

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ERIEL FORVILLE DE ANDRADE

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE
ETILA (BIODIESEL) + ETANOL (+ CLORETO DE SÓDIO)**

**CURITIBA
2010**

ERIEL FORVILLE DE ANDRADE

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE
ETILA (BIODIESEL) + ETANOL (+ CLORETO DE SÓDIO)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra

**CURITIBA
2010**

Andrade, Eriel Forville de

Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + (etanol) (+ cloreto de sódio) / Eriel Forville de Andrade. - Curitiba, 2010.

90 f. : il.; graf.; tabs.

Orientador: Marcos Rogério Mafra

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Eletrólitos. I. Mafra, Marcos Rogério. II. Título.

CDD 665.3

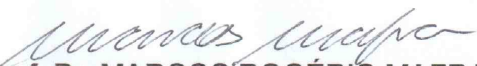
TERMO DE APROVAÇÃO

ERIEL FORVILLE DE ANDRADE

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA (BIODIESEL) + ETANOL (+ CLORETO DE SÓDIO)

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:


Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. LÚCIO CARDOZO FILHO
Centro de Tecnologia, UEM


Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JR.
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 30 de abril de 2010.

À minha família, aos meus pais Edson Forville de Andrade e Lígia Forville de Andrade por todo amor, confiança e dedicação, sem o qual nada seria possível, aos meus irmãos e minha noiva Heloisa Pacheco Braga.

Com amor dedico a vocês este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concebido a vida para que eu pudesse estar aqui escrevendo estes agradecimentos e por permitir que eu pudesse completar mais esta etapa da minha vida.

Aos meus pais Edson e Lúgia Forville de Andrade, meus irmãos e cunhadas pelo incentivo e pela companhia durante esta caminhada.

As minhas sobrinhas Heloisa, Maria Eduarda e Ana Beatriz por trazerem felicidade e harmonia à minha vida.

A minha noiva Heloisa por todo o apoio, incentivo, compreensão e parceria, por acreditar e por me fazer acreditar que este seria um sonho possível de ser realizado, a você todo o meu amor e gratidão.

Ao meu orientador Dr. Marcos Rogério Mafra e a professora Dra. Luciana Igarashi Mafra pela orientação e pela amizade construída durante este período de convivência.

Aos Amigos do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), Cristina, Jeyson, Michele, Cintia e Julia por estarem presentes sempre que necessário, me ajudando no que fosse preciso dentro e fora do laboratório.

Ao CEPPA sem o qual não seria possível a realização do presente estudo, por disponibilizar toda a sua estrutura física e de pessoal, além de, permitir a minha ausência para o cumprimento das exigências do programa de pós-graduação.

Ao Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUT), Lilian, André, Rúbia, Lorena e Mitsuka pela constante troca de experiências em todos estes anos de UFPR.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, em especial aos amigos Danielle Carpine, Diana Regazzi Zuim, Érika Vasques, Fabíula Melissa Stella e Tiemi Umebara.

Aos alunos de iniciação científica Talita Joslin e Guilherme Distler por estarem sempre prontos a ajudar no que fosse preciso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) por viabilizar a realização do estudo.

“Sonhe como se fosse viver para sempre,
viva como se fosse morrer amanhã”.

James Dean

RESUMO

Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando tornar a produção de biodiesel, via rota etílica, técnica e economicamente viável. Neste sentido, muito têm sido realizado no tocante aos aspectos reacionais deste processo. Entretanto, pouco se tem pesquisado objetivando resolver os problemas relacionados às etapas de separação e purificação. Conhecer o comportamento de fases dos sistemas é vital para o projeto, operação e controle destas unidades. Desta forma, este trabalho tem como objetivo realizar o estudo experimental e teórico do equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel por rota etílica. O efeito de eletrólito, especificamente o cloreto de sódio, também foi avaliado neste trabalho, a fim de verificar a partição dos componentes nas fases em equilíbrio. Foram obtidos dados experimentais de linhas de amarração de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila + etanol a 40 °C e 50 °C, além do sistema glicerol + estearato de etila + etanol + cloreto de sódio a 50 °C. O estearato de etila é o representante majoritário dos ésteres de cadeia saturada encontrados na maior parte do biodiesel produzido no Brasil. Durante a realização do trabalho foi necessário desenvolver e validar uma nova metodologia analítica por cromatografia em fase gasosa, adequada às características das amostras obtidas. Esta nova técnica possui vantagens sobre o método atualmente utilizado (ASTM 6584-08), principalmente com relação a custo, simplicidade e segurança na operação. Os modelos NRTL e UNIQUAC foram correlacionados aos dados experimentais de ambos os sistemas. O comportamento de fases indica uma grande região heterogênea. O estearato de etila e o glicerol se mostraram praticamente imiscíveis em quase toda região de duas fases. A temperatura não se mostrou significativa no ELL destes sistemas nas condições testadas. A presença do eletrólito (cloreto de sódio) aumentou a partição do etanol, elevando a concentração deste na fase rica em glicerol. Esta característica sugere que a presença do eletrólito pode favorecer a purificação do biodiesel (éster). A modelagem termodinâmica dos dados experimentais mostrou que os modelos NRTL e UNIQUAC se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, tanto para o sistema sem eletrólito, quanto para o sistema eletrolítico. O modelo NRTL se apresentou levemente superior ao modelo UNIQUAC, provavelmente devido ao parâmetro adicional deste modelo. Os modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-Dortmund foram utilizados na comparação com os dados experimentais, se mostrando apenas razoável na representação dos mesmos. O modelo UNIFAC-LL apresentou um menor erro quadrático médio (RMSD) com relação ao observado no modelo UNIFAC-Dortmund, o que já era esperado devido o primeiro utilizar somente dados de equilíbrio líquido-líquido no ajuste dos parâmetros de interação dos grupos. Portanto, os dados experimentais obtidos neste trabalho e a modelagem termodinâmica dos mesmos devem auxiliar o setor de produção de biodiesel, fornecendo a estes parâmetros de interação dos modelos de GE (NRTL e UNIQUAC). O estudo do sistema eletrolítico indicou que este contribuiu significativamente com a partição dos componentes, o que aponta para a necessidade de maiores estudos nesta área. Por fim, este trabalho também propiciou o desenvolvimento de uma nova técnica analítica que deverá se tornar útil no controle de qualidade da glicerina gerada durante a produção do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, equilíbrio líquido-líquido, eletrólito, termodinâmica.

ABSTRACT

Over the last few years, many researches have been developed in order to obtain biodiesel by transesterification reaction using ethanol. In this regard, much has been done about the reaction process. However, little has been researched in order to solve the problems related to the stages of separation and purification. Knowing the phase behavior of systems is vital for the design, operation and control of these units. The present work aims to perform the experimental and theoretical study of liquid-liquid equilibrium involving substances in the production of biodiesel by ethylic route. The effect of electrolytes, particularly sodium chloride, was also evaluated in this study in order to verify the partition of the components in the liquid-liquid equilibrium phases (LLE). It was obtained experimental data of tie lines from the system glycerol + ethanol + ethyl stearate at 40 °C and 50 °C, and the system ethyl stearate + glycerol + ethanol + sodium chloride at 50 °C. The ethyl stearate is the representative majority of the esters of saturated chain found in the biodiesel produced in Brazil. It was necessary to develop and validate a new analytical method using gas chromatography, appropriate to the characteristics of the samples. This new technique has advantages over the currently used method (ASTM 6584-08), especially with respect to cost, simplicity and safety in operation. NRLT and UNIQUAC models were correlated to experimental data of both systems. The phase behaviour shows a large heterogeneous region. The ethyl stearate and glycerol were practically immiscible in almost every region of two phases. The temperature was not significant in the LLE of these systems under the conditions tested. The presence of electrolyte (sodium chloride) increased the partition of ethanol, increasing the concentration of this phase rich in glycerol. This feature suggests that the presence of electrolyte can facilitate the purification of biodiesel (ester). The thermodynamic modeling of the experimental data showed that the models NRTL and UNIQUAC fit properly the experimental data, both for the system without electrolyte, and for the electrolytic system. The NRTL model performed slightly above the UNIQUAC model, probably due to the additional parameter of this model. The models UNIFAC-LL and UNIFAC-Dortmund were used in order to compare with experimental data. It is showing only reasonable representation of the same. The model UNIFAC-LL showed a smaller residual error mean square (RMSD) with respect to that observed in the model UNIFAC-Dortmund. It was expected because the UNIFAC-LL use only experimental data to adjust the interaction parameters of groups. So, the experimental data obtained in this study and thermodynamic modeling of these should help the industry in order to produce biodiesel, providing these interaction parameters of G^E models (NRTL and UNIQUAC). The study of electrolytic system indicated that this contributed significantly to the partition of components, so further studies in this area is necessary. Finally, this work also led to the development of a new analytical technique that will become useful in quality control of glycerin produced during the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel, liquid-liquid equilibria, electrolyte, thermodynamics.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE DIFERENTES MATRIZES UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	27
TABELA 2 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE PRECISÃO NA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL.....	60
TABELA 3 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE PRECISÃO NA DETERMINAÇÃO DE ESTEARATO DE ETILA.....	61
TABELA 4 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE EXATIDÃO NA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL.....	61
TABELA 5 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE EXATIDÃO NA DETERMINAÇÃO DE ESTEARATO DE ETILA.....	62
TABELA 6 – DADOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DO LOD E LOQ NA QUANTIFICAÇÃO DE GLICEROL E ESTEARATO DE ETILA.....	62
TABELA 7 – DADOS REFERENTES AO TESTE DE ROBUSTEZ.....	63
TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO ANALÍTICO	65
TABELA 9 – DADOS REFERENTES À EXEMPLO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL.....	67
TABELA 10 - DADOS REFERENTES À CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO PRESENTE NOS SISTEMAS..	69
TABELA 11 - ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD).....	79
TABELA 12 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE G^E	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL ..	20
FIGURA 2 – PIRÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS (1), LEVANDO A FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS (2), CETENOS (3), ACROLEÍNA (4) E HIDROCARBONETOS COM (5) OU SEM (6) INSATURAÇÕES TERMINAIS. AS EQUAÇÕES NÃO ESTÃO BALANCEADAS	21
FIGURA 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	22
FIGURA 4 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL.....	24
FIGURA 5 – ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR ALCALINO: (1) FORMAÇÃO DO ALCÓXIDO, (2) ADIÇÃO DO NUCLEÓFILO, (3) ELIMINAÇÃO E (4) REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	25
FIGURA 6 – MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR ALCALINO	26
FIGURA 7 – ESQUEMA DE UM SISTEMA CROMATOGRÁFICO A GÁS	44
FIGURA 8 – 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.....	55
FIGURA 9 – SISTEMA MÚLTIPLO PARA A REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO: (A) PT 100, (B) CÉLULA DE EQUILÍBRIO ENCAMISADA, (C) AGITADOR MECÂNICO IKA 20 W E (D) BANHO TERMOSTÁTICO MICRO PROCESSADO.....	56
FIGURA10 – FLUXOGRAMA REFERENTE ÀS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL, GLICEROL E DO ESTEARATO DE ETILA	57
FIGURA11 – SOBREPOSIÇÃO DE CROMATOGRAMAS PARA AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DA METODOLOGIA ANALÍTICA: EM VERMELHO, AMOSTRA SEM A PRESENÇA DOS ANALITOS DE INTERESSE (BRANCO) E EM AZUL AMOSTRA COM ADIÇÃO DOS ANALITOS E SEUS RESPECTIVOS PADRÕES INTERNOS.....	64
FIGURA12 – ESPECTROGRAMA REFERENTE AO ESTEARATO DE ETILA, ENSAIO REALIZADO PARA A PESQUISA DE CONTAMINANTES...	66

FIGURA13 - ESPECTRO DE MASSA DA BIBLIOTECA NIST REFERENTE AO ESTEARATO DE ETILA UTILIZADO NO CONFRONTO DE ESPECTROS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTE	66
FIGURA 14 - EXEMPLO DE CURVA ANALÍTICA UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL PRESENTE NAS AMOSTRAS.....	68
FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO	69
FIGURA 16 - CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES GLICEROL (PRETO) E ESTEARATO DE ETILA (VERMELHO) NO SISTEMA TESTE, APÓS O INTERVALO DE TEMPO DE 01 A 30 HORAS DE DECANTAÇÃO COM RETIRADA DE AMOSTRA A CADA 60 MINUTOS	71
FIGURA 17 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A 40 E 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS.....	73
FIGURA 18 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL + CLORETO DE SÓDIO A 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS (DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO)	75
FIGURA 19 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A: (A) 40 °C E (B) 50 °C (NRTL E UNIQUAC)	77
FIGURA 20 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A: (A) 40 °C E (B) 50 °C (UNIFAC-LL E UNIFAC-DORTMUND).....	78
FIGURA 21 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL + CLORETO DE SÓDIO A 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA (DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO).....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural
ASTM - American Society for Testing and Materials
BS EN - British Standards European Norms
AGL - Ácidos Graxos Livres
CG - Cromatografia Gasosa
DIC - Detector de Ionização por Chama
DCT - Detector de Condutividade Térmica
DNP - Detector de Fósforo e Nitrogênio
ICM - Intervalo de Confiança da Média
LOD - Limite de Detecção
LOQ - Limite de Quantificação
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MSTFA - N-Metil-N-Trimetilsililtrifluoroacetamida
NRTL - Non Random Two Liquid Model
RSD - Desvio-Padrão Relativo
CCD/DIC - Cromatografia em Camada Delgada Acoplada a Detector de Ionização por Chama
UNIFAC - The Universal Functional Activity Coefficient
UNIQUAC - Universal Quasi Chemical
US-EPA - Environmental Protection Agency
US-FDA - Food and Drug Administration

LISTA DE SÍMBOLOS

G - energia livre de Gibbs

G^E - energia livre de Gibbs de excesso

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

Pb - chumbo

Hg - mercúrio

Sn - selênio

Zn - zinco

T - temperatura

P - pressão

μ - potencial químico

α - identifica as fases

β - identifica as fases

π - identifica as fases

f - fugacidade

χ - composição molar do componente na fase líquida

γ - coeficiente de atividade

ϕ - coeficiente de fugacidade

τ - parâmetros ajustáveis

N - número médio de pratos teóricos

R - constante universal dos gases

r - componentes de volume

T - fator cauda

R_s - resolução

q - parâmetros de área do componente puro

C - número de componentes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	BIODIESEL.....	19
3.1.1	Mecanismos de produção dos biocombustíveis	20
3.1.2	Matéria prima para a produção do biodiesel.....	26
3.1.3	Glicerol livre na produção do biodiesel	28
3.1.4	Alcoóis residuais e catalisadores.....	28
3.2	FORMAÇÃO DE EMULSÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	29
3.3	EFEITO “SALTING OUT” E “SALTING IN”	30
3.4	FUNDAMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES.....	30
3.5	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	34
3.6	MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTE DE ATIVIDADE	35
3.6.1	UNIQUAC	36
3.6.2	NRTL	39
3.6.3	NRTL eletrolítico	40
3.6.4	UNIFAC	41
3.7	EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS TERNÁRIOS ÉSTER, GLICEROL E ÁLCOOL	42
3.8	METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA.....	43
3.8.1	Princípio básico da cromatografia gasosa	43
3.8.2	Métodos analíticos para determinação de ésteres de ácidos graxos, glicerol e etanol.....	45
3.8.3	Validação de metodologia analítica	46
4	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1	REAGENTES	48
4.2	METODOLOGIA ANALÍTICA	48
4.2.1	Quantificação de glicerol e estearato de etila	48
4.2.2	Quantificação do etanol	50

4.2.3	Quantificação do eletrólito	50
4.2.4	Validações da metodologia analítica para a determinação de glicerol e estearato de etila	51
4.3	OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	54
4.3.1	Sistemas e condições experimentais.....	54
4.3.2	Bancada e procedimento experimental	54
4.3.3	Preparo das amostras	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA	59
5.1.1	Quantificação do glicerol e do estearato de etila	59
5.1.2	Quantificação do etanol	67
5.1.3	Quantificação do cloreto de sódio (NaCl)	68
5.2	CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	70
5.2.1	Determinação dos tempos de agitação e decantação.....	70
5.2.2	Sistemas sem eletrólito.....	71
5.2.3	Sistemas com eletrólito (NaCl)	74
5.3	MODELAGEM TERMODINÂMICA	75
5.3.1	Sistemas sem eletrólito.....	75
5.3.2	Sistema com eletrólito (NaCl)	79
5.3.3	Conjunto de parâmetros	80
6	CONCLUSÃO.....	82
	REFERÊNCIAS.....	84
	ANEXOS	88

1 INTRODUÇÃO

A inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira tende a diminuir o consumo de combustíveis derivados do petróleo, reduzindo assim o impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis (KNOTHE, 2006).

De acordo com a Lei 11.097/2005, o biodiesel é definido como um “bicomcombustível 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”.

O biodiesel é sintetizado a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. O mecanismo tradicionalmente empregado para a produção de biodiesel é denominado transesterificação, e consiste na reação entre um triglicerídeo e um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, resultando na formação de ésteres de ácidos graxos (metílicos ou etílicos) e glicerol (NAKAYAMA e TSUTO, 2004). O biodiesel é constituído pelo conjunto de ésteres provenientes da reação de transesterificação dos ácidos graxos que compõe a matriz empregada (óleos e gorduras).

Os produtos da reação de transesterificação constituem um sistema formado por duas fases distintas, uma menos densa, formada por ésteres de ácidos graxos, e outra mais densa, formada por glicerina (NOUREDDINI, 2001).

No entanto, a presença de alcoóis em excesso nesta reação, assim como a presença de ácidos graxos livres na matéria prima, pode favorecer a formação de sabões contribuindo para o surgimento de emulsões durante o processo de lavagem aquosa do produto, dificultando a separação do glicerol (KNOTHE, 2006).

Devido a estes problemas a separação das fases do sistema é prejudicada e concentrações de ésteres de ácidos graxos podem ser encontradas na fase pesada, assim como a fase leve pode conter remanescentes de glicerol, levando a necessidade de operações complementares de purificação do produto.

Uma das alternativas que vem sendo estudada seria avaliar o efeito da adição de eletrólitos, como sal, na desestabilização das emulsões e conseqüente partição dos componentes entre as fases em equilíbrio.

Técnicas analíticas mais simples, seguras e de menor custo também são necessária no setor de biodiesel, tanto durante os desenvolvimentos dos trabalhos

laboratoriais, quanto no controle de qualidade do biodiesel e seus subprodutos, como a glicerina.

Desta forma, o presente trabalho visa o levantamento de parâmetros de interação de modelos termodinâmicos de energia livre de Gibbs de excesso (GE) de sistemas compostos por éster de ácido graxo, glicerol e etanol, por meio da obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido, buscando prever o comportamento desta mistura. Além disso, o efeito da presença de eletrólitos (cloreto de sódio) e o desenvolvimento de novas técnicas analíticas para a quantificação dos componentes presentes no processo de produção de biodiesel, também foram abordadas neste trabalho. Pretende-se com isto, contribuir com o desenvolvimento de plantas de produção de biodiesel técnica, econômica e ambientalmente viáveis, bem como auxiliar no controle de qualidade dos produtos e subprodutos deste setor.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo dos aspectos experimentais e teóricos envolvidos no comportamento de fases do equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por éster de ácidos graxos (biodiesel), glicerol e etanol, sem e com a presença de eletrólitos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo deste trabalho seja alcançado algumas etapas devem ser desenvolvidas, tais como:

- Desenvolvimento da metodologia analítica;
- Determinação do tempo de agitação e decantação;
- Levantamento dos dados de equilíbrio líquido-líquido;
- Modelagem termodinâmica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIODIESEL

Grande parte da energia consumida no mundo provém de fontes não renováveis como o petróleo, carvão e gás natural. No entanto, tais matrizes têm seu uso limitado devido à previsão de seu esgotamento (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2004). Essa problemática ocasionou ao longo dos anos a busca por combustíveis alternativos (SUAREZ; MENEGUETTI, 2007).

Um dos biocombustíveis avaliados foram os óleos vegetais. Estes apresentam diversas vantagens sobre o diesel convencional como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em sua composição e característica renovável. Entretanto, seu uso direto como combustível é problemático devido a sua alta viscosidade, alta densidade e baixa volatilidade (RINALDI *et al*, 2007). A viscosidade cinemática dos óleos vegetais é superior a observada em combustíveis derivados do petróleo. A alta viscosidade causa a má atomização do combustível na câmara de combustão do motor, acarretando problemas operacionais como a formação de depósito em suas partes internas (KNOTHE *et al*, 2006).

Visando melhorar os problemas relacionados à utilização de óleos vegetais como combustíveis foram avaliados alguns processos químicos para a transformação de óleos vegetais (ácidos graxos) em espécies químicas capazes de serem utilizadas como bicombustíveis. Os principais processos químicos seriam o craqueamento catalítico ou pirólise, a reação de esterificação e a reação de transesterificação, sendo esta a mais utilizada na produção de biodiesel.

Entre estas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, 2001), visto que é um processo relativamente simples e promove a obtenção de um combustível denominado biodiesel (ésteres de ácidos graxos), cujas propriedades são similares às do óleo diesel.

Segundo Knothe *et al* (2006), além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta uma série de vantagens adicionais em comparação com o combustível fóssil. Dentre algumas vantagens podemos citar o fato do biodiesel ser biodegradável, ser derivado de matérias-primas renováveis, reduzir a emissão dos principais gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO₂),

apresentar excelente lubrificidade e por possuir alto ponto de fulgor, o que lhe garante manuseio e armazenamento mais seguro.

A figura 1 apresenta o fluxograma de produção do biodiesel.

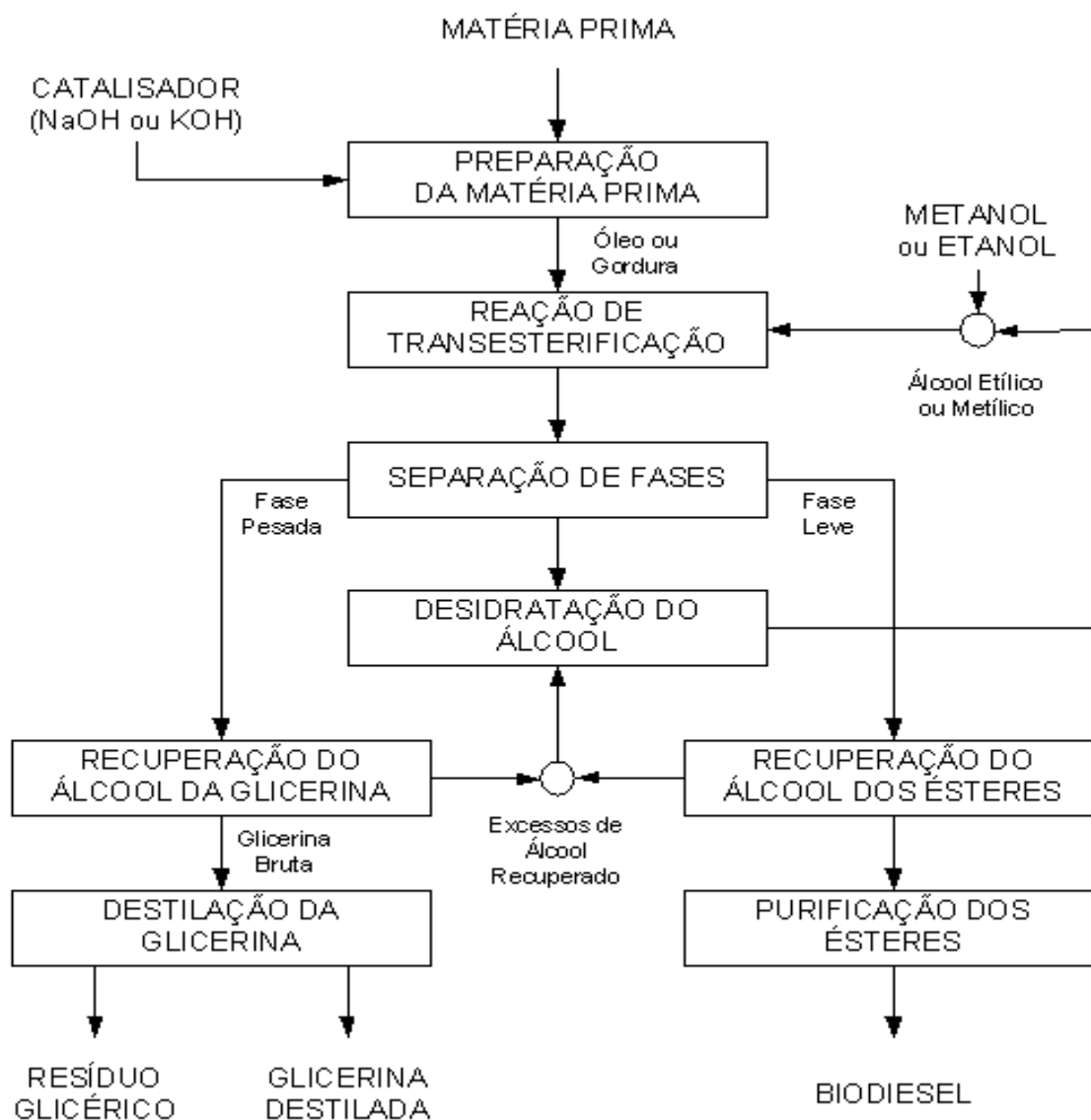


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL
 FONTE: PARENTE (2003)

3.1.1 Mecanismos de produção dos biocombustíveis

Durante processo de craqueamento catalítico ou pirólise a reação ocorre a temperaturas acima de 350 °C, na presença ou não de um catalisador, levando à quebra das moléculas e a formação de hidrocarbonetos, compostos oxigenados

lineares e cíclicos, como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água.

Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleínas e cetenos. Os cetenos e a acroleína por serem menos estáveis são decompostos em ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência a decomposição dos ácidos graxos pode ocorrer por descarbonilação ou descarboxilação.

A principal vantagem deste mecanismo é a simplicidade do processo demandando apenas o uso de altas temperaturas para a realização da reação, no entanto, a grande desvantagem deste processo é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido, característica esta indesejável ao produto (SUAREZ; MENEGUETTI, 2007).

Na figura 2 estão descritas as etapas do craqueamento catalítico de triglicerídeos.

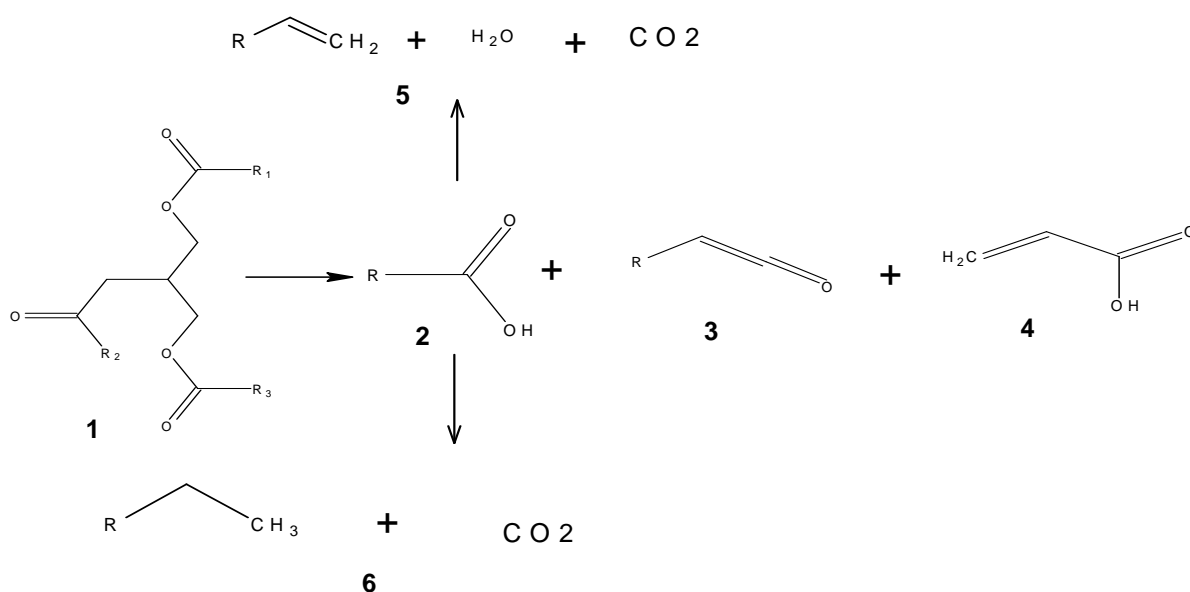


FIGURA 2 – PIRÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS (1), LEVANDO A FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS (2), CETENOS (3), ACROLEÍNA (4) E HIDROCARBONETOS COM (5) OU SEM (6) INSATURAÇÕES TERMINAIS. AS EQUAÇÕES NÃO ESTÃO BALANCEADAS

FONTE: SUAREZ *et al* (2007)

Durante a reação de esterificação os ésteres de ácidos orgânicos apresentam estrutura consideravelmente análoga a de seus sais metálicos. A definição de ésteres orgânicos como ésteres de sais surgiram a partir do pressuposto de que

estes compostos eram formados de reações entre hidrogênio ionizáveis do ácido (RCOO-H^+) e a hidroxila do álcool ($\text{R}'\text{-OH}$) para formar água ou que radicais orgânicos do álcool substituíam o hidrogênio ionizável do ácido, do mesmo modo que o metal de uma base inorgânica substitui o hidrogênio ionizável de um ácido.

A reação de esterificação mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool havendo a liberação de água. Este é um importante processo de produção de ésteres de interesse comercial, principalmente nas áreas de solventes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, e como intermediárias nos processos de indústrias farmacêuticas, e na produção de herbicidas e pesticidas (MARKLEY, 1961). A reação de esterificação é apresentada na figura 3.

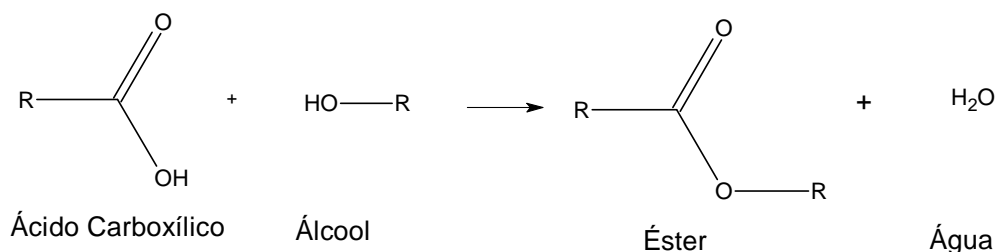


FIGURA 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO
 FONTE: SUAREZ e MENEGUETTI (2007)

A reação de transesterificação é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e a relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{álcool primário} > \text{álcool secundário} > \text{álcool ternário}$. Deste modo, transesterificações com alcoóis ternários tendem a ser mais lentas. Em presença de catalisadores alcalinos, a espécie química que de fato toma parte na reação não é álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A solvatação estabiliza o íon alcóxido e aumenta a acidez do álcool (MARQUES *et al*, 2008).

A utilização de alcoóis de cadeia longa na transesterificação favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina gerada como subproduto o que prejudica a separação de fases e diminui o rendimento da reação. Dentre os alcoóis utilizados, o álcool metílico e o álcool etílico são os mais utilizados na alcoólise dos

triglicerídeos em presença de catalisadores. A alcoólise conduzida pela rota metílica apresenta vantagens sobre a rota etílica pelo fato do metanol apresentar menor teor de água e por gerar os ésteres graxos com maior rendimento e velocidade de reação (SCROCCARO, 2009).

A transesterificação de triglicerídeos é conduzida na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Nos processos sob condições homogêneas, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina, aonde os hidróxidos ou os metóxidos de sódio e potássio são as bases mais utilizadas na produção do biodiesel. A preferência pela utilização de catalisadores em meio alcalino se dá por apresentarem velocidade de reação e rendimento superior aos demais e por permitirem sua realização a temperatura e pressão moderadas (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2007).

No entanto, a formação de sabões produz emulsões e diminui o rendimento da reação. Para uma reação completa na produção de biodiesel por catálise alcalina, os teores de ácidos graxos livres na matéria prima devem ser inferiores a 3 %. Os sabões podem ser formados pela hidrólise do triacilglicerol e pela neutralização dos ácidos graxos livres. Os sabões de sódio e potássio se comportam de forma diferente. O primeiro permanece suspenso na camada de ésteres formada e não se mistura ao glicerol, já os sabões de sódio, decantam e facilitam a formação de emulsões (KNOTHE, 2006).

Os metóxidos podem ser utilizados como catalisadores na reação de transesterificação com a vantagem de prover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto os hidróxidos, além da neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos. Como desvantagem os alcóxidos apresentam dificuldade de manipulação por serem mais higroscópicos que os hidróxidos, além de serem mais onerosos (MARQUES *et al*, 2008).

A alcoólise com catálise ácida requer condições extremas de reação e apresenta rendimentos menores em relação ao processo alcalino. Resíduos do catalisador ácido quando presentes no biodiesel podem levar a degradação dos ácidos graxos, além de promoverem a corrosão de componentes dos motores que utilizam este combustível. Por outro lado, a catálise ácida tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e

glicerol. Diversos ácidos de Brönsted podem ser utilizados como catalisadores, tais como: ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Alguns ácidos de Lewis também estão sendo utilizados como alternativa para ácidos de Brönsted, como por exemplo, os complexos contendo Pb, Hg, Sn e Zn (MARQUES *et al*, 2008).

Biocatalisadores como as lipases estão sendo empregadas na produção de biodiesel. Algumas vantagens como o alto rendimento, temperaturas amenas de reação e quimioseletividade são características destes catalisadores.

A reação de transesterificação é apresentada na figura 4.

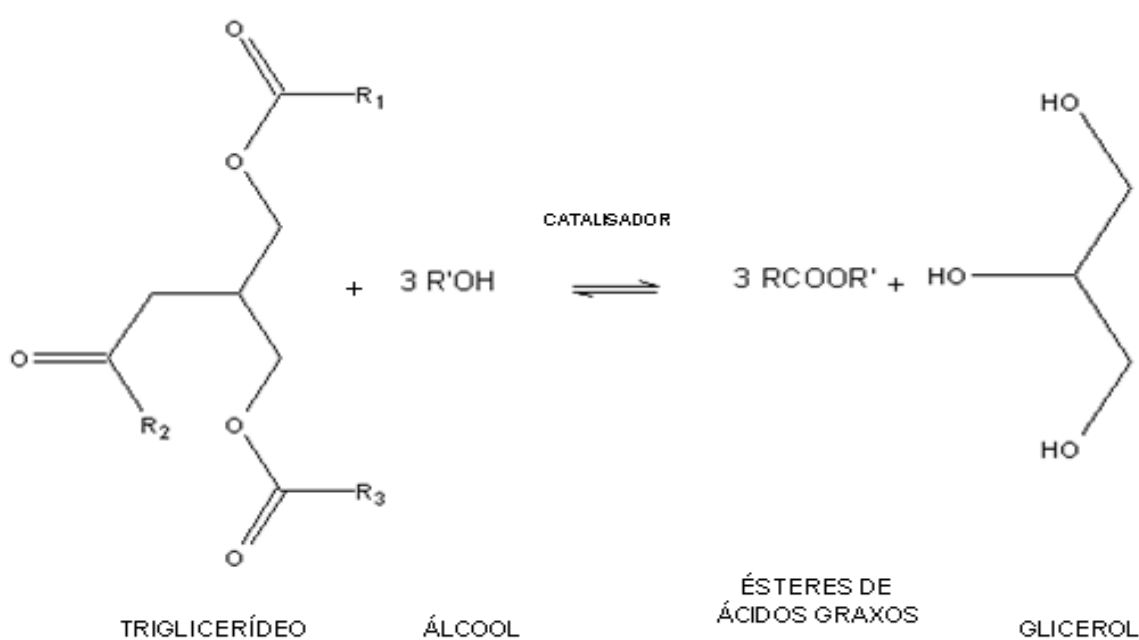


FIGURA 4 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL

FONTE: MARQUES *et al* (2008)

A figura 5 apresenta as etapas da reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisador alcalino. As principais etapas desta reação são: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação do grupo de saída e (4) regeneração do catalisador.

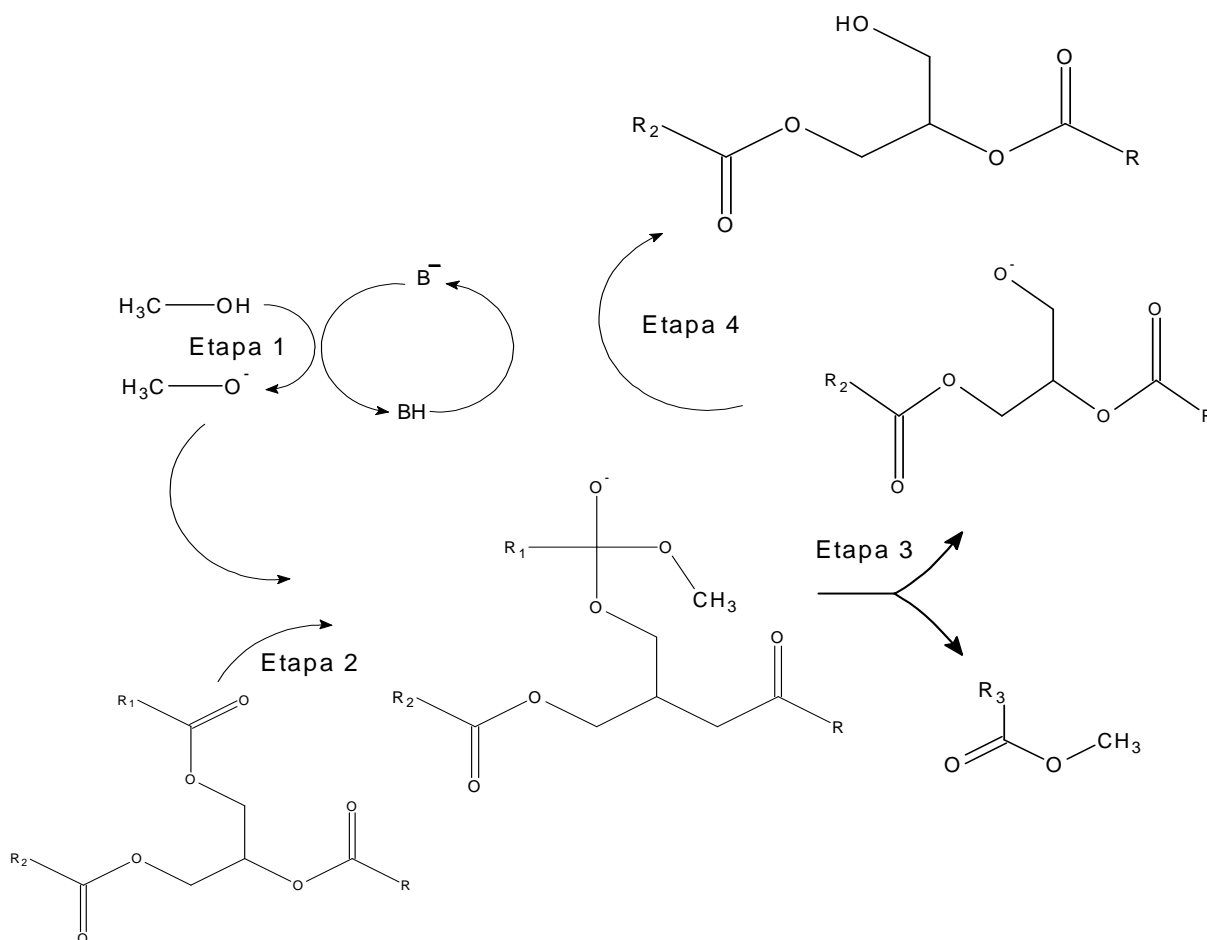


FIGURA 5 – ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR ALCALINO: (1) FORMAÇÃO DO ALCÓXIDO, (2) ADIÇÃO DO NUCLEÓFILO, (3) ELIMINAÇÃO E (4) REGENERAÇÃO DO CATALISADOR
 FONTE: MARQUES *et al* (2008)

Na etapa 1 o metanol em equilíbrio ácido - base com o catalisador (hidróxido de sódio ou potássio) é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte o metóxido ataca o carbono carboxílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico. Na etapa 3 ocorre a eliminação da base regenerada e o diacilglicerol é formado. O diacilglicerol pode reagir e em um segundo ciclo formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, que, por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol.

Na catálise ácida, a baixa reatividade do nucleófilo (álcool) é compensada na primeira etapa por meio da ativação da carboxila por efeito do catalisador. Na segunda etapa, a adição do álcool sobre a carboxila é efetuada. No intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Na quarta etapa da reação, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerol,

completando a substituição acíclica. Como na catálise básica, o diacilglicerol sofre mais duas saturações consecutivas, fornecendo duas unidades adicionais do éster graxo (MARQUES, 2008). O mecanismo de reação de transesterificação com catalisador ácido está apresentado abaixo na figura 6.

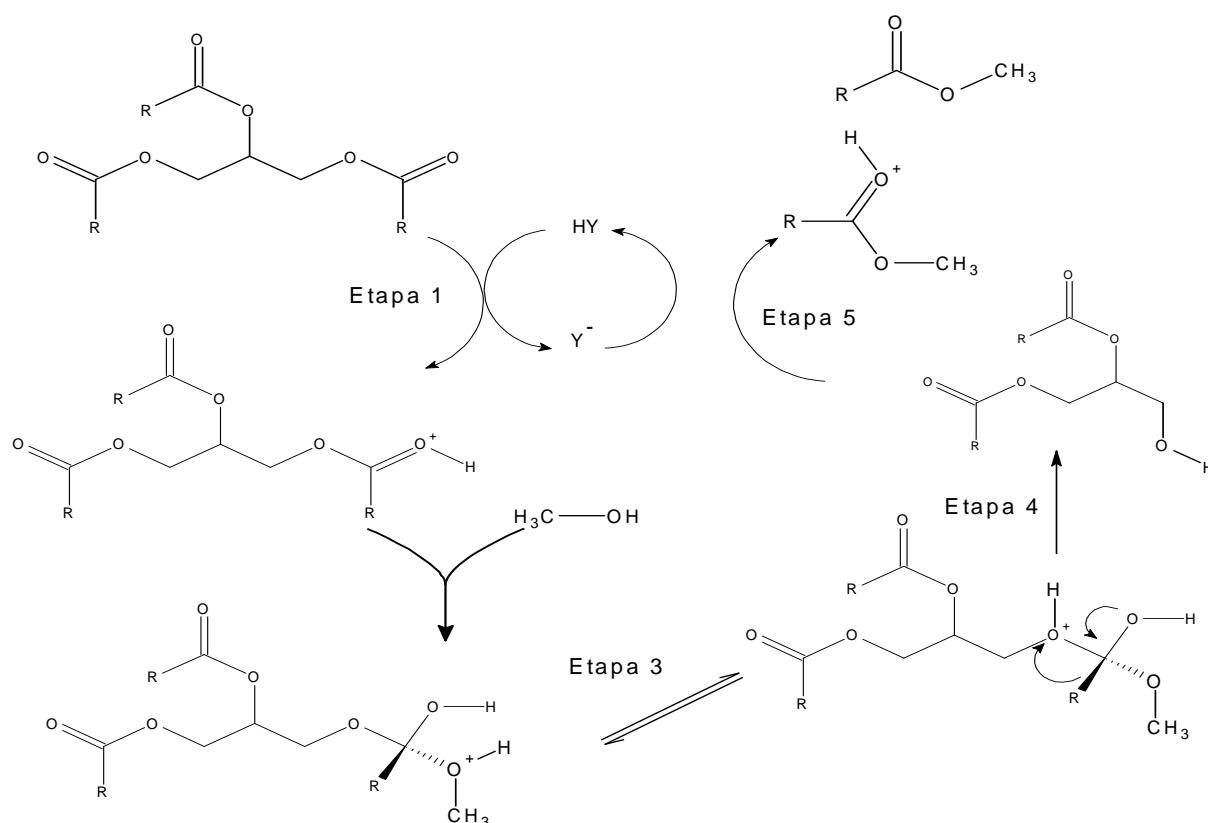


FIGURA 6 – MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR ALCALINO
 FONTE: MARQUES *et al* (2008)

3.1.2 Matéria prima para a produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias primas distintas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez (KNOTHE *et al*, 2006).

O Brasil é um país que detém grande parte de seu território destinado à produção de oleaginosas e, conseqüentemente, dispõem de uma gama muito grande de plantas que podem servir como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel, como é o caso da palma, babaçu, soja, girassol, amendoim, mamona e dendê (GERIS *et al*, 2007).

Na produção do biodiesel destaca-se o óleo de soja, por representar aproximadamente 90 % de toda a produção de óleo vegetal do Brasil (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2004).

A tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos de diferentes matrizes utilizadas na produção de biodiesel.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE DIFERENTES MATRIZES UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Óleos e Gorduras	Composição em Ácidos Graxos (% em massa)						
	Láurico C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Merístico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Palmitico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Esteárico C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oléico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoléico C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico C ₁₈ H ₂₈ O ₂
Algodão	-	1,50	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,50	6,0 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Côco	-	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	40 - 15,3	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,30	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

FONTE: RINALDI *et al* (2007)

Os alcoóis de cadeia curta são os mais utilizados no processo de transesterificação de óleo vegetal, como demonstrado anteriormente, destacando-se o metanol, devido ao seu baixo custo e alto nível de conversão (RASHID *et al*, 2008). No entanto, no Brasil, devido à produção em larga escala de etanol, este se apresenta como uma ótima alternativa, porque torna o processo menos dependente de matérias primas derivadas do petróleo conferindo valor sócio-ambiental ao produto (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2007).

Em relação aos catalisadores utilizados na produção de biodiesel podem ser bases, ácidos ou catalisadores enzimáticos (LIU *et al*, 2007).

Os catalisadores mais comuns na produção de biodiesel são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. Sendo o hidróxido de sódio o mais comum por proporcionar a reação maior velocidade e rendimento (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2007).

3.1.3 Glicerol livre na produção do biodiesel

Na transesterificação de óleos vegetais são produzidos ésteres de ácidos graxos e glicerol. Após a reação são encontradas quantidades remanescentes de tri-, di- e monoacilgliceróis no produto final. Quando esta porção é somada ao glicerol livre recebe o nome de glicerol. O glicerol é insolúvel no biodiesel, de modo que sua remoção pode ser facilmente obtida por decantação ou centrifugação. Pequenas gotículas de glicerina livre são capazes de se dissolverem no biodiesel. Alcoóis podem agir como co-solventes proporcionando o aumento da solubilidade do glicerol livre no biodiesel. Amostras destiladas de biodiesel tendem a apresentar maiores problemas com o glicerol livre, porque estes contaminantes podem ser carregados com os ésteres durante o processo de destilação (KNOTHE, 2006).

A presença de glicerol em excesso no biodiesel geralmente ocasiona problemas como a deposição de glicerol nos tanques de armazenamento e entupimento de filtros de combustíveis, além de causar problemas de combustão nos motores. Devido a estes fatores, limites de glicerol são usualmente estabelecidos na norma ASTM D6584 que exige valores inferiores a 0,24 % de glicerol total no produto final, o que representa um rendimento superior a 97,7 % de conversão na reação de transesterificação (KNOTHE, 2006).

3.1.4 Alcoóis residuais e catalisadores

Alcoóis, como o metanol e o etanol, assim como os catalisadores alcalinos são facilmente removidos do biodiesel por apresentarem maior solubilidade na fração rica em glicerina, de maior polaridade, de modo que a maior parte deste material é removida na separação do glicerol. No entanto, cerca de 2 a 4 % de alcoóis ainda podem ser encontrada no biodiesel, o que pode representar até 40 % do excesso de álcool empregado na reação. Grande parte das unidades de produção recupera esses alcoóis por meio de processos de evaporação a vácuo. Um valor específico para o metanol no biodiesel é sugerido pela norma EN 14214, a qual estabelece 0,2 % de metanol no biodiesel. Testes demonstraram que mesmo pequenas concentrações de metanol no biodiesel podem reduzir consideravelmente o seu ponto de fulgor ou ponto de inflamabilidade resultando em efeitos negativos no

desempenho do biodiesel como combustível. Assim, a norma ASTM limita a quantidade de álcool a concentrações muito baixas ($< 0,1 \%$) (KNOTHE, 2006).

Grande parte do catalisador utilizado na reação de transesterificação é removida com o glicerol. Embora, um valor limite para o catalisador residual não esteja incluído na norma ASTM, sua limitação se dá por meio da norma européia EN 14214 que limita a ocorrência de cálcio e magnésio no biodiesel, assim como os metais alcalinos sódio e potássio (KNOTHE, 2006).

3.2 FORMAÇÃO DE EMULSÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Uma emulsão consiste na dispersão por meio de pequenas gotas de um líquido em outro, sendo os mesmos imiscíveis entre si. Embora seja possível gerar uma emulsão por mecanismos mecânicos, uma emulsão somente se torna estável quando se utiliza um emulsificante. O emulsificante é uma substância responsável por diminuir a tensão interfacial, permitindo assim que a emulsão se estabilize (MORRISON; ROSS, 2002).

O emulsificante é uma substância anfifílica, ou seja, uma substância com um segmento apolar e um grupamento polar. A parte polar é a responsável, no caso de uma emulsão óleo em água, por manter as micelas (molécula de óleo solvatada por moléculas do emulsificante) separadas umas das outras, evitando com isso o fenômeno de coalescência (WUST, 2004; ISRAELACHVILI, 1985).

A utilização de alcoóis de cadeia longa na produção de biodiesel favorece a solubilidade dos ésteres formados na glicerina, gerada como subproduto. Desta maneira, a separação das fases é prejudicada e há a diminuição do rendimento da reação de transesterificação. Devido a este fato, a rota metílica e a rota etílica são as principais rotas de produção de biodiesel na presença de catalisadores, proporcionando maior rendimento e velocidade de reação (SCROCCARO, 2009).

No entanto, a utilização de álcool em excesso na reação de transesterificação pode funcionar como solvente, facilitando a solubilidade do glicerol na fase éster, dificultando a separação do glicerol que geralmente ocorreria facilmente, favorecendo a formação de emulsões (KNOTHE, 2006).

Quando matérias primas de baixa qualidade são utilizadas na produção de biodiesel, quantidades significantes de ácidos graxos livres (AGL) podem estar

presentes e ao reagirem com catalisadores alcalinos formam sabões e água, inibindo a separação de fases entre o glicerol e os ésteres, contribuindo com a formação de emulsões durante a lavagem aquosa (KNOTHE, 2006).

As emulsões formadas na rota metílica são menos estáveis do que as observadas na rota etílica devido à presença de água oriunda da reação com catalisadores alcalinos ou pela utilização de alcoóis hidratados (HANNA, 1999).

A formação de emulsões na produção do biodiesel é indesejada, por tornar a separação dos compostos obtidos nas reações de transesterificação complicada, além de, diminuir o rendimento da reação (HANNA, 1999).

3.3 EFEITO “SALTING OUT” E “SALTING IN”

Um eletrólito forte é um sal com grande capacidade de dissociação. Normalmente, eletrólitos inorgânicos como o cloreto de sódio, quando dissolvidos em água se apresentam quase que totalmente dissociados na forma de cátions e ânions. Já um eletrólito orgânico, como o acetato de sódio, apresenta baixo grau de dissociação, sendo encontrado em solução quase que totalmente na forma neutra (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A adição de um eletrólito forte em um sistema pode alterar a partição dos componentes nas fases em equilíbrio. As complexas interações entre os íons do eletrólito e as moléculas de um solvente polar, como a água, pode alterar a solubilidade de um determinado componente. O efeito “salting out” ocorre quando o eletrólito diminui a solubilidade do solvente, enquanto que o efeito “salting in” é descrito pelo aumento da solubilidade do mesmo (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

3.4 FUNDAMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES

O estado de equilíbrio pode ser definido como, o estado em que os potenciais capazes de produzir algum fluxo são nulos. Nos processos industriais, três são os potenciais possíveis de provocarem algum tipo de fluxo:

- Potencial térmico: surge devido à diferença de temperatura (T) e é responsável pelo fluxo de calor;

- Potencial mecânico: surge devido à diferença de pressão (P) e é responsável pelos processos de compressão e expansão;
- Potencial químico (μ): responsável pelo trabalho exigido no transporte de massa.

Sendo (T e P) propriedades mensuráveis, o equilíbrio térmico e mecânico podem ser observados quando a pressão e a temperatura das fases forem iguais.

Assim:

$$T(\alpha) = T(\beta) \dots = T(\pi) \quad (1)$$

$$P(\alpha) = P(\beta) \dots = P(\pi) \quad (2)$$

Onde: α , β e π representam fases de sistemas multicomponentes.

Entretanto, para garantir o equilíbrio termodinâmico de um sistema é necessário também que o equilíbrio químico seja atingido, ou seja, os potenciais químicos de cada um dos componentes do sistema devem ser igual independente da fase em que se encontre (SMITH *et al*, 2005).

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) \dots = \mu(\pi) \quad (3)$$

Por não ser possível a averiguação do equilíbrio químico de um sistema por ser uma propriedade não mensurável, a termodinâmica tem como desafio estabelecer relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em funções de propriedade possíveis de ser medida como pressão, temperatura, volume, capacidade calorífica, etc. Partindo da equação fundamental da termodinâmica em termos de energia livre de Gibbs, tem-se que em sistemas abertos a temperatura e pressão constantes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (PRAUSNITZ, 1999).

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (4)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (5)$$

A fugacidade (f) é dada como função auxiliar da energia livre de Gibbs em termos de potencial químico, representada pela equação:

$$dG = RT d(\ln f_i) \quad (6)$$

Onde:

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

f_i = fugacidade do componente i .

Desta forma chega-se ao critério de equilíbrio químico para sistemas fechados baseando-se na isofugacidade de cada componente:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \dots = f_i^\pi \quad (7)$$

Devido à fugacidade ser uma propriedade abstrata na grande maioria dos casos, duas funções auxiliares surge para relacioná-la as propriedades mensuráveis (P , V e T). O coeficiente de atividade (γ) e o coeficiente de fugacidade (ϕ) são definidos pelas equações (8) e (9), respectivamente:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (8)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{y_i f_i^o} \quad (9)$$

Nas quais:

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

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

\hat{f}_i^v, \hat{f}_i^L = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

f_i^0 = fugacidade do componente i puro no estado de referência;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

P = pressão do sistema.

O coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}$) representa o distanciamento da idealidade do componente na mistura em relação a um gás ideal, enquanto o coeficiente de atividade (γ) a não idealidade em relação a uma solução ideal. Ambos são relacionados com a equação da energia livre de Gibbs por meio da seguinte equação:

$$\overline{G}_i^R = \ln \hat{\phi}_i = RT \int_0^P \left(\overline{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (10)$$

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (11)$$

Sabendo que (\overline{G}_i^R) é a energia livre de Gibbs parcial molar residual, definida como a diferença entre \overline{G}_i e \overline{G}_i^{gi} (\overline{G}_i do gás ideal), $\overline{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ é o volume parcial molar do componente i e que \overline{G}^E é a energia de Gibbs de excesso parcial molar, a qual pode ser definida como a diferença entre energia livre de Gibbs do componente i na solução real (\overline{G}_i) e a energia livre de Gibbs na solução ideal (\overline{G}_i^{ideal}), assim temos:

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{ideal} \quad (12)$$

$$\overline{G}_i^R = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{gi} \quad (13)$$

3.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Certos pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a determinadas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com composições distintas. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH *et al*, 2000).

Partindo do critério do equilíbrio das fases para as fases (α e β) e introduzindo o coeficiente de atividade do componente (i) para ambas as fases, temos que:

$$x_i \gamma_i f_i^\alpha = x_i \gamma_i f_i^\beta \dots = x_i \gamma_i f_i^\pi \quad (14)$$

Se adotarmos que todos os componentes são líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, podemos estabelecer o mesmo estado de referência para todos os componentes do sistema. De maneira que $f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} = f_i^{puro}$ para todos os componentes, chegando à seguinte equação:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (15)$$

Desta forma, os coeficientes de atividade dos componentes i 's são calculados a partir de modelos para cálculo da energia livre de Gibbs molar em excesso para ambas as fases:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad (16)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad (17)$$

Podemos escrever n equações com 2n variáveis intensivas (T, P e as n-1 frações molares independentes em cada fase). Desta forma, as equações de equilíbrio líquido-líquido demandam a especificação dos valores numéricos de n variáveis intensivas.

Para que seja possível a determinação do coeficiente de atividade, se faz necessário a construção de expressões para se obter a G^E como função da temperatura, pressão e composição.

Em misturas líquidas a baixas pressões, o efeito desta variável é desprezível. O efeito da temperatura não é desprezível neste tipo de sistema, mas tem pouca ou nenhuma influência se considerarmos uma faixa de temperatura moderada (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

3.6 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTE DE ATIVIDADE

As funções de G^E são expansões algébricas e seus parâmetros são obtidos por meio de regressão de dados experimentais em função das frações molares dos componentes do sistema e da temperatura da solução.

Existem vários modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a equação de expansão de Ridlich/Kister, a equação de Margules e a equação de Van Laar, as quais são utilizadas no tratamento mais generalista demonstrando grande flexibilidade no ajuste dos dados de sistemas binários líquido-vapor (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

Sistemas mais complexos requerem modelos como o modelo de Wilson, NRTL, UNIQUAC, entre outros, os quais possuem fundamentação teórica em considerações moleculares. O desenvolvimento teórico da termodinâmica molecular destes modelos é baseado na teoria da composição local que tem o seu fundamento baseado no conceito de que, dentro de uma solução líquida composições locais,

diferentes das composições globais da mistura, são supostamente responsáveis pela orientação molecular de curto alcance e não aleatória que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH *et al*, 2000).

A partir da equação de Wilson (1964), a qual se baseia na não randomicidade das misturas, diversas equações foram propostas como a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (Universal Quase Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). Estas equações representam muito bem as propriedades de misturas fortemente não ideais, o que não é observado nas equações clássicas, apresenta dependência com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes utilizando apenas componentes de interação binários (SMITH *et al*, 2000).

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

3.6.1 UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que constitui uma extensão da teoria Quasi-Química de Guggenheim (1952) para moléculas não aleatoriamente distribuídas em mistura contendo componentes de diferente tamanho. Esta extensão foi chamada de teoria Quasi-Química Universal, ou pela expressão equivalente em inglês UNIQUAC.

A equação UNIQUAC para G^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve uma contribuição puramente entrópica e uma parte residual, em que está presente a influência das forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura.

$$G^E = G_{Combinatorial}^E + G_{residual}^E \quad (18)$$

A parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e forma das moléculas, e para seu cálculo são necessários apenas dados dos componentes puros (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

O modelo de Wilson considera um sistema em que todas as moléculas são esféricas e de mesmo tamanho. O modelo NRTL considera a distribuição não aleatória das moléculas por causa da interação energética entre as mesmas. O modelo UNIQUAC se mostra melhor na representação de sistemas polares por considerar as formas diferentes entre as moléculas e a distribuição não aleatória das moléculas (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). A parte residual depende das forças intermoleculares e nela aparecem os parâmetros ajustáveis. Para misturas multicomponentes o termo combinatorial é dado por:

$$\frac{G_C^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (19)$$

Onde: (z) é o número de coordenações (fixado em 10) e (Φ) é a fração de segmento médio, definida por:

$$\phi \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j} \quad (20)$$

E (θ) é a fração de área média definida por:

$$\theta \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j} \quad (21)$$

O termo residual é dado por:

$$\frac{G_R^E}{RT} = -\sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (22)$$

Onde:

$$\tau_{ji} = \exp \left\{ \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right\} \quad (23)$$

As equações estão baseadas em parâmetros estruturais dos componentes puros, sendo (r_i) componentes de volume e (q_i) parâmetros de área do componente puro.

Para a expressão de $G_{combinatorial}^E$ há duas variáveis de composição, $(\theta = f(q_i))$ e $(\phi = f(r_i))$, e nenhum parâmetro a ser ajustado. Na expressão residual existe uma variável de composição $(\phi = f(q_i))$ e dois parâmetros binários a serem ajustados $(\tau_{ji}$ e $\tau_{ij})$, e estes estão relacionados à energia de interação entre as moléculas i e j .

Assim, em termos do coeficiente de atividade definimos a equação do modelo UNIQUAC por:

$$\ln \gamma = \ln \gamma_{combinatorial} + \ln \gamma_{residual} \quad (24)$$

De forma que:

$$\ln \gamma_{combinatorial} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (25)$$

$$\ln \gamma_{residual} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \gamma_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \gamma_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (26)$$

Sendo R a constante dos gases e definindo que $b_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})/R$ e $b_{ji} = (u_{ji} - u_{jj})/R$, podem-se representar os parâmetros (τ_{ji} e τ_{ij}) em função de (b_{ij} e b_{ji}) tendo no modelo dois parâmetros ajustáveis.

3.6.2 NRTL

O desenvolvimento do modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquid Model) foi baseado no conceito de composição local. Uma das vantagens deste modelo é a aplicabilidade tanto ao equilíbrio líquido-vapor como para o líquido-líquido.

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, o modelo NRTL não oferece muitas vantagens sobre outros modelos termodinâmicos, mas para sistemas fortemente não ideais pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os 3 parâmetros do modelo. O modelo NRTL pode facilmente ser estendido para misturas multicomponentes.

No modelo NRTL o coeficiente de atividade, quando se emprega a composição expressa em fração mássica, assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^C \tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^C \tau_{kj} G_{kj} w_k}{\sum_k^C \frac{G_{hj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (27)$$

Sendo que:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij});$$

$$\tau_{ij} = A_{ij}/T;$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}.$$

Onde: (C) é o número de componentes; (τ_{ij} e G_{ij}) são parâmetros do modelo; (γ_i , w_i e M_i) correspondem ao coeficiente de atividade, fração mássica e o peso molecular

do componente i ; (A_{ij}, A_{ji}) parâmetros de interação e (α_{ij}) fator de não aleatoriedade. Todos são parâmetros ajustáveis do modelo termodinâmico.

3.6.3 NRTL eletrolítico

O modelo NRTL eletrolítico é um modelo versátil para o cálculo de coeficientes de atividade. Utilizando pares de parâmetros binários, o modelo pode representar sistemas eletrolíticos aquosos, bem como sistemas eletrolíticos de solventes mistos em ampla faixa de concentrações de eletrólitos. Este modelo pode calcular coeficientes de atividade para espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos e mistos. O modelo se reduz ao conhecido modelo NRTL quando concentrações eletrolíticas tornam-se zero (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

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

Originalmente, o modelo NRTL eletrolítico foi proposto por Chen *et al* (1982) para sistemas eletrolíticos aquosos. Estudos posteriores de Mock *et al* (1986 e 1984) estenderam o modelo para sistemas eletrolíticos de solventes mistos.

O modelo é baseado em duas suposições fundamentais:

- **Hipótese de Repulsão de Íons Semelhantes:** afirma que a composição local dos cátions em torno deles próprios é zero (o mesmo é válido para os ânions). Isto é baseado na suposição de que as forças repulsivas entre íons de cargas iguais são extremamente grandes. Esta suposição pode ser justificada sobre a base de que forças repulsivas entre íons de mesmo sinal são muito fortes para as espécies vizinhas (Ex.: em um cristal salino, os vizinhos imediatos de algum íon central são sempre íons de cargas opostas);
- **Eletroneutralidade Local:** afirma que a distribuição de cátions e ânions em torno de uma espécie molecular central é tal que a carga iônica local líquida é zero. A

eletroneutralidade local tem sido observada para moléculas contidas nas fendas dos cristais cristalinos (GITIRANA, 2007).

Foi proposto por Chen *et al* (1982) uma expressão para a energia livre de Gibbs excedente, que contém duas contribuições: uma contribuição para as interações íon-íon de longo alcance, que existem em torno dos vizinhos imediatos de uma espécie iônica central e a outra para as interações locais que existem na vizinhança imediata de alguma espécie central.

No modelo, a expressão de Pitzer-Debye-Hückel não simétrico e a equação de Born são utilizadas para representar as contribuições de interações íon-íon de longo alcance, e a teoria Non-Random-Two-Liquid (NRTL) é utilizada para representar as interações locais. O modelo de contribuição por interação local é desenvolvido como um modelo simétrico, baseado sobre estados de referência de solvente puro e eletrólitos como líquido puro completamente dissociado. A normalização do modelo é feita para coeficientes de atividade à diluição infinita, com o objetivo de se obter um modelo não-simétrico. Esta expressão NRTL para interações locais, a expressão de Pitzer-Debye-Hückel e a equação de Born são acopladas para obter energia livre de Gibbs excedente:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{E,lc}}{RT} \quad (28)$$

3.6.4 UNIFAC

O método de contribuição de grupo UNIFAC é amplamente aplicado na predição do coeficiente de atividade em fase líquida de misturas não eletrolíticas e não poliméricas a baixa e moderadas pressões e a temperaturas entre 275 e 425 K. Os parâmetros necessários para o uso do UNIFAC são os parâmetros relacionados ao volume (R_k) e à área superficial (Q_k), e os parâmetros de interação entre grupos (a_{mn} e a_{nm}). A cada ano, surgem diversos trabalhos científicos apresentando tabelas com valores de parâmetros de interação entre grupos revisados e atualizados (GITIRANA, 2007).

No modelo UNIFAC assim como no UNIQUAC a função de Gibbs em excesso é calculada como a soma dos termos combinatorial e residual:

$$G^E = G_C^C + G_r^R \quad (29)$$

Onde: (G^E) é a função de Gibbs em excesso e (G_C^C e G_r^R) são as funções de Gibbs em excesso combinatorial e residual, respectivamente.

A expressão combinatorial pode ser obtida da mecânica estatística. A expressão combinatorial de Flory-Huggins pode ser descrita como:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \quad (30)$$

Onde: (γ_i^C) é o coeficiente de atividade do componente i na mistura; (x_i) é a fração molar do componente i e (ϕ_i) é a fração de volume do componente mistura.

A contribuição residual é dada pelo termo:

$$\frac{G_r^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_{ii}}{\theta_i} \right) \quad (31)$$

Onde: (θ_{ii}) é a fração de área superficial local.

3.7 EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS TERNÁRIOS ÉSTER, GLICEROL E ÁLCOOL

Os estudos do equilíbrio de fases de sistemas ternários compostos por ésteres de ácidos graxos, glicerol e alcoóis são fundamentais para viabilizar a simulação e otimização de reatores e de linhas de purificação em plantas de produção de biodiesel (ANDREATTA *et al*, 2008).

Durante a produção do biodiesel pelo processo convencional à pressão atmosférica, os dois componentes iniciais álcool/triacilglicerídeo reagem dando origem a um sistema bifásico parcialmente miscível, constituído por álcool, glicerol e éster de ácido graxo. A fase inferior é rica em glicerol e a fase superior rica em éster de ácido graxo. Resíduos de catalisadores, água e sabões podem estar presentes

na mistura reacional, o que dependerá dos processos de reação e das matérias primas utilizadas nestes processos (ANDREATTA *et al*, 2008).

A formação de mono, di, triglicerídeos e sabões durante o processo de produção do biodiesel favorecem a formação de emulsões estáveis podendo caracterizar um sistema pseudo-homogêneo (STAMENKOVIC *et al*, 2008).

A modelagem termodinâmica destes sistemas vem sendo realizada por meio de modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade como os modelos UNIQUAC, UNIFAC-Dortmund e NRTL (ANDREATTA *et al*, 2008).

Devido à presença de pontes de hidrogênio, dois modelos associativos vêm sendo aplicados a dados experimentais destes sistemas: a equação de estado com contribuição de grupos (GCA-EOS) e o UNIFAC modelo de atividade com associação (A-UNIFAC) (ANDREATTA *et al*, 2008).

Desta forma, questões relacionadas a propriedades de solubilidade dos componentes do biodiesel constituem-se um importante problema a ser solucionado (ANDREATTA *et al*, 2008).

3.8 METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA

3.8.1 Princípio básico da cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação de substâncias volatilizáveis por meio da percolação de uma corrente de gás sobre uma fase estacionária (McNAIR; BONELLI, 1965).

Existem diversas configurações de equipamentos de cromatografia gasosa, mas em linhas gerais os modelos seguem a mesma arquitetura diferindo entre si apenas em maior ou menor complexidade. A figura 7 apresenta o esquema de um sistema cromatográfico a gás.

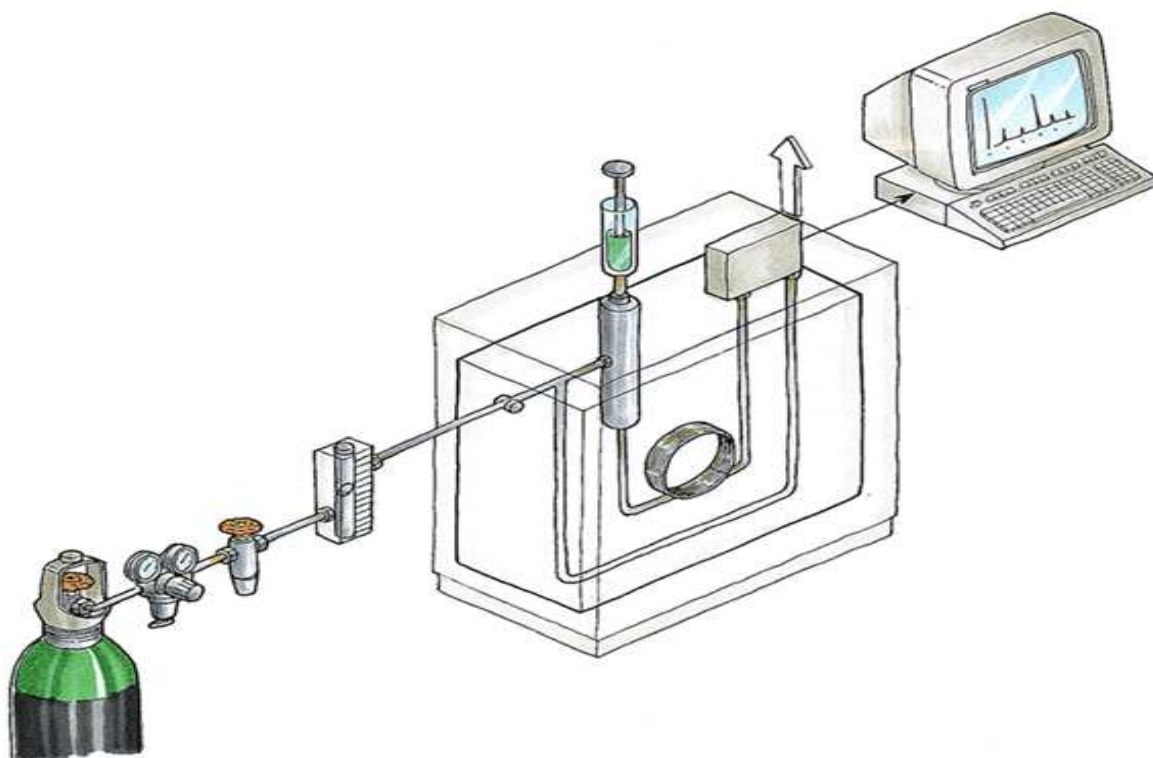


FIGURA 7 – ESQUEMA DE UM SISTEMA CROMATOGRÁFICO A GÁS

Os gases mais utilizados como gás de arraste na cromatografia gasosa são o Hélio, Nitrogênio, Hidrogênio e Argônio. A escolha dependerá de fatores como: disponibilidade, pureza exigida, consumo e o tipo de detector empregado (AQUINO; NUNES, 2003).

Em relação à introdução de amostras no sistema cromatográfico existem várias modalidades, com ou sem divisão da amostra (*Split/Splitless*), ou ainda com a injeção da amostra direto na coluna (*on-column*), sendo que cada técnica possui particularidades podendo aumentar ou diminuir a sensibilidade ou eficiência do processo de separação (AQUINO; NUNES, 2003).

As colunas cromatográficas utilizadas em CG podem ser divididas em dois grupos principais: colunas recheadas e colunas tubulares abertas. Os materiais mais utilizados na fabricação dos tubos são geralmente cobre, aço, inox, alumínio e vidro. Polímeros como a série PORAPAK[®] (Waters Associates) e Chromosorb[®] (Johns Manville), e polímeros de estireno modificados são exemplos de recheio para colunas cromatográficas.

O detector em CG é o dispositivo responsável por transformar em um sinal elétrico convenientemente a variação do gás de arraste ao sair da coluna

cromatográfica. O sinal elétrico é registrado e a área dos picos é integrada para fins de quantificação (CIOLA, 1985).

Atualmente os detectores mais utilizados são: o detector de condutividade térmica (DCT), o detector de ionização por chama (DIC), o detector de captura de elétrons (ECD) e o detector de fósforo e nitrogênio (DNP) (CIOLA, 1985).

A cromatografia quantitativa em colunas esta baseada na comparação da altura ou área do pico analítico com a de um ou mais padrões. Se as condições forem controladas apropriadamente, estes parâmetros variam linearmente com a concentração (SKOOG, 2002).

A maior precisão em cromatografia quantitativa é obtida com o uso de padrões internos devido à redução das incertezas introduzidas na injeção da amostra. Neste procedimento, uma quantidade de uma substância medida cuidadosamente, que atua como padrão interno, é introduzido em cada amostra e a razão entre as áreas dos picos do analito e do pico do padrão interno funciona como parâmetro analítico (SKOOG, 2002).

3.8.2 Métodos analíticos para determinação de ésteres de ácidos graxos, glicerol e etanol

Os primeiros métodos empregados na análise de ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) utilizavam a cromatografia de camada delgada com detector de ionização de chama (TLC/FID), os quais eram destinados ao estudo de variáveis que afetavam o rendimento da reação de esterificação de óleos vegetais (FOGLIA, 2004).

Posteriormente os produtos da reação de transesterificação passaram a ser analisado por CG, passando a ser possível a quantificação de ésteres, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos em uma única corrida cromatográfica (FOGLIA, 2004).

Atualmente este é o método analítico mais utilizado na determinação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), o mesmo não ocorre na quantificação de acilgliceróis que necessitam passar por processos de derivatização por trimetilação ou acetilação dos grupos hidroxilas em mono e diglicerídeos antes de sua análise (HOLCAPEK *et al*, 1999).

Vários métodos cromatográficos para a determinação de glicerol em ésteres de ácido graxo vêm sendo desenvolvidos. A determinação direta sem prévia derivatização é uma das alternativas para a quantificação deste composto em concentrações superiores a 0,02 % (MITTELBAACH, 1996).

A norma ASTM Standard 6584 e sua versão européia EN 140105 recomendam a utilização da cromatografia gasosa com detector de ionização de chama na determinação da glicerina livre e total presentes no biodiesel (DI NICOLA, 2008).

O método analítico para determinação de etanol e metanol em ésteres de ácidos graxos é regulamentado pela norma EN 14214 e BS EN 14110:2003, que determina a utilização de cromatografia gasosa pela técnica de *headspace* (PARASCHIVESCU *et al*, 2007).

3.8.3 Validação de metodologia analítica

A validação tem como objetivo a confiabilidade analítica do laboratório ou do método escolhido ou desenvolvido para se obter o resultado. Não existe um modelo pronto para validar um sistema, sendo interessante adequar as condições às necessidades pretendidas. A validação é um processo considerado caro e deve ser considerado como um investimento e não uma despesa (LEITE, 2002).

Existem diversos modelos de procedimentos descritos de validação, cada um com suas características próprias, como exemplo, pode-se citar o sistema proposto pela United States Environmental Protection Agency (US-EPA), que difere em muitos aspectos do modelo sugerido pela Food and Drug Administration (US-FDA). No Brasil os modelos sugeridos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) possuem algumas discrepâncias com aqueles sugeridos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (LANÇAS, 2004).

O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), também possui sua própria metodologia de validação, no entanto, apesar dessas variações, muitas etapas são comuns a maioria dos procedimentos que envolvem análise quantitativa de componentes presentes em matrizes complexas como, água, alimentos, fluídos biológicos, entre outros (LANÇAS, 2004).

Não há um consenso sobre quais parâmetros devem constar em um processo de validação, mas os seguintes, normalmente fazem parte da maioria dos processos: Exatidão, Precisão, Fidelidade, Linearidade, Limite de Quantificação e Detecção, Sensibilidade, Especificidade, Recuperação, Robustez, Estabilidade e Intervalo de Confiança (LANÇAS, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado em três etapas: (1) desenvolvimento e validação da metodologia analítica, (2) obtenção experimental dos dados de equilíbrio líquido-líquido e (3) modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases. Neste capítulo será apresentada a descrição dos reagentes utilizados e das três etapas.

4.1 REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes: glicerol (> 99 % GC, Sigma-Aldrich); estearato de etila (> 97 % GC, Sigma-Aldrich); etanol (99 % Merck); 1, 2, 4 butanetriol (> 95% Fluka) e palmitato de etila (> 99 % Sigma-Aldrich). Os reagentes utilizados não foram submetidos a nenhum processo de purificação.

4.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

Foram utilizadas duas técnicas analíticas na determinação da composição das fases em equilíbrio: a cromatografia a gás e a condutivimetria. A cromatografia a gás capilar com detector de ionização por chama (CG-DIC) foi empregada na quantificação do glicerol, etanol e estearato de etila. Já a condutivimetria foi utilizada para a determinação da quantidade de sal nos sistemas eletrolíticos.

4.2.1 Quantificação de glicerol e estearato de etila

A metodologia analítica desenvolvida baseou-se nas normas ASTM Standard 6584-08 e suas versões europeias EN 14105:2003 e 14106:2003, as quais recomendam a utilização da cromatografia gasosa com detector de ionização de chama na determinação da glicerina livre e total presentes no biodiesel. Estes métodos são aplicados na determinação de concentrações de glicerina total presentes em ésteres metílicos na faixa de 0,005 a 0,05 % e a amostra é analisada após silanização com N-metil-N(trimetilsilil) trifluoracetamida.

Estes métodos submetem o sistema analítico a condições extremas, o que reduz consideravelmente a vida útil do mesmo. Além disso, exigem equipamentos

com colunas cromatográficas com características específicas para a realização destes ensaios o que encarecem ainda mais o processo analítico.

Não foi possível utilizar os métodos descritos nas normas citadas acima, em razão das concentrações de glicerina presentes nas amostras ser muito superiores aos limites pré-estabelecidos pelas normas citadas anteriormente.

A metodologia desenvolvida buscou a determinação de glicerol por meio da injeção direta da amostra sem prévio tratamento. Além disso, foi realizada a quantificação simultânea de éster de ácidos graxos (estearato de etila) utilizando a cromatografia em fase gasosa como ferramenta analítica para análise de amostras com alto teor de glicerina. Este método pretende contribuir com o controle de processos, verificando de forma confiável e precisa as possíveis perdas de ésteres na fase rica em glicerol. O método pretende auxiliar também no controle de qualidade da glicerina produzida, a fim de avaliar a sua aplicação em processos mais nobres como na indústria farmacêutica e de alimentos.

No desenvolvimento da metodologia analítica para a quantificação do glicerol e do éster de ácido graxo, estearato de etila, assim como nos ensaios para quantificação deste analitos, utilizou-se um cromatógrafo a gás (CG-DIC) da marca Varian modelo CP 3900, equipado com coluna capilar WCOT-VF-1 ms de 15 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme líquido de 0,25 μm .

O glicerol e o estearato de etila foram quantificados por padronização interna utilizando o 1, 2, 4 butanetriol como padrão interno para o glicerol e o palmitato de etila para o estearato de etila. O método cromatográfico para a determinação do glicerol e do estearato de etila segue as condições descritas abaixo:

- Gás de arraste: Nitrogênio;
- Detector: DIC 300 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do injetor: 260 $^{\circ}\text{C}$;
- Volume de injeção: 0,5 μL ;
- Razão de split: 100:1;
- Programa de temperatura do forno de coluna: a temperatura inicial de 120 $^{\circ}\text{C}$ foi mantida por 5 minutos, sendo elevada a 250 $^{\circ}\text{C}$ a uma razão de 26 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantido nessa temperatura por 5 minutos, totalizando 15 minutos de corrida.

4.2.2 Quantificação do etanol

O etanol foi quantificado por padronização externa utilizando a técnica de *headspace*, baseando-se na norma europeia EN 14214. Foi empregado um cromatógrafo da marca Varian modelo 450 GC, equipado com sistema Combi Pal e coluna capilar CPSIL 5CB de 60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme líquido de 1 μm .

Condições cromatográficas:

- Modo de injeção: Split-razão 1 : 50;
- Gás de arrase: Hélio;
- Detector DIC: 250 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do Injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$;
- Volume de Injeção: 200 μL ;
- Temperatura: 300 $^{\circ}\text{C}$;
- Fluxo: 1 mL/min;
- Programa de temperatura do forno da coluna: a temperatura inicial de 30 $^{\circ}\text{C}$ foi mantida por 6 minutos, sendo elevada a 80 $^{\circ}\text{C}$ a uma razão de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantido nesta temperatura por 10 minutos totalizando 15 minutos de corrida.

As condições analíticas utilizadas nos sistema headspace foram às seguintes:

- Temperatura da seringa: 60 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura da amostra: 60 $^{\circ}\text{C}$;
- Tempo de incubação: 3,0 minutos;
- Agitação: 500 rpm 10/10 s.

4.2.3 Quantificação do eletrólito

A concentração de cloreto de sódio (eletrólito) presente nas amostras retiradas dos sistemas eletrolíticos em equilíbrio foi quantificada por meio da determinação da condutividade com o auxílio de um condutivímetro da marca Digimed[®] modelo DM3, provido de cápsula com anel de platina.

O método analítico consistiu na preparação de uma solução padrão, na concentração de 200 mg/L de cloreto de sódio em etanol, a partir, da qual foram efetuadas diluições buscando cobrir toda a faixa de trabalho. Após o preparo das

soluções padrão as mesmas foram submetidas à leitura da condutividade em triplicada, a fim de construir uma curva de calibração utilizada na quantificação das amostras dos sistemas eletrolíticos.

A leitura da condutividade foi realizada diretamente nas amostras retiradas dos sistemas em equilíbrio (aproximadamente 5 mL).

4.2.4 Validações da metodologia analítica para a determinação de glicerol e estearato de etila

Devido às modificações propostas na metodologia analítica para a quantificação do glicerol e do estearato de etila, foi necessário realizar a validação desta nova técnica analítica.

A validação da metodologia analítica foi realizada conforme os parâmetros: precisão, exatidão, especificidade e seletividade, robustez, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). Entretanto, foram preparadas amostras-testes, a fim de permitir a avaliação destes parâmetros.

Preparo das Amostras-Teste

Partindo da solução estoque (10.000 mg/L-1) foi realizado o preparo das amostras-teste por meio da diluição das mesmas, seguida da adição dos respectivos padrões internos: 1, 2, 4 butanotriol para a quantificação do glicerol e palmitato de etila para a quantificação do estearato de etila. As soluções estoque foram diluídas na proporção 1 : 2 e 1 : 3, obtendo-se desta forma três concentrações: 100 % (10.000 mg/L), 50 % (5.000 mg/L) e 25 % (2.500 mg/L).

Exatidão

A exatidão foi avaliada confrontando os resultados obtidos com o valor tido como verdadeiro das substâncias de referência a partir do resultado de 10 injeções de amostras com concentrações conhecidas. A avaliação foi efetuada por meio do desvio-padrão relativo (RSD) e do intervalo de confiança da média (ICM).

Precisão

Para a avaliação do parâmetro analítico precisão, preparou-se amostras em três níveis de concentração dos analitos de interesse (100, 50 e 25 %) de acordo com o protocolo descrito acima e injetou-se no sistema cromatográfico em número de 10 repetições. A precisão foi expressa através do intervalo de confiança da média, calculada pela equação (32).

$$ICM = \bar{X} \pm t_{n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (32)$$

Sendo, (t_{n-1}) o valor crítico da distribuição, (t) de Student com (n-1 grau) de liberdade ao nível de confiança de 95 %.

Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

Na determinação do limite de detecção e quantificação do método analítico, empregou-se um branco, ou seja, foram injetadas 7 replicatas de uma amostra sem a presença do analito de interesse e mensurado a relação sinal/ruído do sistema cromatográfico. Para a determinação do valor do LOD e LOQ aplicou-se a relação $LOD = 3s$ e $LOQ = 10s$, onde (s) é o desvio-padrão do ruído do sistema na região de eluição do pico do analito de interesse.

Robustez

Para verificar a robustez do método foram modificadas as temperaturas do detector (de 300 °C para 298 °C) e do injetor (de 260 °C para 258 °C), com o objetivo de constatar possíveis variações no processo analítico. Oito injeções de amostras com concentrações conhecidas foram realizadas nas novas condições e a robustez foi avaliada analisando o desvio-padrão relativo (RSD) e o intervalo de confiança ao nível de 95 %.

Especificidade e Seletividade

A especificidade e a seletividade foram determinadas efetuando a injeção de uma amostra no sistema cromatográfico sob condições pré-estabelecidas, sem a presença dos analitos de interesse e confrontando o cromatograma obtido com outro cromatograma de amostras contendo estas substâncias.

Características Gerais do Método

Na avaliação das características gerais do método analítico proposto, foi mensurado o número médio de pratos teóricos (N) por meio da equação (32), o fator cauda (T) pela equação (33) e a resolução (R_s) dos picos dos analitos pela equação (34) a serem quantificados (SKOOG, 2002).

$$N = 16 \times \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (33)$$

Onde:

N = n° de pratos teóricos;

t_R = tempo de retenção do analito;

W = largura do pico do analito na sua base.

$$T = W_x / 2f \quad (34)$$

Onde:

T = fator cauda;

W_x = largura do pico do analito medida a 10 % da altura do mesmo a partir da linha de base;

f = distância máxima entre os picos dos analitos.

$$R_s = (t_{Rr2} - t_{R1}) / (1/2)(t_{W1} + t_{W2}) \quad (35)$$

Onde:

R_s = resolução;

t_R = tempo de retenção do analito;

t_W = largura da base do pico do analito;

4.3 OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.3.1 Sistemas e condições experimentais

Foram obtidos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário glicerol (1) + etanol (2) + estearato de etila (3) a 40 e 50 °C. Temperaturas inferiores a 40 °C apresentaram problemas de cristalização do éster, enquanto que em temperaturas superiores a 50 °C não foi possível observar um comportamento claro do sistema em razão da perda de etanol por evaporação.

Também foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido deste mesmo sistema na presença de eletrólito, no caso cloreto de sódio. Para este sistema a temperatura foi fixada em 50 °C. Essa temperatura foi escolhida por apresentar maior facilidade de agitação, em razão da diminuição da viscosidade do sistema nesta condição. O cloreto de sódio foi adicionado ao sistema diluído no etanol. Fixou-se a concentração do eletrólito na solução em etanol em 50 % da concentração de saturação (100 mg/L), avaliada na condição de temperatura do sistema.

4.3.2 Bancada e procedimento experimental

A montagem da bancada experimental foi baseada nos trabalhos de Stragevitch (1997) e Mafra e Krähenbühl (2006). Os componentes do sistema foram adicionados em células de equilíbrio confeccionadas em vidro pirex e encamisadas para controle de temperatura e com dois pontos de amostragem das fases, como mostra a figura 8.

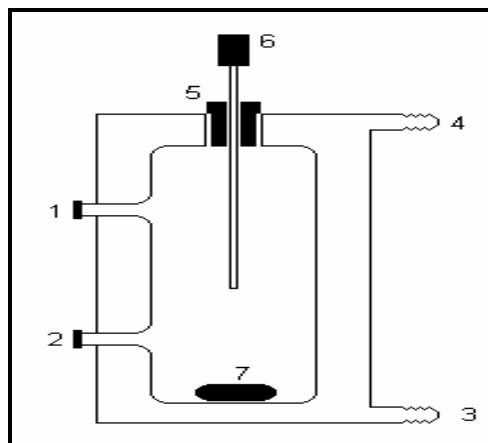


FIGURA 8 – CÉLULA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO: (1) PONTO DE AMOSTRAGEM DA FASE LEVE, (2) PONTO DE AMOSTRAGEM DA FASE PESADA, (3) E (4) ENTRADA E SAÍDA, RESPECTIVAMENTE, DO FLUIDO DE RECIRCULAÇÃO, (5) ROLHA DE TEFLON VAZADA, (6) TERMOPAR E (7) AGITADOR
 FONTE: MAFRA e KRÄHENBÜHL (2006)

A temperatura do sistema foi mantida por meio de um banho termostatizado da marca Nova Ética[®] com recirculação externa de 10 L/min. A homogeneização do sistema foi realizada inicialmente com agitadores magnéticos. Entretanto, em razão da alta viscosidade do sistema, foi necessário substituí-los por agitadores mecânicos modelo RW20 digital da marca IKA.

Foram montadas três células em série (Figura 9). Durante os ensaios preliminares verificou-se que a variação de temperatura entre as células era menor do que o erro do medidor de temperatura (0,1 °C), no caso PT100.

Devido ao fato, de não ser possível medir a temperatura nas células de equilíbrio em razão do sistema de agitação mecânica, a temperatura do sistema foi controlada por uma célula sem agitação preenchida com água montada após a última das células.

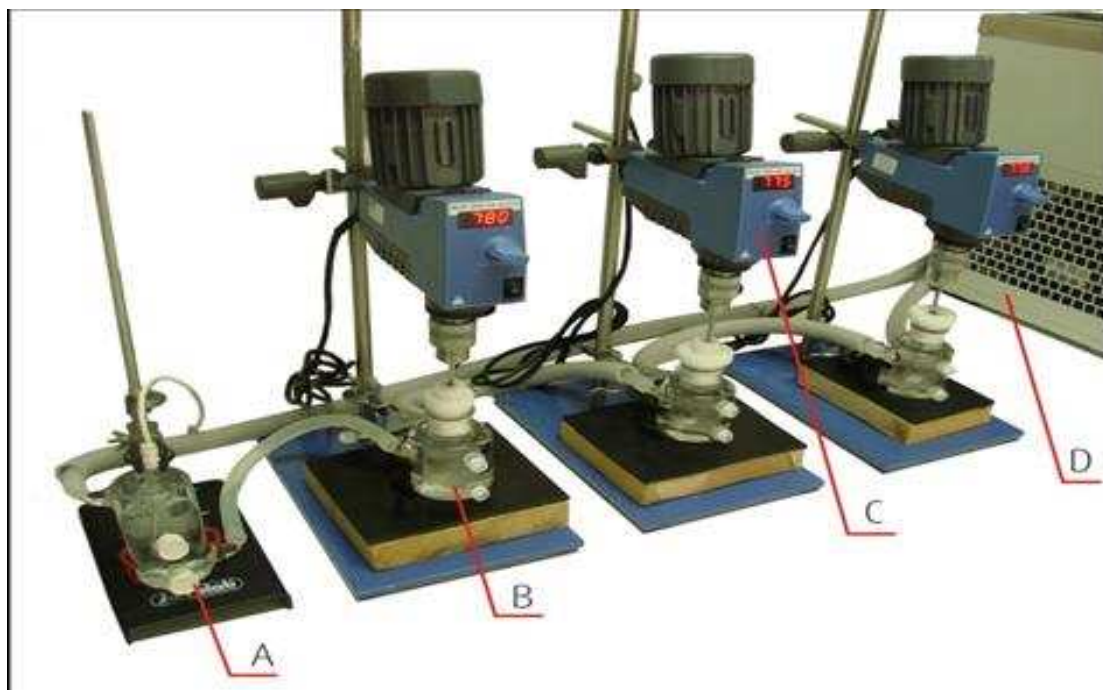


FIGURA 9 – SISTEMA MÚLTIPLO PARA A REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO: (A) PT 100, (B) CÉLULA DE EQUILÍBRIO ENCAMISADA, (C) AGITADOR MECÂNICO IKA 20W E (D) BANHO TERMOSTÁTICO MICROPROCESSADO

Os sistemas foram preparados para cobrirem toda a faixa do diagrama de fases. A mistura imiscível glicerol + estearato de etila foi adicionada na célula de equilíbrio seguida do etanol, a fim de construir a curva de equilíbrio a partir do seu par de imiscibilidade (glicerol + éster).

O sistema de agitação era então ligado e mantido numa rotação aproximada de 775 RPM por um tempo de 5 (cinco) horas. Após isto, a agitação era desligada, deixando o sistema repousar por 12 (doze) horas. Estes tempos foram determinados em testes preliminares, aonde se constatou que 4 (quatro) horas de agitação e 6 (seis) horas de decantação eram suficientes para que o sistema atingisse o estado de equilíbrio. Os tempos escolhidos tiveram como objetivo garantir possíveis variações e facilitar o cronograma diário de trabalho.

Para o sistema eletrolítico o procedimento foi semelhante. A diferença ocorreu devido à necessidade de adição do sal, a qual foi realizada a partir da adição de uma solução cloreto de sódio em etanol com uma concentração de 50 mg/L do sal (50 % da concentração de saturação).

Após os sistemas atingirem o equilíbrio, amostras das duas fases eram coletadas com seringa a partir dos pontos de amostragem, vedados com septo de

silicone. Em seguida as amostras eram preparadas de forma a obedecerem à metodologia analítica.

4.3.3 Preparo das amostras

Após procedimento descrito no item 4.3.1 e 4.3.2 realizaram-se o preparo das amostras e estas foram submetidas à análise cromatográfica, conforme procedimento descrito na figura 10.

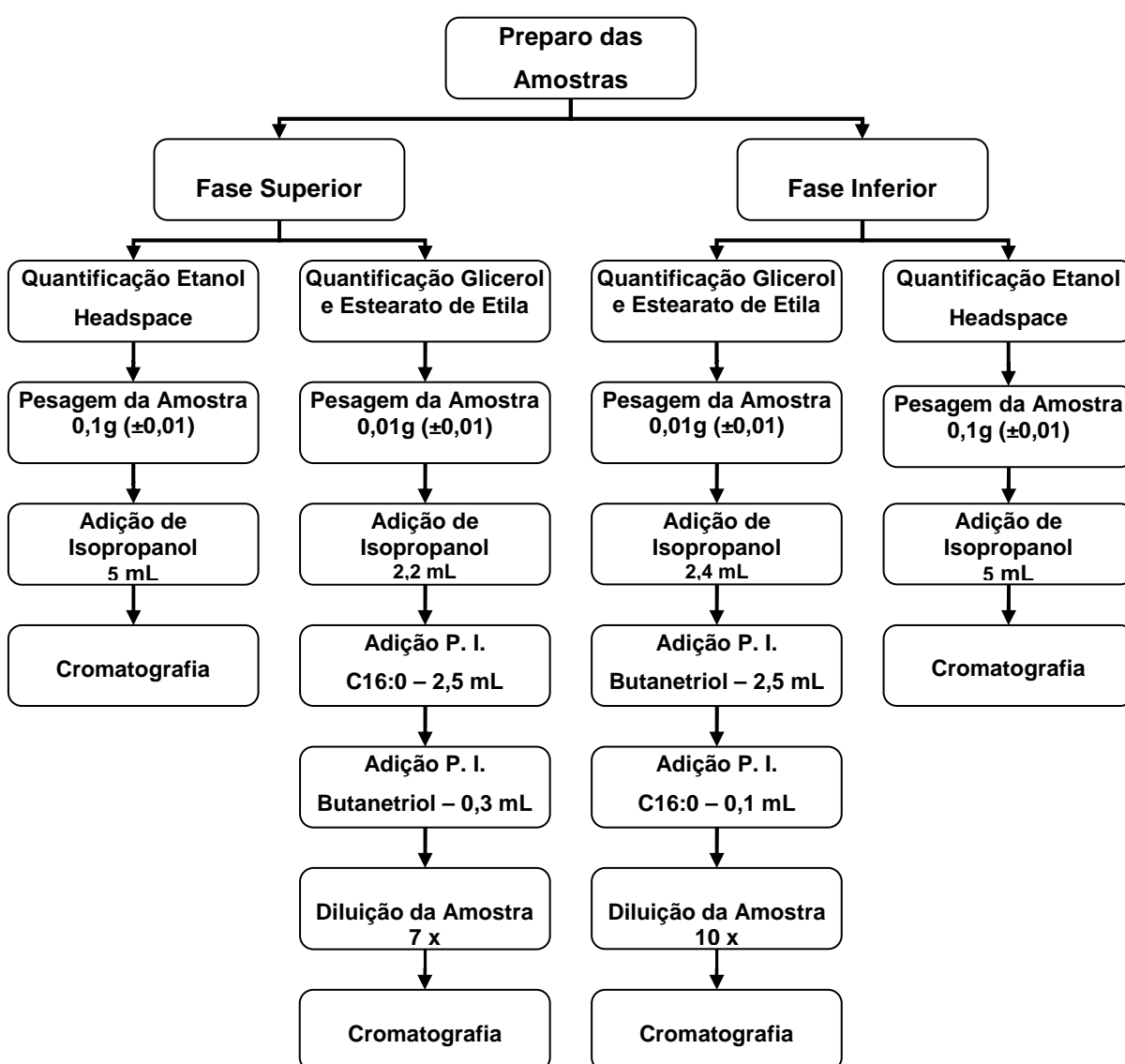


FIGURA10 – FLUXOGRAMA REFERENTE ÀS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL, GLICEROL E DO ESTEARATO DE ETILA

4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos foi utilizado o algoritmo desenvolvido e apresentado por Ferrari *et al* (2009), no qual é empregado o teste de estabilidade de Gibbs.

Assim, o problema de estimativa de parâmetros dos modelos de NRTL e UNIQUAC pode ser formulado de acordo com a equação (36):

$$\min FO = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} \frac{(x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{\sigma_j^2} + Q \sum_{k=1}^{NP} t_k \quad (36)$$

Onde: (x_{ijk}^{calc} e x_{ijk}^{exp}) referem-se a fração molar ou mássica calculada e experimental, respectivamente, do componente i na fase j para a linha de amarração (*tie line*) k ; (NP) é o número total de linhas de amarração; (nf) é o número de fases em equilíbrio, (nc) é o número de componentes do sistema; (σ_j^2) é a variância experimental da fase; (t_k) é o parâmetro do termo de penalidade e (Q) é a constante do termo de penalidade.

Para a minimização da função objetivo (eq. 36) é utilizado o algoritmo de *Simulated Annealing*, também conforme descrito em Ferrari *et al* (2009).

Para a avaliação da qualidade do ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos foi usado o valor erro quadrático médio – *root mean square deviation* [Rmsd (%)], o qual é dado pela equação (37):

$$Rmsd (\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{NP \times nf \times nc} \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} (x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{calc})^2} \quad (37)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho são divididas em três etapas:

1. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica;
2. Comportamento experimental do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados;
3. Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

Segue a apresentação e discussão dos resultados obtidos em cada uma das etapas.

5.1 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA

O método analítico desenvolvido para a determinação do glicerol e do estearato de etila baseou-se nas normas ASTM Standard 6584-08, BS EN 14106:2003 e BS EN 14105:2003 como demonstrado no item 4.2.1.

Devido à impossibilidade da utilização dos métodos descritos nas normas oficiais, por razões como a presença de concentrações elevadas de glicerina nas amostras, houve a necessidade do desenvolvimento e validação da referida metodologia.

5.1.1 Quantificação do glicerol e do estearato de etila

A quantificação do glicerol e do estearato de etila foi realizada por meio da metodologia analítica desenvolvida, como descrito no item 4.2.1. Para atestar a confiabilidade da metodologia desenvolvida a mesma foi submetida a processo de validação com a utilização de ferramentas estatísticas previamente descritas no item 4.2.4. Os resultados da validação estão descritos nos itens subseqüentes.

Precisão

As amostras com concentrações de 10.000, 5.000 e 2.500 mg/L, correspondendo a amostras com 100, 50 e 25 %, respectivamente, foram injetadas conforme descrito no item 4.2.4.

A tabela 2 apresenta os resultados das 10 injeções de cada amostra e os resultados estatísticos das mesmas. Observa-se que os resultados obtidos atestam a precisão do método desenvolvido neste trabalho na quantificação do glicerol.

A precisão do método quanto à determinação da concentração do estearato de etila é apresentada na tabela 3 e também revela que o método é preciso na quantificação do éster.

Deve-se lembrar que a precisão do método é atestada quando o desvio padrão relativo (RDS) e intervalo de confiança da média entre as 10 injeções é inferior a 1 %, ao nível de confiança de 95 %, como nos resultados obtidos neste trabalho.

TABELA 2 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE PRECISÃO NA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL

	Glicerol – 100 %	Glicerol – 50 %	Glicerol – 25 %
Nº Repetições	Glicerol (%)	Glicerol (%)	Glicerol (%)
1	99,907	49,229	24,917
2	99,803	49,637	24,949
3	100,140	50,625	24,393
4	100,495	50,416	24,114
5	99,798	50,655	24,438
6	99,844	50,604	24,310
7	100,125	49,846	24,168
8	100,764	50,577	24,397
9	100,853	50,068	24,671
10	100,580	49,216	24,463
Média	100,231	50,087	24,482
Desvio Padrão	0,40	0,57	0,28
Intervalo de Confiança	0,10	0,47	0,23
RSD	0,12	0,36	0,36

TABELA 3 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE PRECISÃO NA DETERMINAÇÃO DE ESTEARATO DE ETILA

	E. Etila – 100 %	E. Etila – 50 %	E. Etila – 25 %
Nº Repetições	E. Etila (%)	E. Etila (%)	E. Etila (%)
1	99,471	50,187	24,109
2	99,523	49,791	24,033
3	99,412	50,095	24,109
4	99,316	49,999	24,099
5	98,946	49,820	24,171
6	99,525	49,999	24,024
7	99,143	50,048	24,220
8	99,487	50,021	24,148
9	100,096	50,075	24,040
10	99,028	49,850	24,180
Média	99,395	49,988	24,113
Desvio Padrão	0,32	0,12	0,06
Intervalo de Confiança	0,26	0,10	0,05
RSD	0,10	0,08	0,08

Exatidão

A confrontação dos resultados obtidos das injeções das amostras preparadas nos três níveis de concentração (25, 50 e 100 %) com as concentrações nominais determinam a exatidão do método.

Pelos resultados apresentados na tabela 4 (glicerol) e 5 (estearato de etila), pode-se considerar o método exato para quantificação do glicerol e do estearato de etila, respectivamente, uma vez que a exatidão para todas as faixas de concentração estudadas (25, 50 e 100 %) se mostrou superior a 95 %.

TABELA 4 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE EXATIDÃO NA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL

Concentração Referência (%)	Concentração Analisada (%)	Exatidão (%)
99,9	100,23	100,3
49,95	50,07	100,2
24,97	24,48	98

TABELA 5 – DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DE EXATIDÃO NA DETERMINAÇÃO DE ESTEARATO DE ETILA

Concentração Referência (%)	Concentração Analisada (%)	Exatidão (%)
99,9	99,39	99,4
49,95	49,98	100,6
24,97	24,11	96,55

Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

O limite de detecção e quantificação foi calculado conforme descrito no item 4.2.4.

O método desenvolvido apresentou o limite de detecção de 0,03 % para o glicerol e 0,09 % para o estearato de etila, enquanto que o limite de quantificação ficou em 0,1 % para o glicerol e 0,9 % para o estearato de etila (Tabela 6). Estes resultados atestam a viabilidade da utilização do método na análise de amostras com altas concentrações de glicerina e baixas concentrações de estearato de etila, o que não é possível com as normas atuais.

TABELA 6 – DADOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DO LOD E LOQ NA QUANTIFICAÇÃO DE GLICEROL E ESTEARATO DE ETILA

Analito	Desvio Padrão Sinal/Ruído	LOD (%)	LOQ (%)
Glicerol	0,01	0,03	0,1
Estearato de Etila	0,03	0,09	0,9

Robustez

Após a realização dos ensaios de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.4 pode-se observar a robustez do método, tanto para a análise de glicerol, quanto para a análise de estearato de etila, uma vez que tanto o desvio padrão relativo, quanto o intervalo de confiança encontram-se dentro dos limites aceitáveis, com variação inferior a 1 % (Tabela 7).

TABELA 7 – DADOS REFERENTES AO TESTE DE ROBUSTEZ

Nº Repetições	Glicerol (%)	Estearato de Etila (%)
1	50,086	49,976
2	50,730	50,865
3	49,941	50,024
4	50,371	50,825
5	49,725	50,024
6	50,270	50,040
7	49,375	50,606
8	50,047	49,717
Média	50,06	50,26
Desvio Padrão	0,41	0,43
Intervalo de Confiança	0,10	0,36
RSD	0,26	0,27

Especificidade e Seletividade

A especificidade e seletividade do método podem ser comprovada pela não existência de picos interferentes na região como pode ser observado na figura 11.

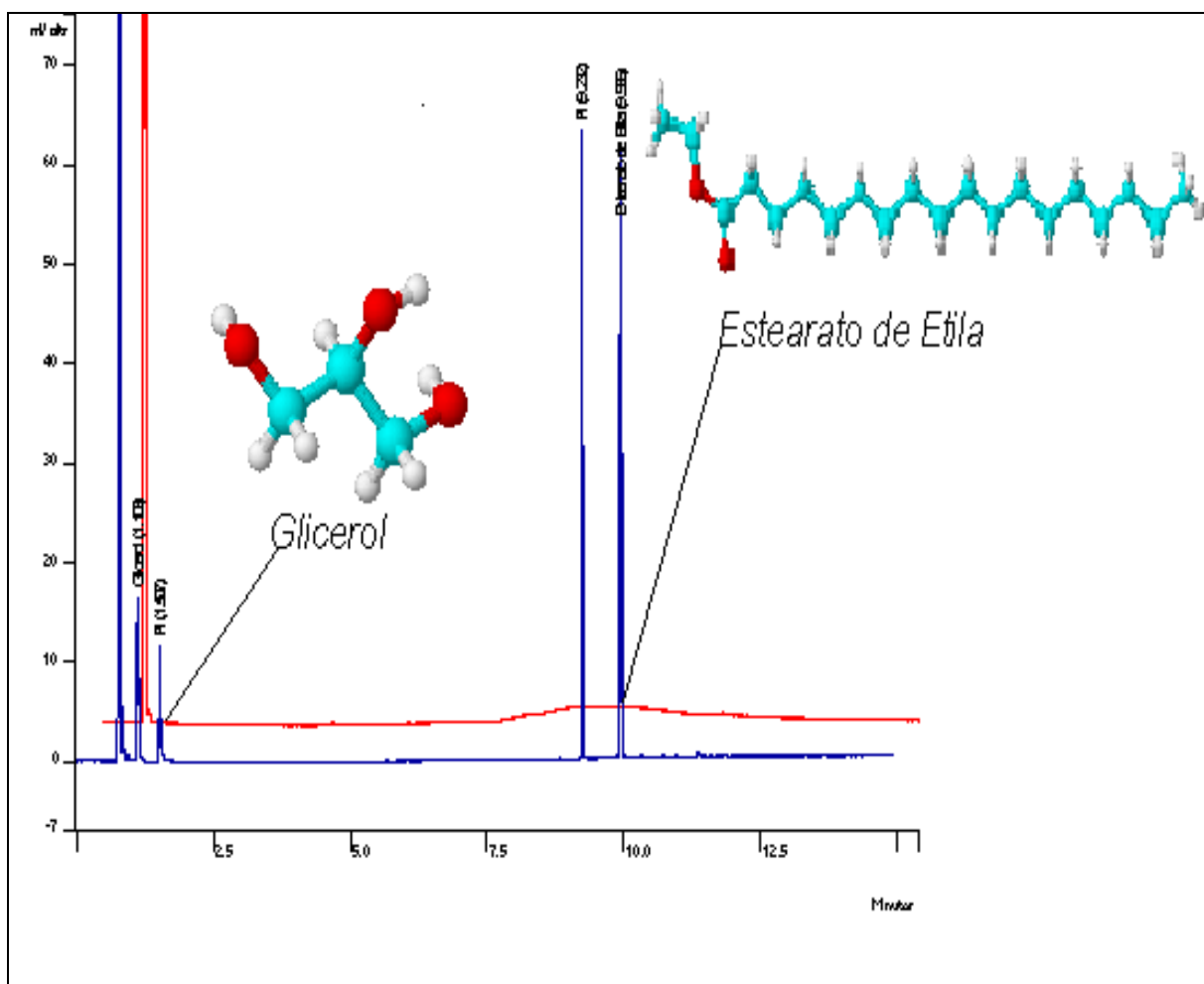


FIGURA 11 – SOBREPOSIÇÃO DE CROMATOGRAMAS PARA AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DA METODOLOGIA ANALÍTICA: EM VERMELHO, AMOSTRA SEM A PRESENÇA DOS ANALITOS DE INTERESSE (BRANCO) E EM AZUL AMOSTRA COM ADIÇÃO DOS ANALITOS E SEUS RESPECTIVOS PADRÕES INTERNOS

Características Gerais do Método

Com base nos dados obtidos por meio dos parâmetros de validação, precisão, exatidão, especificidade e seletividade, limite de detecção, limite de quantificação e robustez, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida é válida para a quantificação de glicerol e estearato de etila, em toda a faixa de concentração. Além disso, o tempo de análise de 15 minutos, relativamente curto para este tipo de quantificação, demonstra a eficiência do método. Por fim, os picos apresentaram boa resolução e simetria aceitável, conforme mostra a tabela 8.

TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO ANALÍTICO

Parâmetro	Glicerol	Estearato de Etila
Pratos Teóricos (N_{avg})		35252
Fator Cauda $T < 2$	0,9	0,5
Resolução $R_s > 2$	3,2	2,8

FONTE: SKOOG (2002)

Determinação da Pureza do Éster

Após o desenvolvimento da metodologia analítica para quantificação do estearato de etila e com o objetivo de avaliar a pureza do éster de ácido graxo escolhido como representante do biodiesel (estearato de etila), testes preliminares foram realizados a fim de determinar a real concentração deste reagente, assim como, a identificação de possíveis contaminantes.

As técnicas analíticas utilizadas nesta etapa foram a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG-MS) na pesquisa de contaminantes e a cromatografia gasosa capilar com detector por ionização de chama (DIC) na determinação da pureza do reagente.

A partir dos resultados obtidos na espectrometria de massas constatou-se que os contaminantes presentes no estearato de etila são o hexadecanoato de etila (C16:0), heptadecanoato de etila (C17:0), em concentrações inferiores a 1 %.

A identificação dos contaminantes, assim como, a confirmação da identidade do estearato de etila foram realizada por meio do confronto do espectro de massas da amostra, obtidos por CG-MS, com o espectro de massas da biblioteca NIST.

A figura 12 apresenta o espectrograma do estearato de etila obtido por CG-MS.

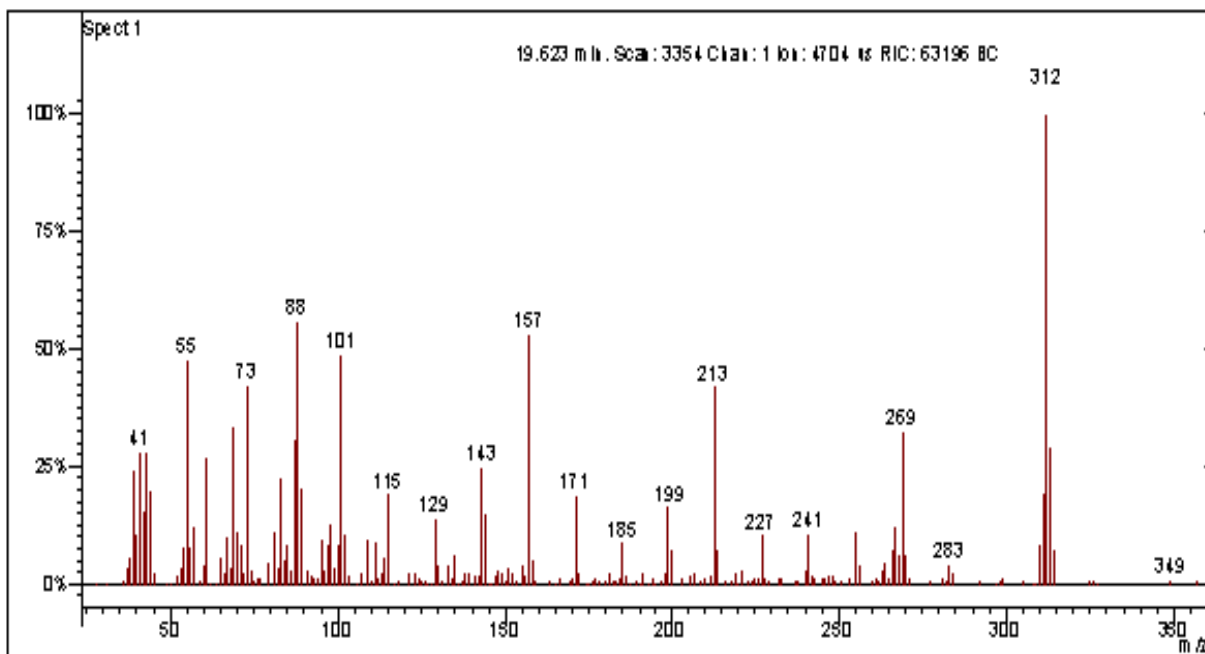


FIGURA 12 – ESPECTROGRAMA REFERENTE AO ESTEARATO DE ETILA, ENSAIO REALIZADO PARA A PESQUISA DE CONTAMINANTES

A figura 13 apresenta o espectro de massas da biblioteca NIST do estearato de etila.

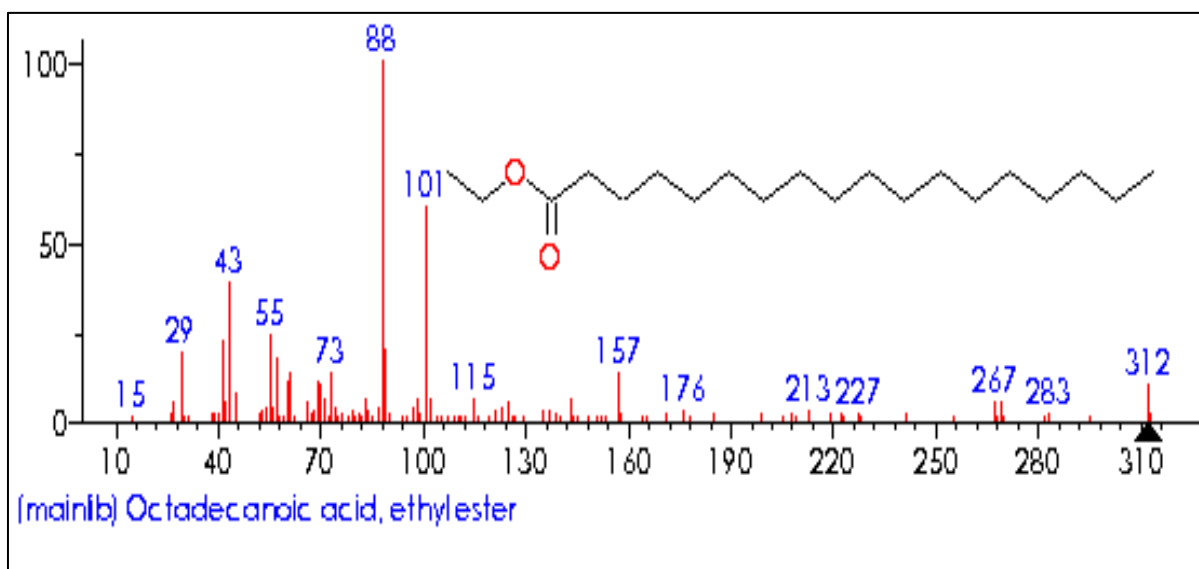


FIGURA 13 – ESPECTRO DE MASSA DA BIBLIOTECA NIST REFERENTE AO ESTEARATO DE ETILA UTILIZADO NO CONFRONTO DE ESPECTROS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTE

5.1.2 Quantificação do etanol

A quantificação do etanol presente nas amostras foi realizada segundo procedimento descrito no item 4.2.2.

A construção das curvas de calibração se deu a partir da injeção de cinco padrões em concentrações que variaram de 1 a 20 mg/L. Para cada novo experimento uma nova curva foi gerada a fim de atestar a conformidade do sistema analítico, evitando desta forma desvios no processo analítico.

Para a construção dos gráficos de calibração relacionou-se a resposta do equipamento em função da concentração do analito em estudo.

Foram consideradas satisfatórias as curvas com coeficiente de determinação (r^2) superiores a 0,99.

TABELA 9 – DADOS REFERENTES À EXEMPLO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL

Concentração do Padrão Analítico [mg/L]	Área do Pico no Cromatograma
20	14466
15	10686
10	7199
5	3564
2,5	1713
1,0	688

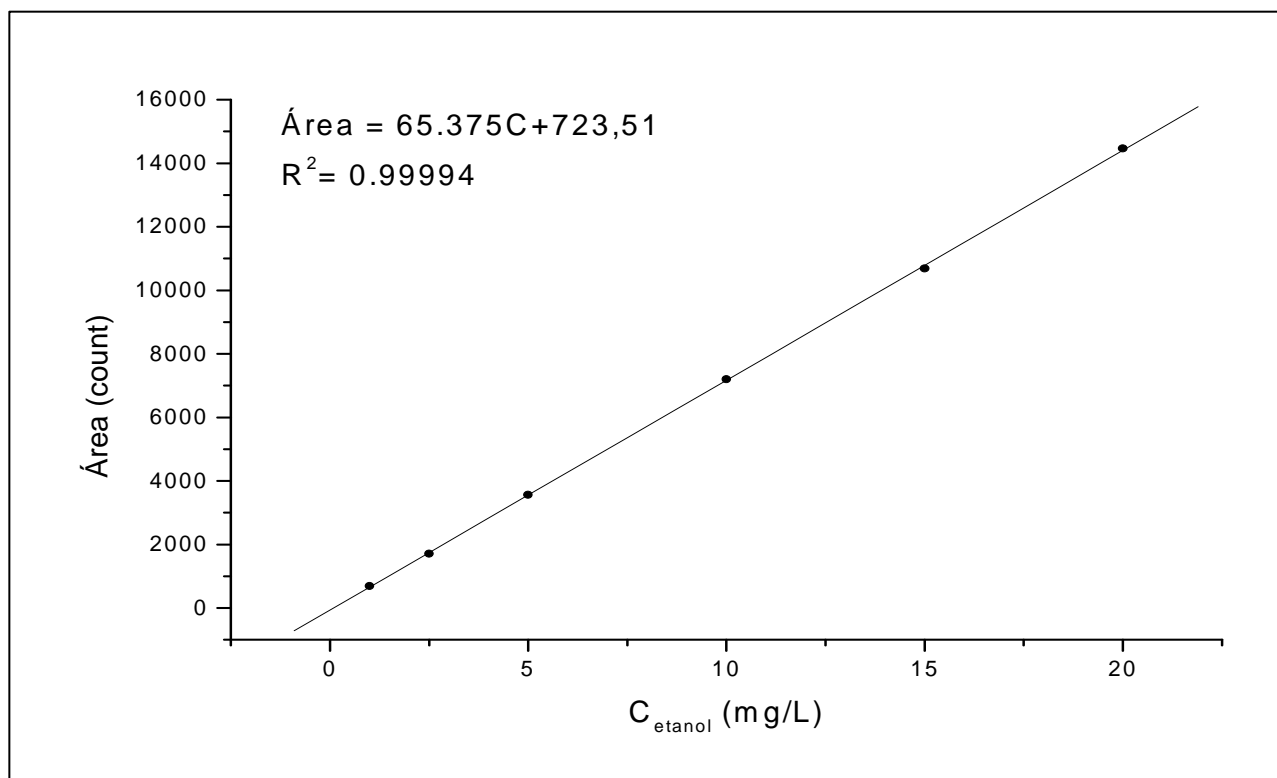


FIGURA 14 – EXEMPLO DE CURVA ANALÍTICA UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ETANOL PRESENTE NAS AMOSTRAS

5.1.3 Quantificação do cloreto de sódio (NaCl)

A determinação da concentração de cloreto de sódio presente nas amostras foi realizada por condutivimetria, de acordo com procedimento descrito no item 4.2.3.

Após o preparo das soluções padrão as mesmas foram submetidas à leitura da condutividade em triplicada. Os resultados das leituras foram utilizados na construção da curva de calibração, por meio de gráficos de correlação das várias concentrações do analito na solução padrão ao sinal analítico obtidos para cada concentração do padrão.

A correlação foi calculada por intermédio do coeficiente de determinação (r^2) considerando valores superiores a 0,99 satisfatórios.

A equação 38 representa a curva de calibração analítica obtida por meio da análise de regressão.

$$\text{LEITURA-L} = 4,009 + 0,5993C_{\text{NaCl}} \quad (38)$$

TABELA 10 – DADOS REFERENTES À CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO PRESENTÉ NOS SISTEMAS

Concentração do Padrão Analítico [mg/L]	Média das Leituras de Condutividade [$\mu\text{S cm}^{-1}$]
200	120,4
150	97,0
100	66,6
50	35,8
5	3,6

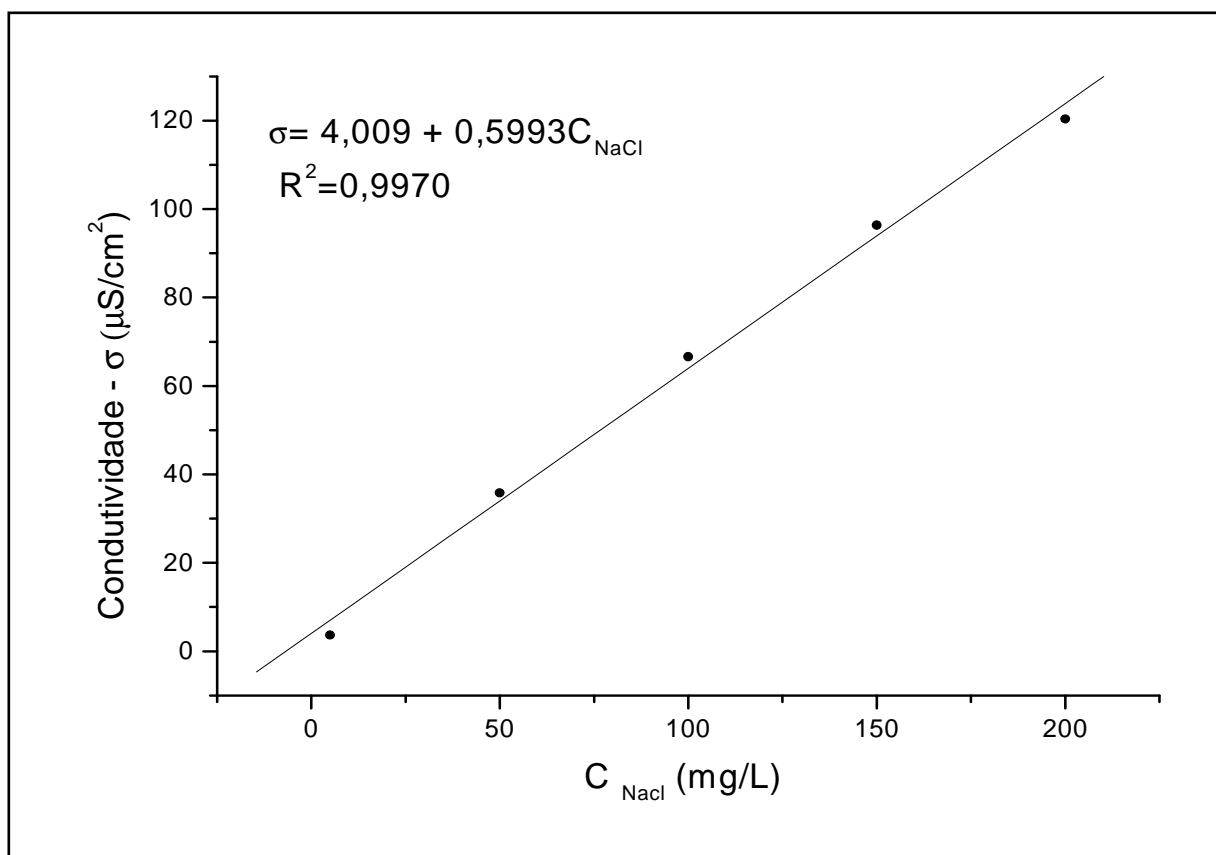


FIGURA 15 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

5.2 CURVAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Somente após métodos analíticos terem sido desenvolvidos e validados é que foi possível a realização dos experimentos de obtenção das linhas de amarração de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas propostos.

No início desta etapa foram realizados testes preliminares a fim de terminar os tempos de agitação e de decantação nos ensaios de equilíbrio líquido-líquido, como é mostrado no item seguinte.

5.2.1 Determinação dos tempos de agitação e de decantação

O tempo de agitação e de decantação foi estabelecido por meio da realização de testes experimentais preliminares. Os mesmos consistiram na preparação de um sistema contendo glicerol e estearato de etila na célula de equilíbrio encamisada. Este sistema foi submetido à agitação com auxílio de agitadores magnéticos por um período de 4 horas. Em seguida a agitação foi interrompida e amostras de ambas as fases do sistema bifásico foram coletadas a cada 60 minutos e encaminhadas para análise. Com o intuito de reafirmar a completa decantação do sistema teste, amostras foram coletadas até um período de 30 horas.

O tempo necessário para a completa decantação foi estabelecido por meio da análise dos dados experimentais, adotando-se como parâmetro o intervalo de tempo em que não se observou mudança significativa na concentração de ambas as fases, ou seja, o tempo que não se constatou fluxo dos componentes entre as fases do sistema. Os dados demonstrados na figura 16 apresentam o comportamento do sistema durante o período do teste de decantação.

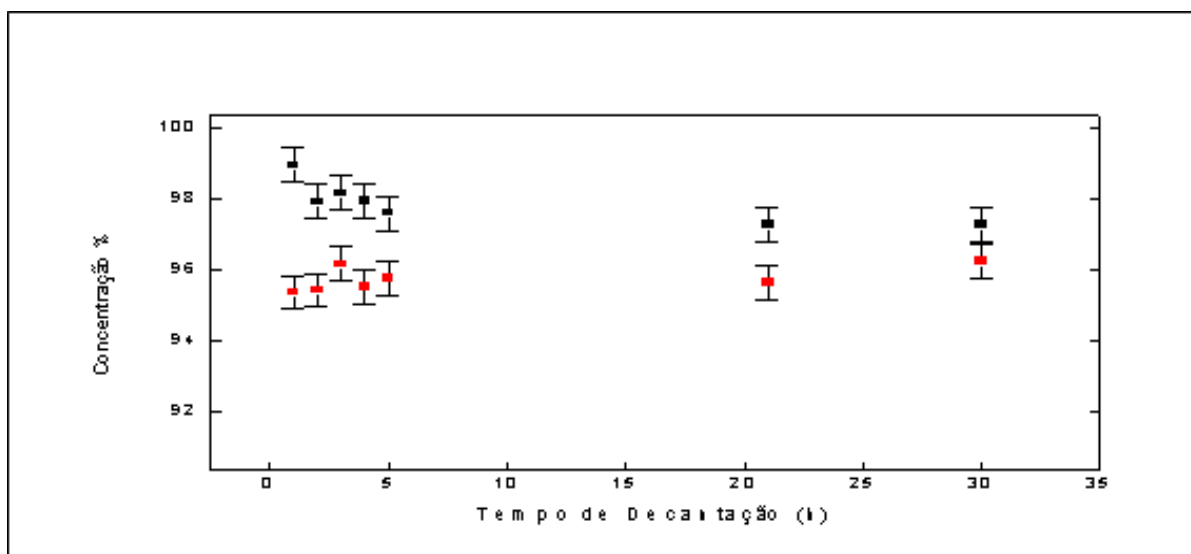


FIGURA 16 – CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES GLICEROL (PRETO) E ESTEARATO DE ETILA (VERMELHO) NO SISTEMA TESTE, APÓS O INTERVALO DE TEMPO DE 01 A 30 HORAS DE DECANTAÇÃO COM RETIRADA DE AMOSTRA A CADA 60 MINUTOS

Verificou-se pela análise dos resultados que 4 horas de agitação e 5 horas de decantação eram suficientes para que o sistema atingisse o equilíbrio. Entretanto, foram adotadas 5 horas de agitação e 12 horas de decantação no sentido de prevenir pequenas oscilações e também para facilitar o cronograma diário dos experimentos.

5.2.2 Sistemas sem eletrólito

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário glicerol + etanol + estearato de etila, este último como representante dos ésteres que compõe o biodiesel a 40 °C (313 K) e 50 °C (323 K).

O levantamento das linhas de amarração se iniciou com o sistema a 40 °C. Nestas condições observou durante os experimentos uma alta viscosidade do sistema. Inicialmente dois agitadores magnéticos de portes diferentes foram testados na agitação do sistema sem sucesso. Somente após a substituição destes agitadores por agitadores mecânicos é que foi possível promover a agitação do sistema de forma adequada.

A figura 17 (a) mostra as linhas de amarração experimentais do sistema glicerol + estearato de etila + etanol, em base mássica a 40 °C. Neste sistema a partição do etanol é favorecida com o aumento da concentração do próprio etanol.

Isto pode ser observado por meio do aumento da inclinação das linhas de amarração em regiões ricas em etanol.

A 50 °C o comportamento do sistema é semelhante (Figura 17 (b)). Entretanto, observa-se uma maior inclinação das linhas de amarração, principalmente na região de alta concentração de etanol. Isto evidencia uma maior partição do etanol a 50 °C, ou seja, nesta temperatura a concentração de etanol na fase rica em glicerol é maior do que a 40 °C.

Portanto, pode-se afirmar que o aumento da temperatura favorece a partição do etanol, aumentando a sua concentração na fase rica em glicerol.

O sistema a 50 °C apresentou menores problemas experimentais e por estes motivos, escolheu-se fixar em 50 °C a temperatura nos experimentos envolvendo o eletrólito (NaCl).

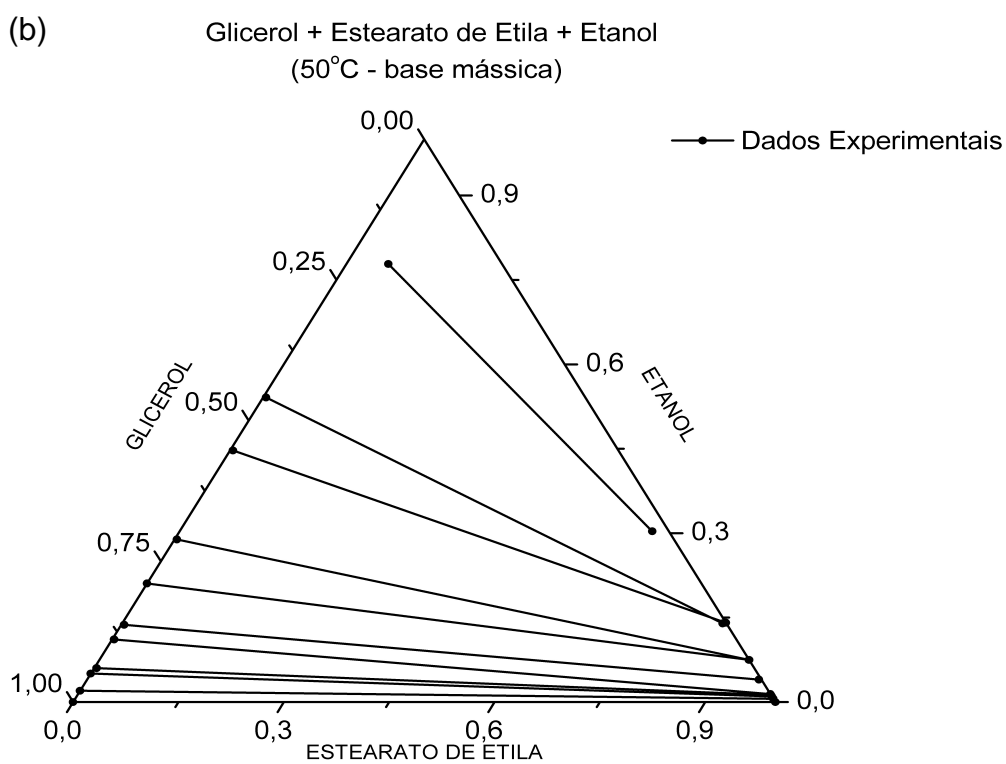
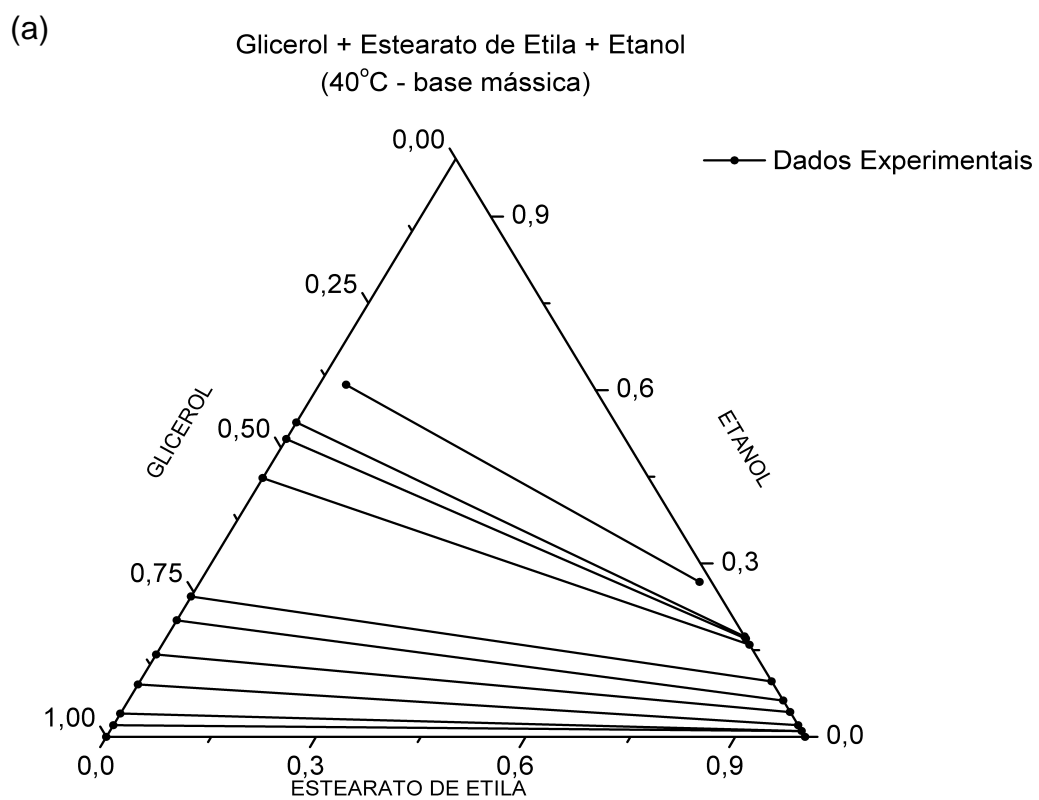


FIGURA 17 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A 40 °C E 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS

5.2.3 Sistemas com eletrólito (NaCl)

As linhas de amarração do equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + etanol + estearato de etila com adição de eletrólito, no caso o sal cloreto de sódio (NaCl), foi expresso com um sistema pseudoternário, ou seja, em base livre de sal. Deve-se lembrar que o cloreto de sódio foi adicionado no sistema dissolvido em etanol numa concentração fixa e equivalente a 50 % da concentração de saturação.

Neste sistema, algumas linhas de amarração da região rica em etanol foram descartadas por incompatibilidade com a tendência da curva. Por esta razão não foi possível observar o comportamento experimental do sistema nesta região, como mostra a figura 18.

A maior diferença deste sistema com o sistema sem eletrólito é verificada no que se refere à inclinação das linhas de amarração. No sistema com eletrólito as linhas de amarração apresentam uma maior inclinação à medida que a concentração de etanol aumenta.

Desta forma, é possível afirmar que a presença do sal favoreceu uma maior partição do eletrólito, aumentando a concentração de etanol na fase rica em glicerol. Este comportamento sugere que a presença de um eletrólito pode facilitar a purificação do biodiesel (éster) produzido.

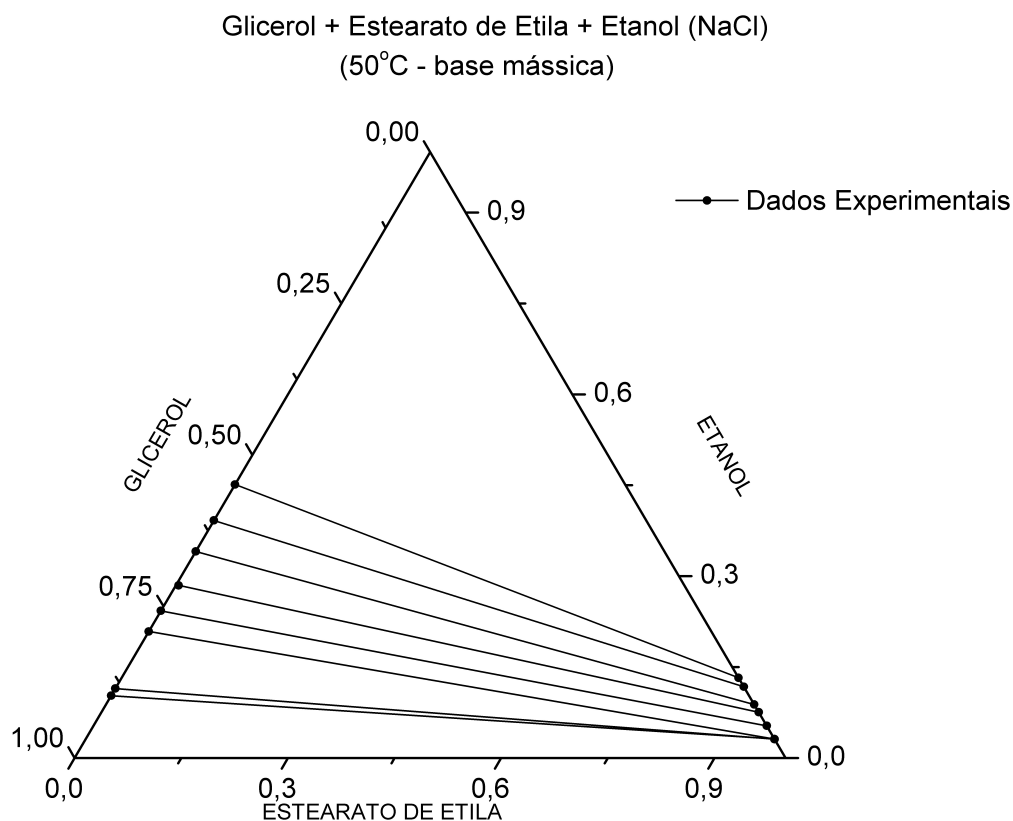


FIGURA 18 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL + CLORETO DE SÓDIO A 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS (DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO)

5.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

5.3.1 Sistemas sem eletrólito

Os modelos termodinâmicos de energia livre de excesso (G^E) NRTL e UNIQUAC foram empregados na correlação com os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário sem eletrólito. Também foram utilizados os modelos preditivos UNIFAC-LL e UNIFAC-DORTMUND, de forma a comparar os dados experimentais com os resultados teóricos.

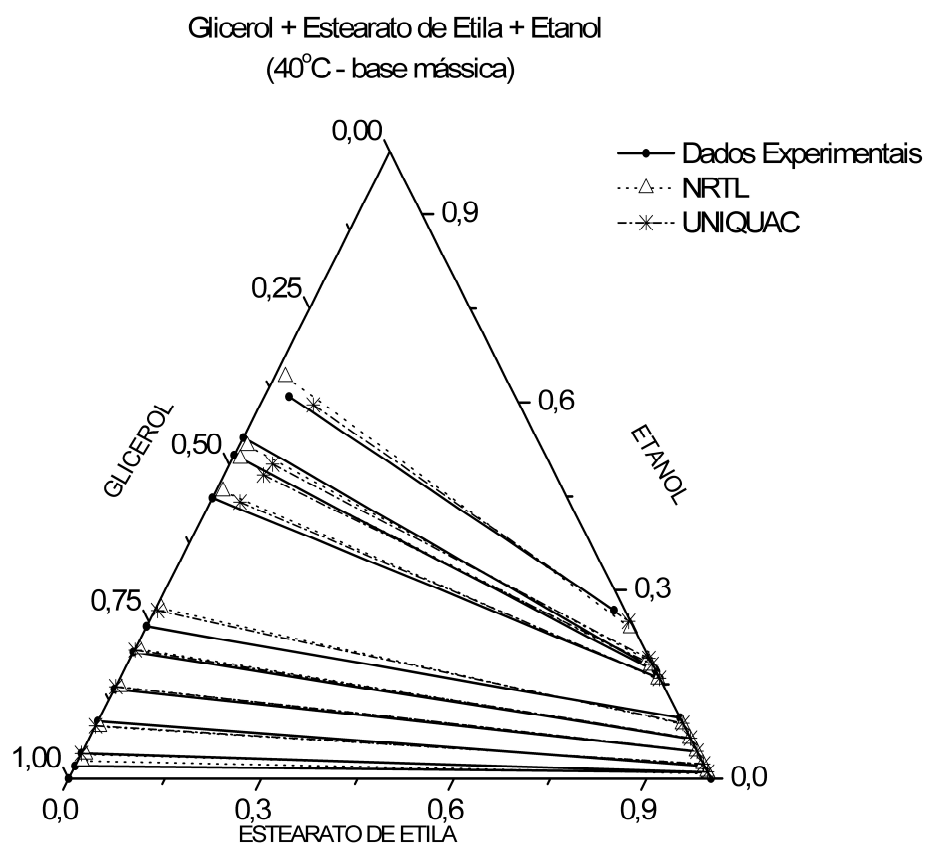
Deve-se lembrar que os ajustes dos modelos NRTL e UNIQUAC foram realizados utilizando os dados a 40 e 50 °C, simultaneamente, ou seja, para cada modelo foi ajustado um único conjunto de parâmetros para ambas as temperaturas.

A figura 19 (a) mostra a comparação entre as linhas de amarração experimentais e calculadas a partir dos parâmetros ajustados a 40 °C. É possível

observar que o modelo NRTL se ajustou melhor aos dados experimentais. O modelo UNIQUAC apresentou uma tendência de subestimar a região de imiscibilidade deste sistema. Este comportamento já era esperado, uma vez que o modelo NRTL possui um parâmetro a mais em relação ao modelo UNIQUAC. Neste trabalho, o parâmetro (α_{ij}) do modelo NRTL, responsável por medir a não aleatoriedade do sistema, também foi ajustado, diferentemente de alguns trabalhos aonde este parâmetro é fixado. É possível que esta característica tenha também contribuído para que o modelo NRTL apresente uma melhor qualidade de ajuste. O comportamento do sistema a 50 °C foi semelhante ao observado a 40 °C (Figura 19 (b)). Entretanto, nesta temperatura não foi observado a tendência do modelo UNIQUAC em subestimar a região de imiscibilidade. Neste caso, aparentemente ambos os modelos superestimaram a região heterogênea.

A capacidade preditiva dos modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-DORTMUND também foi avaliada neste trabalho. A figura 20 apresenta a dificuldade que ambos os modelos tiveram na correlação com os dados experimentais. Entretanto, é possível observar que o modelo UNIFAC-LL se mostrou sensivelmente superior ao modelo UNIFAC-DORTMUND. Este último apresentou problemas principalmente na predição da composição de equilíbrio da fase rica em éster, o que não é observado no UNIFAC-LL. Além disso, as linhas de amarração calculadas pelo UNIFAC-DORTMUND apresentaram uma inclinação muito superior às linhas de amarração experimentais. Deve-se lembrar que no modelo UNIFAC-LL os parâmetros de interação dos grupos são obtidos a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, enquanto que no UNIFAC-DORTMUND estes mesmos parâmetros são originários da combinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor. Por este motivo, já era de se esperar uma melhor capacidade do UNIFAC-LL na correlação com os dados experimentais. Este comportamento é semelhante em ambas as temperaturas.

(a)



(b)

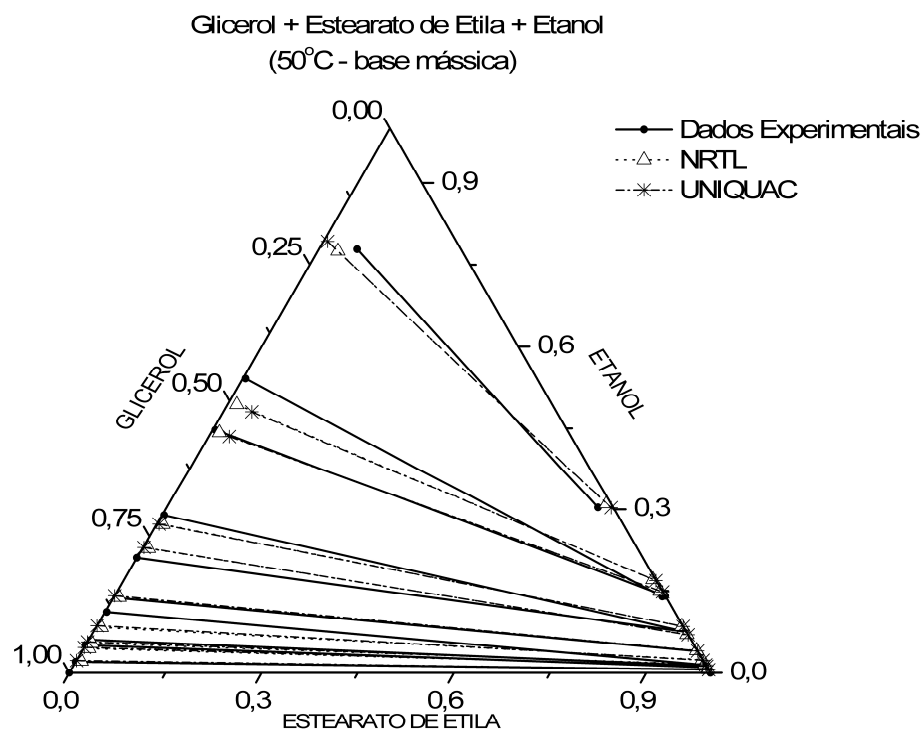
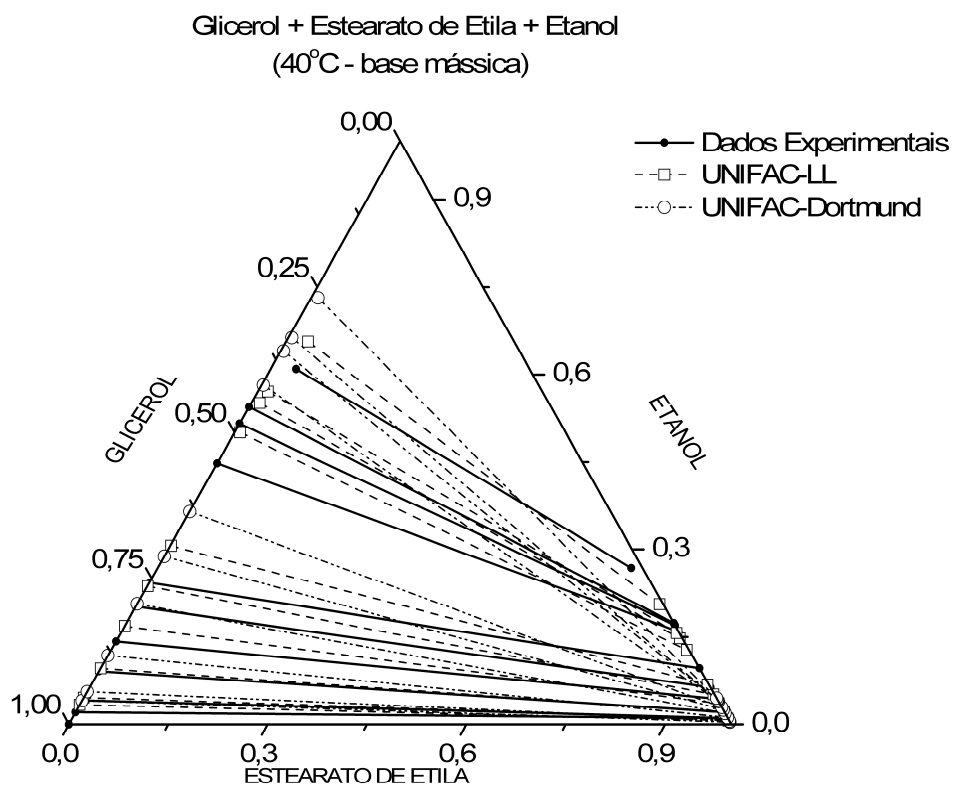


FIGURA 19 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A: (A) 40 °C E (B) 50 °C (NRTL E UNIQUAC)

(a)



(b)

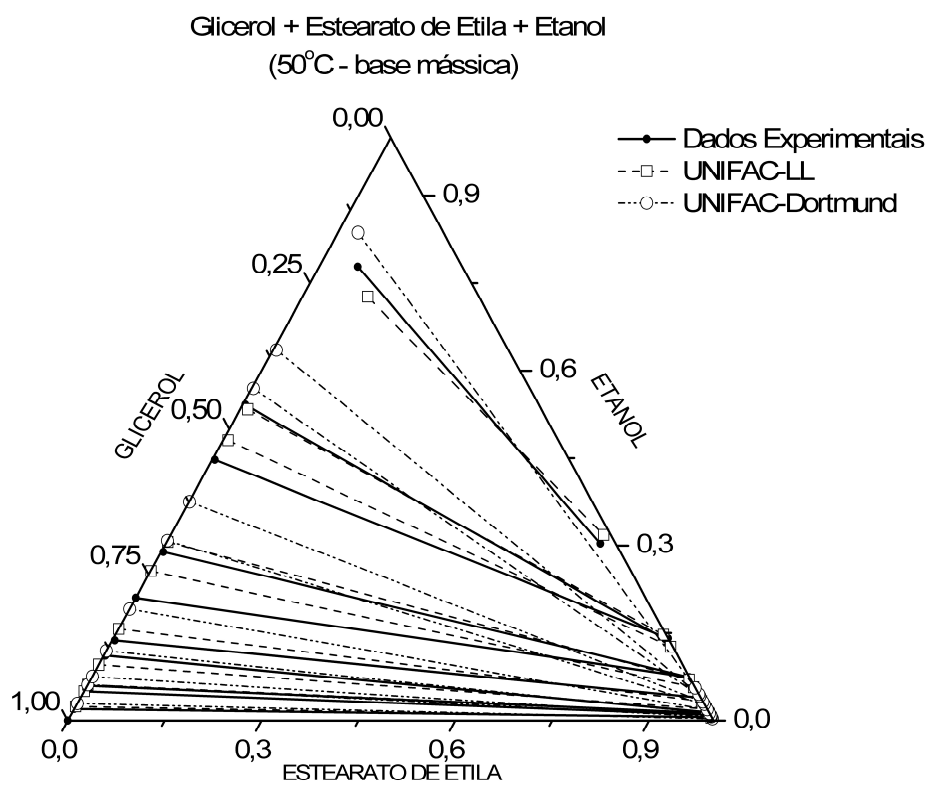


FIGURA 20 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL A: (A) 40 °C E (B) 50 °C (UNIFAC-LL E UNIFAC-DORTMUND)

A tabela 11 apresenta o erro quadrático médio (RMSD) dos modelos em relação aos dados experimentais, confirmando os resultados mostrados nos diagramas de equilíbrio líquido-líquido. A única exceção se dá na comparação entre o RMSD dos modelos NRTL e UNIQUAC. Neste caso, como a diferença é pequena a análise gráfica se torna mais relevante.

TABELA 11 – ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (RMSD)

Modelo	RMSD (%)
Sistema: Glicerol (1) + Estearato de Etila (2) + Etanol (3) a 40 e 50 °C	
NRTL	1.76E-02
UNIQUAC	1.65E-02
UNIFAC-LL	3.29E-02
UNIFAC-DORTMUND	1.51E-01
Sistema: Glicerol (1) + Estearato de Etila (2) + Etanol (3) + NaCl a 50 °C	
NRTL	1.06E-02
UNIQUAC	2.30E-02

5.3.2 Sistema com eletrólito (NaCl)

Neste trabalho não foram utilizados modelos dedicados a sistemas eletrolíticos, com é o caso do modelo NRTL-Eletrolítico. Optou-se por tratar os resultados experimentais como pseudoternários, ou seja, em base livre de sal.

A figura 21 apresenta o resultado da modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila + etanol + cloreto de sódio, este último dissolvido no etanol. É possível observar que o NRTL é superior na correlação dos dados experimentais, principalmente na fase rica em glicerol.

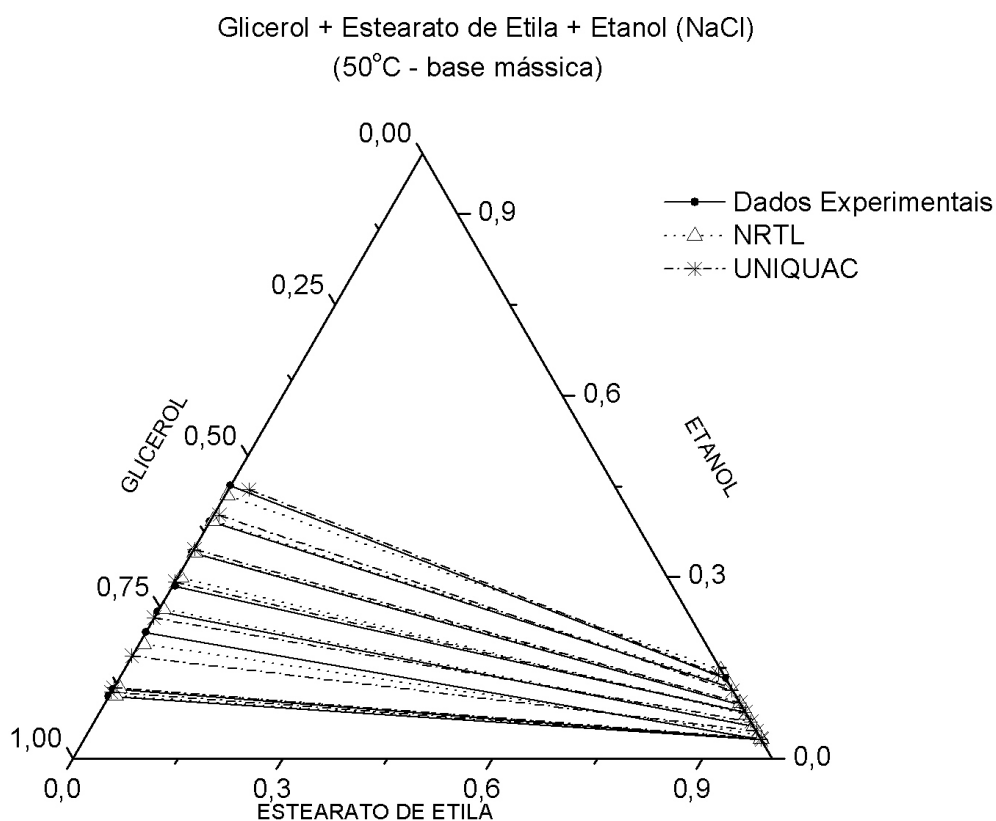


FIGURA 21 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA GLICEROL + ESTEARATO DE ETILA + ETANOL + CLORETO DE SÓDIO A 50 °C: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA (DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO)

A tabela 11 apresenta o RMSD deste sistema, o que confirma a análise gráfica do sistema.

Estes resultados apontam que é possível representar o equilíbrio líquido de sistema pseudoternário com eletrólitos, empregando modelos tradicionais de energia livre de excesso como NRTL e UNIQUAC.

5.3.3 Conjunto de parâmetros

A tabela 12 apresenta o conjunto de parâmetro do modelo NRTL e UNIQUAC, obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila + etanol. Lembrando que foi ajustado um único conjunto de parâmetros para os dados em ambas as temperaturas (40 e 50 °C). O conjunto de parâmetros do sistema com eletrólito é também apresentado nesta tabela.

TABELA 12 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE G^E.

Modelo	Parâmetros		
Sistema: Glicerol (1) + Estearato de Etila (2) + Etanol (3) a 40 e 50 °C			
NRTL	$A_{12} = 1371,9$	$A_{21} = 1500,0$	$\alpha_{12} = 0,20$
	$A_{13} = -396,28$	$A_{31} = 686,41$	$\alpha_{13} = 0,41$
	$A_{23} = -230,57$	$A_{32} = 1400,8$	$\alpha_{23} = 0,50$
UNIQUAC	$A_{12} = 41,200$	$A_{21} = 1354,2$	
	$A_{13} = 119,46$	$A_{31} = -148,43$	
	$A_{23} = -289,17$	$A_{32} = 1122,89$	
Sistema: Glicerol (1) + Estearato de Etila (2) + Etanol (3) + NaCl a 50 °C			
NRTL	$A_{12} = 1520,9$	$A_{21} = 2378,4$	$\alpha_{12} = 0,25$
	$A_{13} = 1437,37$	$A_{31} = 1874,44$	$\alpha_{13} = 0,42$
	$A_{23} = 522,94$	$A_{32} = 2440,6$	$\alpha_{23} = 0,37$
UNIQUAC	$A_{12} = 987,900$	$A_{21} = 1626,1$	
	$A_{13} = -575,76$	$A_{31} = -69,71$	
	$A_{23} = 324,66$	$A_{32} = -447,09$	

6 CONCLUSÃO

O processamento de óleos e gorduras visando à produção de biodiesel é um processo de grande interesse atualmente. As dificuldades técnicas das etapas de separação e purificação motivaram o desenvolvimento do presente trabalho, dedicado a estudar os aspectos experimentais e teóricos envolvidos no levantamento do comportamento do equilíbrio líquido-líquido sem e com a presença de eletrólito (NaCl).

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila + etanol (+ cloreto de sódio). Para o sistema sem eletrólito foram obtidos dados a 40 e 50 °C e para o sistema com eletrólito a temperatura foi fixada em 50 °C.

Inicialmente foram desenvolvidas novas metodologias analíticas. Isto foi necessário, uma vez que as técnicas atualmente utilizadas (ASTM Standard 6584 – 08 e suas versões européias EN 14105:2003 e 14106:2003) não eram adequadas às faixas de concentrações das amostras analisadas neste trabalho. Além disso, a técnica desenvolvida e validada apresenta vantagens quanto a custo, simplicidade e segurança. As metodologias desenvolvidas foram validadas avaliando a precisão, exatidão, robustez, especificidade e seletividade, linearidade e limites de detecção e quantificação.

O levantamento dos dados de equilíbrio líquido-líquido apresentou dificuldades experimentais, principalmente em decorrência da alta viscosidade da glicerina e do estearato de etila e também por em razão da volatilidade do etanol. Isto limitou as curvas de equilíbrio às temperaturas de 40 e 50 °C.

Verificou-se experimentalmente a tendência do etanol em se concentrar na fase rica em glicerol e também que, a região de imiscibilidade do sistema cobre grande parte do diagrama de fases. A temperatura não se mostrou influente no comportamento de fases do sistema nas condições estudadas.

A presença do eletrólito provocou uma maior partição do etanol, favorecendo o aumento da sua concentração na fase rica em glicerol, o que pode facilitar a purificação do biodiesel produzido.

A modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio foi realizada utilizando-se os modelos NRLT e UNIQUAC. Verificou-se que nos dois sistemas estudados (com e sem eletrólitos) ambos os modelos se ajustaram bem aos dados

experimentais. Entretanto, o modelo NRTL se mostrou levemente superior ao modelo UNIQUAC, o que deve ser resultado do parâmetro adicional (parâmetro de aleatoriedade) encontrado no modelo NRTL.

A comparação das linhas de amarração experimentais e teóricas (UNIFAC-LL e UNIFAC-Dortmund) mostrou que os modelos preditivos empregados representam razoavelmente o comportamento experimental. O modelo UNIFAC-LL foi superior ao UNIFAC-Dortmund em razão do primeiro utilizar dados exclusivamente de equilíbrio líquido-líquido no ajuste dos parâmetros de interação dos grupos, enquanto que no UNIFAC-Dortmund dados de equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor são combinados no ajuste dos parâmetros.

Portanto, o presente trabalho, deve contribuir com o setor de produção de biodiesel, fornecendo parâmetros dos modelos de g^E adequados para o projeto, operação e controle de unidades de separação destas indústrias, além disso, foi desenvolvida e validada uma nova técnica analítica, a qual pode se tornar indispensável no controle de qualidade da glicerina produzida neste processo.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S. P., Statistical Thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for excess Gibbs energy of partly miscible systems. **Alche. Journal** V. 21, p. 116 – 129, 1975.

ANDREATTA, E. A. CASÁS L. M., HEGEL, P., BOTTINI, S. B. BRIGNOLE, E. A., Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. **American Chemical Society**. V.47, p 5157-5164, (2008).

AQUINO, R. F. N., NUNES, S. S. D. **Cromatografia – Princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro. Interciência , 2003.

BRASIL, **Resolução ANP nº. 42, de 24 de novembro de 2004**. “Biodiesel B100”. Brasília: Diário Oficial da União, 2004

BRASIL, **Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

CHEN, C. C., BOSTOM, J. F., EVANS, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, V.28, p.588-596, 1982.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a gás**. 2. ed. São Paulo. Edgar Blücher, 1985.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a líquido de alto desempenho HPLC**. São Paulo. Edgar Blücher, 1998.

DI NICOLA, G., PACETTI, M., POLONARA, F., SARTORI, G., STRYJEK, R., Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, V. 9, n. 1-2, 2008.

FERRARI, J. C., NAGATANI, G., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, M.L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, V. 280, 2009.

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, 2005.

FOGLIA, T. A. JONES K. C., NUÑEZ, A., PHILLIPS, J. G., MITTELBAACH, M., Comparison of Chromatographic Methods for the Determination of Bounds Glycerol in Biodiesel. **Chromatographia**, V. 60, 2004.

GERIS, R. SANTOS N. A. C., AMARAL B. A, MAIA, I. S. CASTRO, V. D., CARVALHO, J. R. M., Biodiesel de soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, V. 30, 2007.

GITIRANA, L. L. **Avaliação do processo de extração Líquido-Líquido com adição de sais para recuperação e purificação de sais orgânicos** - Tese de Doutorado - Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2007.

HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. **Bioresource Technology**, 70,1–15, 1999.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces With Applications to Colloidal and Biological Systems**. Academic Press: Estados Unidos, 1985.

KNOTHE G. **The Biodiesel Handbook**. Tradução: Luiz Pereira Ramos. 1 ed. São Paulo/SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 2006.

LANÇAS, F.M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise** - São Carlos. Rima, 2004.

LEITE, F. **Validação em Análise Química** - São Paulo. Átomo, 2002.

LIMA, J. R. O..SILVA. B.R., MOURA, M. E.,MOURA, C. V. R., Biodiesel of Tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. **Fuel**, V. 87, n. 8-9, 2008.

LIU, X. J. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, 2007. **Fuel**, V87, 2007.

MAFRA, M. R. **Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica do equilíbrio de Fases (Líquido – Líquido Líquido – Vapor) de sistemas de interesse da indústria de Fenol** – Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas – 2005.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G. da; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M., A Química, Os Processo de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica - A revista da instrumentação e controle da qualidade**, n. 33, fev./mar. 2008.

McNAIR, H. M., BONELLI, E. J. **Basic Gas Chromatography**. California. Varian, 1969.

MEHER, L. C., VIDAY, D., SAGAR, E., NAIK, S. N.. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10, 248–268, 2006.

MORRISON, I. D., ROSS, S. **Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams**. Wiley–Interscience: Estados Unidos, 2002.

NAKAYAMA, M., TSUTO, K. **Method of producing fatty acid alkyl ester for diesel fuel oil**. European Patent EP 1477549, 2004.

NOUREDDINI, H. **System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two degrees Fahrenheit**. USPTO Patent Full. Patente nº. 6,174,501, p. 4-14, 2001.

PARASCHIVESCU, M.C., ALLEY E.G, FRENCH, W., HERNANDEZ, R. ARMBRUST K. Determination of methanol in biodiesel by headspace solid phase Microextraction.

Bioresource Technology

POUSA, P. A. G, SANTOS, A. L .F., SUAREZ, P. A .Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, V 35, 2007.

PRAUNSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3 rd. Prentice – Hall, Inc. New Jersey. 1999.

RASHID, U. ANWAR F., MOSER, B. R., ASHRAF, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass and Bioenergy**, V. 32, n. 12, 2008.

RINALDI, R. GARCIA C., MARCINIUK, L. L., ROSSI, A.V., ULF, S.. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quimica Nova**, V. 30, n. 5, 2007.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol.** 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.

SKOOG, A. D. **Principles of Instrumental Analysis.** 6 ed. 2002.

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

STAMENKOVIC O.S., TODOROVIC, Z. B, LAZIC, M. L., VELJKOVIC V. B., SKALA, D. U., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v99, 2008.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 1997.

SUAREZ, P. A. Z., MENEGUETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química Nova**, V. 30, n. 8, 2007.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos.** Dissertação de Mestrado: FURB, 2004.

ANEXOS

ANEXO I – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100 (BRASIL, 2008)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa Específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISSO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISSO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISSO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISSO 12662
Ponto de Fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISSO 3679
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EM 14103
Resíduo de Carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas Sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISSO 3987
Enxofre Total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EM 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EM 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EM 14107
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EM ISSO 2160

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EM 14110
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EM 14112 (8)

ANEXO II - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ESTEARATO DE ETILA (BIODIESEL) (x_1) + ETANOL (x_2) + GLICEROL (x_3) A 40 °C

Fase Superior			Fase Inferior		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,990
0,990	0,010	0,000	0,000	0,020	0,970
0,990	0,010	0,000	0,000	0,040	0,955
0,980	0,020	0,000	0,000	0,090	0,903
0,957	0,043	0,000	0,000	0,142	0,856
0,942	0,063	0,000	0,000	0,197	0,781
0,906	0,096	0,000	0,000	0,240	0,749
0,840	0,159	0,000	0,000	0,441	0,544
0,830	0,170	0,000	0,000	0,510	0,480
0,820	0,172	0,000	0,000	0,538	0,451
0,721	0,270	0,017	0,038	0,600	0,347

ANEXO III - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ESTEARATO DE ETILA (BIODIESEL) (x_1) + ETANOL (x_2) + GLICEROL (x_3) A 50 °C

Fase Inferior			Fase Superior		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0,000	0,000	0,990	1,000	0,000	0,000
0,000	0,020	0,970	0,990	0,006	0,000
0,000	0,050	0,940	0,980	0,010	0,000
0,003	0,060	0,927	0,982	0,013	0,000
0,003	0,110	0,877	0,986	0,014	0,000
0,004	0,136	0,850	0,960	0,040	0,004
0,000	0,210	0,787	0,927	0,075	0,000
0,004	0,287	0,702	0,925	0,075	0,000
0,004	0,440	0,540	0,854	0,140	0,000
0,004	0,536	0,450	0,857	0,140	0,005
0,060	0,775	0,161	0,676	0,305	0,024

ANEXO IV - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA ESTEARATO DE ETILA (BIODIESEL) (x_1) + ETANOL (x_2) + GLICEROL (x_3) + CLORETO DE SÓDIO (x_4) A 50 °C

Fase Superior				Fase Inferior			
x_1	x_2	x_3	x_4	x_1	x_2	x_3	x_4
0,97	0,02	0,00	0,00000	0,00	0,01	0,99	0,00045
0,97	0,03	0,00	0,00000	0,00	0,11	0,88	0,00051
0,95	0,05	0,00	0,00000	0,00	0,24	0,75	0,00066
0,97	0,03	0,00	0,00000	0,00	0,10	0,89	0,00048
0,97	0,03	0,00	0,00000	0,00	0,21	0,79	0,00059
0,93	0,08	0,00	0,00000	0,00	0,28	0,70	0,00066
0,91	0,09	0,00	0,00000	0,00	0,34	0,65	0,00086
0,88	0,12	0,00	0,00000	0,00	0,39	0,60	0,00105
0,86	0,13	0,00	0,00000	0,00	0,45	0,55	0,00132