

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAOLA DOS SANTOS GASCHI

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) E LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL) DE SISTEMAS DO
BIODIESEL: DADOS (BINÁRIO E TERNÁRIO) E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS
DOS MODELOS TERMODINÂMICOS**

**CURITIBA
2013**

PAOLA DOS SANTOS GASCHI

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) E LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL) DE SISTEMAS DO BODIESEL: DADOS (BINÁRIO E TERNÁRIO) E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS TERMODINÂMICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Química.

Orientador: Dr. Marcos Rogério Mafra

Co-orientador: Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2013

RESUMO

Atualmente, os biocombustíveis como o biodiesel têm sido alvo de várias pesquisas relacionadas aos métodos de produção deste combustível renovável, porém poucos trabalhos são encontrados na literatura referentes aos processos posteriores de separação e purificação do biodiesel. Estes processos dependem do conhecimento do equilíbrio de fases de misturas binárias ou multicomponentes de sistemas presentes no biodiesel. A rota etílica que utiliza etanol como o álcool na reação de transesterificação tem sido difundida e incentivada no Brasil. O Brasil é um país com grande produção de etanol, logo a sua utilização neste trabalho apresenta grande relevância. A característica de fases do biodiesel pode ser bem representada por meio do estudo do comportamento dos ésteres que consistem o biodiesel, o que permite a solução de alguns problemas. Este trabalho tem como objetivo a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (pressão, temperatura e composição), em pressão atmosférica, para sistemas ternários envolvidos na produção de biodiesel via rota etílica (palmitato de etila + etanol + água, ácido palmítico + etanol + água), utilizando um ebuliômetro de recirculação de fases. A validação da metodologia e do ebuliômetro utilizado foram realizadas por meio de medidas de ELV para o sistema binário etanol + água que foram bem correlacionadas com o modelo preditivo UNIFAC-LV, na mesma condição de pressão. Também foram obtidos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (pressão, temperatura e composição), em pressão atmosférica, para o sistema binário água + palmitato de etila, utilizando uma célula de equilíbrio. Os experimentos de ELL para a solução binária foram realizados em pressão ambiente local (0,914 bar), nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e apresentaram uma baixa miscibilidade mútua entre estes compostos para as temperaturas estudadas. Os dados obtidos para os sistemas ternários foram modelados utilizando os modelos preditivos UNIFAC-LV e UNIFAC-DORTMUND. Para ambos os sistemas ternários estudados, os modelos preditivos UNIFAC-LV e UNIFAC-DORMUND apresentaram valores de rmsd (%) menores do que 4%, sendo considerados adequados para a correlação dos dados experimentais obtidos para estes sistemas estudados.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido, biodiesel, ésteres etílicos, etanol, água

ABSTRACT

Currently, biofuels like biodiesel have been the target of several studies related to methods of production of this renewable fuel, however, few studies are found in the literature concerning the subsequent separation and purification of biodiesel. These processes rely on knowledge of the phase equilibrium mixtures of binary or multicomponent systems present in biodiesel. The ethyl route that uses ethanol as ethyl alcohol in the transesterification reaction has been widespread and encouraged in Brazil. Brazil is a country with great production of ethanol, so its use in this work are highly. The characteristic phases of biodiesel can be well represented by studying the behavior of esters consisting of biodiesel, which allows solving some problems. This work has as goal to establish experimental data of vapor-liquid equilibrium (pressure, temperature and composition), at atmospheric pressure, for ternary systems involved in the production of biodiesel via route ethyl (ethyl palmitate + water + ethanol, palmitic acid + ethanol + water) using an ebulliometer recirculation phases. The validation of the methodology used and the ebulliometer were made through measures ELV for the binary system ethanol + water were well correlated with the predictive model UNIFAC-LV, the same pressure condition. Experimental data were also obtained equilibrium liquid-liquid (pressure, temperature and composition) at atmospheric pressure for the binary water + ethyl palmitate, using a cell balancing. The experiments ELL for binary solution were performed in pressure local environment (0,914 bar), at temperatures of 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C and 80°C, and exhibited a low mutual miscibility between these compounds for the temperatures studied. The data for the ternary systems were modeled using predictive models UNIFAC-LV and UNIFAC-Dormund. For both ternary systems studied, the predictive models UNIFAC-LV and UNIFAC-Dortmund showed values of rmsd (%) less than 4% were considered suitable for the correlation of experimental data for these systems studied.

Keywords: vapor-liquid equilibrium, liquid-liquid equilibrium, biodiesel, ethyl esters, ethanol, water

DEDICO ESTE TRABALHO

Aos meus pais, Hermenegildo Gaschi e Rosangela Maria dos Santos Gaschi, sempre presentes em minha vida, me incentivando e orientando com muito amor, carinho e sabedoria.

As minhas irmãs e acima de tudo melhores amigas, Patrícia dos Santos Gaschi e Priscilla dos Santos Gaschi, pelo companheirismo e cumplicidade desde sempre.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar sempre o meu caminho, proporcionando todas as conquistas e a convivência com pessoas tão especiais.

Ao meu orientador, Professor Marcos Rogério Mafra, e ao meu co-orientador, Professor Marcos Lúcio Corazza, pela dedicação, pelo apoio e ensinamentos durante a realização deste trabalho, minha gratidão. Meus exemplos de profissionais completos.

A aluna de iniciação científica Lynnier Mayorquim pela contribuição, dedicação e amizade durante o projeto.

À minhas melhores amigas Polyana, Luiza Tieme e Giovanna por todo apoio e amizade sincera. À todos os amigos e colegas que fizeram parte da minha vida durante a realização deste trabalho, pela amizade, e convívio tornando esse período único.

À toda minha família pelo incentivo e pela força.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPR pela oportunidade.

Ao PRH-24, a Fundação Araucária e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

E a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais....	18
Figura 2.2 – Representação das Etapas Intermediárias da Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais.....	19
Figura 2. 3 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel	22
Figura 3.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido: 1- ponto de amostragem da fase leve, 2- ponto de amostragem da fase pesada, 3 e 4- entrada e saída, respectivamente do fluido de recirculação, 5- rolha de teflon vazada, 6- termopar e 7- agitador. (MAFRA, 2005).....	36
Figura 3.2 - Descrição do Ebuliômetro de Recirculação de Fases	38
Figura 4.1 - Diagrama de Miscibilidade do Sistema Palmitato de Etila (X_1) + Água (X_2)	45
Figura 4.2 - Curva de ELV para o Sistema Binário Etanol + Água Obtidos á Pressão de 0,914 Bar (Δ , Este Trabalho), (---, Modelo UNIFAC-LV).	47
Figura 4.3 - Curva de ELV para o Sistema Binário Etanol (1) + Água (2) Obtidos á Pressão de 0,914 Bar (*, \square Este Trabalho), (Δ , \circ , Hughes, 1952).....	48
Figura 4.4 - Diagrama Ternário para o Sistema Etanol + Palmitato de Etila + Água Obtidos a Pressão de 0,914 Bar (*, \square , Este Trabalho), (\bullet , Kanda 2013).	55
Figura 4.5 - Diagrama Ternário para o Sistema Etanol + Ácido Palmítico + Água Obtidos a Pressão de 0,914Bar (*, \square , ESTE TRABALHO), (Δ , KANDA 2013).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja	16
Tabela 3.1 - Reagentes Utilizados neste Trabalho.....	35
Tabela 4.1 - Dados Obtidos de ELL para o Sistema Binário	44
Tabela 4.2 - Resultados Experimentais de ELV para o Sistema Binário Etanol (1) + Água (2)	46
Tabela 4.3 - Valores Medidos da Densidade e do Índice de Refração das Amostras do Sistema Etanol, Palmitato de Etila e Água	49
Tabela 4.4 - Parâmetros e Erros dos Parâmetros das Equações da Densidade e do Índice de Refração do Sistema Etanol, Palmitato de Etila e Água	50
Tabela 4.5 - Valores Medidos da Densidade e do Índice de Refração das Amostras do Sistema Etanol, Ácido Palmítico e Água	51
Tabela 4.6 - Parâmetros e Erros dos Parâmetros das Equações da Densidade e do Índice de Refração do Sistema Etanol, Ácido Palmítico e Água	52
Tabela 4.7 - Dados Referentes as Frações Mássicas do Sistema Ternário.....	53
Tabela 4.8 - Dados Referentes as Frações Mássicas do Sistema Ternário.....	56
Tabela 4.9 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-LV para o Sistema Ternário Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3).59	
Tabela 4.10 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-D para o Sistema Ternário Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3)	60
Tabela 4.11 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-LV para o Sistema Ternário Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3).....	61
Tabela 4.12 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-D para o Sistema Ternário Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3).....	62
Tabela 4.13 - Erro Médio Quadrático (EQM) e Desvio Absoluto (DA) para Avaliar o Desempenho dos Modelos utilizados para a Predição da Temperatura de Saturação dos Sistemas Estudados.....	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivo Geral	12
1.2	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	Biodiesel.....	14
2.2	Técnicas utilizadas para Produção de Biodiesel	17
2.2.1	Processo de Transesterificação de óleos vegetais.....	17
2.2.2	Etapas de Separação e Purificação das Fases	20
2.3	Fundamentos Termodinâmicos: Equilíbrio de Fases e Modelagem Termodinâmica	22
2.4	Técnica de Ebulliometria.....	32
2.5	Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido e Líquido-Vapor.....	32
3	MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1	Material	35
3.2	Equilíbrio Líquido-Líquido.....	35
3.3	Equilíbrio Líquido-Vapor.....	37
3.3.1	Metodologia Analítica Utilizada para o Sistema Ternário	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Sistema Binário (ELL)	43
4.2	Sistemas Ternários (ELV)	45
4.2.1	Curvas de Calibração para os Sistemas Ternários (ELV)	48
4.3	Modelagem Termodinâmica.....	58
5	CONCLUSÕES	64
6	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por desenvolvimento econômico requer das potências mundiais e emergentes, um grande consumo de energia, tanto para a produção de energia elétrica, quanto para o transporte terrestre. Isso tem motivado pesquisas por fontes de energia alternativas que sejam renováveis e sustentáveis.

Neste contexto, pode-se destacar a importância do uso do Biodiesel como sendo um biocombustível que pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. O emprego do biodiesel traz muitas vantagens, sendo a principal delas a redução dos níveis da poluição ambiental, contribuindo de forma favorável ao meio ambiente. Outro benefício obtido pelo uso do biodiesel seria a possibilidade de uma importação de diesel de petróleo, gerando uma expectativa de menor dependência externa de países produtores de petróleo.

Dentre as diversas matérias-primas disponíveis para a produção de biodiesel pode-se destacar os óleos vegetais e gorduras de origem animal. Para que essas matérias-primas possam se transformar em um biocombustível adequado para os motores a combustão interna, é preciso antes passar por algumas etapas de conversão química. Isto tem motivado muitas pesquisas para aprimorar metodologias de conversão de óleos vegetais em biodiesel (RAMOS *et al.*, 2003).

Existem vários tipos de processos que podem ser utilizados para conversão destes óleos em biodiesel, dentre os quais podem-se destacar o craqueamento catalítico ou pirólise, a esterificação e a transesterificação, sendo que este último é o processo mais empregado na indústria. O processo de transesterificação fundamenta-se na reação de um triglicerídeo com álcool em excesso, na presença de catalisador, e resulta na produção de um éster, denominado biodiesel e glicerol, que é um subproduto para esta reação. O catalisador aplicado nesta reação pode ser de caráter ácido, básico ou enzimático, sendo que o mais empregado é o hidróxido de sódio por ser economicamente mais acessível. Os alcoóis mais utilizados são os de cadeia simples como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool. Dentre estes pode-se destacar o metanol e o etanol, sendo que o etanol tem motivado várias pesquisas por gerar um processo totalmente renovável (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Depois da reação de transesterificação, são formados duas fases, uma fase mais leve e uma mais pesada. A fase pesada é composta em maior parte por glicerina, além de álcool, água e impurezas oriundas da matéria-prima. A fase leve é constituída em grande parte por ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool utilizado, e também contém álcool e impurezas (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Esta mistura de ésteres, glicerol, álcool, triglicerídeos, água e outros compostos provenientes da reação de transesterificação, seguem para posteriores etapas de separação e purificação, para obtenção de produtos com maior pureza e alto valor agregado. Estas etapas são fundamentais neste processo, e requerem uma maior compreensão para ser realizada com eficiência. Então, para realizar esta etapa de separação destes produtos derivados da produção de biodiesel é necessário o conhecimento do equilíbrio de fases destas misturas binárias e multicomponentes contendo estes produtos.

Portanto, este trabalho visa acrescentar a literatura dados fundamentais de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas binários e ternários envolvendo composto presentes no biodiesel para realizar o projeto adequado das unidades de separação em escala micro e industrial. A modelagem termodinâmica destes dados também foi parte deste trabalho.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é determinar dados binário e ternário de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor (composição, temperatura e pressão), respectivamente, em pressão atmosférica de sistemas presentes na produção de biodiesel.

Os sistemas utilizados mencionados acima foram:

- Etanol+Água (validação);
- Etanol+Palmitato de Etila+Água (ELV);
- Etanol+Ácido Palmítico+Água (ELV);
- Palmitato de Etila+Água (ELL).

1.2 Objetivos Específicos

- Validação da bancada experimental e da metodologia utilizada;
- Levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário etanol + palmitato de etila + água;
- Levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário etanol + ácido palmítico + água;
- Levantamento dos dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema binário água + palmitato de etila nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C;
- Realização da modelagem termodinâmica dos resultados obtidos para os sistemas ternários através dos modelos UNIFAC-LV e UNIFAC-DORTMUND.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo é introduzida na forma de fundamentação teórica uma breve apresentação sobre o contexto do biodiesel como uma alternativa ao diesel de petróleo. O presente capítulo apresenta também uma revisão com relação aos estudos de equilíbrio de fases de sistemas presentes no biodiesel e, por fim são discutidos os métodos experimentais para medidas de equilíbrio de fases a baixas pressões.

2.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como um substituto natural ao diesel de petróleo e, pode ser produzido utilizando fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras de origem animal. Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos (DEMIRBAS *et al.*, 2008).

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Esta mesma Lei 11.097, também estabeleceu a adição obrigatória para 2% de biodiesel ao diesel de petróleo a partir de 2008 (www.biodiesel.gov.br).

Contudo, desde 1º de janeiro de 2010, todo óleo diesel comercializado no Brasil deve conter 5% de biodiesel. Esta norma foi estabelecida através da Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que definiu em 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Esta estratégia de uso do biodiesel estabelecido pelo CNPE revela o sucesso adquirido com experiência pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (ANP, 2012).

A venda de diesel B5 – nomenclatura específica da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 5% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Os resultados desta pesquisa demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (ANP, 2011).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), os biocombustíveis poluem menos que os combustíveis fósseis porque emitem menos compostos no processo de combustão dos motores e, também devido ao seu processo de produção que visa ser mais limpo. Numa comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também apresenta significativas vantagens ambientais e, segundo estudos realizados pela National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Esses percentuais variam conforme quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (ANP, 2012).

Atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores mundiais de biodiesel, juntamente com a Alemanha e os Estados Unidos, que produzem e consomem este biocombustível há muito tempo. A produção que era de aproximadamente 69 milhões de litros em 2006, saltou para 2,7 bilhões de litros em 2011. A estimativa para 2012 é alcançar os 2,8 bilhões de litros (www.mme.gov.br).

No Brasil, o uso do biodiesel permitiu o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos econômico, ambiental e social. Dentro do aspecto econômico, reduziu a dependência do diesel importado, além do incentivo a economias locais e regionais. Com isto, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido-brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel (ANP, 2012).

O Biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme mencionado acima. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser utilizadas na produção do biodiesel, dentre eles: soja, dendê,

girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. No Brasil, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel e representa cerca de 85,58% desta produção, seguido da gordura bovina com aproximadamente 11,17%, e pelo óleo de algodão com cerca de 1,51% da produção (ANP, 2012).

É importante ressaltar que os óleos vegetais são compostos por uma mistura de vários ésteres ou ácidos graxos derivados do glicerol e que possuem em sua estrutura molecular de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Assim, cada espécie de oleaginosa apresenta variações em sua composição química do óleo. O óleo de soja, que é a matéria-prima mais empregada no Brasil, possui uma composição média centrada em cinco ácidos graxos fundamentais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2), onde o primeiro valor descrito representa o número de carbono e o segundo valor indica o grau de insaturação (NETO *et al.*, 2000). Estes valores são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja

NÚMERO DE CARBONOS	ÁCIDOS GRAXOS	CONCENTRAÇÃO (%)
C 12:0	Laúrico	0,1 (máx)
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx)
C 16:0	Palmítico	9,9-12,2
C 16:1	Palmitoléico	traços-0,2
C 18:0	Esteárico	3-5,4
C 18:1	Oléico	17,7-26
C 18:2	Linoléico	49,7-56,9
C 18:3	Linolênico	5,5-9,5
C 20:0	Araquídico	0,2-0,5
C 20:1	Gadolêico	0,1-0,3
C 22:0	Behênico	0,3-0,7
C 22:1	Erúico	0,3 (máx)
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máx)

FONTE: NETO *et al.* (2000)

Cada espécie de planta oleaginosa apresenta variações na composição química do óleo vegetal, que são responsáveis pelas variações na concentração entre os diferentes tipos de ácidos graxos presentes na estrutura. Entretanto, o óleo vegetal *in natura* é bem diferente do biodiesel, que deve atender a especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 7/2008 (ANP, 2012).

Portanto, para que este óleo vegetal possa se tornar compatível com os motores a diesel é preciso passar antes por um processo químico de conversão deste óleo vegetal em biodiesel. Existem vários processos químicos que são capazes de transformar este óleo bruto em biodiesel.

2.2 Técnicas utilizadas para Produção de Biodiesel

O processamento dos óleos brutos se faz necessário para obter um combustível com propriedades semelhantes ao óleo diesel de petróleo. Os principais processos tecnológicos utilizados para a produção deste biocombustível são: craqueamento (pirólise), microemulsificação, esterificação, e transesterificação (Pinto *et al.*, 2005). Estes processos tecnológicos tem como finalidade diminuir a viscosidade dos óleos brutos para melhorar a qualidade de ignição, e também evitar problemas de formação de depósitos no motor (KNOTHE *et al.*, 2006).

Dentre todos estes métodos citados acima, a transesterificação é o mais utilizado para diminuir os problemas que os óleos vegetais brutos possuem quando são utilizados na forma de combustíveis (NWAFOR e RICE *et al.*, 1995).

2.2.1 Processo de Transesterificação de óleos vegetais

Este método foi proposto em 1846 pelo professor alemão Rochieder, que descreveu o processo pela etanolise do óleo de mamona. Contudo, apenas por volta dos anos 60 esta técnica foi retomada para produzir um combustível alternativo ao óleo diesel (DEMIRBAS *et al.*, 2003).

O processo de transesterificação pode ser definido como a reação que ocorre entre um óleo ou gordura (triglicerídeo) e um álcool para produzir ésteres (biodiesel) e glicerol como um subproduto, conforme apresentado pela Figura 2.1. Esta reação pode ser acelerada e/ou promovida na presença de um catalisador do

tipo ácido, alcalino ou enzimático (DEMIRBAS *et al.*, 2002). Também, é necessário o uso de álcool em excesso para favorecer o deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos, ou seja, com a finalidade de aumentar o rendimento dos ésteres (MEHER *et al.*, 2006).

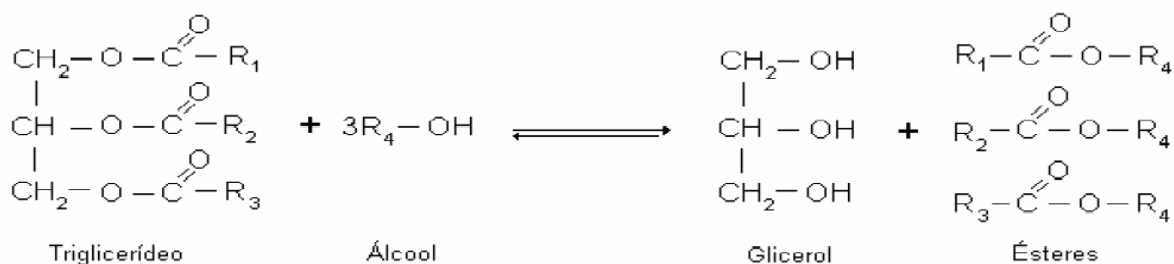


Figura 2.1 - Representação da Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais.
 FONTE: KNOTHE *et al.* (2006)

Na Figura 2.1, R1, R2 e R3 representam as cadeias longas de átomos de carbonos e hidrogênios, também chamadas cadeias de ácidos graxos. Esta reação requer um catalisador, normalmente ácido ou básico, e um excesso de álcool em razão da reversibilidade da reação.

Neste processo, a massa molar é reduzida para aproximadamente 1/3 com relação aos triglicerídeos, a viscosidade diminui de forma expressiva e a volatilidade melhora significativamente. Ao final da reação os produtos formados são uma mistura de ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador e uma baixa porcentagem de tri-, di-, e monoglicerídeo conforme PINTO *et al.*, (2005) citado por SILVA., (2009).

O mecanismo proposto para a produção de biodiesel envolve três reações consecutivas e reversíveis, conforme representado pela Figura 2.2. Na primeira etapa ocorre a conversão do triglicerídeo em um diglicerídeo, seguido pela conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo e na terceira etapa, este monoglicerídeo se converte em glicerol, formando uma molécula de éster a partir de cada glicerídeo em cada fase da reação (SRIVASTAVA e PRASAD *et al.*, 2000).

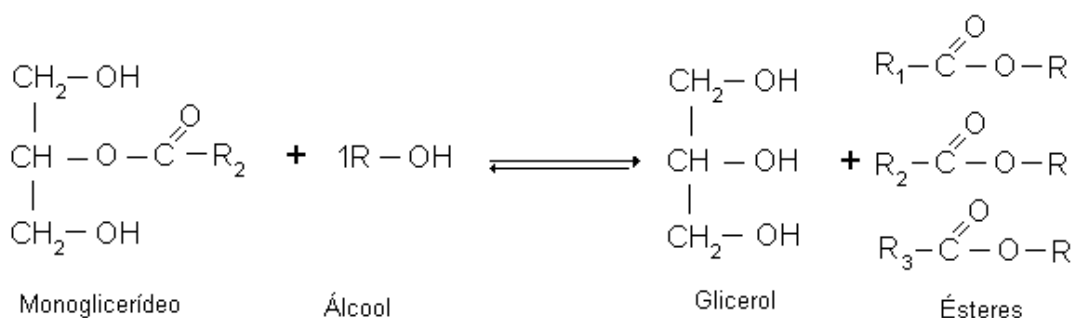
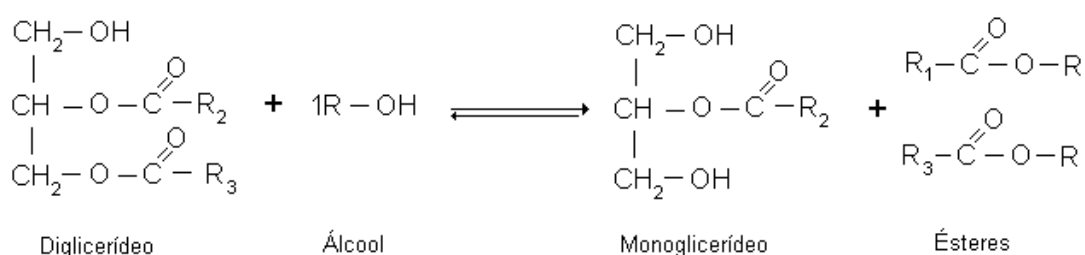
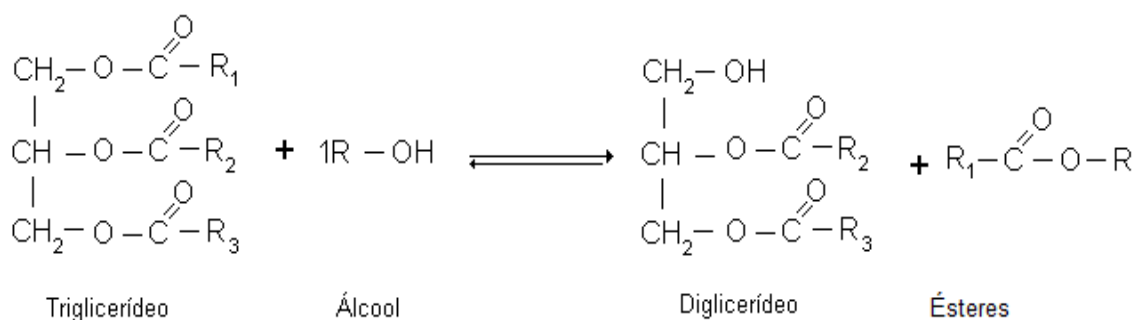


Figura 2.2 – Representação das Etapas Intermediárias da Reação de Transesterificação de Óleos Vegetais.
 FONTE: SRIVASTAVA e PRASAD (2000).

O processo de transesterificação pode ser afetado por vários fatores que interferem no tipo das reações utilizadas, como por exemplo: a temperatura, o tempo de reação, o tamanho da cadeia do álcool, a relação molar entre óleo/álcool, o grau de mistura dos reagentes, a quantidade e o tipo de catalisador, a acidez e a presença de umidade no óleo. Estes parâmetros foram investigados para definir o melhor método para a conversão dos ácidos graxos em ésteres (MEHER *et al.*, 2006).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na

presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FERRARI *et al.*, 2005).

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino. No Brasil, a utilização do etanol (rota etílica) tem uma importância estratégica, pois este é produzido em larga escala. A utilização de óleos vegetais e o etanol obtido a partir de cana de açúcar na produção de biodiesel torna o processo totalmente independente do petróleo, proporcionando benefícios ambientais e a geração de um programa de desenvolvimento sócio-econômico (SILVA *et al.*, 2005).

Conforme já mencionado, a reação de transesterificação é utilizada com excesso de álcool para facilitar a formação dos produtos, porém isto torna o meio reacional suscetível a vários fatores como umidade, acidez e aos peróxidos. Estes fatores são prejudiciais ao processo, que necessitam passar por lavagens posteriores na etapa de separação das fases para evitar a saponificação.

2.2.2 Etapas de Separação e Purificação das Fases

A etapa de separação e purificação das fases é fundamental para obter produtos que apresentem um padrão apropriado de qualidade e alto grau de pureza, que são exigidos pelas especificações técnicas. A seguir estas etapas serão discutidas e representadas na Figura 2.3.

Após realizada a reação para a produção de biodiesel há a formação de duas fases, uma rica em ésteres de ácidos graxos (fase leve) e outra fase rica em glicerol (fase pesada). Ambas as fases são separadas por decantação e/ou centrifugação. A eficácia da separação destas fases pode diminuir devido ao uso do álcool em excesso, pois o álcool aumenta a solubilidade entre o glicerol e o éster (KNOTHE *et al.*, 2006).

A fase mais pesada contém principalmente glicerol e álcool não reagido, podendo conter impurezas, água e traços de ésteres. Assim, o glicerol necessita passar por um processo de purificação para ter alto valor comercial. Este processo de refino é constituído por duas etapas, sendo que na primeira um ácido é

adicionado para quebrar os sabões em ácidos graxos livres e sais. Os ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol, por isso vão flotar á superfície da mistura, podendo ser removidos e reciclados, e os sais podem precipitar dependendo da composição química do meio (KNOTHE *et al*, 2006).

Em seguida, o álcool presente no glicerol é removido por evaporação a vácuo, ou outro tipo de processo de evaporação. Ao final desta etapa o glicerol possui uma pureza de aproximadamente 85%, que pode ser elevada para cerca de 99,5-99,7%, quando utilizado posteriormente em conjunto com outro processo de destilação a vácuo ou de troca iônica (KNOTHE *et al*, 2006).

A fase leve é constituída principalmente por ésteres de ácido graxo metílico ou etílico, conforme o álcool utilizado, também por álcool não reagido, água e impurezas. Esta fase precisa passar por um processo de neutralização do catalisador e dos sabões residuais realizada com a adição de ácido, após a separação do glicerol. Este procedimento evita a formação de emulsões e também reduz a quantidade de água necessária para o processo de lavagem. Em seguida, os ésteres seguem para um estripador de álcool, geralmente um processo de separação a vácuo ou um evaporador de filme líquido descendente (KNOTHE *et al*, 2006).

A próxima etapa é o processo de lavagem com água, com a função de remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, álcool ou glicerina livre do produto final. Ao final do processo de lavagem, toda a água residual é removida do biodiesel através de um processo de evaporação a vácuo, para que suas características possam se adaptar as especificações exigidas para o biodiesel. O álcool retirado de ambas as fases deve ser recuperado por um processo de destilação, para ser utilizado novamente na reação de transesterificação (KNOTHE *et al*, 2006).

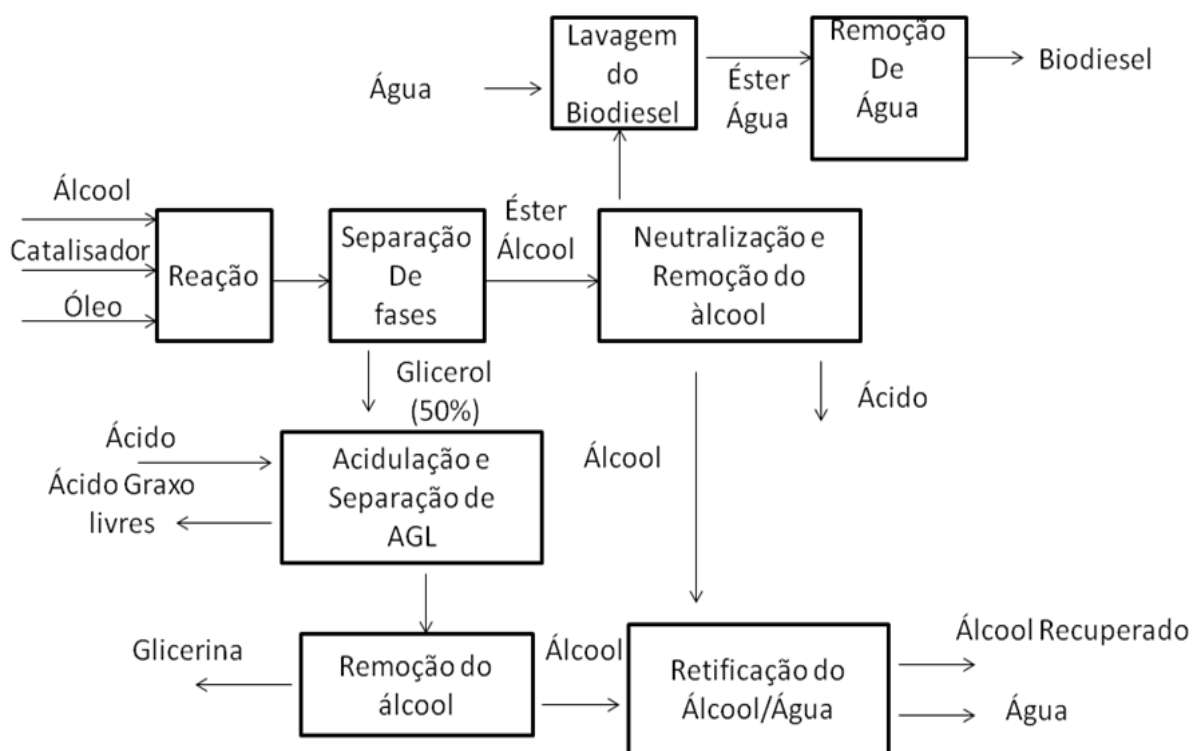


Figura 2. 3 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel
 FONTE: KNOTHE *et al.* (2006).

2.3 Fundamentos Termodinâmicos: Equilíbrio de Fases e Modelagem Termodinâmica

Vários processos industriais importantes, como destilação, absorção e extração, colocam duas ou mais fases em contato que inicialmente estão deslocadas do equilíbrio. A principal característica do equilíbrio é a condição estática na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo.

Para um sistema fechado, sem transferência de massa, calor ou trabalho em suas fronteiras, o estado de equilíbrio é sempre atingido com o tempo. Para sistemas abertos, dependendo da característica da interação entre sistema e suas vizinhanças, o estado de equilíbrio também pode ser atingido (SANDLER, 1999).

As características principais para definir o estado de equilíbrio são (SANDLER, 1999).

1. Não varia com o tempo;
2. O sistema é uniforme (isto é, sem gradientes internos de temperatura, pressão, velocidade ou concentração), ou é composto por subsistemas uniformes;
3. Todo o transporte de calor, massa, ou trabalho entre o sistema e suas vizinhanças é zero;
4. A taxa líquida de todas as reações químicas é nula;

Isto implica numa igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. São três os potenciais possíveis de causarem fluxo (SMITH et al., 2000).

- Potencial térmico: força motriz responsável pelo fluxo de calor
- Potencial mecânico: força motriz responsável pelo trabalho mecânico
- Potencial químico: força motriz responsável pela transferência de massa

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema devem ser uniformes através de todas as fases.

Se μ_i é um potencial intensivo mássico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (2.3)$$

Este conjunto de equações fornece os critérios básicos do equilíbrio de fases para sistemas heterogêneos fechados, que englobam todos os casos de equilíbrio.

O potencial químico é considerado uma grandeza intensiva, que depende da temperatura, pressão e composição do sistema, que são facilmente mensuráveis. Da equação fundamental da termodinâmica em termos da energia livre de Gibbs, o potencial químico é equivalente à energia livre de Gibbs parcial molar.

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.4)$$

O potencial químico não é uma quantidade mensurável, e não tem equivalência no mundo físico real. Portanto, é necessário expressá-lo na forma de alguma função auxiliar que possa ser facilmente mensurável e identificada com a realidade física. Então, esta função foi determinada e definida como fugacidade.

Lewis definiu uma função f , chamada fugacidade com o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada. A fugacidade é considerada uma propriedade fundamental para descrever de forma efetiva o critério de equilíbrio. A equação apresenta a relação generalizada de Lewis entre o potencial químico e a fugacidade, para uma variação isotérmica de todos os componentes em qualquer sistema sólido, líquido ou gasoso, puro ou em uma mistura, ideal ou não.

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^o(T, P) = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.5)$$

Onde o sobrescrito “o” refere-se ao estado padrão ou de referencia adotado, f_i e f_i^o representam a fugacidade do componente “i”, e μ_i^o ou f_i^o , são valores arbitrário, mas não podem ser escolhidos independentemente, ou seja, quando um é escolhido o outro é fixo.

A razão f/f^o foi denominada de atividade por Lewis, simbolizada pela letra a . A atividade de uma substância revela quanto “ativa” está uma substância em relação ao seu estado padrão, pois permite uma medida da diferença de potencial químico da substância do estado de referência e seu padrão. A fugacidade de referência pode ser escolhida para cada componente da solução. Em soluções ideais a atividade é equivalente a própria concentração.

Assim, a igualdade entre os potenciais químicos utilizada como critério para o equilíbrio pode ser expressa através da igualdade de fugacidades.

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(\pi)} \quad (2.6)$$

Entretanto, como a fugacidade não é uma propriedade mensurável é necessário estabelecer uma função auxiliar capaz de relacionar a fugacidade com propriedades mensuráveis (P, V, T).

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (2.7)$$

$$\hat{\gamma}_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f^\circ} \quad (2.8)$$

onde,

$\hat{\phi}_i$ - coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

$\hat{\gamma}_i$ - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

\hat{f}_i^V e \hat{f}_i^L - fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

y_i - fração molar do componente i na fase vapor;

P - pressão.

f° - fugacidade do componente i puro no estado de referência;

x_i - fração molar do componente i na fase líquida;

Assim o coeficiente de fugacidade representa o distanciamento da mistura real na fase gasosa em relação ao gás ideal, onde as forças intermoleculares são nulas. De forma análoga o coeficiente de atividade mede a não idealidade em relação à solução ideal.

O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura pode ser obtido da seguinte relação termodinâmica.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) \quad (2.9)$$

onde \bar{V}_i o volume molar parcial, definido pela Equação (2.10)

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.10)$$

Neste caso uma equação de estado implícita em volume deve ser utilizada.

Em densidades baixas ou moderadas, uma equação de estado bastante aplicada é a equação virial truncada após o segundo termo. A equação virial expressa o fator de compressibilidade, z , como potências na variável independente V ou P .

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2.11)$$

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.12)$$

onde por convenção B é chamado de segundo coeficiente virial, C de terceiro coeficiente virial, D de quarto, e assim por diante.

Métodos da mecânica estatística permitem a dedução das equações virial e fornecem significado físico para os coeficientes virial. Os coeficientes virial levam em conta as interações moleculares; assim, o segundo coeficiente virial representa os desvios do comportamento de gás ideal provocados por interações entre duas moléculas. O terceiro coeficiente virial expressa os desvios causados por interações entre três moléculas, e assim por diante.

Os termos de correção que relacionam as propriedades da solução real à da solução ideal são chamadas funções de excesso. Funções de excesso são as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição.

$$G^E \equiv G_{(\text{solução real a } T, P, x)} - G_{(\text{solução ideal a } T, P, x)} \quad (2.13)$$

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso, que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade. Essas funções de excesso podem ser positivas ou negativas, representando desvios positivos ou negativos do comportamento da solução ideal.

Os coeficientes de atividade estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso segundo a expressão:

$$\bar{G}^E = RT \sum_i^N x_i \ln \gamma_i \quad (2.14)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada a função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dp - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (2.15)$$

V^E = volume molar em excesso;

h^E = entalpia molar em excesso;

Esta equação constitui a base de desenvolvimento de teses para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais. Diferenciando a Equação (2.14), a temperatura e pressão constantes, obtém-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividade individuais a partir de G^E :

$$RT \ln \gamma_i = \left[d \left(\frac{n_i G^E}{dn_i} \right) \right] \quad (2.16)$$

Onde n_t é o número total de moles da mistura líquida.

Os primeiros modelos formulados para representar o coeficiente de atividade de compostos em equilíbrio foram essencialmente empíricos e propostos por Margules em 1895, sendo posteriormente generalizados por Wohl em 1946 e estendidos por Redlich & Kister em 1948.

Modelos de GE mais simples, como Van Laar e Margules, podem representar com boa precisão a não idealidade da fase líquida para misturas de moléculas similares em tamanho, forma e natureza química. Sistemas mais complexos requerem modelos como Wilson, NRTL e UNIQUAC, uma vez que estes modelos partem da hipótese de composição local, algo muito comum em solução não ideal.

Wilson apresentou em 1964 um modelo relacionando GE com as frações molares baseado parcialmente em considerações moleculares, usando o conceito de composição local. A equação de Wilson tem dois parâmetros ajustáveis, Λ_{12} e Λ_{21} , que estão relacionados aos volumes molares dos líquidos puros e às diferenças de energia características.

O modelo Wilson fornece uma boa representação da energia livre de Gibbs em excesso para uma variedade de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos polares, onde equações como Van Laar ou Margules não são adequadas. A equação de Wilson apresenta também como vantagem o fato de ser facilmente estendida para soluções multicomponentes. A desvantagem que o modelo não é capaz de prever miscibilidade limitada, ou seja, não pode ser aplicada para cálculos de equilíbrio líquido-líquido.

Para uma solução de m componentes, a equação de Wilson é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = -\sum_i^m x_i \ln \left[\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (2.17)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (2.18)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Renon e Prausnitz desenvolveram a equação NRTL (non-random, two-liquid) também fundamentada no conceito de composição local. A diferença é que o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial, diferentemente do modelo Wilson.

A equação de NRTL tem três parâmetros ajustáveis. O significado dos g_{ij} é similar aos λ_{ij} da equação de Wilson, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações i-j. O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-aleatoriedade da mistura, ou seja, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditado pela composição local. Quando α_{ij} é zero, a mistura é completamente aleatória, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos.

O modelo NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os três parâmetros.

Para uma solução de m componentes, a equação NRTL é:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.20)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.21)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.22)$$

O coeficiente de atividade para o componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^m G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^m G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k^m G_{kj} x_k} \right) \quad (2.23)$$

O modelo UNIQUAC de Abrams e Prausnitz (1975) está baseado na mecânica estatística. Considera a composição local como resultante da diferença de tamanho, forma e energia existente entre as moléculas da misturas. A equação UNIQUAC para GE consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis.

UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial.

Para qualquer componente i , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (2.24)$$

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.25)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.26)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (2.27)$$

$$l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.26)$$

O modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) é conhecido como sendo um método de contribuição de grupos. Este método é fundamental, pois contribui com a necessidade de se fazer estimativas de propriedades termodinâmicas quando não é possível obter dados experimentais. A proposta deste método é que uma molécula pode se comportar como a soma de todos os grupos que a integram. Desta forma, uma determinada propriedade física seria a soma de contribuições dos grupos que formam a molécula, estabelecendo um método de correlação de propriedades de vários tipos de compostos, ou de misturas de compostos, em função de um número reduzido de parâmetros que caracterizam as contribuições dos grupos funcionais. Este modelo pode ser aplicado para descrever não idealidade, coeficiente de atividade em misturas não-eletrolíticas (KURAMOCHI et al,2009).

O modelo UNIFAC também atribuiu origem a outro modelo como o UNIFAC DORTMUND (UNIFAC-D) ou UNIFAC MODIFICADO, sendo que este é uma modificação do UNIFAC, porém considera uma maior quantidade de parâmetros de interação de grupo que os outros modelos. Estes parâmetros contribuem para obter mais dados confiáveis e precisos (KURAMOCHI et al, 2009).

O modelo UNIFAC DORTMUND também permite a predição de diferentes propriedades termodinâmicas como a entalpia de excesso, pois ao contrário do modelo original, este modelo possui parâmetros de interação de grupos que são dependentes da temperatura. Este modelo pode ser aplicado para misturas de componentes totalmente miscíveis e em pressões não muito altas.

2.4 Técnica de Ebulliometria

A técnica de ebulliometria é utilizada no equilíbrio líquido-vapor para determinar o ponto de ebulição do líquido (puro ou mistura), em equipamentos mantidos a temperatura ou pressão constante. Este método pode ser subdividido em método estático e método dinâmico.

O método dinâmico é caracterizado por utilizar equipamentos de recirculação ou de fluxo das fases, para realizar o equilíbrio líquido-vapor. As fases podem ser coletadas separadamente após o sistema atingir o equilíbrio, e analisadas posteriormente, como foram feitas neste trabalho. Já no método estático o equilíbrio é determinado pela leitura da pressão quando o vapor é formado sobre o líquido numa certa temperatura.

O equipamento utilizado para medir o equilíbrio líquido-vapor é denominado ebulliômetro. Existem vários tipos de ebulliômetros que são destinados a funções diferentes. Neste trabalho será utilizado um ebulliômetro de recirculação de fases (líquida e vapor), construído para operar com componentes que apresentam diferença na volatilidade.

2.5 Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido e Líquido-Vapor

Neste capítulo serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados aos dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor (em pressões baixas a moderadas), para sistemas presentes no biodiesel referentes aos processos posteriores de separação e purificação.

Kuramochi *et al*, 2009 estudaram vários modelos para prever o equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor, que são fundamentais para a separação, purificação e processos de recuperação de sistemas presentes no biodiesel cru. No equilíbrio líquido-vapor foram previstos os sistemas metanol+biodiesel e metanol+glicerol, com temperatura constante a 120°C e variando a pressão. Para o equilíbrio líquido-líquido foram previstos os sistemas água+biodiesel, metanol+biodiesel+glicerina e metanol+água+biodiesel, medidos a várias temperaturas. Para o ELV, os modelos UNIFAC e UNIFAC-DORTMUND proporcionaram uma melhor representação destes sistemas. Para o LLE, o modelo UNIFAC-LLE proporcionou uma melhor

representação para os sistemas metanol+biodiesel+glicerol e metanol+água+biodiesel e, o modelo UNIFAC-DORTMUND representou de forma mais satisfatória o sistema água+biodiesel.

Oliveira *et al*, 2009 também estudaram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas presentes no biodiesel, relevantes a processos posteriores de separação e purificação destes compostos. Os sistemas investigados foram glicerol+água, glicerol+alcoóis, incluindo o etanol, em pressão atmosférica, utilizando um ebuliômetro.

Veneral *et al*, 2013 mediram dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas pseudo-binário envolvendo um óleo não comestível (óleo de *Jatropha*+metanol/etanol) e pseudo-ternário envolvendo (óleo de *Jatropha*+metanol/etanol+glicerol/água). Foi utilizado para este trabalho um ebuliômetro tipo Othmer, dentro de uma faixa de pressão de (6,7 a 66,7) KPa. Os dados obtidos foram bem correlacionados com o modelo UNIQUAC.

Coelho *et al*, 2011 realizaram o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários presentes no biodiesel compostos por água+glicerol, etanol+esterato de etila e etanol+palmitato de etila. Os sistemas que utilizaram éster representaram de forma adequada o comportamento do biodiesel na mistura. As temperaturas de ebulição destas misturas foram medidas utilizando um ebuliômetro do tipo Othmer Modificado, nas pressões entre 14 KPa á 96 KPa. Também foram aplicados vários modelos termodinâmicos para correlacionar os dados obtidos experimentalmente. Os dados experimentais foram bem correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC.

Devido ao fato de a rota metílica ser mais vantajosa em alguns aspectos, vários trabalhos sobre o equilíbrio de fases de sistemas presentes no biodiesel utilizam o metanol como o álcool na reação. No entanto, o etanol é menos tóxico e representa um processo ambientalmente correto e renovável, porém foram encontrados poucos artigos dedicados a rota etílica envolvendo sistemas multicomponentes.

Este trabalho irá contribuir com dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido vapor, avaliados próximo a pressão atmosférica, de sistemas presentes no biodiesel, para o projeto de unidades de separação envolvendo os compostos estudados. Para os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos no sistema binário palmitato de etila + água, não foram encontrados dados deste sistema nas condições utilizadas neste

trabalho. Também não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio líquido-vapor em pressão atmosférica para os sistemas ternários etanol + palmitato de etila + água e etanol + ácido palmítico + água, estudados neste trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados neste trabalho e a descrição dos equipamentos e a metodologia experimental utilizada para obter os dados de equilíbrio de fases em baixas pressões de sistemas presentes no biodiesel.

3.1 Material

Neste trabalho foram utilizadas soluções sintéticas para a obtenção dos dados de ELV e ELL. Os reagentes empregados possuem grau analítico superior a 97,0%, e a água foi obtida por destilação. Todos os reagentes foram utilizados conforme fornecido. Na Tabela 3.1 são apresentadas as especificações destes materiais:

Tabela 3.1 - Reagentes Utilizados neste Trabalho

Substância	Fornecedor	Pureza
Etanol	Sigma-Aldrich	≥99,5%
Ácido Palmítico	Sigma-Aldrich	>97,0%
Palmitato de etila	Sigma-Aldrich	>99,0%

3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, nas temperaturas entre 30°C a 80°C, do sistema binário água + palmitato de etila, em pressão atmosférica local, utilizando uma célula de equilíbrio.

Os tempos de agitação e decantação são fatores determinantes para que um sistema líquido atinja o equilíbrio, dependendo das características físicas e químicas do sistema estudado. O tempo requerido para a completa separação das

fases depende das densidades dos solventes e da tensão interfacial. Estes tempos foram determinados em testes preliminares.

- Procedimento Experimental

Para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido foi utilizado um aparato experimental que consiste em uma célula de equilíbrio em vidro pirex com encamisamento para controle da temperatura, conectada a um banho termostático, como mostra a Figura 3.1.

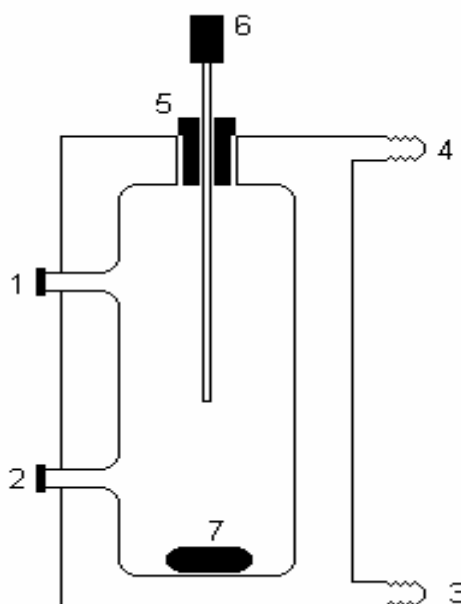


Figura 3.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido: 1- ponto de amostragem da fase leve, 2- ponto de amostragem da fase pesada, 3 e 4- entrada e saída, respectivamente do fluido de recirculação, 5- rolha de teflon vazada, 6- termopar e 7- agitador (MAFRA, 2005).

Esta célula possui dois pontos estratégicos por onde é realizada a amostragem das fases. Para o controle da temperatura foi utilizado um banho termostático da marca Nova Ética® com recirculação externa de 10 L/min.

O procedimento experimental é composto por cinco etapas: preparação das amostras, agitação, decantação, amostragem e análise da fase leve e pesada. Na primeira etapa, preparação das amostras, as células de equilíbrio são preenchidas

com quantidade conhecida do sistema a ser estudado. Após a temperatura do banho estabilizar, era iniciado o processo de agitação da mistura por um período de 3 horas utilizando um agitador magnético, em razão da alta viscosidade do sistema. Após a agitação, a mistura passa por um processo de decantação durante 12 horas para garantir que o sistema atinja o equilíbrio e ocorra a formação de duas fases, líquida.

Após os sistemas atingirem o equilíbrio, amostras das duas fases (orgânica e aquosa), eram coletadas com seringa a partir dos pontos de amostragem, vedados com septo de silicone. A fração mássica de água nas duas fases foi determinada em triplicata através da titulação em Karl Fischer. Para isto, foi utilizado o titulador potenciométrico fabricado pela Mettler Toledo modelo Volumetric KF Titrator V 30.

3.3 Equilíbrio Líquido-Vapor

Neste trabalho, os dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos por um ebuliômetro de recirculação de fases. Este equipamento foi construído em vidro boro-silicato para ser utilizado em baixas pressões conforme é apresentado pela Figura 3.2.

A unidade experimental consiste em um ebuliômetro de recirculação de fases conectado a um banho termostático. É constituído principalmente por uma câmara de alimentação (1), câmara de aquecimento (2) onde é depositada a solução, célula de equilíbrio (3) com dispositivo para medição de temperatura (4) (termopar), sistemas auxiliares de aquecimento (5) e condensação (6) tais como regulador de voltagem, sonda de aquecimento e condensador, e seção de amostragem de ambas as fases líquida (7) e vapor (8).

O equipamento foi devidamente montado e conectado a um banho termostático com a finalidade de condensar o vapor formado na célula de equilíbrio.

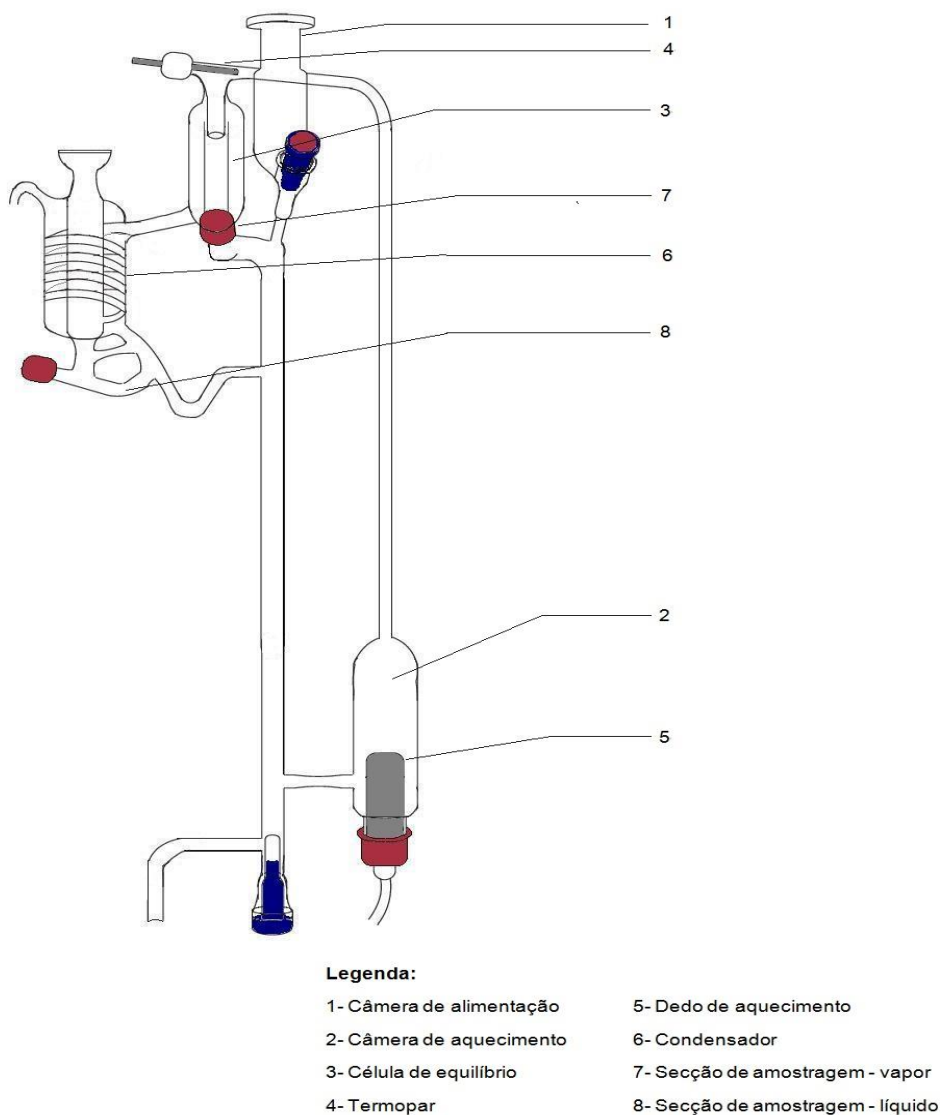


Figura 3.2 - Descrição do Ebulliômetro de Recirculação de Fases

Procedimento Experimental

Primeiramente a solução estudada é elaborada com uma concentração previamente definida e então, é alimentada na câmara de aquecimento até um nível situado bem acima da resistência de aquecimento e um centímetro abaixo do tubo ascendente. A mistura líquida é aquecida na câmara de aquecimento até entrar em ebulição. Após isto, ocorre a formação de um fluxo contínuo de líquido e vapor subindo através do tubo ascendente até atingir a célula de equilíbrio, onde é realizada a medição da temperatura de equilíbrio por um sensor calibrado (termoresistor PT 100). Na célula de equilíbrio ocorre a separação das fases líquida

e vapor o líquido escoia através de um tubo até atingir novamente a câmara de aquecimento. A fase vapor percorre pelo condensador e, após condensado segue por um tubo retornando também a câmara de aquecimento, onde está a fase líquida para recomeçar o ciclo. Portanto a composição da mistura permanece a mesma durante todo o procedimento experimental.

O ensaio experimental é iniciado ligando-se o banho termostático com a temperatura da água de circulação constante em aproximadamente 10°C, para condensar o vapor formado gerado pela ebulição. Em seguida, a composição preparada (em média de 115 ml) é introduzida dentro da câmara de alimentação e escoia através de um tubo até atingir a câmara de aquecimento. O equipamento deve ser devidamente fechado para evitar possíveis vazamentos da mistura a ser estudada.

Em seguida, liga-se a resistência para o aquecimento da mistura, e a temperatura deve ser regulada para que a mistura aqueça até atingir a ebulição da mistura. Após atingir o ponto de ebulição, a temperatura da mistura registrada pelo sensor permanece inalterada e o fluxo de ambas as fases líquida e vapor também permanecem regulares. O equilíbrio de fases é definido pela temperatura e fluxos das fases constantes. Após verificar que a mistura permaneceu em regime durante pelo menos 30 minutos, anota-se o valor da temperatura de equilíbrio e, realiza-se a amostragem das fases líquida e vapor, para quantificar ambas as fases. A pressão atmosférica também é registrada por um manômetro calibrado (Greisinger, modelo GDH 12 e precisão de 0,10 KPa). Este procedimento experimental é repetido para outros valores de composição. Assim, todos os dados obtidos são dispostos em termos de temperatura, pressão e composição das fases líquida e vapor (T,P,x,y).

3.3.1 Metodologia Analítica Utilizada para o Sistema Ternário

Para a determinação da composição das fases em equilíbrio foi utilizado o método de medidas indiretas de duas técnicas analíticas em conjunto: a densimetria e a refratometria. Maduro e Aznar (2008) empregaram uma proposta semelhante de medida indireta, utilizando a densidade e a espectrofotometria UV para analisar a composição de um sistema ternário.

Para realizar as medidas de densidade utilizou-se o Densímetro Digital Density Meter modelo DMA 4500 da Anton Paar, e as medidas de índice de refração foram realizadas a partir do Refratômetro Abbe tipo WYA fabricado pela SQF Tecnical Vanco Instrument, com escala de 1300-1720 (ND), de 0-95% Brix.

Neste trabalho foi utilizada a metodologia analítica implementada por Kanda (2013) que baseou-se na determinação das composições dos sistemas ternários que foram gerados experimentalmente, a partir das medidas realizadas por densidade e índice de refração. Este método consiste em ajustar as medidas de densidade e índice de refração ao modelo proposto na forma de duas expressões quadráticas: uma para a densidade e outra para o índice de refração como é apresentado na Equação (3.1). Combinando a iteração destas duas expressões, são encontrados os valores das frações mássicas para dois componentes. O terceiro componente é obtido em função dos outros dois.

$$Y = A + BW_1 + CW_2 + DW_1^2 + EW_1W_2 + FW_2^2 \quad (3.1)$$

Onde,

Y- é a densidade ou o índice de refração

W_1 e W_2 - são as frações mássicas dos componentes 1 e 2 respectivamente

A, B, C, D, E e F- são as constantes ajustadas

Primeiramente deve ser construída uma curva de calibração para obter as equações ajustadas para o índice de refração e para a densidade de cada sistema. Para realizar a determinação das frações mássicas das composições ternárias estudadas são elaboradas, com auxílio de uma balança analítica, várias soluções ternárias em composições conhecidas. Após isto, determinam-se a densidade e o índice de refração destas soluções que relacionam a fração mássica conhecida de dois componentes com o índice de refração e a densidade da mistura. Com os valores obtidos a partir das análises são feitos gráficos (x, y e z) utilizando a densidade e o índice de refração de duas frações mássicas, e a terceira fração é encontrada em função das outras.

Os modelos foram obtidos a partir dos gráficos utilizando o software Statística® 8.0, para cada sistema. Foram obtidas em cada sistema ternário duas

equações quadráticas com duas incógnitas. Uma equação corresponde a densidade e a outra ao índice de refração, e as duas incógnitas são as frações mássicas. As equações do modelo devem ser validadas antes de serem utilizadas para a determinação das composições do sistema. A validação é realizada a partir da comparação dos valores reais das frações mássicas com os valores calculados pelo modelo, para ser determinado o valor do erro absoluto (que deve ser inferior a 5%). Desta forma, as equações do modelo são válidas e o método pode ser empregado.

Com as amostras obtidas experimentalmente, são feitas as análises de densidade e índice de refração, na mesma temperatura utilizada para realizar a curva de calibração. Então, para resolver este sistema numérico de equações foi utilizado o suplemento Solver do programa Microsoft Excel®, que facilita os cálculos para obter os valores das frações mássicas dos componentes. Para isto o programa utiliza uma equação denominada de Função Objetivo, que é representada por um somatório dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados através do modelo, como é mostrado na equação (3.2). Esta função objetivo deve ser calculada até atingir um valor mínimo.

$$F_{ob} = 10^{10} \left[\sum_{i=1}^{NA} (n_i^{ex} - n_i^{MOD})^2 + (p_i^{ex} - p_i^{MOD})^2 \right] \quad (3.2)$$

Onde,

F_{ob} é a função objetivo;

p_i^{ex} é a densidade experimental;

p_i^{MOD} é a densidades obtida através do modelo;

n_i^{ex} é o índice de refração experimental;

p_i^{MOD} é o índice de refração obtido através do modelo;

NA é o número de amostras analisadas

Para começar os cálculos, devem ser atribuídos valores iniciais para as frações mássicas considerando as diferentes quantidades de cada componente na mistura. Após isto, o programa fornece os dados das frações mássicas para dois

componentes quando a solução numérica do sistema de equações da Função Objetivo for resolvida e atingir um mínimo. A partir disto, a terceira fração mássica é obtida em função das duas anteriores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos referentes aos experimentos e análises realizadas para a determinação do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor dos sistemas envolvendo produtos do biodiesel, de acordo com os procedimentos experimentais descritos no capítulo 3.

4.1 Sistema Binário (ELL)

Nesta seção são apresentados os dados experimentais do ELL que foram obtidos nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e em pressão constante de aproximadamente 0,914 bar, para o sistema binário palmitato de etila (1) + água (2).

Nas condições utilizadas neste trabalho, esperava-se que, com o aumento da temperatura ocorresse uma pequena miscibilidade entre os compostos deste sistema. Temperaturas maiores que 80°C não foram utilizadas devido a limitações experimentais. Na Tabela 4.1 são apresentados os dados referentes ao sistema binário palmitato de etila + água.

Tabela 4.1 - Dados Obtidos de ELL para o Sistema Binário

Temperatura (°C)	Água	Palmitato de Etila
30	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0022	(O) 0,9978
40	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0022	(O) 0,9978
50	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0023	(O) 0,9977
60	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0023	(O) 0,9977
70	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0020	(O) 0,9980
80	(A) 1,0000	(A) 0,0000
	(O) 0,0024	(O) 0,9976

(A)-Fase Aquosa; (O)-Fase orgânica

Na Figura 4.1 é apresentado o diagrama de miscibilidade para o sistema palmitato de etila + água nas temperaturas de 30°C a 80°C e pressão ambiente de 0,914 bar. Pode-se observar que este sistema indica uma baixa solubilidade mútua entre palmitato de etila e água, em todo intervalo de temperatura estudado. A grande região de imiscibilidade pode ser explicada pelo fato do palmitato de etila ser um éster de cadeia carbônica longa, contendo em sua estrutura molecular 16 carbonos, portanto de baixa polaridade, o que não favorece a sua solubilidade em um composto polar como a água. Conhecer a região de imiscibilidade entre estes compostos foi extremamente relevante para ser utilizado no estudo do ELV.

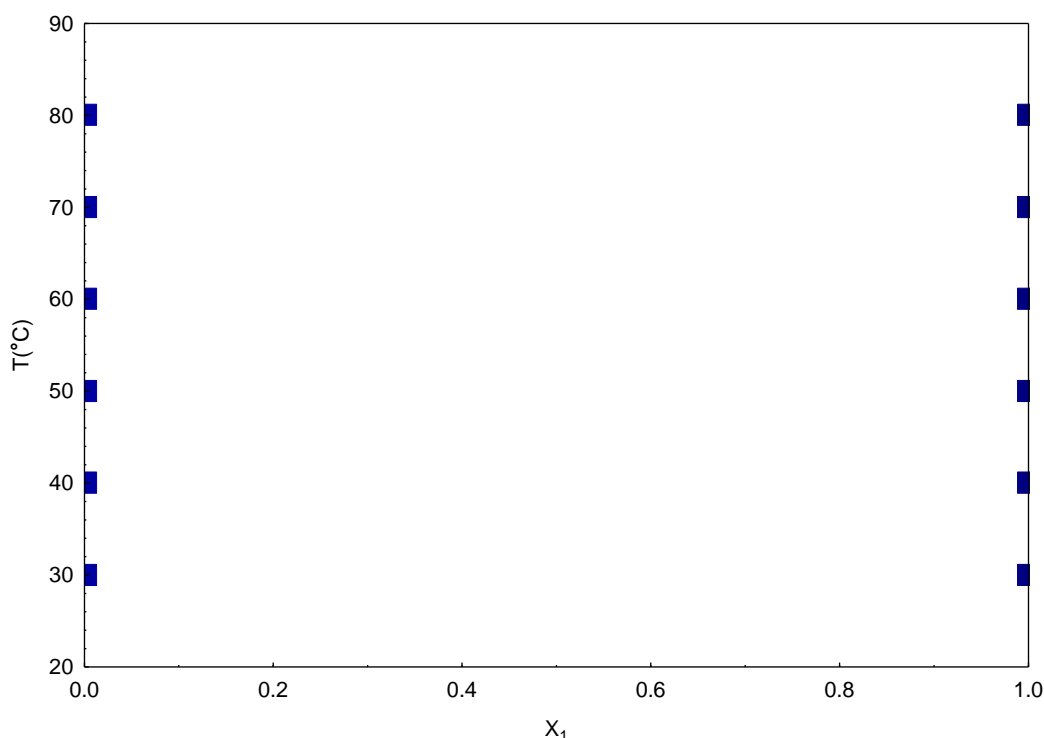


Figura 4.1 - Diagrama de Miscibilidade do Sistema Palmitato de Etila (X_1) + Água (X_2)

4.2 Sistemas Ternários (ELV)

- Equilíbrio Líquido-Vapor: Validação da Metodologia Experimental

Os dados experimentais obtidos para o sistema etanol + água foram utilizados no processo de validação da metodologia empregada para este trabalho. A pressão utilizada durante todos os experimentos foi a pressão ambiente 0,914 bar. Por isso, com a finalidade de permitir a comparação destes dados, foi utilizado o modelo UNIFAC-LV, nesta mesma pressão. É preciso mencionar que o modelo UNIFAC-LV foi utilizado neste trabalho, pois é considerado referência para o sistema etanol + água, sendo bastante confiável e muito preciso. Na Tabela 4.1 são apresentados os dados de ELV para o sistema binário etanol (1) + água (2).

Tabela 4.2 - Resultados Experimentais de ELV para o Sistema Binário Etanol (1) + Água (2)

P=0,914 bar				
Temperatura (°C)	X ₁	Y ₁	X ₂	Y ₂
80,2	0,7400	0,3810	0,2600	0,6190
81,4	0,7266	0,2874	0,2734	0,7126
84,0	0,6605	0,1839	0,3395	0,8161
87,4	0,5573	0,1175	0,4427	0,8825
90,0	0,4625	0,0868	0,5375	0,9132
93,1	0,3103	0,0447	0,6897	0,9553
94,7	0,1828	0,0300	0,8172	0,9700
94,7	0,1735	0,0280	0,8265	0,9720
75,5	0,8809	0,8352	0,1191	0,1648
77,1	0,8284	0,6966	0,1716	0,3034
78,3	0,7948	0,5570	0,2052	0,4430

Para o sistema binário etanol + água obtidos em pressão ambiente de 0,914 bar e numa faixa de temperatura de aproximadamente 75°C-95°C, o modelo preditivo UNIFAC apresentou uma boa concordância com os dados experimentais deste sistema conforme é apresentado na Figura 4.2. Assim, pode-se assumir que a unidade experimental utilizada neste trabalho é válida para realizar o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas presentes no biodiesel.

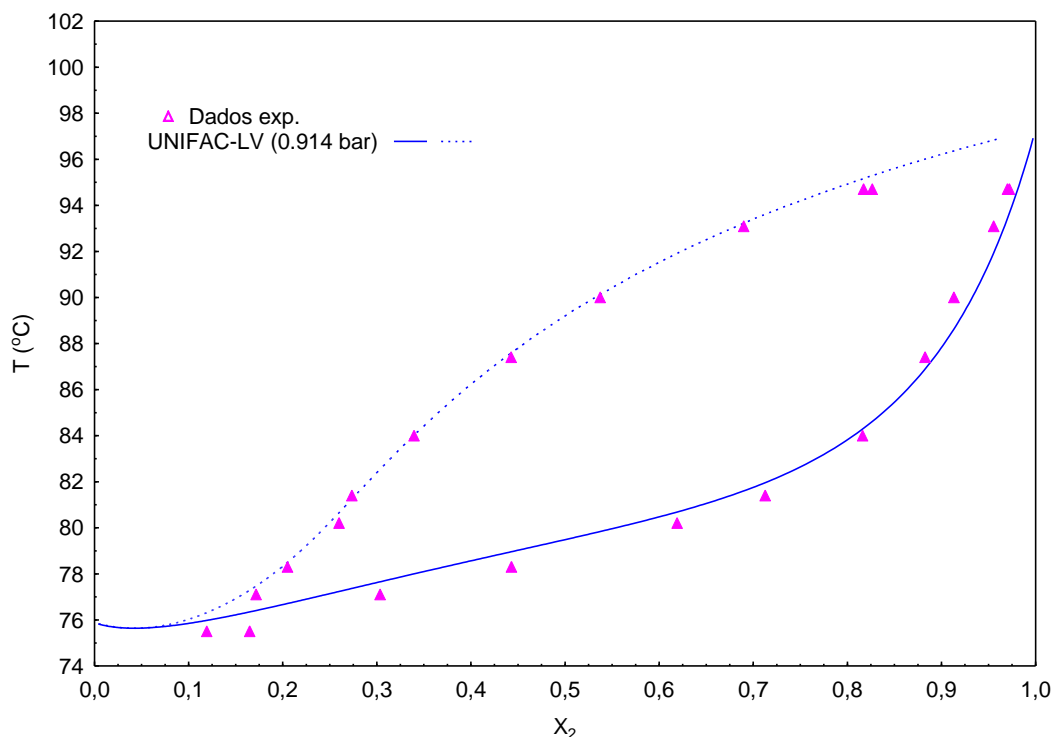


Figura 4.2 - Curva de ELV para o Sistema Binário Etanol + Água Obtidos á Pressão de 0,914 Bar (Δ , Este Trabalho), (---, Modelo UNIFAC-LV).

Os resultados obtidos para o sistema binário etanol + água também foram comparados com dados do mesmo sistema encontrados na literatura (Hughes et al., 1952), como é apresentado na Figura 4.3. Conforme já mencionado anteriormente, não foram encontrados na literatura dados de ELV para o sistema etanol + água na pressão utilizada neste sistema. Entretanto este sistema possui uma pressão de 1,013 bar, próximo a pressão utilizada neste trabalho, por isto este sistema foi utilizado na comparação com os dados obtidos experimentalmente.

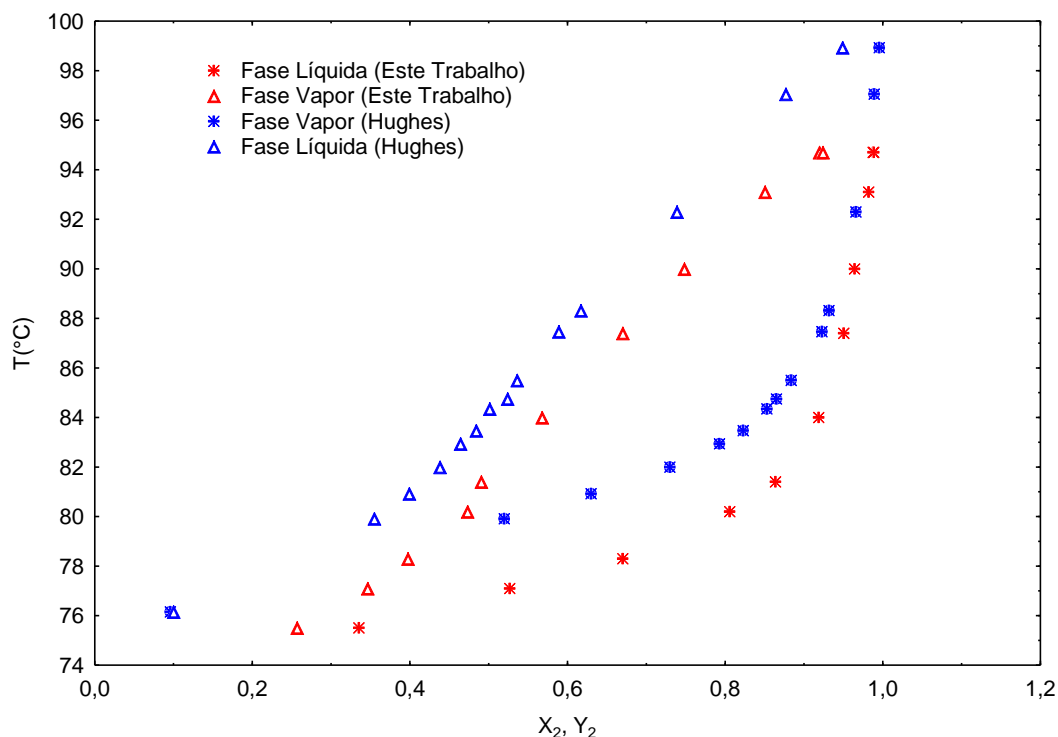


Figura 4.3 - Curva de ELV para o Sistema Binário Etanol (1) + Água (2) Obtidos á Pressão de 0,914 Bar (△, *Este Trabalho), (△, *Hughes, 1952).

Pode-se observar através da Figura 4.3 que existe certa concordância entre os dados experimentais deste trabalho e os dados da literatura (Hughes et al.,1952), mas com um deslocamento entre os sistema devido a diferença de pressão que existe entre os mesmos. Apesar desta diferença, pode-se admitir que a unidade experimental utilizada é válida para o estudo do ELV, conforme concluído anteriormente.

4.2.1 Curvas de Calibração para os Sistemas Ternários (ELV)

Para determinar a composição das fases de cada amostra obtida experimentalmente, foi utilizada uma curva de calibração para os sistemas conforme mencionado na seção 3.3.1. Os resultados obtidos para os sistemas serão apresentados neste capítulo.

A curva de calibração foi construída com frações mássicas conhecidas, e os valores de densidade e índice de refração foram medidos a 55,0 °C, são apresentados na Tabela 4.3.

- Etanol + Palmitato de Etila+ Água

Tabela 4. 3- Valores Medidos da Densidade e do Índice de Refração das Amostras do Sistema Etanol, Palmitato de Etila e Água

W_1	W_2	W_3	η_{Exp}	ρ_{Exp}
0,5150	0,4441	0,0407	1,3855	0,799604
0,5722	0,3889	0,0387	1,3805	0,795285
0,3182	0,6411	0,0405	1,3995	0,814214
0,7819	0,0702	0,1477	1,3568	0,802568
0,7589	0,1509	0,0900	1,3623	0,792805
0,4827	0,0135	0,5036	1,3515	0,885229
0,7456	0,0415	0,2128	1,3560	0,817613

Com os valores apresentados anteriormente, as equações da curva de calibração que foram obtidas para este sistema são as seguintes:

$$\rho = 0,9831 - 0,1738w_1 - 0,1131w_2 - 0,0506w_1^2 - 0,0992w_1w_2 - 0,0382w_2^2 \quad (4.1)$$

$$\eta = 1,2974 + 0,1671w_1 + 0,4233w_2 - 0,1272w_1^2 - 0,3953w_1w_2 - 0,3135w_2^2 \quad (4.2)$$

Também foram estimados os parâmetros e os respectivos erros dos parâmetros das equações são apresentados na Tabela 4.4

Tabela 4. 4- Parâmetros e Erros dos Parâmetros das Equações da Densidade e do Índice de Refração do Sistema Etanol, Palmitato de Etila e Água

Parâmetros	Equação da Densidade		Equação do Índice de Refração	
	Valor do Parâmetro	Erro do Parâmetro	Valor do Parâmetro	Erro do Parâmetro
A	0,9831	0,0070	1,2973	0,0064
B	-0,1738	0,0217	0,1670	0,0199
C	-0,1131	0,1194	0,4232	0,1096
D	-0,0992	0,1251	-0,3953	0,1147
E	-0,0505	0,0174	-0,1271	0,0159
F	-0,0381	0,1201	-0,3134	0,1101

Para este sistema, o desvio médio dos valores preditos em relação aos valores reais foi de 0,1143%, isto indica que as equações da curva de calibração que foram obtidas são válidas e podem ser utilizadas para a determinação das frações mássicas obtidas experimentalmente.

- Etanol + Ácido Palmítico+ Água

A curva de calibração foi construída com frações mássicas conhecidas, e os valores de densidade e índice de refração foram medidos a 65,0 °C, são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5- Valores Medidos da Densidade e do Índice de Refração das Amostras do Sistema Etanol, Ácido Palmítico e Água

W_1	W_2	W_3	η_{Exp}	ρ_{Exp}
0,7214	0,2263	0,0521	1,3661	0,784908
0,7979	0,0950	0,1069	1,3565	0,786875
0,8866	0,0541	0,0591	1,3515	0,771329
0,8425	0,0522	0,1051	1,3530	0,782874
0,9456	0,0223	0,0319	1,3480	0,761137
0,7671	0,1300	0,1028	1,3583	0,789025

Com os valores apresentados anteriormente, as equações da curva de calibração que foram obtidas para este sistema são as seguintes:

$$\rho = 0,5979 + 0,6331w_1 + 0,764w_2 - 0,4815w_1^2 - 1,0284w_1w_2 - 0,4706w_2^2 \quad (4.3)$$

$$\eta = 2,4538 - 2,3374w_1 - 2,9186w_2 + 1,2304w_1^2 + 3,2442w_1w_2 + 1,7383w_2^2 \quad (4.4)$$

Também foram estimados os parâmetros e os respectivos erros dos parâmetros das equações são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6- Parâmetros e Erros dos Parâmetros das Equações da Densidade e do Índice de Refração do Sistema Etanol, Ácido Palmítico e Água

Parâmetros	Equação da Densidade		Equação do Índice de Refração	
	Valor do Parâmetro	Erro do Parâmetro	Valor do Parâmetro	Erro do Parâmetro
A	0,5978	0,0000	2,4538	0,0000
B	0,6331	0,0000	-2,3373	0,0000
C	0,7639	0,0000	-2,9186	0,0000
D	-1,0283	0,0000	3,2442	0,0000
E	-0,4814	0,0000	1,2304	0,0000
F	-0,4705	0,0000	1,7383	0,0000

Para este sistema, o desvio médio dos valores preditos em relação aos valores reais foi de 0,0534%, isto indica que as equações da curva de calibração que foram obtidas são válidas e podem ser utilizadas para a determinação das frações mássicas obtidas experimentalmente.

- Equilíbrio Líquido-Vapor: Dados Experimentais

A seguir são apresentados os dados experimentais que foram obtidos em diferentes temperaturas e em pressão constante de aproximadamente 0,914 bar, para os sistemas ternários etanol (1) + palmitato de etila (2) + água (3) e etanol (1) + ácido palmítico (2) + água (3).

Ambos os sistemas ternários mencionados acima foram estudados por serem inéditos na literatura e devido a sua importância para o estudo da separação de fases de componentes presentes no biodiesel. Por este motivo, as dificuldades encontradas em ambos os sistemas ternário nas condições utilizadas eram desconhecidas. Isto mostra a relevância deste trabalho do ponto de vista experimental para contribuir com dados inéditos de ELV à literatura.

- Etanol + Palmitato de Etila+ Água

Na Tabela 4.3 são apresentados os dados de ELV obtidos na pressão atmosférica local de aproximadamente 0,914 bar para o sistema ternário palmitato de etila + etanol + água.

Tabela 4.7 - Dados Referentes as Frações Mássicas do Sistema Ternário

Temperatura (°C)	Etanol	Palmitato de Etila	Água
75,1	(L) 0,8419	(L) 0,0688	(L) 0,0891
	(V) 0,9135	(V) 0,0000	(V) 0,0864
75,9	(L) 0,7352	(L) 0,0925	(L) 0,1722
	(V) 0,8627	(V) 0,0000	(V) 0,1372
76,6	(L) 0,7197	(L) 0,0306	(L) 0,2495
	(V) 0,8316	(V) 0,0000	(V) 0,1683
75,4	(L) 0,8320	(L) 0,0452	(L) 0,1226
	(V) 0,8969	(V) 0,0000	(V) 0,1030
75,2	(L) 0,8499	(L) 0,0604	(L) 0,0895
	(V) 0,9146	(V) 0,0000	(V) 0,0853
75,0	(L) 0,8677	(L) 0,0813	(L) 0,0508
	(V) 0,9391	(V) 0,0000	(V) 0,0608
75,7	(L) 0,7034	(L) 0,0802	(L) 0,2162
	(V) 0,8766	(V) 0,0000	(V) 0,1233
76,1	(L) 0,7699	(L) 0,0409	(L) 0,1891
	(V) 0,8614	(V) 0,0000	(V) 0,1385
76,5	(L) 0,7274	(L) 0,0314	(L) 0,2411
	(V) 0,8410	(V) 0,0000	(V) 0,1589
76,9	(L) 0,7276	(L) 0,0314	(L) 0,2408
	(V) 0,8419	(V) 0,0000	(V) 0,1580
77,3	(L) 0,7026	(L) 0,0379	(L) 0,2593
	(V) 0,8306	(V) 0,0000	(V) 0,1693
77,8	(L) 0,6334	(L) 0,0244	(L) 0,3421
	(V) 0,8083	(V) 0,0000	(V) 0,1916

77	(L) 0,3326	(L) 0,6122	(L) 0,0551
	(V) 0,8998	(V) 0,0000	(V) 0,1001
78	(L) 0,2825	(L) 0,6678	(L) 0,0495
	(V) 0,9056	(V) 0,0000	(V) 0,0943
76,7	(L) 0,4022	(L) 0,6459	(L) 0,0000
	(V) 0,9938	(V) 0,0000	(V) 0,0061
76,2	(L) 0,6035	(L) 0,3034	(L) 0,0929
	(V) 0,8739	(V) 0,0000	(V) 0,1260
77,9	(L) 0,5684	(L) 0,1029	(L) 0,3285
	(V) 0,8154	(V) 0,0000	(V) 0,1845
75,7	(L) 0,7618	(L) 0,2140	(L) 0,0240
	(V) 0,9711	(V) 0,0000	(V) 0,0288
76,5	(L) 0,7448	(L) 0,0484	(L) 0,2067
	(V) 0,8419	(V) 0,0000	(V) 0,1580

Na Figura 4.4 é apresentado o diagrama ternário para o sistema palmitato de etila + etanol + água na faixa de temperatura de 75°C a 78°C. Neste sistema é possível observar que algumas composições saíram da região de miscibilidade, pois eram feitas as adições dos componentes a fim de obter o maior número de composições distintas para abranger toda a área miscível do diagrama. Estas composições eram reconhecidas por apresentarem uma coloração turva mesmo quando aquecidas nas temperaturas de ebulição da mistura e foram analisadas da mesma forma que as outras, porém eram aquecidas e agitadas para garantir uma fase homogenia.

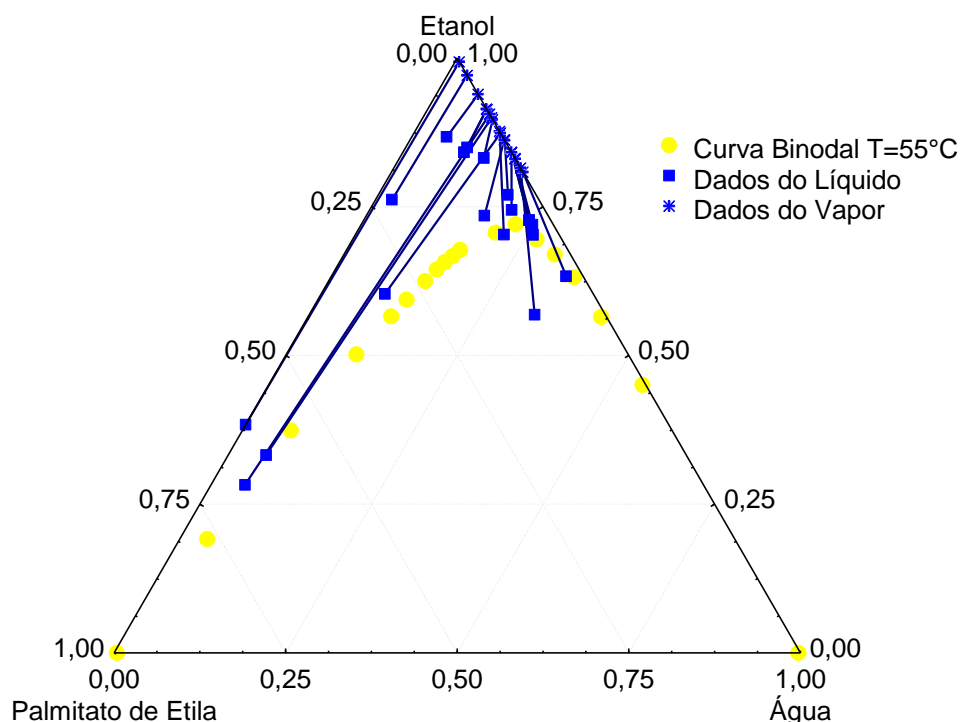


Figura 4.4 - Diagrama Ternário para o Sistema Etanol + Palmitato de Etila + Água Obtidos a Pressão de 0,914 Bar (*, ■, Este Trabalho), (●, Kanda 2013).

Também é possível notar que grande parte das composições foi realizada na região rica em etanol. Isto se justifica pela dificuldade de se obter dados com as composições acima de 50% (em massa) de éster. Nesta região, o equipamento (ebuliômetro) apresentava-se instável e pouco eficaz em atingir a temperatura de ebulição da mistura. Isto era observado através das oscilações de fluxo e da temperatura que não permanecia constante. Então neste sistema a dificuldade de atingir o equilíbrio com estas composições foi muito maior do que nas composições próximas a região rica em etanol. Isto ocorre porque este equipamento foi projetado para medir o ELV de misturas de compostos de alta volatilidade. As composições com grande quantidade de um componente mais pesado como um éster, por exemplo, apresentam dificuldades para atingir o ponto de ebulição neste tipo de ebulliômetro.

- Etanol + Ácido Palmítico+ Água

Na Tabela 4.4 são apresentados os dados de ELV obtidos na pressão ambiente local de aproximadamente 0,914 bar para o sistema ternário ácido palmítico + etanol + água.

Tabela 4.8 - Dados Referentes as Frações Mássicas do Sistema Ternário

Temperatura (°C)	Etanol	Ácido Palmítico	Água
75,4	(L) 0,8582	(L) 0,0838	(L) 0,0578
	(V) 0,9392	(V) 0,0000	(V) 0,0607
77,2	(L) 0,5316	(L) 0,3034	(L) 0,1649
	(V) 0,8246	(V) 0,0000	(V) 0,1753
77,0	(L) 0,5856	(L) 0,2513	(L) 0,1630
	(V) 0,8315	(V) 0,0000	(V) 0,1684
78,4	(L) 0,4681	(L) 0,2642	(L) 0,2676
	(V) 0,7912	(V) 0,0000	(V) 0,2087
77,6	(L) 0,5373	(L) 0,2300	(L) 0,2326
	(V) 0,8129	(V) 0,0000	(V) 0,1870
77,0	(L) 0,6300	(L) 0,1721	(L) 0,1978
	(V) 0,8410	(V) 0,0000	(V) 0,1589
76,0	(L) 0,7605	(L) 0,1199	(L) 0,1195
	(V) 0,8865	(V) 0,0000	(V) 0,1134
76,2	(L) 0,6838	(L) 0,1837	(L) 0,1324
	(V) 0,8634	(V) 0,0000	(V) 0,1365
77,4	(L) 0,5710	(L) 0,1701	(L) 0,2587
	(V) 0,8229	(V) 0,0000	(V) 0,1770

O sistema etanol + ácido palmítico + água apresentou algumas dificuldades durante os ensaios experimentais. O ácido palmítico tem seu ponto de fusão em torno de 62°C, e por isto a temperatura estabelecida para realizar as análises deste sistema foi a de 65°C para garantir que as amostras estivessem líquidas. As análises também foram realizadas da mesma forma que no outro sistema.

Entretanto, este sistema exigiu que o mesmo fosse aquecido e agitado para garantir uma homogeneidade, pois todas as amostras se encontravam sólidas na temperatura ambiente. Na Figura 4.5 são apresentados os dados de ELV obtidos para o sistema ternário ácido palmítico + etanol + água á pressão constante de aproximadamente 0,914 bar.

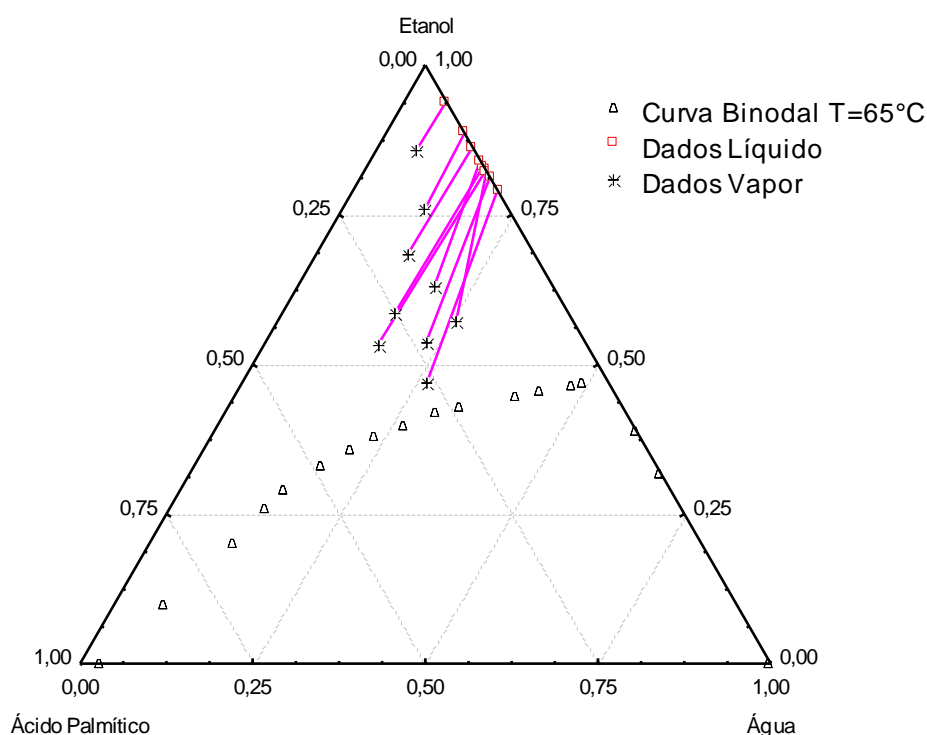


Figura 4.5 - Diagrama Ternário para o Sistema Etanol + Ácido Palmítico + Água Obtidos a Pressão de 0,914Bar (*, \square , ESTE TRABALHO), (Δ , KANDA 2013).

Outra dificuldade encontrada neste sistema foi obter dados de equilíbrio próximos á região rica no composto mais pesado. Nesta região, o equipamento mostrou-se totalmente ineficiente para medir o ELV deste tipo de mistura. A mistura com composições acima de 40% (em massa) de ácido palmítico, não atingiram o ponto de ebulição, portanto não foi possível medir o ELV para estas composições devido a um gradiente de temperatura gerado no equipamento. Conforme já mencionado anteriormente, este tipo de ebuliômetro não foi projetado para medir o ELV de misturas com alta volatibilidade, como a deste sistema. Isto justifica o fato de obter um número menor de dados de ELV para este sistema com o ebuliômetro utilizado neste trabalho.

Estabelecendo uma comparação deste diagrama com o diagrama obtido para o sistema ternário palmitato de etila + etanol + água, mesmo em temperaturas diferentes, pode-se observar que utilizando o ácido ao invés do éster a região de imiscibilidade diminui. Isto ocorre devido à presença do grupo COOH no ácido palmítico, tornando-o mais polar do que o éster. Porém mesmo apresentando uma região de imiscibilidade menor do que no outro sistema, foram obtidos poucos dados de ELV para este sistema devido à cristalização do ácido palmítico como foi explicado anteriormente.

Pode-se observar que em todos os sistemas ternários estudados a fase líquida contém em maior quantidade o componente de maior massa molecular (mais pesado), enquanto que a fase vapor é rica no componente mais volátil (menor massa molecular), conforme era esperado. Também foram observados a forma como a concentração dos componentes estudados influenciam na temperatura de ebulição das misturas ternárias. Assim, pode-se notar que a temperatura de ebulição do sistema apresentou um aumento considerável somente quando a fração mássica do componente de maior massa molecular é alta. Os ensaios experimentais que foram realizados com menor quantidade deste composto mais pesado apresentaram baixa influencia na temperatura de ebulição da mistura estudada.

4.3 Modelagem Termodinâmica

Neste trabalho, os modelos UNIFAC-LV e UNIFAC-Dortmund foram utilizados para prever o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários investigados conforme são apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.8.

Em ambos os sistemas ternários estudados, a fase vapor foi considerada como sendo um gás ideal devido às condições de temperatura e pressão utilizadas durante os ensaios experimentais.

Tabela 4.9 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-LV para o Sistema Ternário Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

P=0,914 bar							
T^{calc}	Y_1^{calc}	Y_2^{calc}	Y_3^{calc}	T^{exp}	Y_1^{exp}	Y_2^{exp}	Y_3^{exp}
75,9	0,9134	0,0000	0,0865	75,1	0,9135	0,0000	0,0864
76,0	0,8547	0,0000	0,1452	75,9	0,8627	0,0000	0,1372
75,8	0,8332	0,0000	0,1667	76,6	0,8316	0,0000	0,1683
75,8	0,8941	0,0000	0,1058	75,4	0,8969	0,0000	0,1030
75,9	0,9140	0,0000	0,0859	75,2	0,9146	0,0000	0,0853
76,0	0,9431	0,0000	0,0568	75,0	0,9391	0,0000	0,0608
76,0	0,8342	0,0000	0,1657	75,7	0,8766	0,0000	0,1233
75,8	0,8580	0,0000	0,1419	76,1	0,8614	0,0000	0,1385
75,8	0,8362	0,0000	0,1637	76,5	0,8410	0,0000	0,1589
75,8	0,8366	0,0000	0,1633	76,9	0,8419	0,0000	0,1580
75,8	0,8272	0,0000	0,1727	77,3	0,8306	0,0000	0,1693
75,8	0,8013	0,0000	0,1986	77,8	0,8083	0,0000	0,1916
77,3	0,7877	0,0000	0,2122	77,0	0,8998	0,0000	0,1001
77,4	0,7613	0,0000	0,2386	78,0	0,9056	0,0000	0,0943
77,2	0,8317	0,0000	0,1682	76,7	0,9938	0,0000	0,0061
76,7	0,8612	0,0000	0,1387	76,2	0,8739	0,0000	0,1260
76,1	0,7773	0,0000	0,2225	77,9	0,8154	0,0000	0,1845
76,4	0,9611	0,0000	0,0389	75,7	0,9711	0,0000	0,0288
75,9	0,8475	0,0000	0,1524	76,5	0,8419	0,0000	0,1580

Tabela 4.10 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-D para o Sistema Ternário Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

P=0,914 bar							
T^{calc}	Y_1^{calc}	Y_2^{calc}	Y_3^{calc}	T^{exp}	Y_1^{exp}	Y_2^{exp}	Y_3^{exp}
75,8	0,9088	0,0000	0,0911	75,1	0,9135	0,0000	0,0864
76,6	0,8488	0,0000	0,1511	75,9	0,8627	0,0000	0,1372
77,0	0,8326	0,0000	0,1673	76,6	0,8316	0,0000	0,1683
75,9	0,8893	0,0000	0,1107	75,4	0,8969	0,0000	0,1030
75,7	0,9095	0,0000	0,0904	75,2	0,9146	0,0000	0,0853
75,7	0,9407	0,0000	0,0592	75,0	0,9391	0,0000	0,0608
77,0	0,8302	0,0000	0,1697	75,7	0,8766	0,0000	0,1233
76,5	0,8543	0,0000	0,1456	76,1	0,8614	0,0000	0,1385
76,9	0,8351	0,0000	0,1648	76,5	0,8410	0,0000	0,1589
76,9	0,8355	0,0000	0,1644	76,9	0,8419	0,0000	0,1580
77,1	0,8268	0,0000	0,1731	77,3	0,8306	0,0000	0,1693
77,8	0,8055	0,0000	0,1943	77,8	0,8083	0,0000	0,1916
72,8	0,7702	0,0000	0,2297	77,0	0,8998	0,0000	0,1001
71,5	0,7458	0,0000	0,2541	78,0	0,9056	0,0000	0,0943
73,4	0,8219	0,0000	0,1780	76,7	0,9938	0,0000	0,0061
76,1	0,8486	0,0000	0,1513	76,2	0,8739	0,0000	0,1260
78,7	0,7774	0,0000	0,2222	77,9	0,8154	0,0000	0,1845
76,0	0,9604	0,0000	0,0395	75,7	0,9711	0,0000	0,0288
76,7	0,8443	0,0000	0,1556	76,5	0,8419	0,0000	0,1580

Tabela 4. 11- Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-LV para o Sistema Ternário Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

P=0,914 bar							
T^{calc}	Y_1^{calc}	Y_2^{calc}	Y_3^{calc}	T^{exp}	Y_1^{exp}	Y_2^{exp}	Y_3^{exp}
75,9	0,9383	0,0000	0,0616	75,4	0,9392	0,0000	0,0607
76,0	0,8028	0,0000	0,1972	77,1	0,8246	0,0000	0,1753
75,8	0,8221	0,0000	0,1778	77,0	0,8315	0,0000	0,1684
75,8	0,7886	0,0000	0,2113	77,4	0,8229	0,0000	0,1770
75,9	0,7443	0,0000	0,2556	78,4	0,7912	0,0000	0,2087
76,0	0,7813	0,0000	0,2187	77,6	0,8129	0,0000	0,1870
76,0	0,8223	0,0000	0,1776	77,0	0,8410	0,0000	0,1589
75,8	0,8855	0,0000	0,1144	76,0	0,8865	0,0000	0,1134
75,8	0,8635	0,0000	0,1364	76,2	0,8634	0,0000	0,1365

Tabela 4.12 - Predição das Composições de Saturação (Ebulição) através do Modelo UNIFAC-D para o Sistema Ternário Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

P=0,914 bar							
T^{calc}	Y_1^{calc}	Y_2^{calc}	Y_3^{calc}	T^{exp}	Y_1^{exp}	Y_2^{exp}	Y_3^{exp}
75,7	0,9342	0,0000	0,0657	75,4	0,9392	0,0000	0,0607
77,7	0,7820	0,0000	0,2179	77,1	0,8246	0,0000	0,1753
77,4	0,8057	0,0000	0,1942	77,0	0,8315	0,0000	0,1684
78,4	0,7818	0,0000	0,2181	77,4	0,8229	0,0000	0,1770
79,5	0,7315	0,0000	0,2684	78,4	0,7912	0,0000	0,2087
78,5	0,7691	0,0000	0,2308	77,6	0,8129	0,0000	0,1870
77,5	0,8123	0,0000	0,1876	77,0	0,8410	0,0000	0,1589
76,2	0,8770	0,0000	0,1229	76,0	0,8865	0,0000	0,1134
76,6	0,8515	0,0000	0,1484	76,2	0,8634	0,0000	0,1365

Na Tabela 4.8 são apresentados os cálculos realizados para o erro quadrático médio (EQM) e desvio absoluto (DA) segundo as equações (4.1 e 4.2) para avaliar o desempenho dos modelos utilizados.

$$EQM = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{nobs} (T^{calc} - T^{exp})^2}}{nobs} \quad (4.1)$$

$$DA = \frac{\sum_{k=1}^{nobs} |T^{calc} - T^{exp}|}{nobs} \quad (4.2)$$

Onde,

EQM é o Erro Quadrático Médio;

DA é o Desvio Absoluto;

N_{obs} é o número de dados experimentais;

T_{calc} , T_{exp} são as Temperaturas de ebulição calculada e experimental, respectivamente.

Na Tabela 4.9 são apresentados os desvios quadráticos médios e os desvios absolutos calculados para os modelos utilizados na predição da temperatura dos sistemas estudados.

Tabela 4.13 - Erro Médio Quadrático (EQM) e Desvio Absoluto (DA) para Avaliar o Desempenho dos Modelos utilizados para a Predição da Temperatura de Saturação dos Sistemas Estudados

Sistema	T/°C Faixa	Modelo	EQM	DA
Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3)	75,0-78,0	UNIFAC-LV	0,85	0,79
		UNIFAC-D	3,94	1,13
Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)	75,0-78,5	UNIFAC-LV	1,62	1,08
		UNIFAC-D	0,54	0,67

Através da Tabela 4.9 pode-se observar que para ambos os sistemas estudados, os dois modelos utilizados para a predição da temperatura de ebulição apresentaram resultados abaixo dos 4%, tanto para o desvio médio quadrático e desvio absoluto. Isto mostra que os modelos preditivos utilizados para estes sistemas se ajustaram aos dados experimentais de forma satisfatória.

5 CONCLUSÕES

Para projetar e otimizar plantas de separação do biodiesel via rota etílica é preciso estudar o comportamento de fases do sistemas envolvidos na produção de biodiesel. Neste sentido o estudo do equilíbrio de fases se torna uma ferramenta extremamente importante para esta etapa.

Neste trabalho foram avaliados o equilíbrio Líquido-Líquido e Líquido-Vapor de sistemas binário (palmitato de etila + água) e ternários (palmitato de etila + etanol + água e ácido palmítico + etanol + água), presentes no biodiesel, realizados em diferentes temperaturas utilizando um ebuliômetro de recirculação de fases para o ELV e células de equilíbrio para o ELL.

A concordância dos dados experimentais da mistura binária de etanol + água com o modelo termodinâmico UNIFAC permitiram o procedimento de validação do procedimento experimental e do ebuliômetro utilizado para o estudo de ELV dos sistemas ternários.

No equilíbrio líquido-vapor para os sistemas ternários os dados obtidos apresentaram uma baixa influência do componente mais pesado no ponto de bolha da mistura, em várias concentrações. Somente quando o componente mais leve apresentou uma concentração inferior a aproximadamente 60% na mistura, é que se pode observar um aumento significativo no ponto de bolha. Para estes sistemas é fundamental destacar as dificuldades encontradas durante os ensaios experimentais, decorrentes da ineficiência do equipamento (ebuliômetro), que não foi projetado para medir o ELV de misturas com alta volatilidade.

No equilíbrio líquido-líquido para o sistema binário palmitato de etila + água foram realizados experimentos em temperaturas entre 30°C á 80°C. Para todos os ensaios experimentais foram observados uma baixa miscibilidade mútua entre os compostos devido ao fato de o palmitato de etila ser um éster de cadeia carbônica longa, portanto de baixa polaridade, o que não favorece a sua solubilidade em água, nas temperaturas estudadas.

Os resultados obtidos para a modelagem termodinâmica com os modelos preditivos UNIFAC-LV e UNIFAC-DORTMUND representaram de forma satisfatória os sistemas ternários palmitato de etila + etanol + água e ácido palmítico + etanol +

água. Os valores de rmsd (%) calculados apresentaram valores menores que 4% para ambos os sistemas ternários estudados neste trabalho.

A contribuição deste trabalho com dados inéditos de ELV para somar-se aos da literatura, justifica sua importância para o projeto de unidades de separação e purificação de sistemas presentes na indústria do biodiesel.

6 REFERÊNCIAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo. www.anp.gov.br. Acessado em novembro de 2012.

COELHO R., SANTOS P.G., MAFRA M.R., CARDOZO-FILHO L., CORAZZA M.L. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*,. 43, 1870–1876, 2011.

DEMIRBAS, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, 2349-2356.

DEMIRBAS, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, v. 44, p. 2093 - 2109, 2003

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion & Management*, v.47, p. 2271-2282, 2006.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy*, p. 113-118, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n°. 1, p. 19-23, 2005.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ethyl esters + ethanol + water systems: Experimental measurements and CPA EoS modeling. *Fuel*, v. 96, p.327-334, 2012b.

KNOTHE, Gerard. *Manual do Biodiesel*. Editora Edgar Blucher, São Paulo, 2006.

KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S. 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.

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

MADURO, R. M.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic. **Fluid Phase Equilibria**, v.265, p. 129-138, 2008.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.

MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed., Rio de Janeiro- RJ, LTC- **Livros Técnicos e Científicos Editora S.A**, 2002.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23 , p. 531-537, 2000.

NWAFOR, O. M. I.; RICE, G. Performance of rapessed methyl estes in diesel engine. *Renewable Energy*, v.6, n.3, p. 335-342, 1995.

OLIVEIRA, H. N. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e de uma nova célula dinâmica**. 162f. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal, RN, 2003.

OLIVEIRA, M. B.; TELES, A. R. R.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. J., Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, V. 280, P 22-29, 2009.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LO PES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B.; *Journal Brazilian Chemical Society*, v.16, p.1313, 2005.

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

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL: www.biodiesel.gov.br. Acessado em novembro de 2012.

RAMOS, L. P., KUCEK, K. T., DOMIGOS, A. K., WILHEIM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v.31, p.27-37, 2003.

SILVA, C. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol - Dissertação Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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. *Renew Sustain Energy Review*, v. 4, p. 111 – 133, 2000.

VENERAL, G. J., JUNIOR, D. L. R., MAZUTTI, M. A., VOLL, F. A. P., CARDOSO-FILHO, L., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: Low-pressure vapour-liquid equilibrium of methyl/ethyl *Jatropha curcas* biodiesel. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.60, p.46-51, 2013.