de biodiesel, a transesterificação (ou alcoólise) é o mais utilizado. Este método transforma os triacilglicerídeos presentes na gordura vegetal ou animal em ésteres alquílicos de ácidos graxos, mais conhecidos como biodiesel. Utiliza-se, geralmente, catalisador a fim de acelerar a reação (ATADASHI et al., 2013; MOTASEMI; ANI, 2012).

Após a produção de biodiesel, ficam presentes muitas impurezas no produto formado. Algumas destas impurezas são restos de catalisador, de óleo e de álcool. Assim, é necessário realizar a purificação a fim de remover estas impurezas e enquadrar o produto nas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Normalmente esta purificação é feita através de um processo de extração líquido-líquido.

Para realizar a separação e purificação dos produtos e componentes que não reagiram na reação de transesterificação é necessário conhecer o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas contendo água, glicerol, álcoois e/ou ésteres (BENETI et al., 2014). Por sua vez, para conhecer o ELL, pode ser necessário estudar o comportamento termodinâmico, uma vez que para obter um bom desempenho nos processos de separação é necessário ter posse de dados termodinâmicos (MAGHAMI et al., 2016).

É importante estudar o ELL de sistemas que envolvem a água utilizada na lavagem do biodiesel, uma vez que esse estudo permite avaliar a quantidade de éster perdida na fase rica

em água, bem como otimizar a etapa de purificação, possibilitando reduzir a quantidade de água utilizada na lavagem do biodiesel (BASSO et al., 2014) e verificar a solubilidade dos compostos da mistura.

Nesta tese serão realizadas a caracterização do óleo de girassol refinado, produções do biodiesel etílico e do biodiesel metílico de girassol, caracterizações dos biodieseis produzidos, determinadas as curvas de equilíbrio e *tie-lines* dos sistemas. Em seguida, será desenvolvida a modelagem termodinâmica para estudar o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel de girassol + álcool (etanol/metanol) + glicerina e dos sistemas pseudo-quaternários biodiesel de girassol + álcool (etanol/metanol) + glicerina + água/ácido. Para isso, serão utilizados os *softwares* *STATISTICA* e o *Excel 2010* com os suplementos *solver* e *XSEOS*.

2. OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento das fases líquidas encontradas nos processos de produção e purificação do biodiesel de girassol.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os dados experimentais e determinar a curva de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de girassol + álcool + glicerina;
 - Obter os dados experimentais e determinar a curva de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas pseudo-quaternários biodiesel de girassol + álcool + glicerina + água/ácido;
 - Determinar as linhas de amarração (*tie-lines*) dos sistemas;
 - Realizar a modelagem termodinâmica com o modelo UNIQUAC, usando os dados experimentais obtidos nos processos de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários e pseudo-quaternários em estudo.
- .

4. REVISÃO DA LITERATURA

A Organização das Nações Unidas (ONU) estima que a temperatura média do planeta aumente entre 1,8 e 4°C até o ano de 2100, acelerando o derretimento das geleiras, ocasionando grandes furacões, aumentando o nível dos oceanos, alterando o índice pluviométrico de muitas regiões e também o balanço hídrico do planeta. O efeito estufa é, em grande escala, o causador desse aumento na temperatura média do planeta. A queima de combustíveis fósseis é a principal causa do lançamento, na atmosfera, de gases causadores do efeito estufa (CORDEIRO et al., 2011).

No mundo consome-se muita energia e grande parte dela é proveniente de fontes fósseis esgotáveis, como, por exemplo, o petróleo, gás natural e o carvão (DEMIRBAS, 2005). Óxidos de enxofre, monóxido e dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos são alguns dos poluentes lançados na atmosfera pelos combustíveis não renováveis (SHARMA, SINGH, UPADHYAY, 2008).

As pesquisas por fontes alternativas de energia têm se tornado cada vez mais intensas (GONÇALVES, AZNAR, SANTOS, 2014) e isso ocorre, principalmente, devido ao aumento no preço do petróleo, à futura escassez desse combustível e à preocupação ambiental (BENETI et al., 2014). Com o uso de energias alternativas tenta-se reduzir a forte dependência dos países com relação ao petróleo (PINHEIRO et al., 2014). Nesse contexto, os óleos vegetais surgem como uma alternativa para obtenção de combustível.

O óleo vegetal é um recurso renovável e ambientalmente amigável, o que o torna atraente. Além de possuir um conteúdo energético similar ao óleo diesel, é uma fonte de energia inesgotável. Antigamente, o combustível de óleo vegetal era mais caro que o combustível de petróleo e, por isso, não era muito aceito no mercado. No entanto, o aumento no preço do petróleo e de seus derivados aliado à escassez desses combustíveis, tem provocado um maior interesse em utilizar os combustíveis de óleos vegetais em motores diesel (DEMIRBAS, 2005).

No mundo existem muitas oleaginosas. Porém, nem todas elas podem ser utilizadas como combustíveis alternativos em motores diesel. O uso do óleo vegetal puro como combustível pode causar problemas nos motores de ignição por compressão devido à alta viscosidade do óleo (DEMIRBAS, 2005).

O diesel e o óleo vegetal possuem moléculas diferentes, o que contribui para que esses compostos apresentem propriedades distintas. O diesel é um hidrocarboneto e o óleo vegetal é

um triéster de glicerina. Além disso, o peso molecular do óleo vegetal é aproximadamente três vezes maior que o peso molecular do diesel (DANTAS, 2006).

Problemas podem ocorrer se for utilizado óleo vegetal *in natura* nos motores dos veículos. A baixa volatilidade e alta viscosidade do óleo são fatores que contribuem para que a queima do óleo não ocorra de forma completa e, assim, sejam formados depósitos nos motores. Para reduzir a alta viscosidade do óleo vegetal podem ser realizados alguns procedimentos: decomposição térmica, craqueamento catalítico, diluição do óleo vegetal no óleo diesel e transesterificação.

A transesterificação é a maneira mais utilizada para reduzir a alta viscosidade do óleo vegetal, pois é um procedimento relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos produzidos (biodiesel) são parecidas com as características do óleo diesel (DEMIRBAS, 2005). Os ésteres lineares sem o glicerol são menos viscosos que a cadeia ramificada de triacilglicerídeo e, por isso, a reação de transesterificação é capaz de reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais (PAOLA et al., 2009).

4.1. ÓLEO DE GIRASSOL

O Brasil possui uma enorme extensão territorial e ótimas condições climáticas, o que contribuem para tornar este país promissor na exploração da biomassa, seja para finalidades alimentícias, seja para finalidades químicas ou energéticas. Muitas oleaginosas podem ser cultivadas para serem utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel como exemplo pode-se citar a mamona, soja, girassol, coco, palma, amendoim e algodão (ARDILA, 2009; RIBEIRO, 2010). O girassol tem a vantagem de poder ser cultivado na entressafra, se adaptando em todo o território brasileiro (SANTOS, 2014).

A denominação científica do girassol é *Helianthus annuus L. (Asteraceae)* (PAES, 2005). Alguns autores afirmam que o girassol foi originado na região entre o norte do México e os Estados Unidos; para outros autores, porém, essa oleaginosa foi originada no Peru. As primeiras referências sobre o girassol no Brasil são de 1924 (EMBRAPA, 2004).

A planta de girassol é uma oleaginosa cujo ciclo é anual. Dada à sua rusticidade, esse vegetal é cultivado atualmente em todos os continentes, tendo condições de se adaptar às variações de longitude, latitude e fotoperíodo. O girassol tem sido utilizado como uma opção para as regiões improdutivas e exauridas.

A planta de girassol pode ser utilizada como grãos *in natura* e como farelo (ração) para alimentação de aves, suínos e bovinos; como flor ornamental; para alimentação humana; dentre outros usos. Entretanto, atualmente, a maior utilização do girassol é para a extração do óleo. No Brasil, muitas empresas e indústrias têm utilizado a oleaginosa para a obtenção de biodiesel (SANTOS, 2014). A coloração do óleo bruto de girassol é alaranjada. Após processos de refino, a coloração passa a ser amarelada, como a de muitos óleos (CUNICO, 2012).

Para a safra 2016/2017, segundo USDA – janeiro/2017, a produção mundial de grãos de girassol provavelmente será da ordem de 44,3 milhões de toneladas, aumento de 9,7% quando comparada à safra passada. A Ucrânia é o país que terá maior produção, sendo em torno de 13,5 milhões de toneladas. Posteriormente vem a Rússia, cuja produção deverá ser de 10,5 milhões de toneladas. Para a União Européia, está prevista uma produção de 8,3 milhões de toneladas.

Já para o farelo de girassol, haverá crescimento tanto na produção quanto no consumo em virtude da maior oferta do produto e do baixo preço. A previsão da produção mundial de farelo de girassol é de aproximadamente 18 milhões de toneladas, aumento de 8,7% quando comparada com a safra 2015/16. A Ucrânia é o maior produtor mundial de farelo, sendo a previsão de sua produção em torno de 5,4 milhões de toneladas, o que corresponde a aproximadamente 30% da produção mundial. Seu consumo é relativamente baixo, sendo em torno de 0,9 milhões de toneladas. O excedente, a Ucrânia exporta, principalmente, para a União Européia. O segundo maior produtor mundial de farelo de girassol é a União Européia, sendo responsável pela produção de aproximadamente 4,1 milhões de toneladas, o que corresponde a 23% da produção mundial; é também o maior consumidor, sendo seu consumo de aproximadamente 7,7 milhões de toneladas.

Para a safra 2016/2017, segundo USDA – janeiro/2017, a produção mundial de óleo de girassol será em torno de 16,9 milhões de toneladas, com aumento de 8,9% quando comparado à safra 2015/2016. A Ucrânia, maior produtor de óleo de girassol no mundo, produzirá 5,6 milhões de toneladas, o que corresponde a 33,4% de toda a produção mundial. O segundo maior produtor, com 4,1 milhões de toneladas (24% da produção mundial), é a Rússia. A previsão do consumo mundial para a safra 2016/2017 é de aproximadamente 15,7 milhões de toneladas, com aumento de 2,9% em relação à safra 2015/16. A União Européia é o maior consumidor, com consumo previsto para a safra 2016/2017 de 4,2 milhões de toneladas (CONAB, 2017).

A Tabela 4.1 apresenta os principais países produtores de grãos, farelo e óleo de girassol.

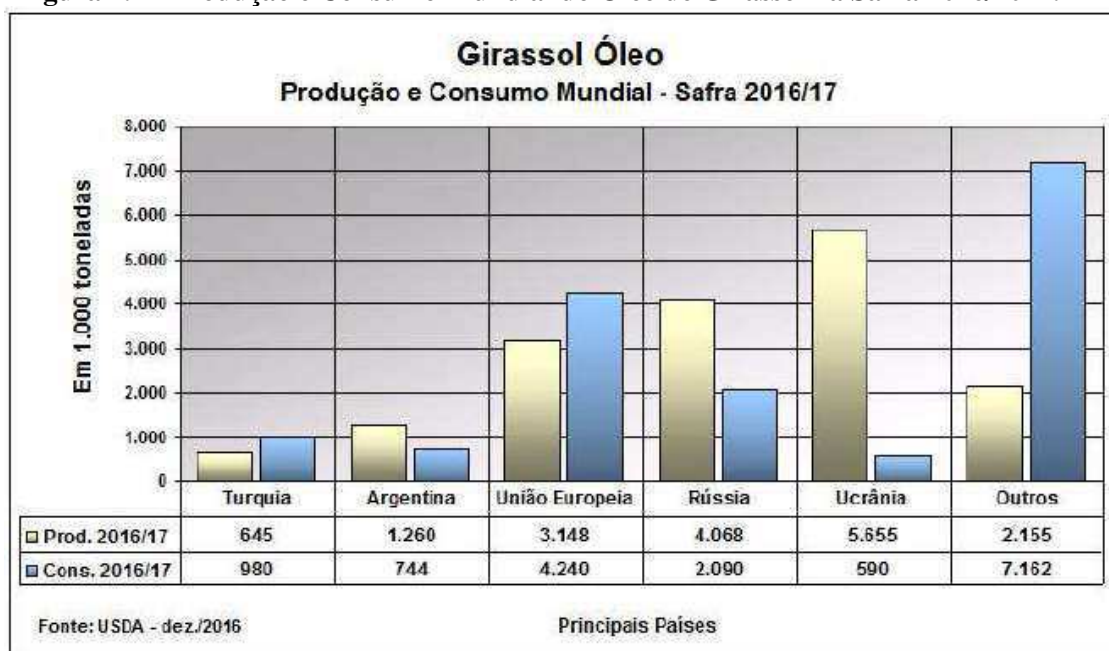
Tabela 4.1 - Principais países produtores de grãos, farelo e óleo de girassol. Produção mundial, estimativa da safra 2016/2017.

País/Ano	Grão			Farelo			Óleo		
	2014/15	2015/16	2016/17	2014/15	2015/16	2016/17	2014/15	2015/16	2016/17
Argentina	3.160	2.700	3.300	1.147	1.189	1.290	1.151	1.180	1.260
Rússia	8.374	9.173	10.536	3.345	3.510	4.044	3.366	3.530	4.068
Turquia	1.200	1.000	1.200	850	685	750	731	589	645
Ucrânia	10.200	11.900	13.500	4.223	4.797	5.392	4.429	5.031	5.655
União Europeia	9.000	7.611	8.300	4.154	3.882	4.073	3.232	3.021	3.169
Outros	7.490	8.017	7.500	2.385	2.491	2.440	2.077	2.176	2.108
Total Mundial	39.424	40.401	44.336	16.104	16.554	17.989	14.986	15.527	16.905

Fonte: CONAB, 2017

A Figura 4.1 apresenta o consumo e a produção mundial do óleo de girassol entre 2016 e 2017.

Figura 4.1 - Produção e Consumo Mundial do Óleo de Girassol na Safra 2016/2017.



Fonte: CONAB, 2017.

O girassol vem ganhando cada vez mais espaço no mercado brasileiro (PEREIRA, 2007). Possui importantes características agronômicas e o seu cultivo pode ser realizado em todo o território nacional. Quando comparada à maior parte das oleaginosas cultivadas no Brasil, apresenta maior tolerância ao calor, ao frio e à seca (SANTOS, 2014). Dentre as

matérias-primas para produção de biodiesel, destaca-se o girassol, uma vez que pode ser plantado no Nordeste brasileiro durante o período de chuva, além de apresentar um ciclo curto de produção. As características físico-químicas do óleo dessa oleaginosa são ótimas, apresentando excelente viabilidade técnico-ambiental para ser utilizado na produção de biocombustíveis (SOUZA, FERRARI, 2007).

Essa semente apresenta um rendimento em óleo que varia de 48 a 52% (PEREIRA, 2007). De acordo com a ANVISA, o ácido graxo linoléico é o ácido graxo que se encontra presente em maior quantidade, sendo responsável por 55-75% do total de ácidos graxos (BRASIL, 1999).

4.2. BIODIESEL

Dentre as matérias primas para produção de biodiesel, estão as de origem vegetal e as de origem animal. As matérias-primas vegetais são derivadas de sementes oleaginosas como: dendê, soja, mamona, canola, girassol, pinhão-manso, entre outros; enquanto as matérias-primas de origem animal são oriundas do sebo suíno, bovino e de aves. Além dessas fontes de energia, existem também como alternativas os óleos utilizados em fritura (MACHADO, 2010).

Os ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de gorduras animais ou óleos vegetais, mais conhecidos como biodiesel, são alternativas muito atrativas do ponto de vista ambiental (BESSA et al., 2015), podendo serem misturados em qualquer proporção com o diesel (BENETI, et al., 2014) ou substituir integralmente esse combustível fóssil (ROCHA et al., 2014) em motores à combustão. Também é utilizado nos motores que geram energia elétrica (SEBRAE, 2008). Como o peso molecular e as características físico-químicas do biodiesel são muito próximos aos do diesel, o biocombustível torna-se melhor substituto do diesel que o óleo vegetal *in natura* (DANTAS, 2006)

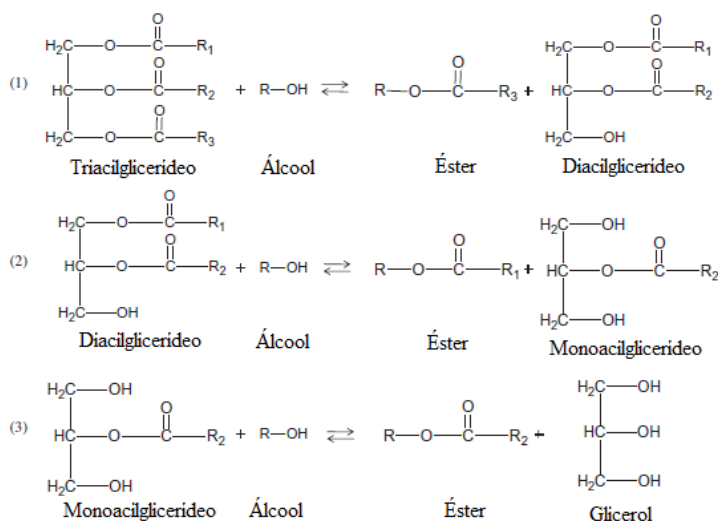
Quando comparado com o combustível derivado do petróleo, o biodiesel apresenta algumas vantagens, como, por exemplo: derivado de matéria-prima renovável; baixa toxicidade; biodegradável; teor de enxofre desprezível (BESSA et al., 2015); reduz a emissão de poluentes, tais como, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (BENETI et al., 2014); ótimo lubrificante, o que contribui para que o motor tenha um maior tempo de vida (ZHANG et al., 2003); a sua queima libera dióxido de carbono (CO₂), que é absorvido pelas oleaginosas durante seu crescimento, assim, considerando o

ciclo completo, o biodiesel não apresenta uma emissão líquida de CO₂ como o diesel apresenta (ROSTAMI et al., 2013); existem muitas oleaginosas que podem ser plantadas no Brasil, devido ao seu grande ecossistema, o que facilita para que a produção de biodiesel seja realizada em grande escala (SEBRAE, 2008). Além disso, ao utilizar o biodiesel, não é necessário realizar alterações nos motores dos veículos (PINHEIRO et al., 2014).

A partir de 2005 a produção mundial de biodiesel tornou-se mais significativa, pois as legislações apresentaram-se favoráveis à inclusão dos biocombustíveis na matriz energética a fim de melhorar a qualidade do ar e reduzir o aquecimento global (SEBRAE, 2008). O biodiesel pode ser obtido através do processo de esterificação, craqueamento ou transesterificação (QUINTELA et al., 2007). Contudo, o método que tem sido mais utilizado para a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) é a transesterificação de óleos vegetais com álcoois simples (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986).

A transesterificação (também denominada alcoólise) consiste na reação entre os triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal ou na gordura animal com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (REYERO et al., 2015), formando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (CARMO et al., 2014). A reação de transesterificação geralmente ocorre em três etapas, conforme Figura 4.2.

Figura 4.2 - Etapas de transesterificação para a produção de biodiesel

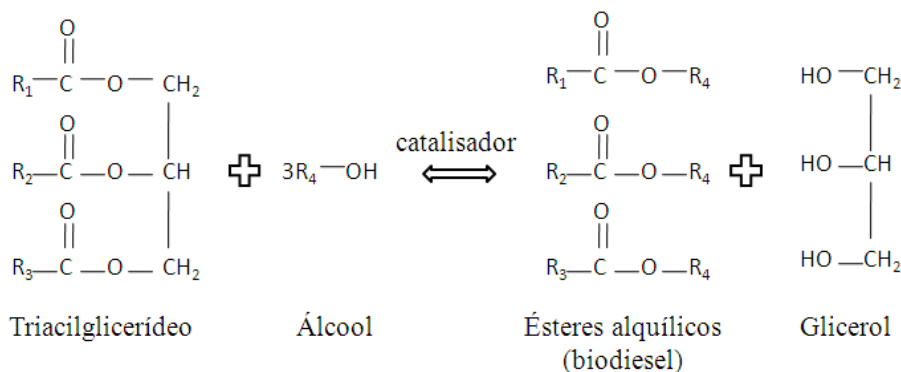


Fonte: adaptada de BESSA et al., 2015.

Na etapa 1, os triacilglicerídeos (TAG) reagem com o álcool formando diacilglicerídeo (DAG) e éster alquílico de ácido graxo. Na etapa 2, formam-se monoacilglicerídeo (MAG) e outro éster alquílico de ácido graxo. Por fim, na etapa 3 são formados glicerol e um terceiro

éster alquílico de ácido graxo. Assim, três moles de ésteres alquílicos de ácidos graxos são formados a partir de um mol de triacilglicerídeo (BESSA et al., 2015), como mostra a reação global de transesterificação, apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos



Fonte: Autora, 2016.

A velocidade da reação aumenta na presença de catalisador e, assim, o rendimento do produto também aumenta (BASKAR, AISWARYA, 2016). Os catalisadores utilizados para acelerar a reação de transesterificação podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos (EL-GENDY et al., 2015).

O catalisador ácido pode ser corrosivo (EL-GENDY et al., 2015), além de requerer elevado tempo reacional. Dentre os catalisadores ácidos, o ácido sulfúrico é o mais indicado (ALCANTARA et al., 2000).

Para a produção de biodiesel, os catalisadores básicos homogêneos são os mais utilizados devido à sua alta atividade. Dentre eles, destacam-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (ARZAMENDI et al., 2006), visto que são capazes de acelerar a reação utilizando baixas temperatura e pressão, proporcionam maiores rendimentos em menor tempo, estão disponíveis em abundância e possuem menor custo (VERMA, SHARMA, DWIVEDI, 2016). Porém, ao utilizar catalisadores básicos o óleo deve conter um baixo teor de ácidos graxos livres – AGL - (menor que 0,5% em peso), pois quando esses ácidos graxos entram em contato com o meio alcalino provocam formação de sabão (reação de saponificação), dificultando, assim, a produção do biodiesel e a separação entre o biodiesel e o glicerol formados durante o processo (GUAN et al., 2009). O álcool deve ser anidro, o óleo deve possuir baixo teor de umidade e o catalisador deve estar livre de umidade, uma vez que a água pode provocar a hidrólise dos ésteres alquílicos formando ácidos graxos livres e o triacilglicerídeo pode reagir com a água formando ácidos graxos livres (KNOTHE et al.,

2006). Ao se utilizar o catalisador básico homogêneo, normalmente o produto reacional conterá resíduos de catalisador e outros contaminantes. Para remover estas impurezas, faz-se necessário realizar a purificação do meio através de passos sucessivos de lavagem com água (SÁNCHEZ et al., 2015) a fim de atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (LOPES, 2008).

Algumas das vantagens do uso dos catalisadores enzimáticos nas reações de transesterificação são a simplicidade do processo de purificação e o fato de evitarem a formação de sabão. Assim, esses catalisadores tornam-se bem atrativos. Porém, também apresentam desvantagens, como, por exemplo, necessitam de longo de tempo de reação e possuem elevado custo (LEUNG, WU, LEUNG, 2010).

Quanto maior a cadeia do álcool utilizado, menor é a atividade da reação de transesterificação, de modo que o sistema fica pouco ativo ou totalmente inativo se for utilizado álcool com mais de três átomos de carbono. Logo, o metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados (LOPES, 2008).

A estequiometria da reação de transesterificação é de 3 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerídeo (MA, HANNA, 1999; FRANÇA, 2013). Porém, a reação é reversível. Logo, a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação do produto (o biodiesel, que é o produto desejado) deve-se utilizar excesso do reagente transesterificante (ou seja, álcool) (FUKUDA, KONDO, NODA, 2001; FRANÇA, 2013).

Stamenkovic et al. (2007) estudaram a metanólise do óleo de girassol catalisada por hidróxido de potássio a diferentes velocidades de agitação. De acordo com este estudo, independentemente do volume de mistura utilizado, para velocidades de agitação de 120, 150 ou 200 rpm, a formação de ésteres metílicos é finalizada em torno de 15 a 20 minutos. Ao se utilizar menor velocidade de agitação (60 e 90 rpm para 300 g de óleo de girassol e 90 rpm para 600 g de óleo de girassol), o período de latência é maior. O conteúdo final de ésteres metílicos obtido foi de 80 a 90%.

Foi realizado um estudo por Nunes et al. (2009) para analisar algumas variáveis sobre a produção do biodiesel etílico de girassol, utilizando KOH como catalisador. Um rendimento elevado em biodiesel foi obtido para as seguintes condições operacionais: 30 °C; razão molar óleo:álcool de 1:10 e quantidade de catalisador igual 0,5% da massa do óleo.

Nunes (2013) estudou algumas variáveis no processo de produção de biodiesel de girassol. Para isso, foi desenvolvido um planejamento fatorial completo 2^3 , tendo sido consideradas 3 variáveis (características do impelidor, presença ou não de chicanas e velocidade de agitação) canalizadas em dois níveis extremos, resultando em 8 experimentos.

Cada experimento durou 30 minutos, sendo retiradas várias alíquotas ao longo do tempo. Rendimentos em torno de 99,9% foram obtidos ao se utilizar impelidor tipo turbina cujas dimensões estão especificadas na literatura, sem uso de chicana e velocidades de agitação de 350 rpm e de 150 rpm.

4.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Ao se realizarem determinados procedimentos nas indústrias químicas, muitas vezes é necessário colocar fases, que são sistemas homogêneos, com diferentes composições em contato. Nesses casos, deve-se conhecer a temperatura, a quantidade de transferência de massa, a pressão e a composição das fases. Nesses processos, podem estar presentes as fases líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido e vapor-sólido (SMITH, VAN NESS, ABBOTT., 2007).

Alguns líquidos quando colocados em contatos com outros líquidos, em proporções apropriadas a determinadas pressões e temperaturas, não formam uma única fase, mas sim duas fases líquidas com composições diferentes. Isso ocorre porque o estado monofásico é menos estável que o estado bifásico. Se o sistema estiver em equilíbrio, diz-se que está ocorrendo o Equilíbrio Líquido-Líquido – ELL (ARDILA, 2009).

A pressão, temperatura, concentração inicial das substâncias na mistura e natureza química influenciam as composições de equilíbrio de um sistema. Todos os sistemas buscam o equilíbrio termodinâmico, que é uma condição estacionária. No equilíbrio, nenhuma propriedade do sistema apresenta variação macroscópica ao longo do tempo – o potencial químico de cada componente se iguala em cada uma das fases (MACHADO, 2010).

O Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) é de suma importância para a indústria química, possibilitando a previsão do comportamento de fases em misturas e auxiliando na realização de planejamentos, projetos e análises de muitas operações. A simulação de processos de separação e a modelagem estão relacionadas ao estudo termodinâmico realizado no cálculo do equilíbrio de fases, cujo principal objetivo é identificar o número e o tipo de fases presentes no equilíbrio, bem como a distribuição dos componentes em cada fase (GOMES FILHO, 2013). A energia de Gibbs pode determinar tais condições a pressão e temperatura constantes (CUNICO, 2012).

As pesquisas realizadas sobre equilíbrio líquido-líquido têm a finalidade de determinar se os líquidos, em misturas cuja composição global é conhecida e a temperatura e a pressão

são constantes, formarão duas fases, bem como determinar as composições das respectivas fases no equilíbrio.

Duas fases líquidas são formadas em uma mistura quando a atração entre as moléculas iguais é maior que a atração entre as moléculas diferentes. Nos comportamentos dos líquidos, a pressão tem pouca influência, devendo-se considerar apenas o efeito das concentrações e da temperatura (SANTIAGO, 2005). Os sistemas binários são representados por diagramas em coordenadas cartesianas. Quando o sistema é ternário, normalmente é utilizado o diagrama triangular – triângulo de Gibbs (SANTIAGO, 2005).

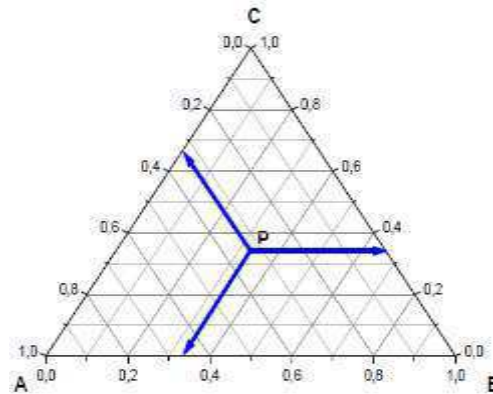
4.3.1. Extração Líquido-Líquido e Curva de Equilíbrio

A extração líquido-líquido, também denominada de extração líquida por solvente, consiste na separação dos componentes de uma solução líquida, chamada *alimentação*, em razão do contato direto com outro líquido, imiscível ou parcialmente miscível, chamado *solvente*, que deve ser capaz de extrair um ou mais componentes desejados, chamados *solutos*. Daí, originam-se duas correntes: o *refinado*, que é pobre em solvente e consiste na solução residual da alimentação; e o *extrato*, rico em solvente e que contém o soluto extraído. Nesta operação de transferência de massa, as duas correntes (alimentação e solvente) são bem diferentes quimicamente, ocasionando uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas.

O equilíbrio líquido-líquido de um sistema acontece apenas dentro de determinada faixa de temperatura. Isto significa que para cada temperatura existe uma faixa de composição onde a separação é possível. A extração líquido-líquido ocorre em sistemas formados por, no mínimo, três componentes a fim de se determinar os dados experimentais de equilíbrio a baixa pressão (SILVA, 2011).

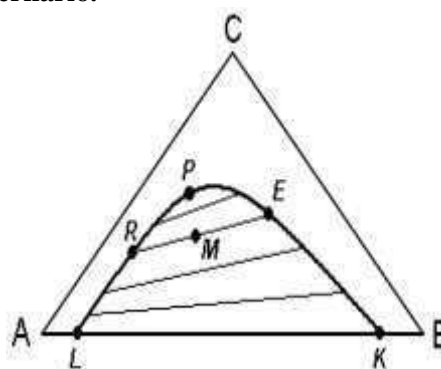
A curva binodal é a curva de equilíbrio de um sistema ternário e separa a região de duas fases da região homogênea, podendo ser representada em um diagrama triangular à temperatura e pressão constantes.

Esses triângulos são construídos utilizando-se um triângulo equilátero e as composições são indicadas por um ponto dentro desse triângulo. A Figura 4. 4 apresenta a leitura destes tipos de diagramas (ARDILA, 2009).

Figura 4.4 – Diagrama Ternário.

Fonte: ARDILA, 2009

Qualquer ponto P dentro do triângulo representa uma mistura ternária (SANTIAGO, 2005), sendo as frações molares (ou mássicas) dos componentes representadas pelas distâncias do ponto P aos lados do triângulo. Os componentes puros são representados nos vértices do triângulo. Os lados do triângulo apresentam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A remoção (ou adição) do componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é indicada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente do componente (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1999; ARDILA, 2009). A Figura 4.5 apresenta um diagrama triangular com os dados do equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário, a temperatura e pressão constantes.

Figura 4.5 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.

Fonte: adaptada de SILVA, 2011.

Na Figura 4.5 está presente um sistema ternário de componentes A, B e C, sendo: A, o solvente original ou diluente; C, o soluto; e B, o solvente adicionado (SANTIAGO, 2005). Os

pares de líquidos AC e CB são miscíveis em todas as proporções à determinada temperatura, enquanto o par AB é parcialmente miscível (SANTIAGO, 2005; ARDILA, 2009), sendo representado no diagrama ternário pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto *K* apresenta a solubilidade do componente A em B; o ponto *L*, a solubilidade do componente B em A (DALMOLIN, 2009; SILVA, 2011).

A curva binodal é a curva LRPEK e indica a mudança de solubilidade das fases 1 (fase rica em A e representada pela curva LRP) e 2 (fase rica em B e representada pela curva PEK) ao adicionar o soluto (C). Qualquer mistura fora da curva LRPEK será um sistema homogêneo de uma fase; enquanto qualquer mistura dentro da curva, como, por exemplo, a mistura representada pelo ponto *M*, será imiscível e formará duas fases líquidas com as composições indicadas em *R* (fase rica em A) e em *E* (fase rica em B). A linha RE representa a *tie-line*, ou linha de amarração, e tem que passar pelo ponto *M*, que representa a mistura como um todo (DALMOLIN, 2009; SILVA, 2011). A *tie-line* é uma linha que conecta as composições de equilíbrio de duas fases (ARDILA, 2009). Normalmente as linhas de amarração não são paralelas e sua inclinação muda suavemente de acordo com a concentração. O ponto crítico, ou *plait point*, é indicado na Figura 4.5 pelo ponto *P*, que representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidades das fases ricas em A e B se encontram (SILVA, 2011).

A inclinação das linhas de amarração tem grande importância no estudo do equilíbrio líquido-líquido. As linhas determinam a seletividade dos solventes envolvidos, bem como o coeficiente de distribuição do soluto entre as fases (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1999). O coeficiente de distribuição (k_i) relaciona a composição do soluto na fase extrato (fase rica em solvente) e na fase refinado (fase rica em diluente), conforme Equação 4.1:

$$k_i = \frac{w_i^2}{w_i^1} \quad (\text{Equação 4. 1})$$

onde w_i^2 representa a fração mássica do componente *i* na fase extrato (2) e w_i^1 é a fração mássica do componente *i* na fase refinado (1), desde que o equilíbrio tenha sido atingido (SILVA, 2011).

O parâmetro *K* estabelece a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser usada na extração. Os valores de k_i não têm que ser maiores que 1. Porém, é desejável que apresente valores altos, pois, dessa forma, será necessária uma menor quantidade de solvente e de

estágios para a extração (SILVA, 2011; SANTIAGO, 2005).

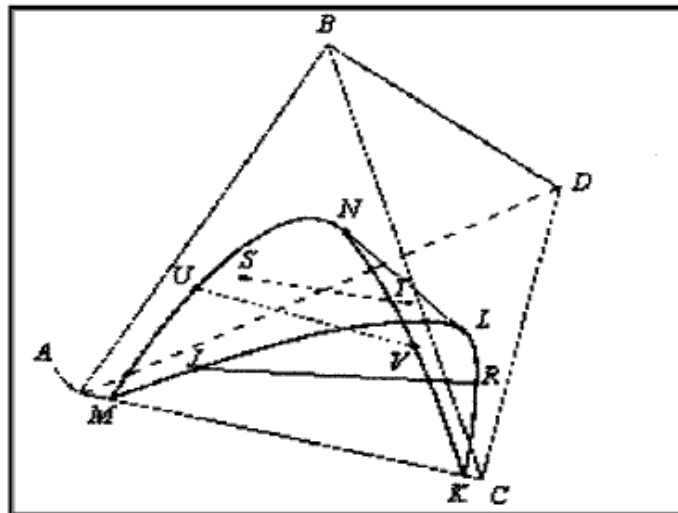
A seletividade, $S_{i/j}$, é a capacidade de o solvente extrair o soluto do diluente (SANTIAGO, 2005) e é representada pela Equação 4.2.

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde $S_{i/j}$ é a seletividade do solvente em relação aos componentes i e j ; i é o soluto que deve ser removido da alimentação e j é a substância que deve permanecer no refinado. $S_{i/j}$ deve ser maior que 1 para que a separação com o uso do solvente seja possível. A operação será mais efetiva quanto maior for a seletividade (SILVA, 2011).

Os sistemas quaternários podem ser representados por tetraedros regulares, onde cada face representa um dos sistemas ternários formados pelo sistema principal (quaternário) e as arestas representam os subsistemas binários. Um exemplo de sistema quaternário está representado na Figura 4.6 (ARDILA, 2009).

Figura 4. 6 - Sistema quaternário representado por um tetraedro regular.



Fonte: ARDILA, 2009.

Os métodos experimentais utilizados para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido são o método de análise e o método de titulação ou índice de refração. O método mais utilizado é o da titulação, visto que é fácil de ser realizado. Neste método, a mudança no número de fases é indicada pelo aparecimento ou desaparecimento da turbidez, que ocorre a partir da titulação com outro composto, originando a curva binodal. Em regra, quando o sistema se torna turvo ocorre a mudança de uma para duas fases; ao mudar de duas fases para

uma única fase, a turbidez desaparece. É um método visual e apresenta resultados relativamente seguros, porém pode apresentar algum erro experimental se um dos compostos tiver baixa composição no ponto de equilíbrio (GOMES FILHO, 2013).

4.3.2. Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido

No equilíbrio, os componentes do sistema são transferidos entre as fases, porém as taxas de transferência são tais que não há mudança no balanço macroscópico do sistema. Estes tendem a atingir o equilíbrio, que é uma condição limite onde as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo (SILVA, 2011).

Alguns critérios podem ser utilizados a fim de determinar se um sistema está em equilíbrio químico e de fases. O método mais utilizado é o da minimização da energia de Gibbs, pois a energia de Gibbs é uma função da temperatura (T) e da pressão (P), que são as variáveis que são medidas mais facilmente em grande parte dos processos de separação industrial que envolve equilíbrio de fase (YANCY-CABALLERO e GUIRARDELLO, 2015). Quando a composição global é conhecida e a temperatura e a pressão são constantes, a minimização da energia de Gibbs é condição suficiente e necessária para identificar se um sistema está em equilíbrio (BISPO, 2016). A Equação 4.3 mostra a energia livre de Gibbs:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde G é a energia de Gibbs; n, o número de mols; V, o volume; P, a pressão; S, a entropia; T, a temperatura; μ , o potencial químico e i , a espécie no sistema.

Para determinar se um sistema está em equilíbrio, deve-se analisá-lo sob três aspectos: transferência de calor, deslocamento de fronteira e transferência de massa. Estes processos ocorrem por gradientes das seguintes propriedades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico (MACHADO, 2010).

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, em sistemas fechados à temperatura e pressão constantes, a energia total de Gibbs (G_t) deve diminuir durante processos irreversíveis, atingindo seu valor mínimo no equilíbrio, conforme Equação 4.4:

$$(dG_t)_{T,P} \leq 0 \quad (\text{Equação 4.4})$$

onde dG_t é a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Assim, “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 constantes”.

Dessa forma, o critério apresentado na Equação 4.4 é condição necessária e suficiente para garantir que o equilíbrio foi atingido (SANTIAGO, 2005). Da condição acima, pode-se afirmar que um sistema estará em equilíbrio termodinâmico quando as Equações 4.5 à 4.7 forem atendidas:

$$\text{Equilíbrio Térmico } T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico } P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$\text{Equilíbrio Químico } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (\text{Equação 4.7})$$

onde T indica a temperatura; P , a pressão; μ , o potencial químico; i , componentes; $\alpha, \beta, \dots, \pi$ indicam as fases em equilíbrio (CUNICO, 2012).

A força responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio é representada pelo potencial químico. Quando o sistema está em equilíbrio, o potencial químico de um componente em uma fase é igual ao potencial químico desse mesmo componente em todas as outras fases (SANTIAGO, 2005).

Como o potencial químico é uma quantidade não mensurável, não tem equivalência no mundo físico real. Dessa forma, funções auxiliares, tais como o coeficiente de atividade e o coeficiente de fugacidade, que podem ser identificados no mundo real são utilizadas no tratamento termodinâmico de equilíbrio de fases (MACHADO, 2010). Dado um processo isotérmico, a variação no potencial químico de qualquer substância em qualquer estado, seja ele sólido, gasoso ou líquido, puro ou mistura, ideal ou não, é dada pela Equação 4.8:

$$d\mu_i = RT \cdot d\ln(f_i) \quad (\text{Equação 4.8})$$

As igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio num processo isotérmico podem ser representadas pelas igualdades entre as fugacidades, conforme Equação 4.9:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (\text{Equação 4.9})$$

O potencial químico (μ_i) é dado pela energia livre de Gibbs parcial molar, conforme Equação 4.10:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (\text{Equação 4. 10})$$

Combinando-se a Equação 4.8 e a Equação 4.10 tem-se a Equação 4.11:

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{Equação 4. 11})$$

No caso de uma solução ideal, Equação 4.12:

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i^0 \quad (\text{Equação 4.12})$$

onde x é a fração molar e f_i^0 é o coeficiente de fugacidade no estado padrão. O estado padrão é aquele onde o componente está puro, na temperatura e pressão do sistema.

Subtraindo-se a Equação 4.12 da Equação 4.11 obtém-se a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso, representada na Equação 4.13:

$$\bar{G}_i^{ex} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (\text{Equação 4.13})$$

onde $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0}$ é o coeficiente de atividade da espécie i na solução (γ_i).

O coeficiente de atividade é utilizado para medir quanto a solução se afasta do comportamento ideal e está relacionado com a quebra ou formação das ligações entre as moléculas que compõem a mistura, a partir dos componentes puros, bem como com a maneira pela qual as moléculas se arranjam na solução.

A Equação 4.13 pode ser reescrita na forma da Equação 4.14:

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{Equação 4. 14})$$

Sendo $\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0$, a Equação 4.9 pode ser apresentada na forma da Equação 4.15:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^\alpha = (\gamma_i x_i f_i^0)^\beta = \dots = (\gamma_i x_i f_i^0)^\pi \quad (\text{Equação 4.15})$$

Ao se colocar o sistema a uma dada temperatura de forma que os componentes se encontrem no estado líquido, a Equação 4.15 poderá ser reescrita na forma da Equação 4.16 (ARDILA, 2009):

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta = \dots = (\gamma_i x_i)^\pi \quad (\text{Equação 4. 16})$$

A Equação 4.16 é conhecida como equação gamma-gamma do equilíbrio líquido-líquido (OLIVEIRA, 2013). A Equação 4.15 também pode ser reescrita em termos da atividade, conforme Equação 4.17:

$$a_i^\alpha = a_i^\beta = \dots = a_i^\pi \quad (\text{Equação 4. 17})$$

O coeficiente de atividade com componente i pode ser calculado a partir da energia livre de Gibbs molar em excesso, como mostra a Equação 4.18 (ARDILA, 2009; TREYBAL, 1982):

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{Equação 4. 18})$$

A energia livre de Gibbs em excesso é função da pressão, temperatura e composição. Porém, como o efeito da pressão é relativamente baixo sobre o volume do sistema, a influência dessa variável sobre a energia livre de Gibbs em misturas líquidas pode ser desconsiderada (MACHADO, 2010). A determinação da composição e da fração material, em cada uma das fases líquidas coexistentes à T e P conhecidas, é o objetivo termodinâmico. Esse problema é conhecido como problema de flash isotérmico líquido-líquido (BISPO, 2016). A fim de calcular o coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, deve-se escolher uma equação analítica que relacione o coeficiente de atividade à fração molar (MACHADO, 2010).

Com o objetivo de resolver algumas questões relacionadas ao cálculo do equilíbrio químico e de fases, tem sido utilizada, em vários estudos, a programação não-linear usando o método da minimização da energia de Gibbs. Dessa forma, têm-se analisados processos termodinamicamente diferentes relacionados à produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (YANCY-CABALLERO e GUIRARDELLO, 2015).

4.3.3. Equilíbrio Líquido-Líquido Envolvendo Biodiesel

A unidade utilizada para produção e purificação do biodiesel é formada por três partes principais: seção onde ocorre a reação de transesterificação, seção para separação do glicerol e seção para purificação do biodiesel (COTABARREN, HEGEL e PEREDA, 2014). Após a reação de transesterificação, o produto reacional contém impurezas como, por exemplo, glicerol e álcool não reagido. As impurezas afetam a qualidade do biodiesel, logo são realizadas algumas etapas para removê-las do meio (ROSTAMI et al., 2013).

Após a reação de transesterificação, a separação entre o glicerol e o biodiesel pode ser realizada por decantação ou centrifugação. Ocorrida a separação, formam-se duas fases distintas: uma fase rica em glicerol e outra fase rica em éster. O excesso de álcool que não reagiu se distribui em ambas as fases. A porcentagem de glicerol presente na fase rica em éster é muito baixa, pois a solubilidade entre o glicerol e os ésteres é muito pequena (BASSO et al., 2014). Um fator importante e que deve ser considerado na separação e purificação do produto da transesterificação é a miscibilidade entre o biodiesel, glicerol e o álcool (MAGHAMI et al., 2016). Dessa forma, deve-se conhecer o equilíbrio de fases desses componentes (GONÇALVES, AZNAR, SANTOS, 2014) uma vez que o comportamento dessas misturas é muito útil na otimização e operação dos processos de separação, bem como no desenvolvimento e concepção de equipamentos (PINHEIRO et al., 2014; GONÇALVES, AZNAR, SANTOS, 2014). Conseqüentemente, é imprescindível um modelo termodinâmico para descrever sistemas que envolvem biodiesel, glicerol e álcool (CARMO et al., 2014).

A etapa de separação é seguida da etapa de purificação, que ocorre por meio da extração líquido-líquido (lavagem) - operação unitária (PINHEIRO et al., 2014). Durante a purificação, é realizada a lavagem com água a fim de retirar traços de catalisador, glicerol livre, excesso de álcool e sabão (ROCHA et al., 2014). A lavagem com água consegue remover os contaminantes porque muitos dos compostos possuem alta solubilidade neste solvente (BASSO et al., 2014). É imprescindível conhecer os dados termodinâmicos e o equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvidos na purificação do biodiesel através da lavagem com água (biodiesel-álcool-glicerol-água) (ROCHA et al., 2014). Estes conhecimentos permitem: identificar a pureza final do biodiesel; reduzir a quantidade de água utilizada na purificação (BASSO et al., 2014); e compreender melhor o desenvolvimento destes sistemas, uma vez que uma quantidade significativa de ésteres podem estar presentes na fase rica em solvente e uma quantidade de impurezas pode existir na fase rica em biodiesel (ROCHA et al., 2014).

Desta forma, percebe-se que os conhecimentos dos dados termodinâmicos e dos diagramas de fases para misturas multicomponentes são de suma importância na otimização e simulação de processos, principalmente para os sistemas que envolvem biodiesel, dada a alta complexidade de seus componentes. Essa complexidade ocorre por conta das diferentes polaridades e tamanhos das moléculas, bem como da assimetria molecular. Logo, é fundamental a existência de diagramas de fases para estes componentes (DAGOSTIN et al., 2015).

Existem muitos estudos que envolvem dados termodinâmicos e dados de equilíbrio líquido-líquido relacionados às etapas de reação e separação da produção de biodiesel. Porém, a maioria desses estudos é voltada a medições de álcool – ésteres de ácidos graxos (biodiesel) – glicerol ou água. Ainda são escassos os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas quaternários que envolvem biodiesel e água. O conhecimento sobre esses dados é importante porque facilita o entendimento sobre o efeito da água (umidade) na reação (DAGOSTIN et al., 2015) e na purificação do biodiesel (FRANÇA, 2013).

4.3.4. Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade

Um estudo importante a ser considerado na otimização da produção de biodiesel é a modelagem do comportamento de fases de sistemas multicomponentes. Ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos, glicerina, água e álcool são os componentes normalmente encontrados em sistemas que envolvem biocombustíveis. Esses compostos podem apresentar-se sob diferentes tipos de equilíbrio de fases: líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. O equilíbrio de fases do sistema em estudo pode afetar a eficiência da separação e a obtenção do produto final. Dessa forma, é muito importante desenvolver a modelagem do comportamento de fases de sistemas que envolvem biocombustíveis, pois isso ajudará na escolha adequada das condições a serem utilizadas durante o desenvolvimento das operações unitárias (MERZOUGUI et al., 2015).

No equilíbrio de fases, a fórmula para o coeficiente de atividade em termos da composição e da temperatura pode ser obtida a partir de modelos para a energia livre de Gibbs em excesso, que são largamente utilizados na modelagem do equilíbrio líquido-líquido (ARDILA, 2009). Esses modelos podem ser modelos moleculares, que são aqueles em que as interações ocorrem entre as moléculas das espécies da mistura. Dentre os modelos moleculares, está o modelo UNIQUAC, que se baseia no conceito de composição local. Esse

conceito afirma que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula é diferente da composição global do sistema, devido às forças intermoleculares (MACHADO, 2010). As equações desse modelo possibilitam a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes (DALMOLIN, 2009; HACKBART, 2007). A não-aleatoriedade da mistura é medida através da interação entre as moléculas (CARMO et al., 2014).

São encontrados na literatura alguns modelos para a energia livre de Gibbs excedente; muitos desses modelos são empíricos e alguns possuem embasamento teórico. A determinada temperatura, pode-se afirmar que a energia livre de Gibbs excedente é função da composição e da pressão do sistema. Porém, se a pressão for muito baixa ou mediana, pode-se desprezar o efeito desta pressão sobre a energia livre de Gibbs. Assim, os modelos que forem adotados para a determinação do coeficiente de atividade da fase líquida ficam dependentes apenas da temperatura e das composições (MACHADO, 2010). Nesses modelos mencionados, a energia de interação entre as moléculas é representada na forma de parâmetros de interação binários, obtidos do ajuste dos dados experimentais. Para estimar novos parâmetros de interação podem ser utilizadas as medidas experimentais destes dados de equilíbrio (ARDILA, 2009).

A estimação dos parâmetros termodinâmicos é muito relevante no estudo do equilíbrio químico e de fases, pois para usar os modelos termodinâmicos é necessário ter conhecimento sobre os parâmetros de interação binária dos componentes (YANCY-CABALLERO e GUIRARDELLO, 2015). Modelos de composição locais podem ser utilizados para representar dados termodinâmicos experimentais. O uso desses modelos fornece os parâmetros de interação, que, normalmente, são calculados usando-se os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente. O cálculo desses parâmetros é feito através da otimização (ou seja, minimização) de uma função objetiva (MERZOUGUI et al., 2015). Para minimizar os desvios entre as previsões dos modelos e os dados experimentais é imprescindível utilizar uma função objetiva apropriada, que é representada usando a função dos mínimos quadrados. Logo, pode ser obtida uma descrição satisfatória do comportamento químico e de fases ao combinarem-se o método da estimativa dos parâmetros baseado nos mínimos quadrados e o método da minimização da energia de Gibbs (YANCY-CABALLERO e GUIRARDELLO, 2015).

O ELL faz parte de várias unidades de processamento, tais como, de reatores para separação do glicerol e das unidades de lavagem do biodiesel. Assim, observa-se que o ELL é

muito importante para a produção e purificação de biocombustíveis e para executar uma modelagem apropriada para o comportamento do equilíbrio de fases (MERZOUGUI et al., 2015).

4.3.4.1 Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (*Universal Quase-Quemical*) é baseado na teoria da mecânica estatística e é uma extensão da teoria Quase-Química de Guggenheim para moléculas não-aleatórias contendo componentes com diferentes tamanhos. Para o modelo UNIQUAC, as composições locais resultam de misturas formadas por moléculas que diferem em seus tamanhos e em seus estados de energia (CARMO et al., 2014).

O modelo UNIQUAC possui vantagens importantes. Dentre elas, pode-se citar: possui apenas dois parâmetros ajustáveis, os parâmetros têm menor dependência da temperatura; apresenta parâmetros de volume (r) e de área (q), contribuindo para sua aplicação a moléculas independentemente do tamanho (PINHEIRO, 2013).

A energia livre de Gibbs em excesso calculada através deste modelo é dada por um termo combinatorial e um termo residual. A contribuição combinatorial descreve a contribuição entrópica dos componentes considerando a forma e o tamanho das moléculas, necessitando das informações sobre os componentes puros. A contribuição residual está relacionada com as forças intermoleculares que afetam a entalpia da mistura (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1999), necessitando de dois parâmetros ajustáveis (BISPO, 2016).

Segundo Carmo et al. (2014),

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{combinatorial}^E}{RT} + \frac{G_{residual}^E}{RT} \quad (\text{Equação 4. 19})$$

A Equação 4.20 e a Equação 4.21 apresentam, respectivamente, a energia livre de Gibbs em excesso combinatorial e residual.

$$\frac{G_{combinatorial}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{Equação 4. 20})$$

$$\frac{G_{residual}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j A_{ji} \right) \quad (\text{Equação 4. 21})$$

A fração de seguimento e a fração de superfície são dadas pela Equação 4.22 e pela Equação 4.23, respectivamente:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{Equação 4. 22})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{Equação 4. 23})$$

O coeficiente de atividade é dado pela Equação 4.24:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j A_{ji} \right) + q_i \\ - q_i \sum_j \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k A_{kj}} \end{aligned} \quad (\text{Equação 4. 24})$$

Onde,

$$l_i = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (\text{Equação 4.25})$$

Cada mistura binária possui dois parâmetros ajustáveis, A_{ij} e A_{ji} , conforme mostram a Equação 4.26 e a Equação 4.27.

$$A_{ij} = \exp \left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{-a_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{Equação 4. 26})$$

$$A_{ji} = \exp \left(\frac{-\Delta u_{ji}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{-a_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{Equação 4. 27})$$

Onde,

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^1 T \quad (\text{Equação 4. 28})$$

$$a_{ji} = a_{ji}^0 + a_{ji}^1 T \quad (\text{Equação 4. 29})$$

Segundo Pinheiro (2013), as equações se baseiam em parâmetros estruturais dos componentes puros. Além disso, q e r representam para o componente puro, respectivamente, parâmetro de área e de volume.

Gonçalves, Aznar e Santos (2014) estudaram o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário de biodiesel de óleo de castanha do Brasil – metanol – glicerol sob as temperaturas de 303,15 e 323,15 K. Através das curvas binodais pôde-se observar que, nas temperaturas estudadas, não houve variação significativa na solubilidade dos componentes e que a região de imiscibilidade ocupa quase todo o diagrama ternário, mostrando que a separação dos componentes é viável. Os dados obtidos experimentalmente foram correlacionados com os coeficientes de atividade dos modelos NRTL e UNIQUAC, obtendo-se boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados. Para o modelo NRTL, o desvio médio quadrático na composição foi de 1,49% e 1,18% a 303,15 e 323,15K, respectivamente. Para o modelo UNIQUAC, foi de 1,85% e 1,97% a 303,15 e 323,15 K, respectivamente.

Com o objetivo de estudar o processo de purificação do biodiesel metílico, Pinheiro et al. (2014) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo biodiesel de soja/milho/coco – metanol – água a 293,15 e 313,15 K. Observou-se que a temperatura tem pouca influência no processo de purificação e que o metanol, como agente de extração, é capaz de acelerar a purificação da fase rica em biodiesel que contém água e reduzir os custos de energia gastos no processo de secagem convencional. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados com os coeficientes de atividades dos modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, obtendo-se erros de 1,34% para NRTL, 1,34% para UNIQUAC e 4,13% para UNIFAC.

Rostami et al. (2013) analisaram, na faixa de temperatura de 24 a 60°C, a solubilidade da água em biodiesel de girassol e em biodiesel de canola, concluindo que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura e com o grau de insaturação do biodiesel. Foi feito também o estudo do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários envolvendo biodiesel de girassol/canola – glicerol – metanol nas temperaturas de 20, 30 e 40°C e observou-se que a região de imiscibilidade diminui com o aumento de temperatura. Dessa forma, menos biodiesel será perdido na etapa de purificação se essa operação for realizada a baixas

temperaturas. O modelo UNIQUAC foi aplicado aos dados binários e ternários e os coeficientes de interação binária foram otimizados para cada sistema, obtendo-se boa concordância entre os dados experimentais e as correlações calculadas. Dessa forma, é mostrada a aplicabilidade do modelo UNIQUAC para tais sistemas.

França (2013) realizou, dentre outras análises, o estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema quaternário de biodiesel etílico de soja – etanol – glicerina – água a 298 K. A curva de equilíbrio foi obtida pelo método da titulação. Os experimentos foram realizados com o objetivo de reunir dados para ajustar os parâmetros de um modelo termodinâmico que descrevesse o comportamento das fases em equilíbrio. Foram observadas dificuldades de convergência na modelagem termodinâmica para esse sistema quaternário. Isso pode ter ocorrido por conta do número elevado de parâmetros, que exigiu uma maior quantidade de iterações para que a estimativa levasse à aproximação entre os valores calculados e os experimentais. O modelo utilizado foi o UNIQUAC e os valores obtidos por esse modelo ficaram em boa concordância com os dados experimentais.

Frolkova et. al. (2016) estudaram o equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário água-acetonitrila-ciclohexano. Eles realizaram a modelagem matemática do ELL usando o modelo NRTL. Os dados obtidos experimentalmente por estes pesquisadores foram comparados com os valores calculados pelo modelo NRTL e, assim, pôde-se observar que os dados experimentais e os valores calculados estão em boa concordância, logo os parâmetros apresentados podem ser utilizados para estudar o equilíbrio de fases do sistema analisado.

Toikka et. al. (2014) estudaram o equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário ácido acético-etanol-acetato de etila-água e para os sistemas ternários etanol-acetato de etila-água e ácido acético-acetato de etila-água a 303,15 e 313,15 K. Para estudar a superfície binodal do sistema quaternário, foram utilizadas diferentes taxas de concentrações de ácido acético para etanol. Foram comparados os dados experimentais do ELL com os valores calculados pelo modelo NRTL e pelo modelo UNIFAC, obtendo-se boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados.

Dagostin et al., 2015 realizaram experimentos e obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema formado por óleo de soja - ésteres etílicos de óleo de soja - (etanol + água) sob as temperaturas 298,15, 313,15 e 323,15 K e à pressão atmosférica. As curvas binodais foram desenvolvidas pelo método da titulação. Foi observado um aumento na solubilidade ao utilizar-se temperaturas mais elevadas. O coeficiente de atividade foi obtido pelo modelo NRTL, sendo correlacionados os dados experimentais das tie-lines. O modelo

termodinâmico utilizado apresentou boa correlação, uma vez que os valores previstos ficaram próximos dos valores experimentais, apresentando apenas pequenos desvios.

É de grande relevância, para sistemas que envolvem biodiesel, o conhecimento do comportamento de fases durante o processo de lavagem com água, uma vez que a presença de água no estudo termodinâmico contribui para uma melhor compreensão da influência deste componente na purificação do biodiesel (FRANÇA, 2013). Por isso, o objetivo desta tese é realizar um estudo termodinâmico sobre o equilíbrio líquido-líquido de alguns sistemas envolvidos na produção e na lavagem do biodiesel. Dados termodinâmicos para sistemas ternários de biodiesel de girassol – álcool – glicerol e para sistemas pseudo-quaternários de biodiesel de girassol – álcool – glicerol – água/ácido diluído têm sido estudados nessa tese. Foi utilizado o método da minimização da energia de Gibbs, à temperatura e pressão constantes. Foi empregado o modelo UNIQUAC para representar as fases formadas em cada sistema. Por sua vez, para a estimativa dos parâmetros de interação binária entre os compostos foi utilizado o método dos mínimos quadrados.

5. METODOLOGIA

Este capítulo se inicia com a apresentação dos materiais utilizados na elaboração deste trabalho. A Tabela 5.1 apresenta os reagentes utilizados e algumas de suas características físico-químicas.

Tabela 5.1 - Reagentes e suas respectivas características físico-químicas

<i>Reagentes</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Massa molar</i> <i>g/mol</i>	<i>Densidade (20°C)</i> <i>g/cm³</i>	<i>Pureza</i> <i>%</i>
Óleo de girassol	Salada	-	-	-
Álcool Metílico P.A.	Neon	32,04	-	≥99,8
Ethanol Absolute	EMSURE	46,07	0,790	99,9
Hidróxido de sódio em Micro Pérola P.A.	Neon	40,00	-	≥97
Ácido Sulfúrico P.A.	Neon	98,08	≥1,835	95 - 98
Glicerina P.A.	Neon	92,09	-	≥99,7
Hidróxido de potássio P.A.	Dinâmica	56,1	-	85
Fenolftaleína P.A.	Dinâmica	-	-	-
Ácido clorídrico P.A.	Synth	36,4	-	36,5 - 38
Éter etílico P.A.	Synth	74,12	-	98
Trioctanoato de glicerol	-	-	-	-
Hexano P.A.	Synth	-	-	98,5

Fonte: Autora, 2017.

Para realizar a caracterização do óleo de girassol refinado foram feitas as seguintes análises: viscosidade, ponto de congelamento, densidade relativa, índice de saponificação e índice de acidez. A composição de ácidos graxos presentes no óleo foi obtida do trabalho de Nunes (2013).

A viscosidade representa o atrito entre as moléculas de um fluido (RIBEIRO, 2010). A transesterificação é um dos métodos utilizados para reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais (DEMIRBAS, 2005), visto que, em comparação à viscosidade do óleo vegetal, a viscosidade do biodiesel é mais próxima da viscosidade do diesel.

O ponto de congelamento indica a temperatura na qual surgem os primeiros cristais oriundos da solidificação. É muito importante realizar esta análise, pois, dessa forma, passa-se

a conhecer a menor temperatura na qual o óleo pode ser utilizado no processo de formação do biodiesel sem que ocorra a cristalização.

A razão mássica da amostra pela da água, por unidade de volume a 25°C, é representada pela densidade relativa (LUTZ, 2008). Saponificação é a interação entre ácidos graxos existentes em óleos e gorduras com uma base forte. A quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio suficiente para que ocorra a saponificação de um grama da amostra é representada pelo índice de saponificação (LUTZ, 2008).

A quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio que neutraliza um grama da amostra é representada pelo índice de acidez. Este índice representa uma importante avaliação da conservação do óleo. O aquecimento e a luz aceleram a decomposição dos acilglicérides, que apresenta-se acompanhada, geralmente, pela formação de ácidos graxos livres. Estes ácidos quase sempre são expressos na forma de índice de acidez, podendo ser, também, em gramas do componente ácido principal, que geralmente é o ácido oléico (LUTZ, 2008).

Através da determinação da composição de ácidos graxos, ocorre a separação e identificação dos ésteres alquílicos, que são quantificados por cromatografia gasosa. Este método se aplica na determinação de ésteres alquílicos de ácidos graxos que contém entre 4 e 24 átomos de carbono, sendo estes ésteres obtidos a partir de ácidos graxos de gorduras e óleos (LUTZ, 2008).

As reações de transesterificação para produção do biodiesel de girassol serão realizadas em unidade piloto, sendo utilizados como reagentes: álcool metílico/etílico absoluto P.A. hidróxido de sódio P.A. e óleo de girassol refinado, conforme descrito na seção 5.2.

A seguir, serão detalhadas as metodologias realizadas na caracterização do óleo de girassol, na produção do biodiesel de girassol, na caracterização do biodiesel metílico e etílico, na obtenção das curvas de equilíbrio líquido-líquido, das tie-lines e na modelagem termodinâmica. Todos os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

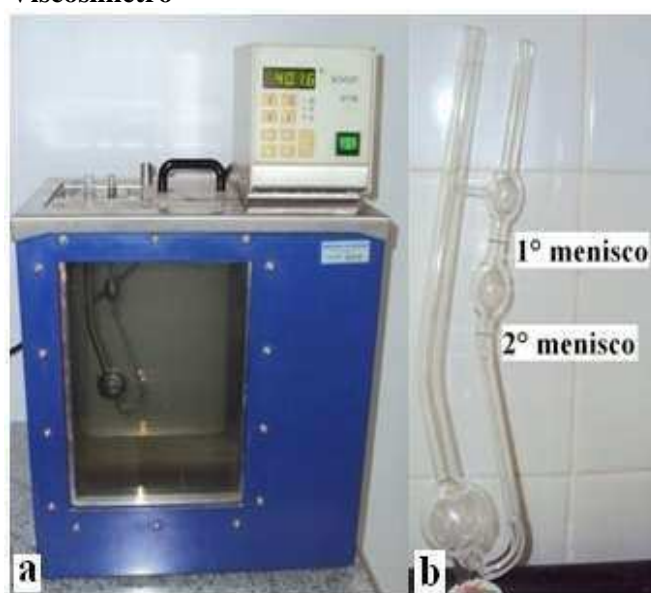
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

Na caracterização do óleo de girassol refinado foram determinadas as seguintes características físico-químicas.

5.1.1 Viscosidade

A ASTM D 445 (2006) foi utilizada na determinação da viscosidade cinemática. O volume de 7 mL de óleo de girassol foi adicionado no viscosímetro de Ostwald com constante de 200, a temperatura de 40 °C. Foi cronometrado o tempo, em segundos, necessário ao escoamento do óleo entre o 1º e o 2º menisco. O equipamento utilizado para esta análise está apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - (a) Banho termostático; (b) Viscosímetro



Fonte: Autora, 2017.

Foi utilizado o capilar, cuja constante fornecida pelo fabricante é 0,08902 mm²/s². Os experimentos foram realizados em triplicata. A Equação 5.1 foi utilizada para determinar a viscosidade do óleo.

$$\nu = \bar{t} \times K \quad (\text{Equação 5. 1})$$

Onde, ν = viscosidade cinemática (g/cm³);

\bar{t} = média aritmética dos tempos (s);

K = constante do viscosímetro de nº 200 (0,08902 mm²/s²).

5.1.2 Ponto de Congelamento

As Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, (LUTZ, 2008) foram utilizadas como base na determinação do ponto de congelamento. Segundo esta norma, o óleo é acondicionado em um tubo de ensaio e mantido sob refrigeração a fim de se obter a temperatura na qual aparecem os primeiros cristais da solidificação.

5.1.3 Densidade Relativa

A determinação da densidade relativa foi baseada na ASTM D 4052 (2011). Foi adicionada uma pequena quantidade do óleo em um tubo de ensaio e mantida em banho-termostático a temperatura de 25 °C. Quando a temperatura estabilizou, foi utilizado o Densímetro Anton Paar DMA 35N para determinar a densidade relativa do óleo de girassol. Esta análise foi realizada três vezes, utilizando-se a média aritmética dos valores obtidos. Procedimento similar foi feito para a temperatura de 20 °C para realizar a comparação com os valores disponíveis na ANVISA (BRASIL, 1999).

5.1.4 Índice de Saponificação

Foram utilizadas como base as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008) na determinação do índice de saponificação, sendo utilizados de 4 a 5 g do óleo de girassol. Em seguida, foram inseridos 50 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%.

Foi preparado um branco (sem óleo) e realizado o procedimento simultaneamente com o da amostra. Cada erlenmeyer (o da amostra e o do branco) foi conectado a um condensador, colocado em banho-termostático sobre uma chapa aquecedora e mantido em um sistema de agitação durante aproximadamente 2 h. Decorrido esse tempo, os erlenmeyers foram desconectados dos condensadores e resfriados. Em cada, foi adicionado 1 mL de uma solução de fenolftaleína e realizada a titulação com a solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol/L até o desaparecimento da cor rósea. Foram anotados os volumes de ácido clorídrico gastos na titulação do branco e na titulação da amostra. O índice de saponificação foi determinado pela Equação 5.2.

$$I.S. = \frac{28,05 \times f_{HCl} \times (V_B - V_A)}{m} \quad (\text{Equação 5. 2})$$

Onde: *I.S.* = Índice de Saponificação;

f_{HCl} = fator da solução de HCl 0,5 mol/L;

V_B = volume gasto na titulação do branco (mL);

V_A = volume gasto na titulação da amostra (mL);

m = massa da amostra (g).

5.1.5 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada baseando-se nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008). Para isto, 2 g de óleo de girassol foram misturados com 25 mL de solução de éter etílico P.A. - álcool etílico P.A. (2:1) e 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01 mol/L até aparecer a coloração rósea, que persistiu por 30 segundos. O índice de acidez foi obtido através da Equação 5.3 (LUTZ, 2008).

$$I.A. = \frac{V \times f_{NaOH} \times M \times 28,2}{m} \quad (\text{Equação 5. 3})$$

Onde: *I.A.* = índice de acidez (%);

V = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

f_{NaOH} = fator da solução de hidróxido de sódio;

M = molaridade da solução de NaOH;

m = massa da amostra (g).

5.1.6 Composição de Ácidos Graxos

A composição de ácidos graxos foi obtida do trabalho de Nunes (2013).

5.2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A Figura 5. 2 mostra a unidade piloto utilizada na realização dos experimentos, composta pelo reator de vidro com capacidade de 2 L, munido com camisa de circulação de água e agitação mecânica. A temperatura do reator foi mantida através de um banho termostático (Modelo TE-184) e monitorada utilizando um multímetro digital (Modelo ET-14000).

Figura 5. 2 - Unidade experimental para produção de biodiesel



Fonte: Autora, 2017.

Para produção do biodiesel metílico foram utilizados 800 g do óleo de girassol refinado. Os seguintes parâmetros foram escolhidos para a reação de transesterificação: temperatura do banho termostático mantida em 60 °C; massa de catalisador de 1% da massa do óleo; relação entre o número de moles óleo/álcool metílico de 1:6. Esses parâmetros foram tirados da

literatura (FREEDMAN et al., 1984). Foi utilizado o tempo total de reação de 30 minutos e velocidade de agitação de 350 rpm, tendo-se observado que estas condições proporcionaram rendimentos em biodiesel metílico de girassol superiores a 96,5%, limite estabelecido na Resolução ANP N° 7 de 2008 (BRASIL, 2008).

Para produção do biodiesel etílico foram utilizados 800 g do óleo de girassol refinado. Foram utilizados os seguintes parâmetros na transesterificação etílica: temperatura do banho termostático mantida em 70 °C; massa de catalisador de 1,5% da massa do óleo; relação entre o número de moles óleo/álcool etílico de 1:10; tempo total de reação de 2h; velocidade de agitação de 350 rpm; sem chicana e impelidor tipo turbina com 6 pás. Esses parâmetros foram retirados do trabalho de NUNES, 2013, onde foi observado que essas condições também proporcionaram rendimento elevado em biodiesel etílico de girassol

O produto da reação de transesterificação foi colocado em um funil de decantação para a separação de fases (Figura 5.3) e purificação, sendo posteriormente determinado o rendimento em biodiesel, conforme explicado mais adiante.

Figura 5.3 – Produto da transesterificação metílica



Fonte: Autora, 2017.

Na Figura 5.3, a fase mais densa (inferior) é composta por glicerina, sabão, excesso de álcool e catalisador que não reagiram e, também, traços de biodiesel. A fase menos densa

(sobrenadante) é rica em ésteres metílicos (biodiesel), contém traços de catalisador, de álcool e de glicerina.

A purificação foi realizada a fim de retirar a glicerina, álcool e restos de catalisador. A retirada do catalisador é monitorada pelo pH do meio, inicialmente entre 10 e 11 até atingir o pH entre 5 e 7. A purificação foi realizada da seguinte maneira:

- 1) Pesagem da fase rica em biodiesel;
- 2) Adição de $\frac{1}{4}$ dessa massa de ácido sulfúrico diluído (pH 2);
- 2) Agitação e separação da fase inferior;

3) Determinação do pH da fase inferior a fim de verificar indiretamente a neutralidade do biodiesel. Quando o pH se encontrava longe da faixa 5-7, era realizada nova lavagem com ácido sulfúrico diluído; quando o pH se encontrava próximo à faixa 5-7, era realizada a lavagem com água destilada (pH 5). A massa de água destilada ou de ácido sulfúrico diluído utilizada foi igual a metade da massa utilizada anteriormente. Lavagens sucessivas foram necessárias até obtenção de pH na faixa entre 5 e 7.

O ácido sulfúrico diluído foi utilizado para evitar a queda brusca de pH. Após as lavagens, não deve haver mais água nem álcool no biodiesel e, para isso, o biodiesel foi colocado no rotavapor, sob vácuo, a 105°C durante 1h. Com isso, garantiu-se a máxima remoção da água e álcool residuais, sem que ocorresse a degradação do produto final.

O rendimento em biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo a gás SHIMADZU, modelo GC-2010 Plus com coluna de 2,2 m. A temperatura do detector foi mantida em 340 °C, a do injetor em 250 °C e a da coluna em 50 °C. O tempo de análise foi de aproximadamente 20,5 min e a pressão da coluna foi de 6 kPa. Foi utilizada uma solução de tricaprilina como padrão interno e como gás de arraste, o hidrogênio (20 mL/min). A vazão do ar sintético foi de 200 mL/min e a do nitrogênio, 30 mL/min.

A amostra foi preparada pela mistura de 0,15 g do biodiesel de girassol purificado e 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais hexano em dessecador). Para análise foi injetado no cromatógrafo uma alíquota de 1 µL da amostra. O rendimento em biodiesel foi determinado pela Equação 5.4, em função da massa do padrão interno (tricaprilina), da massa de biodiesel e das áreas sob os picos do padrão interno e do biodiesel.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{m_p \times A_b}{A_p \times m_b} \right) \times f \times 100 \quad (\text{Equação 5. 4})$$

Onde: m_p = massa do padrão interno (0,08 g);

A_b = soma das áreas dos picos referentes ao biodiesel;

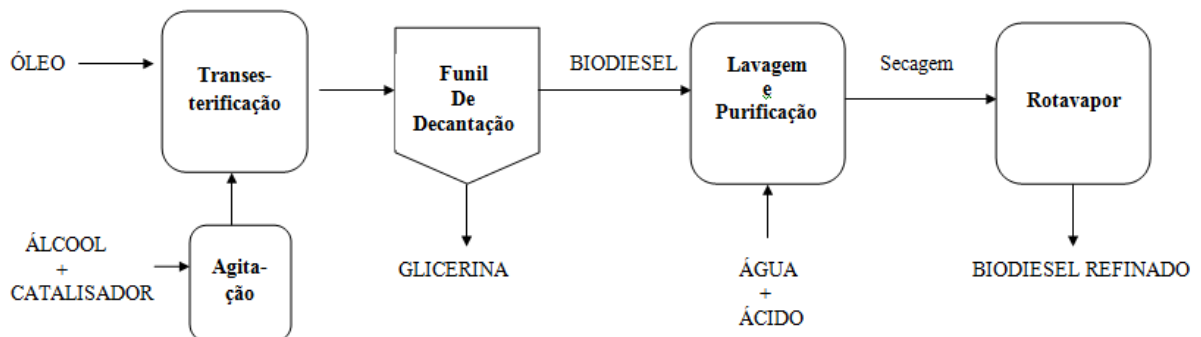
A_p = área do pico do padrão interno;

m_b = massa do biodiesel (0,15 g);

f = fator de correção

As análises foram realizadas com réplica, sendo determinado o rendimento médio. A Figura 5. 4 mostra o fluxograma das etapas experimentais realizadas neste trabalho para a produção do biodiesel de girassol.

Figura 5. 4 – Etapas para produção de biodiesel



Fonte: Autora, 2017.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL DE GIRASSOL

Na caracterização do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de girassol foram realizadas as seguintes análises: viscosidade a 40°C; densidade a 20°C e índice de acidez. A metodologia foi a mesma descrita no tópico 5.1, referente à caracterização do óleo de girassol. Porém, na determinação da viscosidade, foi utilizado o capilar de nº 100 (com constante de 0,01509 mm²/s²), uma vez que o biodiesel é menos viscoso que o óleo.

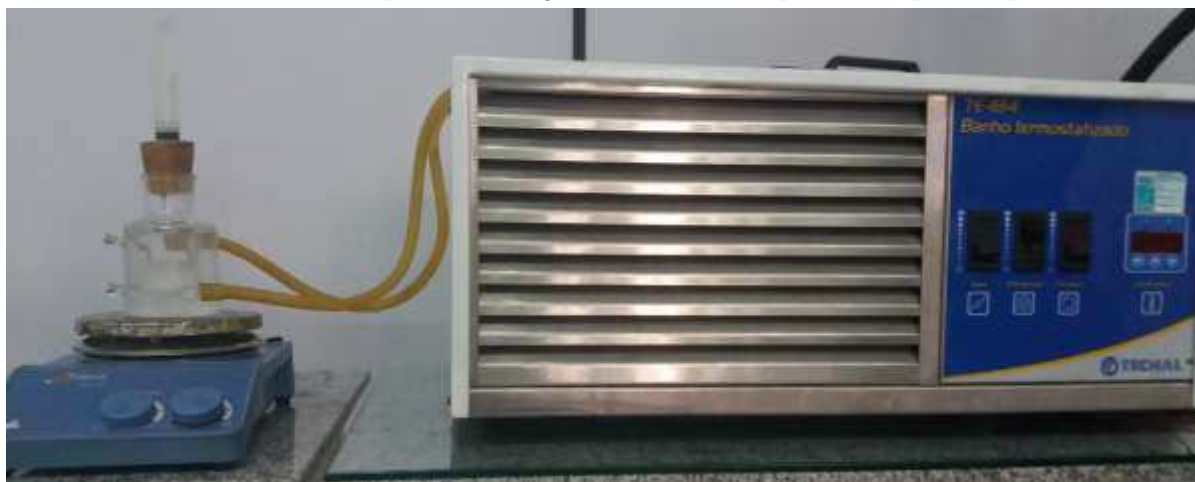
5.4. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILIBRIO, CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO (TIE-LINES)

Com o objetivo de aperfeiçoar a etapa de purificação, foram obtidos os dados termodinâmicos para a elaboração da curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel de óleo de girassol + álcool + glicerina, dos sistemas pseudo-quaternários biodiesel

de óleo de girassol + álcool + glicerina + água destilada/ácido sulfúrico diluído e determinadas as tie-lines.

Foi utilizada uma célula de equilíbrio líquido-líquido que contém uma região externa por onde circula água proveniente de um banho termostático (Modelo TE-184). A temperatura da água é mantida constante pelo banho e monitorada utilizando um multímetro digital (Modelo ET-14000). O sistema conta com um agitador magnético para promover o contato entre os componentes no interior da célula, conforme Figura 5.5.

Figura 5.5 – Sistema utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido



Fonte: Autora, 2017.

No decorrer deste capítulo serão determinadas as curvas de equilíbrio líquido-líquido, as curvas de calibração e as tie-lines.

5.4.1 Curvas de Equilíbrio Líquido-Líquido

Foram feitos experimentos com o objetivo de estudar o comportamento do equilíbrio líquido-líquido envolvendo biodiesel de girassol. Para isso, foram gerados 7 sistemas relacionados ao biodiesel metílico, sendo três sistemas ternários e quatro sistemas pseudo-quaternários, como mostra a Tabela 5.2.

Primeiramente, foram elaboradas as curvas do sistema ternário biodiesel metílico de óleo de girassol + metanol + glicerina a três temperaturas diferentes: 25°C, 35°C e 45°C. Foi verificado que o efeito da temperatura é muito pequeno, conforme apresentado na sessão 6.3.1. Logo, o estudo feito para os sistemas pseudo-quaternários foi desenvolvido apenas sob a temperatura de 25°C.

Tabela 5.2 – Sistemas realizados para estudo do equilíbrio líquido-líquido envolvendo biodiesel metílico de girassol

Sistema 1	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina a 25°C
Sistema 2	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina a 35°C
Sistema 3	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina a 45°C
Sistema 4	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina – Água Destilada a 25°C Obs.: Massa da água destilada = 50% da massa da glicerina
Sistema 5	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina – Água Destilada a 25°C Obs.: Massa da água destilada = 75% da massa da glicerina
Sistema 6	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina – Ácido sulfúrico diluído (pH=2) a 25°C Obs.: Massa do ácido sulfúrico diluído = 50% da massa da glicerina
Sistema 7	Biodiesel metílico de girassol – Metanol - Glicerina – Ácido sulfúrico diluído a 25°C Obs.: Massa do ácido sulfúrico diluído = 75% da massa da glicerina

Posteriormente, foram gerados 5 sistemas relacionados ao biodiesel etílico de girassol, sendo um sistema ternário e quatro sistemas pseudo-quaternários, como mostra a Tabela 5.3. O estudo feito para os sistemas que envolvem etanol foi desenvolvido apenas sob a temperatura de 25°C.

Tabela 5.3 – Sistemas realizados para estudo do equilíbrio líquido-líquido envolvendo biodiesel etílico de girassol

Sistema 8	Biodiesel etílico de girassol – Etanol - Glicerina a 25°C
Sistema 9	Biodiesel etílico de girassol – Etanol - Glicerina – Água Destilada a 25°C Obs.: Massa da água destilada = 50% da massa da glicerina
Sistema 10	Biodiesel etílico de girassol – Etanol - Glicerina – Água Destilada a 25°C Obs.: Massa da água destilada = 75% da massa da glicerina
Sistema 11	Biodiesel etílico de girassol – Etanol - Glicerina – Ácido sulfúrico diluído (pH=2) a 25°C Obs.: Massa do ácido sulfúrico diluído = 50% da massa da glicerina
Sistema 12	Biodiesel etílico de girassol – Etanol - Glicerina – Ácido sulfúrico diluído a 25°C Obs.: Massa do ácido sulfúrico diluído = 75% da massa da glicerina

De acordo com a Tabela 5.2 e a Tabela 5.3 observa-se que ao utilizar biodiesel metílico nas curvas de equilíbrio líquido-líquido, o álcool utilizado na determinação da curva binodal e das *tie-lines* foi o metanol; enquanto que se utilizando biodiesel etílico, o álcool utilizado foi o etanol. Para a elaboração da curva de equilíbrio líquido-líquido, deve-se preparar uma mistura homogênea e titular com outro componente (ou mistura de componentes) até que o sistema fique turvo, sendo este o indicativo de que haverá a separação de fases.

Inicialmente, foi elaborada a curva binodal para a fase rica em biodiesel. Para isso, ajustou-se o banho na temperatura desejada e adicionou-se na célula metanol (ou etanol, conforme o sistema a ser realizado) e biodiesel (solúveis) em quantidades suficientes para que somassem 16 g. Foram preparados vários pontos variando-se a quantidade de álcool e de biodiesel. Esses dois componentes foram mantidos sob agitação até a completa homogeneização. Em seguida foi iniciada a titulação com o auxílio de uma seringa.

No caso dos sistemas ternários, a titulação foi feita apenas com glicerina. Adicionou-se glicerina, gota a gota, até que o sistema passasse de límpido para turvo, sendo este o indicativo de que haverá separação de fases. Após um período de repouso, observou-se que as fases se separaram.

No caso dos sistemas pseudo-quaternários 4, 5, 9 e 10 (ver Tabela 5.2 e Tabela 5.3), a titulação foi feita com uma solução de glicerina + água destilada. Para o preparo dessa solução, foi pesada a glicerina e a água destilada, mantendo-as sob agitação até sua completa solubilização. Para os sistemas 4 e 9, a massa de água destilada utilizada foi igual a metade da massa da glicerina. Para os sistemas 5 e 10, a massa da água destilada utilizada foi igual a 75% da massa da glicerina. Preparada a solução de glicerina + água destilada, foi feita a titulação adicionando-se essa solução, gota a gota, até o sistema ficar turvo.

No caso dos sistemas pseudo-quaternários 6, 7, 11 e 12 (ver Tabela 5.2 e Tabela 5.3), a titulação foi feita com uma solução de glicerina + ácido sulfúrico diluído ($\text{pH} = 2$). O ácido sulfúrico foi diluído em água destilada obtendo-se uma solução com $\text{pH} = 2$. Em seguida, foi pesada a glicerina e o ácido sulfúrico diluído, mantendo-os sob agitação até sua completa solubilização. Para os sistemas 6 e 11, a massa da solução de ácido sulfúrico diluído utilizada foi igual à metade da massa da glicerina. Para os sistemas 7 e 12, a massa da solução de ácido sulfúrico diluído utilizada foi igual a 75% da massa da glicerina. Preparada a solução de glicerina + ácido sulfúrico diluído, foi feita a titulação adicionando-se essa solução, gota a gota, até o sistema ficar turvo.

Posteriormente, foi elaborado o outro lado da curva binodal. Para os sistemas ternários, esse outro lado da curva representa a fase rica em glicerina. Para os sistemas pseudo-quaternários 4, 5, 9 e 10, representa a fase rica em glicerina + água destilada. Para os sistemas pseudo-quaternários 6, 7, 11 e 12, representa a fase rica em glicerina + ácido sulfúrico diluído.

Para os sistemas ternários, adicionou-se na célula álcool e glicerina em quantidades suficientes para que somassem 16 g. Foram preparadas misturas com diferentes frações mássicas de glicerina e álcool. Esses dois componentes foram mantidos sob agitação até a completa homogeneização. Em seguida foi iniciada a titulação com o auxílio de uma seringa. Adicionou-se biodiesel, gota a gota, até que o sistema passasse de límpido para turvo, indicativo da separação de fases. Após um período de repouso, houve a separação das fases.

Procedimentos similares foram realizados para os sistemas pseudo-quaternários. Porém, para os sistemas 4, 5, 9 e 10, o álcool não foi solubilizado na glicerina pura, mas sim na solução de glicerina + água destilada. Para os sistemas 6, 7, 11 e 12, o álcool foi solubilizado na solução de glicerina + ácido sulfúrico diluído ($\text{pH} = 2$).

5.4.2 Curvas de Calibração e Linhas de Amarração (*Tie-Lines*)

Foi verificado que o efeito da temperatura é muito pequeno no estudo do equilíbrio líquido-líquido. Logo, as curvas de calibração e as linhas de amarração (*tie-lines*) foram obtidas apenas para os sistemas desenvolvidos a 25°C.

A determinação experimental das *tie-lines* é uma etapa fundamental no estudo do equilíbrio líquido-líquido, uma vez que os valores obtidos são utilizados na estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico (FRANÇA, 2013).

5.4.2.1 Sistema Ternário Envolvendo Biodiesel Metílico

Ao realizar a titulação para a obtenção de cada ponto pertencente a curva binodal, passasse a conhecer as frações mássicas de cada componente em cada ponto. Dessa forma, com os pontos da curva binodal foram obtidas duas curvas de calibração para o sistema ternário a 25°C. Para a fase rica em biodiesel, foi traçado um gráfico da fração mássica de

biodiesel *versus* fração mássica de metanol; para a fase rica em glicerina, foi traçado o gráfico da fração mássica de glicerina *versus* fração mássica de metanol.

Para a elaboração das *tie-lines* foram utilizados pontos abaixo da curva, região onde ocorre a separação de fases. Cada fase corresponde a um dos extremos da *tie-line*. Foi realizada a análise da percentagem de metanol presente em cada fase. Para isso, foi utilizada a estufa a 80°C para a secagem do álcool até a massa da amostra permanecer constante, sendo este o indicativo de que todo o metanol foi evaporado. Sabendo a percentagem de álcool presente na fase rica em biodiesel, por exemplo, utilizou-se o gráfico de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* fração mássica de álcool para obter a percentagem de biodiesel presente naquela fase e, em seguida, calculou-se a quantidade de glicerina pela diferença: $1 - (\text{fração mássica de biodiesel} + \text{fração mássica de álcool})$, conforme metodologia descrita por Gomes Filho, 2013. Procedimento similar foi feito para a obtenção das frações mássicas de álcool, glicerina e biodiesel presentes na fase rica em glicerina, sendo utilizado, neste caso, o gráfico da fração mássica de glicerina *versus* fração mássica de álcool para a determinação da fração de glicerina.

5.4.2.2 Sistemas Pseudo-quaternários Envolvendo Biodiesel Metílico

A análise da percentagem de metanol através do uso da estufa não foi um método satisfatório no caso dos sistemas pseudo-quaternários, pois ao evaporar o metanol presente em cada fase, pode ter evaporado também uma fração da água presente na solução glicerina+água/glicerina+ácido diluído. Assim, para os sistemas pseudo-quaternários os estudos das curvas de calibração e das *tie-lines* foram realizados através do método da viscosidade.

As curvas de calibração foram desenvolvidas a partir das viscosidades dos pontos da curva binodal. Após realizar a titulação para a obtenção dos pontos pertencentes a curva binodal, houve separação espontânea de fases. Porém, em alguns casos, uma das fases é quase imperceptível e, por isso, só foi feita a análise da viscosidade da fase em maior quantidade. A Figura 5.6 mostra 3 pontos da curva binodal do sistema 4 (ver Tabela 5.2). A fase superior (rica em biodiesel) é quase imperceptível. Assim, desses pontos só foi analisada a viscosidade da fase inferior.

Figura 5.6 – Alguns dos pontos da curva binodal do sistema 4



Fonte: Autora, 2017.

A determinação da viscosidade cinemática foi baseada na ASTM D 445 (2006), conforme descrito na sessão 5.1.1. Foi utilizado o viscosímetro de Ostwald com capilar de 100, pois as amostras não eram muito viscosas. A temperatura foi mantida em 25 °C, uma vez que essa foi a temperatura utilizada na determinação da curva binodal. Foi utilizado o viscosímetro de nº 100, cuja constante fornecida pelo fabricante é 0,01509 mm²/s².

Para a fase rica em biodiesel, foram traçadas duas curvas de calibração: fração mássica de metanol *versus* viscosidade; fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade. Para a fase rica em glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído, foram traçadas duas curvas de calibração: fração mássica de metanol *versus* viscosidade; fração mássica de glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído *versus* viscosidade.

Após a determinação das curvas de calibração, foram feitos os experimentos para determinar as *tie-lines*. No caso dos pontos abaixo da curva (pontos das *tie-lines*), as fases formadas apresentam quantidades consideráveis, sendo possível analisar as viscosidades de ambas as fases. A Figura 5.7 mostra um ponto que foi escolhido aleatoriamente abaixo da curva binodal do sistema 4 para determinar a *tie-line*.

Figura 5.7 – Ponto do sistema 4 utilizado na determinação de uma *tie-line*



Fonte: Autora, 2017.

Obtida a viscosidade da fase rica em biodiesel, por exemplo, foram determinadas as frações mássicas de metanol e de biodiesel utilizando-se as curvas de calibração correspondentes; a fração mássica de glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído foi determinada pela diferença: $1 - (\text{fração de metanol} + \text{fração de biodiesel})$. Obtida a viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído, foram determinadas as frações mássicas de metanol e de glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído utilizando-se as curvas de calibração correspondentes, enquanto a fração mássica de biodiesel foi determinada por diferença.

5.4.2.3 Sistemas Ternário e Pseudo-quaternários Envolvendo Biodiesel Etílico

Para os sistemas ternário e pseudo-quaternários que envolvem biodiesel etílico, os estudos das curvas de calibração e das *tie-lines* foram realizados através do método da viscosidade, explicado na sessão 5.4.2.2. Na maioria das análises, foi utilizado viscosímetro de Ostwald com constante de nº 100. Porém, alguns pontos dos sistemas etílicos ficaram muito viscosos e, dessa forma, foi preferível utilizar o viscosímetro de nº 200, cuja constante fornecida pelo fabricante é $0,08902 \text{ mm}^2/\text{s}^2$.

Dessa forma, foi observado que, para a obtenção dos dados termodinâmicos relativos ao

equilíbrio líquido-líquido e à construção das *tie-lines*, é possível utilizar uma metodologia relativamente simples e com custo reduzido.

5.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA

É muito importante utilizar um modelo matemático para representar os dados obtidos experimentalmente. No estudo do equilíbrio líquido-líquido de certo sistema, o modelo descreve o comportamento deste sistema numa dada faixa de composição. O ajuste do modelo matemático é feito com o auxílio dos dados experimentais (FRANÇA, 2013). Os dados obtidos experimentalmente podem ser representados por um modelo de coeficiente de atividade adequado (ROSTAMI et al., 2013). O modelo UNIQUAC foi utilizado para ajustar os parâmetros de interação dos sistemas estudados neste trabalho.

O algoritmo de minimização da energia livre de Gibbs foi calculado pelo suplemento Solver do software Excel 2010. Os coeficientes de atividade de cada componente em cada fase para o modelo UNIQUAC foram calculados utilizando-se o suplemento (add-in Excel) XSEOS (CASTIER, 2008). Dessa forma, os valores obtidos nos experimentos foram utilizados para estimar os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC através da minimização da função objetiva apresentada na Equação 5.5:

$$FO = \sum_p^{N_F} \sum_t^{N_L} \sum_i^{N_C} \left\{ (w_{it}^{p,exp} - w_{it}^{p,calc})^2 \right\} \quad (\text{Equação 5. 5})$$

Onde: N_F é o número de fases; N_L é o número de *tie-lines*; N_C é o número de componentes ou pseudo-componentes em uma *tie-line* t ; w é a fração mássica dos componentes; os subscritos i e t representam os componentes (ou pseudo-componentes) e *tie-lines*, respectivamente; o sobrescrito p denota a quantidade de fases; e, os índices *exp* e *calc* referem-se aos valores experimentais e calculados de composição dos componentes.

As Equações 5.6 à 5.9, que representam as restrições do balanço de massa e de equilíbrio de fases, também se aplicam na minimização da função objetivo:

$$\sum_i^{N_C} x_{i,t}^{p,calc} = 1 \quad t = 1, \dots, N_L \quad p = 1, \dots, N_F \quad (\text{Equação 5. 6})$$

$$x_{i,t}^{p,calc} > 0 \quad i = 1, \dots, N_C \quad t = 1, \dots, N_L \quad p = 1, \dots, N_F \quad (\text{Equação 5. 7})$$

$$x_{i,t}^{\alpha,calc} * \gamma_{i,t}^{\alpha,calc} = x_{i,t}^{\beta,calc} * \gamma_{i,t}^{\beta,calc} \quad i = 1, \dots, N_C \quad t = 1, \dots, N_L \quad (\text{Equação 5.8})$$

$$w_{i,t}^{p,calc} = \frac{x_{i,t}^{p,calc} * M_i}{\sum_i^{N_C} x_{i,t}^{p,calc} * M_i} \quad i = 1, \dots, N_C \quad t = 1, \dots, N_L \quad p = 1, \dots, N_F \quad (\text{Equação 5.9})$$

Onde: x é a fração molar; γ é o coeficiente de atividade; α e β são as fases em equilíbrio; e, M_i é a massa molar dos componentes/pseudocomponentes i . Os componentes estudados nesse trabalho tiveram as suas massas molares reportadas de NIST Chemistry WebBook (LEMMON, MCLINDEN, FRIEND).

Como visto no capítulo anterior, o modelo UNIQUAC requer os parâmetros de volume (r) e de área (q). Os valores de r_i e q_i para a água, o metanol, etanol e a glicerina foram obtidos na literatura (ANDERSON e PRAUSTIZ, 1978). Para o biodiesel metílico e para o biodiesel etílico, esses parâmetros foram calculados a partir da Equação 5.10 e Equação 5.11.

$$r_i = \sum_m^C x_m^i \sum_k^G v_k^m R_k \quad (\text{Equação 5.10})$$

$$q_i = \sum_m^C x_m^i \sum_k^G v_k^m Q_k \quad (\text{Equação 5.11})$$

Onde: x_m^i é a fração molar da molécula m no pseudocomponente i ; C é o número de componentes em um pseudocomponente i ; v_k^m é o número de grupos funcionais k em uma molécula m ; G é o número de grupos funcionais k em uma molécula i . Os parâmetros R_k e Q_k significam, respectivamente, o volume e a área para cada grupo funcional que cada molécula contém; esses valores foram obtidos de Magnussen et al. (1981). A Tabela 5.4 mostra os parâmetros r e q do modelo UNIQUAC para o biodiesel metílico e etílico.

Tabela 5.4 - Parâmetros r e q do modelo termodinâmico UNIQUAC para o biodiesel metílico e para o biodiesel etílico

Componente	r	q
Biodiesel Metílico	13,3140	10,9490
Biodiesel Etílico	13,9914	11,4922

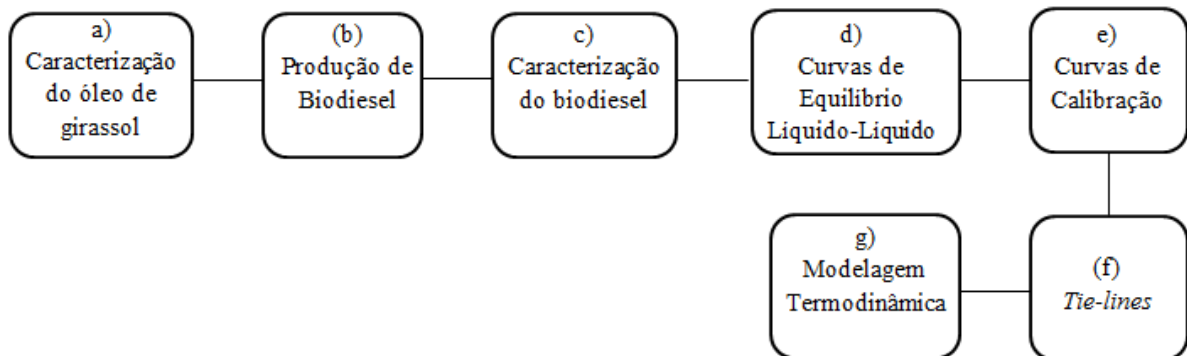
Na modelagem termodinâmica, tanto o biodiesel metílico quanto o biodiesel etílico foram considerados como componentes simples (pseudo-componente), conforme recomendado por Zhou et al. (2006). Essa hipótese também foi aplicada ao longo de toda a etapa experimental. As massas moleculares médias do biodiesel metílico e do biodiesel etílico foram $306,2 \text{ g.mol}^{-1}$ e $307,4 \text{ g.mol}^{-1}$, respectivamente.

Conforme menciona Ardila (2009), a qualidade dos parâmetros é verificada realizando-se uma comparação entre os dados experimentais e os valores preditos pelo modelo que utilizou esses parâmetros. Dessa forma, o erro existente entre os valores calculados em relação aos dados experimentais foi quantificado utilizando-se o desvio global apresentado na Equação 5.12.

$$\text{Desvio global} = 100 * \sqrt{\frac{\sum_p^{N_F} \sum_t^{N_L} \sum_i^{N_C} \{(w_{it}^{p,exp} - w_{it}^{p,calc})^2\}}{2 * N_L * N_C}}}} \quad (\text{Equação 5. 12})$$

A Figura 5. 8 mostra um fluxograma de todas as etapas realizadas na metodologia de desenvolvimento desta tese.

Figura 5. 8 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho



Fonte: Autora, 2017.

6. RESULTADOS

Este capítulo está subdividido em quatro seções: caracterização do óleo de girassol; caracterização dos biodieseis metílico e etílico de girassol; obtenção das curvas de equilíbrio, curvas de calibração e linhas de amarração (*tie-lines*); e, modelagem termodinâmica.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL

A Tabela 6.1 apresenta: os resultados obtidos na determinação experimental das características físico-químicas do óleo de girassol; e os valores encontrados na literatura.

Tabela 6.1 - Características físico-químicas do óleo de girassol

<i>Características físico-químicas</i>	<i>Valores determinados experimentalmente*</i>	<i>Valores encontrados na literatura</i>
Viscosidade (cst)	33,5	37,1**
Ponto de Congelamento (°C)	< - 4	-
Densidade Relativa	0,918 (20 °C) 0,915 (25 °C)	0,918 – 0,923 (20 °C)*** 0,915 – 0,920 (25 °C)***
Índice de saponificação	184	188 – 194***
Acidez (g de ácido oléico/100g)	0,28	Máximo 0,3***

Fonte: *Autora, 2017; ** KNOTHE et al. (2006); ***ANVISA (BRASIL, 1999)

A Tabela 6.1 mostra que os valores das características físico-químicas determinados experimentalmente para o óleo de girassol refinado estão de acordo, ou muito próximos, dos valores obtidos na literatura.

A viscosidade do óleo diesel varia entre 2,5 a 5,5 cSt (BUENO, 2007). A alta viscosidade dos óleos vegetais é o principal motivo para que seja realizada a reação de transesterificação e, assim, o óleo seja transformado em biodiesel, uma vez que este biocombustível possui viscosidade mais próxima à do diesel de petróleo do que óleo vegetal.

O ponto de congelamento do óleo de girassol é muito baixo (menor que 4°C negativos), mostrando que pode ser utilizado em condições ambientes no Brasil, para produção de biodiesel, sem que ocorra o aparecimento dos cristais provenientes da solidificação.

Os valores encontrados experimentalmente para a densidade relativa e para o índice de acidez estão dentro dos limites especificados pela ANVISA (BRASIL, 1999). Os ácidos graxos livres presentes no óleo reagem com o catalisador alcalino, levando a formação de sabão e água. Quando o índice de acidez é baixo, as reações de saponificação ocorrem em menor número, elevando o rendimento em biodiesel da reação de transesterificação.

Os valores obtidos experimentalmente para a viscosidade e para o índice de saponificação ficaram próximos dos valores encontrados na literatura. Essa pequena diferença nos valores pode ter ocorrido em virtude de a metodologia utilizada nos ensaios ser diferente da metodologia utilizada na literatura. Os ensaios foram realizados em duplicata para elaboração desta dissertação.

A Tabela 6. 2 mostra a composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol determinados por Nunes (2013) e os valores encontrados na ANVISA (Brasil, 1999).

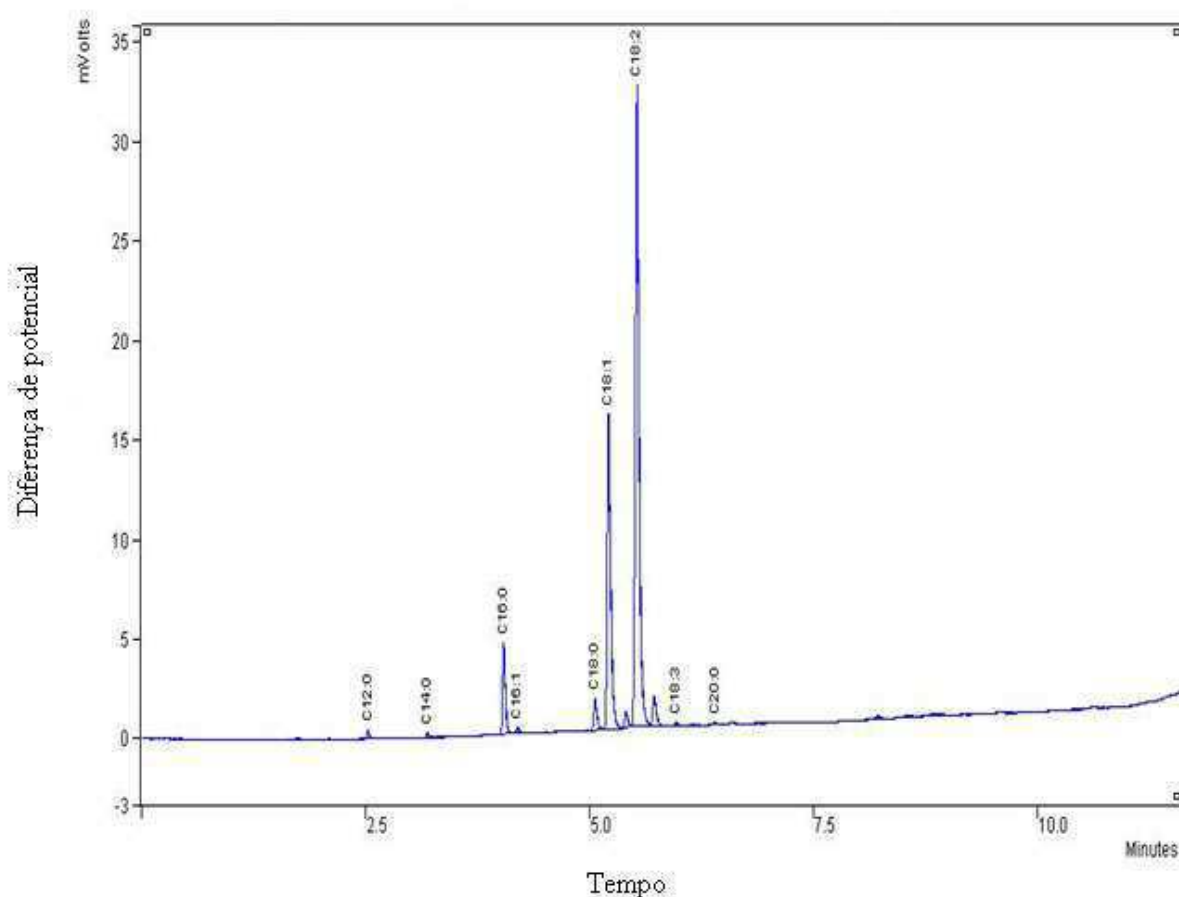
Tabela 6. 2 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol

Ácido graxo	Nomenclatura	Determinação por Nunes (2013) (g/100 g)*	Literatura (g/100 g)**
C<14	-	0,44	< 0,4
C 14:0	Ácido Mirístico	0,24	< 0,5
C 16:0	Ácido Palmítico	6,18	3,0 – 10,0
C 16:1	Ácido Palmitoléico	0,43	< 1,0
C 18:0	Ácido Esteárico	2,56	1,0 - 10,0
C 18:1	Ácido Oléico	28,32	14,0 - 35,0
C 18:2	Ácido Linoléico	61,53	55,0 - 75,0
C 18:3	Ácido Linolênico	0,29	< 0,3
C 20:0	Ácido Araquídico	0,12	< 1,5
C 20:1	Ácido Eicosenóico	Não detectado	< 0,5
C 22:0	Ácido Behênico	Não detectado	< 1,0
C 22:1	Ácido Erúico	Não detectado	< 0,5
C 24:0	Ácido Lignocérico	Não detectado	< 0,5
C 24:1	Ácido Tetracosenóico	Não detectado	< 0,5
Total	-	100	-

Fonte: *NUNES, 2013; **ANVISA (BRASIL, 1999).

Um cromatograma padrão utilizado por Nunes (2013) na determinação da composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol é apresentado na Figura 6.1.

Figura 6.1 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de girassol



Fonte: NUNES, 2013.

O ácido graxo presente em maior quantidade no óleo de girassol é o ácido linoléico (61,53%), seguido do ácido oléico (28,32%), palmítico (6,18%) e esteárico (2,56%). No estudo realizado por Nunes (2013), não foram detectados os ácidos graxos C 20:1 e os de maiores cadeias carbônicas; os ácidos graxos que possuem menos de 14 átomos de carbonos em sua cadeia apresentaram-se em uma quantidade um pouco maior que aquela determinada pela ANVISA (BRASIL, 1999). Todos os demais ácidos graxos encontrados por Nunes (2013) apresentam-se dentro da faixa especificada pela ANVISA (Brasil, 1999).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL

Após a produção e purificação do biodiesel de girassol, foi feita sua caracterização e sua análise cromatográfica, como descrito no capítulo anterior. O rendimento obtido em ésteres metílicos de girassol foi superior a 96,5%, limite estabelecido na Resolução ANP N° 7 de 2008 (BRASIL, 2008). O rendimento em ésteres etílicos também foi elevado.

A Tabela 6.3 apresenta os resultados das características físico-químicas do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de girassol determinadas experimentalmente, assim como os valores encontrados na literatura.

Tabela 6.3 – Características físico-químicas do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de girassol

<i>Características físico-químicas</i>	<i>Valores determinados experimentalmente para o biodiesel metílico*</i>	<i>Valores determinados experimentalmente para o biodiesel etílico*</i>	<i>Valores encontrados na literatura**</i>
Viscosidade a 40°C (cst)	4,3	4,8	3,0-6,0
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,8804	0,874	0,85-0,90
Acidez (mg KOH/g)	0,36	0,35	<0,50

Fonte: *Autora, 2017; ** ANP (BRASIL, 2008).

Observa-se que todos os valores encontrados, tanto para o biodiesel metílico quanto para o biodiesel etílico, estão dentro da faixa encontrada na literatura. Com os biodieseis metílico e etílico obtidos, foram determinadas as curvas de equilíbrio líquido-líquido, as curvas de calibração, as *tie-lines* e realizada a modelagem termodinâmica.

6.3 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO, CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (*TIE-LINES*)

Para melhor visualização dos resultados, esta seção foi dividida em três subseções: sistemas ternários envolvendo metanol; sistemas pseudo-quaternários envolvendo metanol; e, sistemas envolvendo etanol. Para os sistemas ternários 2 e 3 (ternários metílicos a 35°C e a 45°C, respectivamente) foi elaborada apenas a curva binodal, sendo o estudo completo realizado apenas para os sistemas a 25°C. Logo, para todos os demais sistemas, foram elaboradas as curvas binodais, as curvas de calibração e as *tie-lines*.

6.3.1 Sistemas Ternários Envolvendo Metanol

As Tabelas AI.1 à AI.3, presentes no Apêndice I, apresentam os pontos das curvas de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários compostos por biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente. Esses pontos foram obtidos pelo método da titulação. Os dados obtidos foram divididos em dois grupos: grupo da fase rica em biodiesel e grupo da fase rica em glicerina.

Com os dados das Tabelas AI.1 à AI.3 foram elaboradas as respectivas curvas binodais dos sistemas ternários a 25°C, 35°C e 45°C (Figura 6.2 à Figura 6.4), utilizando-se o *software* STATISTICA. Nas Figuras 6.2 à 6.4, os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos e seus números estão na cor vermelha, enquanto os pontos da fase rica em glicerina estão representados por quadrados e seus números estão na cor verde.

Figura 6.2– Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C

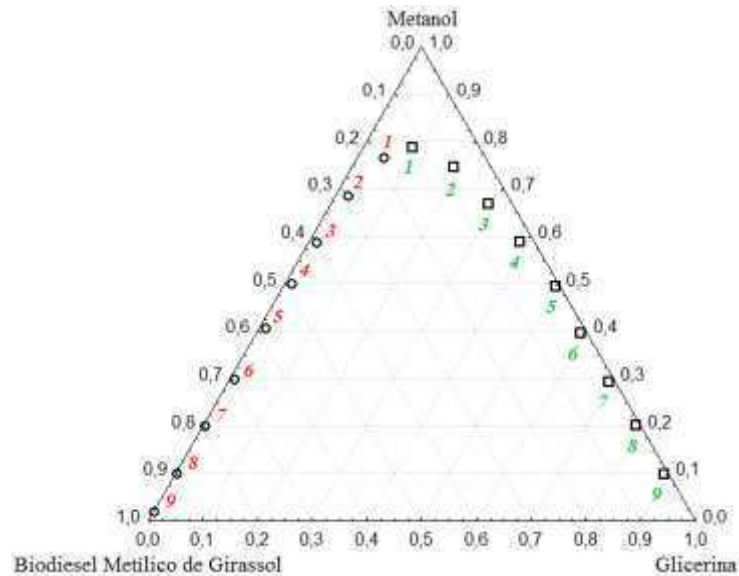


Figura 6.3 – Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 35°C

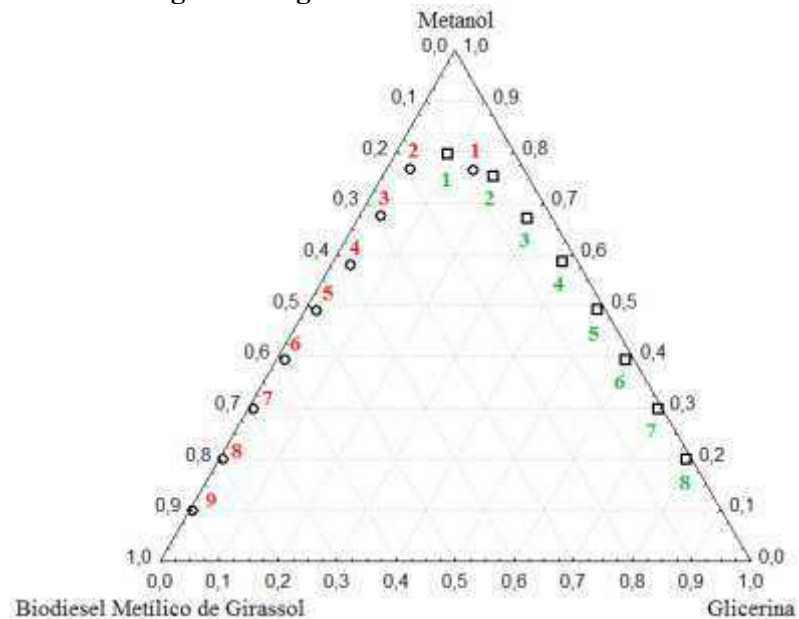
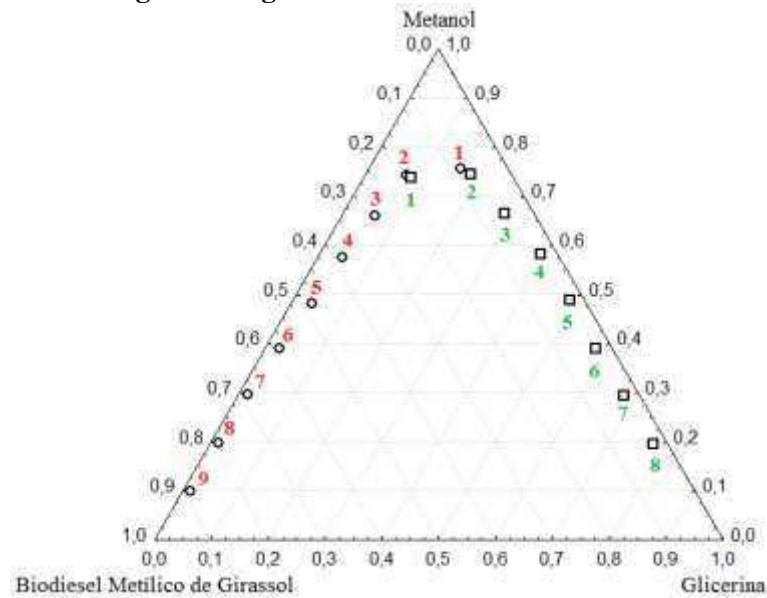


Figura 6.4 – Curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 45°C

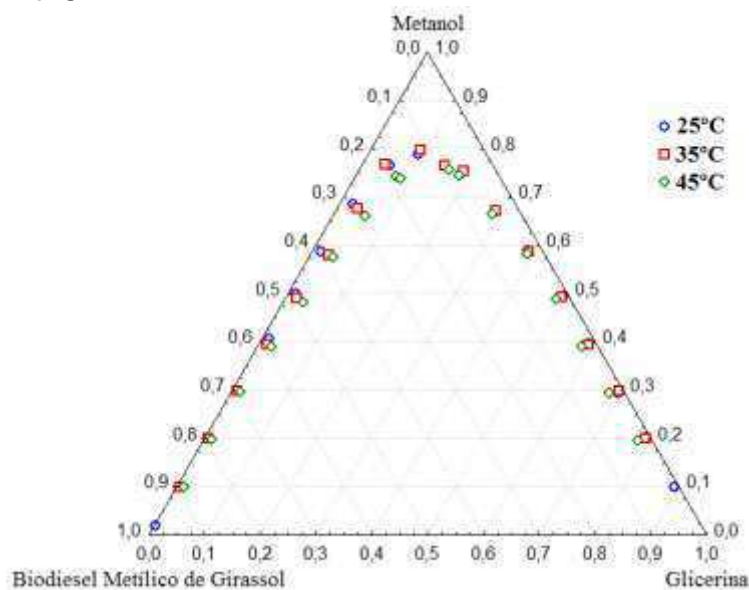


As curvas binodais dos sistemas ternários a 25°C e a 35°C (Figura 6.2 e Figura 6.3) apresentaram comportamentos característicos dos sistemas. À 35°C, a curva apresentou um leve desvio no ponto 1 da fase rica em biodiesel. Esse afastamento da tendência da curva pode ter sido ocasionado pela dificuldade experimental de visualização da turbidez. Essa dificuldade é mais acentuada na determinação dos pontos que estão no topo e nas extremidades da curva, pois são os pontos que apresentam ou baixo teor de biodiesel ou baixo teor de glicerina.

A curva à 45°C (Figura 6.4) também apresentou um comportamento característico do sistema, não tendo nenhum ponto com desvio da tendência da curva. O ponto 1 da fase rica em glicerina está bem próximo do ponto 2 da fase rica em biodiesel, assim como o ponto 1 da fase rica em biodiesel está bem próximo do ponto 2 da fase rica em glicerina. Isso mostra que o limite da região de imiscibilidade (abaixo da curva binodal) está bem representado pelo diagrama ternário da Figura 6.4.

A Figura 6.5 mostra, em um só diagrama, as curvas dos três sistemas ternários: a 25°C, 35°C e 45°C.

Figura 6.5 – Curvas binodais dos sistemas ternários envolvendo biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol à 25°C, 35°C e 45°C



O comportamento das curvas binodais para as três temperaturas estudadas (25°C, 35°C e 45°C) foi muito similar. Porém, houve uma pequena redução da região de imiscibilidade (região abaixo da curva) ao se utilizar a temperatura de 45°C, o que mostra que as etapas de separação e purificação do biodiesel metílico de girassol podem ser mais difíceis nesta temperatura.

Como as curvas ternárias apresentaram comportamento semelhante para as três temperaturas, os estudos das *tie-lines* desenvolvidos para o sistema ternário e para os sistemas pseudo-quaternários foram realizados apenas sob a temperatura de 25°C. Dessa forma, foram utilizados apenas os dados da Tabela AI.1 para elaborar as curvas de calibração (Figura AII.1 e Figura AII.2 do Apêndice II), utilizando-se o *software Excel*.

As Figuras AII.1 e AII.2 mostram, respectivamente, as duas curvas de calibração: fração mássica de biodiesel *versus* fração mássica de metanol (obtidos a partir dos pontos da fase rica em biodiesel, presentes na Tabela AI.1) e fração mássica de glicerina *versus* fração mássica de metanol (obtidos a partir dos pontos da fase rica em glicerina, presentes Tabela AI.1). Foi obtido um polinômio de 2º grau para a curva de calibração do biodiesel *versus* metanol e um polinômio de 3º grau para a curva de calibração da glicerina *versus* metanol. Os dois gráficos apresentaram um bom ajuste dos dados, já que o coeficiente de correlação (R^2) de ambas as curvas foi maior que 0,99.

Construídas a curva binodal e as curvas de calibração, procedeu-se à elaboração das *tie-lines*. Para isso, foram escolhidos pontos da região de separação de fases (abaixo da curva) e

preparadas as misturas com composição global conhecida. Em seguida, após a separação de fases, foram retiradas amostras das duas fases formadas de cada ponto e analisada a percentagem de álcool presente em cada uma delas, conforme descrito no capítulo anterior. Com a percentagem de álcool obtida experimentalmente, foram utilizadas as equações das curvas de calibração (Figura AII.1 e Figura AII.2) para obtenção dos pontos referentes aos extremos das *tie-lines*.

A Tabela 6.4 apresenta as composições globais, em fração mássica, de cada ponto escolhido abaixo da curva binodal, bem como as composições, em fração mássica, da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina, onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o metanol.

Tabela 6. 4 – Composição global em fração mássica e composições da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C

Ponto	Composição Global			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
A	0,2996	0,1000	0,6004	0,8384	0,0032	0,1584	0,1107	0,1036	0,7857
B	0,3002	0,2004	0,4994	0,9350	0,0040	0,0610	0,0519	0,2638	0,6843
C	0,3009	0,2996	0,3995	0,9434	0,0041	0,0525	0,0174	0,4167	0,5659
D	0,3004	0,3992	0,3004	0,9396	0,0041	0,0563	0,0078	0,5536	0,4386
E	0,3002	0,4997	0,2001	0,9586	0,0045	0,0369	0,0122	0,7008	0,2870
F	0,3000	0,6000	0,1000	0,9782	0,0050	0,0168	0,0083	0,8648	0,1269

Analisando os dados da Tabela 6. 4 observa-se que a fase rica em glicerina contém uma pequena fração de biodiesel, ou seja, a solubilidade do biodiesel nessa fase é baixa. Assim, pode-se concluir que a perda de biodiesel na etapa de decantação é muito pequena. Em geral, a medida que a quantidade de metanol aumenta, também aumenta a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina. Dessa forma, utilizar grandes quantidades de álcool durante a reação de transesterificação pode dificultar as etapas de separação e purificação.

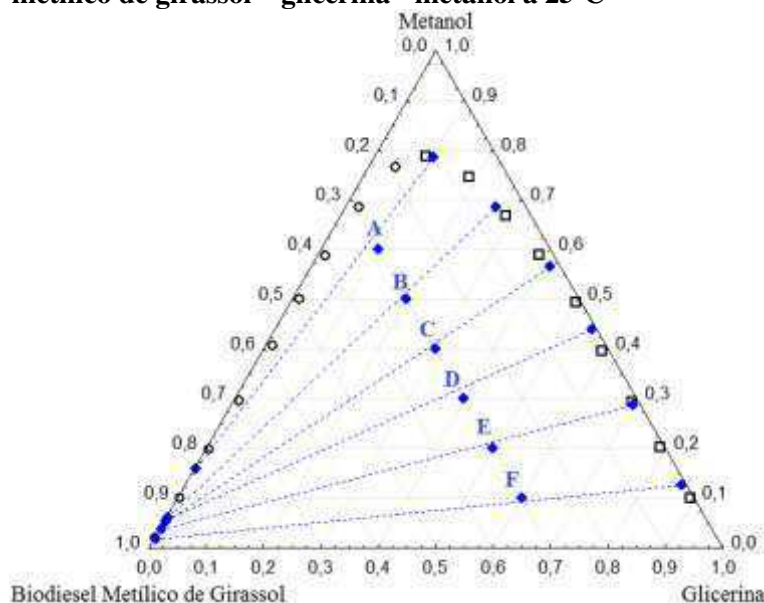
A fase rica em biodiesel contém teores de glicerina muito baixos quando ocorre o equilíbrio líquido-líquido. Observa-se que a solubilidade da glicerina na fase rica em biodiesel foi menor que a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina.

No equilíbrio termodinâmico, uma maior quantidade de metanol tende a ser deslocado para a fase rica em glicerina, o que mostra que no processo de decantação grande parte do metanol é retirada da amostra junto com a glicerina. Isso também é notado na inclinação das

tie-lines, como mostra a Figura 6.6.

Os dados da Tabela 6.4 podem ser mais bem visualizados através das *tie-lines* do sistema ternário, que foram plotadas na Figura 6.6 onde os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos, os pontos da fase rica em glicerina estão representados por quadrados e os pontos das *tie-lines* estão representados por losangos.

Figura 6.6 – Tie-lines para o sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 25°C



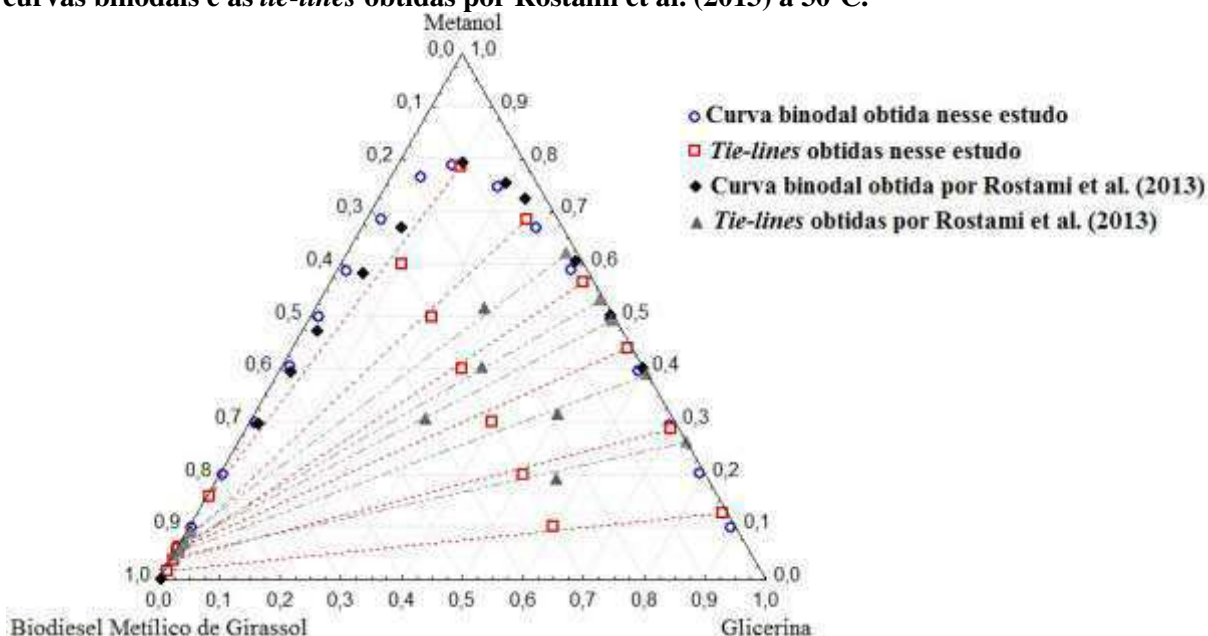
As linhas de amarração estão bem próximas da composição global, o que mostra a eficiência do método utilizado na determinação dos componentes de cada fase. As *tie-lines* apresentaram uma inclinação bem característica para sistemas contendo biodiesel – glicerina - metanol, pois, como foi visto acima, a mistura binária glicerina+metanol possui uma afinidade bem maior que a mistura binária biodiesel+metanol. A grande região formada abaixo da curva binodal mostra um alto grau de imiscibilidade entre o biodiesel metílico de girassol e a glicerina, mesmo na presença de metanol.

A Figura 6.7 compara a curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol e as *tie-lines* obtidas nesse estudo a 25°C com a curva binodal e as *tie-lines* obtidas por Rostami et al. (2013) a 30°C. Tanto nessa tese quanto no trabalho de Rostami et al. (2013) a curva binodal foi obtida pelo método da titulação e as *tie-lines* foram determinadas pelo método da evaporação do metanol.

Apesar de os sistemas analisados terem sido desenvolvidos a 25°C e a 30°C, foi possível realizar a comparação, pois de acordo com os dados obtidos nesse trabalho, observou-se que a

temperatura tem um efeito pequeno sobre o comportamento das curvas binodais, como observado na Figura 6.5.

Figura 6.7 – Comparação entre as curvas binodais e *tie-lines* obtidas nesse estudo à 25°C com as curvas binodais e as *tie-lines* obtidas por Rostami et al. (2013) a 30°C.



As composições da curva binodal e das *tie-lines* estudadas nesse trabalho foram diferentes das composições estudadas na literatura (Rostami et al., 2013), como mostra a Figura 6.7. Mesmo assim, observa-se que há uma boa concordância entre os resultados obtidos nesse estudo e os resultados obtidos por Rostami et al. (2013). As curvas binodais apresentam composições muito semelhantes, havendo apenas uma pequena variação da região de imiscibilidade na fase rica em biodiesel. As *tie-lines* obtidas nesse estudo apresentam a mesma tendência da inclinação das *tie-lines* obtidas por Rostami et al. (2013).

6.3.2 Sistemas Pseudo-Quaternários Envolvendo Metanol

Após a reação de transesterificação, o processo mais utilizado na etapa de separação e purificação do biodiesel é a lavagem com água. A água é um importante solvente utilizado na extração líquida, pois possui pouca solubilidade com o produto desejado (biodiesel) e alta solubilidade com a glicerina e o álcool. Daí, a água ser bastante utilizada na remoção da glicerina e do álcool, retirando também o catalisador presente no produto (FRANÇA, 2013). Dessa forma, foi utilizada a água em alguns dos sistemas em estudo a fim de verificar como ela interfere na purificação do biodiesel.

Como mencionado no capítulo 5, para a obtenção dos pontos da curva binodal, deve-se preparar uma mistura homogênea e titular com outro componente (ou mistura de componentes) até que o sistema fique turvo, indicativo da separação de fases. Dessa forma, os sistemas pseudo-quaternários não devem ter como mistura titulante biodiesel + água destilada/ácido sulfúrico diluído nem biodiesel + glicerina. Assim, para os sistemas 4, 5, 9 e 10 (ver Tabela 5.2 e Tabela 5.3), decidiu-se usar a água sempre solubilizada na glicerina. Para os sistemas 6, 7, 11 e 12 (ver Tabela 5.2 e Tabela 5.3), decidiu-se usar o ácido sulfúrico diluído sempre solubilizado na glicerina. Por isso, a região da fase rica em biodiesel contém como titulante biodiesel + álcool (solúveis); enquanto que a fase rica em glicerina+água destilada/glicerina+ácido sulfúrico diluído contém como titulante glicerina + água destilada/ácido diluído + álcool (solúveis).

A Tabela AI.4 à Tabela AI.7 apresentam as viscosidades e os pontos, em frações mássicas, das curvas de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas pseudo-quaternários que envolvem biodiesel metílico de girassol, glicerina, metanol e água destilada ou ácido sulfúrico diluído. Os pontos das curvas foram obtidos pelo método da titulação. Para melhor elaboração das curvas de calibração, os dados obtidos foram divididos em dois grupos: grupo da fase rica em biodiesel e grupo da fase rica em glicerina + água destilada/ácido sulfúrico diluído.

Após a titulação para a determinação dos pontos da curva binodal, houve separação espontânea de fases. Para os pontos da fase rica em biodiesel, só foi analisada a viscosidade da fase rica em biodiesel e para os pontos da fase rica em glicerina + água destilada/glicerina + ácido diluído, só foi analisada a viscosidade da fase rica em glicerina + água destilada/glicerina + ácido diluído.

Nos sistemas representados nas Tabelas AI.4 à AI.7, não foram medidas as viscosidades dos pontos 1 a 4 da fase rica em biodiesel, pois essa fase não apresentou quantidade suficiente para ter a sua viscosidade analisada.

Com as composições apresentadas na Tabela AI.4 à AI.7 foram elaboradas as curvas binodais dos sistemas pseudo-quaternários a 25°C utilizando-se o *software* STATISTICA, conforme Figuras 6.8 à 6.11. Nestas curvas, os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos e os números estão na cor vermelha, enquanto os pontos da fase rica em glicerina+água destilada/glicerina+ácido diluído estão representados por quadrados e seus números estão na cor verde.

Figura 6.8 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

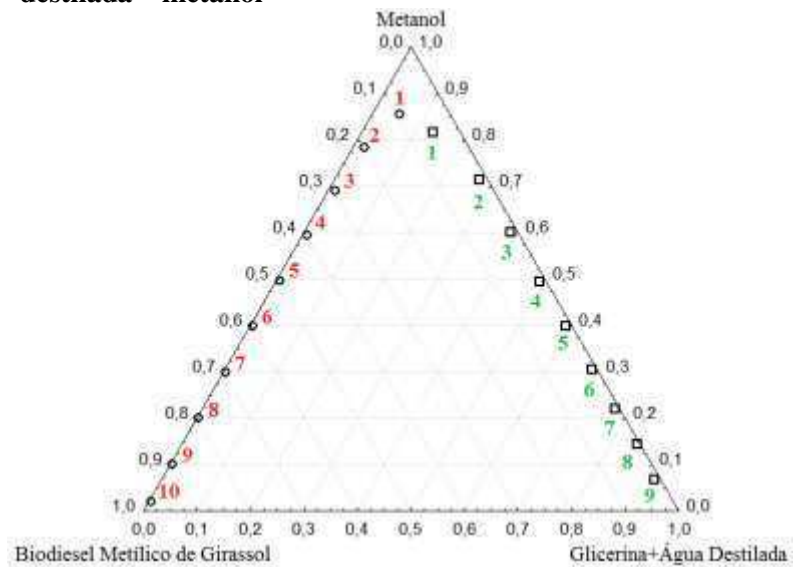


Figura 6.9 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol

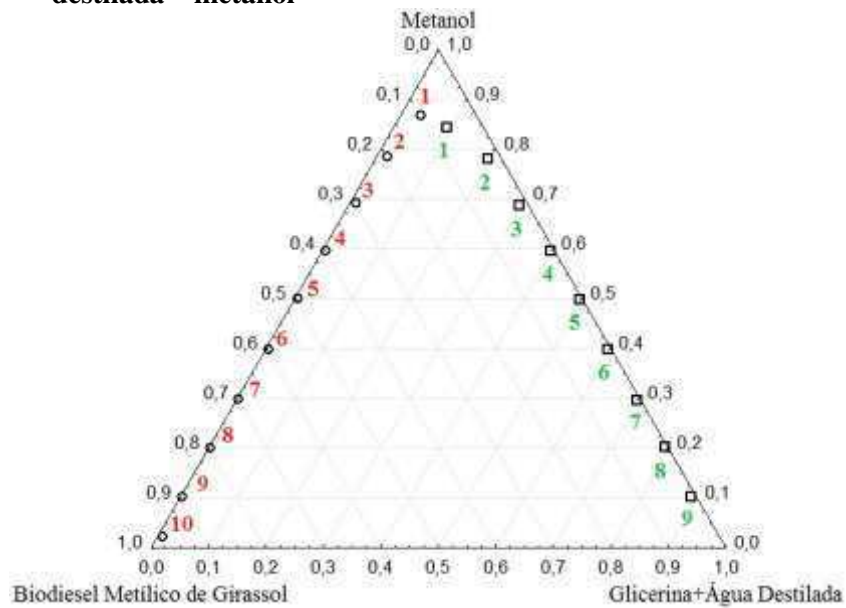


Figura 6.10 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol

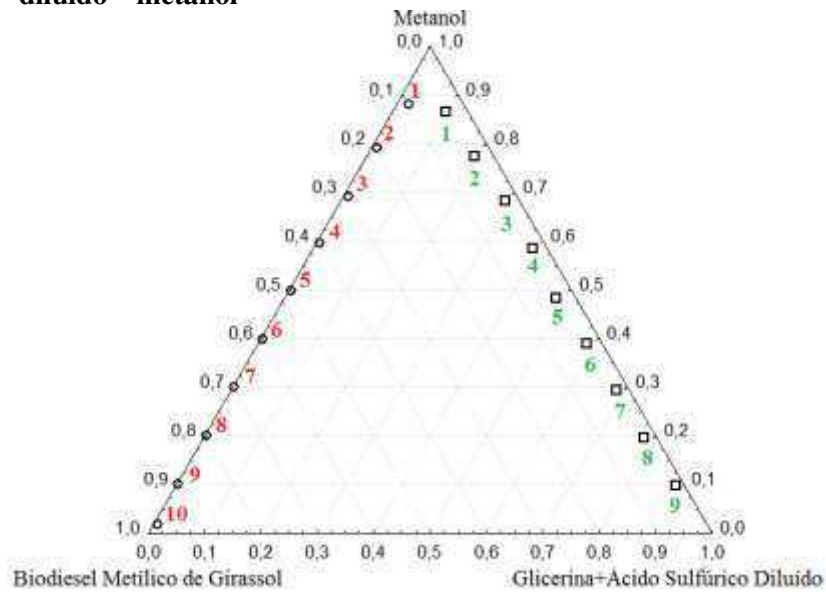
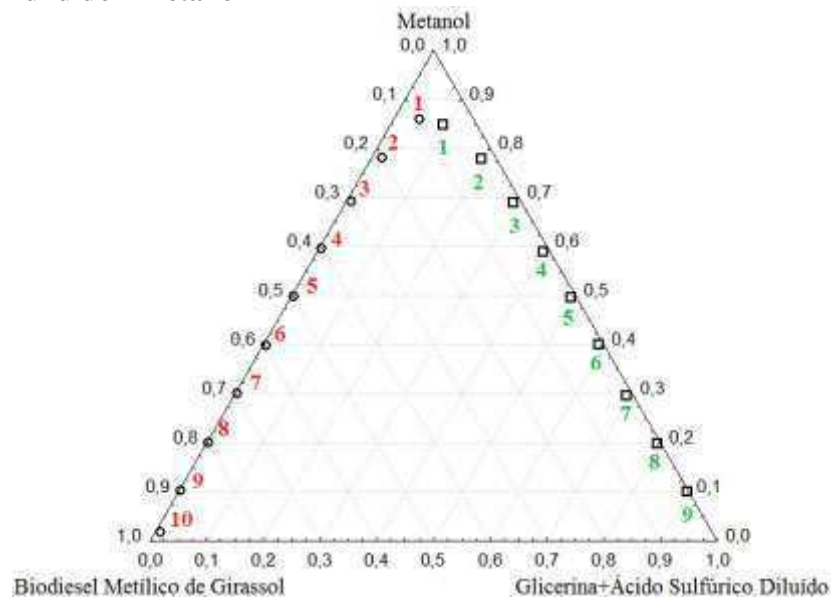


Figura 6.11 – Curva binodal do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol



As Figuras 6.8 à 6.11 mostram que as curvas binodais apresentaram um comportamento bem caracterizado dos pontos.

Para cada sistema, com o auxílio do *software Excel* e com os dados da fase rica em biodiesel (Tabela AI.4 à Tabela AI.7) foram traçadas duas curvas de calibração: fração mássica de metanol *versus* viscosidade e fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade. Com os dados da fase rica em glicerina+água destilada/ácido diluído (Tabela AI.4 à Tabela AI.7)

foram traçadas duas curvas de calibração: fração mássica de metanol *versus* viscosidade e fração mássica de glicerina+água destilada/ácido diluído *versus* viscosidade. Estas curvas de calibração e suas respectivas equações encontram-se no Apêndice II (Figura AII.3 à Figura AII.18). Os coeficientes de correlação (R^2) de todas as curvas de calibração destes sistemas foram superiores a 0,99, o que mostra que os gráficos apresentaram um excelente ajuste dos dados.

Foram preparados pontos abaixo da curva binodal para a elaboração das *tie-lines*. Após a separação de fases, foram analisadas as viscosidades de cada fase de cada ponto, conforme explicado no capítulo anterior. Com a viscosidade obtida experimentalmente, foram determinados os pontos referentes aos extremos das *tie-lines* utilizando-se as equações das curvas de calibração apresentadas na Figura AII.3 à Figura AII.18.

As Tabelas AIII.1 à AIII.4 apresentam as composições globais, em fração mássica, de cada ponto escolhido abaixo da curva binodal de todos os sistemas pseudo-quaternários que envolvem biodiesel metílico de girassol, glicerina, água destilada (ou ácido diluído, dependendo do sistema) e metanol. As Tabelas 6.5 à 6.8 apresentam as viscosidades e as composições, em fração mássica, de cada fase. Nessas duas tabelas, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada (ou o ácido diluído, dependendo do sistema), w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol.

Tabela 6.5 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 4 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+água				
	V (<i>cSt</i>)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (<i>cSt</i>)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,2554	0,8712	0,0002	0,0004	0,1282	1,2072	0,0308	0,0535	0,1070	0,8087
B	4,6779	0,8940	0	0,0001	0,1059	1,7303	0,0261	0,0954	0,1908	0,6877
C	4,9948	0,9111	0,0004	0,0007	0,0878	2,5804	0,0209	0,1419	0,2839	0,5533
D	5,2060	0,9267	0,0007	0,0013	0,0713	3,9385	0,0154	0,1912	0,3823	0,4111
E	5,3117	0,9366	0,0009	0,0017	0,0608	5,9505	0,0100	0,2392	0,4784	0,2724
F	5,7493	0,9899	0,0020	0,0039	0,0042	8,3599	0,0055	0,2788	0,5576	0,1581

Tabela 6.6 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 5 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+água				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,0139	0,8653	0,0024	0,0032	0,1291	1,1418	0,0550	0,0597	0,0795	0,8058
B	4,8137	0,9020	0,0041	0,0055	0,0884	1,6297	0,0131	0,1192	0,1590	0,7087
C	4,9646	0,9105	0,0046	0,0062	0,0787	2,4748	0,0123	0,1914	0,2552	0,5411
D	5,1960	0,9280	0,0055	0,0074	0,0591	3,2594	0,0034	0,2449	0,3266	0,4251
E	5,3821	0,9475	0,0063	0,0084	0,0378	4,5874	0,0230	0,3119	0,4159	0,2492
F	5,6135	0,9803	0,0075	0,0100	0,0022	5,7392	0,0116	0,3690	0,4920	0,1274

Tabela 6.7 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 6 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,1498	0,9014	0,0013	0,0025	0,0948	1,1871	0,0349	0,0542	0,1083	0,8026
B	4,7332	0,9530	0,0021	0,0042	0,0407	1,6599	0,0321	0,0937	0,1874	0,6868
C	5,0194	0,9639	0,0027	0,0054	0,0280	2,4848	0,0288	0,1413	0,2825	0,5474
D	5,1407	0,9656	0,0030	0,0060	0,0254	3,7775	0,0253	0,1907	0,3813	0,4027
E	5,3217	0,9651	0,0034	0,0069	0,0246	5,8247	0,0217	0,2417	0,4835	0,2531
F	5,5984	0,9569	0,0043	0,0085	0,0303	8,2995	0,0187	0,2835	0,5670	0,1308

Tabela 6.8 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 7 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – metanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,1648	0,8786	0,0009	0,0012	0,1193	1,0865	0,0478	0,0457	0,0609	0,8456
B	4,8137	0,9362	0,0018	0,0023	0,0597	1,5392	0,0258	0,1071	0,1428	0,7243
C	4,9244	0,9434	0,0019	0,0026	0,0521	2,1428	0,0093	0,1690	0,2254	0,5963
D	5,1155	0,9539	0,0023	0,0031	0,0407	3,0985	0,0035	0,2342	0,3123	0,4500
E	5,6185	0,9701	0,0036	0,0049	0,0214	4,4264	0,0085	0,2981	0,3975	0,2959
F	5,5833	0,9695	0,0035	0,0047	0,0223	5,3419	0,0000	0,3542	0,4722	0,1736

Em todos os sistemas analisados, na fase aquosa (fase rica em glicerina + água destilada/ácido sulfúrico diluído), a solubilidade do biodiesel é muito baixa, mostrando que é pequena a perda do biodiesel durante as etapas de lavagem e purificação. Isto comprova que a água e o ácido diluído são bons solventes de extração líquido-líquido neste processo.

Em geral, ao elevar-se o teor de metanol na fase rica em glicerina + água destilada/ácido diluído, a solubilidade do biodiesel também aumenta. Dessa forma, conclui-se que a utilização de grandes quantidades de metanol durante a reação de transesterificação pode dificultar os processos de lavagem e purificação. Analisando-se a fase rica em biodiesel no equilíbrio líquido-líquido, observa-se que as porcentagens de glicerina e de água destilada/ácido diluído também são muito pequenas.

Durante o equilíbrio termodinâmico, grande fração do metanol é deslocado para a fase rica em glicerina + água destilada/ácido diluído. Assim, ao se realizar a lavagem do biodiesel e separação da fase aquosa, grande parte do metanol é retirada da amostra junto com a glicerina e a água destilada/ácido diluído.

Os dados das Tabelas 6.5 à 6.8 podem ser mais bem visualizados através das *tie-lines* dos sistemas pseudo-quaternários, que foram plotadas nas Figuras 6.12 à 6.15, onde os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos, os pontos da fase rica em glicerina+água destilada/ácido diluído estão representados por quadrados e os pontos das *tie-lines* estão representados por losangos.

Figura 6.12 – Tie-lines para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

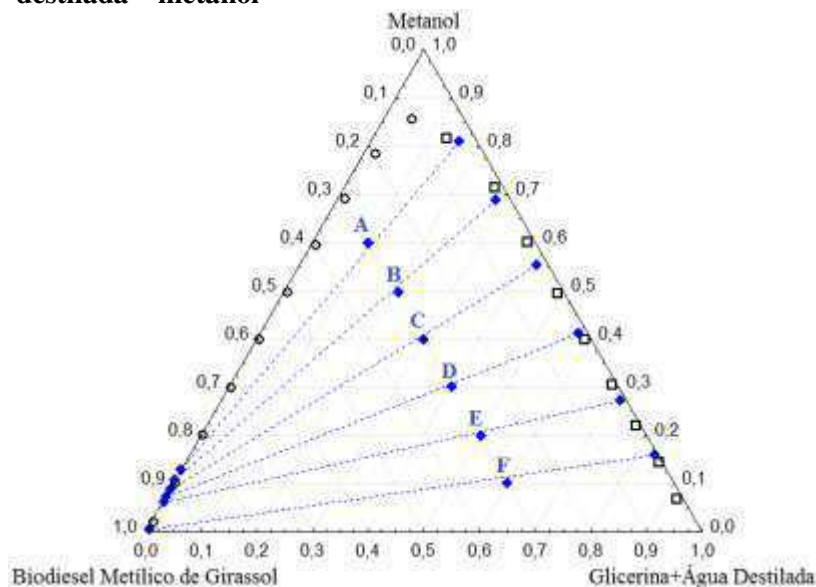


Figura 6.13 – Tie-lines para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol– glicerina+75% de água destilada – metanol

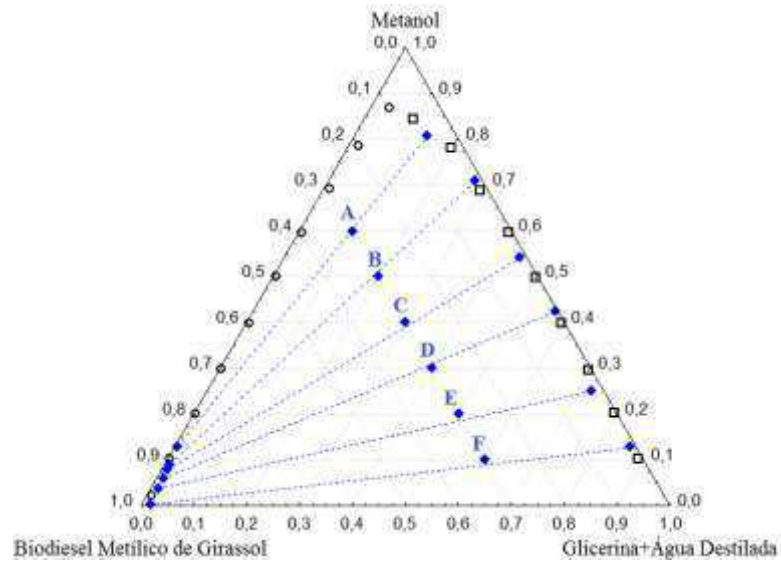


Figura 6.14 – Tie-lines para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol

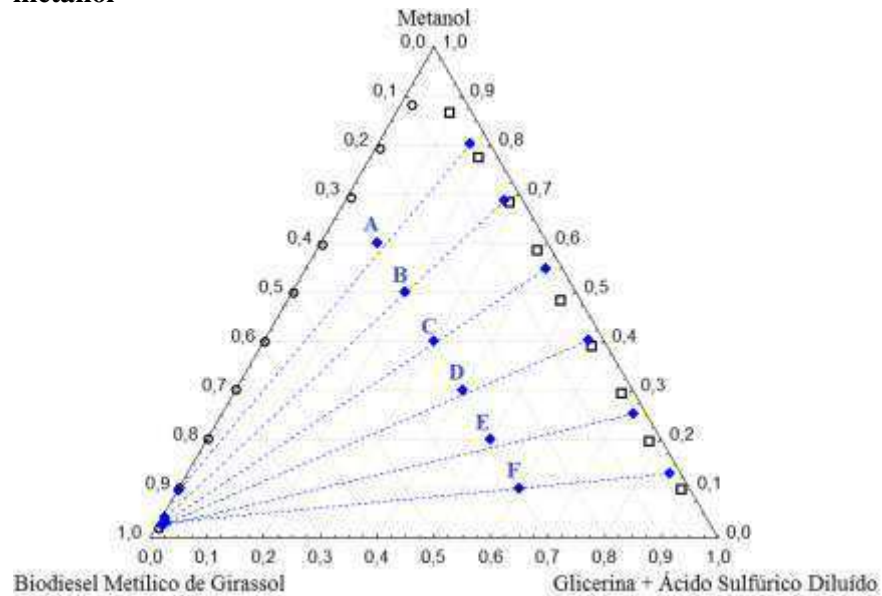
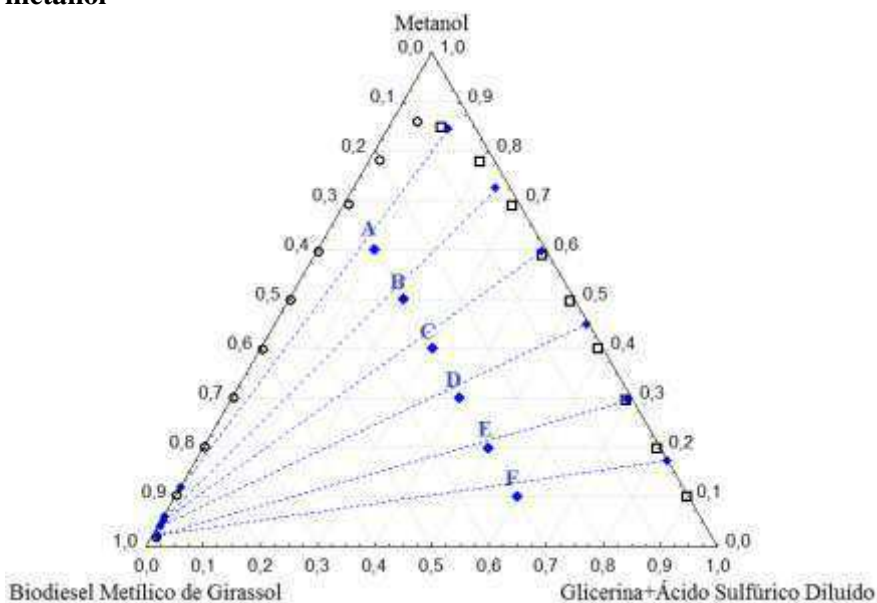


Figura 6.15 - Tie-lines para o sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol– glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol

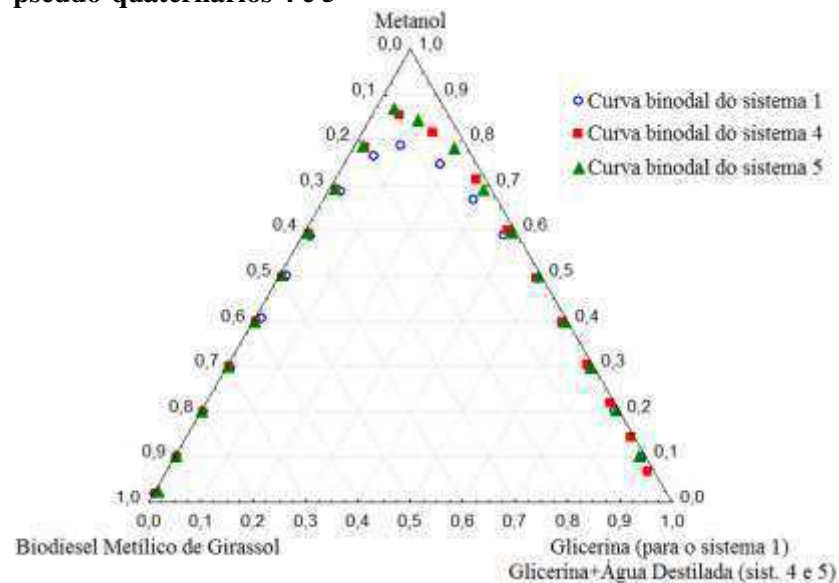


Em todos os sistemas, o método da viscosidade foi muito eficiente na determinação dos componentes de cada fase, o que pode ser comprovado ao observar que as linhas de amarração estão bem próximas da composição global. Apenas no sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+75% de ácido diluído – metanol (Figura 6.15), as linhas de amarração estão situadas um pouco acima da composição global.

Ao reduzir a porcentagem de metanol na composição global, o ângulo de inclinação das *tie-lines* diminui, pois a porcentagem de álcool diminui de forma mais acentuada na fase rica em glicerina+água destilada/ácido diluído do que na fase rica em biodiesel. Dessa forma, as linhas de amarração tendem a se aproximar da horizontalidade.

A Figura 6.16 mostra as curvas binodais do sistema 1 (sistema ternário biodiesel – glicerina – metanol), do sistema 4 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de água destilada – metanol) e do sistema 5 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+75% de água destilada – metanol).

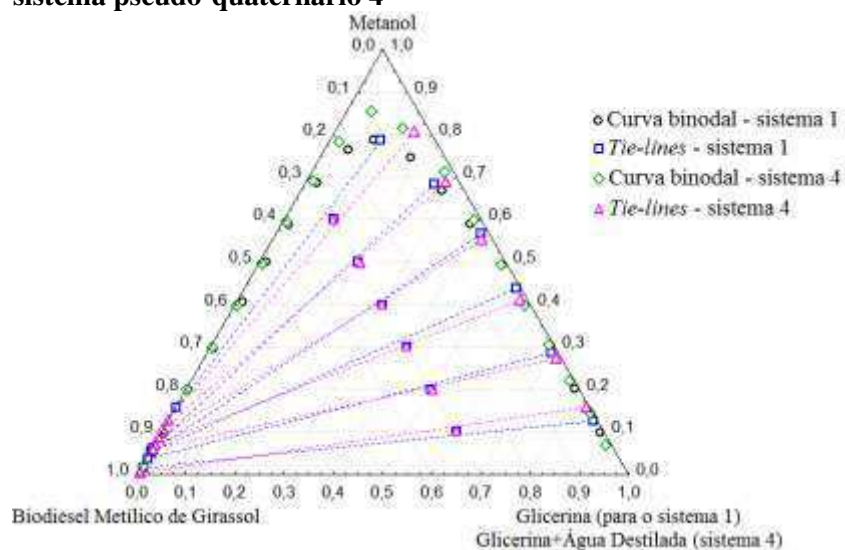
Figura 6.16 - Curvas binodais do sistema ternário 1 e dos sistemas pseudo-quaternários 4 e 5



A Figura 6.16 compara a curva binodal sem água destilada (sistema 1) com as duas binodais que contêm água destilada (sistema 4 – com 50% de água; e, sistema 5 – com 75% de água). A presença da água aumenta a região de separação de fases (região abaixo da curva binodal). Porém, não foi verificada uma mudança expressiva no comportamento da curva ao aumentar a quantidade de água destilada de 50% para 75% em relação à massa da glicerina.

A Figura 6.17 apresenta as curvas binodais do sistema 1 (sistema ternário biodiesel – glicerina – metanol) e do sistema 4 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de água destilada – metanol), bem como as respectivas *tie-lines*.

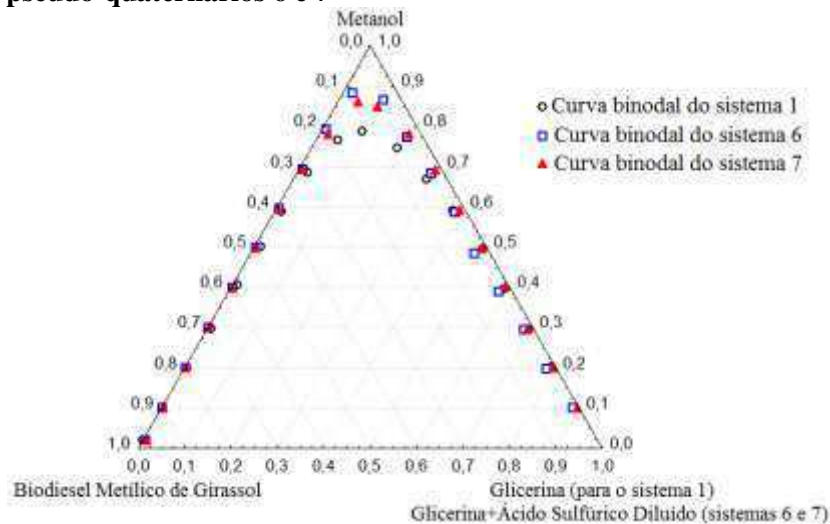
Figura 6.17 – Curvas binodais e *tie-lines* do sistema ternário 1 e do sistema pseudo-quaternário 4



Além de aumentar a região de separação de fases (região abaixo da curva binodal), a Figura 6.17 mostra que a presença de água diminui a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina+água destilada, mostrando que a quantidade de biodiesel perdida nos processos de lavagem com água é menor que a quantidade de biodiesel perdida no processo natural de decantação que ocorre logo após a reação de transesterificação. Essa diferença se torna mais evidente no topo da curva.

A Figura 6.18 mostra as curvas binodais do sistema 1 (sistema ternário biodiesel – glicerina – metanol), do sistema 6 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol) e do sistema 7 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol).

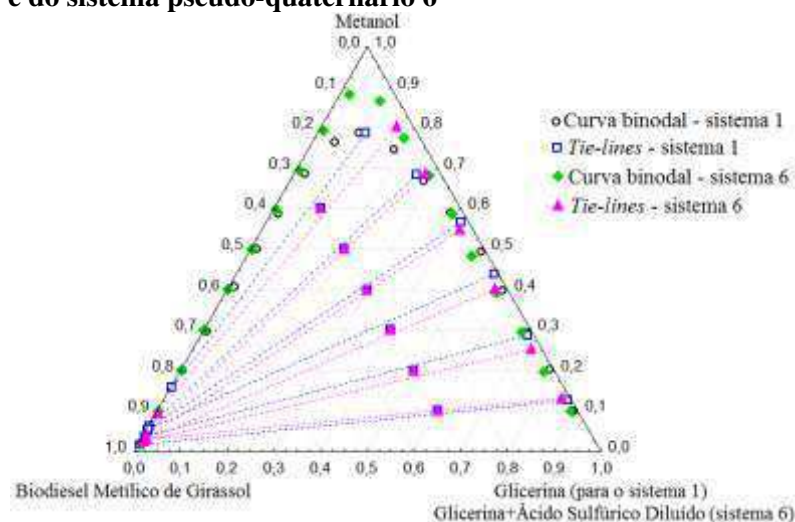
Figura 6.18 - Curvas binodais do sistema ternário 1 e dos sistemas pseudo-quaternários 6 e 7



A presença de ácido sulfúrico diluído (sistema 6 – com 50% de ácido; e, sistema 7 – com 75% de ácido) aumenta a região de separação de fases (região abaixo da curva binodal). Porém, ao aumentar a quantidade de ácido diluído de 50% para 75% em relação à massa da glicerina não foi verificada uma mudança expressiva no comportamento da curva.

A Figura 6.19 apresenta as curvas binodais do sistema 1 (sistema ternário biodiesel – glicerina – metanol) e do sistema 6 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol), bem como as respectivas *tie-lines*.

Figura 6.19 – Curvas binodais e *tie-lines* do sistema ternário 1 e do sistema pseudo-quaternário 6



Como mostra a Figura 6.19 a presença de ácido sulfúrico diluído diminui a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído, mostrando que a quantidade de biodiesel perdida nos processos de lavagem com ácido é menor que a quantidade de biodiesel perdida no processo natural de decantação que ocorre logo após a reação de transesterificação. Essa diferença é mais evidente próximo ao topo da curva.

6.3.3 Sistemas Envolvendo Etanol

Este tópico aborda os sistemas 8 a 12 da Tabela 5.3. O sistema 8 é o sistema ternário biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C. Os sistemas 9 a 12 são os sistemas pseudo-quaternários compostos por biodiesel etílico de girassol, glicerina+água destilada/ácido diluído e etanol.

As Tabelas AI.8 à AI.12, presentes no Apêndice I, apresentam: os pontos, em frações mássicas, da curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário 8 e dos sistemas pseudo-quaternários 9 a 12 (ver Tabela 5.3) a 25°C; e, as viscosidades dos respectivos pontos. Nesses sistemas, os pontos foram obtidos pelo método da titulação. Para melhor elaboração das curvas de calibração, os dados obtidos foram divididos em dois grupos: grupo da fase rica em biodiesel e grupo da fase rica em glicerina/glicerina+água destilada/ácido diluído.

No sistema apresentado na Tabela AI. 9, a massa de água destilada utilizada para elaboração da curva binodal foi igual à metade da massa da glicerina, enquanto que no sistema da Tabela AI.10, a massa de água destilada foi igual à setenta e cinco por cento (75%) da massa da glicerina. No sistema da Tabela AI.11, a massa de ácido diluído utilizada foi

igual à metade da massa da glicerina e no sistema da Tabela AI.12, a massa de ácido diluído utilizada foi igual à setenta e cinco por cento (75%) da massa da glicerina.

Alguns pontos da fase rica em biodiesel dos sistemas 8 a 12 (Tabela AI. 8 à Tabela AI.12) não tiveram as suas viscosidades analisadas, pois não apresentaram quantidade suficiente para que fosse feita essa análise.

De posse dos dados das Tabelas AI.8 à AI.12, foram elaboradas as curvas binodais dos sistemas pseudo-quaternários a 25°C utilizando-se o *software* STATISTICA, como mostram as Figuras 6.20 à 6.24, onde os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos e seus números estão na cor vermelha, enquanto os pontos da fase rica em glicerina/glicerina+água destilada/glicerina+ácido diluído estão representados por quadrados e seus números estão na cor verde.

Figura 6.20 – Curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol) a 25°C

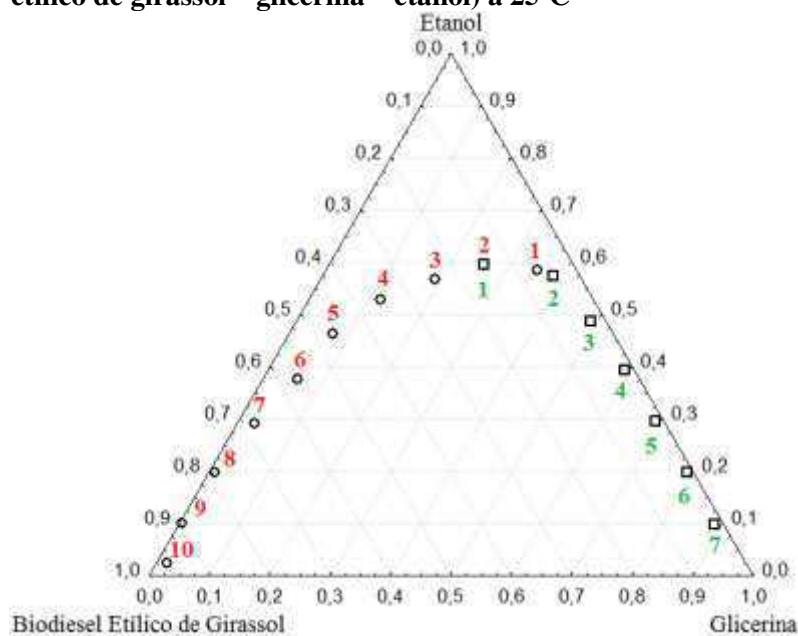


Figura 6.21 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

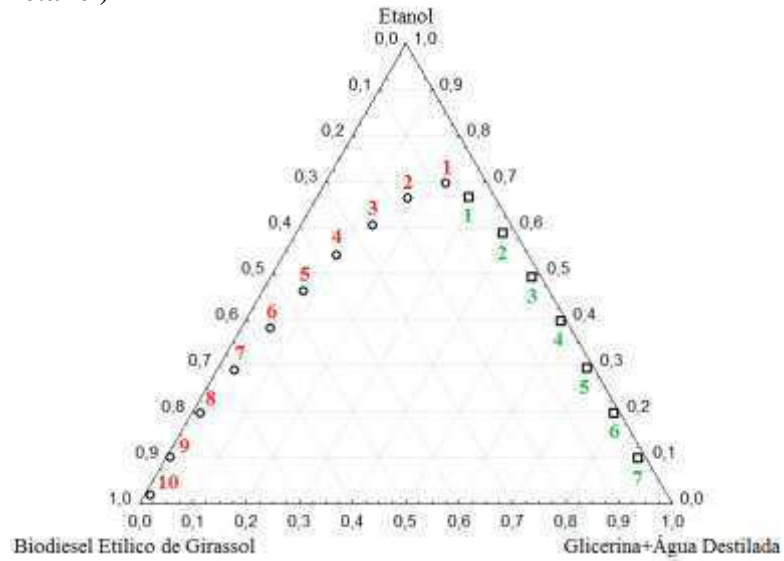


Figura 6.22 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

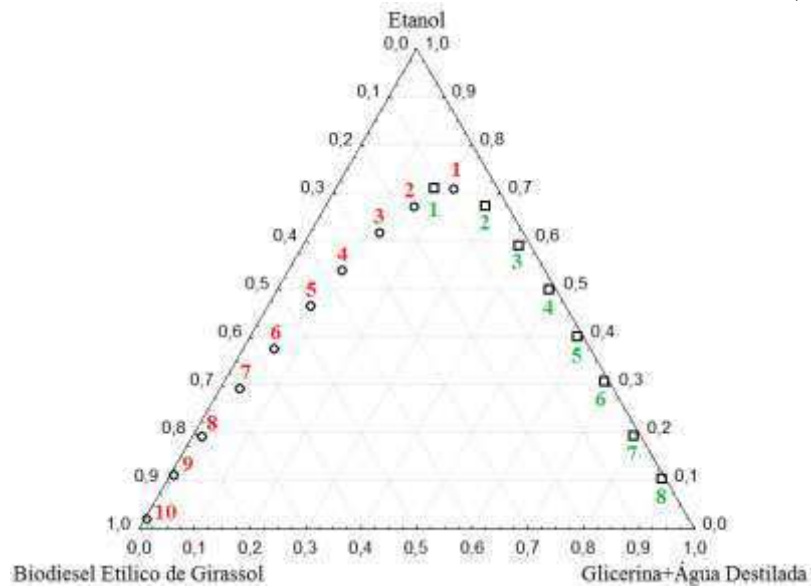


Figura 6.23 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

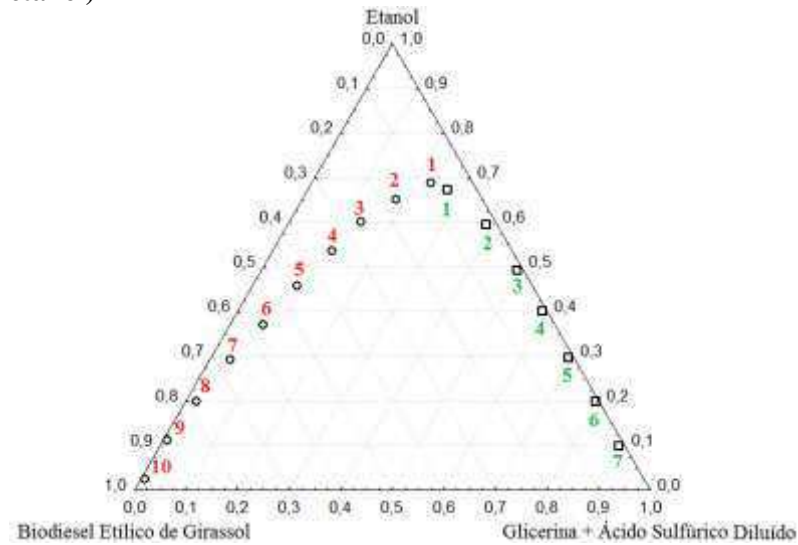
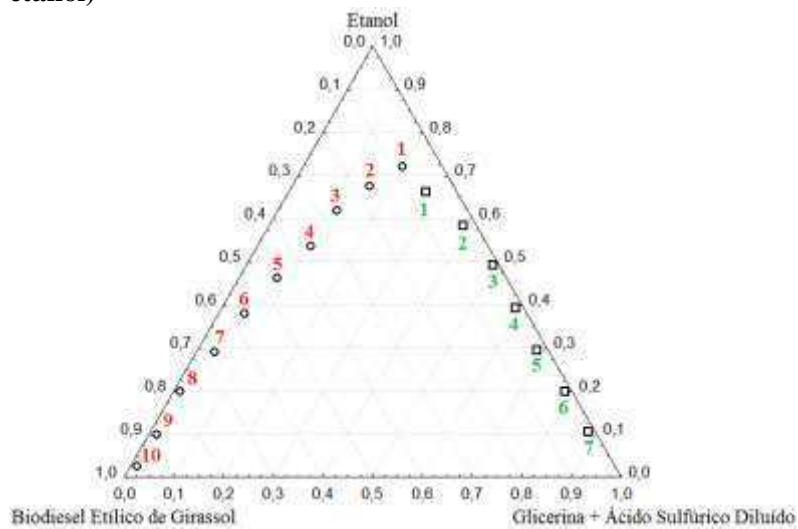


Figura 6.24 - Curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol– glicerina+75% de ácido diluído – etanol)



As Figuras 6.20 à 6.24 mostram que as binodais apresentaram um comportamento bem caracterizado dos pontos, sem nenhum desvio da tendência da curva.

Para cada sistema, com o auxílio do *software Excel*, os dados da fase rica em biodiesel (Tabela AI. 8 à Tabela AI.12), foram utilizados para traçar duas curvas de calibração: fração mássica de etanol *versus* viscosidade e fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade. Os dados da fase rica em glicerina/glicerina+água destilada/ácido diluído (Tabela AI. 8 à Tabela AI.12), foram utilizados também para traçar duas curvas de calibração: fração mássica de etanol *versus* viscosidade e fração mássica de glicerina/glicerina+água destilada/ácido diluído

versus viscosidade. Essas curvas de calibração e suas respectivas equações encontram-se no Apêndice II (Figura AII.19 à Figura AII.38). As curvas de calibração apresentaram um bom ajuste dos dados, o que pode ser verificado através dos coeficientes de correlação (R^2) que, em todos os casos, foram superiores a 0,9.

Foram preparados alguns pontos abaixo da curva binodal e foram analisadas as viscosidades de cada fase de cada um desses pontos. Com os valores obtidos, foram utilizadas as equações das curvas de calibração (Figura AII.19 à Figura AII.38 do APÊNDICE II) para determinar os extremos das *tie-lines*.

As composições globais, em fração mássica, de cada ponto escolhido abaixo da curva binodal estão dispostas nas Tabelas AIII.5 à AIII.9. As viscosidades e as composições, em frações mássicas, de cada fase estão apresentadas nas Tabelas 6.9 à 6.13. Nessas tabelas, para o sistema ternário, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o etanol. Para os sistemas pseudo-quaternários, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada (ou o ácido diluído, conforme o caso), w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol.

Tabela 6.9 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o etanol

Ponto	Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina				
	Viscosidade (cSt)	w_1	w_2	w_3	Viscosidade (cSt)	w_1	w_2	w_3
A	3,9938	0,7490	0,0221	0,2289	4,5119	0,0784	0,3256	0,5960
B	4,2403	0,8101	0,0138	0,1761	6,2774	0,0706	0,3767	0,5527
C	4,3459	0,8312	0,0116	0,1572	7,2885	0,0670	0,3998	0,5332
D	4,7030	0,8840	0,0094	0,1066	13,2138	0,0529	0,4919	0,4552
E	4,7181	0,8857	0,0094	0,1049	20,1185	0,0429	0,5569	0,4002
F	5,2522	0,9251	0,0160	0,0589	54,4209	0,0192	0,7110	0,2698

Tabela 6.10 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 9, (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+água destilada				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,4767	0,8419	0,0046	0,0091	0,1444	3,3500	0,0419	0,1010	0,2021	0,6550
B	4,7534	0,8782	0,0043	0,0087	0,1088	3,8781	0,0306	0,1194	0,2387	0,6113
C	4,9596	0,9012	0,0048	0,0095	0,0845	4,8841	0,0146	0,1506	0,3013	0,5335
D	5,1457	0,9253	0,0052	0,0104	0,0591	5,7996	0,0049	0,1756	0,3513	0,4682
E	5,2211	0,9371	0,0053	0,0107	0,0469	6,7251	0,0014	0,1978	0,3955	0,4053
F	5,5380	0,9632	0,0048	0,0095	0,0225	8,9081	0,0110	0,2409	0,4817	0,2664

Tabela 6.11 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 10, (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+água destilada				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,6628	0,8674	0,0081	0,0108	0,1137	3,1840	0,0542	0,1244	0,1658	0,6556
B	4,7383	0,8788	0,0089	0,0118	0,1005	3,6367	0,0248	0,1582	0,2110	0,6060
C	4,9240	0,9062	0,0365	0,0487	0,0086	4,2805	0,0133	0,4267	0,3201	0,2399
D	5,1658	0,9458	0,0065	0,0086	0,0391	4,7936	0,0031	0,2152	0,2870	0,4947
E	5,4928	0,9690	0,0104	0,0138	0,0068	5,4005	0,0082	0,2414	0,3218	0,4286
F	5,7845	0,9062	0,0365	0,0487	0,0086	6,5875	0,0133	0,3201	0,4267	0,2399

Tabela 6.12 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol), onde V representa a viscosidade, w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+ácido diluído				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,5018	0,7593	0,0097	0,0194	0,2116	3,3802	0,0518	0,0986	0,1971	0,6525
B	4,7886	0,8206	0,0067	0,0135	0,1592	4,0139	0,0267	0,1225	0,2449	0,6059
C	4,9193	0,8384	0,0063	0,0125	0,1428	4,8137	0,0073	0,1483	0,2965	0,5479
D	5,2211	0,8644	0,0066	0,0132	0,1158	5,7141	0,0020	0,1721	0,3442	0,4817
E	5,3368	0,8712	0,0071	0,0141	0,1076	6,7754	0,0015	0,1968	0,3935	0,4082
F	5,7090	0,8945	0,0087	0,0174	0,0794	9,3055	0,0089	0,2508	0,5015	0,2388

Tabela 6.13 - Viscosidades e composições de cada fase do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

Ponto	Fase rica em biodiesel					Fase rica em glicerina+ácido diluído				
	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4	V (cSt)	w_1	w_2	w_3	w_4
A	4,7282	0,7681	0,0104	0,0139	0,2076	3,3248	0,0440	0,1360	0,1814	0,6386
B	4,9042	0,8078	0,0085	0,0113	0,1724	3,7071	0,0245	0,1564	0,2086	0,6105
C	5,1859	0,8630	0,0062	0,0083	0,1225	4,3001	0,0086	0,1857	0,2476	0,5581
D	5,3821	0,8951	0,0054	0,0072	0,0923	5,1306	0,0060	0,2261	0,3015	0,4664
E	5,5632	0,9202	0,0051	0,0068	0,0680	5,5582	0,0086	0,2488	0,3318	0,4108
F	5,8096	0,9473	0,0054	0,0072	0,0401	6,6698	0,0080	0,3224	0,4298	0,2398

Com os dados das Tabelas 6.8 à 6.13, nota-se que, assim como nos sistemas que envolvem biodiesel metílico, na fase aquosa (fase rica em glicerina/glicerina + água destilada/glicerina + ácido diluído) desses sistemas etílicos, a solubilidade do biodiesel é muito baixa. Isso mostra que é muito pequena a perda do biodiesel nas etapas de decantação, lavagem e purificação, o que prova que a água e o ácido são bons solventes de extração líquido-líquido neste processo. Em geral, ao aumentar a quantidade de etanol na fase aquosa, aumenta-se também a solubilidade do biodiesel nessa fase. Logo, a utilização de grandes quantidades de etanol durante a reação de transesterificação pode dificultar as etapas de separação, lavagem e purificação.

Os teores de glicerina e de água destilada/ácido sulfúrico na fase rica em biodiesel são muito baixos quando ocorre o equilíbrio líquido-líquido. Ao atingir o equilíbrio termodinâmico, uma maior quantidade de etanol tende a ser deslocado para a fase rica em glicerina/glicerina+água/glicerina+ácido diluído, mostrando que no processo de decantação grande parte do etanol é retirada da amostra junto com a glicerina. Ao se realizar a lavagem do biodiesel e separação da fase aquosa grande parte do etanol também é retirada da amostra junto com a glicerina e a água destilada/ácido diluído.

Os dados das Tabelas 6.8 à 6.13 podem ser melhor visualizados através das *tie-lines* dos sistemas, que foram plotadas nas Figuras 6.25 à 6.29, onde os pontos da fase rica em biodiesel estão representados por círculos, os pontos da fase rica em glicerina/glicerina+água destilada/glicerina+ácido diluído estão representados por quadrados e os pontos das *tie-lines* estão representados por losangos.

Figura 6.25 - *Tie-lines* para o sistema ternário 8: biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol

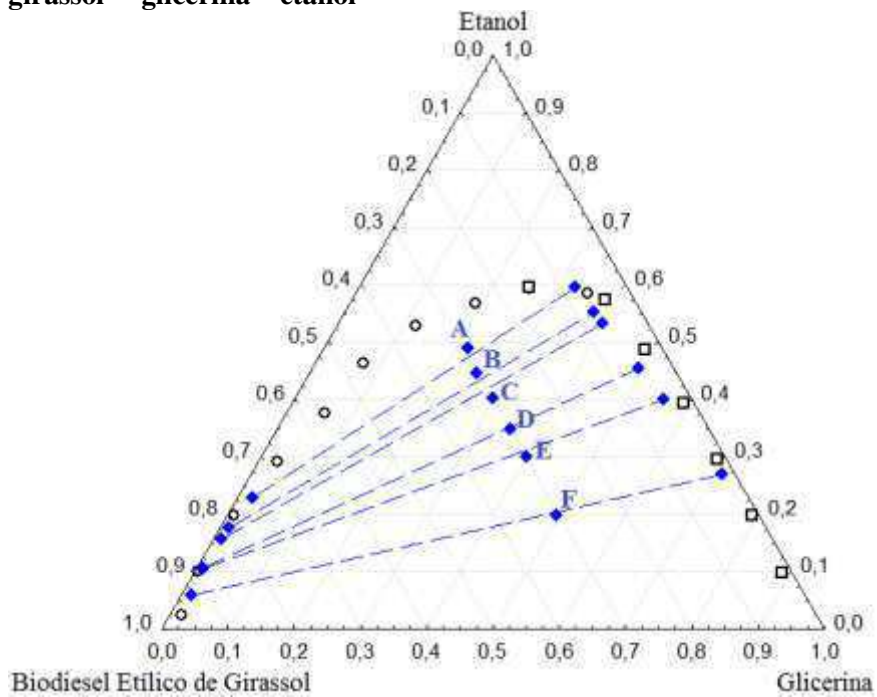


Figura 6.26 - *Tie-lines* para o sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

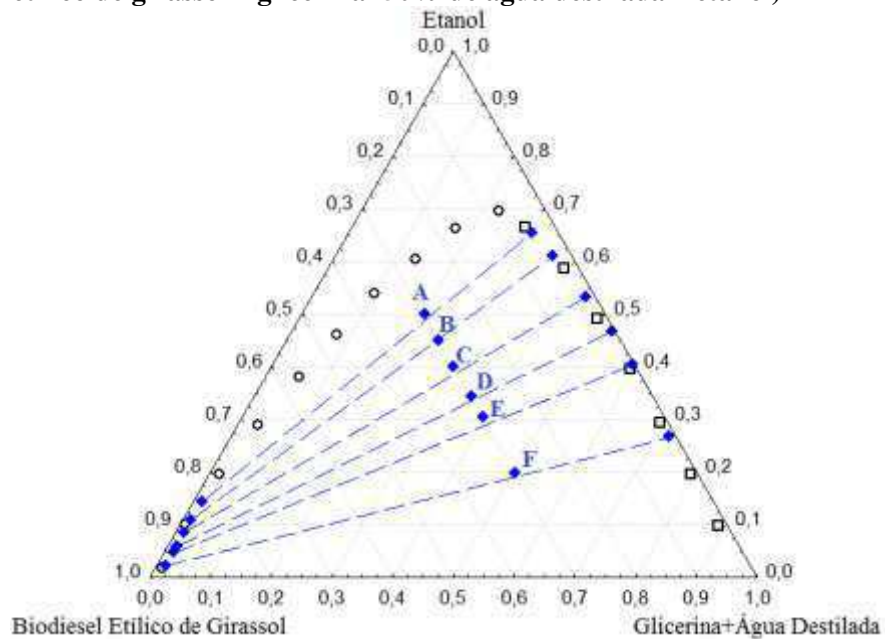


Figura 6.27 - *Tie-lines* para o sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

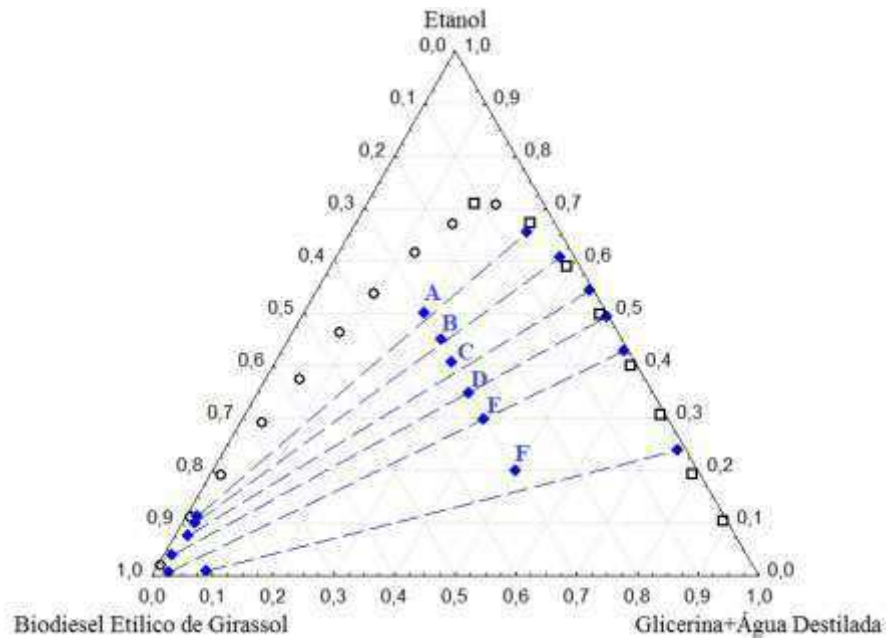


Figura 6.28 - *Tie-lines* para o sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

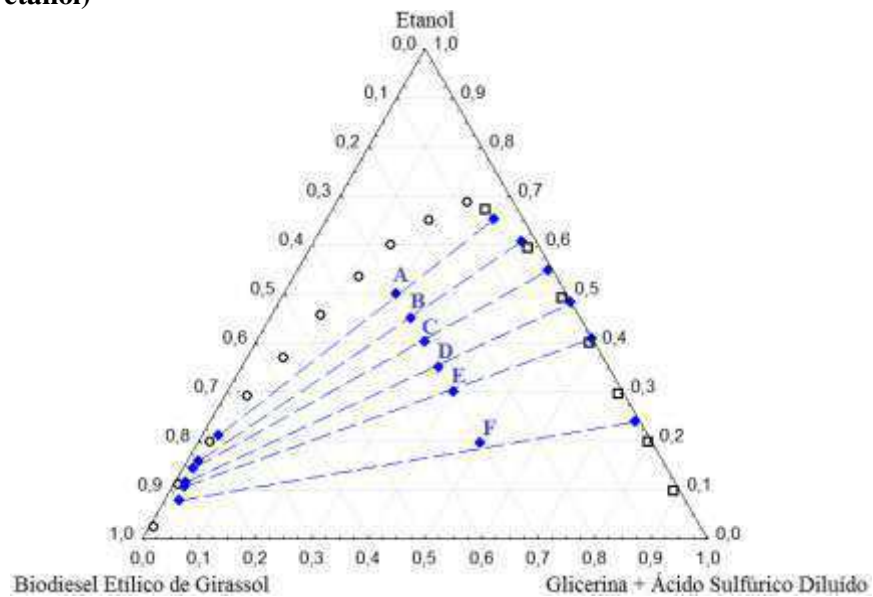
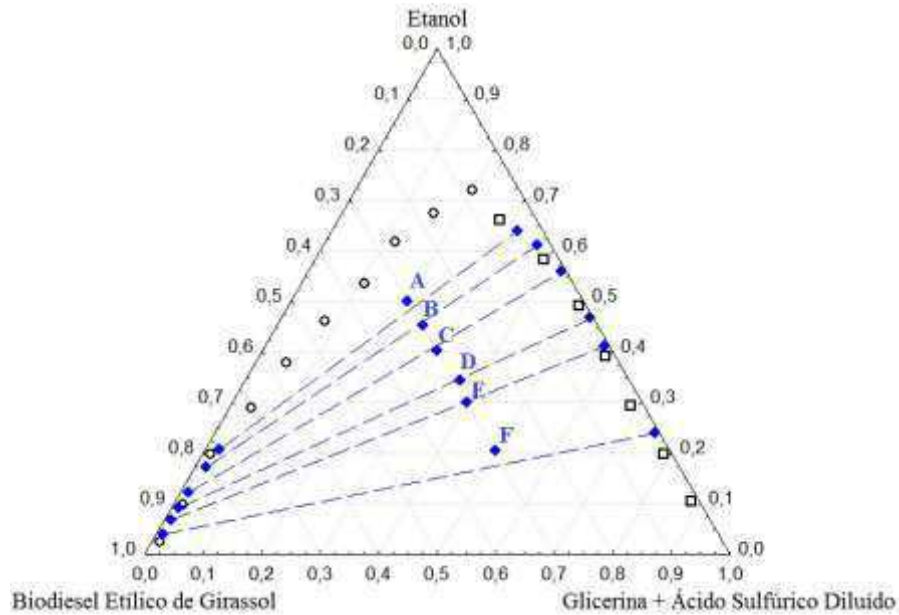


Figura 6.29 - Tie-lines para o sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)



Nas Figuras 6.25 à 6.29, as linhas de amarração estão bem próximas da composição global e apresentaram uma inclinação característica para sistemas que envolvem biodiesel. Ao reduzir a porcentagem de etanol na composição global, o ângulo de inclinação das *tie-lines* diminui, pois a porcentagem de etanol diminui de forma mais acentuada na fase rica em glicerina/glicerina+água/glicerina+ácido diluído do que na fase rica em biodiesel.

As curvas binodais do sistema 8 (sistema ternário biodiesel – glicerina – etanol), do sistema 9 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de água destilada – etanol) e do sistema 10 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+75% de água destilada – etanol) estão apresentadas na Figura 6.30. A Figura 6.31 mostra as curvas binodais do sistema 8 (sistema ternário biodiesel – glicerina – etanol), do sistema 11 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – etanol) e do sistema 12 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – etanol).

Figura 6.30 - Curvas binodais do sistema ternário 8 e dos sistemas pseudo-quaternários 9 e 10

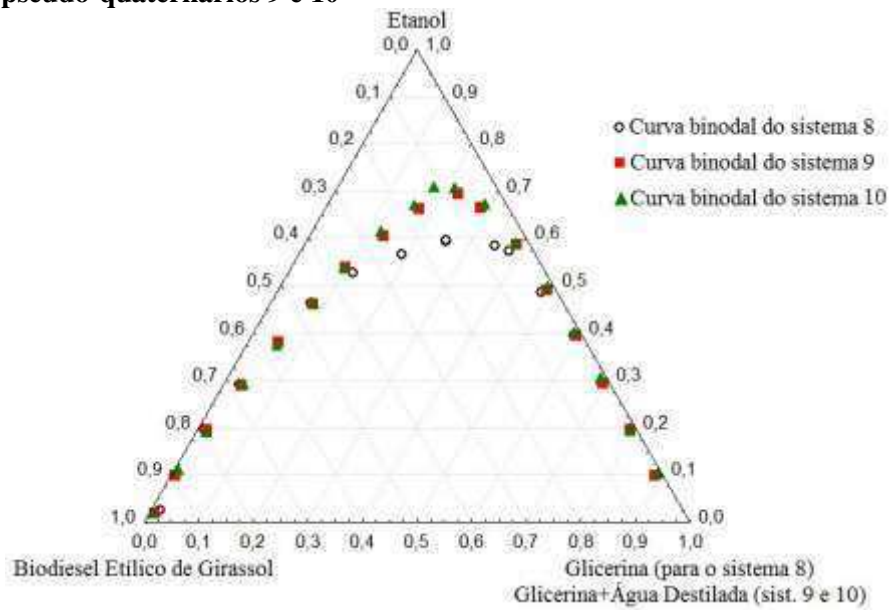
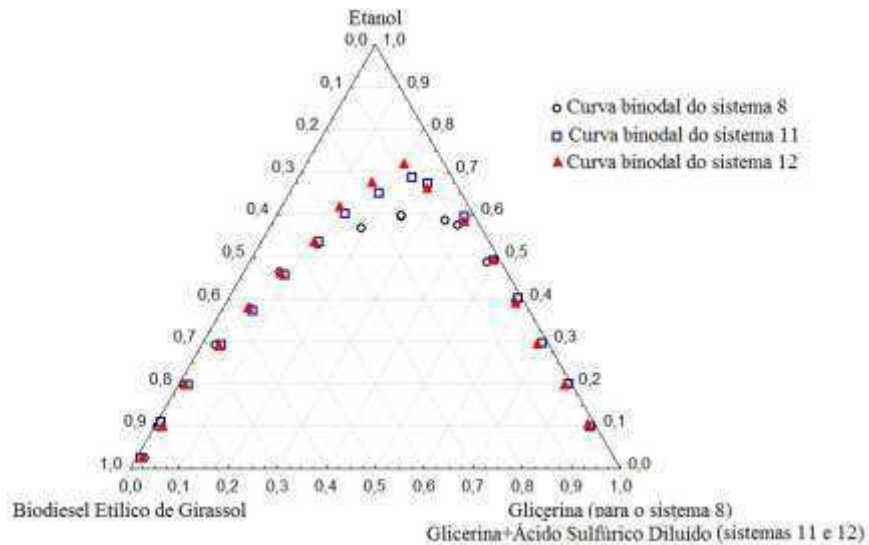


Figura 6.31 - Curvas binodais do sistema ternário 8 e dos sistemas pseudo-quaternários 11 e 12



A Figura 6.30 compara a curva binodal sem água destilada (sistema 1) com as duas binodais que contêm água destilada (sistema 4 – com 50% de água; e, sistema 5 – com 75% de água). A presença da água aumenta a região de separação de fases (região abaixo da curva binodal). Porém, não foi verificada uma mudança expressiva no comportamento da curva ao aumentar a quantidade de água destilada de 50% para 75% em relação à massa da glicerina.

Analisando a Figura 6.31 percebe-se que a presença de ácido sulfúrico diluído (sistema 6 – com 50% de ácido; e, sistema 7 – com 75% de ácido) também aumentou a região de

separação de fases. Entretanto, o aumento na quantidade de ácido diluído (de 50% para 75% em relação à massa da glicerina) não provocou grande alteração no comportamento da curva.

As curvas binodais e as *tie-lines* do sistema 8 (sistema ternário biodiesel – glicerina – etanol) e do sistema 9 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de água destilada – etanol) estão apresentadas na Figura 6.32. Já as curvas binodais e as *tie-lines* do sistema 8 (sistema ternário biodiesel – glicerina – etanol) e do sistema 11 (sistema pseudo-quaternário biodiesel – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – etanol) estão apresentadas na Figura 6. 33.

Figura 6.32 – Curvas binodais e *tie-lines* do sistema ternário 8 e do sistema pseudo-quaternário 9

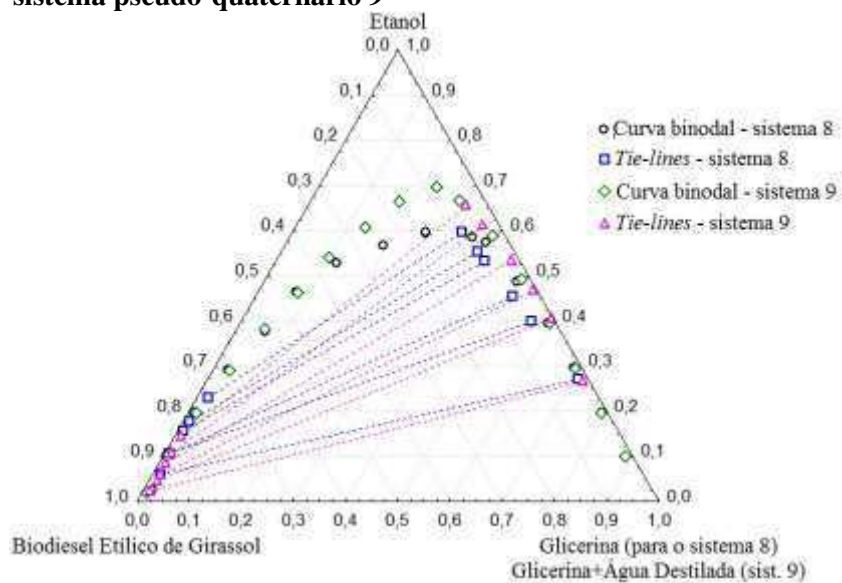
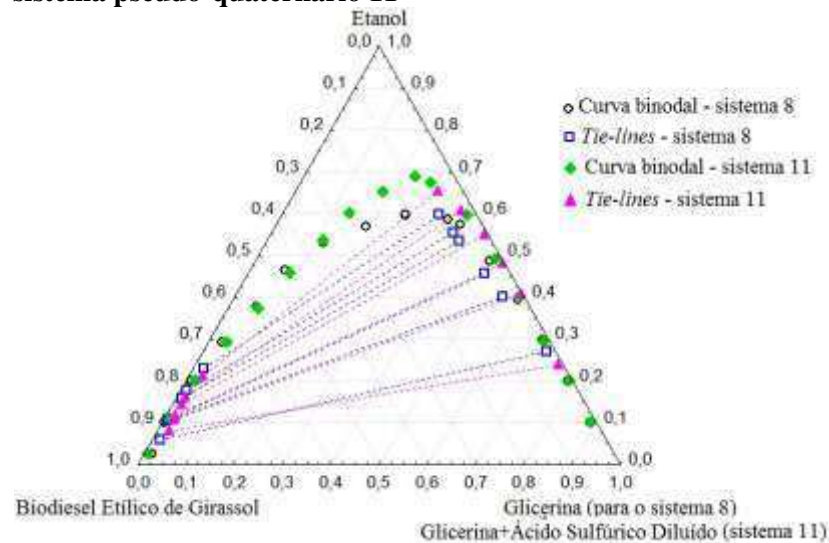


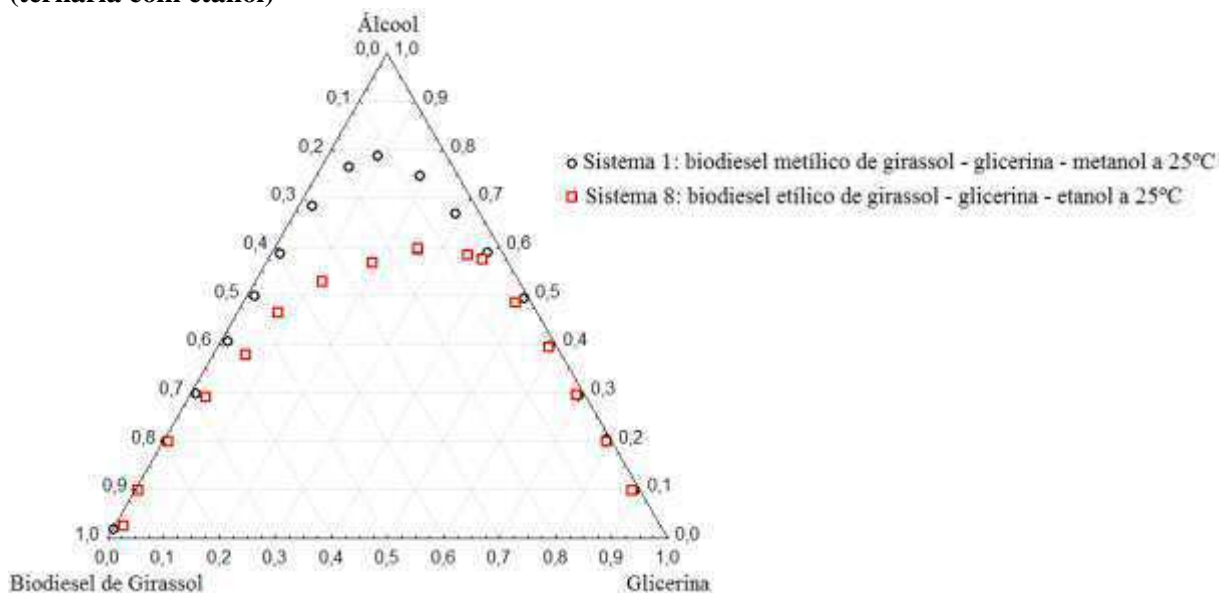
Figura 6. 33 – Curvas binodais e *tie-lines* do sistema ternário 8 e do sistema pseudo-quaternário 11



A Figura 6.32 e a Figura 6.33 mostram, respectivamente, que a presença de água destilada e de ácido sulfúrico diluído aumentam a região de separação de fases (região abaixo da curva binodal). Além disso, a água (Figura 6.32) diminui a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina+água, assim como o ácido diluído (Figura 6.33) diminui a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina+ácido. Logo, a quantidade de biodiesel perdida nos processos de lavagem com água e com ácido é menor que a quantidade de biodiesel perdida no processo natural de decantação que ocorre logo após a reação de transesterificação. Essa diferença se torna mais evidente no topo da curva.

A Figura 6.34 compara a curva binodal do sistema 1 (sistema ternário com metanol) com a curva binodal do sistema 8 (sistema ternário com etanol), ambos a 25°C.

Figura 6.34 – Curva binodal do sistema 1 (ternária com metanol) e curva binodal do sistema 8 (ternária com etanol)



Comparando-se as curvas da Figura 6.34, observa-se um grande aumento da região de imiscibilidade ao utilizar-se metanol. Uma possível explicação para isso pode ser o fato de o metanol ser mais reativo que o etanol. Conforme pode ser visto na Figura 6.34 e na Tabela AI.1, serão miscíveis à 25°C as misturas ternárias de biodiesel, glicerina e etanol em que o percentual de etanol na mistura seja maior que 60%, independentemente das porcentagens dos demais componentes; quando o percentual de etanol for inferior a 60%, a mistura poderá ser miscível ou não, a depender das composições dos outros componentes. Por outro lado, pode ser visto na Figura 6.34 e na Tabela AI. 8 que quando o álcool utilizado é o metanol, serão miscíveis a 25°C as misturas ternárias de biodiesel, glicerina e metanol em que o percentual

de metanol na mistura seja superior a 80%, independentemente das porcentagens dos outros componentes.

6.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A qualidade dos parâmetros de interação calculados através do modelo UNIQUAC pode ser testada ao comparar os dados experimentais e os valores preditos por tal modelo (ARDILA, 2009). As Figuras 6.35 à 6.44 comparam as tie-lines obtidas experimentalmente com as tie-lines preditas pelo modelo UNIQUAC. As Tabelas 6.14 à 6.23 apresentam os parâmetros de interação binária obtidos para os sistemas analisados e os erros dos respectivos sistemas.

Figura 6.35 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário: biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a 25°C

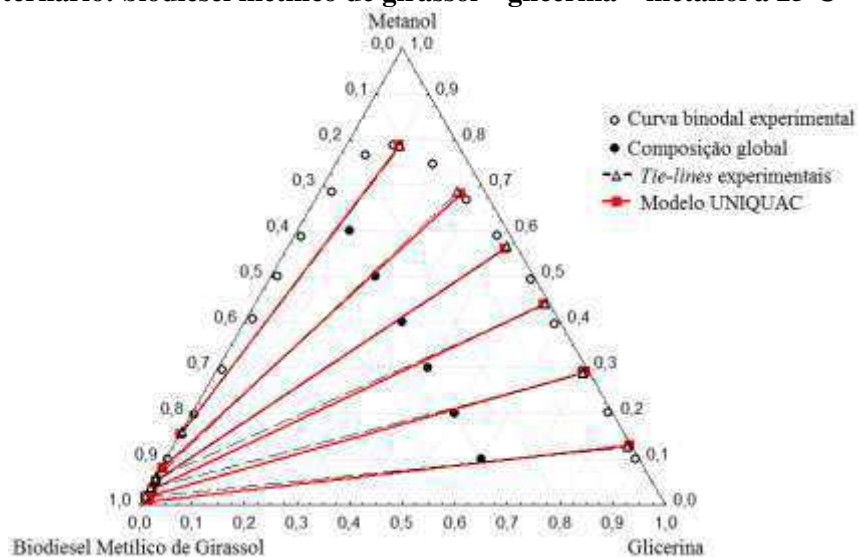


Tabela 6.14 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema ternário de biodiesel metílico de girassol (1) - glicerina (2) - metanol (3)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	84,49	130,00	0,25
1-3	371,19	14,39	
2-3	-248,36	107,60	

Figura 6.36 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 4: biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol a 25°C

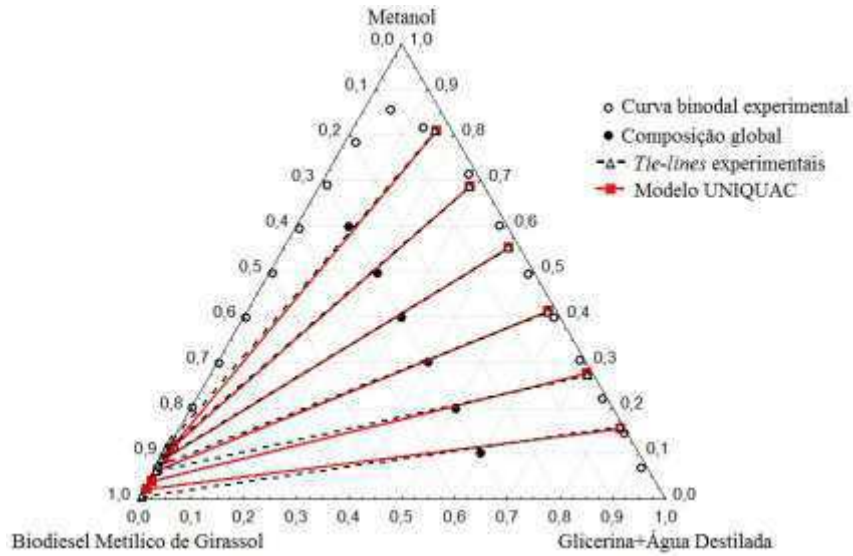


Tabela 6.15 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 4: biodiesel metílico de girassol (1) – água destilada (2) - glicerina (3)- metanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	424,94	-53,79	0,18
1-3	149,03	140,98	
1-4	221,50	217,92	
2-3	358,62	-611,06	
2-4	431,12	695,63	
3-4	-326,18	959,51	

Figura 6.37 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 5: biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol a 25°C

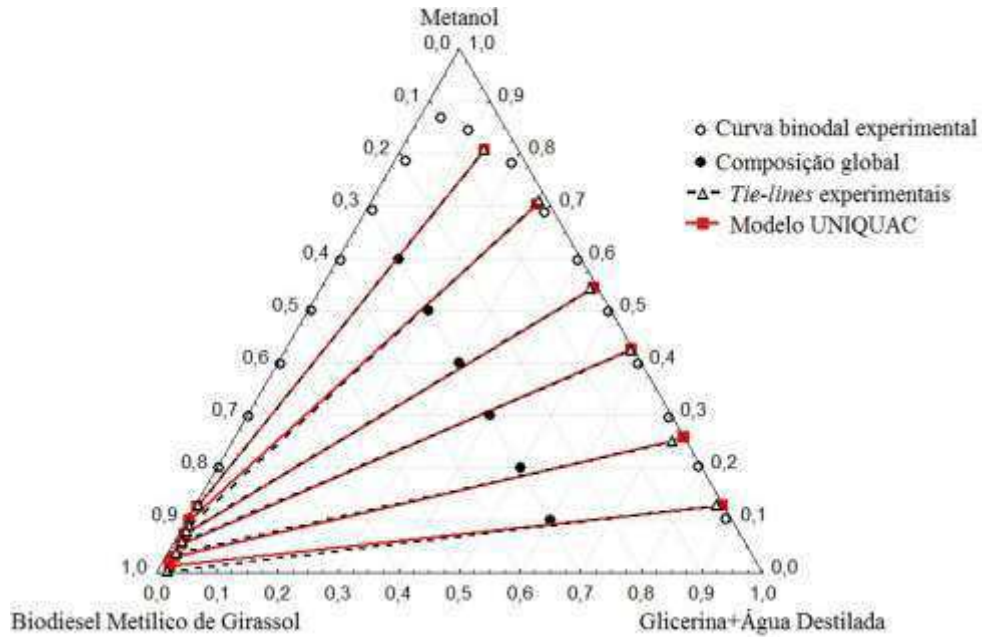


Tabela 6.16 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 5: biodiesel metílico de girassol (1) – água destilada (2) – glicerina (3) - metanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	645,22	630,77	0,18
1-3	119,20	-103,12	
1-4	350,94	51,38	
2-3	-72,73	-232,86	
2-4	387,48	714,39	
3-4	-426,20	393,19	

Figura 6.38 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 6: biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol a 25°C

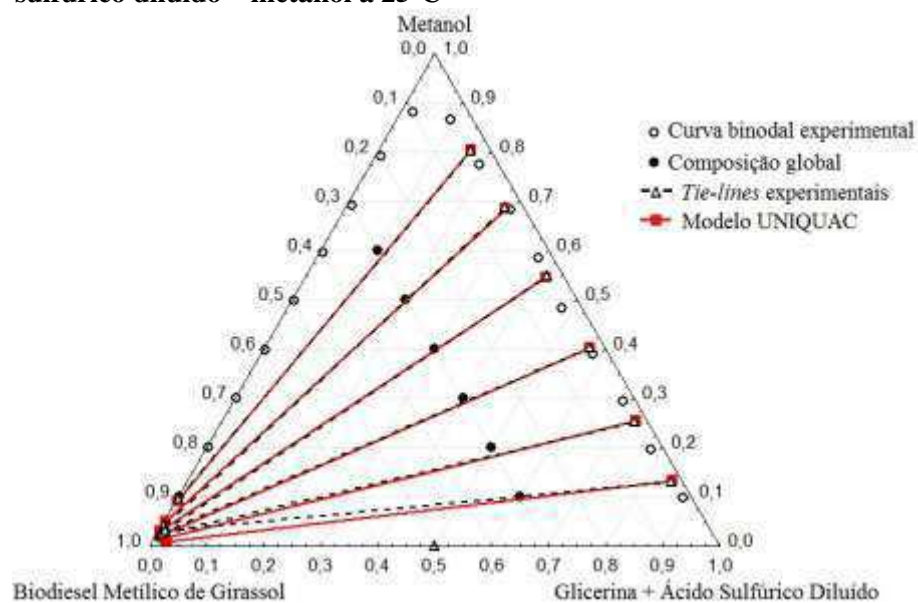


Tabela 6. 17 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 6: biodiesel metílico de girassol (1) – ácido sulfúrico diluído (2) – glicerina (3) - metanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	556,26	585,75	0,12
1-3	339,26	-220,00	
1-4	229,16	65,72	
2-3	-40,34	-304,10	
2-4	392,81	728,82	
3-4	-681,44	239,98	

Figura 6.39 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 7: biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol a 25°C

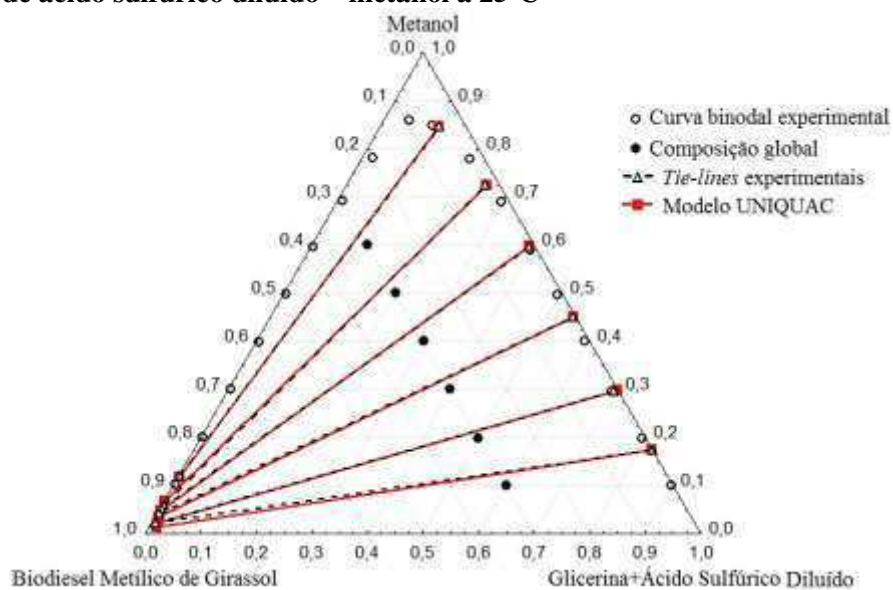


Tabela 6.18 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 7: biodiesel metílico de girassol (1) – ácido sulfúrico diluído (2) – glicerina (3) - metanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	617,95	649,23	0,06
1-3	148,46	-138,36	
1-4	352,92	44,54	
2-3	-105,54	-271,75	
2-4	400,06	725,71	
3-4	-552,93	368,97	

Figura 6. 40 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 8: ternário de biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C

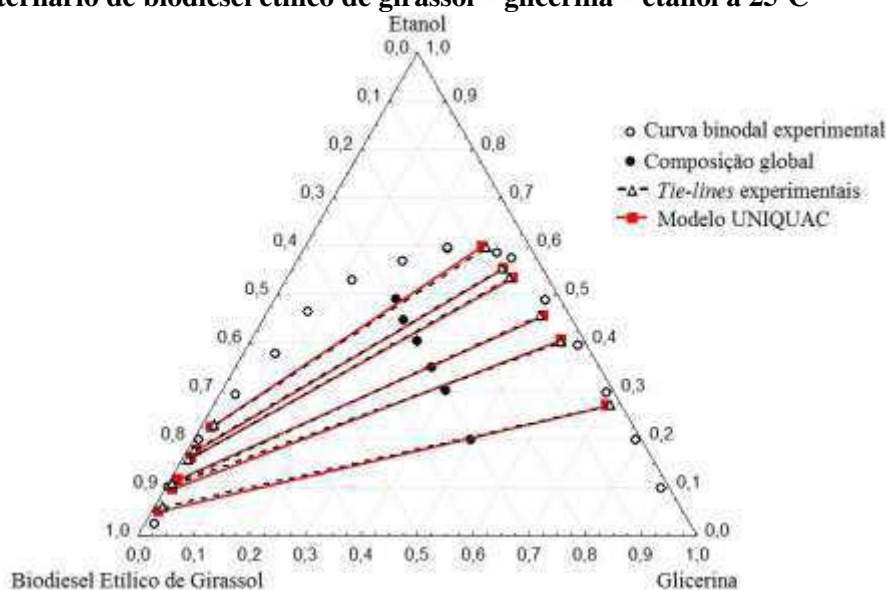


Tabela 6.19 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema 8: ternário de biodiesel etílico de girassol (1) - glicerina (2) - etanol (3)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	237,30	-38,69	0,12
1-3	31,44	23,70	
2-3	-199,48	120,53	

Figura 6.41 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 9: biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol a 25°C

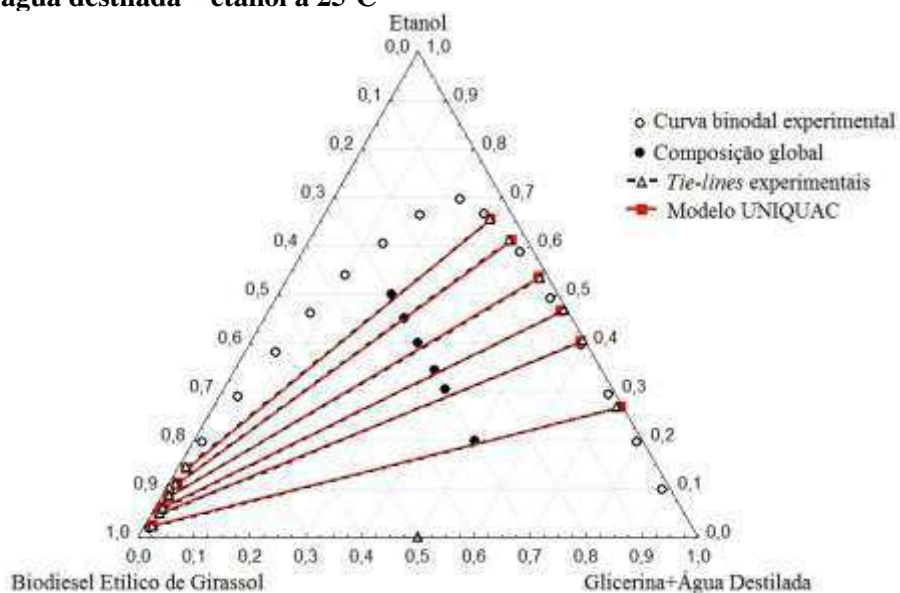


Tabela 6.20 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 9: biodiesel etílico de girassol (1) – água destilada (2) - glicerina (3)- etanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	343,06	136,79	0,03
1-3	148,28	-31,53	
1-4	70,70	70,08	
2-3	-125,73	-151,24	
2-4	-26,28	-91,98	
3-4	-328,00	1315,88	

Figura 6.42 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 10: biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol a 25°C

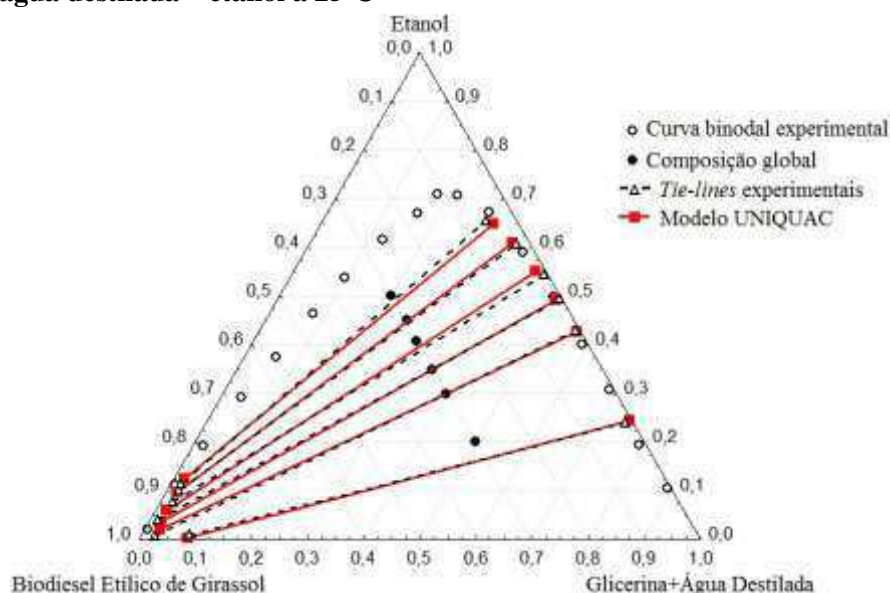


Tabela 6.21 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 10: biodiesel etílico de girassol (1) – água destilada (2) – glicerina (3) - etanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	-60,95	43,89	0,27
1-3	-26,85	206,58	
1-4	62,03	-15,39	
2-3	665,79	252,81	
2-4	-264,14	-750,47	
3-4	592,37	-362,21	

Figura 6. 43 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 11: biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol a 25°C

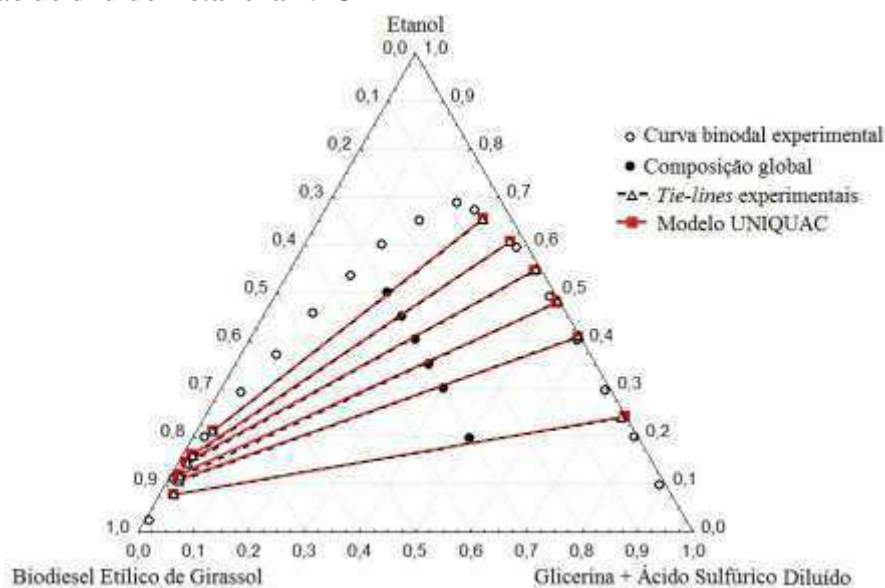


Tabela 6.22 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 11: biodiesel etílico de girassol (1) – ácido diluído (2) – glicerina (3) - etanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	877,98	-99,67	0,14
1-3	132,97	563,97	
1-4	-72,79	208,05	
2-3	408,10	-162,84	
2-4	-474,60	-169,32	
3-4	385,09	1363,38	

Figura 6.44 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudo-quaternário 12: biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol a 25°C

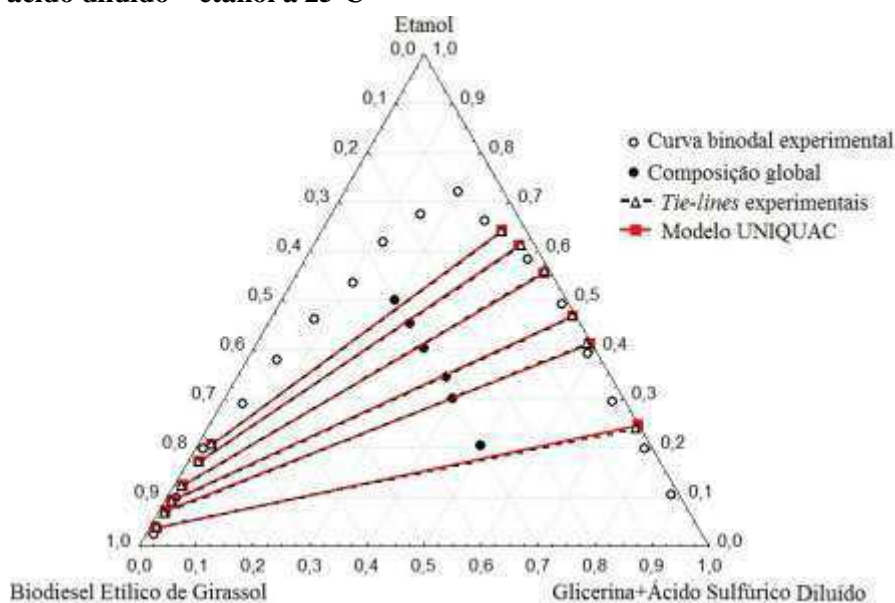


Tabela 6.23 – Parâmetros de interação binários UNIQUAC e erro para o sistema pseudo-quaternário 12: biodiesel etílico de girassol (1) – ácido diluído (2) – glicerina (3) - etanol (4)

Par $i-j$	A_{ij}	A_{ji}	Erro (%)
1-2	268,72	424,24	0,05
1-3	402,57	-28,14	
1-4	113,61	-43,28	
2-3	605,44	-205,42	
2-4	-313,04	-200,59	
3-4	681,95	435,46	

As Figuras 6.35 à 6.44 mostram que os valores calculados estão bem próximos dos dados experimentais. Logo, o modelo UNIQUAC se adequa bem aos dados experimentais, tanto na fase rica em biodiesel quanto na fase rica em glicerina/glicerina+água/glicerina+ácido diluído. Os desvios globais, apresentados nas Tabelas 6.14 à 6.23, também comprovam que o modelo UNIQUAC representa de modo satisfatório os dados de ELL dos sistemas estudados, uma vez que houve apenas uma pequena dispersão entre os valores calculados e os dados experimentais, sendo o maior desvio da ordem de 0,27%.

7. CONCLUSÕES

Foi realizada a caracterização do óleo de girassol refinado e dos biodieseis metílico e etílico de girassol, sendo obtidos bons resultados, ou seja, os valores encontrados experimentalmente estão de acordo (ou muito próximos) com os valores encontrados na literatura. A análise dessas propriedades é muito importante, uma vez que, na realização dos experimentos, a pureza é crucial para a obtenção de bons resultados.

Foi realizado o estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) do sistema ternário formado por biodiesel metílico de girassol – glicerina – metanol a três temperaturas diferentes: 25°C, 35°C e 45°C, tendo sido observado que foi pequeno o efeito da temperatura sobre a curva binodal.

Foram levantados dados para o sistema ternário de biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol. Adicionalmente, foram realizados estudos para os sistemas pseudo-quaternários: biodiesel etílico de girassol – glicerina+água destilada – etanol; biodiesel etílico de girassol – glicerina+ácido diluído – etanol; biodiesel metílico de girassol – glicerina+água destilada – metanol; biodiesel metílico de girassol – glicerina+ácido diluído – metanol. Na literatura são encontrados pouquíssimos trabalhos sobre sistemas pseudo-quaternários relacionados às etapas de produção e purificação do biodiesel.

Foram realizados com sucesso os experimentos de ELL relacionados à elaboração da curva binodal e às análises. Foi observado que é possível utilizar uma metodologia relativamente simples e com custo reduzido para a obtenção dos dados referentes às *tie-lines*. Os bons resultados obtidos foram apresentados na seção dos resultados. Em todos os sistemas em que foram determinadas as *tie-lines*, observou-se que a solubilidade do biodiesel é muito baixa na fase glicerina ou aquosa, mostrando que é pequena a perda do biodiesel durante a decantação, lavagem e purificação do produto reacional. Dessa forma, conclui-se que a água destilada e o ácido sulfúrico diluído são bons solventes de extração líquido-líquido. Geralmente, ao elevar a quantidade de álcool na fase glicerina ou aquosa, eleva-se também a solubilidade do biodiesel nessa fase, mostrando que as etapas de separação, lavagem e purificação podem ser mais difíceis se forem utilizadas grandes quantidades de álcool durante a reação de transesterificação.

No ELL, grande fração de álcool é deslocada para a fase glicerina ou aquosa. Logo, uma quantidade considerável de álcool é retirada da amostra junto com a glicerina durante a decantação e a lavagem.

Comparando-se os dados experimentais do sistema ternário desenvolvido à 25°C com os sistemas pseudo-quaternários de biodiesel de girassol – álcool – glicerina+água destilada/glicerina+ácido diluído, verificou-se que as presenças de água e de ácido aumentam a região de imiscibilidade, tanto nos sistemas que envolvem metanol quanto nos sistemas que envolvem etanol.

Os dados experimentais foram utilizados para realizar a modelagem termodinâmica. O *software Excel 2010* juntamente com o seu suplemento *Solver* e o *XSEOS* mostraram-se apropriados a serem utilizados na correlação dos dados experimentais do ELL a fim de obter os parâmetros de interação binária do modelo termodinâmico.

Os dados do ELL obtidos experimentalmente foram comparados com os valores calculados através do modelo UNIQUAC e verificou-se que esse modelo termodinâmico apresentou resultados satisfatórios, pois os valores calculados ficaram próximos aos dados experimentais, apresentando desvios de, no máximo, 0,27%.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- Realizar estudos de equilíbrio líquido-líquido com biodiesel proveniente de outras matérias-primas;
- Desenvolver outros modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade adequados, utilizando-se, por exemplo, o NRTL;
- Estudar o coeficiente de distribuição, bem como a seletividade;
- Estudar modelos empíricos.

9. REFERÊNCIAS

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, p. 515-527, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445**: Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4052**: Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 2011.

ANDERSON, T.F.; PRAUSNITZ, J.M. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, p. 552–561, 1978.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111-114, 2002.

ARDILA, Y. C. **Sistemas de Extração Líquido-Líquido para Processos de Purificação de Biodiesel**. Campinas, 2009. 197 f., Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.

ARZAMENDI, G.; ARGUIÑARENA, E.; CAMPO, I.; GANDÍA, L. M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 31–40, 2006.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496 – 504, 2016.

BASSO, R. C.; MIYAKE, F. H.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at $T/K = 298.2$, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils. **Fuel**, v. 117, p. 590-597, 2014.

BENETI, S. C.; LANZA, M.; MAZUTTI, M. A.; KUNITA, M. H.; CARDOZO-FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. Experimental (liquid + liquid) equilibrium data for ternary and quaternary mixtures of fatty acid methyl and ethyl esters (FAME/FAEE) from soybean oil. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 68, p. 60-70, 2014.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; SHIOZAWA, S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. (Liquid + liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 89, p. 148 – 158, 2015.

BISPO, F. B. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá (*sterculia striata*) -glicerina-etanol**. Maceió, 2016. 41f. TCC (Graduação), Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

BRASIL. Resolução ANP N° 7, de 19.3.2008 – **D.O.U. 20.3.2008**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23 agosto 2016.

BRASIL. Resolução n° 482, de 23 de setembro de 1999. **Diário Oficial da União** n°196-E, 13 de outubro de 1999. Seção 1, pág. 82-87. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>. Acesso em: 22 março 2012.

CARMO, F. R.; EVANGELISTA, N. S.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; FERNANDES, F. A. N.; SANT'ANA, H. B. Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid–liquid equilibrium of biodiesel + glycerol + alcohol systems. **Fuel**, v. 125, p. 57 – 65, 2014.

CASTIER, M. An Open Software for Chemical Engineering Thermodynamics. **Chemical Engineering Education**, v. 42, p 74 - 81, 2008.

CONAB, 2017. **Girassol**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 16 fevereiro 2017.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

COTABARREN, N.; HEGEL, P.; PEREDA, S. Thermodynamic model for process design, simulation and optimization in the production of biodiesel. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 108-112, 2014.

CUNICO, L. P. **Modelagem de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor para sistemas binários, ternários, quaternários e pseudo-quaternários, envolvendo a produção de biodiesel**. Campinas, 2012. 266 f., Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

DAGOSTIN, J. L. A.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Liquid–liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**, v. 141, p. 164-172, 2015

DALMOLIN, I. A. L. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de farelo de arroz refinado / etanol anidro / água / hexano**, Campinas,

2009, 152 f., Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. João Pessoa, 2006. 122 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in energy and combustion science**, v. 31, p. 466-487, set. 2005.

EL-GENDY, N. S.; DERIASE, S. F.; HAMDY, A.; ABDALLAH, R. I. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 37 – 48, 2015.

EMBRAPA, 2004. **A vez do girassol**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2001/artigo.2004-12-07.2556958776/>>. Acesso em: 17 abril 2012.

FONSECA, F. A. S.; VIDAL-VIEIRA, J. A.; RAVAGNANI, S. P. Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8151-8157, 2010.

FRANÇA, B. B. **Levantamento experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel de soja**. Rio de Janeiro, 2013. 143 f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal of the American oil Chemists's Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, Oct. 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American oil Chemists's Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, Oct. 1984.

FROLKOVA, A.; ZAKHAROVA, D.; FROLKOVA, A; BALBENOV, S. Liquid-liquid and liquid-liquid equilibrium for ternary system water-acetonitrile-cyclohexene at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 10-14, 2016.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

GOMES FILHO, J. C. **Estudo da produção de biodiesel etílico de chichá (*sterculia striata*) e do equilíbrio de fases líquido-líquido para o sistema contendo biodiesel + álcool +**

glicerina, Maceió, 2013. 66 f., Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas.

GONÇALVES, J. D.; AZNAR, M.; SANTOS, G. R. Liquid–liquid equilibrium data for systems containing Brazil nut biodiesel + methanol + glycerin at 303.15 K and 323.15 K. **Fuel**, v. 133, p. 292 – 298, 2014.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; SAKURAI, N.; MORIYAMA, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. **Fuel**, v. 88, p. 81–86, 2009.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. Curitiba, 2007. 120f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

LEMMON, E.W.; MCLINDEN, M.O.; FRIEND, D.G. **Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry Web- Book**, NIST Standard Reference Database Number 69., Gaithersburg, MD, n.d. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/>>.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LOPES, A. C. O. **Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica**, Maceió, 2008. 57f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas.

LUTZ, I. A.. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4. ed., 1. ed. digital, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br/>>. Acesso em 25 de fevereiro de 2017.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, feb. 1999.

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**, Campinas, 2010, 180 f., Tese (Doutorado) – Departamento de processos químicos da Universidade estadual de Campinas.

MAGHAMI, M.; SEYF, J. Y.; SADRAMELI, S. M.; HAGHTALAB, A. Liquidliquid phase equilibrium in ternary mixture of waste fish oil biodieselemethanoleglycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 409, p. 124-130, 2016.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, p. 331–339, 1981.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MERZOUGUI, A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HASSEINE, A.; LAIADI, D.; LABED, N. Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 84-92, 2015.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4719–4733, 2012.

NUNES, J. C. **Avaliação do efeito da agitação e mistura no processo de Produção do biodiesel de girassol, via transesterificação Etilica**, Maceió, 2013, 68 f., Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas.

NUNES, J. C.; SMITH, J. P.; ANDRADE, A. G.; JUNIOR, A. M. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo do Processo de Produção para o Biodiesel de Girassol, Utilizando KOH como Catalisador. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3., 2009, Brasília. **Anais...** Brasília, 2009. v. 3, p. 729 e 730.

OLIVEIRA, L. M. T. M. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel – glicerol – álcool**. Maceió, 2013. 66f. TCC (Graduação), Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

PAES, J. M. V. Utilização do girassol em sistemas de cultivo. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 34-41, 2005.

PAOLA, M. G.; RICCA, E.; CALABRÒ, V.; CURCIO, S.; LORIO, G. Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5126–5131, 2009.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria nir, calibração multivariada e seleção de variáveis**, João Pessoa, 2007, 75 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

PINHEIRO, R. S. **Estudo da extração líquido-líquido para o processo de purificação de biodiesel metílico**. 2013. 98 F. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

PINHEIRO, R. S.; BESSA, A. M. M.; QUEIROZ, B. A.; DUARTE, A. M. S. F.; SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Optimization of the methylic biodiesel

purification process by intermediate of liquid–liquid equilibrium data for ternary systems containing methanol + water + (soybean, corn or brown shell of coconut) biodiesel. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 30-36, 2014.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed, New Jersey: 1999Prentice-Hall Inc., 1999.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo de Variáveis Operacionais no Processo de Produção de Ésteres Etfílico (Biodiesel), Obtidos a partir do Óleo de Soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP, 33. 2007.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; ZABALA, S.; GANDIA, L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 147 – 155, 2015.

RIBEIRO, L. M. O. **Estudo do processo de produção de biodiesel de óleo de coco catalisado enzimicamente**. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

ROCHA, E. G. A.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; DUVOISIN JR., S.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. **Fuel**, v. 128, p. 356 – 365, 2014.

ROSTAMI, M.; RAEISSI, S.; MAHMOODI, M.; NOWROOZI, M. Liquid-Liquid Equilibria in Biodiesel Production. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 90, p. 147-154, 2013.

ROSTAMI, M.; RAEISSI, S.; RANJBARAN, M.; MAHMOODI, M.; NOWROOZI, M. Experimental investigation and modeling of liquid–liquid equilibria intwo systems of concern in biodiesel production. **Fluid Phase Equilibria**, v. 353, p. 31 – 37, 2013.

SÁNCHEZ, B. S.; BENITEZ, B.; QUERINI, C. A.; MENDOW, G. Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 29 – 35, 2015.

SANTIAGO, R. S. D. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e Sulfolano**, Campinas, 2005, 146 f., Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

SANTOS, Z. M. **Cultivo de girassol em diferentes épocas no norte Fluminense: características morfológicas, produtivas e teor de óleo**, Campos dos Goytacazes, 2014, 75 f., Tese (Doutorado) - Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

SEBRAE: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Disponível em < <http://www.biblioteca.sebrae.com.br> >. Acesso em: 18 de março de 2012.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355–2373, 2008.

SILVA, C. A. S. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel**, Campinas, 2011, 204 f., Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, Sétima Edição, Editora LTC, 2007.

SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A. Comparação físico-química de biodiesel de óleo de girassol lavado e destilado. **Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimento em Tecnologia de Alimentos**, v. 1, p. 24-29, 2007.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U.; The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2688-2699, 2007.

TOIKKA, M; SAMAROV, A.; TROFIMOVA, M; GOLIKOVA, A.; TSVETOV, N. Solubility, liquid–liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 303.15 K and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 373, p. 72-79, 2014.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3. ed. Auckland: McGraw-Hill, 1982, 784p.

VERMA, P., SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319 – 333, 2016.

YANCY-CABALLERO, D. M.; GUIRARDELLO, R. Modeling and parameters fitting of chemical and phase equilibria in reactive systems for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 544-555, 2015.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p.1-16, 2003.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, p. 1130–1135, 2006.

APÊNDICE I

Tabela AI.1 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 25°C

Fase Rica em Biodiesel			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,1863	0,0492	0,7645
2	0,2910	0,0242	0,6848
3	0,3979	0,0155	0,5866
4	0,4861	0,0144	0,4995
5	0,5816	0,0127	0,4057
6	0,6939	0,0094	0,2967
7	0,7958	0,0052	0,1990
8	0,8965	0,0039	0,0996
9	0,9795	0,0018	0,0187
Fase Rica em Glicerina			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,1233	0,0890	0,7877
2	0,0687	0,1852	0,7461
3	0,0444	0,2883	0,6673
4	0,0259	0,3852	0,5889
5	0,0093	0,4966	0,4941
6	0,0127	0,5916	0,3957
7	0,0105	0,6956	0,2939
8	0,0080	0,7894	0,2026
9	0,0073	0,8934	0,0993

Tabela AI.2 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 35°C

Fase Rica em Biodiesel			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,0865	0,1491	0,7644
2	0,1928	0,0407	0,7665
3	0,2892	0,0367	0,6741
4	0,3871	0,0332	0,5797
5	0,4893	0,0214	0,4893
6	0,5911	0,0148	0,3941
7	0,6939	0,0093	0,2968
8	0,7931	0,0080	0,1989
9	0,8950	0,0056	0,0994
Fase Rica em Glicerina			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,1158	0,0888	0,7954
2	0,0577	0,1885	0,7538
3	0,0435	0,2869	0,6696
4	0,0256	0,3895	0,5849
5	0,0129	0,4939	0,4932
6	0,0135	0,5919	0,3946
7	0,0080	0,6937	0,2983
8	0,0105	0,7911	0,1984

Tabela AI. 3 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário biodiesel metílico de girassol – glicerina - metanol a 45°C

Fase Rica em Biodiesel			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,0843	0,1608	0,7549
2	0,1855	0,0739	0,7406
3	0,2821	0,0598	0,6581
4	0,3827	0,0424	0,5749
5	0,4829	0,0361	0,4810
6	0,5850	0,0256	0,3894
7	0,6867	0,0178	0,2955
8	0,7889	0,0148	0,1963
9	0,8868	0,0148	0,0984
Fase Rica em Glicerina			
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Metanol (w_3)</i>
1	0,1811	0,0827	0,7362
2	0,0719	0,1855	0,7426
3	0,0516	0,2843	0,6641
4	0,0291	0,3888	0,5821
5	0,0249	0,4866	0,4885
6	0,0297	0,5817	0,3886
7	0,0285	0,6786	0,2929
8	0,0262	0,7792	0,1946

Tabela AI.4 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 4: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada - metanol

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(cSt)
1	0,0943	0,0172	0,0344	0,8541	-
2	0,1956	0,0071	0,0143	0,7830	-
3	0,2959	0,0047	0,0095	0,6899	-
4	0,3971	0,0029	0,0058	0,5942	-
5	0,4963	0,0027	0,0054	0,4956	2,6709
6	0,5964	0,0019	0,0037	0,3980	2,8017
7	0,6965	0,0017	0,0033	0,2985	3,1387
8	0,7961	0,0015	0,0029	0,1995	3,6266
9	0,8956	0,0017	0,0033	0,0994	4,6477
10	0,9762	0,0015	0,0030	0,0193	5,5833
Fase Rica em Glicerina+Água Destilada					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(cSt)
1	0,0508	0,0446	0,0898	0,8148	1,1519
2	0,0169	0,0924	0,1785	0,7122	1,6046
3	0,0144	0,1297	0,2567	0,5992	2,2484
4	0,0118	0,1650	0,3294	0,4938	3,1035
5	0,0113	0,1968	0,3945	0,3974	4,2302
6	0,0090	0,2287	0,4579	0,3044	5,6990
7	0,0082	0,2582	0,5140	0,2196	7,0672
8	0,0057	0,2843	0,5663	0,1437	8,5661
9	0,0115	0,3073	0,6130	0,0682	10,3517

Tabela AI.5 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 5: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada - metanol

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(cSt)
1	0,0964	0,0155	0,0206	0,8675	-
2	0,1963	0,0079	0,0105	0,7853	-
3	0,2963	0,0053	0,0070	0,6914	-
4	0,3971	0,0034	0,0046	0,5949	-
5	0,4948	0,0026	0,0035	0,4991	2,4144
6	0,5965	0,0024	0,0032	0,3979	2,5653
7	0,6981	0,0015	0,0019	0,2985	2,8822
8	0,7956	0,0016	0,0021	0,2007	3,4556
9	0,8948	0,0014	0,0018	0,1020	4,4163
10	0,9689	0,0038	0,0051	0,0222	5,5078
Fase Rica em Glicerina+Água Destilada					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(cSt)
1	0,0638	0,0401	0,0534	0,8427	1,0412
2	0,0238	0,0839	0,1118	0,7805	1,2977
3	0,0160	0,1270	0,1693	0,6877	1,6448
4	0,0076	0,1702	0,2270	0,5952	2,1780
5	0,0059	0,2130	0,2840	0,4971	2,7514
6	0,0058	0,2556	0,3407	0,3979	3,5059
7	0,0061	0,2994	0,3992	0,2953	4,2956
8	0,0047	0,3402	0,4537	0,2014	5,1608
9	0,0094	0,3807	0,5076	0,1023	5,8549

Tabela AI.6 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 6: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol –glicerina+50% de ácido sulfúrico diluído – metanol

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0978	0,0073	0,0147	0,8802	-
2	0,1980	0,0033	0,0066	0,7921	-
3	0,2978	0,0034	0,0067	0,6921	-
4	0,3973	0,0023	0,0045	0,5959	-
5	0,4975	0,0017	0,0033	0,4975	2,4043
6	0,5978	0,0012	0,0025	0,3985	2,6558
7	0,6987	0,0006	0,0013	0,2994	3,0029
8	0,7965	0,0015	0,0029	0,1991	3,4707
9	0,8971	0,0011	0,0021	0,0997	4,3057
10	0,9732	0,0027	0,0055	0,0186	5,0099
Fase Rica em Glicerina + Ácido Sulfúrico Diluído					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0390	0,0320	0,0641	0,8649	0,9909
2	0,0338	0,0644	0,1288	0,7730	1,3330
3	0,0256	0,0974	0,1949	0,6821	1,7354
4	0,0256	0,1299	0,2598	0,5847	2,1428
5	0,0348	0,1609	0,3217	0,4826	2,8319
6	0,0274	0,1945	0,3891	0,3890	3,8932
7	0,0220	0,2282	0,4564	0,2934	5,4928
8	0,0226	0,2606	0,5213	0,1955	6,8156
9	0,0144	0,2957	0,5914	0,0985	9,1043

Tabela AI.7 – Frações mássicas e viscosidades dos pontos da curva binodal do sistema 7: pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido sulfúrico diluído – metanol

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	<i>(w₁)</i>	<i>(w₂)</i>	<i>(w₃)</i>	<i>(w₄)</i>	<i>(cSt)</i>
1	0,0949	0,0195	0,0260	0,8596	-
2	0,2001	0,0084	0,0113	0,7802	-
3	0,2990	0,0039	0,0053	0,6918	-
4	0,3997	0,0020	0,0026	0,5957	-
5	0,4973	0,0023	0,0031	0,4973	2,1126
6	0,5968	0,0021	0,0029	0,3982	2,3792
7	0,6961	0,0015	0,0020	0,3004	2,8721
8	0,7971	0,0015	0,0021	0,1993	3,5763
9	0,8950	0,0012	0,0017	0,1021	4,4516
10	0,9713	0,0043	0,0058	0,0186	5,4777
Fase Rica em Glicerina + Ácido Sulfúrico Diluído					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Metanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	<i>(w₁)</i>	<i>(w₂)</i>	<i>(w₃)</i>	<i>(w₄)</i>	<i>(cSt)</i>
1	0,0584	0,0402	0,0537	0,8477	1,0714
2	0,0264	0,0834	0,1113	0,7789	1,3279
3	0,0138	0,1269	0,1692	0,6901	1,6800
4	0,0121	0,1710	0,2281	0,5888	2,2031
5	0,0094	0,2120	0,2827	0,4959	2,8017
6	0,0087	0,2536	0,3382	0,3995	3,4103
7	0,0112	0,2966	0,3955	0,2967	4,3761
8	0,0063	0,3406	0,4541	0,1990	5,2564
9	0,0036	0,3861	0,5107	0,0996	5,7090

Tabela AI. 8 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol) a 25°C

Fase Rica em Biodiesel				
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina (w_2)</i>	<i>Etanol (w_3)</i>	<i>Viscosidade (cSt)</i>
1	0,0649	0,3509	0,5842	-
2	0,1485	0,2573	0,5942	-
3	0,2432	0,1892	0,5676	-
4	0,3522	0,1194	0,5284	-
5	0,4635	0,0730	0,4635	3,2745
6	0,5649	0,0585	0,3766	3,5411
7	0,6790	0,0300	0,2910	3,7272
8	0,7925	0,0094	0,1981	4,1347
9	0,8948	0,0058	0,0994	4,7835
10	0,9578	0,0178	0,0244	5,8901
Fase Rica em Glicerina				
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel (w_1)</i>	<i>Glicerina(w_2)</i>	<i>Etanol (w_3)</i>	<i>Viscosidade (cSt)</i>
1	0,1480	0,2556	0,5964	4,0844
2	0,0442	0,3823	0,5735	6,4585
3	0,0277	0,4862	0,4861	9,7079
4	0,0153	0,5908	0,3939	21,2165
5	0,0137	0,6904	0,2959	41,5427
6	0,0090	0,7928	0,1982	101,6312
7	0,0140	0,8874	0,0986	195,0131

Tabela AI. 9 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol) a 25°C

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0773	0,0755	0,1511	0,6961	-
2	0,1656	0,0573	0,1147	0,6624	-
3	0,2595	0,0450	0,0899	0,6056	-
4	0,3600	0,0333	0,0666	0,5401	-
5	0,4606	0,0263	0,0526	0,4605	-
6	0,5632	0,0185	0,0370	0,3813	3,6870
7	0,6766	0,0111	0,0223	0,2900	3,8731
8	0,7870	0,0059	0,0119	0,1952	4,2403
9	0,8920	0,0030	0,0059	0,0991	4,8741
10	0,9709	0,0035	0,0070	0,0186	5,4072
Fase Rica em Glicerina+Água Destilada					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0490	0,0951	0,1902	0,6657	3,2192
2	0,0243	0,1293	0,2586	0,5878	4,1498
3	0,0162	0,1640	0,3279	0,4919	5,3268
4	0,0110	0,1978	0,3956	0,3956	6,8207
5	0,0121	0,2311	0,4623	0,2945	8,3297
6	0,0108	0,2646	0,5292	0,1954	9,7431
7	0,0146	0,2958	0,5917	0,0979	11,3125

Tabela AI.10 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol) a 25°C

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0784	0,0924	0,1232	0,7060	-
2	0,1686	0,0695	0,0926	0,6693	-
3	0,2587	0,0544	0,0725	0,6144	-
4	0,3638	0,0424	0,0565	0,5373	-
5	0,4576	0,0339	0,0452	0,4633	-
6	0,5681	0,0244	0,0326	0,3749	3,6216
7	0,6722	0,0156	0,0207	0,2915	3,8480
8	0,7893	0,0084	0,0112	0,1911	4,2504
9	0,8813	0,0037	0,0049	0,1101	4,7634
10	0,9750	0,0027	0,0037	0,0186	5,3268
Fase Rica em Glicerina+Água Destilada					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Água Destilada</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,1133	0,0760	0,1013	0,7094	2,6910
2	0,0397	0,1235	0,1646	0,6722	3,1840
3	0,0220	0,1666	0,2222	0,5892	3,7675
4	0,0119	0,2104	0,2806	0,4971	4,6125
5	0,0095	0,2526	0,3368	0,4011	5,5833
6	0,0090	0,2936	0,3915	0,3059	6,1869
7	0,0117	0,3410	0,4546	0,1927	6,8559
8	0,0054	0,3815	0,5087	0,1044	7,0326

Tabela AI.11 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol– glicerina+50% de ácido diluído – etanol) a 25°C

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido Diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0810	0,0776	0,1552	0,6862	-
2	0,1676	0,0608	0,1216	0,6500	-
3	0,2605	0,0462	0,0924	0,6009	-
4	0,3488	0,0390	0,0780	0,5342	-
5	0,4561	0,0293	0,0585	0,4561	3,8630
6	0,5647	0,0216	0,0432	0,3705	4,0240
7	0,6679	0,0133	0,0266	0,2922	4,2151
8	0,7810	0,0069	0,0139	0,1982	4,5924
9	0,8805	0,0031	0,0063	0,1101	5,3167
10	0,9664	0,0030	0,0060	0,0246	6,1416
Fase Rica em Glicerina+Ácido Sulfúrico Diluído					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido Diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(w_1)	(w_2)	(w_3)	(w_4)	(<i>cSt</i>)
1	0,0573	0,0903	0,1806	0,6718	3,1689
2	0,0207	0,1285	0,2571	0,5937	4,2554
3	0,0120	0,1657	0,3314	0,4909	5,3821
4	0,0085	0,1971	0,3941	0,4003	6,9364
5	0,0109	0,2314	0,4628	0,2949	8,4569
6	0,0055	0,2652	0,5304	0,1989	10,2076
7	0,0111	0,2967	0,5933	0,0989	11,2759

Tabela AI.12 – Frações mássicas dos pontos da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol– glicerina+75% de ácido diluído – etanol) a 25°C

Fase Rica em Biodiesel					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido Diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(<i>w₁</i>)	(<i>w₂</i>)	(<i>w₃</i>)	(<i>w₄</i>)	(<i>cSt</i>)
1	0,0799	0,0861	0,1148	0,7192	-
2	0,1685	0,0674	0,0899	0,6742	-
3	0,2621	0,0518	0,0691	0,6170	-
4	0,3560	0,0471	0,0628	0,5341	-
5	0,4615	0,0330	0,0440	0,4615	-
6	0,5678	0,0230	0,0307	0,3785	4,0039
7	0,6730	0,0165	0,0221	0,2884	4,4214
8	0,7878	0,0065	0,0087	0,1970	4,8137
9	0,8843	0,0075	0,0100	0,0982	5,2564
10	0,9612	0,0061	0,0082	0,0245	6,0410
Fase Rica em Glicerina+Ácido Sulfúrico Diluído					
<i>Ponto</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Ácido Diluído</i>	<i>Glicerina</i>	<i>Etanol</i>	<i>Viscosidade</i>
	(<i>w₁</i>)	(<i>w₂</i>)	(<i>w₃</i>)	(<i>w₄</i>)	(<i>cSt</i>)
1	0,0617	0,1191	0,1589	0,6603	3,0432
2	0,0255	0,1676	0,2234	0,5835	3,9687
3	0,0128	0,2129	0,2838	0,4905	4,8892
4	0,0165	0,2539	0,3386	0,3910	5,7191
5	0,0216	0,2935	0,3914	0,2935	6,4434
6	0,0148	0,3378	0,4504	0,1970	6,8710
7	0,0126	0,3785	0,5047	0,1042	7,4042

APÊNDICE II

Figura AII. 1 – Curva de calibração da fase rica em biodiesel do sistema ternário biodiesel metílico – glicerina – metanol a 25°C

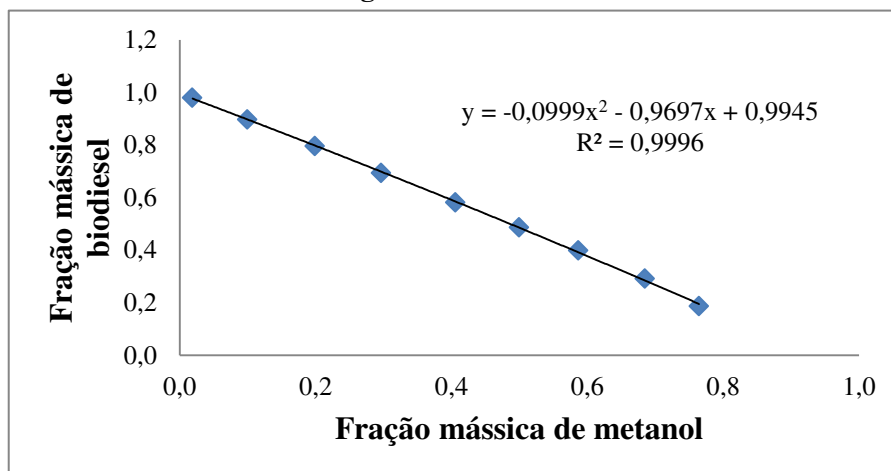


Figura AII. 2– Curva de calibração da fase rica em glicerina do sistema ternário biodiesel metílico – glicerina - metanol a 25°C

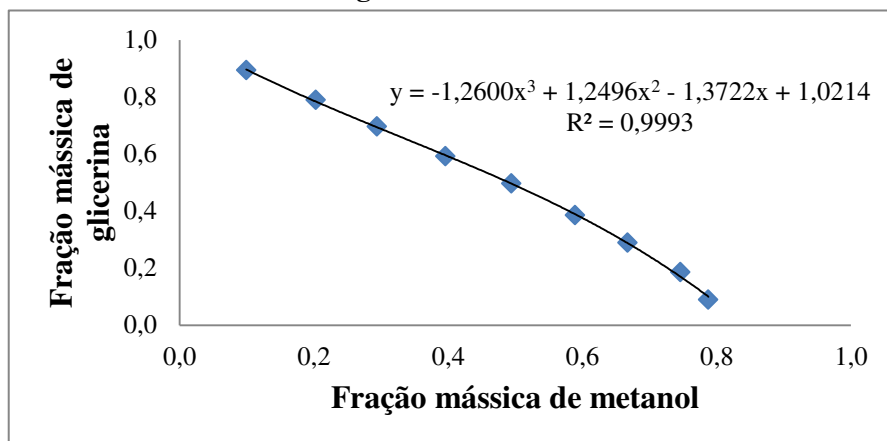


Figura AII.3 – Curva de calibração da fração mássica de metanol versus viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

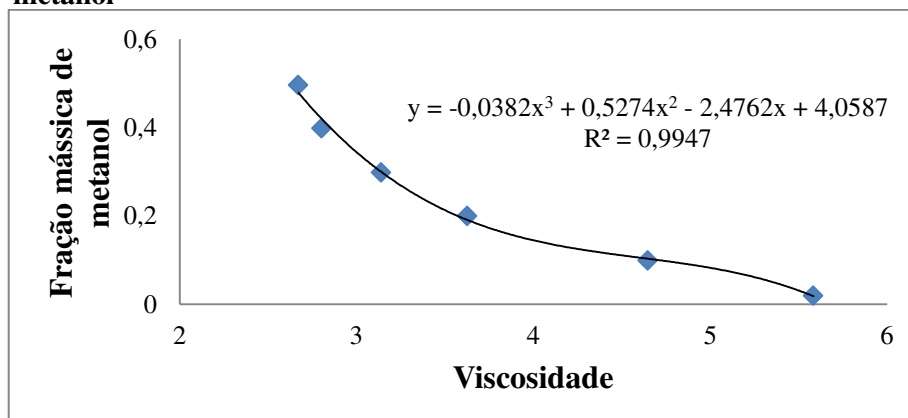


Figura AII.4 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

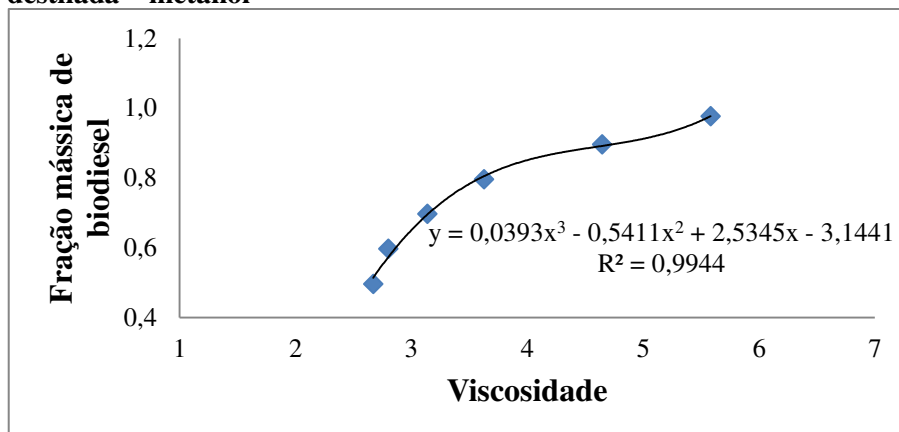


Figura AII.5 – Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

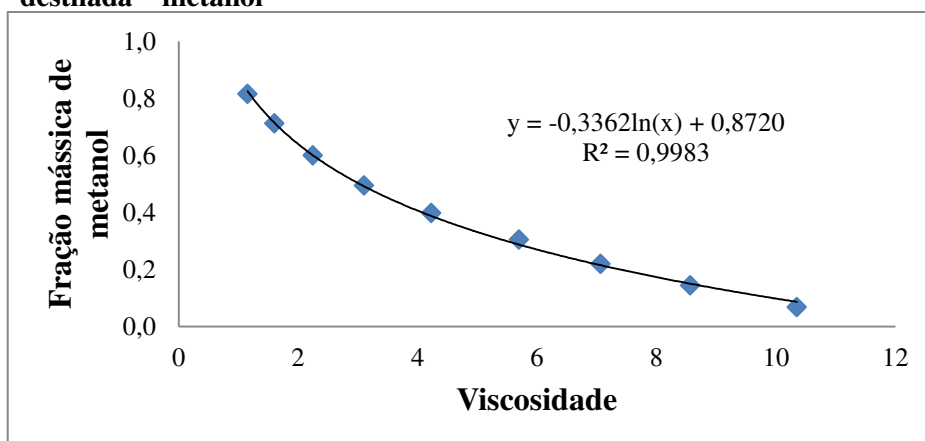


Figura AII.6 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada *versus* viscosidade da fase rica em de glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol

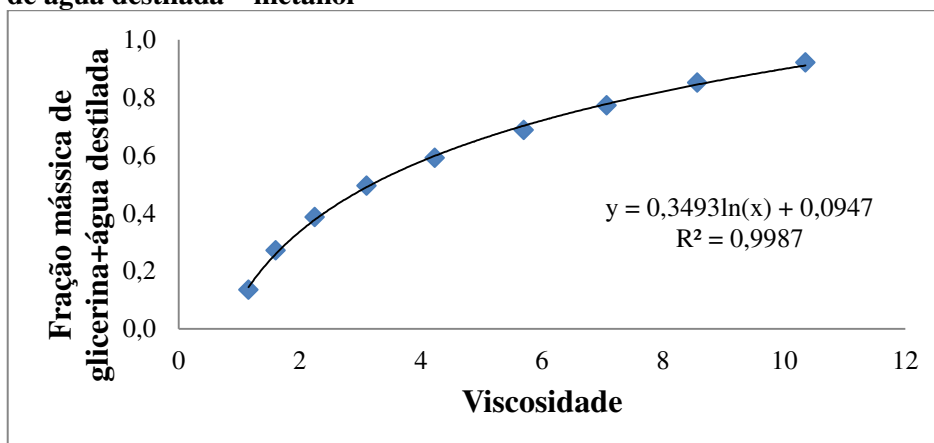


Figura AII.7 – Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol

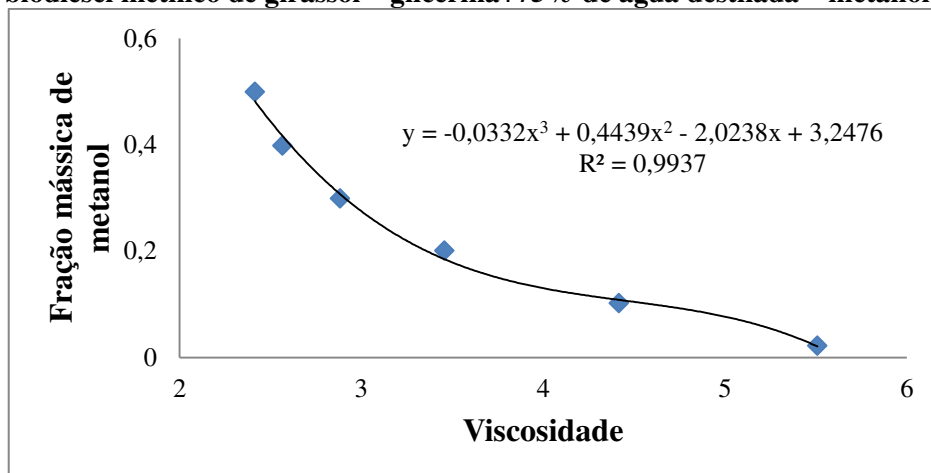


Figura AII.8– Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol

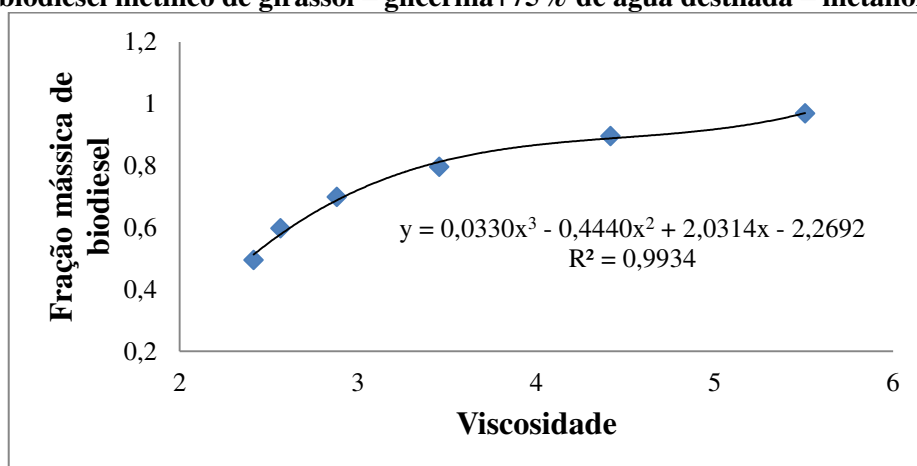


Figura AII.9– Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol

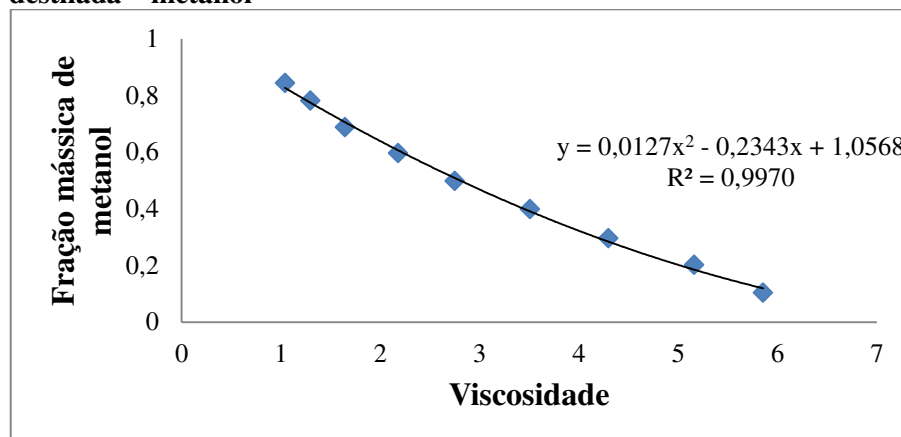


Figura AII.10 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol

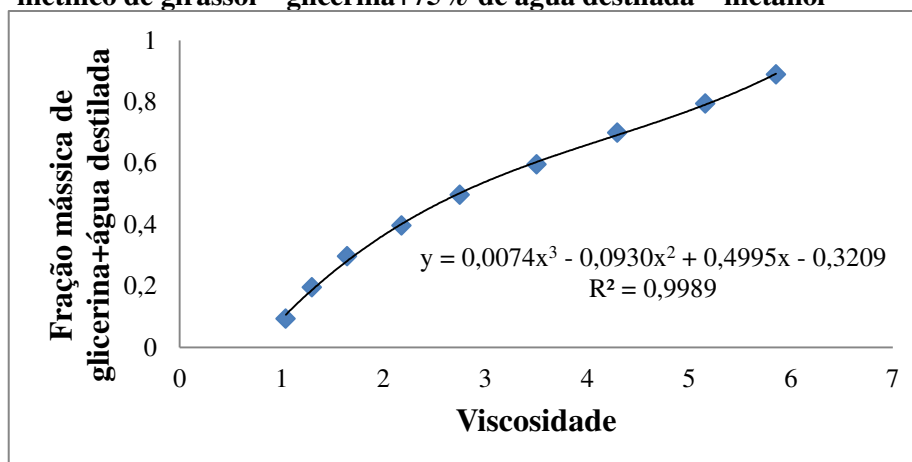


Figura AII.11– Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol

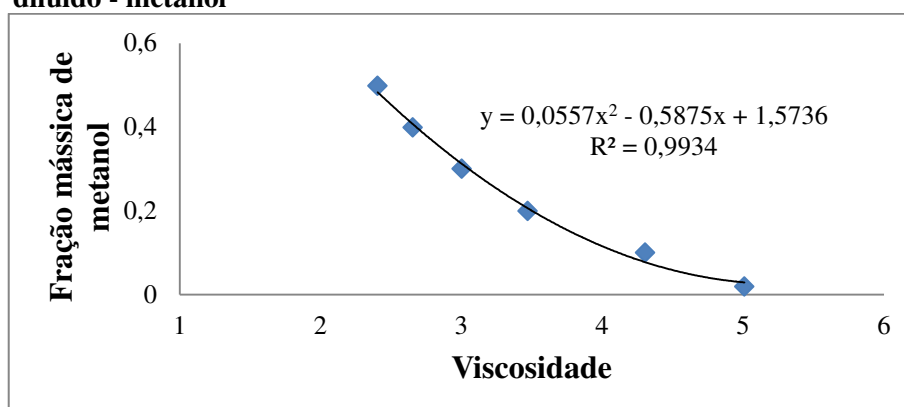


Figura AII.12– Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol

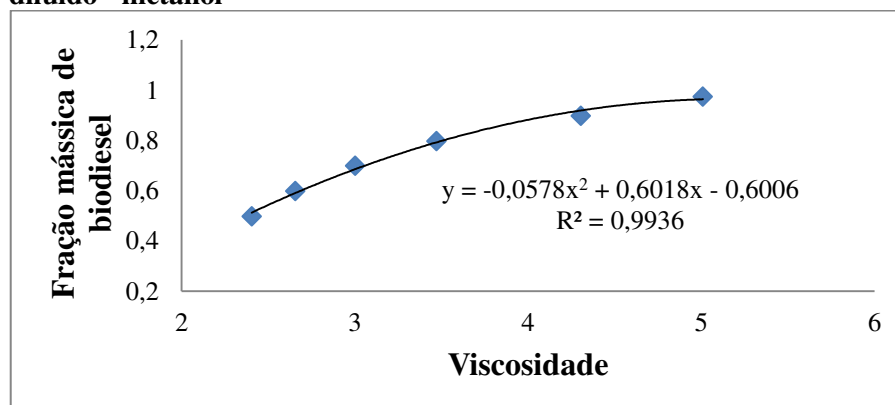


Figura AII.13– Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol

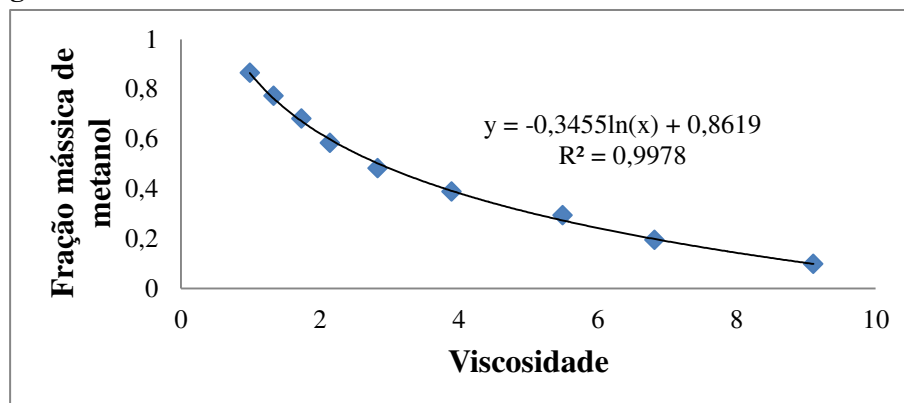


Figura AII.14– Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído - metanol

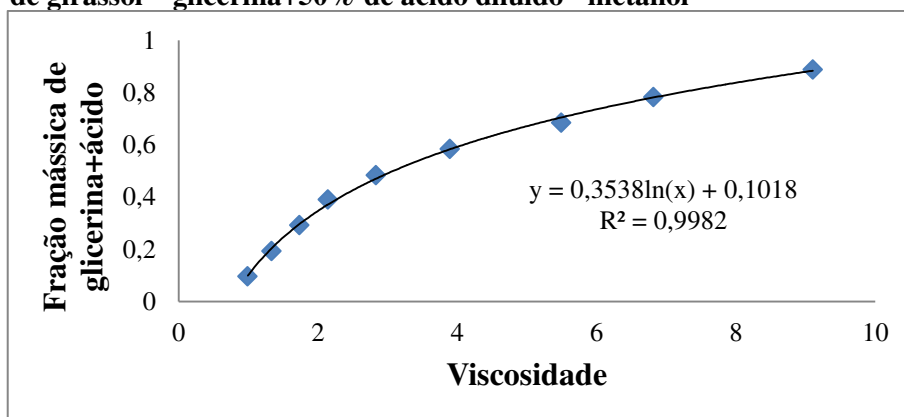


Figura AII.15– Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol

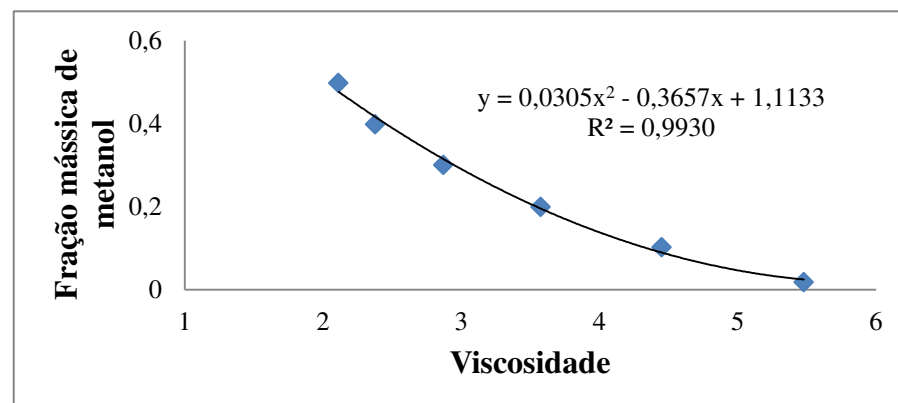


Figura AII.16- Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol

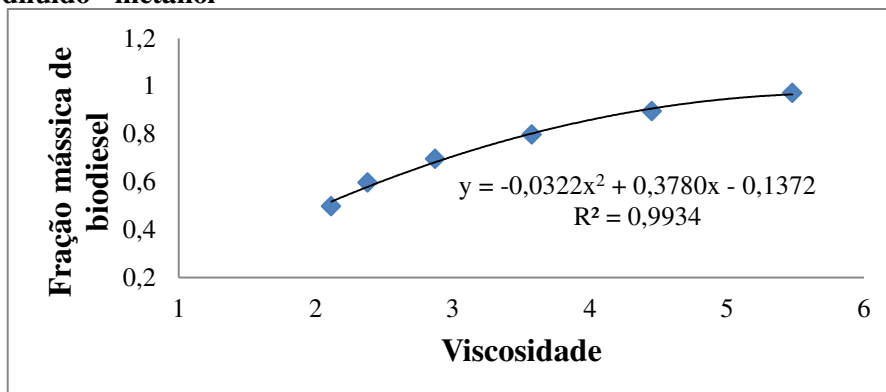


Figura AII.17- Curva de calibração da fração mássica de metanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol

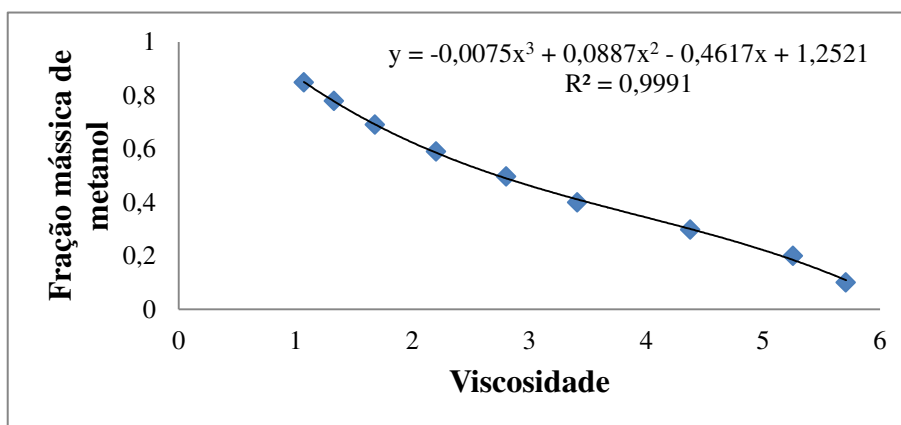


Figura AII.18 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido sulfúrico diluído *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido sulfúrico diluído do sistema pseudo-quaternário biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído - metanol

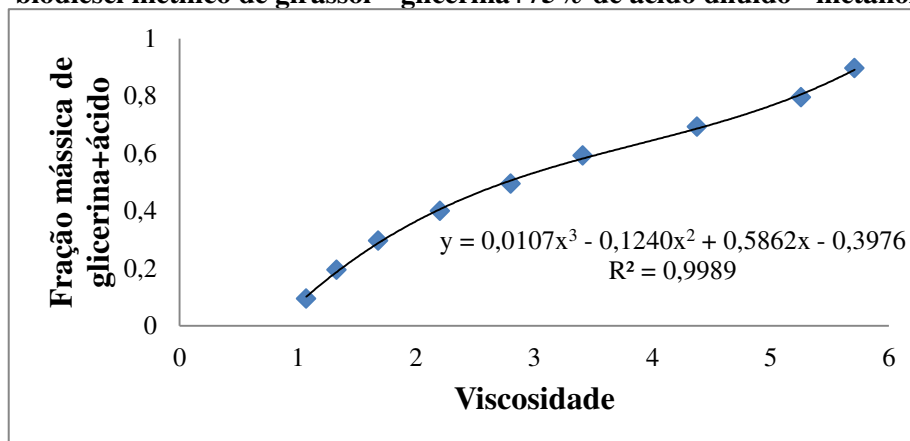


Figura AII.19 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C

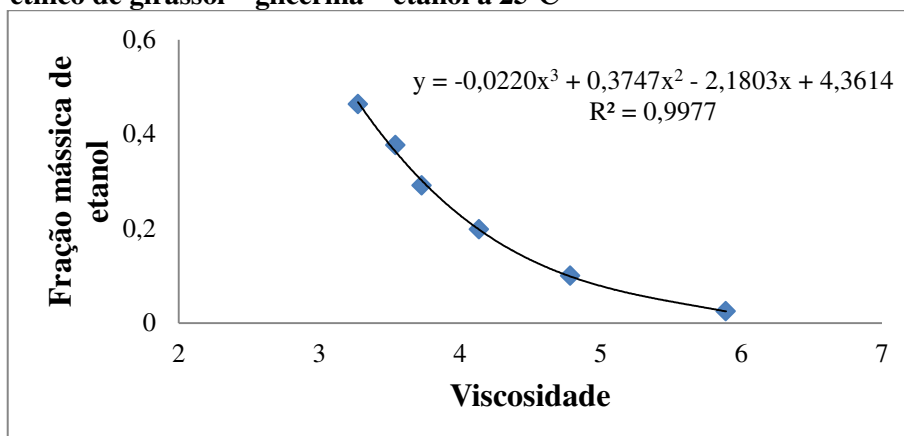


Figura AII. 20 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C

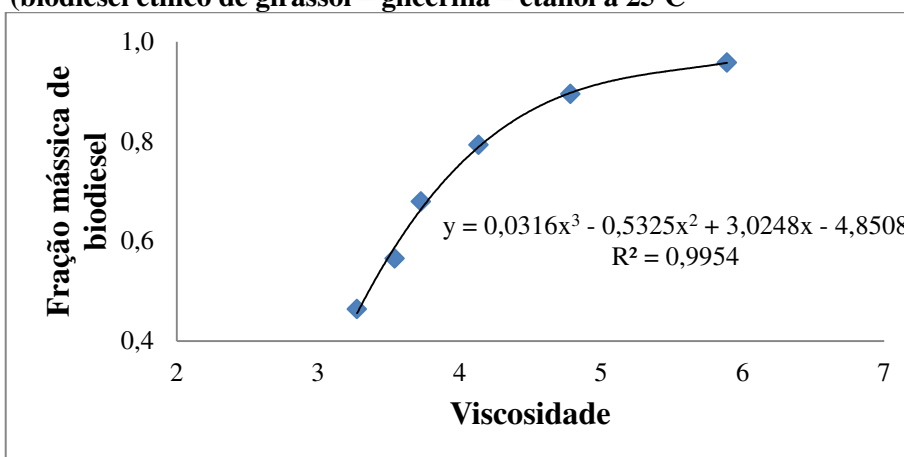


Figura AII.21 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C

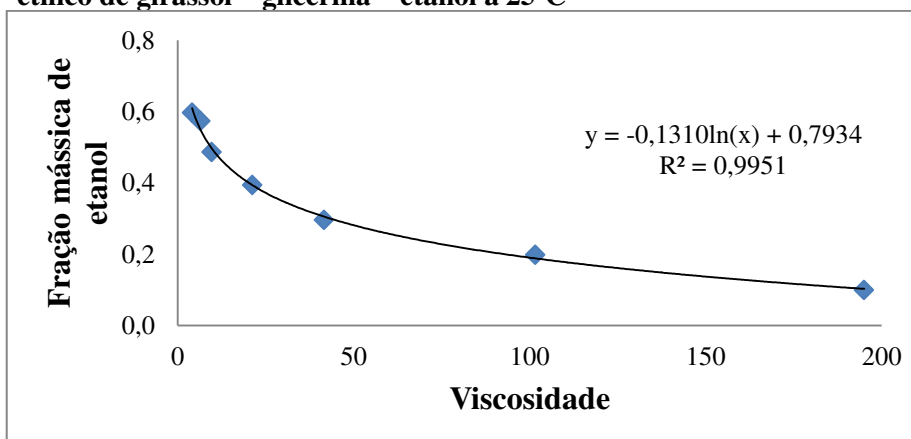


Figura AII.22 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina *versus* viscosidade da fase rica em glicerina do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol a 25°C

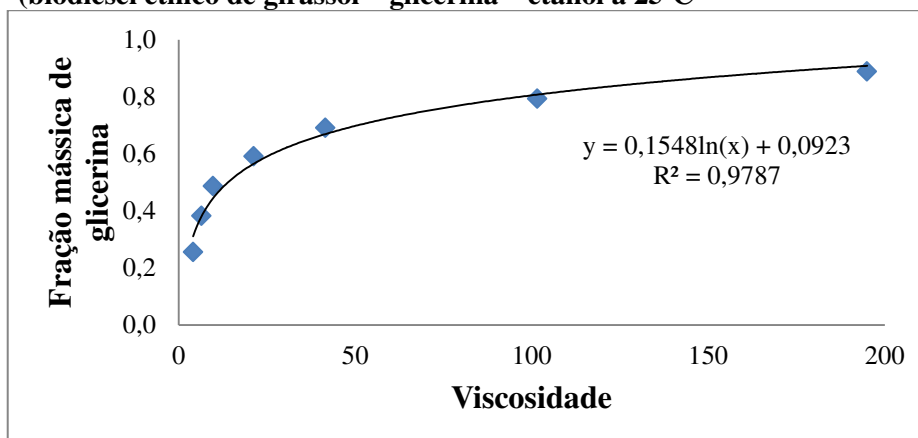


Figura AII.23 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

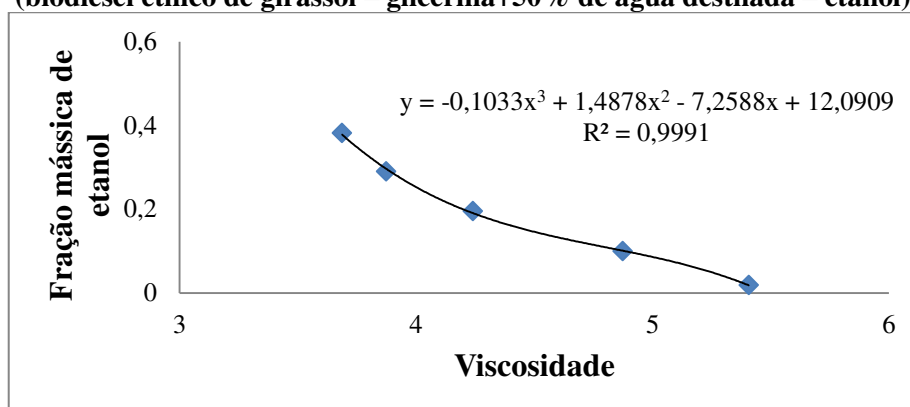


Figura AII.24 - Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

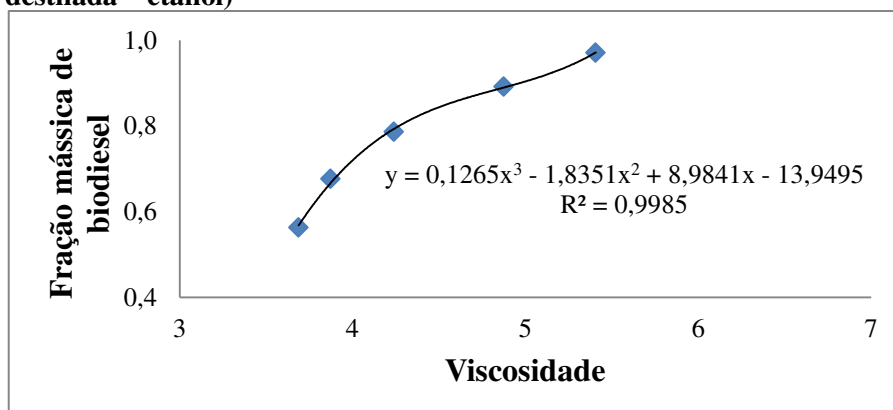


Figura AII.25 - Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

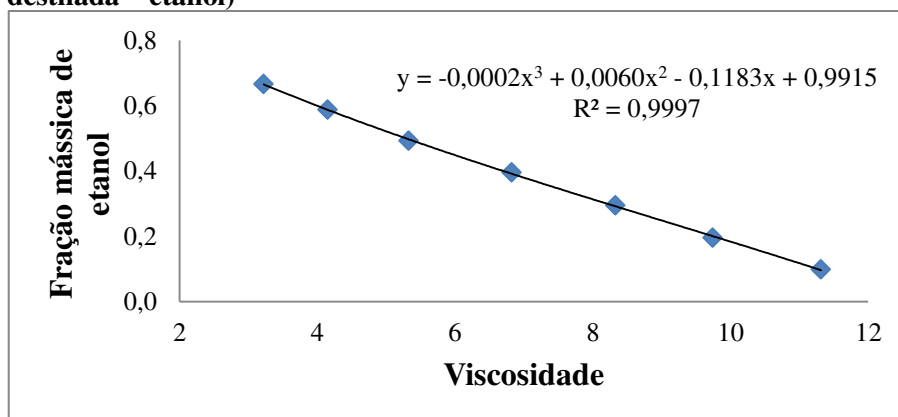


Figura AII.26 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol)

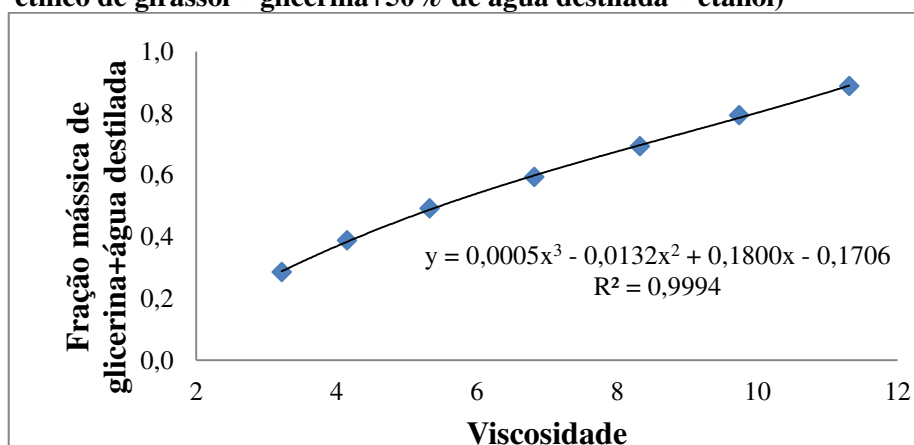


Figura AII.27 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

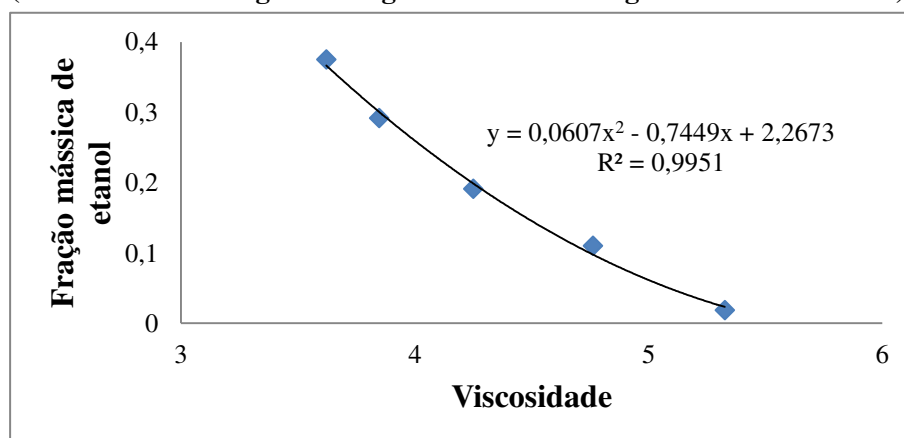


Figura AII.28 - Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

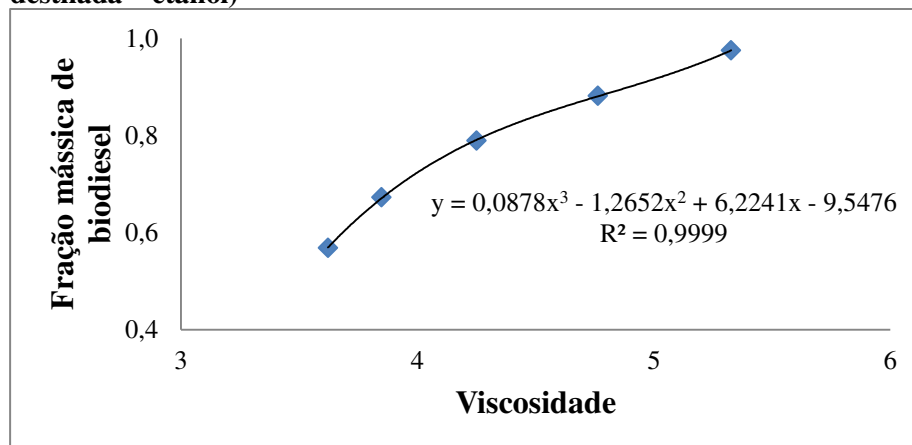


Figura AII.29 - Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

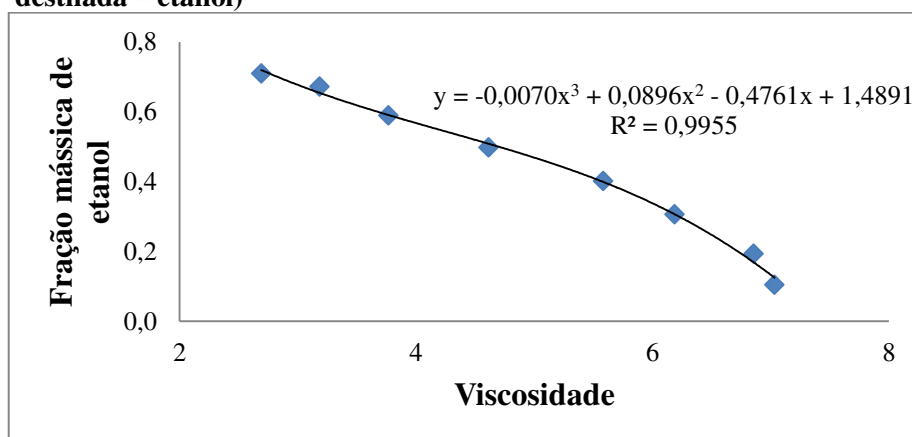


Figura AII.30 - Curva de calibração da fração mássica de glicerina+água destilada *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+água destilada do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol)

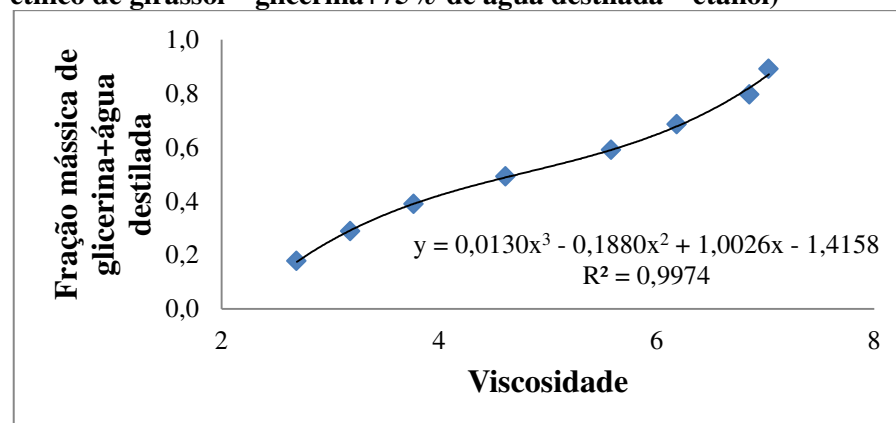


Figura AII.31 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

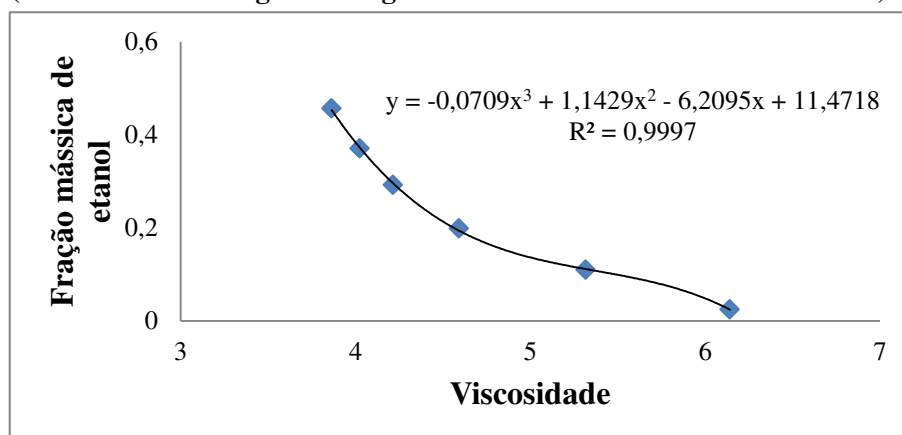


Figura AII.32 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

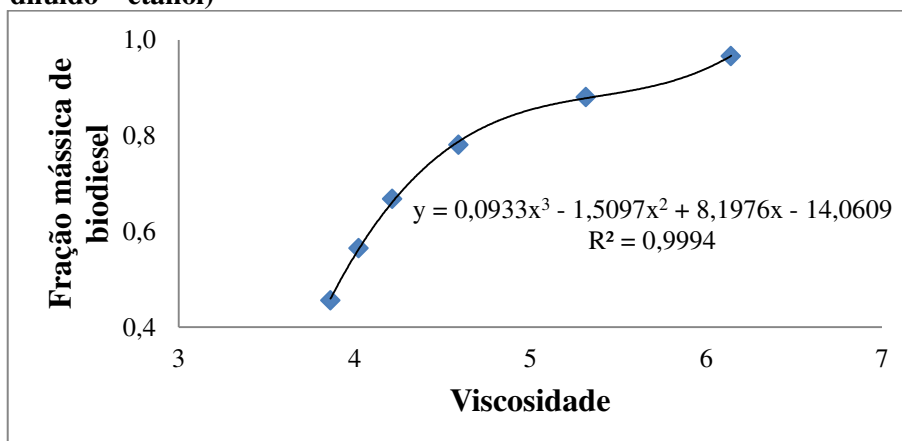


Figura AII.33 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

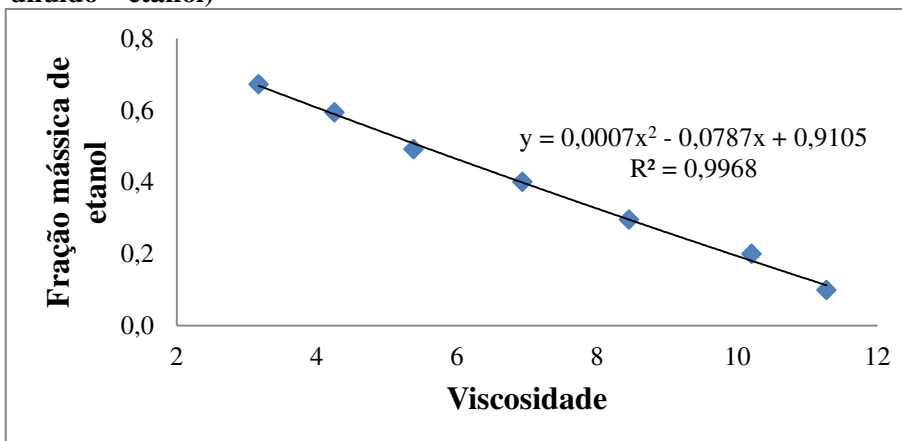


Figura AII. 34 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido diluído *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol)

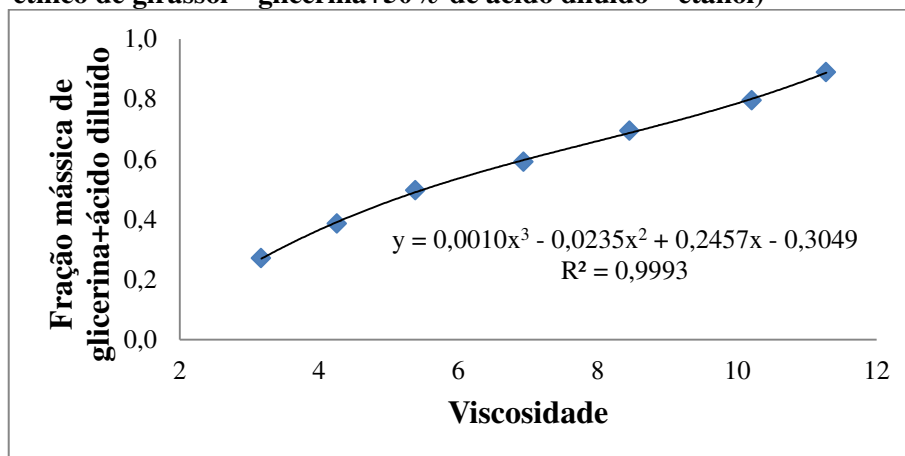


Figura AII.35 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)

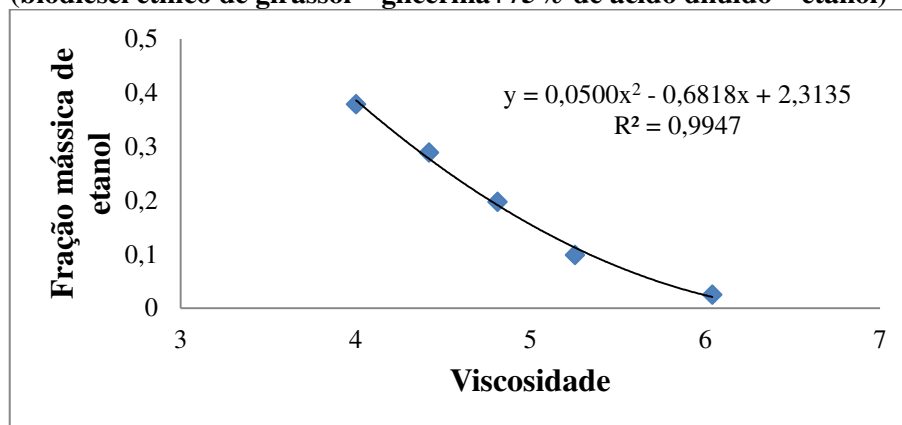


Figura AII.36 – Curva de calibração da fração mássica de biodiesel *versus* viscosidade da fase rica em biodiesel do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)

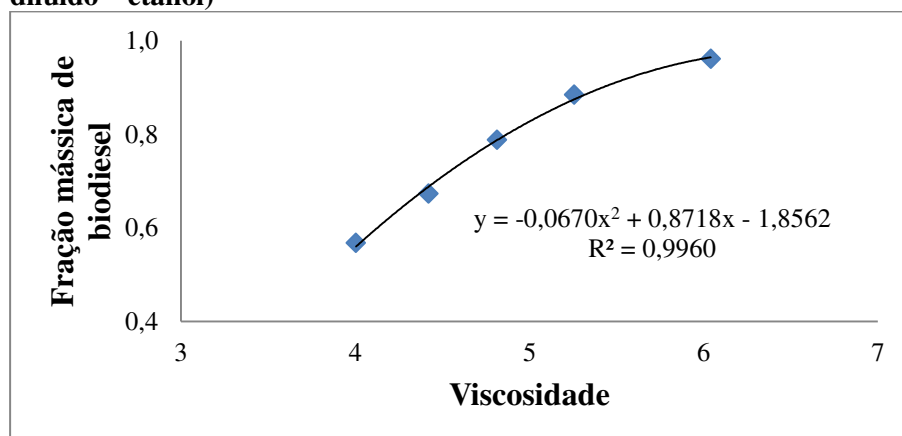


Figura AII.37 – Curva de calibração da fração mássica de etanol *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)

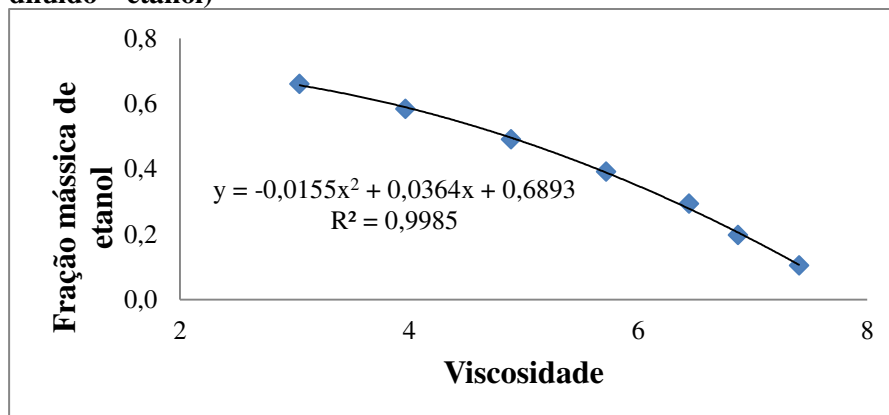
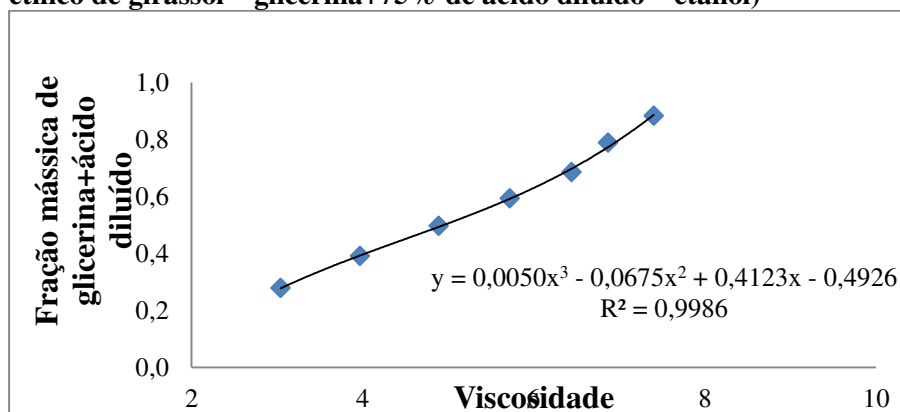


Figura AII.38 – Curva de calibração da fração mássica de glicerina+ácido diluído *versus* viscosidade da fase rica em glicerina+ácido diluído do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol)



APÊNDICE III

Tabela AIII.1 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 4 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

<i>Ponto</i>	Composição Global			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,2996	0,0339	0,0677	0,5988
B	0,2967	0,0693	0,1386	0,4954
C	0,3003	0,1003	0,2006	0,3988
D	0,2996	0,1334	0,2668	0,3002
E	0,2980	0,1679	0,3358	0,1983
F	0,3000	0,2000	0,4000	0,1000

Tabela AIII.2 – Composição global, do sistema pseudo-quaternário 5 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

<i>Ponto</i>	Composição Global			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3004	0,0434	0,0579	0,5983
B	0,3005	0,0855	0,1140	0,5000
C	0,2994	0,1288	0,1718	0,4000
D	0,3000	0,1714	0,2286	0,3000
E	0,2987	0,2152	0,2870	0,1991
F	0,3001	0,2571	0,3428	0,1000

Tabela AIII.3 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 6 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

<i>Ponto</i>	Composição Global			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3000	0,0333	0,0667	0,6000
B	0,3000	0,0667	0,1333	0,5000
C	0,3000	0,1000	0,2000	0,4000
D	0,3000	0,1333	0,2667	0,3000
E	0,3000	0,1667	0,3333	0,2000
F	0,3000	0,2000	0,4000	0,1000

Tabela AIII.4 – Composição global do sistema pseudo-quaternário 7 (biodiesel metílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – metanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o metanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3006	0,0429	0,0571	0,5994
B	0,2994	0,0863	0,1151	0,4992
C	0,2991	0,1293	0,1723	0,3993
D	0,3003	0,1715	0,2286	0,2996
E	0,3004	0,2145	0,2861	0,1990
F	0,2997	0,2573	0,3431	0,0999

Tabela AIII.5 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema ternário 8 (biodiesel etílico de girassol – glicerina – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a glicerina e w_3 representa o etanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>		
	w_1	w_2	w_3
A	0,2935	0,2174	0,4891
B	0,3022	0,2527	0,4451
C	0,2983	0,2984	0,4033
D	0,2985	0,3532	0,3483
E	0,3000	0,4000	0,3000
F	0,3054	0,4976	0,1970

Tabela AIII.6 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 9 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de água destilada – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,2967	0,0678	0,1355	0,5000
B	0,3000	0,0833	0,1667	0,4500
C	0,3000	0,1000	0,2000	0,4000
D	0,2985	0,1194	0,2388	0,3433
E	0,2981	0,1325	0,2650	0,3044
F	0,2985	0,1675	0,3350	0,1990

Tabela AIII. 7 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 10 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de água destilada – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa a água destilada, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3111	0,0833	0,1111	0,4945
B	0,2967	0,1083	0,1444	0,4506
C	0,3025	0,1243	0,1658	0,4074
D	0,3035	0,1492	0,1990	0,3483
E	0,3000	0,1714	0,2286	0,3000
F	0,3014	0,2154	0,2872	0,1960

Tabela AIII. 8 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 11 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+50% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3000	0,0667	0,1333	0,5000
B	0,3000	0,0833	0,1667	0,4500
C	0,2983	0,0995	0,1989	0,4033
D	0,3000	0,1167	0,2333	0,3500
E	0,3000	0,1333	0,2667	0,3000
F	0,3050	0,1667	0,3333	0,1950

Tabela AIII.9 – Composição global, em fração mássica, de cada ponto abaixo da curva binodal do sistema pseudo-quaternário 12 (biodiesel etílico de girassol – glicerina+75% de ácido diluído – etanol), onde w_1 representa o biodiesel, w_2 representa o ácido diluído, w_3 representa a glicerina e w_4 representa o etanol

<i>Ponto</i>	<i>Composição Global</i>			
	w_1	w_2	w_3	w_4
A	0,3000	0,0857	0,1143	0,5000
B	0,2983	0,1066	0,1421	0,4530
C	0,2983	0,1279	0,1705	0,4033
D	0,2899	0,1573	0,2098	0,3430
E	0,3000	0,1714	0,2286	0,3000
F	0,2985	0,2132	0,2843	0,2040