



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

TESE

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO
SISTEMA {BIODIESEL DE CHICHÁ (*Sterculia striata*) + GLICEROL + ETANOL}**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão

DOUTORANDO: João Correia Gomes Filho

Campina Grande – PB

2022

JOÃO CORREIA GOMES FILHO

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA {BIODIESEL DE CHICHÁ (*Sterculia striata*) + GLICEROL + ETANOL}

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo.

Campina Grande – PB

2022

G633m

Gomes Filho, João Correia.

Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema {Biodiesel de Chichá (*Sterculia striata*) + Glicerol + Etanol} / João Correia Gomes Filho. – Campina Grande, 2022.

102 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo".

Referências.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio Líquido-líquido. 3. Biodiesel de Chichá (*Sterculia striata*). 4. Modelagem Termodinâmica. I. Araújo, Antônio Carlos Brandão de. II. Título.

CDU 662.756.3(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, REALIZADA EM 11 DE AGOSTO DE 2022

(Nº 127)

CANDIDATO(A): **João Correia Gomes Filho**. COMISSÃO EXAMINADORA: Antonio Tavernard Pereira Neto, Prof., Dr., UFCG/ Presidente da Sessão e Examinador Interno, Antônio Carlos Brandão de Araújo, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, Heleno Bispo da Silva Junior, Prof., Dr., UFCG/ Examinador Interno, João Inácio Soletti, Prof., Dr., UFAL/ Examinador Externo, Amanda Santa Peiter, Prof^a., Dr^a., UFAL/ Examinadora Externa. TITULO DA TESE: **“MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA {BIODIESEL DE CHICHÁ (*Sterculia striata*) + GLICEROL + ETANOL}**”. ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **15:00 horas** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 11 de agosto de 2022.

Maricé Pereira de Araújo

Secretária

Antonio Tavernard Pereira Neto, Prof., Dr., UFCG

Presidente da Comissão e Examinador Interno

Antônio Carlos Brandão de Araújo, Prof., Dr., UFCG

Orientador

Heleno Bispo da Silva Junior, Prof., Dr., UFCG
Examinador Interno

João Inácio Soletti, Prof., Dr., UFAL
Examinador Externo

Amanda Santa Peiter, Prof^ª., Dr^ª., UFAL
Examinadora Externa

João Correia Gomes Filho
Candidato



Documento assinado eletronicamente por **ANTONIO CARLOS BRANDAO DE ARAUJO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 11/08/2022, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **HELENO BISPO DA SILVA JUNIOR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 11/08/2022, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANTONIO TAVERNARD PEREIRA NETO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 11/08/2022, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 12/08/2022, às 08:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOAO CORREIA GOMES FILHO, Usuário Externo**, em 16/08/2022, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2610957** e o código CRC **DCB38E2B**.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado especialmente à minha mãe (in memoriam), Maria do Socorro Sabino, que nos deixou na fase final deste trabalho. Aos meus irmãos, Janaina Dorta, Péricles Peck Dorta Júnior e Joane Marie Correia Gomes. À minha esposa Kelly Barros Gomes, meus filhos Juan Guillermo Barros Gomes e Maria Júlia Barros Gomes. E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, sem Deus nada é possível.

Ao Professor Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo, pela orientação.

Ao Engenheiro Felipe Barbosa Bispo por fazer parte da realização e desenvolvimento desse projeto.

Ao Professor Dr. Leandro Ferreira Pinto, pela imensa contribuição na realização desse trabalho

A todos os colegas do LASSOP, em especial Kleber Jean e Victor Pugliesi.

À Capes pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro.

RESUMO

As matérias primas para produção de bicompostíveis a partir de óleos vegetais vêm sendo estudadas a muito tempo, mas tomou grande impulso, na última década, pela necessidade de se dispor de fontes de energia alternativas ao uso do petróleo e seus derivados, havendo uma busca por novas fontes de óleo vegetal e tecnologias que possibilitem suas aplicações. O chichá (*Sterculia striata*) é uma árvore de grande porte, de 8 a 25 metros de altura, encontrada na Mata Atlântica brasileira, com crescimento rápido, resistente a baixas temperaturas e diferentes altitudes. As sementes são cilíndricas e achatadas com uma pele preta que se desprende à medida que vai secando. Apresenta, na sua amêndoa até 42% de óleo, sendo uma candidata potencial para a obtenção de óleo principalmente no Brasil. Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando tornar a produção de biodiesel, via rota etílica, técnica e economicamente viável. Neste sentido, muito têm sido realizados no tocante aos aspectos reacionais deste processo. Entretanto, pouco se tem pesquisado objetivando resolver os problemas relacionados às etapas de separação e purificação. Conhecer o comportamento de fases dos sistemas é vital para o projeto, operação e controle destas unidades. Para realizar a modelagem adequada da produção de biodiesel é necessário o conhecimento termodinâmico da mistura, informações de dados de cinética e utilização de diversas considerações, quando necessário. Este trabalho relata resultados experimentais e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (ELL) do sistema chicha biodiesel (*Sterculia striata*) + glicerol + etanol. Curvas binodais e linhas de amarração foram obtidas em diferentes temperaturas (303,15, 318,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica (101,3 kPa). A qualidade dos dados experimentais foi avaliada. Os modelos não aleatórios de dois líquidos (NRTL) e soluções analíticas de grupos (ASOG) foram usados para correlacionar os dados de ELL. Ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais com desvios da raiz quadrada média (rmsd) não superiores a 1,5%.

Palavras-Chave: Biodiesel. Equilíbrio líquido-líquido. *Sterculia striata*. Modelagem Termodinâmica.

ABSTRACT

The main sources of biofuel production from energy sources have been sought from many alternatives of time, but also of great impetus, in the last decade, by the need to use oil and its alternatives, having one for new sources. of vegetable oil and technologies that enable its applications. The chichá (*Sterculia striata*) is a large tree, from 8 to 25 meters high, found in the Brazilian Atlantic Forest, with rapid growth, resistant to low temperatures and different altitudes. The seeds are cylindrical and flat with a black skin that comes off as it dries. It has up to 42% oil in its kernel, being a potential application for the maintenance of oil mainly in Brazil. In recent years, research can make the production of biodiesel, ethyl, technically and economically viable. In this sense, much has been done regarding the reactional aspects of this process. However, little has been researched aiming to solve the problems related to the separation and purification steps. Knowing the behavior of the phases of the systems is vital for the design, operation and control of these units. In order to carry out an adequate modeling of biodiesel production, thermodynamic knowledge of the mixture, information from kinetic data and use of considerations, when necessary, are necessary. This work reports experimental results and thermodynamic modeling of the Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) of the chicha biodiesel (*Sterculia striata*) + glycerol + ethanol system. Binodal curves and tie-lines were obtained at different temperatures (303,15, 318,15 e 333,15 K) and pressure (101,3 kPa). The quality of the experimental data was made. Non-random two-liquid models (NRTL) and analytical solutions of groups (ASOG) were used to correlate the LLE data. Both models fit the experimental data well with root mean square (rmsd) deviations of no more than 1.5%.

Keywords: Biodiesel. Liquid–Liquid Equilibrium. *Sterculia striata*. Thermodynamic Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Infraestrutura de produção de biodiesel (B100) - 2020	22
Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil.....	23
Figura 3 - Produção e proporção de biodiesel no diesel derivado do petróleo no mercado brasileiro.....	24
Figura 4 - Gráfico da participação de matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil em 2020.	26
Figura 5 - Árvore de chicazeiro utilizada na arborização urbana.....	28
Figura 6 - Fruto da <i>Esterculia Striata</i>	29
Figura 7 - Sementes do chichá em casca e descascadas – da esquerda para direita.....	29
Figura 8 Ácidos graxos característicos das espécies <i>Malvaceae</i> e <i>Esterculiácea</i>	30
Figura 9 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).....	33
Figura 10 - Reação de transesterificação	34
Figura 11 - Classificação dos diferentes processos de transesterificação	34
Figura 12 - Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeo em ésteres alquílicos.	35
Figura 13 - Fluxograma simplificado do processo industrial de biodiesel via rota metálica....	37
Figura 14 - Superfícies de respostas de rendimento em função da temperatura (X1) e tempo de reação (X4).....	39
Figura 15 - Superfícies de respostas de rendimento em função da razão molar óleo/álcool (X2) e quantidade de catalisador (X3).....	40
Figura 16 Diagrama ternário tipo 0.	47
Figura 17 Diagrama ternário tipo 1.	48
Figura 18 Diagramas ternários tipo 2.	48
Figura 19 Diagrama ternário tipo 3.	49
Figura 20 Diagrama ternários de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas.....	49
Figura 21 - Célula de equilíbrio.....	51
Figura 22 - Solução límpida à esquerda e solução turva à direita.	52
Figura 23 - Sistema em equilíbrio de fases (fase superior rica em biodiesel e fase inferior rica em glicerina).....	53
Figura 24 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + glicerina + etanol nas temperaturas :303,15, 318,15 e 333,15 K.	67

Figura 25 - Gráficos de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá (a) e da fase rica em glicerina (b) a 303,15 K.	68
Figura 26 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá (a) e da fase rica em glicerina (b) a 318,15 K.	69
Figura 27 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá e da fase rica em glicerina a 333,15 K.	70
Figura 28 - <i>Tie-lines</i> para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 303,15 K.	72
Figura 29 - <i>Tie-lines</i> para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 318,15 K.	72
Figura 30 - <i>Tie-lines</i> para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 333,15 K.	73
Figura 31 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo NRTL a 303,15 K.	81
Figura 32 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo NRTL a 318,15 K.	81
Figura 33 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo NRTL a 333,15 K.	82
Figura 34 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo ASOG a 303,15 K.	83
Figura 35 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo ASOG a 318,15 K.	84
Figura 36 - Curva binodal experimental, composição global, <i>tie-lines</i> experimentais e <i>tie-lines</i> obtidas no modelo ASOG a 333,15 K.	84
Figura 37 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 303,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.	86
Figura 38 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 318,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.	86
Figura 39 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 333,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de matérias-primas do biodiesel.	25
Tabela 2 - Valores das médias e desvio padrão da composição centesimal nas amêndoas de chichá.....	30
Tabela 3 - Composição dos principais ácidos graxos dos óleos das amêndoas de <i>Sterculia striata</i> , um ano após a colheita e recém-colhidas (% p/p de ésteres metílicos).....	31
Tabela 4 - Caracterização do óleo de chichá	32
Tabela 5 - Análises Físico-químicas do biodiesel de chichá etílico	38
Tabela 6 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá (1) + glicerina (2) + etanol (3). Frações mássicas dos componentes da curva binodal (w_i).	66
Tabela 7 - Resultado das frações mássicas do equilíbrio líquido-líquido ternário para o sistema biodiesel de chichá (1) + glicerina (2) + etanol (3) dos componentes sob a curva binodal na região de equilíbrio, na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina (w_i).	71
Tabela 8 - Fatores de separação experimental (S) e coeficientes de distribuição de etanol (D2).	74
Tabela 9 - Principais componentes de ácidos graxos do óleo de chicha usados neste trabalho.	75
Tabela 10 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 303,15 K.....	76
Tabela 11 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 318,15 K.....	77
Tabela 12 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 333,15 K.....	78
Tabela 13 - Parâmetros de interação binários ajustados do modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol)	80
Tabela 14 - Parâmetros de interação do grupo ASOG.	82
Tabela 15 - Desvios da raiz quadrada média ($\text{rmsd} \times 100\%$) do sistema Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol.	85

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 = Fração mássica do componente i

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

i = Espécie no sistema;

G = Energia de Gibbs

n = Número de mols;

V = Volume;

P = Pressão;

S = Entropia;

S = Fator de separação

T = Temperatura

f = Coeficiente de fugacidade

G_t = Energia total de Gibbs

R = Constante Universal dos Gases

D = Coeficiente de distribuição

K = Unidade de temperatura Kelvin

K_{di} = Razão de distribuição

m_{kl} e n_{kl} = Parâmetros característicos dos grupos k e l no modelo ASOG.

g_{ij} = Parâmetro de interação binários

x = Fração molar

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

NF = Número de fases

NL = Número de *tie-lines*

NC = Número de 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

CNPE = Conselho Nacional de Política Energética

SCS = Selo Combustível Social

EPE = Empresa de Pesquisa Energética

PNPB = Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

USDA = *United States Department of Agriculture*

GEE = Gases do Efeito Estufa

ASTM = *American Society for Testing and Materials*

ELL = Equilíbrio Líquido-Líquido

NRTL = *Non-random two-liquid model*

ASOG = *Analytical Solution of Groups*

UNIQUAC = *universal quasichemical*

RMSD = Desvio médio de raiz quadrada

PSO = Algoritmo de otimização do enxame de partículas

Letras Gregas

μ = Potencial químico

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

γ_i = Coeficiente de atividade da espécie i na solução

\emptyset_i = Fração de seguimento

ϵ = Fração de superfície

σ_j = Variância da fase experimental.

Γ_K = Coeficiente de atividade do grupo

δ = Desvio médio

v_i = Números de átomos na molécula

Sobrescritos e Subscritos

t = tie-lines

p = Quantidade de fases

exp = Valores experimentais

calc = Valores calculados

i = Componentes

id = Valor para uma solução ideal

E = Propriedade Termodinâmica Excedente

C = Combinatorial

R = Residual

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO GERAL:	16
2.1.	OBJETIVO ESPECÍFICO	16
2.2.	JUSTIFICATIVA	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1.	BIODIESEL	18
3.2.	MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	24
3.3.	CHICHÁ (STERCULIA STRIATA)	27
3.3.1.	Composição do Óleo de Chicha	30
3.4.	TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	32
3.5.	BIODIESEL DE CHICHA	38
3.6.	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	40
3.6.1.	Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel	45
3.7.	DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIO	46
3.8.	OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO	50
3.9.	CURVAS DE EQUILÍBRIO CHICHÁ	51
3.10.	CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO (<i>TIE-LINES</i>)	53
3.11.	MODELOS TERMODINÂMICOS	54
3.12.	MODELO NRTL	55
3.13.	MODELO ASOG	57
3.14.	Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistema biodiesel + ÁLCOOL + glicerina.....	59
4	METODOLOGIA	62
4.1.	DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA (BIODIESEL DE CHICHÁ + GLICEROL + ETANOL) -	62
4.2.	MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA (BIODIESEL DE CHICHÁ + GLICEROL + ETANOL).....	62
4.2.1.	Coeficiente de distribuição (d) e fator de separação (s).	63
4.2.2.	Modelagem do equilíbrio líquido-líquido.....	63
4.2.3.	Modelagem termodinâmica.	64
5	RESULTADOS	66

5.1.	DADOS EXPERIMENTAIS DA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO...	66
5.2.	DADOS EXPERIMENTAIS das LINHAS DE AMARRAÇÃO (TIE-LINES).....	68
5.3.	MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	74
5.3.1.	Coefficiente de distribuição (d) e fator de separação (s).	74
5.3.2.	Massa molar média do biodiesel de chichá	74
5.4.	CORRELAÇÕES TERMODINÂMICAS.....	80
5.4.1.	Correlações termodinâmicas NRTL	80
5.4.2.	Correlações termodinâmicas ASOG	82
5.4.3.	Comparação entre os modelos	85
6	CONCLUSÃO.....	88
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

O mundo precisa desenvolver e consumir energia de fontes renováveis, nesse sentido a utilização de óleo vegetal para produção do biodiesel, além de fonte alternativa de energia renovável e de qualidade, pode produzir ganhos ecológicos e sociais que devem ser considerados nos custos e benefícios da sua produção. Os estudos sobre os mecanismos de produção de biodiesel estão se consolidando e já viabilizou a sua cadeia produtiva. A legislação em vigor no Brasil prevê um aumento progressivo no percentual de biodiesel obrigatório no diesel, chegando a 15% em 2023, isto impulsiona a busca de novas oleaginosas para a produção de biodiesel, principalmente as que não competem com oleaginosas usadas no setor alimentício.

O Brasil tem um grande potencial para produção de óleos vegetais, se tornando um dos maiores produtores mundiais de soja e com grande potencial para produção de várias outras sementes. Entre as várias oleaginosas frequentemente citadas na literatura, algumas se destacam pelo alto teor de óleo ou por serem muito favoráveis à produção de biodiesel. Podem ser citados, além da soja, os óleos provenientes de: amendoim, coco, girassol, canola e mamona (VARGAS; SCHUCHARDT; SERCHELI, 1998). Há ainda oleaginosas, como o chichá, que ainda foram pouco estudadas.

O chichá (*Sterculia striata*) produz uma semente com casca fina e quebradiça de cor negra que tem em seu interior uma amêndoa oleosa, seus frutos cápsulas lenhosas e alongadas. O óleo de chichá é fonte de ácidos graxos saturados e monoinsaturados. O principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico e o principal ácido graxo insaturado é o ácido oleico (SILVA, 2011). Esta planta é facilmente cultivável na região nordeste e tem um bom teor de óleo (aproximadamente 40%), o que o coloca como uma opção a ser estudada como possível fonte alternativa de óleo para produção de energia (DUARTE et al., 2009).

As etapas de purificação, na produção de biodiesel, são responsáveis pela qualidade do combustível obtido, sendo imprescindíveis para atendimento das especificações siando sua comercialização (NEGI et al., 2006). Para o dimensionamento de equipamentos e elaboração de projetos de produção de biodiesel, faz-se necessário conhecer o comportamento do equilíbrio de fases do sistema reacional e da purificação do biodiesel, mais especificamente, o equilíbrio líquido-líquido.

A tecnologia de produção de biodiesel é amplamente estudada em todo o mundo, mas encontrar a condição ótima de operação sem os dados de equilíbrio de fase é de enorme dificuldade (KURAMOCHI et al., 2009).

Para realizar a modelagem adequada da produção de biodiesel é necessário o conhecimento termodinâmico da mistura, informações de dados de cinética e utilização de diversas considerações, quando necessário (GLISIC et al., 2009).

Existem algumas publicações sobre a extração do óleo de chichá e sobre a produção de biodiesel a partir deste óleo, informações sobre o comportamento de fases e dados experimentais para o ELL deste sistema reacional, não há ainda na literatura informações sobre modelos termodinâmicos para o ELL deste sistema reacional nas condições de interesse.

Este trabalho analisou alguns diagramas LLE para o sistema ternário (biodiesel de chicha + glicerol + etanol) em 303,15, 318,15 e 333,15 K. Curvas binodais, linhas de amarração e composições da mistura foram determinadas. Modelos baseados em NRTL e coeficientes de atividade ASOG foram usados, obtendo resultados bastante significativos e colocando o chichá como uma possível alternativa na produção de biodiesel.

2 OBJETIVO GERAL:

- Estudar o comportamento das fases líquidas encontradas nos processos de produção e purificação de biodiesel etílico de Chichá, através da modelagem termodinâmica.

2.1. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Avaliar os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel de chichá + glicerina + etanol, para adequar a produção e purificação do biodiesel.
- Aplicar modelo termodinâmico para a correlação e previsão do comportamento de fases dos sistemas envolvidos na produção do biodiesel de chichá.
- Encontrar melhor correlação termodinâmica nos modelos aplicados (NRTL e ASOG).

2.2. JUSTIFICATIVA

- Inserir uma nova oleaginosa no cenário de pesquisas de produção e otimização de processos com potencial para produção industrial de biodiesel;
- Reduzir custos de produção através da otimização das variáveis reacionais, de equilíbrio, separação de mistura e purificação nos processos industriais de fabricação de biodiesel;
- Possibilitar a geração de recursos na agricultura familiar com o cultivo e exploração de oleaginosa nativa do cerrado Brasileiro.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de petróleo, carvão mineral e gás natural, buscar uma fonte alternativa de energia é de vital importância, já que esses combustíveis fósseis são fontes de energia com recursos limitados, e com certeza de esgotamento no futuro. (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 2014). Neste contexto o biodiesel surge como uma alternativa as fontes não renováveis de energia, um combustível de origem vegetal ou animal composto de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, sendo proveniente de fontes renováveis com caráter biodegradável que apresenta diversas vantagens (PANTOJA, et al., 2019).

O aumento da população mundial provoca a necessidade de desenvolvimento social e tecnológico e resulta em uma grande demanda de energia. Órgãos governamentais, sociedade e a comunidade científica, têm discutido a utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia e a consequente geração de gases poluentes causada por eles durante a combustão nos motores (ARANSIOLA et al., 2014).

O aumento dos preços do barril de petróleo, nas últimas décadas, contribuiu com a atratividade de estudos dos óleos vegetais como substituição aos combustíveis fósseis. Este aspecto deu maior força para a pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas de energia (GERPEN, 2005). A produção de biodiesel, oriundo de óleos vegetais, certamente é uma das alternativas de fontes renováveis de energia na estratégia global.

Sendo os óleos vegetais uma alternativa para obtenção de combustível renovável, as pesquisas por fontes alternativas de energia têm se intensificado nos últimos anos (GONÇALVES, AZNAR, SANTOS, 2014) a preocupação ambiental, o aumento no preço do petróleo e à futura escassez desse combustível impulsionam esse crescimento (BENETI et al., 2014). As energias alternativas reduzem a dependência dos países com relação ao petróleo (PINHEIRO et al., 2014).

3.1. BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL, ANP, 2012) define o biodiesel como: combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

Segundo a American Society for Testing Materials – ASTM O biodiesel é definido como um combustível líquido sintético de fonte renovável, sua constituição básica é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa obtido de óleos vegetais (BALDEA E EDGAR, 2018)

O biodiesel possui ainda outras definições, como a destacada por Schuchardt; (2004): Biodiesel é um éster mono alquílico de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, de ocorrência natural, produzido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. Já para (JUNG; 2006): Biodiesel é um termo genérico que se refere aos vários mono-ésteres de ácidos graxos que podem ser usados como combustível diesel.

Muitas vezes referido como “o combustível do futuro”, porque é biodegradável e não-tóxico, com propriedades semelhantes ao diesel, o biodiesel é derivado de recursos renováveis e agora considerado “o combustível do presente” (MADHESHIYA E VEDRTNAM, 2018).

Biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas animais ou vegetais que junto com o etanol, compõe importante oferta para o segmento de combustíveis (PAULILLO et al., 2007).

O biodiesel possui ésteres (metílicos ou etílicos) de ácido graxos em sua composição, produzidos através da reação química de um álcool na presença de um catalisador com óleos ou gorduras, sendo este processo mundialmente conhecido como transesterificação (SUBRAMANIAM, 2013). O processo de produção do biodiesel gera como coprodutos o biodiesel e o glicerol, um componente muito aplicado em indústrias farmacêuticas, de cosméticos e alimentícias (TORRES, 2015).

Mundialmente usa-se uma nomenclatura muito simples e apropriada para identificar a concentração do biodiesel nas misturas com o diesel. Nas misturas a concentração de biodiesel

é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B2, B5 e B10 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 2%, 5% e 10% de biodiesel adicionado ao diesel, logo o biodiesel puro é conhecido com B100 (FANGRUI; MILFORD, 1999).

Como destacado por Bessa et al. (2015), o biodiesel quando comparado com o combustível derivado do petróleo, apresenta inúmeras vantagens, como, por exemplo: derivado de matéria-prima renovável; baixa toxicidade; biodegradável; teor de enxofre desprezível; reduz a emissão de poluentes, tais como, dióxido de enxofre (SO₂) e monóxido de carbono (CO). As emissões de gases do motor diesel operando com diesel puro e com diferentes misturas de biodiesel, não são equivalentes, a adição de biodiesel ao diesel resulta de considerável redução da concentração dos gases CO e SO₂ emitidos pelo motor (MIRANDA et al., 2014).

Além de viabilizar vantagens econômicas, a produção e o cultivo de matérias-primas para produção de biodiesel, geram milhares de novos empregos na agricultura familiar em várias regiões do Brasil (ARRUDA et al., 2017).

São destacados os benefícios ambientais resultantes das emissões provocadas pelo uso de biodiesel em motores, em oposição aos do diesel de petróleo. O biodiesel além de reduzir a emissão de poluentes gasosos é economicamente competitivo e pode ser produzido por pequenas empresas (MIRANDA et al., 2018). Nesse cenário, esse biocombustível é visto como uma alternativa sustentável, pois possui uma vasta variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a sua produção (SOUZA; COSTA, 2018).

O biodiesel produzido a partir do etanol proveniente da fermentação de açúcares, garante uma cadeia produtiva integralmente renovável, o que multiplica seus ganhos ambientais, sociais e econômicos (KNOTHE et al., 2003). O uso do biodiesel como combustível alternativo se tornou indispensável devido ao futuro esgotamento de combustíveis fósseis e por reduzir significativamente as emissões dos GEE (Gases Do Efeito Estufa) (POUDEL et al., 2017).

As propriedades físicas do biodiesel são muito semelhantes às do diesel derivado do petróleo e por isso o biodiesel pode substituir parcial ou completamente o diesel (BABU; DEVARADJANE, 2003), porém o biodiesel possui uma grande vantagem

socioambiental por ser de fonte renovável, não tóxico e biodegradável (SCHRÖDER; SÜDEKUM, 1999).

Diesel e biodiesel podem ser misturados em motores de ignição-compressão, promovendo pequenas ou até mesmo nenhuma modificação (ÇETINKAYA; KARAOSMANOGLU, 2004). As características físico-químicas do biodiesel são ideais para aplicação em motores a combustão interna, o que reforça o conceito do seu potencial de substituição aos combustíveis derivados do petróleo (SILVA; 2019).

Biodiesel e diesel possuem composições diferentes, apesar das propriedades do biodiesel possibilitar a substituição total ou parcial do diesel. O óleo diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos com baixas concentrações de átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. A cadeia de hidrocarbonetos que forma o diesel varia e pode chegar a até vinte e oito átomos de carbono já o biodiesel é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, quando proveniente de craqueamento (SUAREZ et al., 2007).

Em relação as propriedades que agregam qualidade ao combustível, o biodiesel detém as necessárias para substituir o diesel mineral, destacando ainda a vantagem de ser livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ambiente e ao ser humano (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

A produção de um biodiesel de qualidade deve ser feita seguindo especificações industriais restritas. Internacionalmente segue-se ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel foi aprovação no Clean Air Act de 1990 e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição (SALVADOR et al., 2009). Já no Brasil, a resolução N° 45 de 2014 da ANP, estabelece as propriedades exigidas para que o biodiesel seja comercializado no mercado brasileiro (BRASIL, ANP, 2014).

Uma das desvantagens do biodiesel, em relação ao diesel de petróleo, é seu ainda elevado custo de produção comercial, o fator que mais contribui para o alto custo da produção de biodiesel é o custo do óleo vegetal, esse pode responder por até 75% do custo final do biodiesel (ATABANI et al., 2012). Ainda que algumas desvantagens relacionadas ao seu uso (aumento das emissões de NO_x, maior instabilidade oxidativa e menor poder calorífico), o biodiesel apresenta inúmeras características que justificam a sua utilização, pois as desvantagens estão sendo superadas pela utilização de aditivos e otimização de produção através de pesquisas aprofundadas a respeito de suas propriedades (YAAKOB et al., 2014).

O armazenamento é um ponto sensível da cadeia do biodiesel e deve ser monitorado e avaliado para asseguar a qualidade do produto. Devido à ação de intemperes, a composição química do biodiesel pode sofrer alteração com o passar do tempo, visto que o biodiesel degrada devido aos fatores bióticos e abióticos (FATTAH et al., 2014).

Através do seu efeito multiplicador o biodiesel representa no mercado global uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e coprodutos da produção dos ésteres. Muitos países possuem capacidade de suprir parte de suas demandas energéticas a partir de biocombustíveis. Desta maneira, apesar do custo, a produção deste combustível é incentivada por muitos países (SANTACESARIA et al., 2012).

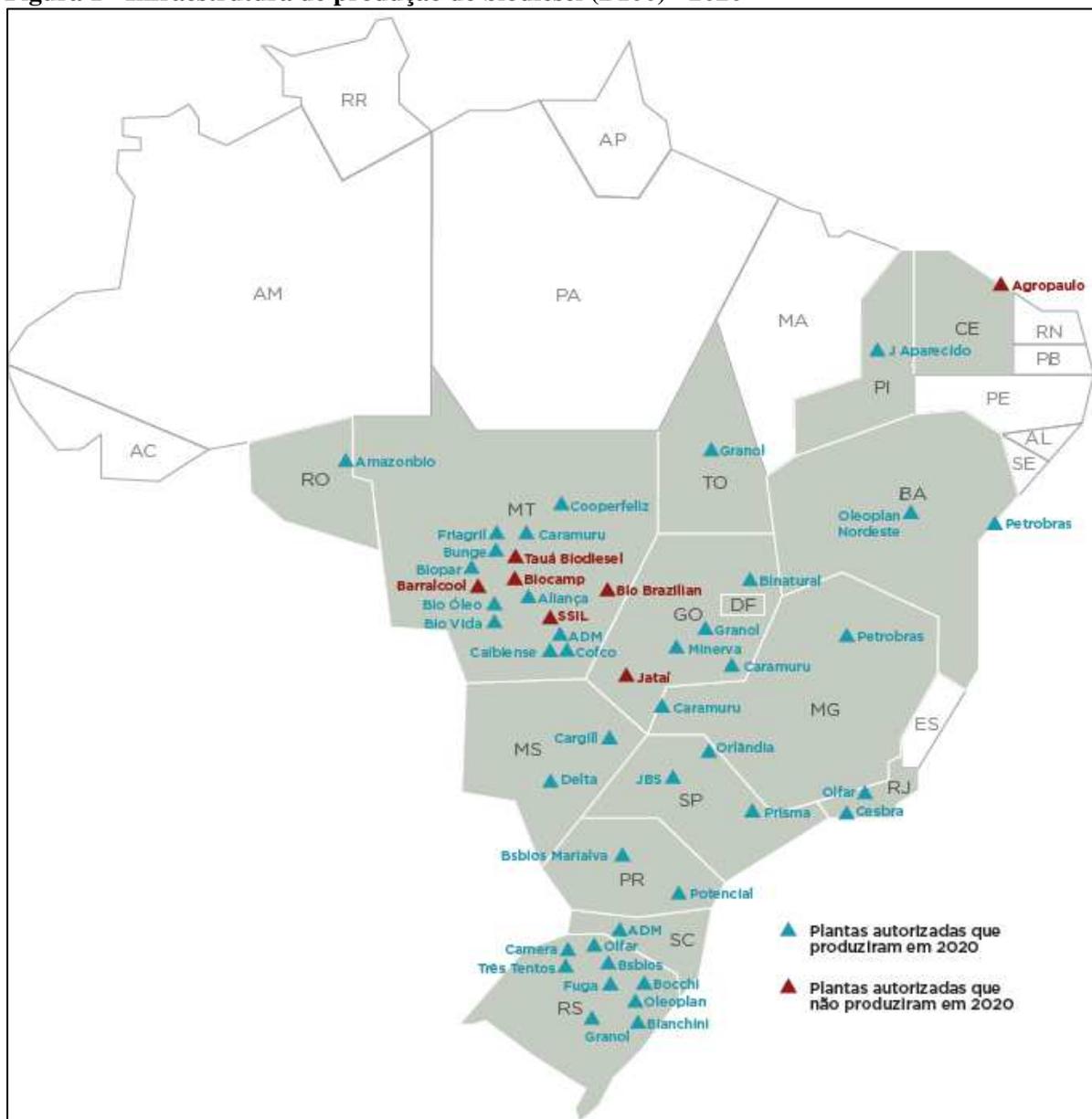
O Brasil se destaca na concentração de esforços em busca de alternativas energéticas economicamente e ambientalmente viáveis, e que se apresentem disponíveis em grande quantidade para a substituição da matriz energética proveniente do petróleo (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000)

A produção de biocombustíveis no Brasil é antiga, mas apenas na década de 1970 o álcool combustível foi inserido às políticas energéticas para alternativa à gasolina, sendo motivado pela redução das importações de petróleo e o controle do déficit da balança comercial (SALLES-FILHO et al. 2016). A implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004 articulando objetivos econômicos, ambientais e sociais em torno da produção de biodiesel foi o grande propulsor da escalada de produção e pesquisas de Biodiesel no Brasil (PEDROTI; 2013).

O consumo de biodiesel no Brasil vem crescendo ao longo do tempo e em 2020 foram consumidos 6,4 bilhões, um aumento de aproximadamente 10% em relação ao ano anterior. O percentual de adição obrigatória do biodiesel à mistura com o diesel fóssil foi elevado de 11 para 12% em março de 2020, conforme previsto na Resolução CNPE nº16/2018 (CNPE, 2018).

De 2005 a 2020 o Brasil produziu mais de 47 bilhões de litros de biodiesel. Comparativamente, o Brasil está entre os três maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, após Indonésia e EUA (USDA, 2019). O Brasil possuía um total de 49 usinas produtoras de biodiesel, a grande maioria concentrada nas regiões Centro-Oeste e Sul do país (ANP, 2021). A Figura 1 mostra o mapa com todas as unidades indústrias autorizadas a produzir biodiesel no Brasil.

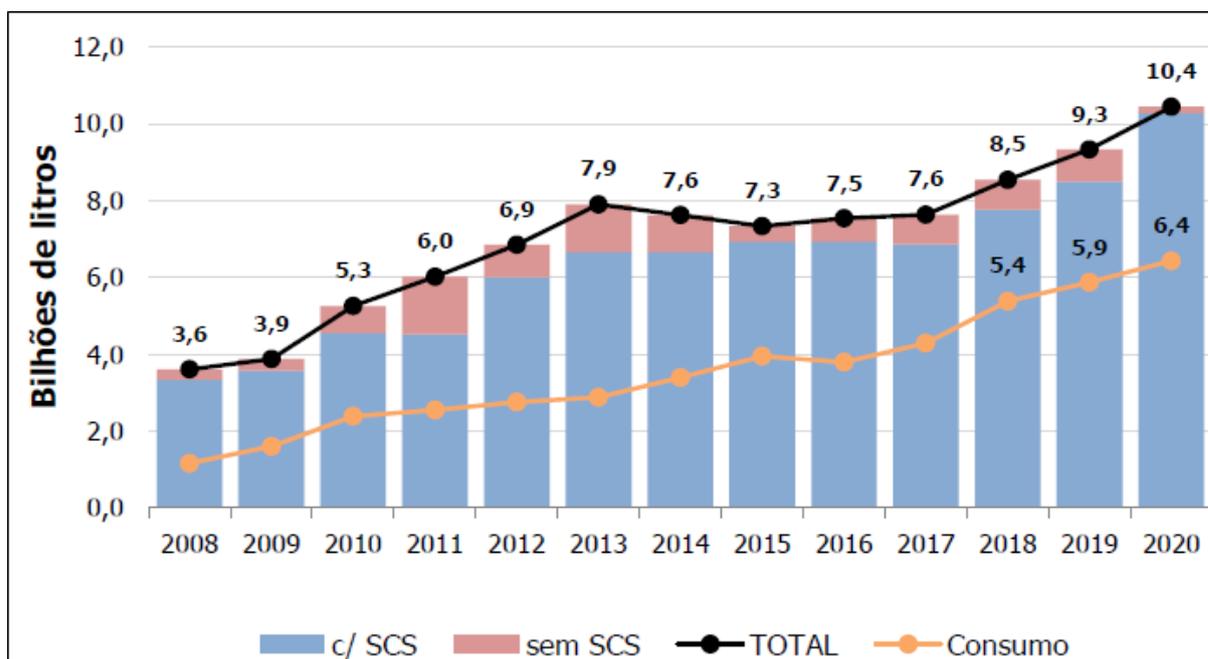
Figura 1 - Infraestrutura de produção de biodiesel (B100) - 2020



Fonte: ANP, 2022

Em sua maioria as usinas produzem o biodiesel a partir do óleo de soja por via metélica e utilizam predominantemente, a transesterificação como método convencional. (TEBAS et al., 2017). A Figura 2 evidencia o crescimento da produção de biodiesel no Brasil.

Figura 2 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: EPE, 2021

Grande parte da produção de biodiesel no Brasil possui o Selo Combustível Social (SCS). O Selo exige que as usinas produtoras adquiram um percentual mínimo de matéria-prima da agricultura familiar através de contratos formais de fornecimento e que prestem serviços de assistência técnica (EPE; 2021).

A produção do biodiesel atingiu a impressionante marca de 2% de PIB (Produto Interno Bruto) da agroindústria brasileira e gerou aproximadamente 20 mil empregos diretos em 2021 (ABIOVE, 2022). Estima-se que para cada R\$ 1 a mais de produção da atividade de fabricação de biodiesel, R\$ 4,4 são acrescentados na economia como um todo devido aos encadeamentos intersetoriais.

A Lei nº 13.263/2016 autoriza a elevação do percentual de biodiesel na mistura com diesel para 15%, se obedecidas as condicionantes de aprovação de testes nos motores para esse teor. A resolução CNPE nº 16/2018 propôs um cronograma de aumento do percentual de biodiesel na mistura com o diesel de 1% ao ano, atingindo 15%, em 2023 (CNPE, 2018), a pandemia de COVID-19 dificultou a produção de biodiesel no Brasil e o aumento do percentual precisou ser alterado e passou a ter uma variação mensal, conforme figura abaixo.

Figura 3 - Produção e proporção de biodiesel no diesel derivado do petróleo no mercado brasileiro.



Fonte: EPE, 2021.

3.2. MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Muitas espécies de plantas oleaginosas que possuem potencial para utilização na produção de biodiesel já foram identificadas globalmente (ATABANI et al., 2012). Porém, grande parte não pode ser utilizada como combustíveis alternativos em motores diesel antes de algum tipo de processo. Óleo vegetal puro quando usado como combustível pode causar problemas nos motores de ignição por compressão devido, principalmente à alta viscosidade do óleo (DEMIRBAS, 2005).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos de origem animal, como: sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango, além de matérias primas de origem vegetal, como: soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-manso, babaçu, entre outras. Os óleos e gorduras residuais, resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial também são uma alternativa como matéria prima para produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do TAG (triacilgliceróis) e seus ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Cada espécie de oleaginosa possui uma composição química do óleo vegetal, as composições são expressas pela relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na cadeia (MORETTO; FETT, 1998).

O tipo de matéria-prima utilizada está diretamente ligado a composição de ésteres do biodiesel (ATABANI et al., 2012). Cerca de 350 tipos oleaginosas já foram identificadas como potenciais matérias-primas para a produção do biodiesel (HOEKMAN et al., 2012). As matérias-primas do biodiesel, basicamente se dividem em quatro categorias: óleos vegetais comestíveis; óleos vegetais não comestíveis; gordura animal e óleo reciclado.

A Tabela 1, traz exemplos de matérias-primas do biodiesel, divididas por categoria.

Tabela 1 - Exemplos de matérias-primas do biodiesel.

Óleos Vegetais Comestíveis	Óleos Vegetais Não-Comestíveis	Origem Animal	Outras Fontes
Soja	Jatropha curcas	Banha de porco	Bactérias
Colza	Mahua	Sebo bovino	Algas
Farelo de arroz	Pongamia	Gordura de aves	Choupo
Cevada	Camelina	Óleo de peixe	Fungos
Gergelim			
Amendoim			
Trigo			
Milho			
Coco			
Canola			
Palma			
Girassol			
Café			
Mamona			

Fonte: Adaptado de ATABANI et al (2012).

A grande variedade de matérias-primas é um dos fatores que mais contribuem para a produção de biodiesel. A disponibilidade o baixo custo e a produção em larga escala, são as principais características para escolha da matéria-prima (HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. 2012).

A crescentes dificuldades de exploração dos combustíveis fósseis gera uma demanda de combustível renováveis cada vez maior, a produção de biocombustíveis terá, cada vez mais, que levar em conta a utilização de plantas de alta produtividade como matéria-prima (MATTEI, 2010).

O metanol e o etanol são frequentemente empregados na produção de biodiesel, sendo o metanol o mais utilizado devido ao seu baixo custo e suas propriedades físico-químicas, em

destaque a maior polaridade devido à menor cadeia carbônica (STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011). No Brasil o etanol apresenta maior potencial para produção de biodiesel devido à sua baixa toxicidade e abundante disponibilidade.

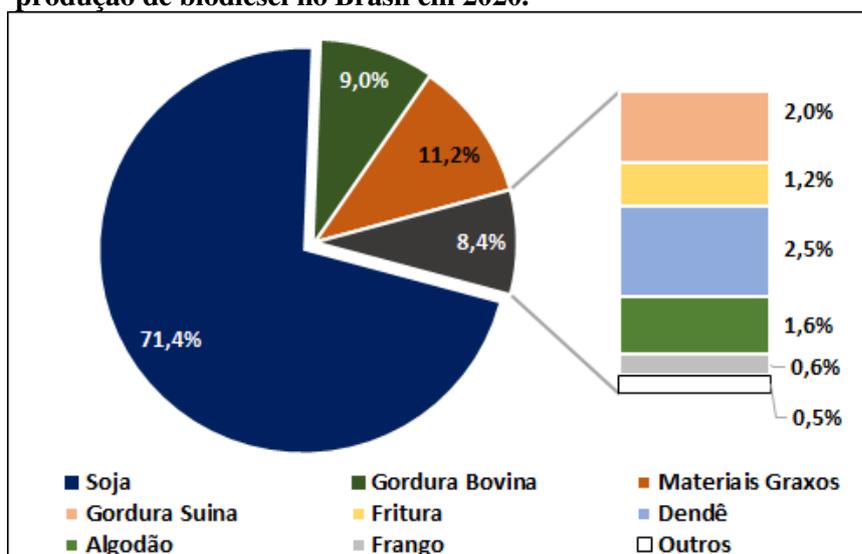
O Brasil tem um grande potencial para produção de óleos vegetais, o país é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, algumas se destacam pelo alto teor de óleo ou por serem muito favoráveis à produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de: soja, girassol e canola (SANTOS, 2014).

Conhecer as características do biodiesel produzido no Brasil é importante para o desenvolvimento de novas metodologias de análise, novas especificações e novos limites de qualidade, além da possibilidade de mapeamento das principais matérias-primas.

A produção de óleos vegetais refinado é abundante no Brasil, atingindo a expressiva marca de 16 milhões toneladas/ano, cerca de 50% da produção brasileira no ano de 2014, foi proveniente de óleo de soja (ABIOVE, 2015).

O óleo de soja é a principal matéria prima da produção de biodiesel no Brasil. Em 2020, 4,6 bilhões de litros de biodiesel foram produzidos a partir do óleo de soja. A Figura 4 mostra a distribuição das porcentagens de utilização de matérias primas aplicadas na produção de biodiesel no Brasil em 2020 (ANP, 2021).

Figura 4 - Gráfico da participação de matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil em 2020.



Fonte: Adaptado de EPE, 2021.

3.3. CHICHÁ (STERCULIA STRIATA)

O chichá é uma planta nativa do cerrado brasileiro, distribuída principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Bahia, Piauí, Maranhão e Distrito Federal, pertence à família Malvaceae (COSTA, et al., 2010) que é composta por várias espécies do gênero *Sterculia*, destacando-se, o manduvi (*Sterculia apetala*), e a castanha da índia (*Sterculia foetida*). (LORENZI, 2002). Seus frutos são cápsulas lenhosas, alongadas, que surgem nas extremidades dos ramos e, quando maduros, abrem-se e deixam aparecer às amêndoas, alongadas de coloração escura (SILVA et al., 2001).

A planta do chichá é decídua e heliófita. Ocorre preferencialmente em terrenos profundos, tanto em formações primárias como secundárias. Essa espécie vegetal pode ser utilizada para o reflorestamento de áreas degradadas. Sua madeira é considerada moderadamente pesada, mole e pouco resistente, é utilizada para obras internas, carpintaria e fabricação de caixas, palitos de fósforo, lápis, brinquedos e pasta celulósica (LORENZI; 2008).

Como descrito por Lorenzi, (2002) a espécie *Esterculia Striata* é uma árvore de grande porte, podendo atingir 20m de altura (Figura 5). A planta começa a produzir frutos entre 18 a 24 meses após o plantio, chegando a produzir cerca de 40 kg de sementes por ano (EMBRAPA, 2002).

Figura 5 - Árvore de chicazeiro utilizada na arborização urbana.



Fonte: FRAUGAS, 2015.

Suas flores são avermelhadas e pequenas, florescem durante os meses de dezembro a março. O fruto Figura 6, tem coloração castanha alaranjada e surge nas extremidades dos ramos, amadurecendo no período de junho a setembro. As sementes podem variar de 9 a 20 unidades por fruto.

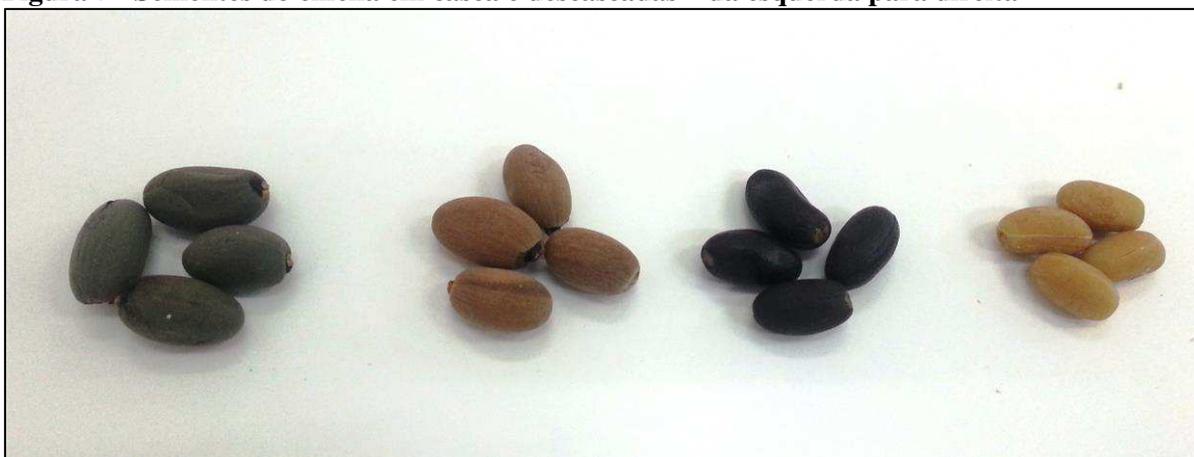
Figura 6 - Fruto da Esterculia Striata.



Fonte: Viveiro Ciprest, 2020.

A semente é ovoide, possui em média 2,0 cm de comprimento e é composta de uma fina casca quebradiça de cor negra (Figura 7) (DINIZ et al., 2016). Em seu interior se encontra uma amêndoa branco-amarelada oleosa. Seu óleo possui grandes quantidades de ácidos graxos ciclopropenóicos (CHAVES et al., 2004).

Figura 7 - Sementes do chichá em casca e descascadas – da esquerda para direita



Fonte: Acervo do autor, 2022.

3.3.1. Composição do Óleo de Chicha

As sementes de chichá possuem importantes teores de proteínas, lipídeos e carboidratos, conforme mostrado na Tabela 2. A porcentagem de material insaponificável do óleo é de apenas 1,5% (DARIO et al., 2004).

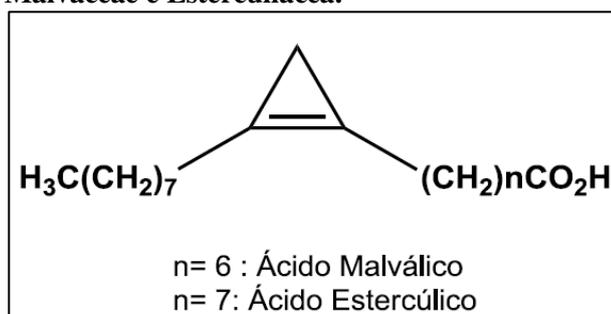
Tabela 2 - Valores das médias e desvio padrão da composição centesimal nas amêndoas de chichá

<i>Parâmetros analisados</i>	<i>Chichá</i>
Umidade (%)	6,6 a ± 0,44
Cinzas (%)	3,2 a ± 1,10
Lipídeos (%)	27,7 c ± 0,66
Proteínas (%)	17,4 b ± 0,46
Fibra bruta (%)	3,2 c ± 0,50
Carboidratos totais (%)	45,1 a ± 1,36

Fonte: CARVALHO et al.; 2008.

As sementes de espécies das famílias Sterculaceae, Malvaceae, Filiceae e Bombacaceae possuem na sua constituição, ácidos graxos ciclopropenóicos. Os ácidos estercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e malvático (ácido 8,9-metileno-heptadec-8-enóico) são os mais comumente encontrados, Figura 8 (SONNTAG, 1982).

Figura 8 Ácidos graxos característicos das espécies Malvaceae e Esterculiácea.



Fonte: CHAVES et al., 2004.

O óleo de chichá possui ácidos graxos monoinsaturados e saturados. O principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico, já o principal ácido graxo insaturado é o oleico. A amêndoa de chichá possui ainda os ácidos graxos essenciais: linoléico e linolênico (SILVA, 2011).

Segundo CHAVES et al., 2004. As identificações dos ácidos graxos, realizadas com o detector de massas, indicaram a presença de grupos ciclopropênicos e/ou ciclopropanos, nas moléculas dos componentes 3, 5 e 8 como mostra a Tabela 3. Grupos cíclicos de ácidos graxos podem apresentar maior resistência na conversão destes em ésteres.

Tabela 3 - Composição dos principais ácidos graxos dos óleos das amêndoas de *Sterculia striata*, um ano após a colheita e recém-colhidas (% p/p de ésteres metílicos)

Componente	Ácido Graxo	Média e Desvio Padrão	
		Óleo I	Óleo II
1	C16:0	26,2 ±0,7	25,5±0,5
2	C16:1 <i>cis</i> 9	2,6±0,4	2,9±0,3
3	ácido 9,10-metileno-hexadecanóico (IS=91)*	1,1±0,2	1,1±0,1
4	C18:0	3,7±0,3	3,8±0,2
5	ácido 9(10),12(13),15(16)-tris(metileno)-octadecanóico (IS= 88)* ou 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (IS=87)*	4,6±0,2	4,4±0,2
6+7	C18:1 <i>cis</i> 9 + <i>cis</i> 11	35,9±0,8	36±1
8	8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (IS=87)* / ou 9,10-metileno-octadec-9-eno (IS= 87)*	11,9±0,6	12,2±0,5
9	C18:2 <i>cis/cis</i> 9,12	12,0±0,4	12,21±0,09
10	C20:0	0,7±0,1	0,70±0,09
11	C18:3 <i>cis/cis/cis</i> 9,12,15	0,3±0,1	0,33±0,06
	Outros	1,1±0,4	1,2±0,4

Óleo I: extraído de amêndoas um ano após a colheita; óleo II: extraído de amêndoas recém-colhidas; *compostos com anel ciclopropeno e/ou ciclopropanos identificados por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12. IS=índice de similaridade.

Fonte: CHAVES et al., 2004.

Óleo de semente de chichá (*Sterculia striata*) é uma fonte viável de triglicerídeos que apresenta potencial para a produção de biodiesel, o óleo extraído da semente possui altas concentrações de triglicerídeos derivados de ácidos graxos (MANGAS et al., 2012).

O resultado da caracterização do óleo de chichá ainda é muito divergente na literatura e órgãos importantes como a ANVISA, ainda não possui publicação sobre esse óleo. O fato do óleo chichá não ser um óleo comercial e não possuir um processo de tratamento específico, sua caracterização pode apresentar uma variação significativa dependendo do tratamento que o óleo foi submetido (GABRIEL et al., 2018). A Tabela 4 mostra a caracterização realizada por Filho et al., 2015.

Tabela 4 - Caracterização do óleo de chichá

Propriedades	Resultados
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	53,66 ± 0,04
Massa específica (g/cm ³)	0,924 ± 0,001
Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	2,57 ± 0,14
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	195,6 ± 2,1
Umidade (%)	0,023 ± 0,01
Ponto de congelamento (°C)	< 0
Peso molecular médio (g/mol)	858,5 ± 0,9

Fonte: FILHO et al., 2015.

Apesar das características do óleo de chichá mostrarem sua capacidade para produção de biodiesel, sua aplicação ainda está em fase experimental e poucos trabalhos abordam esse tema, a exemplo dos trabalhos desenvolvidos por FILHO et al., 2015 e MANGAS et al., 2014.

Os resultados das caracterizações físico-químicas do óleo de chichá demonstram que a oleaginosa tem potencial como fonte de triglicerídeo para o processo convencional de produção de biodiesel, uma vez que apresentaram aspectos aceitáveis como teor de óleo, índice de acidez, viscosidade e densidade (GABRIEL et al., 2017).

3.4. TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Existem três métodos mais estudados como forma de obtenção de biodiesel. Estes métodos são: craqueamento térmico, reação de esterificação e reação de transesterificação (QUINTELA et al., 2007). Algumas vezes a produção necessita da utilização de mais de um método ou do mesmo método mais de uma vez em reações cíclicas, que envolvem o manejo de variáveis como a razão molar álcool/óleo, temperatura, tempo de reação e quantidade do

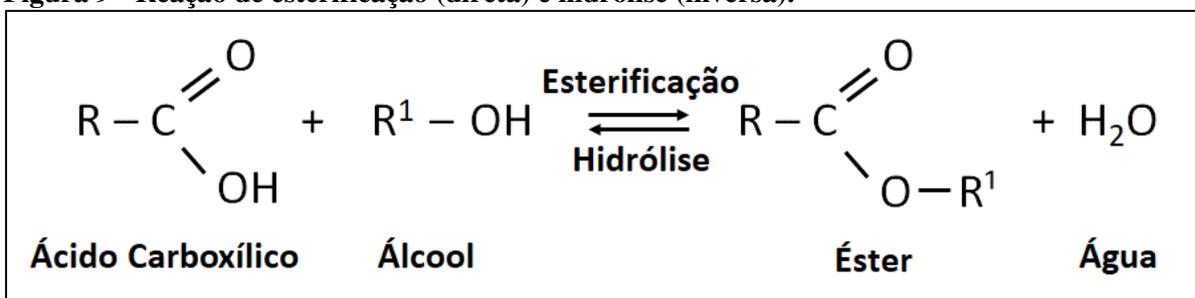
catalisador, que são determinantes para a eficiência do processo de produção (SOUZA et al., 2020).

A produção de biodiesel pode ser definida pela reação química dos componentes, pelas tecnologias e pelos catalisadores que potencializam o processo (AMBAT et al., 2018).

A conversão de óleo bruto para a forma de éster é normalmente realizada para reduzir a viscosidade do óleo e eliminar problemas que surgem durante seu uso em motores a diesel (FERELLA et al., 2010).

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação Figura 9 consiste na reação química reversível de um ácido carboxílico que reage com um álcool produzindo éster e água (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, e a formação apenas de água como subproduto (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008.).

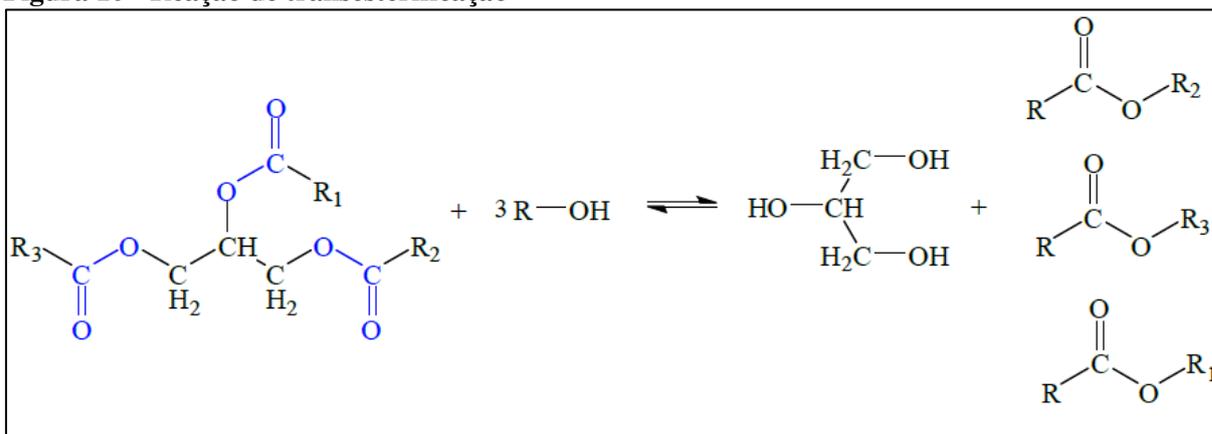
Figura 9 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



Fonte: SILVA, 2008.

A transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores (Figura 10) Seu rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres.

Figura 10 - Reação de transesterificação

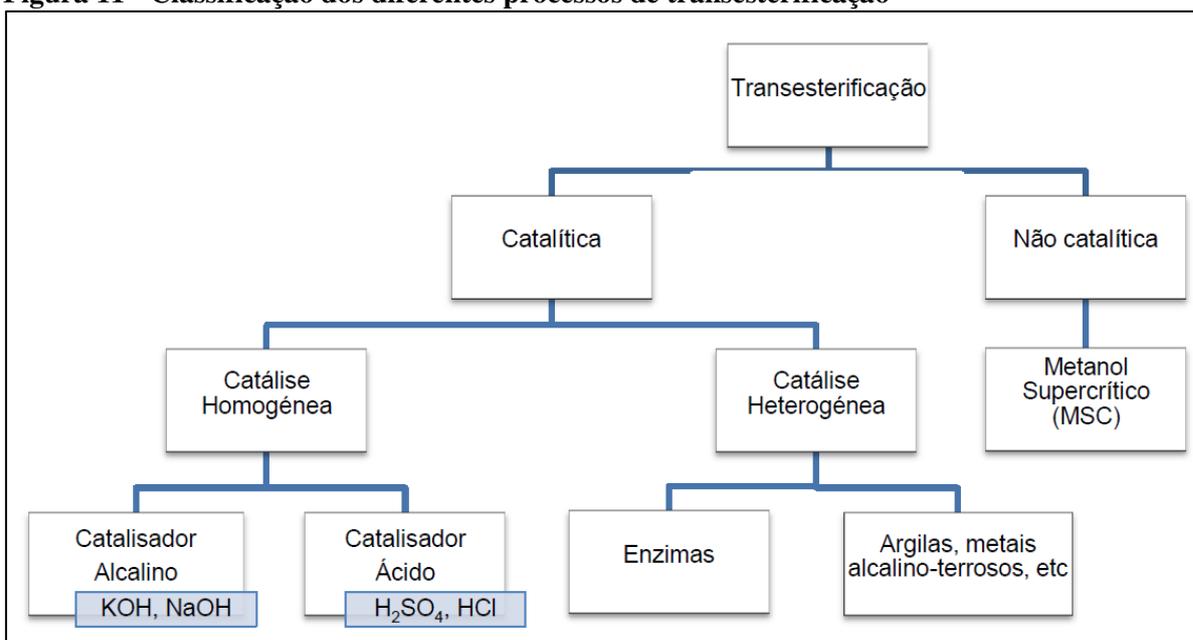


Fonte: MACHADO, 2013.

Através da otimização de parâmetros como: temperatura, agitação, concentração de catalisador em relação à massa de óleo e principalmente a razão molar álcool/óleo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). Quando ela ocorre entre óleos e gorduras vegetais ou animais (triacilglicerídeos) e álcoois são produzidos misturas de mono ésteres alquílicos (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas. A Figura 11 representa os vários tipos de transesterificação utilizados na produção de biodiesel (ATABANI et al., 2012).

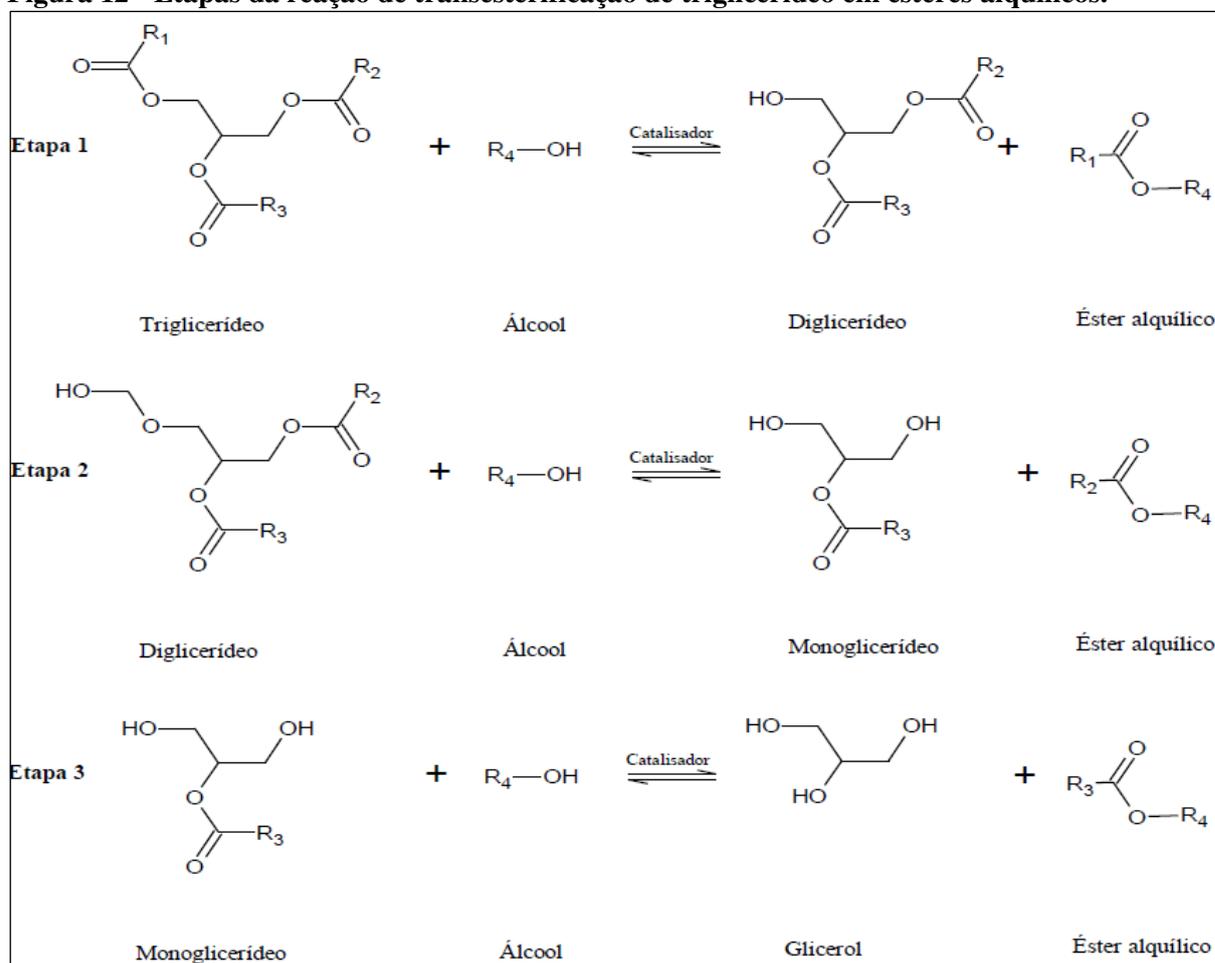
Figura 11 - Classificação dos diferentes processos de transesterificação



Fonte: SANTOS, 2015.

Na transesterificação um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio para a direita a favor dos produtos, devido à reversibilidade da reação (PINHEIRO et al., 2014). Esta reação ocorre em 3 etapas reversíveis (Figura 12), transformação do triacilglicerídeo em diglicerídeo, a partir dos diglicerídeo se formam os monoglicerídeos e na última reação, temos a formação da glicerina através do monoglicerídeo formado (VIEIRA; 2011).

Figura 12 - Etapas da reação de transesterificação de triglicerídeo em ésteres alquílicos.



Fonte: DO CARMO et al., 2014.

O processo de transesterificação é largamente utilizado, sendo considerado como o método mais eficaz para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, por apresentar praticidade e melhoras das propriedades sensíveis a utilização do biodiesel em motores de combustão (ROMAGNOLI et al., 2018).

A atividade da reação de transesterificação é inversamente proporcional ao tamanho da cadeia do álcool utilizado, podendo deixar o sistema pouco ativo ou totalmente inativo se for utilizado álcool com mais de três átomos de carbono. Assim, os álcoois de cadeia mais curta como metanol e etanol são os álcoois mais utilizados nessas reações (LOPES, 2008).

A transesterificação com etanol pode ser aproximada por uma reação em sistema monofásico quando processada em tanques agitados. É mais difícil separar o etanol remanescente dos produtos da transesterificação do que separar o metanol, pois o etanol forma emulsões com mais facilidade. Pela mesma razão, é mais fácil misturar o etanol do que o metanol ao óleo. O metanol é imiscível ao óleo, e a transesterificação constitui uma reação em sistema bifásico, que ocorre apenas na interface das gotículas de metanol dispersas em óleo vegetal (POLLEY, 2014).

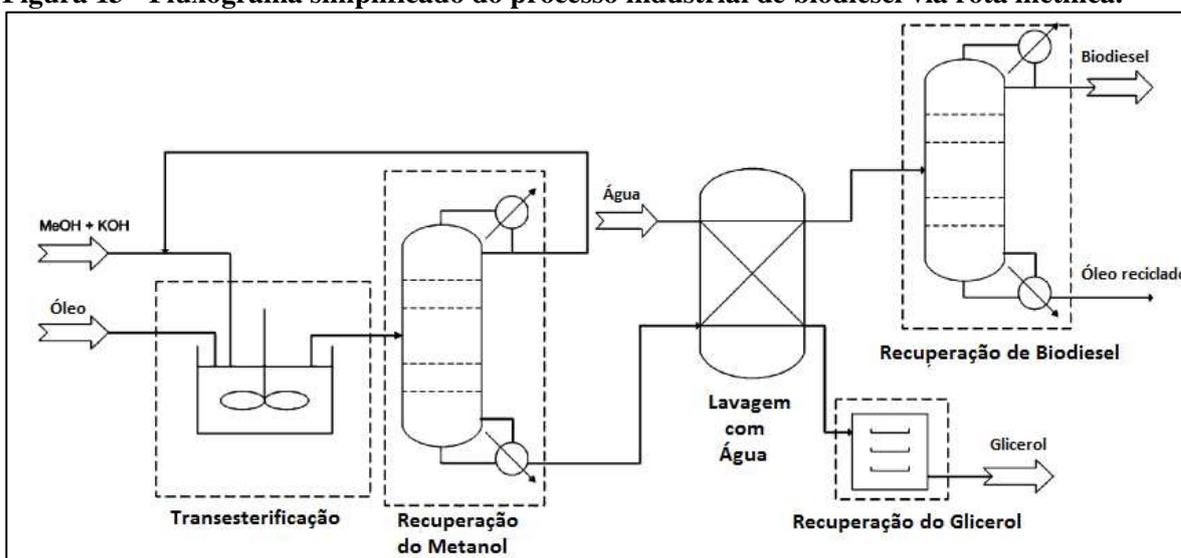
Os álcoois de cadeia curta como metanol e etanol são empregados com maior frequência nas reações de transesterificação (ENCINAR et al., 2002). O metanol é mais empregado na produção de biodiesel em escala comercial, pois comprovadamente resulta em menor tempo de reação e menor temperatura (GONÇALVES et al., 2020). A escolha do álcool é tão relevante quanto as condições de temperatura, razão molar, tempo de reação e porcentagem de catalisador (LOPES et al., 2020).

Catalisadores básicos demonstraram ser mais efetivos na reação de transesterificação se comparados aos catalisadores ácidos. Os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH) são os mais utilizados. Estes requerem tempos curtos para completar a reação, enquanto catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico, necessitam de temperaturas mais altas e maiores tempos de reação (MESQUITA et al., 2011). Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, formando uma mistura uniforme, dessa forma, o catalisador participa efetivamente da reação, mas ao final do processo não é consumido (MENEGETTI E MENEGETTI, 2013).

Nas reações de transesterificação para produção de biodiesel catalisada por base, pode ocorrer a saponificação dos ésteres metílicos ou etílicos e dos próprios triglicerídeos, através do fenômeno de hidrólise básica, isto é, formação sais de ácidos graxos. A formação de sabão implica em dois problemas químicos, esta reação consome a base utilizada na catálise da reação e a presença de sabão na mistura reacional estabiliza a emulsão biodiesel/glicerina (RINALDI et al., 2007).

As etapas de purificação são necessárias independente da etapa reacional do processo industrial de biodiesel, para deixar o produto dentro de suas especificações técnicas (CHANG; LIU, 2010). A Figura 13 apresenta um fluxograma simplificado do processo industrial do biodiesel com suas etapas de purificação.

Figura 13 - Fluxograma simplificado do processo industrial de biodiesel via rota metílica.



Fonte: CHANG; LIU, 2010.

O teor de água e ácidos gordos livres é um dos parâmetros mais importantes para um biodiesel qualificado para combustível automóvel, valores elevados, podem provocar um aumento dos consumos, redução da performance e originar problemas de corrosão, assim como, o teor de glicerina que pode causar a deposição de partículas na câmara de combustão e a formação de um teor elevado de creolina no gás de escape do motor automóvel (GOMES et al., 2008).

A glicerina é o principal subproduto da reação de transesterificação e precisa ser removida do biodiesel para não causar impactos negativos em suas propriedades. Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos pela transesterificação são gerados, cerca de 10 m³ de glicerina. Sendo assim, os derivados do glicerol são principalmente utilizados como aditivos para combustíveis, fabricação de cosméticos, saboaria, fármacos, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso na medicina (VIGNESH; BARIK, 2019).

Estágios consecutivos de lavagem com água são utilizados para purificação do biodiesel, sendo utilizado, às vezes, algum outro solvente como hexano ou éter de petróleo (FELIZARDO et al., 2006).

3.5. BIODIESEL DE CHICHA

Estudos recentes para caracterização do biodiesel de chichá produzidos via rota etílica, realizaram caracterizações físico-químicas e confrontados com a Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, mostraram que o biodiesel de chichá atende às exigências da ANP em relação aos principais parâmetros físico-químicos, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Análises Físico-químicas do biodiesel de chichá etílico

Propriedades	FILHO et al., 2015	GABRIEL et al., 2020	MANGAS et al., 2014	ANP
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	6,02 ± 0,03	6,21 ± 0,03	5,39	3,0 - 6,0
Massa específica (g/cm ³)	0,932 ± 0,001	0,884 ± 0,00	0,59	0,850 - 0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,05 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,01	< 0,5
Umidade (%)	0,019 ± 0,01	-	-	< 0,05

Fonte: FILHO et al., 2015; GABRIEL et al., 2020; MANGAS et al., 2014; BRASIL, ANP, 2008.

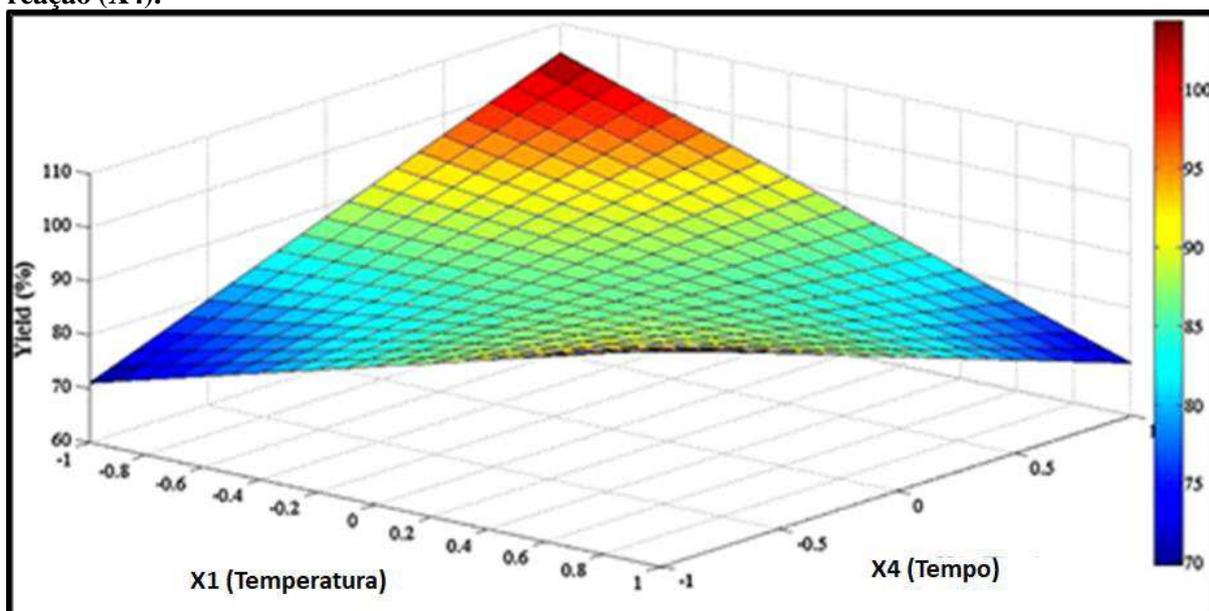
O biodiesel de chichá pode ser produzido pelos métodos de transesterificação - produção de ésteres a partir do aquecimento do óleo e álcool na presença de catalisador (KOH); e Craqueamento térmico - quebra das moléculas por aquecimento a temperaturas altas, superiores a 400 °C (MANGAS et al., 2014).

Filho et al., 2015 desenvolveu um planejamento fatorial 2⁴ para estudo das variáveis na produção de biodiesel de chichá via rota etílica com catalise básica e homogenia. Neste planejamento foram consideradas quatro variáveis quantitativas (temperatura, quantidade de álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação). Os valores utilizados foram: temperatura a 30 e 70°C; razão de número de mols óleo/álcool 1:6 e 1:10; quantidade de catalisador de 0,5 e 1,5% da massa de óleo e tempo de reação 0,5 e 2 h. O estudo demonstrou as melhores condições, dentro dos intervalos das variáveis estudadas, para melhor rendimento de conversão de ésteres via rota etílica.

A reação com melhor eficiência de conversão de ácidos em ésteres (99,2%) foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar óleo/álcool etílico de 1:10, quantidade de catalisador de 1,5% em relação à massa de óleo, tempo de reação de 30 min e temperatura de 30 ° C.

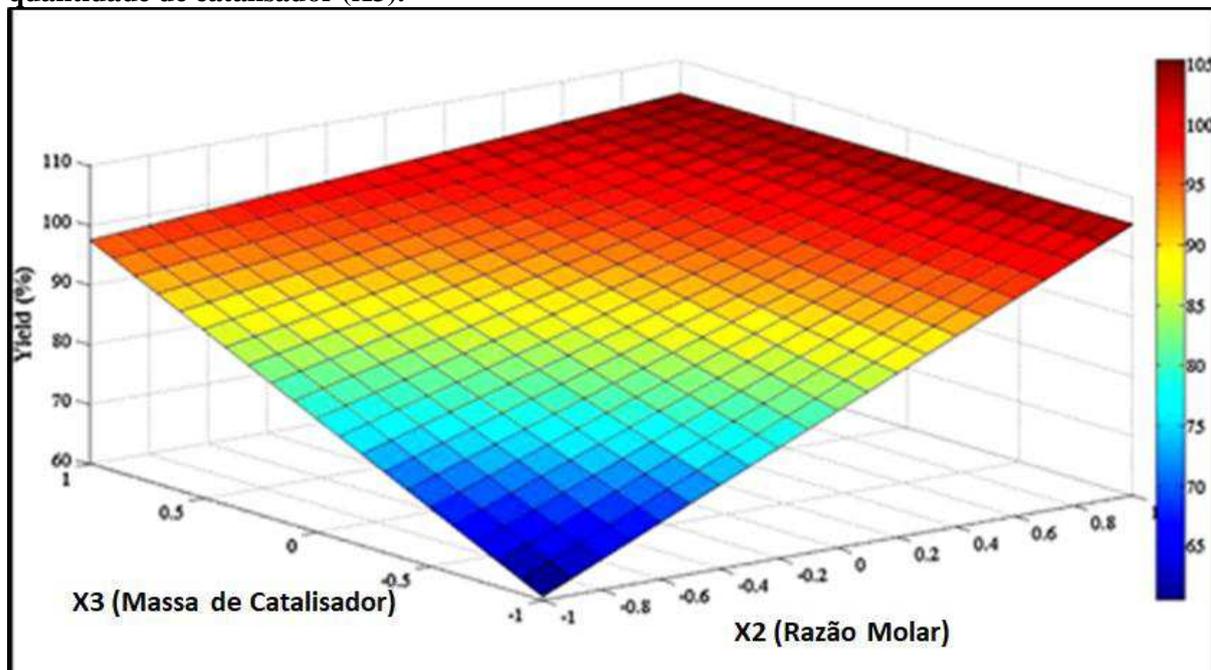
A Figura 14 apresenta a superfície de resposta de rendimento em função das variáveis temperatura e tempo. Fica claro que tempo e temperatura são melhores para eficiência de conversão de ácidos em ésteres quando estão em seus níveis inferiores. Já massa de catalisador e razão molar óleo/álcool se mostram mais eficientes em seus níveis superiores, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 14 - Superfícies de respostas de rendimento em função da temperatura (X1) e tempo de reação (X4).



Fonte: FILHO et al., 2015

Figura 15 - Superfícies de respostas de rendimento em função da razão molar óleo/álcool (X2) e quantidade de catalisador (X3).



Fonte: FILHO et al., 2015

Os estudos de produção de biodiesel de chichá apresentam resultados promissores, porem estão no início e apresentam muitos pontos ainda não elucidados.

Como esperado para consumo de biodiesel, as emissões de monóxido de carbono são muito inferiores, a redução chega a 30% com operação de biodiesel puro de *Sterculia striata* em comparação com o diesel de petróleo, em motores de combustão interna (PUHAN et al., 2013).

3.6. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O equilíbrio é atingido quando não há nenhuma possibilidade de um sistema efetuar trabalho quando isolado do seu meio. Com isso existe uma condição estática onde não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Muitos procedimentos na indústria química, precisam ser colocados em fases, que são sistemas homogêneos, com diferentes composições em contato. podem estar presentes nesses processos, as fases líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido e vapor-sólido (SMITH, VAN NESS, ABBOTT., 2007).

Pesquisas desenvolvidas a respeito do equilíbrio líquido-líquido buscam saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, à pressão e temperatura fixas, poderão formar duas fases e quais são suas composições quando estas estão em equilíbrio (SANTIAGO, 2005). A predição do comportamento real de misturas é muito importância em diversas aplicações industriais, em especial na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases precisa ser conhecido.

O equilíbrio líquido-líquido de um sistema acontece apenas dentro de determinada faixa de temperatura. Isto implica que para cada temperatura existe uma faixa de composição onde é possível a separação (SILVA, 2011).

O conhecimento do equilíbrio de fases é essencial para o aprimoramento do processo de produção de biodiesel, para melhorar a taxa de reação e a seletividade do produto. A modelagem e a simulação de processos de separação estão intrinsecamente relacionadas aos métodos termodinâmicos usados para o cálculo do equilíbrio de fases (BURGOS-SOLÓRZANO; BRENNECKE; STADTHERR, 2004).

Conhecer o equilíbrio de fases dos sistemas contendo a mistura reacional do biodiesel é indispensável para o domínio das etapas de separação, sejam elas, reação, recuperação ou purificação (NEGI et al., 2006).

O critério geral de equilíbrio de fases sugere que, na mesma temperatura e pressão a condição de equilíbrio entre várias fases, está satisfeita quando as espécies químicas presentes no sistema apresentam o mesmo potencial químico (μ) em todas as fases. Desta forma, para π fases e n espécies químicas (LEVINE, 1995):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

Assumindo que as fases em um sistema aquoso bifásico estão em equilíbrio, à predição da formação de duas fases e a predição do estado de equilíbrio (composição, densidade, etc.) podem ser feitas igualando-se os potenciais químicos dos componentes.

Existem muitos modelos termodinâmicos, todos eles formulados a partir do critério de isofugacidade (\hat{f}) para a descrição do equilíbrio de fases, ou seja, as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (2)$$

Este critério estabelece que para haver o equilíbrio em fases múltiplas, na mesma temperatura T e pressão P , a fugacidade de cada componente deve ser igual em todas as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Em um sistema multicomponente e multifásico, o número de variáveis necessárias que definem o estado de equilíbrio é determinado pela Regra de Fases de Gibbs, em que F pode ser alternativamente interpretado com o número de graus termodinâmicos de liberdade e definido como o número de parâmetros intensivos que podem ter uma variação independente (CALLEN, 1985).

$$F = 2 - \pi + n \quad (3)$$

Onde:

π = número de fases

n = número de espécies químicas independentes que compõem o sistema.

Em um sistema aquoso que possua duas fases ($\pi = 2$), o número de variáveis que serão especificadas, será igual ao número de espécies químicas independentes presentes no sistema.

De forma geral, o problema do equilíbrio de fases líquido-líquido é formulado em função da energia livre de Gibbs de duas formas distintas: minimização direta da energia livre de Gibbs ou resolução do sistema de equações de isofugacidade sujeita as restrições do

balanço de massa. A temperatura e pressão constantes, e composição global especificada, a minimização da energia livre de Gibbs é condição necessária e suficiente para a determinação da condição de equilíbrio do sistema. Por outro lado, a resolução do sistema de equações de isofugacidade é condição necessária, mas não suficiente para o equilíbrio, visto que, não se pode distinguir entre as soluções qual delas corresponde ao mínimo global e, portanto, definir a condição termodinamicamente estável (FERRARI, 2008).

A energia de Gibbs é uma função de: composição, temperatura e pressão. A composição normalmente é dada em mols, como mostra a equação (4).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

Sendo:

i = Espécie no sistema;

G =Energia de Gibbs

n = Número de mols;

V = Volume;

P = Pressão;

S = Entropia;

T = Temperatura e

μ = Potencial químico.

O objetivo termodinâmico é, então, determinar a composição e a fração material em cada uma das duas fases líquidas coexistentes nas temperaturas e pressões especificadas. Chama-se a isto, problema do flash isotérmico líquido-líquido. De acordo com a igualdade de fugacidades descrita na equação (2), introduz-se a razão de distribuição K_{di} , expressa por:

$$K_{di} = \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} \quad (5)$$

O balanço material é

$$z_i = f x_i^\alpha + (1 - f) x_i^\beta \rightarrow z_i = [f + K_{di}(1 - f)] x_i^\alpha \quad (6)$$

Onde f é a fração da quantidade total da substância i na fase α . Resolvendo para $x_{i\alpha}$ e aplicando-se o somatório sobre todos os componentes, a condição de equilíbrio se torna:

$$\sum_{i=1}^m \frac{z_i}{f + K_{di}(1 - f)} - 1 = 0 \quad (7)$$

Portanto, se as razões de distribuição são conhecidas, f pode ser obtida por aproximações sucessivas. Na prática, as razões de distribuição devem ser estimadas para cada valor de f especificado. As composições das fases podem ser obtidas a partir das expressões:

$$x_i^\alpha = \frac{z_i}{f + K_{di}(1 - f)} \quad (8)$$

Enquanto,

$$x_i^\beta = K_{di} x_i^\alpha \quad (9)$$

3.6.1. Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel

O estudo do equilíbrio de fases é primordial para o aperfeiçoamento do processo de produção de biodiesel, melhoria da taxa de reação, sua seletividade e separação da mistura para obtenção de componentes puros.

Em geral as unidades utilizadas para produção do biodiesel são divididas em três partes, seção onde ocorre a reação de transesterificação, seção para separação do glicerol e seção para purificação do biodiesel (COTABARREN, HEGEL e PEREDA, 2014).

Na reação de transesterificação de um óleo vegetal com etanol para formar ésteres etílicos, os reagentes (óleo e álcool) são parcialmente solúveis. Após a reação de transesterificação, o produto reacional contém impurezas. As impurezas interferem diretamente na qualidade do biodiesel, dessa forma são necessárias algumas etapas para removê-las do meio (ROSTAMI et al., 2013). A reação ocorre principalmente na fase do etanol na presença do catalisador básico, assim a taxa de reação tem forte dependência da solubilidade do óleo no álcool, entretanto, a formação dos produtos biodiesel e glicerina durante a reação pode mudar a distribuição dos componentes nas diferentes fases formadas (LIU et al., 2008)

A separação entre o glicerol e o biodiesel, após a reação de transesterificação, deve ser realizada por decantação ou centrifugação. Formam-se duas fases distintas após a separação, uma rica em glicerol e a outra rica em éster. (BASSO et al., 2014). Os produtos finais da reação devem existir em duas fases líquidas bem definidas, mas pode ou não ocorrer no final da reação, dependendo das condições iniciais.

O excesso de álcool não reagido distribui-se de maneiras distintas entre as fases. A porcentagem de álcool presente na fase rica em éster é muito menor que a presente na fase rica em glicerol, devido a diferença de miscibilidades 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), pois entender o comportamento dessas misturas é fator determinante para otimização e operação dos processos de separação. Conseqüentemente, é imprescindível um modelo termodinâmico para descrever sistemas que envolvem biodiesel, glicerol e álcool (CARMO et al, 2014).

A purificação da fase rica em ésteres ocorre por lavagem com água, resíduos, traços de catalisador, álcool e glicerina são retirados do produto. A água é adicionada aos ésteres, posteriormente é retirada através da destilação, deste processo resulta o biodiesel (CÂMARA et al., 2011).

É importante conhecer a termodinâmica, do equilíbrio líquido-líquido, envolvida na purificação do biodiesel para entender melhor o caminho percorrido pelo sistema, isso possibilita menor consumo de água e obtenção de produtos mais puros (SILVA, 2019). Logo não é rasurável negligenciar os dados termodinâmicos e dos diagramas de fases, para misturas multicomponentes, pois estes subsidiam a otimização e simulação de processos em sistemas que envolvem a produção de biodiesel. (DAGOSTIN et al., 2015).

A literatura é vasta em estudos que envolvem dados termodinâmicos e de equilíbrio líquido-líquido envolvendo os sistemas de reação e separação na produção de biodiesel. O conhecimento sobre esses dados é fundamental para o entendimento do efeito da água (umidade) na reação e na purificação do biodiesel (FRANÇA, 2013).

Os dados de equilíbrio de fases envolvendo biodiesel e os produtos da reação de transesterificação são cada vez mais estudados, por esse motivo existem muitos trabalhos cujo objetivo é otimizar os processos de separação e purificação do biodiesel. A indústria do biodiesel no Brasil cresceu a passos largos nos últimos anos. O que significa aumento na produção e uma necessidade constante de busca pelo aperfeiçoamento das tecnologias de produção de biodiesel (SOUZA et al., 2020)

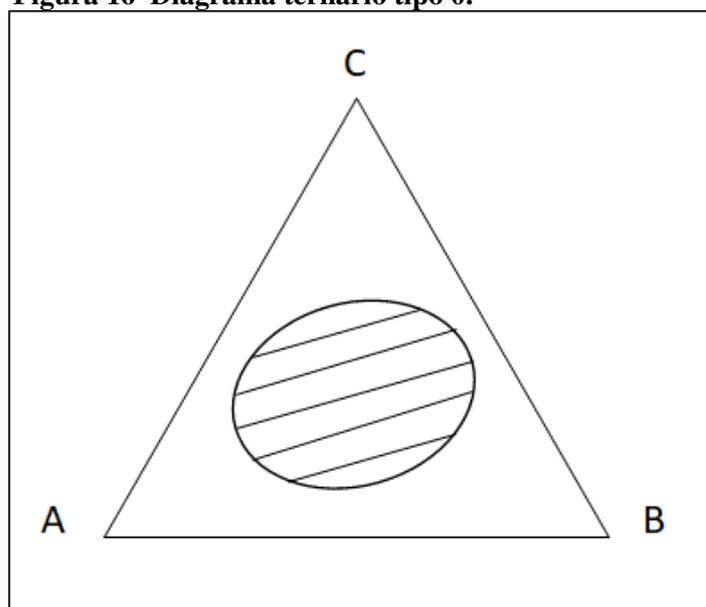
3.7. DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIO

Um sistema composto por três componentes, costuma ser representado em coordenadas triangulares à temperatura constante, onde os vértices do triângulo representam os compostos puros e, as arestas, as misturas binárias. Em coordenadas retangulares, escalas desiguais podem ser usadas para expandir o diagrama da forma desejada, onde a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias solvente/diluyente e soluto/diluyente, respectivamente (SOUZA, 2018).

O diagrama ternário é a forma mais utilizada para demonstrar dados de equilíbrio líquido-líquido de fases. Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, os casos mais comuns de representação de equilíbrio ternário são:

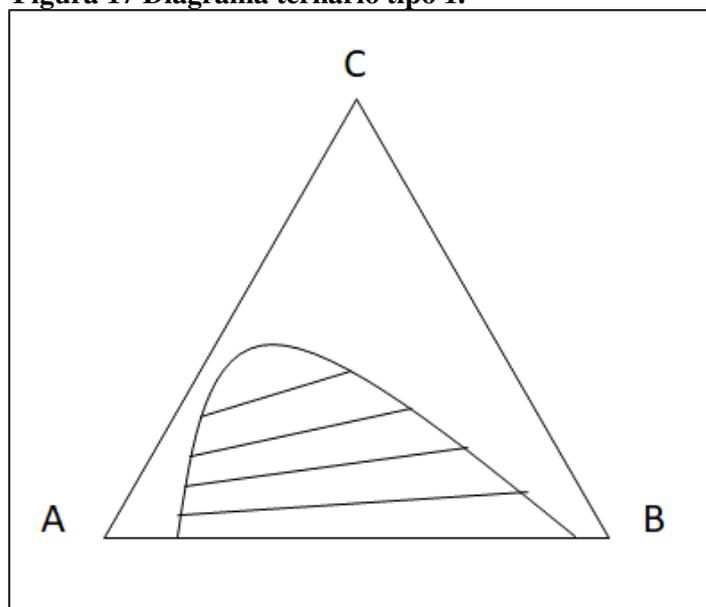
Tipo 0: possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível, não ocorrendo formação de fases quando se tem apenas duas espécies (Figura 16).

Figura 16 Diagrama ternário tipo 0.



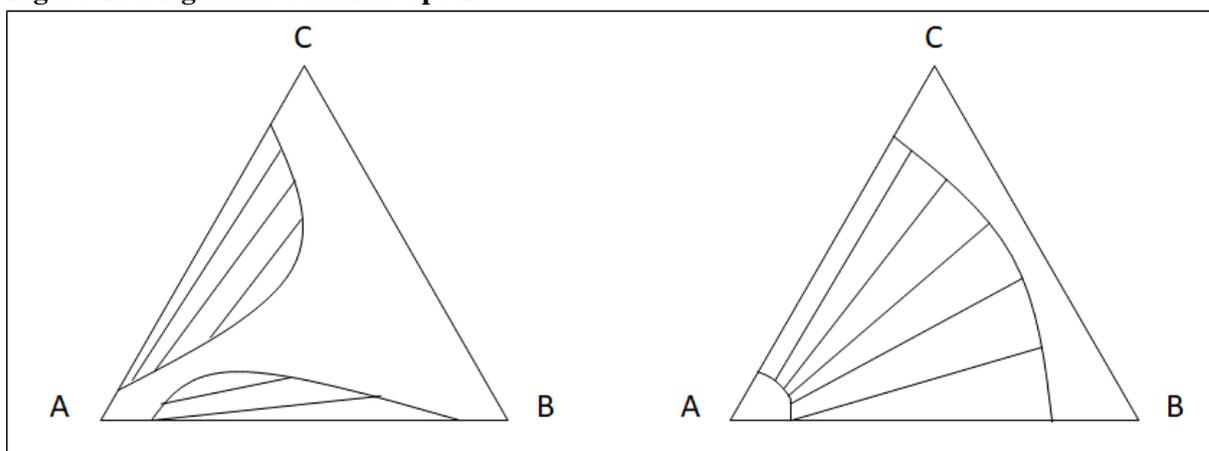
Fonte: Autor, 2022.

Tipo 1: ocorre a formação de duas fases separadas por uma superfície onde os pontos interfaciais das fases são conhecidos como linha de amarração (Figura 17). O par A-B é parcialmente miscível e os componentes A e B são dissolvidos em alguma proporção em C. Esse tipo é muito comum para o equilíbrio entre biodiesel (A), glicerina (B) e álcool (C).

Figura 17 Diagrama ternário tipo 1.

Fonte: Autor, 2022.

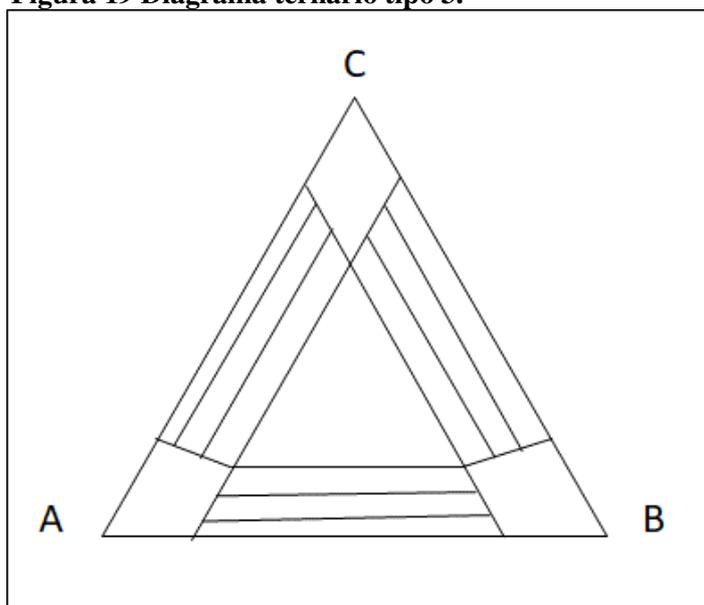
Tipo 2: os pares A-B e A-C são parcialmente miscíveis e o componente B dissolve em alguma proporção no componente C, na temperatura determinada no experimento, isso explica a não formação de fase entre B e C (Figura 18).

Figura 18 Diagramas ternários tipo 2.

Fonte: Autor, 2022.

Tipo 3: o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área (Figura 19) (MACHADO, 2007).

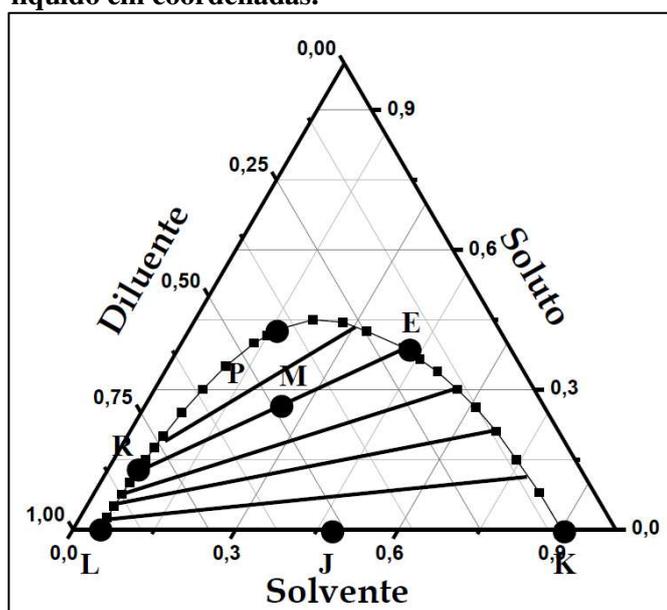
Figura 19 Diagrama ternário tipo 3.



Fonte: Autor, 2022.

O sistema apresentado nas Figura 20, como dito anteriormente, é o mais comum para mistura (biodiesel + etanol + glicerol), pois envolve três líquidos com um par parcialmente solúvel. Os três líquidos envolvidos nos sistemas, são: o soluto, substância que está dissolvida; o diluente, substância em que o soluto está diluído; e solvente, que é a substância capaz de extrair o soluto do diluente.

Figura 20 Diagrama ternários de equilíbrio líquido-líquido em coordenadas.



Fonte: SOUZA, 2018.

Nesse diagrama os vértices do triângulo representam as fases puras dos três componentes do sistema, já os pontos nos lados do triângulo, representam as misturas binárias (diluente-soluto, diluente-solvente e soluto-Solvente) (SANTOS, 2015).

O soluto se dissolve completamente no diluente e no solvente. A mistura binária formada por diluente-solvente é parcialmente solúvel, sendo a parte mais solúvel representada pela linha “LK”, sendo os pontos mais próximos aos vértices do triângulo.

No diagrama representado, a curva “LRPEK” é a curva de solubilidade e indica a separação das regiões monofásicas e bifásica abaixo da curva, chamada também de curva binodal. Na região externa à curva, o sistema ternário é monofásico e estável, ou seja, há formação de apenas uma fase. Na região interna à curva binodal, o sistema é instável o que impossibilita a existência dos três componentes numa única fase, então o sistema se divide em duas fases líquidas em equilíbrio.

O ponto “M” do diagrama, representa um equilíbrio e irá separar-se em duas fases, uma fase rica em diluente, ponto “R” e outra rica em solvente, ponto “E”. Esses pontos representam as composições das fases em equilíbrio e a linha que une esses pontos é denominada linha de amarração ou *tie-line*. (PEREIRA, 2001).

De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), a forma da curva binodal não é tão importante para aplicação prática como a inclinação das linhas de amarração. Estas linhas determinam o coeficiente de distribuição do soluto entre as fases e a seletividade dos solventes envolvidos.

3.8. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO

Existem dois métodos experimentais distintos para obtenção dos dados de ELL: método de análise e método de titulação ou índice de refração. O método de titulação é o mais usado por ser de fácil realização. Neste método a transição de fase é indicada pelo desaparecimento ou aparecimento da turvação, de modo geral quando o sistema muda de uma para duas fases se torna turvo quando ocorre o contrário há o desaparecimento da turvação, a partir da titulação de outro composto, que dá origem a curva binodal, trata-se em síntese de

um método visual, que apresenta resultados relativamente seguros, mas que pode apresentar certo erro experimental quando um dos compostos apresenta baixa composição no ponto de equilíbrio (MACEDO, 1984).

O método de titulação foi utilizado com êxito por muitos autores, podendo destacar os trabalhos que utilizaram este método especificamente para curvas de ELL envolvidos na produção de biodiesel (TOLEDO et al., 2019; NUNES et al., 2019; SOARES et al., 2018; SANTOS, 2015; MAZUTTI et al., 2013; GOMES FILHO, 2013; ARAUJO, 2011 e PEITER; et al., 2010).

3.9. CURVAS DE EQUILÍBRIO CHICHÁ

Para adequar a condição operacional de obtenção do biodiesel e aperfeiçoar a etapa de purificação, é importante à obtenção de dados termodinâmicos, para elaboração das curvas de equilíbrio, líquido-líquido do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina.

Gomes filho, 2013 traçou as curvas binodais a 303,15, 318,15 e 333,15 K, utilizando proporções mássicas do biodiesel obtido da reação de transesterificação.

Neste estudo foi utilizada uma célula de equilíbrio líquido - líquido encamisada com agitação magnética, com a temperatura da mistura controlada por circulação de água com auxílio de um banho termostático conforme a Figura 21.

Figura 21 - Célula de equilíbrio.

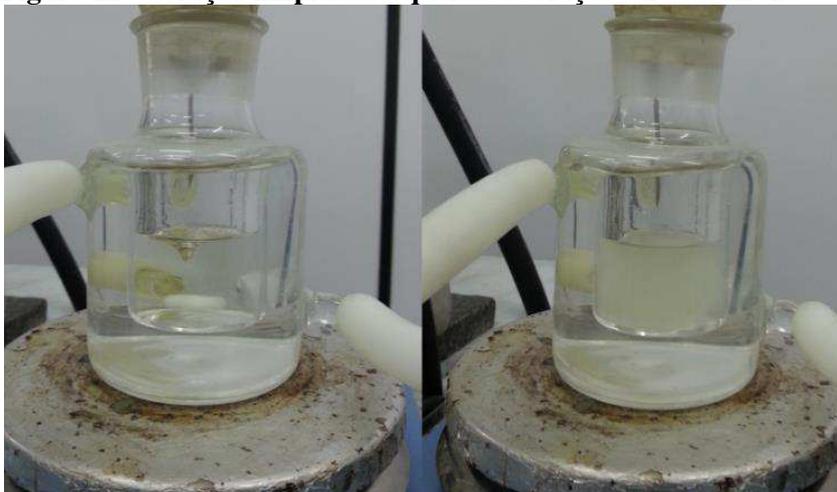


Fonte: GOMES FILHO, 2013.

Numa primeira etapa é determinada a curva binodal para a fase rica em biodiesel. Com o banho termostático regulado na temperatura desejada do experimento, são adicionados biodiesel e álcool na célula de equilíbrio em proporções mássicas de 10 gramas, por exemplo, para o primeiro ponto utiliza-se 1 grama de biodiesel e 9 gramas de álcool etílico, para o segundo ponto 2 gramas de biodiesel e 8 de álcool etílico, e assim os demais pontos são realizados variando a massa de cada componente de 1 em 1 gramas.

Em seguida adiciona-se glicerina, gota a gota, até a solução passar de límpida a turva (Figura 22), caracterizando o ponto de separação de fases, a este processo se dá o nome de titulação. Após um período de repouso observa-se a separação de fases.

Figura 22 - Solução límpida à esquerda e solução turva à direita.



Fonte: GOMES FILHO, 2013.

Numa segunda etapa, partindo da curva da fase rica em biodiesel, determinam-se pontos da curva binodal para a fase rica em glicerina. Adiciona-se álcool e glicerina em proporções mássicas definidas a partir da tendência da curva. Em seguida adiciona-se biodiesel de chichá, gota a gota, até a solução ficar turva, caracterizando o ponto de separação de fases (ARAÚJO, 2011). Com base nos resultados obtidos traçam-se as curvas ternárias com o auxílio de um programa computacional, como por exemplo o *Origin 9.1*.

Como dito anteriormente, esse método tem eficácia comprovada para vários sistemas em ELL, em especial para a produção do biodiesel de chichá, este método foi o único adotado disponível na literatura.

3.10. CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LINHAS DE AMARRAÇÃO (*TIE-LINES*)

As linhas de amarração do sistema são determinadas a partir dos dados obtidos para as curvas binodais do biodiesel de chichá.

O método que forma as linhas de amarração ou *tie-lines* se baseia na análise quantitativa das fases formadas a partir do equilíbrio estabelecido após o período de separação dos compostos que formam a mistura.

Para construção das *tie-lines* são utilizados pontos abaixo da curva de equilíbrio, que formam duas fases quando em repouso (Figura 23), onde cada fase corresponde aos extremos das *tie lines*.

Figura 23 - Sistema em equilíbrio de fases (fase superior rica em biodiesel e fase inferior rica em glicerina).



Fonte: GOMES FILHO, 2013.

Analisa-se a porcentagem de álcool presente em cada fase utilizando a estufa, que funciona através da secagem do álcool em uma determinada temperatura, no caso 80°C, até que a massa permaneça constante, indicando que todo o álcool foi evaporado. Conhecendo a massa de álcool em um ponto da região de equilíbrio de fases utiliza-se um gráfico de calibração para cada fase do equilíbrio para determinação dos extremos das *tie-lines*.

Os gráficos de calibração são feitos a partir dos pontos da curva binodal, na fase rica em biodiesel traça-se um gráfico da fração de biodiesel versus a fração de álcool e na fase rica em glicerina traça-se um gráfico da fração de glicerina versus a fração de álcool. Os pontos extremos das *tie-lines* são determinados pela fração mássica de álcool encontrada experimentalmente, pela fração mássica do componente rico da fase, encontrada através do gráfico de calibração e pela fração componente restante, encontrada pela diferença: $1 - (\text{fração mássica de álcool} + \text{fração mássica do componente rico da fase})$ (PEITER et al.; 2010).

Este método é muito utilizado e possui grande validação na literatura, mas volumes muito pequenos de amostras, podem acarretar erros experimentais significativos (SANTOS, 2015).

3.11. MODELOS TERMODINÂMICOS

O estudo dos processos químicos, como o equilíbrio líquido-líquido, é limitado pela falta de dados para uma mistura particular nas condições de temperatura, pressão e composição de interesse, neste sentido é necessário correlacionar dados experimentais disponíveis para obter a melhor interpolação e extrapolação possível, isso possibilitará, de forma mais adequada, dimensionar os equipamentos utilizados no processo (MERZOUGUI et al., 2015), nesse sentido se faz necessário a aplicação de modelos termodinâmicos para predição de variáveis computacionais.

A finalidade da modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases é descrever o comportamento de sistemas em equilíbrio. Frequentemente, a obtenção do modelo termodinâmico é realizada por meio de um procedimento de estimativa de parâmetros do modelo considerado a partir de dados experimentais de equilíbrio. Neste contexto, estão disponíveis na literatura diferentes modelos termodinâmicos (ARDILA, 2009). Esses modelos podem ser moleculares, que são aqueles em que as interações ocorrem entre as moléculas das espécies da mistura. Dentre os modelos moleculares, estão o modelo NRTL (Non-Random, Two-Liquid) e o modelo UNIQUAC, que se baseiam no conceito de composição local (MACHADO, 2010).

O modelo NRTL tem com premissa que a composição local dos componentes na mistura líquida é diferente da composição global desses componentes. Já os modelos UNIFAC

e UNIQUAC baseiam-se na teoria de estatística mecânica, mas considera que as composições locais na mistura são diferentes da composição global. Além disso esses modelos consideram as diferenças no tamanho e formato das moléculas da mistura e as diferenças de energias entre as moléculas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

Os modelos UNIQUAC e UNIFAC são compostos basicamente por duas partes, uma chamada residual que leva em consideração as diferenças de energia e uma outra chamada combinatorial que considera as diferenças de tamanho e forma das moléculas da mistura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

Um outro modelo muito testado foi proposto por WILSON em 1964, baseado na composição local, ele propõe que no interior de soluções líquidas existem concentrações locais que causariam a orientação não aleatória de algumas moléculas, isso seria responsável pela não idealidade. Diferenças no tamanho molecular e nas energias de interação de curto alcance seriam as causadas dessas orientações (COSTA, 2011).

A literatura possui uma gama de estudos com a utilização dos modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, WILSON e ASOG além de alguns outros modelos menos testados, mas com uma boa predição de dados de condições de equilíbrio.

3.12. MODELO NRTL

A equação NRTL (Non-Random, Two-Liquid) foi desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), e se baseia no conceito de composição local, que estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global, por causa das forças intermoleculares.

O modelo molecular NRTL possibilita 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 (CARMO et al., 2014).

No modelo NRTL, considera que a concentração em volta de uma molécula é diferente da composição de todo o sistema. Isso ocorre devido às forças de interação molecular entre os componentes. O equacionamento do modelo é dado a seguir

$$\ln \gamma_i^x = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j^c G_{ji} x_j} + \sum_{j=i}^{nc} \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} \tau_{ki} G_{ki} x_k}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} \right) \quad (10)$$

sendo

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0ij} + A_{1ij} T \quad (12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij} a_{ij}) \quad (13)$$

$$a_{ij} = a_{ji} \quad (14)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{0ij}}{T} + A_{1ij} \quad (15)$$

onde os parâmetros A_{0ij} e A_{1ij} representam a energia de interação entre as moléculas do tipo i e j . O parâmetro a_{ij} representa a não-aleatoriedade da mistura, ou seja, os componentes da mistura não se distribuem aleatoriamente (ARDILA, 2009). Logo, se a_{ij} for igual a zero, a mistura é completamente aleatória. T é a temperatura absoluta. Somando-se os parâmetros de interação energética ij ao ji e ao a_{ij} , terão cinco parâmetros ajustáveis para cada par de componentes (DALMOLIN, 2009).

Para calcular os parâmetros binários do modelo NRTL de uma mistura multicomponente, pode-se utilizar o simulador Aspen Plus, que utiliza a Equação 12, onde o

parâmetro A_{Iij} depende da temperatura. Se os dados experimentais estiverem na mesma temperatura, o modelo NRTL estendido a multicomponentes é reduzido ao modelo NRTL original e, assim, o termo A_{Iij} da equação 12 desaparece (ARDILA, 2009).

O modelo NRTL apresenta vantagens ao se trabalhar com sistemas fortemente não ideais em comparação aos modelos van Laar e Wilson, principalmente, para aqueles com miscibilidade limitada. (PRAUSNITZ, 1999).

Os parâmetros do modelo NRTL devem reproduzir qualitativamente com comportamento termodinâmico e devem estar em concordância quantitativa com os dados experimentais (FROLKOVA et. al., 2016).

O modelo NRTL se mostra vantajoso quando são estudados sistemas que se distanciam da idealidade, especialmente para sistemas parcialmente imiscíveis, binários e ternários.

3.13. MODELO ASOG

O modelo ASOG (*Analytical Solution of Group*), desenvolvido por Derr e Deal (1969), é um método de contribuição de grupo que usa a equação de Wilson para representar o coeficiente de atividade do grupo (Γ_K). Apresenta o coeficiente de atividade dividido em duas partes, uma combinatorial e outra residual. O termo combinatorial ($\ln \gamma_i^C$) é calculado através de uma equação similar à equação de Flory-Huggins. Consequentemente, apenas o tamanho da molécula é levado em consideração por esse termo. A parte residual do método ($\ln \gamma_i^R$) é calculada através do modelo de Wilson (WILSON, 1964) aplicando no sistema frações de grupo em substituição de frações molares. A seguir temos o equacionamento do modelo ASOG:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (17)$$

sendo Φ_i a fração do grupo i na mistura

$$\Phi_i = \frac{x_i v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^{nc} x_j v_j^{FH}} \quad (18)$$

onde v_i^{FH} é o número de átomos (exceto hidrogênio) na molécula i e nc o número de componentes

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (19)$$

ng é número de grupos funcionais e v_{ki} o número total de átomos (exceto átomos de hidrogênio) no grupo k da molécula i .

$\ln \Gamma_k$ é o coeficiente de atividade do grupo k e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente do grupo k no estado padrão (componente i puro)

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^{ng} X_l a_{kl} + 1 - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m a_{lm}} \quad (20)$$

X_l é a fração do grupo l na solução líquida

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i v_{li}}{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{k=1}^{ng} x_i v_{ki}} \quad (21)$$

$$\ln a_{ki} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (22)$$

a_{ki} é o parâmetro de interação binária entre os grupos k e l ($a_{kl} \neq a_{lk}$); m_{kl} e n_{kl} são parâmetros característicos dos grupos k e l , independentes da temperatura; T é a temperatura em K

3.14. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMA BIODIESEL + ÁLCOOL + GLICERINA.

A literatura é repleta de estudos a respeito do equilíbrio de fases, com ênfase para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos na produção e purificação de biodiesel. Apesar de um número menor de estudos, os dados experimentais obtidos com diferentes modelos termodinâmicos, também possuem grande relevância para os autores que se interessam pela produção otimizada de biodiesel.

Mesquita et al. (2012) produziram dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário contendo biodiesel de semente de algodão + etanol + glicerina nas temperaturas de 293,15, 313,15, e 333,15 K e o modelo termodinâmico NRTL foi correlacionado com os dados experimentais.

França (2013) realizou o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternário e quaternário de biodiesel etílico de soja – etanol – glicerina – água a 298,15 K. 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. A curva de equilíbrio foi obtida pelo método da titulação. O modelo utilizado foi o UNIQUAC e os valores obtidos por esse modelo apresentaram concordância satisfatória com os dados obtidos experimentalmente.

Basso et al. (2014) modelaram os dados obtidos experimentalmente para o sistema biodiesel de macaúba + etanol + glicerina utilizando, nas temperaturas 298.2, 318.2 e 338.2 K, os modelos termodinâmicos utilizados foram NRTL, UNIQUAC e UNIFAC-Dortmund. A correlação encontrou resultados consideravelmente ajustados.

Rocha et al. (2014) correlacionaram os dados experimentais do sistema, óleo de palma + etanol + glicerina, utilizando a equação NRTL para modelar sistemas nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K com desvio médio entre 0,18% e 0,21%.

Pinheiro et al. (2014) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de variados sistemas ternários contendo biodiesel + metanol + água a 293,15 e 313,15 K, variando o biodiesel entre as diferentes fontes de óleo (soja e milho e coco). Observou-se que a temperatura apresentou 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. 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 e UNIQUAC, já para UNIFAC e o erro foi de 4,13%.

Gonçalves et al. (2014) Utilizaram os modelos NRTL e UNIQUAC para modelar o sistema contendo biodiesel de castanha do Pará + etanol + glicerol, nas temperaturas de 303,15 K e 323,15 K. A modelagem utilizando a equação NRTL forneceu dados com desvios médios entre 1,18% e 1,49%, enquanto o modelo UNIQUAC resultou em dados com desvios entre 1,85% e 1,97%.

Dagostin et al. (2015) Relata um novo conjunto de dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido para sistemas {óleo de soja + ésteres etílicos de óleo de soja + (etanol + água)} à pressão atmosférica e temperaturas (298,15, 313,15 e 323,15) K. O modelo de coeficiente de atividade NRTL foi usado para correlacionar dados experimentais de *tie-line*. Os valores previstos foram próximos aos experimentais indicando uma boa correlação para o modelo termodinâmico utilizado.

Dias et al. (2015) Realizaram medidas experimentais para o equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo óleo vegetal (óleo de girassol e óleo de canola) + biodiesel etílico de óleo vegetal refinado + etanol anidro a 303,15 e a 323,15 K e o sistema contendo óleo de palma refinado + biodiesel etílico de óleo de palma refinado + etanol a 318,15 K. Os dados experimentais foram correlacionados com sucesso pelo modelo NRTL, os desvios médios entre os dados calculados e experimentais foram menores que 1,00%.

Soares et al. (2018) Produziram resultados experimentais e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo azeite glicerolizado (fonte de

triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres), glicerol e etanol. Os dados experimentais ELL foram usados para estimar os parâmetros de interação binária UNIQUAC. O modelo matemático calculou as composições da fase líquida minimizando a energia livre de Gibbs do sistema, usando uma combinação de métodos de otimização estocásticos e determinísticos para evitar mínimos locais. O modelo foi bem ajustado aos dados experimentais, com um desvio quadrático médio de 1,43%.

Jimenez et al. (2018) O obtiveram dados experimentais para o ELL do sistema composto por biodiesel de óleo de coco + etanol + glicerol a 298 K, incluindo a partição individual dos ésteres nas duas fases em equilíbrio, e ajustaram parâmetros do modelo NRTL, avaliando sua capacidade representativa do ELL. Os ésteres se particionaram de maneira diferente entre as fases em ELL, sendo obtidos desvios máximos inferiores a 0,6% e superiores a 10,0%, entre as massas molares médias da mistura de ésteres, respectivamente nas fases ricas em éster e glicerol. O desvio entre as frações mássicas calculadas pelo modelo NRTL e experimentais foi inferior a 1%.

Nunes et al. (2019) Desenvolveram os dados experimentais e a modelagem termodinâmica para 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 nas temperaturas 298,15, 308,15 e 318 K. Os dados do ELL obtidos experimentalmente foram comparados com os valores calculados através do modelo UNIQUAC e verificou-se resultados satisfatórios, apresentando desvios de, no máximo, 0,27%.

Toledo et al. (2019) Estudaram dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido para um sistema biodiesel de amendoim + glicerol + etanol nas temperaturas 303,15 e 323,15 K à pressão atmosférica. A confiabilidade dos dados experimentais foi confirmada pelas correlações de Hand e Othmer-Tobias. Os coeficientes de regressão foram superiores a 0,97 para todos os conjuntos de dados. O modelo UNIQUAC foi utilizado com sucesso para correlacionar os dados de ELL, que apresentaram desvios quadráticos médios de 0,99%, indicando acurácia próxima das incertezas experimentais.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados e descritos os procedimentos efetuados para obtenção dos modelos termodinâmicos que correlacionam os dados experimentais do ELL do sistema (biodiesel de chichá + glicerol + etanol)

Os dados de equilíbrio, obtidos na literatura, foram tratados e aperfeiçoados para aplicação adequada dos métodos de modelagem, estimação de parâmetros e verificação dos modelos.

4.1. DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA (BIODIESEL DE CHICHÁ + GLICEROL + ETANOL) -

Os dados experimentais do sistema foram tratados e aperfeiçoados para aplicação das correlações termodinâmicas, em especial foram elaboradas novas curvas de calibração para obtenção das *tie-lines*, realizado os balanços de massa e calculado os desvios dos dados experimentais, para eliminar possíveis erros experimentais e aumentar a robustez dos modelos.

4.2. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO DO SISTEMA (BIODIESEL DE CHICHÁ + GLICEROL + ETANOL)

Os dados do sistema ternários (biodiesel de chichá + glicerol + etanol) obtidos experimentalmente, serão representados através de modelos matemáticos. O ajuste do modelo matemático feito com o auxílio dos dados experimentais, são representados por um modelo de coeficiente de atividade adequado. Os modelos NRTL e ASOG foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação dos sistemas estudados neste trabalho.

4.2.1. Coeficiente de distribuição (d) e fator de separação (s).

A seletividade ou fator de separação (S) é um parâmetro usado na avaliação da capacidade do solvente para extrair o soluto dos diluentes usando o processo de extração líquido-líquido e é definido pela equação 21.

$$S = \frac{D_1}{D_2} \quad (21)$$

onde D_1 e D_2 são os coeficientes de distribuição, que podem ser calculados como:

$D_1 = x_1^{L_2} / x_1^{L_1}$ e $D_2 = x_2^{L_2} / x_2^{L_1}$, e as frações molares são obtidas a partir das linhas de amarração do sistema. As frações molares $x_1^{L_1}$ e $x_2^{L_1}$ correspondem ao diluente e soluto na fase de solvente (L_1), enquanto $x_1^{L_2}$ e $x_2^{L_2}$ são as frações molares do diluente e do soluto na fase de diluente (L_2).

4.2.2. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido.

Em baixas pressões, o equilíbrio de fases entre duas fases líquidas pode ser representado em termos da abordagem $\gamma - \gamma$.

$$(x_i \gamma_i)^{L_1} = (x_i \gamma_i)^{L_2} \quad (i = 1 \dots 3) \quad (22)$$

onde x_i é a fração molar do componente i ; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; e L_1 e L_2 são as fases líquidas no equilíbrio termodinâmico. O componente i pode ser usado para representar o biodiesel de chicha, glicerol e etanol. Os coeficientes de atividade são calculados pelos modelos ASOG e NRTL.

4.2.3. Modelagem termodinâmica.

A massa molar utilizada para o biodiesel de chicha (considerada um pseudocomponente) foi obtida a partir do cálculo da massa molar média ponderada dos ésteres etílicos que compõem o biodiesel, conforme estudos relatados na literatura. (TOLEDO et al., 2019; NUNES et al., 2019; SOARES et al., 2018 e MAZUTTI et al., 2013).

Os cálculos relativos ao equilíbrio líquido-líquido (com parâmetros estimados) foram obtidos a partir do algoritmo de Ferrari et al. aplicando o algoritmo multifásico líquido-líquido flash com teste de estabilidade de fase. Os modelos ASOG e NRTL foram usados para obter o coeficiente de atividade. Uma função objetivo do quadrado mínimo ponderado foi aplicada para a otimização dos parâmetros da interação binária, conforme apresentado na equação 23.

$$\min FO = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} \frac{(x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{\sigma_j^2} \quad (23)$$

onde x_{ijk}^{calc} e x_{ijk}^{exp} são as frações molares calculadas e experimentais, respectivamente, do componente i na fase j para a linha de ligação k . NP é o número total de linhas de ligação, nf é o número total de fases, nc é o número de compostos no sistema e σ_j é a variância da fase experimental.

O algoritmo de otimização do enxame de partículas (PSO) (FERARI et al., 2009) foi usado para uma estimativa inicial para minimizar a função objetivo, enquanto o método simplex modificado (PRESS et al., 1992) foi usado para o valor final da otimização dos parâmetros binários.

Os desvios da raiz quadrada média (rmsd%) referentes à correlação entre os dados experimentais e calculados (ASOG e NRTL) foram calculados pela equação 24.

$$rmsd = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} (x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{NP \times nf \times nc}} \quad (24)$$

As linhas de amarração obtidas correlacionam as contribuições do grupo e os parâmetros binários dos modelos ASOG e NRTL, respectivamente, considerando as interações do sistema biodiesel chicha + glicerol + etanol.

5 RESULTADOS

5.1. DADOS EXPERIMENTAIS DA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO

A composição dos componentes em frações mássicas do sistema ternário, biodiesel de chichá + etanol + glicerina para construção da curva binodal a 303,15, 318,15 e 333,15 K na pressão atmosférica (1 atm.) estão dispostos na Tabela 6.

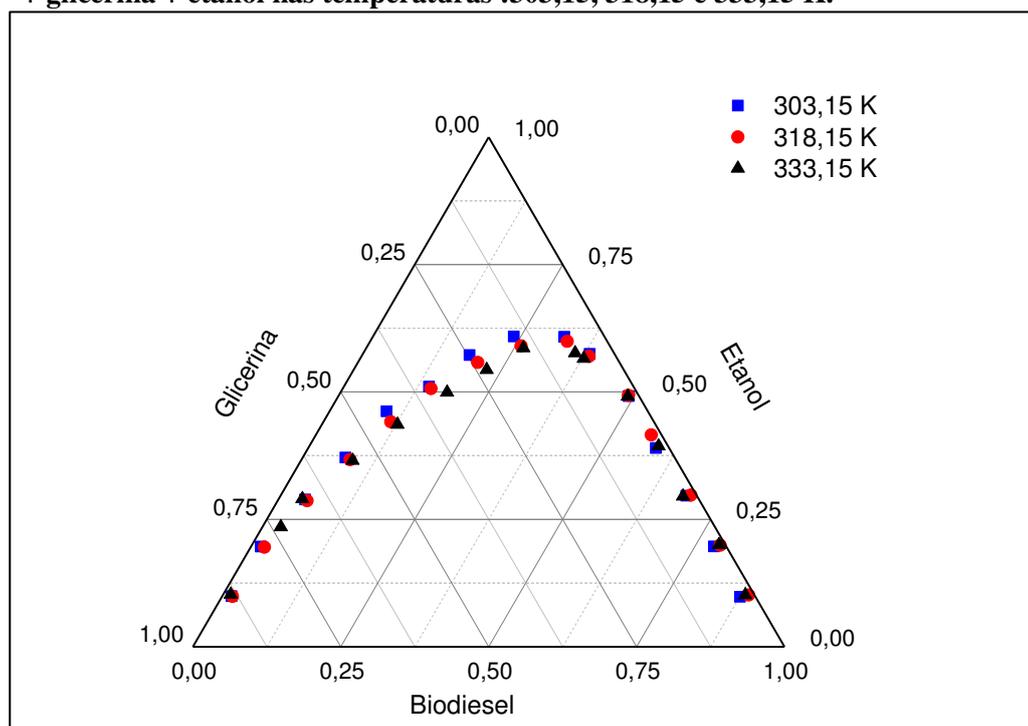
Tabela 6 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá (1) + glicerina (2) + etanol (3). Frações mássicas dos componentes da curva binodal (w_i).

303,15 K			3018,15 K			333,15 K		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
Fase rica em biodiesel								
0,885	0,016	0,099	0,884	0,017	0,099	0,885	0,013	0,103
0,787	0,017	0,196	0,781	0,023	0,195	0,734	0,031	0,235
0,666	0,045	0,289	0,664	0,050	0,287	0,670	0,040	0,290
0,556	0,072	0,371	0,551	0,082	0,367	0,547	0,087	0,365
0,442	0,097	0,462	0,445	0,114	0,442	0,436	0,128	0,436
0,346	0,144	0,510	0,344	0,149	0,506	0,321	0,180	0,499
0,246	0,181	0,572	0,240	0,203	0,558	0,232	0,225	0,543
0,153	0,238	0,609	0,150	0,260	0,590	0,148	0,266	0,586
0,068	0,324	0,608	0,068	0,333	0,599	0,066	0,358	0,576
Fase rica em glicerina								
0,026	0,876	0,098	0,010	0,889	0,102	0,015	0,883	0,101
0,021	0,782	0,197	0,009	0,792	0,199	0,011	0,789	0,200
0,018	0,686	0,296	0,010	0,693	0,297	0,024	0,681	0,295
0,023	0,588	0,390	0,017	0,567	0,416	0,016	0,590	0,394
0,017	0,491	0,492	0,017	0,490	0,493	0,019	0,489	0,491
0,042	0,383	0,575	0,045	0,385	0,570	0,056	0,378	0,565

Fonte: Autor, 2022.

De posse dos dados experimentalmente e com o auxílio do programa *Origin. 9.1*, foi elaborado o gráfico da curva binodal (Figura 24) do sistema ternário nas temperaturas de estudo (303,15, 318,15 e 333,15 K).

Figura 24 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + glicerina + etanol nas temperaturas :303,15, 318,15 e 333,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Para as três temperaturas estudadas o comportamento das curvas binodais se mostra muito semelhante, com pequena variação da área de separação e mesmo perfil de distribuição dos pontos que compõem as curvas.

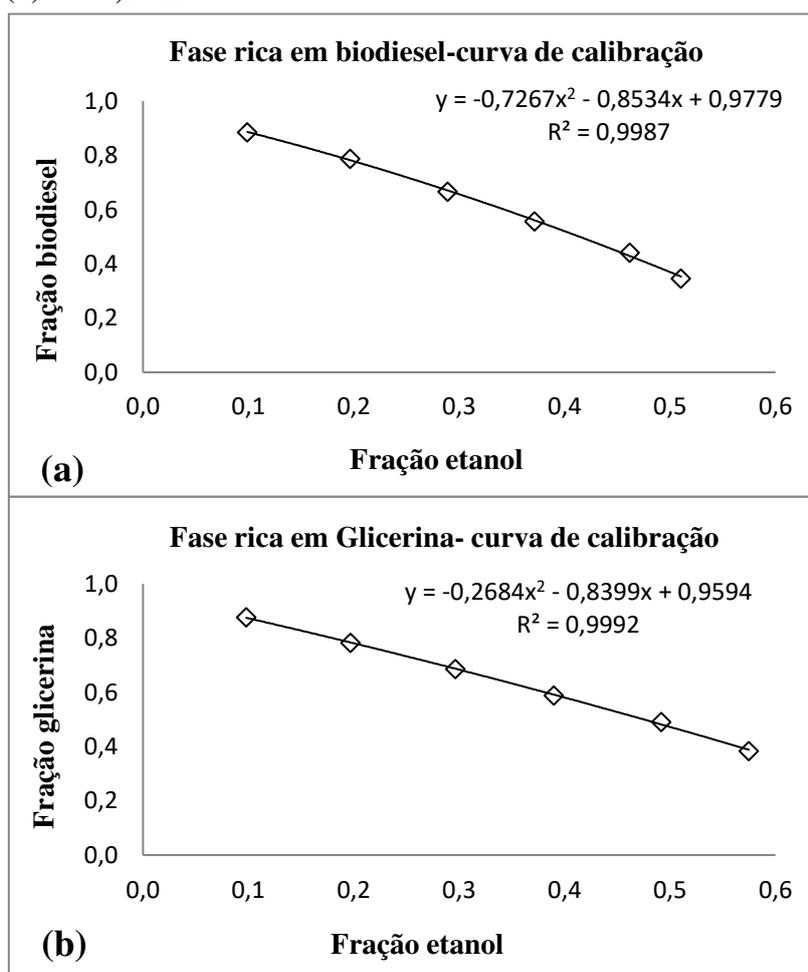
Verifica-se que a 303,15 K ocorre um leve aumento da região de imiscibilidade, que representa a curva binodal para o sistema estudado, o que indica favorecimento na separação de fases do processo de produção de biodiesel de chichá nestas condições. A temperatura de 333,15 K apresenta menor região de imiscibilidade, neste caso dificultando a separação de fases para essa condição, mas a diferença é muito pequena, o que deixa claro que para a variação de temperatura estudada, não será fator determinante para dimensionamento de um sistema de produção de biodiesel de chichá, quando levado em consideração a facilidades de separação entre biodiesel e glicerina.

5.2. DADOS EXPERIMENTAIS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO (TIE-LINES)

Com os dados das frações de álcool obtidos experimentalmente a partir de um ponto de equilíbrio no centro da curva binodal (ponto de composição global) e com as equações obtidas nos gráficos de calibração entre os pares biodiesel-etanol e glicerina-etanol, foram encontrados os pontos extremos das curvas binodais, tanto na fase rica em biodiesel quanto na rica em glicerina, esses pontos são os extremos das *tie-lines* nos sistemas, para as temperaturas estudadas.

A Figura 25, 26 e 27 apresentam as curvas de calibração e suas respectivas funções, para as temperaturas estudadas.

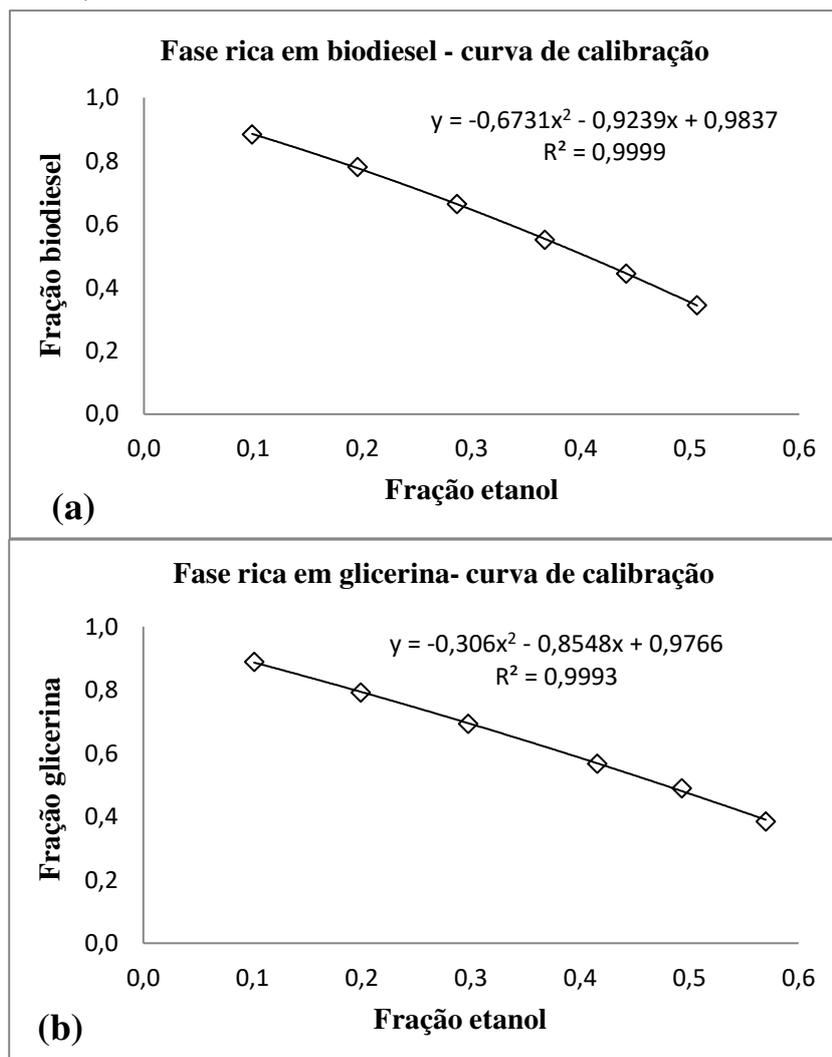
Figura 25 - Gráficos de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá (a) e da fase rica em glicerina (b) a 303,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Os gráficos reajustados com os pontos da curva binodal do sistema na temperatura de 303,15 K, tanto na fase rica em biodiesel quanto na fase rica em glicerina, apresentaram excelentes ajustes para as linhas de tendência polinomial de segunda ordem.

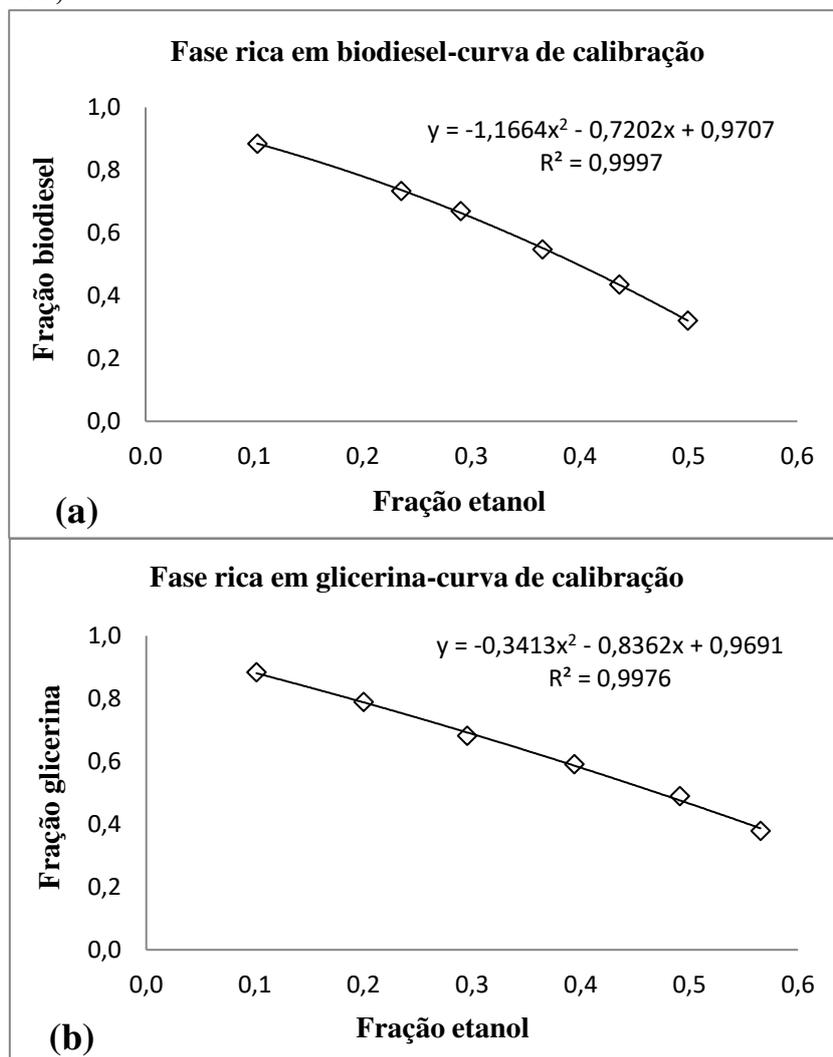
Figura 26 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá (a) e da fase rica em glicerina (b) a 318,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Assim como os gráficos a 303,15 K, os gráficos reajustados na temperatura de 318,15 K, também apresentaram excelentes ajustes para as linhas de tendência polinomial de segunda ordem, sendo que a fase rica em biodiesel apresentou uma correlação ótima.

Figura 27 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá e da fase rica em glicerina a 333,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Todas as curvas de calibração se mostraram bastante ajustadas em relação ao R^2 , o que mostra uma clara tendência nas relações de equilíbrio e solubilidades ente biodiesel-etanol e glicerina-etanol.

A Tabela 7 traz a consolidação dos resultados das *tie-lines* do sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol.

Tabela 7 - Resultado das frações mássicas do equilíbrio líquido-líquido ternário para o sistema biodiesel de chichá (1) + glicerina (2) + etanol (3) dos componentes sob a curva binodal na região de equilíbrio, na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina (w_i).

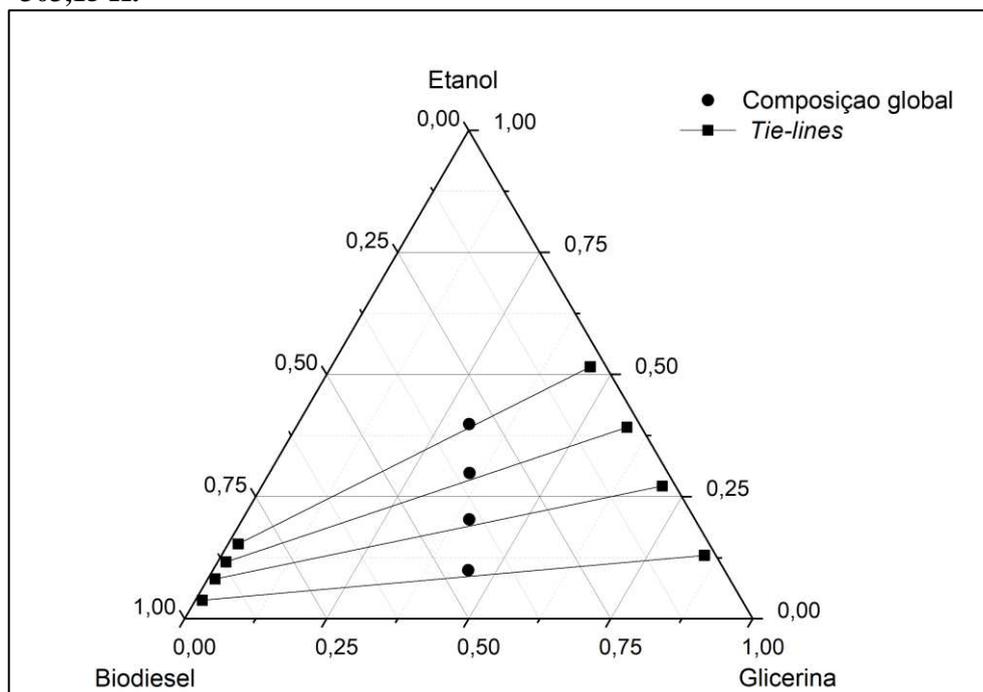
T (K)	Composição Global			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerol			$\delta(\%)^a$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
303,15	0,300	0,302	0,399	0,950	0,012	0,038	0,020	0,850	0,130	0,08
	0,349	0,352	0,299	0,906	0,013	0,081	0,023	0,705	0,272	0,14
	0,397	0,399	0,204	0,869	0,015	0,116	0,025	0,583	0,392	0,11
	0,451	0,450	0,100	0,829	0,018	0,153	0,028	0,456	0,516	0,15
318,15	0,305	0,299	0,396	0,951	0,004	0,044	0,005	0,863	0,132	0,09
	0,349	0,347	0,305	0,921	0,009	0,070	0,012	0,740	0,248	0,14
	0,400	0,402	0,198	0,855	0,019	0,127	0,021	0,589	0,391	0,11
	0,455	0,444	0,101	0,794	0,027	0,179	0,027	0,478	0,495	0,15
333,15	0,441	0,081	0,458	0,945	0,050	0,005	0,015	0,880	0,106	0,11
	0,397	0,183	0,410	0,893	0,096	0,012	0,017	0,723	0,261	0,13
	0,359	0,263	0,368	0,840	0,142	0,018	0,018	0,615	0,367	0,10
	0,297	0,383	0,318	0,791	0,185	0,024	0,020	0,485	0,495	0,12

^aDesvio geral do balanço de massa

Com os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido ternários do sistema biodiesel de chicha + glicerina + etanol, apresentados nas Tabelas 6 e 7. Cálculos de incerteza Tipo A foram aplicados para obter desvios padrão para avaliar a exatidão e precisão de dados experimentais. As incertezas das composições de equilíbrio variaram de 0,08 a 0,5% em massa para o biodiesel, de 0,06 a 0,65% para o etanol e de 0,05 a 0,68% para a glicerina.

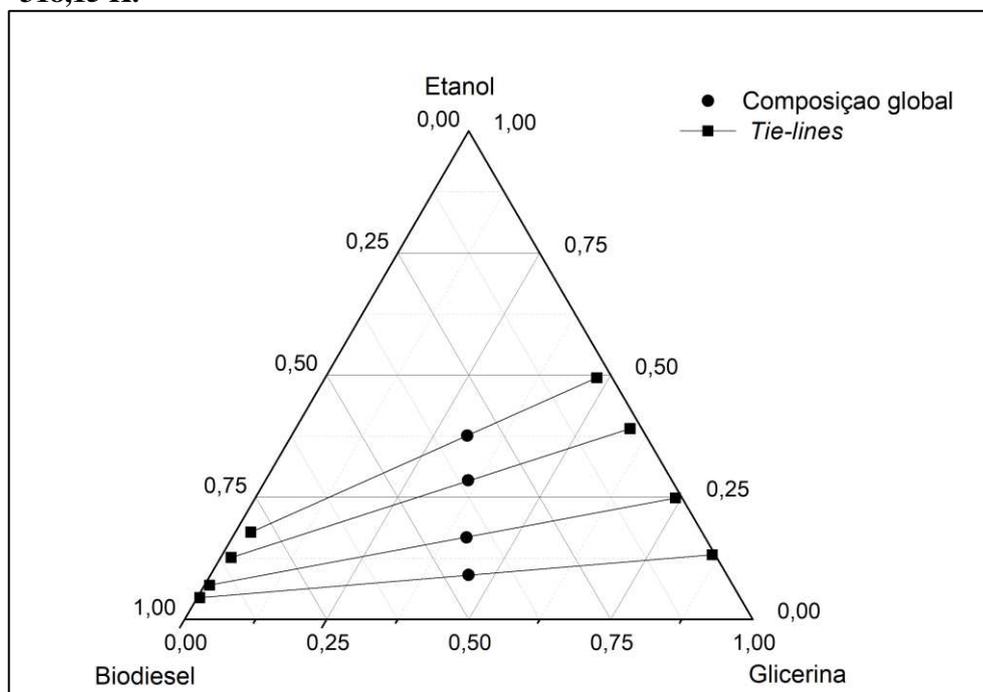
As Figura 28, 29 e 30 mostram as *tie-lines* obtidas nas diferentes temperaturas estudadas.

Figura 28 - Tie-lines para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 303,15 K.



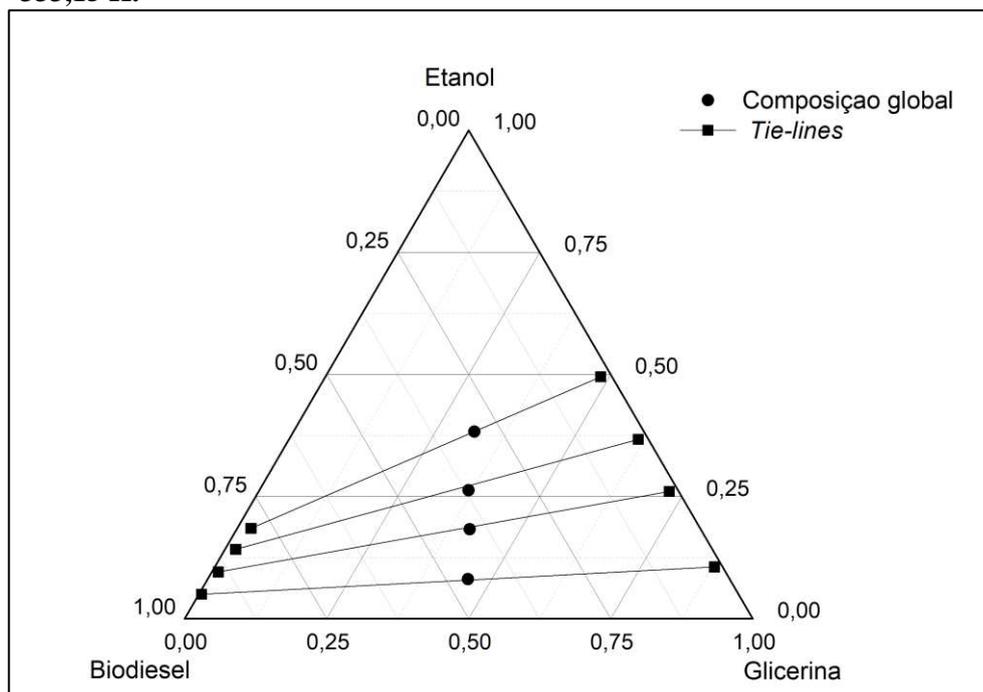
Fonte: Autor, 2022.

Figura 29 - Tie-lines para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 318,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 30 - Tie-lines para o sistema biodiesel de chichá + glicerina + etanol a 333,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

As *tie-lines* apresentaram uma inclinação bem característica para sistemas contendo biodiesel + álcool + glicerina, já que normalmente glicerina e álcool possuem uma maior afinidade em relação a biodiesel e álcool.

Os pontos de composição global deveriam estar, exatamente, sobre as *tie-lines*, mas devido à volatilidade do álcool, os valores encontrados para as extremidades das *tie-lines* apresentam uma perda de álcool o que faz a curva ficar, levemente, abaixo da composição global, principalmente na temperatura de 303,15 K. As três curvas apresentaram *tie-lines* praticamente iguais com mudanças, tão sutis, que podem ser atribuídas a imprecisões experimentais, assim como nas curvas binodais a temperatura não teve interferência significativa nos resultados.

Evidenciou-se que a quantidade de etanol é diferente em cada fase do equilíbrio ternário biodiesel de chichá + glicerina + etanol, pois as linhas de amarração sofrem uma considerável inclinação para a fase rica em glicerina, mostrando que essa fase tem uma maior afinidade com o etanol em relação ao biodiesel de chichá.

5.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

5.3.1. Coeficiente de distribuição (d) e fator de separação (s).

Os coeficientes de distribuição e o fator de separação dos dados experimentais obtidos estão listados na Tabela 8. O fator de separação do sistema é maior que 1 para todas as temperaturas estudadas. Assim, há uma tendência de separação entre o glicerol e o biodiesel.

Tabela 8 - Fatores de separação experimental (S) e coeficientes de distribuição de etanol (D2).

<i>T (K)</i>	<i>S</i>	<i>D₁</i>	<i>D₂</i>
303,15	7,5992	0,0390	0,2966
	11,6105	0,0256	0,2969
	16,1160	0,0186	0,2994
	20,5370	0,0142	0,2922
318,15	6,2999	0,0503	0,3608
	10,2808	0,0316	0,3247
	23,7181	0,0119	0,2822
	65,5953	0,0051	0,3356
333,15	7,4243	0,0503	0,3735
	13,0632	0,0296	0,3867
	23,0571	0,0159	0,3668
	86,1009	0,0056	0,4797

Fonte: Autor, 2022.

5.3.2. Massa molar média do biodiesel de chichá

Na Tabela 9, é mostrada a mistura de ácidos graxos do biodiesel de chicha, contendo mais de 30% monossaturado, 48% ciclo insaturado e o restante ésteres etílicos de ácidos graxos monoinsaturados. A massa molar média do biodiesel de chicha, considerada como pseudocomponente, foi calculada a partir da composição de éster etílico, obtendo-se um valor de 304,47 g.mol⁻¹ como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Principais componentes de ácidos graxos do óleo de chicha usados neste trabalho.

Componente	Ácido Graxo	Cx:y ^a	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	% Mássica
1	Ácido palmítico	16:0 - C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	26,2
2	Ácido palmitoleico	16:1 - C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,47	2,6
3	ácido 9,10-metileno- hexadecanóico	17:2 - C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,50	1,1
4	Ácido esteárico	18:0 - C ₂₀ H ₄₀ O ₂	322,54	3,7
5	ácido 9,10-metileno- octadecanóico	19:2 - C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324,55	4,6
6	Ácido malválico	18:2 - C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308,29	35,9
7	Ácido oleico	18:1 - C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,52	11,9
8	Ácido estercúlico	18:1 - C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322,54	12,0
9	Ácido linoleico	18:2 - C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308,51	0,7
10	ácido araquídico	20:0 - C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,59	0,3
11	Ácido linolênico	18:3 - C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306,50	1,1
Biodiesel (pseudocomponent)			304,47	

^aCx:y, x = número de carbono e y = número de ligações duplas.

Fonte: (Adaptado CHAVES et al.,2004).

As composições de ácidos graxos individuais, em porcentagem, por linha de amarração nas temperaturas estudadas (303,15, 318,15 e 333,15 K), a massa molar média de biodiesel pseudocomponente nas fases ricas em biodiesel e glicerina em cada linha de amarração e os desvios (δ) entre a massa molar média do grupo de ácidos graxos na fase rica em biodiesel e a massa molar da pseudomolécula, foram calculados e estão consolidadas nas Tabela 10, 11 e 12 a seguir.

Tabela 10 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 303,15 K.

T(K) 303,15	Fase rica em Biodiesel				Fase rica em Glicerol			
$C_{18}H_{36}O_2$ 16:0	25,89	26,01	25,91	25,87	23,41	27,62	20,41	21,58
$C_{18}H_{34}O_2$ 16:1	2,41	2,64	2,36	2,63	3,48	2,10	2,89	2,47
$C_{19}H_{36}O_2$ 17:2	0,96	1,18	1,03	1,22	1,84	1,14	1,54	2,41
$C_{20}H_{40}O_2$ 18:0	3,58	3,50	3,83	3,62	4,11	3,00	2,30	2,94
$C_{21}H_{40}O_2$ 19:2	4,51	4,82	4,47	4,78	3,87	4,27	4,80	4,15
$C_{20}H_{36}O_2$ 18:2	35,70	35,68	36,05	36,04	35,21	35,27	38,45	37,58
$C_{20}H_{38}O_2$ 18:1	11,79	11,96	12,04	11,83	15,41	12,11	14,74	10,54
$C_{21}H_{38}O_2$ 18:1	12,16	11,89	12,04	11,92	11,31	11,55	11,42	14,65
$C_{20}H_{36}O_2$ 18:2	0,91	0,78	0,83	0,80	0,28	1,36	1,74	1,54
$C_{22}H_{44}O_2$ 20:0	0,51	0,48	0,36	0,12	0,50	0,13	0,59	0,78
$C_{20}H_{34}O_2$ 18:3	1,58	1,06	1,08	1,17	0,58	1,45	1,12	1,36
Massa Molar (g mol ⁻¹)	304,27	304,41	304,15	304,28	304,02	304,37	305,24	305,38
δ	0,07	0,02	0,11	0,06	0,15	0,03	0,25	0,30

Fonte: Autor, 2022.

Como esperado, os desvios (δ) entre a massa molar média do grupo de ácidos graxos e a massa molar da pseudomolécula, para temperatura de 303,15 K teve uma variação muito pequena, ficando entre 0,02 e 0,30 %.

Tabela 11 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 318,15 K.

T(K) 318,18	Fase rica em Biodiesel				Fase rica em glicerina			
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ 16:0	26,27	26,18	26,26	25,78	22,14	25,41	23,41	28,64
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ 16:1	2,44	2,51	2,66	2,71	3,15	3,48	3,20	2,07
C ₁₉ H ₃₆ O ₂ 17:2	1,06	0,95	1,03	1,26	1,51	1,66	0,93	0,85
C ₂₀ H ₄₀ O ₂ 18:0	3,75	3,66	3,74	3,60	4,52	4,57	5,45	3,81
C ₂₁ H ₄₀ O ₂ 19:2	4,65	4,52	4,79	4,50	5,74	5,62	4,78	4,40
C ₂₀ H ₃₆ O ₂ 18:2	35,96	35,84	35,78	36,12	34,51	33,23	31,41	34,81
C ₂₀ H ₃₈ O ₂ 18:1	11,97	12,06	11,74	11,68	10,41	11,08	12,74	11,23
C ₂₁ H ₃₈ O ₂ 18:1	12,24	12,08	12,11	11,88	14,32	11,25	15,84	10,41
C ₂₀ H ₃₆ O ₂ 18:2	0,78	0,63	0,67	0,82	1,24	1,32	1,23	1,62
C ₂₂ H ₄₄ O ₂ 20:0	0,12	0,54	0,39	0,49	0,74	0,74	0,84	0,53
C ₂₀ H ₃₄ O ₂ 18:3	0,76	1,03	0,83	1,16	1,72	1,64	0,17	1,63
Massa Molar (g mol ⁻¹)	304,11	304,04	304,48	304,41	305,88	304,37	305,85	303,92
δ	0,12	0,14	0,00	0,02	0,46	0,03	0,45	0,18

Fonte: Autor, 2022.

O com portamento para as temperaturas de 318,15 e 333,15 K, seguiram a mesma relação de desvio da temperatura de 303,15 K, com um sensível aumento, que não se mostrou significativa.

Tabela 12 - Composição individual de ácido graxo etiléster por linha de amarração em cada fase em 333,15 K.

T(K) 333,18	Fase rica em Biodiesel				Fase rica em glicerina			
$C_{18}H_{36}O_2$ 16:0	25,84	26,26	26,01	26,29	22,32	25,12	26,75	22,06
$C_{18}H_{34}O_2$ 16:1	2,46	2,68	2,65	2,57	2,25	2,94	2,67	2,32
$C_{19}H_{36}O_2$ 17:2	1,02	0,98	1,15	1,01	0,87	1,39	0,72	1,13
$C_{20}H_{40}O_2$ 18:0	3,82	3,74	3,61	3,59	4,32	4,65	2,53	2,93
$C_{21}H_{40}O_2$ 19:2	4,74	4,63	4,57	4,65	4,95	5,23	3,22	5,84
$C_{20}H_{36}O_2$ 18:2	36,03	35,86	35,81	36,01	33,51	34,02	38,41	36,77
$C_{20}H_{38}O_2$ 18:1	11,95	11,80	11,99	12,03	13,74	9,45	13,41	11,97
$C_{21}H_{38}O_2$ 18:1	12,21	12,03	11,95	12,15	14,41	13,41	10,41	13,83
$C_{20}H_{36}O_2$ 18:2	0,64	0,73	0,77	0,72	1,41	1,32	0,22	0,57
$C_{22}H_{44}O_2$ 20:0	0,41	0,51	0,47	0,18	0,54	0,68	0,29	0,61
$C_{20}H_{34}O_2$ 18:3	0,88	0,78	1,02	0,80	1,68	1,79	1,37	1,97
Massa Molar (g mol ⁻¹)	304,62	304,19	304,32	304,16	305,92	305,47	303,98	305,57
δ	0,05	0,09	0,05	0,10	0,47	0,33	0,16	0,36

Fonte: Autor, 2022.

A massa molar média das misturas de éster etílico de ácido graxo nas fases rica em biodiesel e rica em glicerol foi calculada. Para determinar se a suposição de representar o óleo de biodiesel de chicha como o pseudocomponente é válida, os desvios (δ) entre cada massa molar média e a massa molar da pseudomolécula foram comparados. Todos os desvios apresentam valores inferiores a 0,47%, indicando que os ésteres etílicos têm o mesmo comportamento nas fases rica em biodiesel e rica em glicerol. A mistura do óleo de biodiesel de chicha pode ser assumida como um pseudocomponente, pois os desvios são baixos na massa molar média das fases ricas em biodiesel e ricas em glicerol.

5.4. CORRELAÇÕES TERMODINÂMICAS

5.4.1. Correlações termodinâmicas NRTL

Os parâmetros de interação NRTL, obtidos pelos dados experimentais do ELL do sistema (biodiesel de chichá + glicerina + etanol) para o range de temperatura estudado, são listados na Tabela 13.

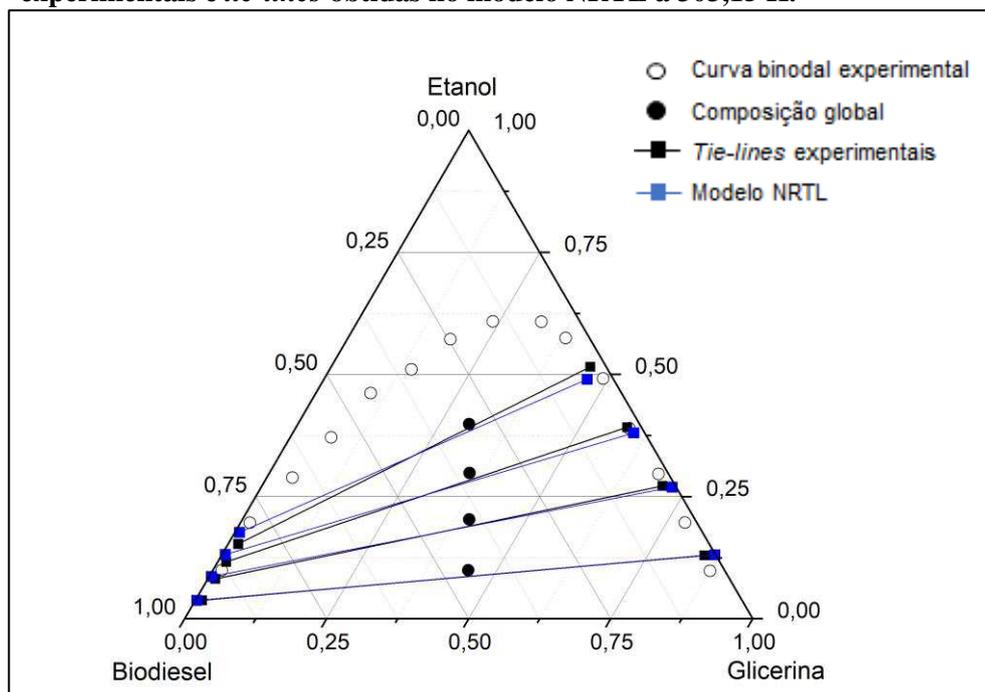
Tabela 13 - Parâmetros de interação binários ajustados do modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol)

T (K)	Par $i - j$	Δg_{ij} (K) ^a	Δg_{ji} (K) ^a
303,15 – 333,15	1-2	1.106,26	2.918,61
	1-3	-246,51	1.041,95
	2-3	-297,37	1.040,97

^aParâmetros ajustados

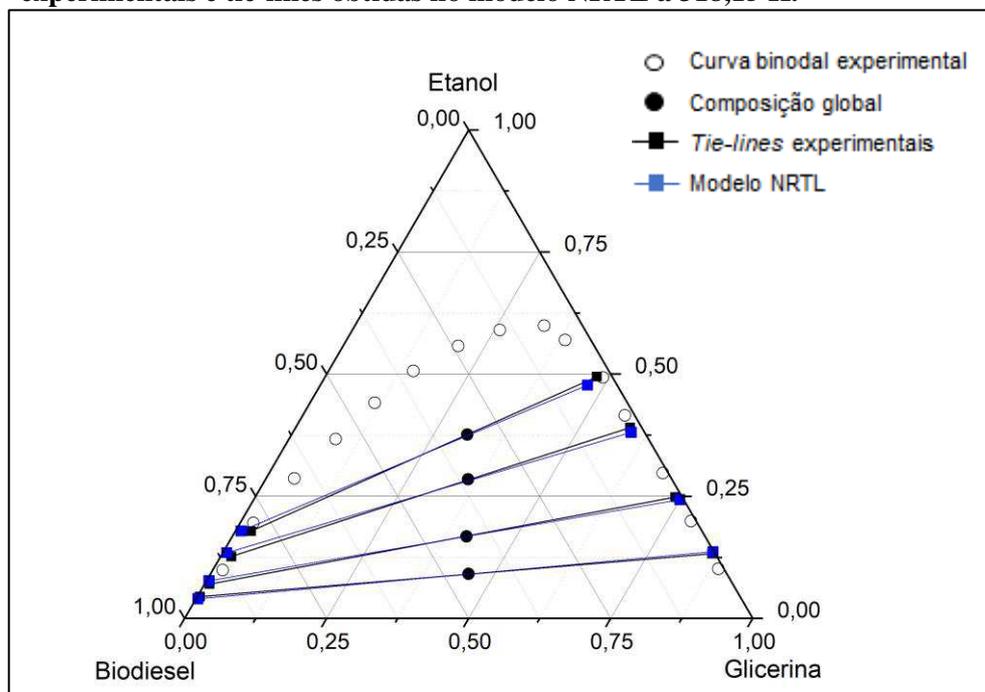
As Figura 31, 32 e 33 apresentam os dados de ELL do sistema biodiesel chicha (1) + Glicerina (2) + Etanol (3) nas temperaturas: 303,15, 318,15 e 333,15 K. O conjunto de dados é composto pelos resultados experimentais da curva binodal e *tie-lines*, mais os dados de *tie-lines* obtidos no modelo NRTL.

Figura 31 - Curva binodal experimental, composição global, *tie-lines* experimentais e *tie-lines* obtidas no modelo NRTL a 303,15 K.



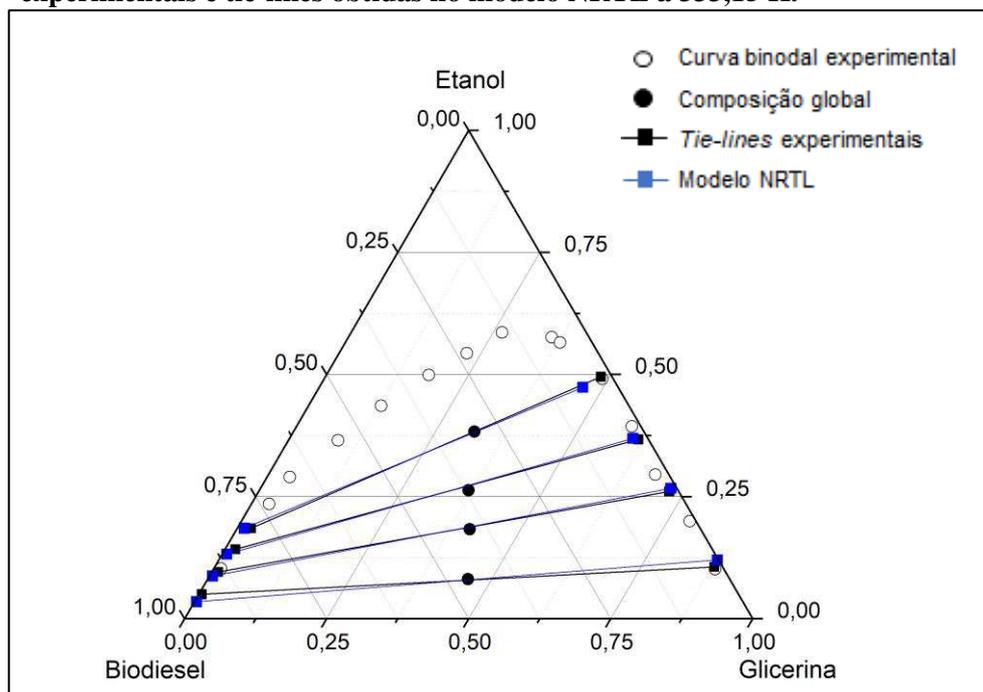
Fonte: Autor, 2022.

Figura 32 - Curva binodal experimental, composição global, *tie-lines* experimentais e *tie-lines* obtidas no modelo NRTL a 318,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 33 - Curva binodal experimental, composição global, tie-lines experimentais e tie-lines obtidas no modelo NRTL a 333,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

As tie-lines obtidas no modelo NRTL, apresentaram excelente ajuste em relação aos dados experimentais.

5.4.2. Correlações termodinâmicas ASOG

Os parâmetros de interação do grupo ASOG estão listados na Tabela 14.

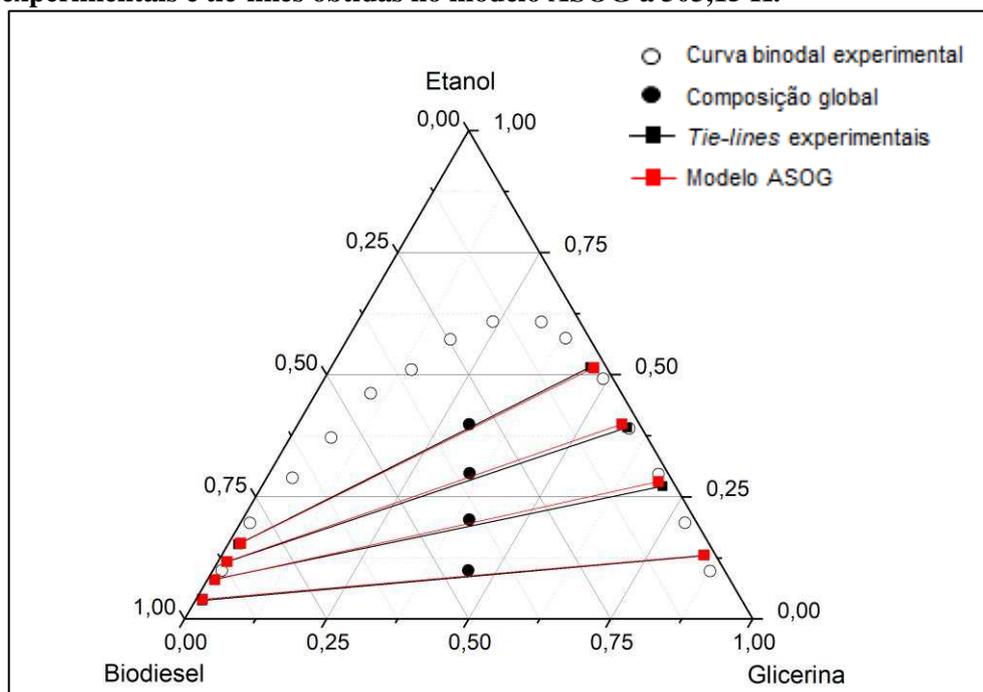
Tabela 14 - Parâmetros de interação do grupo ASOG.

k	l	m_{kl}	m_{lk}	n_{kl}	n_{lk}
CH₂	-CH=CH-	0,776	-0,4838	-94,841	-58,854
CH₂	cl (-CH+CH-)	1,137	-1,924	-171,658	227,741
CH₂^a	COO^a	-15,262	-0,370	515,012	162,604
CH₂^a	OH^a	-41,250	4,713	7.686,401	-3.060,012
COO^a	OH^a	-0,030	0,058	2,610	-455,304

^aParâmetros de interação de grupo obtidos em ROBLES et al., 2020.

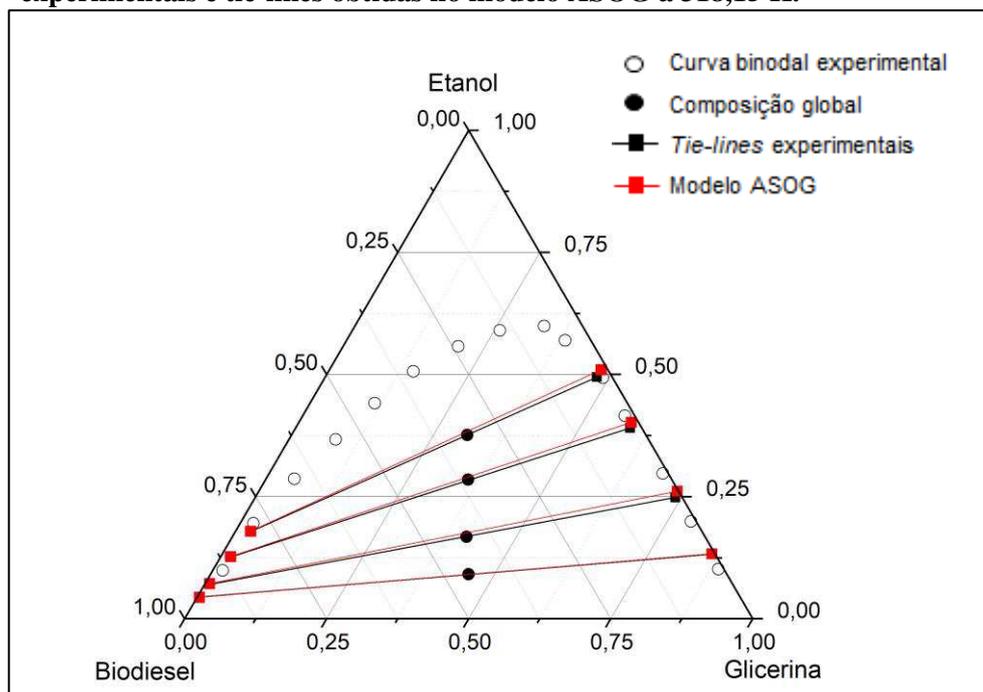
As Figura 34, 35 e 36 apresentam os dados de ELL do sistema biodiesel chicha (1) + Glicerina (2) + Etanol (3) nas temperaturas: 303,15, 318,15 e 333,15 K. O conjunto de dados é composto pelos resultados experimentais da curva binodal e *tie-lines*, mais os dados de *tie-lines* obtidos no modelo ASOG.

Figura 34 - Curva binodal experimental, composição global, tie-lines experimentais e tie-lines obtidas no modelo ASOG a 303,15 K.



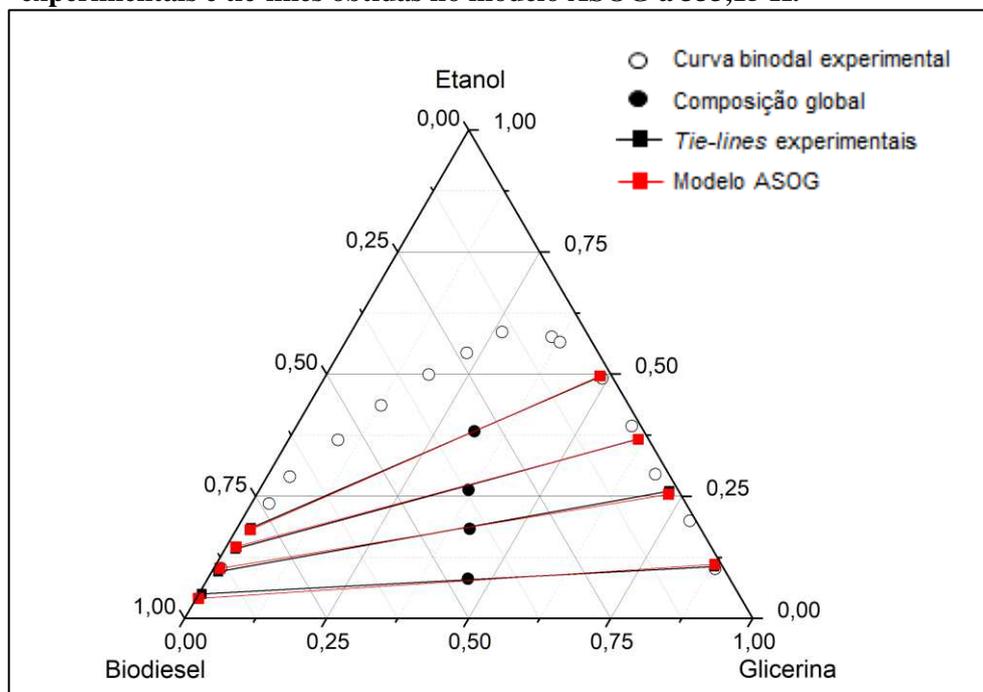
Fonte: Autor, 2022.

Figura 35 - Curva binodal experimental, composição global, tie-lines experimentais e tie-lines obtidas no modelo ASOG a 318,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 36 - Curva binodal experimental, composição global, tie-lines experimentais e tie-lines obtidas no modelo ASOG a 333,15 K.



Fonte: Autor, 2022.

As tie-lines obtidas no modelo ASOG, apresentaram ajuste ainda melhores que o NRTL, na maioria dos casos a as tie-lines experimentais e do modelo ASOG são praticamente iguais.

5.4.3. Comparação entre os modelos

Ambos os modelos termodinâmicos correlacionaram com precisão os dados experimentais, conforme indicado pelos baixos valores do desvio da raiz quadrada média apresentado na Tabela 15.

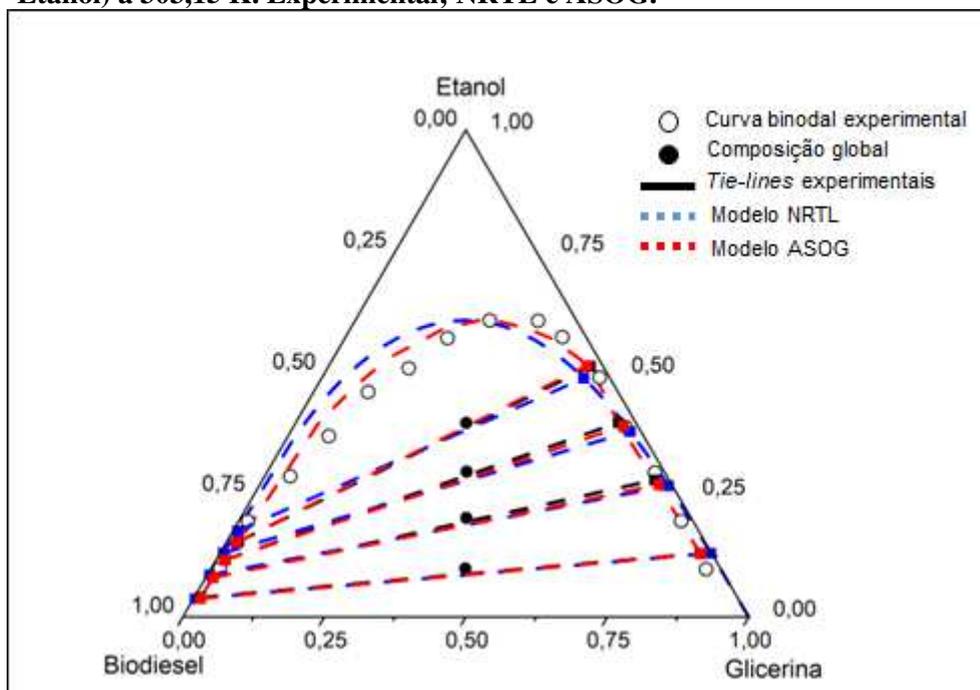
Tabela 15 - Desvios da raiz quadrada média ($\text{rmsd} \times 100\%$) do sistema Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol.

Modelo	Fase rica em biodiesel	Fase rica em glicerol
NRTL	1,07	1,44
ASOG	0,86	1,12

Fonte: Autor, 2022.

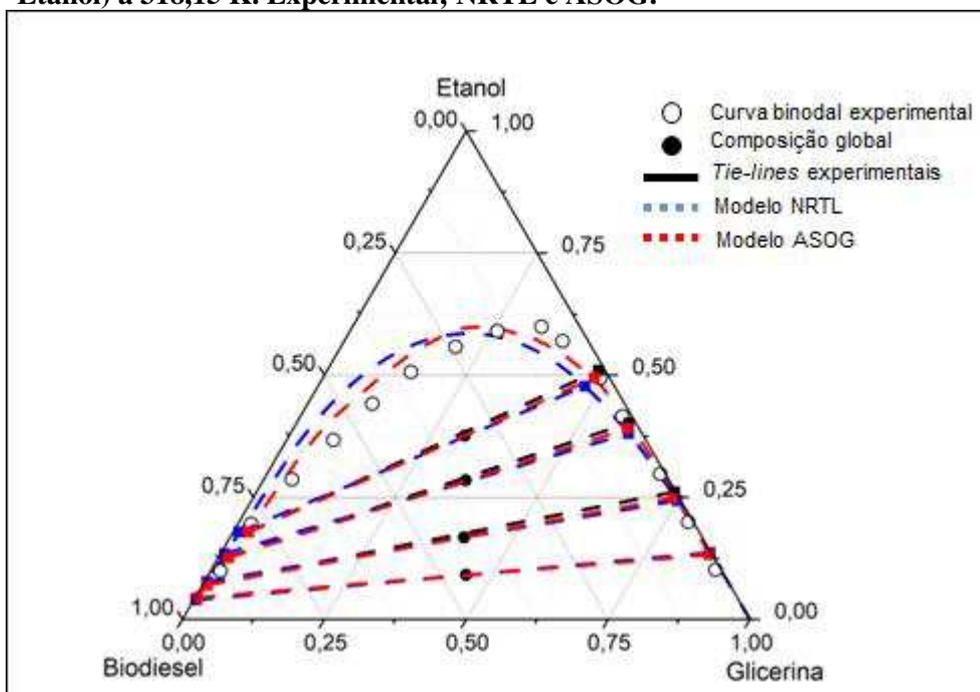
Diferente do que foi visto com as *tie-lines*, onde os modelos tiveram resultados quase idênticos aos experimentais, as curvas binodais dos modelos, diferem um pouco da curva binodal experimental, como mostrado nas Figura 37, 38 e 39.

Figura 37 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 303,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.



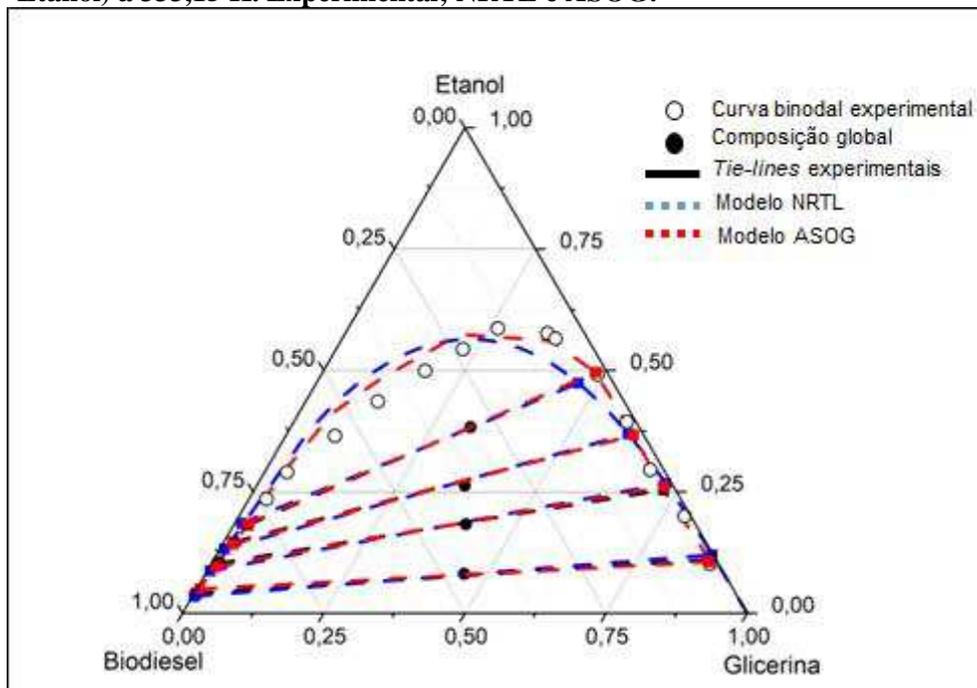
Fonte: Autor, 2022.

Figura 38 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 318,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 39 - Dados de ELL para o sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) a 333,15 K. Experimental; NRTL e ASOG.



Fonte: Autor, 2022.

Apesar da pouca diferença entre os resultados obtidos pelos modelos, o perfil da curva binodal realizada com o modelo ASOG é mais coincidente ao perfil da curva experimental. Os modelos também não apresentaram diferenças significativas com a variação de temperatura, assim como os dados experimentais.

6 CONCLUSÃO

Enquanto o biodiesel e o glicerol são parcialmente solúveis, as combinações binárias de biodiesel/etanol e glicerina/etanol são totalmente miscíveis. A solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina é ligeiramente inferior à da glicerina na fase rica em biodiesel. Isso pode ser atribuído ao fato de o etanol, que é uma molécula polar e apolar, ter mais afinidade com a glicerina (polar) do que com o biodiesel (apolar). Em outras palavras, a polaridade do etanol está mais próxima da glicerina do que do biodiesel. Isso também é evidenciado pelas maiores concentrações de etanol nas fases ricas em glicerina, o que é claramente observado através das inclinações das linhas de amarração ilustradas nas Figura 37, 38 e 39.

As mudanças de temperatura não alteraram significativamente a solubilidade nas misturas ternárias, o que está de acordo com o que foi observado em sistemas semelhantes previamente estudados (NUNES et al., 2019; ROBLES et al., 2020).

As curvas de do sistema (Biodiesel Chicha + Glicerina + Etanol) obtidas para o sistema nas temperaturas estudadas apresentaram uma tendência bem definida dos pontos e comportamento quase idêntico, não sendo perceptível interferência da temperatura no intervalo estudado

Os resultados da determinação das *tie-lines*, para cada temperatura analisada, utilizando como método a análise quantitativa, se mostrou muito coerente com a literatura.

Os dados experimentais foram utilizados para realizar a modelagem termodinâmica. O software Excel 2019 juntamente com o seu suplemento *solver* e o *XSEOS* são apropriados para a correlação dos dados experimentais do ELL a fim de obter os parâmetros de interação binária de modelos termodinâmicos.

A utilização da regressão de dados experimentais das *tie-lines* obtidas para a representação termodinâmica dos parâmetros de interação dos modelos ASOG e NRTL no ELL estudado, se mostrou muito representativa.

Os resultados indicam uma representação bastante adequada dos valores experimentais com os desvios de raiz quadrada média de 1,07 e 0,88% para a fase rica em biodiesel e 1,44 e 1,12% para a fase rica em glicerol para os modelos NRTL e ASOG, respectivamente.

Os dados obtidos com os modelos termodinâmicos aplicados, vão possibilitar estudos de dimensionamento de equipamentos e otimização do processo de produção de biodiesel de chichá.

Este trabalho trouxe a possibilidade da utilização do chichá como fonte alternativa de oleaginosa para produção de biodiesel, quando avaliado apenas as propriedades físico-químicas e reacionais. No entanto, ainda se faz necessário o estudo de novas condições reacionais, equilíbrios com presença de água e otimização da cinética de reação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o chichá atingir a condição de fonte alternativa para a produção de biodiesel, ainda será necessário o avanço nas condições reacionais e de produção, nesse sentido, para novos estudos na área são sugeridos:

- Estudar a produção de biodiesel de chichá na rota metálica e suas variáveis reacionais;
- Desenvolver outros modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade adequados;
- Estudar o coeficiente de distribuição, bem como a seletividade;
- Realizar estudos de equilíbrio líquido-líquido com biodiesel de chichá em outros sistemas do processo de produção de biodiesel, para viabilizar a modelagem de equipamentos e o dimensionamento de uma planta operacional;
- Avançar com as avaliações de custo de produção, viabilidade econômica e social da utilização do chichá na produção de biodiesel.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Coordenadoria de economia e estatística**. Disponível em: < <https://www.abiove.org.br/abiove-na-midia/>>. Acesso em: 21 maio 2022.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. **Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Review* S. 2018; 90:356-69.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), **Resolução N° 45**, Brasília, DF, 2014

ANP. **Informações de Mercado - Biodiesel**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. Acesso em 18 de fevereiro de 2021, disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimentiodiesel/informacoes-demercado>

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. *Planaltina*: Embrapa, p. 339, 1998.

ARAÚJO, I. C. F. J. **Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Alagoas, UFAL, 2011.

ARAUJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; DE SOUSA, E. M. B. D. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de coco bruto (Cocos nucifera L)**. International workshop advances in cleaner production, São Paulo, 2009.

ARAÚJO, A. M. M.; GOMES, A. F.; SALDANHA, K. A. S.; DUARTE, I. C. N.; MATIAS, L. G. O.; SOUZA, L. D. **Caracterização físico-química do biodiesel feito com a Sterculia striata pela via etílica utilizando iodo sublimado como catalisador**. 49° Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre – RS, 2009.

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.

ARANSIOLA, E. F. et al. **A review of current technology for biodiesel production : state of the art**. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276–297, 2013.

ARRUDA, T. B. M. G. et al. **Blends of diesel and biodiesel of cooking oil waste and moringa (Moringa oleífera Lam): kinetic and thermal analysis and monitoring during storage**. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v. 6, p. 1-7, 2017.

ATABANI, A. E. et al. **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, maio 2012.

BABU, A. K.; DEVARADJANE, G. **Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: An overview**. SAE Tech. Pap. Ser., p.767, 2003.

BALDEA, M.; EDGAR, TF. **Dynamic process intensification. Current opinion in Chemical engineering**. 2018; 22:48-53.

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.

BIOFUELS ANNUAL: INDONESIA. **United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Washington DC**. Acesso em 12 de agosto de 2021, disponível em https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Biofuels%20Annual_Jakarta_Indonesia_8-9-2019

BRASIL. ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Brasília, 2012**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 12 jan. 2021.

BURGOS-SOLÓRZANO, G. I. BRENNECKE J. F.; STADTHERR M. A. **Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium**. Fluid Phase Equilibria, v. 219, n. 2, p. 245-255, 2004.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1985.

CÂMARA, ANDRÉIA R. et al. **Produção de Biodiesel a Partir do Reaproveitamento do Óleo de Cozinha**. In: 7º ENCONTRO DE TECNOLOGIA DA UNIUBE, 2011, Uberada. Resumos. Uberaba: Uniube, 2011, p.3.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias**. 132f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2008.

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.

DE CARVALHO, MICHELLE GARCÊZ et al. **Avaliação dos parâmetros físicos e nutricionais de amêndoas de chichá, sapucaia e castanha-do-guruéia.** Revista Ciência Agrônômica, v. 39, n. 4, p. 517-523, 2008

CHANG, A.-F.; LIU, Y. A. **Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 3, p. 1197–1213, 3 fev. 2010.

CHAVES, M. H., BARBOSA, A. S., MOITA, N. J. M., PIMENTEL, S. A., LAGO, J. H. G., 2004. **Chemical 277 characterization of the Sterculia striata St. hil. etnaud almond oil.** Quím. Nova 27, 278, p. 404–408, 2004.

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.

COSTA, CAUÊ TORRES DE OLIVEIRA GUEDES. **Equilíbrio de Fases em Sistemas com Eletrólitos: Análise de Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011. XVIII, 148 p.: il.; 29, 7cm.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009

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.

DARIO, A.F. DE PAULA, R.C.M. PAULA, H.C.B. FEITOSA, J.P.A. PETRI, D.F.S. **Effect of solvent on the adsorption behavior and on the surface properties of Sterculia striata polysaccharide,** Carbohydrate Polymers, Volume 81, issue 2, p. 284-290, 2010.

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.

DIAS, T. P. V. B.; MIELKE NETO, P.; ANSOLIN, M.; FOLLEGATTI- ROMERO, L. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Liquid–Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethylic Biodiesel + Anhydrous Ethanol + Refined Vegetable Oil (Sunflower Oil,**

Canola Oil And Palm Oil): Experimental Data and Thermodynamic Modeling. *Braz. J. Chem. Eng.* 2015, 32, 699–706.

DINIZ, Z.N.; SILVA, L.R. STERCULIA STRIATA. IN: VIEIRA, R. F.; CAMILLO, J.; CORADIN, L. (Eds.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro - Região Centro-Oeste**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2016, cap. 5, pp. 324-331

DO CARMO, FREDERICO R.; EVANGELISTA, NATHAN S.; DE SANTIAGO-AGUIAR, RÍLVIA S.; FERNANDES, FABIANO A.N.; DE SANTANA, HOSIBERTO B. **Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid-liquid equilibrium of biodiesel+glycerol+alcohol systems**. *Fuel (Guildford)*, v. 125, p. 57-65, 2014.

DUARTE, I. C. N.; ARAÚJO, A. M. M.; SALDANHA, K. A. S.; FIGUEREDO, A. L.; SOUZA, L. D.; MATIAS, L. G. O.; SOARES, A. **Extração e análise de teor de água e sedimento do óleo da chicha (Sterculia striata)**, 2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Recife- PE, 2009.

EMBRAPA. **Relatório Técnico**. Embrapa Meio Norte. [S.l.], p. 5. 2002.

EPE. 2020. **Combustíveis Alternativos para motores do ciclo Diesel**. **Empresa de Pesquisa Energética**, Rio de Janeiro. Acesso em 24 de maio de 2020, disponível em https://www.epe.gov.br/sitespt/publicacoesbertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao467/NT_Combustiveis_renovaveis_em_%20motores_ciclo_Diesel.pdf

FANGRUI, M.; MILFORD, A. H.; **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.

FATTAH, I.M. R. et al. **Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks**. *Renewable and Sustainable, Energy Reviews*, v. 30, p. 356-370, 2014.

FELIZARDO, P., NEIVA CORREIA, M.J., RAPOSO, I., et al., 2006, **Production of biodiesel from waste frying oils**, *Waste Management*, v. 26, n. 5, pp. 487-494.

FERRARI, J. C. **Equilíbrio de Fases líquido-líquido do Sistema Reacional do Biodiesel Metílico de Soja: Dados Experimentais e Modelagem**. Departamento de Ciências Agrárias Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos Erechim, RS, 2008.

FILHO, J.C.G., PEITER, A.S., PIMENTEL, W.R.O., SOLETTI, J.I., CARVALHO, S.H.V., MEILI, L., 2015. **Biodiesel production from Sterculia striata oil by ethyl transesterification method**. *Ind. Crop. Prod.* 74, 767–772.

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.

FRAGUAS, R. M. **Chemical constituents of chich (Sterculia striata St. Hil. et Naud.) seeds**. African Journal of Agricultural Research, 10(9), 965-969, 2015.

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.

GABRIEL, R., W. T. VIEIRA, J. I. SOLETTI, L. M. O. RIBEIRO, AND S. H. V. CARVALHO. **Empirical modeling of different viscosity and density behavior of biodiesel from chichá (Sterculia striata) with diesel versus temperature variation**. Journal of King Saud University-Science In Press. doi:10.1016/j.jksus.2018.

GABRIEL, R.; MELO, K. R. B.; VIEIRA, W. T; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Avaliação técnica do biodiesel produzido com óleo de chichá (sterculia striata) via transesterificação catalítica etílica e metílica**. In: 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió- AL. Anais do 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.

GERPEN, J. VAN. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, jun. 2005.

GLISIC, S., LUKIC, I., SKALA, D. **Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale**. Bioresource Technology v. 100, p. 6347–6354, 2009.

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 / Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.**

GOMES J. F., PUNA J. F., BORDADO J. C., CORREIA M. J. N. (2008), **Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides**, React.Kinet.Catal.Lett, **95** (2), 273-279;

GONÇALVES, M. D.; SILVA, F. C.; MARIA, A. C. L.; SOUZA, L. A.; OLIVEIRA, P. C. O. **Produção e caracterização de biodiesel produzido com óleos unitários e misturas binárias**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online), n. 53, p. 33-50, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820190426>

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.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol – Água – Solvente: Obtenção da Modelagem Termodinâmica**. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel**. Energy Procedia, v. 16, p. 1874–1885, jan. 2012.

JIMENEZ, O. A. Q.; BATISTA, E. A. C.; ROLEMBERG, M. P.; BASSO, R. C.; "ELL do sistema composto por ésteres etílicos de óleo de coco + etanol + glicerol a 298 k: modelagem NRTL e análise da consideração de pseudocomponente", p. 2678-2681. São Paulo: Blucher, 2018. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/cobeq2018-PT.0711

JUNG, H.; KITTELSON, D. B.; ZACHARIAH, M. R. **Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation**. Environ. Sci. Technol., v. 40, p. 4949-4955, 2006.

KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. **LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1)+ethanol(2)+glycerol (water)(3)**. Fluid Phase Equilibria, v. 354, p. 147–155, set. 2013.

KNOTHE, G., MATHEAUS, A. C., RYAN, T. W., 2003, "Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester", Fuel, v. 82, n. 8, pp. 971-975.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press, Peoria, Illinois, U.S.A., 2005.

KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S.-I. **Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel**. Fuel, v. 88, p. 1472-1477, 2009.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry. 4th Ed.** New York: McGraw-Hill, 1995.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. J Anal. Appl. Pyrolysis., v. 71, p. 987-996, 2004.

LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., et al., 2008, "Liquid-liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters + ethanol + soybean oil and fatty acid ethyl esters + ethanol + glycerol)", J. Chem. Eng. Data, v. 53, n. 2, pp. 359-362.

LOPES, L. F.; SILVA, F. C.; SIMÕES, R. C.; PONTUAL, L. V.; SOUZA, L. A.; NASCIMENTO, L. G.; SANTOS, C. M. A. **Produção de biodiesel por rota etílica e metílica a partir de planejamento fatorial**. Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online), v. 55, n. 2, p. 226-241, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820200600>

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 4ª ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum; 2002.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A. **Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MACEDO, M. E. R. A. **Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases.** (Tese de Doutorado) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 1984.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MACHADO, A. B. **Estudos do processo de extração líquido-líquido para a purificação do ácido acrílico.** (Dissertação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2007.

MADHESHIYA, A. K.; VEDRTNAM, A. **Energy-exergy analysis of biodiesel fuels produced from waste cooking oil and mustard oil.** Fuel, v. 214, p. 386-408, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.060.

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

MANGAS, M. B. P.; ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SANTOS, R. B.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. **Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* (chicha) oil.** Industrial Crops and Products, 2011.

MATTEI, L. **Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e Desafios.** Revista Econômica do Nordeste, ISSN 2357-9226, 2010.

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. **Thermophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid+liquid) Equilibrium**

MESQUITA, F. M. R. et al. **Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel+glycerol+ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15 K.** v 318, p. 51–55, 2012

MIRANDA, G.R.; LISBOA, H.M.; MEIER, H.F.; VIEIRA, M. M.; HARTMANN, E.M. **Avaliação das emissões de CO, NO, NOx, e SO2 provenientes da combustão, em motor cilíndrico, de misturas de diesel e biodiesel de óleo de fritura.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, v. 7, n. 2, p. 33-43, 2014. <http://dx.doi.org/10.18316/1180>

MIRANDA, A. C. **Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil).** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 88, p. 373-379, 2018.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** Editora: Livraria Varela. São Paulo, 150 p, 1998.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMACKER, R. **Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems**. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 45, p. 3693-3696, 2006.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. *Quim. Nova*, 25, 327, 2002.

NUNES, J. C.; PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. **Estudo do processo de produção para o biodiesel de girassol**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

NUNES, J. C.; NASCIMENTO, J. J. P.; PEITER, A. S.; FERREIRA-PINTO, L.; SOLETTI, J. I.; DE CARVALHO, S. H. V.; ALVES, J. J. N.; DE ARAUJO, A. C. B. **Experimental Data and Phase Equilibrium Modeling in Ternary and Pseudoquaternary Systems of Sunflower Oil for Biodiesel Production**. *J. Chem. Eng. Data* 2019, 64, 412–420.

PANTOJA, S. S.; MESCOUTO, V. A.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S. **High-Quality Biodiesel Production from Buriti (*Mauritia flexuosa*)**. *Oil Soapstock. Molecules*, p. 24– 94, 2019. Available at: <https://dx.doi.org/10.3390%2Fmolecules24010094>

PAULILLO, L. F. et al. **Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?** *Rev. Econ. Sociol. Rural*, v. 45, n. 3, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-0032007000300001>>. Acesso: 19/10/2018.

PARENTE, E. de Sá. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num Pa ft;fnxf; ís Engraçado**. Tecbio, Fortaleza-CE, 65p, 2003.

PAWLOWSKY, N. E.; NIXON, J. E.; SINNHUBER, R. O. **Assay of cyclopropenoid lipids by nuclear magnetic resonance**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 49, n. 6, p. 387-392, 1972.

PEDROTI, PAULA MACIEL. 2013. **Os Desafios do Desenvolvimento e Inclusão Social: O Caso do Arranjo Político-Institucional do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. In **Capacidades Estatais e Democracia: Arranjos Institucionais de Políticas Públicas**, editado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 1858:66. Rio de Janeiro: IPEA.

PEREIRA, M. A. P. **Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoóis secundário e terciário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. **Estudo de equilíbrio de fases líquido-líquido para o biodiesel etílico de mamona**. (Monografia) Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, 2010.

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.

POUDEL, J.; KARKI, S.; SANJEL, N.; SHAH, M.; OH, S. C. **Comparison of Biodiesel Obtained from Virgin Cooking Oil and Waste Cooking Oil Using Supercritical and Catalytic Transesterification.** Energies, v. 10, n. 4, p.546, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/en10040546>

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

PUHAN, SUKUMAR, K. ARUN BALASUBRAMANIAN AND K. NARAAYANA SHARMA. **Experimental investigation of performance and emission characteristics of biodiesel from sterculia striata.**” Asian Journal of Computer Science and Information Technology 3 (2013).

Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. Fonte: www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf

RINALDI, R., GARCIA, C., MARCINIUK, L. L., et al., 2007, “**Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral**”, Química Nova, v. 30, n. 5, pp. 1374-1380.

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.

ROBLES, P. A.; LOURENÇO, N. I.; IGARASHI, E. M. S.; SOUSA, M. N.; ARCE, P. F. **Thermodynamic Behavior of the Phase Equilibrium of Ethyl Acetate + Ethanol + Water Systems at Atmospheric Pressure: Experiment and Modeling.** J. Chem. Eng. Data 2020, 65, 1402–1410.

ROMAGNOLI, ÉS.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; CHENDYNSKI, L.T.; ANGILELLI, K. G.; CANESIN, E. A. **Kinetic parameters of the oxidation reaction of commercial biodiesel with natural antioxidante additives.** Industrial Crops and Products. 2018; 125:59-64.

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.

SALDANHA, K. A. S; DUARTE, I. C. N.; ARAÚJO, A. M. M; FIGUEREDO, A. L.; SOUZA, L. D.; MATIAS, L. G. O; SOARES, A. **Analise das propriedades fluidodinâmicas**

do óleo de chichá (*Sterculia striata*). 49º Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre-RS, 2009.

SALLES-FILHO, S. L. M., L. A. B. CORTEZ, J. M. F. J. SILVEIRA, E S. C. TRINDADE. 2016. **Global Bioethanol**. Amsterdã: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03857-9>.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHARES, S. **Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática**. Trabalho de graduação para o Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SANTACESARIA, E. et al. **Main technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges**. Catalysis Today, v.195, p.2-13, 2012.

SANTIAGO, R. S. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Contendo Hidrocarbonetos Aromáticos, Alifáticos e Sulfolano**. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.

SANTOS, T. V. M. **Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água**, 2015, 220 f., Trabalho final de Mestrado em Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

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.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. **“Transesterification of vegetable oils: a Review”**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 9, n. 1, p. 199-210, 2014.

SCHRÖDER, A.; SÜDEKUM, K. H. **Glycerol as a by-product of biodiesel production in diets for ruminants**. In: international rapeseed congress, 10., 1999, Canberra. Gosford, Australia: Regional Institute, 1999.

SILVA, S. S. O. da. **Estudo do processo de purificação e esterificação do glicerol residual proveniente da indústria do biodiesel**. 2019. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SILVA, A. G. M. **Composição química e antinutrientes presentes nas amêndoas cruas e torradas de chicha (*Sterculia striata* A. St. Hill &Naudin)**. Rev. Nutr., Campinas, v. 24, n. 2, p. 305-314, mar./abr., 2011.

SILVA, D. B.; SILVA, J. A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. **Frutas do cerrado**. Brasília: Embrapa; 2001.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SOARES, L. I.; HAMERSKI, F.; BASSO, H. R.; IZIDORO JUNIOR, A. M.; KOOP, L.; CORAZZA, M. L.; VOLL, F. A. P. **Liquid-Liquid Equilibrium of the System Glycerolized Olive Oil + Ethanol + Glycerol for Diacylglycerol Enrichment**. *J. Chem. Thermodyn.* 2018, 124, 38–42.

SOUZA, L. A.; SILVA, F. C.; MARIA, A. C. L.; BELEM, A. L.; CECCHIN, D.; BARROS, M. M. **Response surface for biodiesel production from soybean oil by ethylic route**. *Agronomy Research*, v. 18, p. 1498-1515, 2020. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.20.065>.

SOUZA, R. C. O. de. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo líquido iônico (butirato de 2-hidroxietilamônio) + etanol + acetato (acetato de butila, acetato de pentila e acetato de hexila) a 25°C**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto De Tecnologia, Universidade Federal Do Pará, 2018.

SUBRAMANIAM, D. et al. **Bio-diesel production and its engine characteristics** — An expatriate view. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 22, p. 361-370, 2013.

SOLOMONS G.; FRYHLE, C. **Química orgânica. 7 ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SONNTAG, N. O. V. Bailey's **Industrial oil and fats products**. Swern, D., ed.; 4th ed., John Wiley: New York, v. 1, cap. 1, p. 40, 1982.

SOUZA, C. M.; COSTA, M. S. M. DA. **Simulação e otimização de processos contínuos de produção de biodiesel**. 2018. Trabalho de Conclusão (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018. Available at: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/6993>

TEBAS, S. O. G., PEREIRA, A. F., DA SILVA, P. H. A., PINHEIRO, P. F., PINHEIRO, C. A., & BARAÑANO, A. G. (2017). **Obtenção de Biodiesel**. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 4(1), 100-104.

TOLEDO, I. E. P.; FERREIRA-PINTO, L.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; MEILI, L.; COELHO, D. DE G.; CARVALHO, S. H. V. DE.; SOLETTI, J. I. **Liquid-Liquid Equilibrium of the System {Peanut Biodiesel + Glycerol + Ethanol} at Atmospheric Pressure**. *J. Chem. Eng. Data* 2019, 64, 2207–2212.

TORRES, PATRÍCIA ZOTTI. **Simulação do processo de produção de biodiesel usando etanol supercrítico**. 2015. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015. Available at: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2015/MEQ15047.pdf>

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. **The importance of Química Nova and Journal of The Brazilian Chemical Society for the development of chemistry in Brazil**. *Journal Brazilian Chemists Society*, v. 9, n. 1, p. 199, 1998.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação de mestrado, Universidade de Lavras, Lavras (MG). (2011).

VIGNESH, G., & BARIK, D. **Toxic Waste from Biodiesel Production Industries and Its Utilization.** In Barik, D. (Ed.). Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation (pp. 69-82). Woodhead Publishing, 2019.

VIVEIRO CIPREST - PLANTAS NATIVAS E EXÓTICAS. Chichá do Cerrado. Disponível em: < <https://ciprest.blogspot.com/2017/12/chicha-ou-xixa-do-cerrado-sterculia.html>> Acesso em: 20 jan. 2020.

WU, H. S., SANDLER, S. I. **Use of ab initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods.** 1. Theory and the basis for group identifications, Ind. Eng. Chem. Res., v.30, p. 881-889, 1991a.

YAAKOB, Z et al. **A review on the oxidation stability of biodiesel.** Renewable and sustainable energy reviews, v.35, p.136-153, 2014.