



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REGIANE SILVA PINHEIRO**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O PROCESSO DE  
PURIFICAÇÃO DE BODIESEL METÍLICO**

**FORTALEZA**

**2013**

REGIANE SILVA PINHEIRO

ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O PROCESSO DE  
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador (a): Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar.

Co-orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- P722e Pinheiro, Regiane Silva.  
Estudo da extração líquido-líquido para o processo de purificação de biodiesel metílico/  
Regiane Silva Pinheiro. – 2013.  
97 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,  
Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, Fortaleza, 2013.  
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.  
Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar.  
Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant’Ana.
1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Água. 4. Equilíbrio líquido líquido. I. Título.

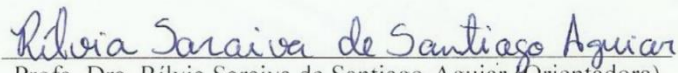
REGIANE SILVA PINHEIRO

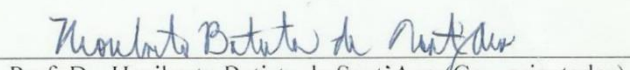
ESTUDO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O PROCESSO DE  
PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

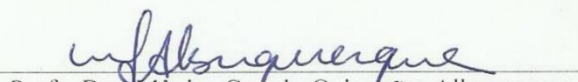
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

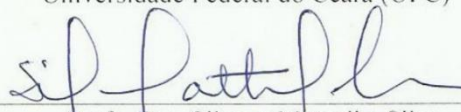
Aprovada em: 22/02/2013.

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Co - orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Aos meus pais,

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por se fazer sempre presente.

A Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pelo apoio, compreensão e todo conhecimento transmitido.

Ao Prof. Hosiberto, pelo incentivo na realização do trabalho, sempre solícito e paciente.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada pela disponibilidade de equipamentos e estrutura para que a pesquisa fosse realizada, aos seus membros, que durante esses 2 anos tornaram-se grandes amigos. Agradecimentos especiais às amigas do ELL, Francisca Maria e Aline Bessa, pelo acolhimento e força.

Aos amigos que conquistei nos cinco anos de graduação que permanecem fieis. Os encontros da turma passaram a ser esporádicos, mas quando acontecem são sempre regados a muitas risadas e lembranças maravilhosas.

Aos amigos do grupo de jovens JASP e Ministério Graça Divina que são os amigos de todas as horas, meus irmãos em Cristo.

Ao Felipe Araújo, pelo companheirismo, paciência e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Albertina e Nonato, pelo imenso esforço e dedicação que sempre prestaram para que me fosse concedida uma educação de qualidade, pela confiança que sempre depositaram e acima de tudo pelo imenso amor que nunca pediu nada em troca.

A todos os meus familiares, avós, vó Nonoca (*in memória*), tio (a)s, primos que mesmo longe sempre rezaram e vibraram comigo a cada nova conquista.

Ao meu irmão Renato, o físico da família, que é um exemplo de determinação e inteligência, por seu apoio nos momentos de desânimo.

Ao Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos- NADP por ter cedido biodiesel e pelas análises necessárias para a realização de experimentos.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, Sr. Luiz e Jorjão pela disposição em ajudar sempre, ainda que sábados e feriados.

Enfim a todos que de alguma forma estiveram presente no desenvolvimento desse trabalho e que não foram citados, minha sincera gratidão.

“Mas os que esperam no Senhor renovam suas forças, criam asas como as águias, correm sem se cansar, caminham sem parar”

(Isaias 40, 31)



## RESUMO

No processo de purificação do biodiesel, a lavagem da fase rica em metil ou etil éster é de extrema importância, visto que nos processos convencionais há um grande gasto de água. Durante a lavagem é extraído principalmente álcool em excesso. Dados de composições para a lavagem de biodiesel ainda são escassos na literatura e o estudo do equilíbrio líquido-líquido pode fornecer meios para o desenvolvimento de equipamentos e otimização dos processos de extração. Dessa forma, o principal objetivo dessa dissertação foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários contendo biodiesel de soja + metanol + água, biodiesel de milho + metanol e água e biodiesel de coco + metanol + água, a 20 °C e 40 °C. Os experimentos foram feitos em células de equilíbrio mantendo a temperatura constante. A determinação experimental das misturas ternárias foi feita pelos métodos de titulação e densimetria. A consistência dos dados das linhas de amarração foi verificada pelas correlações de Othmer-Tobias e Hand. Verificou-se por meio de gráficos ternários, pouca influência da temperatura sobre os sistemas estudados. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados pelos modelos para coeficiente de atividade NRTL, UNIQUAC e UNIFAC e mostraram-se bastante satisfatórios.

**Palavras-chaves:** Biodiesel. Água. Equilíbrio líquido-líquido.

## ABSTRACT

In the process of purification of biodiesel is of extreme importance washing methyl or ethyl ester rich- phase, since in conventional processes there is a great amount of water. During the washing is extracted primarily excess alcohol. Composition data for the washing process of biodiesel is still scarce in the literature and the study of liquid-liquid equilibrium provides the means to develop equipment and to optimize the extraction processes. Thus the main goal of this work is to determine equilibrium data for three different ternary systems: water - methanol - soybean biodiesel; corn biodiesel – methanol – water; methanol - coconut biodiesel - water at 20 ° C and 40 ° C. The experiments were carried out in equilibrium cells where the temperature was kept constant by thermostat control. The experimental determination was made by the method of densimetry. The consistency of data obtained for the tie lines was verified by correlations. It was verified by the ternary graphs, little influence of temperature on the systems studied. The equilibrium data were correlated liquid-liquid models for the activity coefficient NRTL, UNIQUAC and UNIFAC and proved quite satisfactory.

**Keywords:** Biodiesel. Water. Liquid-liquid equilibrium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Quadro demonstrativo da evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	4
Figura 2 - Esquema de transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol.....	6
Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel via transesterificação. ....	8
Figura 4 - Diagrama ternário. ....	17
Figura 5 - Diagramas ternários. Tipo (0); Tipo (1); Tipo(2); Tipo (3) e Tipo (4).....	18
Figura 6 - Curva binodal e linhas de amarração em um diagrama ternário. Sistema tipo .....	19
Figura 7 - Célula de Equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula. .....	27
Figura 8 - Aparato experimental do sistema de Equilíbrio Líquido- Líquido (ELL), montado no laboratório de Físico-Química Aplicada (LFQA).....	28
Figura 9 - Célula cheia emulsionada .....	31
Figura 10 - Dados de solubilidade e linha de amarração experimentais do sistema ácido oleico + etanol + água a 20°C, (O) Zhang e Hill, 1991, ( ■ ) dados experimentais e (✱) dados de solubilidade.....	35
Figura 11- Curvas de solubilidade dos sistemas: biodiesel de soja + metanol + água (▲); biodiesel de milho + metanol + água (○); biodiesel de coco+ metanol + água (✱) a 20°C. ....	40
Figura 12 - Curvas de solubilidade dos sistemas: biodiesel de soja + metanol + água (▲); biodiesel de milho + metanol + água (○); biodiesel de coco+ metanol + água (✱) a 40°C. ....	40
Figura 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de milho + metanol + água ( ■ ) 20°C. ( ○ ) 40°C e (---) linha de amarração.....	45
Figura 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de coco + metanol + água ( ■ ) 20°C. ( ○ ) 40°C e (---) linha de amarração.....	46
Figura 15- Diagrama de distribuição do metanol nas fases ricas em biodiesel e rica em água. Para os sistemas com Biodiesel + metanol + água. (■). Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ); Sistema com biodiesel de milho/(O); Sistema com biodiesel de coco a 20°C. ....	47
Figura 16- Coeficiente de distribuição do etanol em função da fração mássica do metanol na fase rica em biodiesel. Para sistemas com Biodiesel + metanol + água; .	

(■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/(O) Sistema com biodiesel de coco. ....	49
Figura 17- Diagrama de distribuição do metanol nas fases ricas em biodiesel e rica em água. Para sistemas com Biodiesel + metanol + água. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ); Sistema com biodiesel de milho/; (O) Sistema com biodiesel de coco a 40°C. ....	48
Figura 18- Diagrama de distribuição do metanol nas fases ricas em biodiesel e rica em água. Para sistemas Biodiesel + metanol + água. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/(O) Sistema com biodiesel de coco a 40°C. ....	49
Figura 19 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de soja + metanol+água a 20°C. ....	55
Figura 20 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de soja + metanol + água a 40°C. ....	55
Figura 21 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C. ....	56
Figure 22 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de milho + metanol + água a 40°C. ....	56
Figura 23 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de coco + metanol + água a 20°C. ....	57
Figura 24 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (O), UNIQUAC (Δ) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de coco + metanol + água a 40°C. ....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sistemas experimentais ternários com biodiesel, glicerina e álcool. ....	11
Tabela 2- Reagentes utilizados nos experimentos .....	26
Tabela 3- Frações molares do sistema ácido oleico (1) + etanol (2) + água (3) a 20°C, apresentadas por Zhang. e Hill (1991). ....	29
Tabela 4 - Tabelas com os dados reproduzidos de Zhang e Hill,1991. O sistema apresentado é composto por: Ácido oleico(1) + etanol (2) + água (3). ....	33
Tabela 5 - Dados globais de fração mássica do sistema água (1) + etanol (2) + ácido oleico (3), a 20 °C obtidos pela reprodução dos dados de Zhang e Hill,1991. ....	34
Tabela 6 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 20°C.....	36
Tabela 7 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 40°C.....	36
Tabela 8 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C. ....	37
Tabela 9 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 40°C .....	38
Tabela 10 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 20°C. ....	38
Tabela 11 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 40°C .....	39
Tabela 12 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C. ....	42
Tabela 13 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C. ....	42
Tabela 14 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de milho (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C .....	42
Tabela 15 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de milho (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C. ....	43
Tabela 16 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C. ....	43
Tabela 17 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C. ....	43

Tabela 18 – Parâmetros $r_i$ , $q_i$ e $q_i'$ para os componentes puros presentes nos sistemas estudados. ....	52
Tabela 19 – Parâmetros de interação binária entre biodiesel de soja (1)/ biodiesel de milho (2)/ biodiesel de coco (3) para o modelo termodinâmicos NRTL a 20°C e 40°C.....	52
Tabela 20 – Parâmetros de interação binária entre biodiesel de soja (1)/ biodiesel de milho (2)/ biodiesel de coco (3) para o modelo termodinâmicos UNIQUAC a 20°C e 40°C..	52
Tabela 21 - Parâmetros de interação energética (Magnussen, Rasmussen e Fredenslund 1981).....	53
Tabela 22 – Desvios entre dados de composição, experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para os sistemas estudados..	54

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

Aij	Parâmetro de ajuste
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Aij, Aji, Bij, Bji	Parâmetro de interação ij
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society of Testing and Materials
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
G	Energia Livre de Gibbs
NRTL	Non-random, Two-Liquid
P	Pressão
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Rpm	Rotações por minuto
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlação quadrático
T	Temperatura
UNIFAC	Universal Function Activity Coefficient
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical
W	Fração Mássica
X	Fração Molar

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de não-aleatoriedade entre as espécies ij
$a_i$	atividade do componente i puro
$a_{ij}$	atividade do componente i na fase rica no componente j
$a_0$	raio de Bohr
$\beta$	coeficiente de distribuição
D	número de grupos de dados
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\rho$	Densidade
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\mu_i$	Potencial químico do componente i puro
$f$	Fugacidade
$\hat{f}$	fugacidade do componente i puro
$f_i^0$	Coefficiente de fugacidade do estado padrão
$\overline{G}_i$	energia livre de Gibbs
$\overline{G}_i^E$	energia livre de Gibbs parcial molar excedente do componente i
$\overline{G}_i^{id}$	energia livre de Gibbs para a solução ideal
M	número das linhas de amarração no grupo de dados (função objetivo)
N	número de espécies químicas
N	número de componentes no grupo de dados (função objetivo)
q	parâmetro de área de grupo



$q'$	área superficial molecular de van der Waals
$r$	parâmetro de volume de grupo
$F$	função objetivo
$x_i$	fração molar do componente $i$ na fase líquida
$\Theta_i$	Fração de volume da molécula $i$
$\Theta_i$	fração de superfície da molécula $i$
$\tau_{ij}$	parâmetro interação de adimensional entre os grupos $i$ e $j$
$\Psi_{mn}$	parâmetros de interação energética entre os grupos $m$ e $n$
$\nu_k$	número de grupos $k$ na molécula $i$
$\Gamma_k$	coeficiente de atividade residual do grupo $k$

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> -----	<b>1</b>
1.1 Introdução -----	1
1.2 Objetivo geral -----	2
1.2.1 <i>Objetivos específicos</i> -----	2
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> -----	<b>3</b>
2.1 Biodiesel -----	3
2.2 Produção de biodiesel-----	5
2.1.2 <i>Matéria – prima para a produção de biodiesel.</i> -----	8
2.1.2.1 <i>Álcool</i> -----	10
2.3 Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários, ternários e quaternários que utilizam biodiesel.-----	11
2.4 Equilíbrio-----	12
2.4.1 <i>Equilíbrio líquido-líquido</i> -----	14
2.4.2 <i>Extração Líquido-Líquido</i> -----	16
2.4.1.2 <i>Coefficiente de Distribuição e Seletividade</i> -----	20
2.5 <i>Modelagem Termodinâmica</i> -----	20
2.5.1 Modelos moleculares para o coeficiente de atividade-----	20
2.5.1.1 Modelo NRT-----	21
2.5.1.2 Modelo UNIQUAC -----	22
2.5.1.3 Modelo UNIFAC -----	24
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> -----	<b>26</b>
3.1 Reagentes-----	26
3.2 Materiais e equipamentos -----	26
3.2.1 <i>Células de equilíbrio, Banho termostático, Balança e Agitadores magnéticos</i> ---	27
-----	27
3.2.2 <i>Densímetro</i> -----	27
3.2.3 Procedimento experimental -----	28
3.3 Validação da metodologia experimental-----	29
3.4 Curva binodal e curvas de calibração-----	29
3.5 Linha de amarração -----	30
3.6 Estimativa dos Parâmetros -----	31

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1 Validação da metodologia experimental</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 Determinação das curvas de solubilidade ou curva binodal.</b> .....	<b>35</b>
<b>4.3 Curvas de calibração</b> .....	<b>41</b>
<b>4.4 Linhas de Amarração</b> .....	<b>41</b>
<b>4.5 Coeficiente de distribuição e Seletividade.</b> .....	<b>46</b>
<b>4.7 Testes de confiabilidade termodinâmica</b> .....	<b>49</b>
<b>4.8 Modelagem termodinâmica</b> .....	<b>51</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>61</b>

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

A principal fonte de combustíveis líquidos utilizados em motores de veículos é proveniente do petróleo. Dos combustíveis fósseis o querosene, a gasolina e o diesel são os mais utilizados. No entanto, o petróleo não é uma fonte renovável, além de ser um dos principais responsáveis por problemas ambientais, como o efeito estufa.

É crescente o número de pesquisas com fontes de energias alternativas que venham a reduzir a grande dependência dos países com relação ao petróleo. A produção de biodiesel já é uma tecnologia estabelecida em diversos países e apresenta perspectivas de âmbito ambiental e econômico. O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável e para que seja utilizado não são necessárias modificações mecânicas nos motores dos veículos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

A matéria-prima para a produção de biodiesel é proveniente em grande parte, de óleos vegetais (soja, girassol, milho, algodão, babaçu, dentre outros) e gorduras animais. Estas fontes são compostas em sua maioria por triglicerídeos que após a reação alcoólica, são convertidos a diferentes ácidos graxos. Os ácidos graxos quando ligados à cadeia de glicerol revelam o perfil que apresenta propriedades químicas específicas (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

A reação de transesterificação com metanol é o processo mais simples e comumente utilizado para a conversão de óleos e gorduras em ésteres de interesse. Após a reação, o biodiesel é separado por decantação do glicerol e em seguida a massa reacional remanescente passa por lavagens com água. A etapa de lavagem retira o álcool em excesso, catalisador e sabão. Segundo De Boni *et al.*, 2007, na indústria o processo de lavagem requer cerca de 3L de água para a purificação de 1L de biodiesel.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido na purificação de biodiesel é bem presente na literatura, no que diz respeito à extração do glicerol. Mesquita *et al.* (2012a), estudaram o sistema biodiesel de algodão, glicerol e etanol; Mesquita *et al.* (2011), o sistema biodiesel (soja ou girassol) + glicerol + etanol; Andreatta *et al.* (2008), o sistema metil oleato + glicerol + metanol. Todos verificaram que o álcool (metanol ou etanol) extrai com eficiência a glicerina. Com exceção da recente publicação de Mazutti *et al.*

(2013), com o sistema biodiesel de soja, metanol e água, os estudos para a extração do álcool durante o processo de lavagem são escassos. Dada a importância deste estudo, foram levantados dados experimentais de composição mássica para os sistemas com biodiesel de soja + metanol + água; biodiesel de milho + metanol + água e de biodiesel de coco + metanol + água.

## **1.2 Objetivo geral**

Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para os sistemas ternários com biodiesel metílico, metanol e água as temperaturas de 20°C e 40°C.

### ***1.2.1 Objetivos específicos***

- Determinar experimentalmente dados de ELL para os seguintes sistemas: Biodiesel de soja + água + metanol; Biodiesel de milho + água + metanol; Biodiesel coco + água + metanol nas temperaturas de 20° C e 40°C.
- Estimar os parâmetros de interação energética para os modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade e utilizar estes parâmetros para correlacionar aos dados obtidos experimentalmente.
- Predizer os dados de ELL, pelo método de contribuição de grupos UNIFAC-ELL para obter dados de interação energética e comparar com os dados experimentais.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Biodiesel

O aumento na demanda de combustíveis fósseis tem despertado um maior estudo e a procura por fontes de energia “mais limpas”, que reduzam a emissão dos gases liberados dos motores. É desejado que além de “limpos”, os combustíveis mantenham ou aumentem o desempenho do motor, em relação à potência e ao torque, quando comparado ao diesel atualmente utilizado (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; CANDEIA *et al.*, 2009).

Dentre outras vantagens apresentadas para o biodiesel quando comparado ao diesel convencional, pode-se destacar que o seu uso normalmente resulta em diminuição de emissões de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono (CO) e material particulado (CECRLE *et al.*, 2012). Além de ser livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%; E ainda, apresenta maior viscosidade, conferindo uma maior lubricidade e maior ponto de fulgor, o que possibilita um armazenamento mais seguro (COSTA NETO; ROSSI, 1999). Alguns problemas inerentes ao uso de biodiesel referem-se ao seu alto custo, as matérias-primas respondem por 85% desse valor (MOSER; VAUGHN, 2010). E o uso destas pode provocar um impacto sobre a produção de alimentos (SUAREZ *et al.*, 2009). Pode ainda, causar uma maior emissão de óxido de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e apresentar baixa estabilidade quando exposto ao ar.

O uso dos óleos vegetais como uma alternativa ao combustível fóssil data do século XIX, quando Rudolph Diesel iniciou a sua utilização *in natura*. Diesel desenvolveu testes com óleo de amendoim que apresentaram respostas muito significativas, no entanto, o custo do óleo diesel era bem mais baixo, quando comparado ao óleo vegetal, dessa forma não foi dado um incentivo maior ao uso do último. (MURUGESAM *et al.*, 2009; MA; HANNA, 1999). Apesar do preço do óleo vegetal não ser atrativo, Rudolph Diesel já fazia um alerta do quanto poderia ser útil futuramente. Segundo Rudolph Diesel:

O fato de que os óleos vegetais possam ser utilizados com facilidade parece ser relativamente insignificante para os dias de hoje, mas esses óleos podem talvez se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes

nos dias de hoje os óleos minerais e os produtos do alcatrão. (Knothe;Van Gerpen;Krahl , 2006, p.7).

Na década de 1970, deu-se início à crise do petróleo. Mundialmente houve a necessidade de se obter fontes de energia alternativas. No Brasil, a saída para essa crise foi o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL). Na década de 80, grande parte dos motores dos veículos no País era movida à base de álcool etílico hidratado carburante. Em 1993, a Lei nº 8.723, tornou obrigatória a adição de 22% de álcool etílico à gasolina comercializada (Presidência da República- Casa Civil, 1993). No entanto, os veículos comerciais como caminhões, ainda utilizam o diesel como combustível. A utilização de óleo vegetal ao invés de óleo diesel foi colocada mais uma vez em questão, pois estes óleos poluem menos e tem poder calorífico bastante elevado (LIMA, 2004). A Figura 1 reporta a evolução do uso dos biocombustíveis no Brasil.

#### A evolução dos biocombustíveis no Brasil



Figura 1- Quadro demonstrativo da evolução dos biocombustíveis no Brasil

(Fonte: ANP, 2012).

A Lei nº 11.097 de 1997 define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2012).

A lei nº 11.097 também regulamentou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), nele foi proposto um aumento gradual na adição de biodiesel ao diesel, de 2% (B2) em 2005, 3% (B3) em 2008 e 5% (B5) em 2013. Essas datas foram alteradas e a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética - CENPE tornou obrigatória, para 2010, a quantia de 5% em volume/ volume de biodiesel no diesel utilizado no Brasil. Nessa concentração, os motores não necessitam de adaptações e não há perdas no desempenho de sua potência (ANP, 2012; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; LIMA *et al.*, 2007).

Através de estudos, verificou-se ainda que o uso do óleo vegetal, proposto por Rudolph Diesel, sem prévio tratamento, pode acarretar problemas. Sua alta viscosidade causa má atomização na câmara de combustão do motor, provocando a formação de depósitos de carvão devido à queima do óleo; além do baixo rendimento de potência. Outro resultado da queima é a liberação de acroleína (propenal) que é tóxica. (LIMA *et al.*, 2007).

## **2.2 Produção de biodiesel**

As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis são feitas através dos tratamentos químicos, como pirólise, esterificação e transesterificação (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008); e estudos reportam o uso de tratamentos biológicos, nos quais os catalisadores utilizados são enzimas (QUINTELLA *et al.*, 2009).

O processo de pirólise ou craqueamento de óleos e gorduras ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos produz uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais 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, acroleína e cetenos. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A reação de esterificação é um processo reversível e como produtos principais são obtidos ésteres específicos. São utilizados diferentes métodos para sintetizar os ésteres, dentre eles a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool de cadeia curta, produzindo ésteres de ácido graxos e água. Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada através de aquecimento e/ ou catalisador (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador básico, ácido, ou enzimático (MESQUITA *et al.*, 2011; QUINTELLA *et al.*, 2009). É constituída por uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, nas quais os diglicerídeos e os monoglicerídeos são produtos intermediários. Em cada etapa um éster é produzido e, portanto, as três moléculas de ésteres são provenientes de uma molécula de triglicerídeo. Além da produção de ésteres, tem-se a formação em grande quantidade de glicerina (DANTAS, 2007). A reação de transesterificação é reportada na Figura 2.

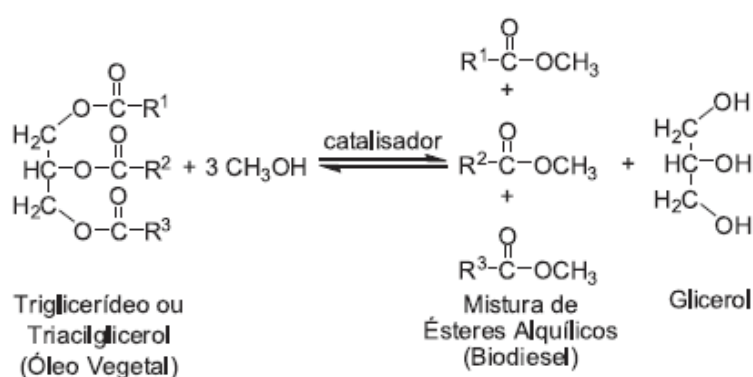


Figura 2 - Esquema de transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol  
Fonte: RINALDI *et al.*, 2007

Estequiométricamente, três moles de álcool são necessários por cada mol de triglicerídeo, mas, em geral, é empregada uma razão molar superior para a produção

máxima de éster (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). O excesso de álcool é necessário para forçar o equilíbrio para o lado do produto (SILVA *et al.*, 2010). Na prática, para a metanólise é utilizada uma razão de 6:1 e para a reação com etanol é utilizada uma proporção de 9:1 a 12:1 (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Geralmente a transesterificação pode ser realizada por catálise ácida, básica ou enzimática. No entanto em catálise homogênea, com catalisadores básicos (comumente utilizados, metóxido de sódio ou metóxido de potássio) tornam o processo mais rápido que os catalisadores ácidos. As reações realizadas a temperaturas mais elevadas respondem com maiores taxas de reação, mas a pressão atmosférica, o ponto de ebulição do álcool, limita a temperatura da reação. A metanólise é geralmente realizada nas temperaturas entre 40 °C e 70 °C (SILVA *et al.*, 2010; NEGI *et al.*, 2006).

Na Figura 3 encontra-se o fluxograma da produção de biodiesel. Após a reação de transesterificação é necessária a separação da fase rica em ésteres da fase rica em glicerina, o processo é normalmente feito através de técnicas de decantação, filtração, sedimentação e centrifugação (ATADASHI *et al.*, 2012). Em seguida a fase rica em ésteres é lavada com água para a remoção de resíduos de catalisador, álcool, sais, glicerina livre e sabões.

Como consequência da lavagem, o biodiesel apresenta-se saturado em água e precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem. A água pode causar a diminuição de calor de combustão, a corrosão dos componentes do sistema de combustão e aceleração de reação hidrolítica (ATADASHI *et al.*, 2012; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). O que torna de extrema importância a remoção da água, comumente realizada através dos processos de evaporação ou secagem à vácuo (ATADASHI *et al.*, 2012; KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

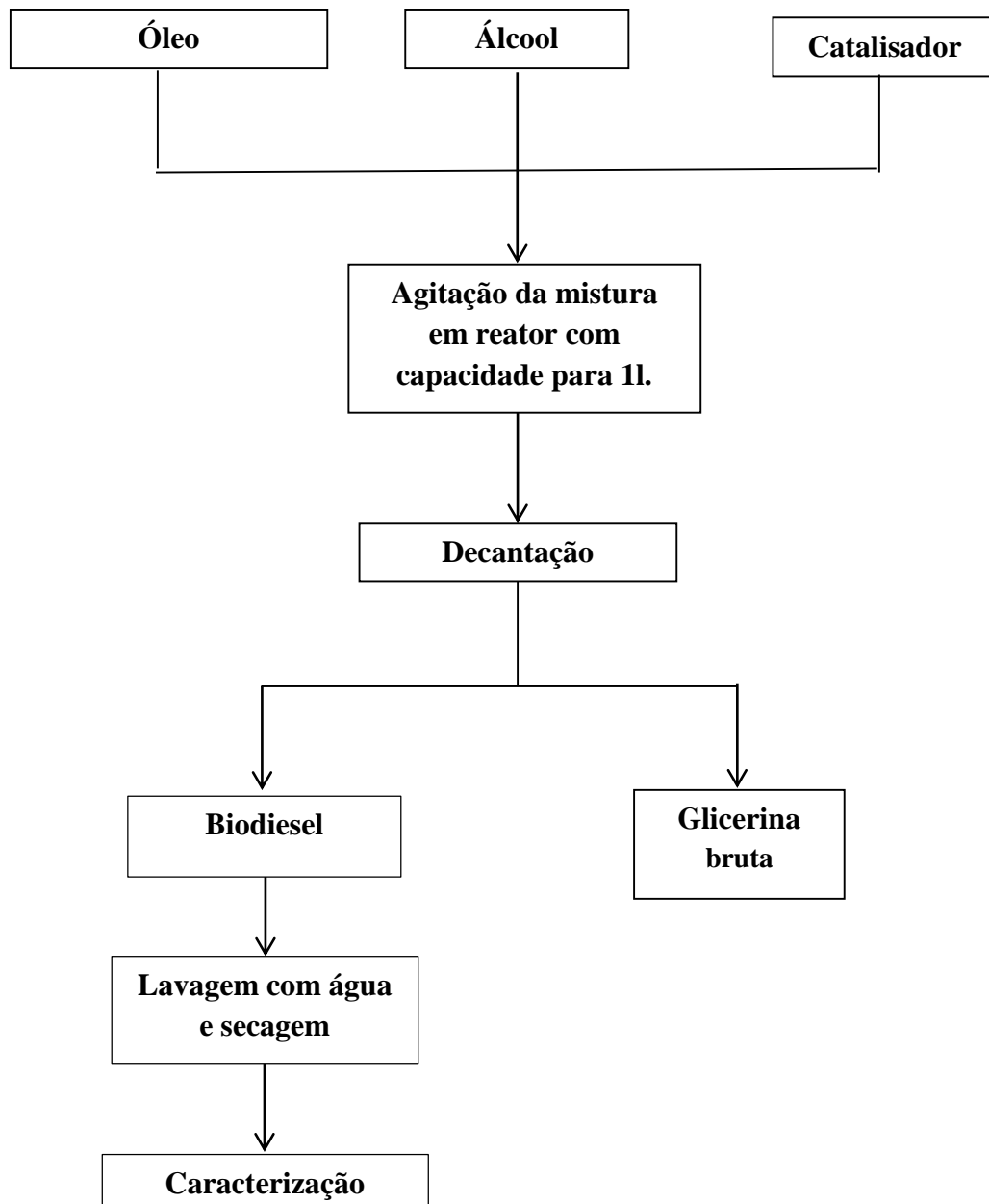


Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel via transesterificação.

### ***2.1.2. Matéria – prima para a produção de biodiesel.***

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias - primas tais como, óleos vegetais, gorduras de origem animal (sebo) e ainda, óleos remanescentes de frituras (MESQUITA, 2012b; DANTAS, 2007).

Em todo o mundo os óleos vegetais refinados são as matérias-primas mais utilizadas. Isso pode ser explicado pelo fato de que o biodiesel produzido a partir de óleos

vegetais, tais como óleo de soja, possui uma melhor fluidez em climas frios do que o biodiesel proveniente de gorduras animais, uma vez que este apresenta uma maior proporção de componentes insaturados (SORIANO JR.; MIGO e MATSUMURA, 2006).

A escolha do vegetal se dá normalmente de acordo com a localização geográfica, sua disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível (MOSER; VAUGHN, 2010). Dentre os principais óleos vegetais utilizados na transesterificação tem-se o de soja, milho, coco, dendê, girassol, algodão, mamona, amendoim. (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

No Brasil, os óleos de soja, girassol, algodão, são os mais utilizados como matérias-primas, apesar de o rendimento por hectare ser baixo quando comparado a outras oleaginosas como dendê e babaçu (GOES; ARAÚJO; MARRA, 2010).

De acordo com o Boletim mensal, divulgado em dezembro de 2012, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil são: óleo de soja (70,63%), seguida pela gordura bovina (20,88%) e óleo de algodão (4,61%) (ANP, 2013).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Devido à organização e solidez dos produtores desta oleaginosa no País, a soja é principal alternativa de matéria- prima para a produção de biodiesel (WEHRMANN, 2006). Os principais ácidos graxos presentes na composição do óleo de soja comercial são: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico. Estes ácidos graxos compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e permanecem com essa proporção na composição após a transesterificação (COSTA NETTO *et al*, 1999).

O milho é pertencente à família das gramíneas, e é um dos grãos mais antigo cultivado nas Américas. É uma planta adaptável a diversos climas e altitudes e apresenta diferentes estações de crescimento (DANTAS *et al*, 2007). O biodiesel de milho possui uma alta estabilidade, apesar do alto teor de insaturações. Esta grande estabilidade é atribuída à distribuição dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos, dos quais 98% dos ácidos esterificados, oleico e linoleico, estão na posição 2 do triglicerídeos, enquanto que as posições 1 e 3 estão ocupadas pelos saturados. Como as posições extremas dos triglicerídeos são mais reativas, os ácidos polinsaturados presentes na posição 2 estão mais protegidos das reações de oxidação (DANTAS, 2006).

O gasto com matéria-prima contabiliza grande parte do produto final, biodiesel. Por isso tem-se procurado fontes alternativas para a produção de biodiesel. O coco verde, típico do nordeste brasileiro, é utilizado principalmente no setor alimentício, no consumo de água de coco e produção industrial de coco ralado. A fina camada marrom que reveste o seu endocarpo (região branca) é rica em ácidos graxos e também pode ser utilizada na produção de óleo e biodiesel. Essa casca marrom é um resíduo industrial, por isso o interesse de utilizá-la como matéria-prima para a produção de biodiesel.

O óleo de coco contém um elevado teor de ácidos graxos saturados e de cadeias curtas, sendo o ácido láurico o mais abundante (MESQUITA *et al.*, 2012a; REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011; LIMA *et al.*, 2007). A maior concentração de ácido láurico facilita a transesterificação, uma vez que as cadeias curtas reagem com maior eficácia com o álcool e com o catalisador (LIMA *et al.* 2007). A presença de ácidos graxos de cadeia carbônica curta confere ainda, valores baixos na densidade do biodiesel de coco (NAKPONG; WOOTHIKANOKKHAN, 2010; MESQUITA *et al.*, 2010).

#### 2.1.2.1 Álcool

No processo de transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal, normalmente é utilizado um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol. Também podem ser utilizados o propanol, butanol e álcool amílico, no entanto estes apresentam um preço mais elevado (BATISTA *et al.*, 2009).

O metanol é amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. (LÔBO, 2009). Além de apresentar uma menor cadeia e, por conseguinte apresenta uma maior polaridade, tornando mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina.

Quando comparado diretamente com o etanol, o metanol apresenta vantagens. O consumo na reação de transesterificação é 45% menor do que o do etanol anidro; para uma mesma taxa de conversão (e condições operacionais), o tempo de reação com o uso de metanol é menos da metade do necessário para o etanol; O consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do volume da rota etílica (POLEDNA, 2005 *apud* ARDILA, 2009).

O metanol também apresenta desvantagens: é tradicionalmente um combustível fóssil; é mais volátil e apresenta maior risco de incêndios, além de ser bastante tóxico (URIOSTE *et al*,2008).

### 2.3 Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários, ternários, quaternários e com seis componentes utilizando biodiesel.

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários, ternários e quaternários com estudos envolvendo biodiesel estão presentes de forma expressiva na literatura. Eles têm como objetivo principal avaliar a purificação do biodiesel após a reação de transesterificação.

Para sistemas binários observa-se o estudo de Rostami *et al*, 2012, no qual foi avaliada a solubilidade das misturas biodiesel de girassol + água e biodiesel de canola + água a temperaturas entre 24 °C e 60 °C. Os autores concluíram que apesar da baixa solubilidade dos pares binários, houve um aumento dessa propriedade com o aumento da temperatura.

Os trabalhos de sistemas ternários envolvendo biodiesel fornecem principalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para o estudo da extração da glicerina e do álcool no processo de purificação do biodiesel. Alguns sistemas com biodiesel + glicerina + álcool são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Sistemas experimentais ternários com biodiesel, glicerina e álcool.

<b>Autores</b>	<b>Sistema ternário</b>
Basso, Meirelles e Batista (2012).	Biodiesel de <i>crambe</i> + glicerol + etanol a 20 °C, 40 °C e 60 °C;
Mesquita <i>et al.</i> (2012a)	-Biodiesel de algodão + glicerol + etanol as temperaturas de 20 °C e 40 °C;
Rostami, <i>et al.</i> (2012)	Biodiesel de soja + glicerol + metanol e biodiesel de palma + glicerol + metanol a 20 °C e 40 °C;
Mesquita <i>et al.</i> (2011)	Biodiesel (soja ou girassol) + glicerina + etanol a 20 °C e 40 °C;

<b>Autores</b>	<b>Sistema ternário</b>
Oliveira <i>et al.</i> (2011)	Sistema biodiesel de canola + etanol+ glicerol a 30 °C, 45 °C e 60 °C;
França <i>et al.</i> (2009)	Biodiesel de rícino (mamona) + glicerol + álcool a 25 °C e 60 °C.

Nos sistemas apontados, o álcool (etanol ou metanol) comportou-se como um bom agente extrator de (glicerina/ glicerol).

Mazutti *et al.* (2013), estudaram diversos sistemas ternários com biodiesel de soja, dentre eles biodiesel metílico de soja + metanol + água; biodiesel etílico de soja + etanol + água a 30 °C, 45 °C e 60 °C e verificaram uma maior solubilidade para o par etanol/FAEE (ácidos graxos etílicos) do que para o par metanol/FAME (ácidos graxos metílicos), o que torna mais fácil a purificação do biodiesel produzido por rota metílica, do que do biodiesel produzido por rota etílica.

Mazutti *et al.* (2013), obtiveram dados de ELL para o biodiesel de soja + glicerol + metanol + água, avaliando o comportamento da água e do glicerol juntos, no processo de lavagem do biodiesel. Machado *et al.* (2012) estudaram o efeito da adição de hidróxido de sódio na seletividade do álcool para o sistema quaternário biodiesel de soja + etanol + glicerol + NaOH a 25 °C e 50 °C e verificaram um aumento do parâmetro seletividade com a adição do catalisador NaOH.

Oh *et al.* (2012) estudaram o sistema com os seis componentes da reação de transesterificação, biodiesel de palma + triglicerídeo + diglicerídeo + monoglicerídeo + metanol + glicerol. Os dados de ELL foram obtidos com a finalidade de desenvolver um envelope de fase experimental pseudoternário e fornecer meios para aperfeiçoar as condições de funcionamento e de reação, com o controle da alimentação no reator.

## **2.4 Equilíbrio**

Termodinamicamente, o equilíbrio representa a ausência de qualquer tendência para mudança em uma escala macroscópica, isso implica em uma igualdade de

todos os potenciais que possam causar mudanças (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O equilíbrio é caracterizado pela igualdade de potencial químico, de temperatura e de pressão, que controlam a transferência de massa, transferência de calor e deslocamento de fronteira, respectivamente. De acordo com Sandler (1999), o equilíbrio de fases é caracterizado pela condição de isofugacidade, ou seja, a fugacidade do componente na mistura deve ser igual em todas as fases em que ele está disperso. A condição de fugacidade é equivalente à condição do potencial químico, ou seja, a força responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio.

Segundo Van ness (2001), com o conceito de fugacidade introduzido por Lewis foi possível relacionar o potencial químico à grandezas fisicamente mensuráveis como pressão, temperatura e composição. Desta forma, para um processo isotérmico, a variação do potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não é definido pela equação 1.

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln \hat{f}_i \quad (1)$$

Para um sistema, com N espécies a temperatura e pressão constantes, em equilíbrio líquido-líquido, as fases podem ser identificadas pelos sobrescritos e o componente pelo subscrito. Com os critérios de igualdade de potencial químico, temperatura e pressão a equação 1, torna-se:

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

A igualdade das fugacidades de cada componente em cada fase será usada como critério de equilíbrio líquido-líquido, considerando que em um sistema de N espécies a temperatura e pressão sejam uniformes.



### 2.4.1 Equilíbrio líquido-líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em dadas proporções, temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições (SMITH; VAN NESS ; ABBOTT, 2007). Isto acontece devido o fato de que a formação das duas fases diminui a energia de Gibbs total do sistema, ou seja, o sistema bifásico torna-se mais estável que o monofásico (KORETSKY, 2007). Esse fenômeno é chamado de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).

Por definição, o potencial químico, em um sistema fechado, da espécie  $i$  na mistura é dado pela equação 3.

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_i} \right) = \overline{G}_i \quad (3)$$

A energia livre de Gibbs parcial molar pode ser escrita conforme equação 4:

$$\overline{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (4)$$

E para uma solução ideal, torna-se:

$$\overline{G}_i^{id} = RT \cdot \ln x_i f_i \quad (5)$$

Subtraindo eq. 5 da eq. 4, obtém-se:

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (6)$$

O termo à esquerda da igualdade na eq. (6) representa a energia livre de Gibbs molar excedente. A razão adimensional  $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$  presente no segundo membro da mesma equação é denominada coeficiente de atividade da espécie  $i$  na solução ( $\gamma_i$ ). Este coeficiente mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, relacionado tanto com a disposição das moléculas na solução, quanto com a formação ou quebra de ligações ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros. E sua magnitude determina o comportamento das curvas nos sistemas de equilíbrio. Logo a equação 6, torna-se:

$$\overline{G}_i^E = RT \cdot \ln \gamma_i \quad (7)$$

Com a introdução do coeficiente de atividade, a equação 2 torna-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^\alpha = (\gamma_i x_i f_i^0)^\beta \quad (8)$$

Onde  $f_i^0$  é o coeficiente de fugacidade no estado padrão. O estado padrão é considerado o componente puro líquido na temperatura e pressão do sistema. Para ambas as fases o estado de referência não muda. Como todas as fases são líquidas, o mesmo estado de referência é usado. Logo, para duas fases líquidas, a equação 8 transforma-se em:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (9)$$

Segundo Sandler (1999), a energia de Gibbs em excesso é função da temperatura, pressão e composição. Em um sistema em equilíbrio líquido-líquido a influência da pressão sobre o volume das fases líquidas é pequeno. Diferentemente da influência da temperatura e da composição, que são bastante significantes, contrariamente ao sistema líquido-vapor onde a pressão de vapor influencia o equilíbrio. Entretanto,

quando a pressão aplicada ao sistema for superior à pressão de saturação de qualquer um dos componentes, a pressão do sistema não pode ser mais desprezada. Se a pressão for inferior a qualquer uma das pressões de saturação, haverá a formação de uma fase vapor, modificando o equilíbrio termodinâmico do sistema e formando um equilíbrio líquido-líquido-vapor. Segundo Mesquita *et al.* (2010), durante a realização do experimento a formação da fase vapor pode ser evitada pelo preenchimento total da célula de equilíbrio.

#### **2.4.2 Extração Líquido-Líquido**

A extração líquido-líquido é uma operação unitária de transferência de massa fundamentada no equilíbrio líquido-líquido. O líquido extratante/solvente deve ser preferencialmente solúvel em um dos componentes da mistura inicial, mais usualmente no líquido que se deseja extrair. A extração em uma mistura ternária é caracterizada pela presença de:

- Diluente: líquido do qual o soluto deve ser extraído.
- Soluto: O componente que se deseja extrair do diluente, sólido ou líquido.
- Solvente: Líquido com o qual se extrai o soluto.

O processo de separação pode ser mecânico ou difusional. No primeiro, o equipamento recebe uma alimentação heterogênea e separa as fases entre si. Na separação difusional, o equipamento recebe uma alimentação homogênea, havendo uma transformação difusional de matéria da corrente de alimentação para a corrente do produto (Maduro, 2005).

Para uma eficiente extração por solvente, o soluto deve ter uma maior afinidade química pelo solvente do que pelo diluente, conferindo uma boa purificação para o produto desejado.

Na extração líquido-líquido é de fundamental importância encontrar uma região onde a mistura homogênea dos três componentes não permaneça estável, formando duas fases. Portanto, existem concentrações em que o sistema encontra-se em uma única fase líquida e outras faixas de composição onde os componentes se comportam de forma heterogênea (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A linha do triângulo que separa essas regiões é chamada curva binodal ou curva de solubilidade.

Os dados de equilíbrio obtidos em diagramas binários, ternários ou com multicomponentes podem ser representados através de diagramas de fases. Quando o sistema é binário, este é representado através de coordenadas cartesianas. Os sistemas ternários são geralmente representados por triângulos equiláteros, como pode ser verificado na Figura 4.

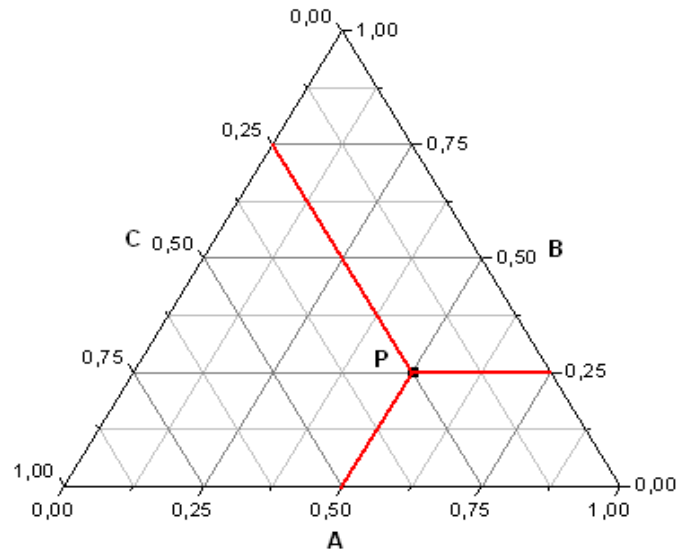


Figura 4 - Diagrama ternário.  
Fonte: Elliot e Lira, 1998.

O vértice do triângulo apresenta os componentes puros e os seus lados, as misturas binárias. A distância do ponto P ao lado do triângulo corresponde à fração mássica ou molar dos componentes. O aumento ou diminuição da concentração de um dado componente é representado pelo deslocamento do ponto na linha que liga o componente ao seu vértice (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Segundo Treybal (1963), há cinco tipos básicos (Figura 5) de diagramas para a representação de sistemas ternários:

Tipo 0: nenhum par de misturas imiscível; diagrama em forma de ilha;

Tipo 1: Formação de um par parcialmente miscível;

Tipo 2: Formação de dois pares parcialmente miscíveis;

Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis. Apresentam três regiões bifásicas;

Tipo 4: Formação de fases sólidas.

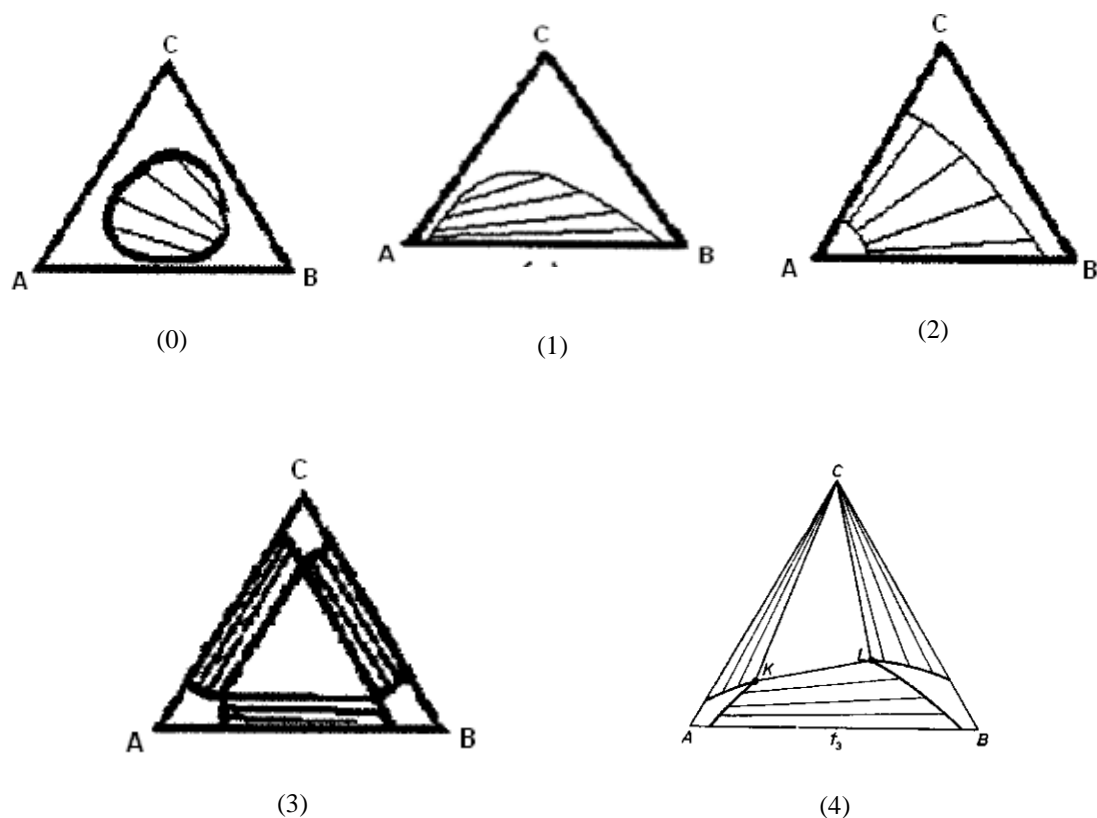


Figura 5: Diagramas ternários. Tipo (0); Tipo (1); Tipo(2); Tipo (3) e Tipo (4)

Fonte: Pereira, 2001

A Figura 6 representa um sistema ternário, no qual estão presentes os componentes A, B e C. O sistema se apresenta com apenas um par de componentes parcialmente miscíveis, a uma dada temperatura e pressão. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas I e II, respectivamente. A partir deste diagrama e da fixação da composição  $x_1^I$  (correspondente ao ponto L) para uma das fases, pode-se determinar as composições  $x_2^I$  e  $x_3^I$  da mesma fase, além de todas as composições da segunda fase, ponto N (SANDLER, 1999).

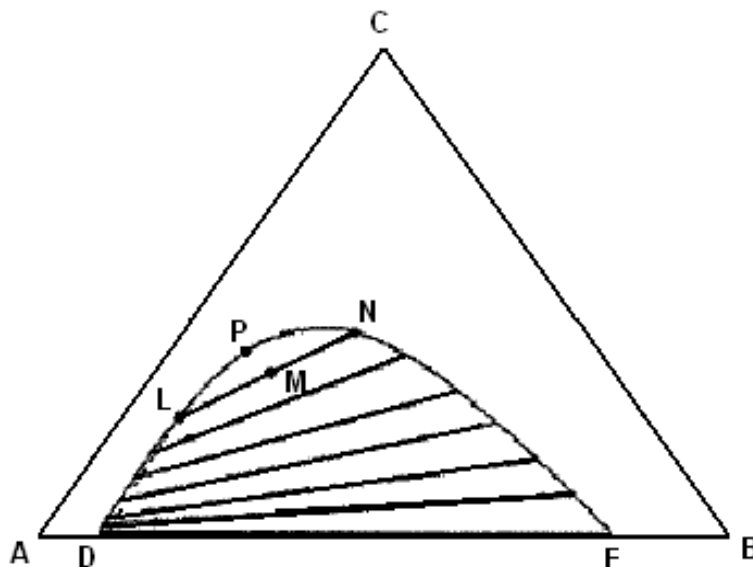


Figura 6: Curva binodal e linhas de amarração em um diagrama ternário. Sistema tipo 1.

Fonte: Pereira, 2001

A análise da Figura 6 aponta que os pares AC e BC são miscíveis em todas as proporções e que A e B são parcialmente miscíveis. Os pontos D e E representam as soluções binárias saturadas. Uma mistura de composição dada pelo ponto M formará duas soluções líquidas imiscíveis de composições L e N. A união destes pontos é feita pela linha de amarração (*tie-line*) LN, sobre a qual estará localizado o ponto M (ponto global). Todas as misturas representadas por pontos sobre a linha LN formam fases conjugadas com a mesma composição (PEREIRA, 2001).

A curva binodal (curva DLPNE) e as linhas de amarração (por exemplo, linha LMN) conectadas à curva representam o equilíbrio de fases. Na região externa à curva, o sistema ternário é monofásico e estável, ou seja, há formação de apenas uma fase. Na região interna à curva binodal, o sistema é instável o que impossibilita a existência dos três componentes numa única fase, então o sistema se divide em duas fases líquidas em equilíbrio.

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

### 2.4.2.2 Coeficiente de Distribuição

Os diagramas são bons representantes dos dados de equilíbrio, mas para a determinação da preferência que soluto tem nos solventes é necessário o conhecimento da fração mássica do soluto no diluente e no solvente. A razão dessas frações mássicas é chamada fator de separação ou coeficiente de distribuição. O fator  $\beta$ , também poder ser chamado coeficiente de partição e normalmente relaciona a composição do soluto (A) na fase topo (I)/fase fundo (II), depois de atingido o equilíbrio. Segundo Sandler (1999), o coeficiente de distribuição é definido como a razão da concentração do soluto nas duas fases formadas pelo sistema.

$$\beta_A = \frac{\text{Conc. do soluto na fase I}}{\text{Conc. do soluto na fase II}} \quad (10)$$

De acordo com Perry e Green (1984), o valor do coeficiente de distribuição é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação a ser utilizada na extração para realizar a separação desejada, sendo necessário, portanto, um número pequeno de estágios.

## 2.5 Modelagem Termodinâmica

### 2.5.1 Modelos moleculares para o coeficiente de atividade

O desenvolvimento da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquida está baseado nos conceitos de composição local e de contribuição de grupos. O conceito dos modelos de composição local foi introduzido por Wilson (1964), este modelo baseia-se na teoria de que a composição dos sistemas na vizinhança da molécula não é igual à composição global do sistema na mistura, devido às orientações moleculares não aleatórias e as interações de curto alcance que resultam das diferenças, no tamanho molecular e forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O cálculo de propriedades termodinâmicas pelo método de contribuição de grupos foi introduzido por Langmuir (1925), nessa estimação são consideradas as forças intermoleculares que atuam no entorno do grupo. Admite-se que a mistura seja composta de grupos funcionais e não por moléculas e a energia resultante no sistema é a soma das energias de interação dos grupos.

### 2.5.1.1 Modelo NRTL

Desenvolvido por Renon e Prausnitz, o modelo NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*) tem como base o modelo de Wilson e baseia-se no conceito de composição local. Esse modelo é aplicável para sistema parcialmente miscível. O modelo NRTL para uma mistura de multicomponentes é dado pela equação 11:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_k \frac{x_k G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right], \quad (11)$$

As equações (12-17) determinam cada termo da equação 11.

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}, \quad (12)$$

$$\tau_{ji} \neq \tau_{ij} \quad (13)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} * T + B_{ij} \quad (14)$$

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



$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad e \quad (16)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (17)$$

Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$ ,  $B_{ji}$ , estão relacionados à característica da interação entre as moléculas do tipo  $i$  e  $j$ , enquanto o parâmetro  $\alpha_{ij}$  está relacionado com a não-randomicidade da mistura, ou seja, os componentes na mistura não se distribuem uniformemente, seguindo a teoria da composição local. Quando  $\alpha = 0$  a mistura é completamente randômica. O ajuste experimental a uma gama de dados experimentais mostrou que  $\alpha$  varia de 0,20 a 0,47 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Para todos os modelos utilizados, houve testes com a variação de  $\alpha$ , no entanto bons resultados foram encontrados em  $\alpha = 0,20$ , por isso esse valor foi fixado.

Cruz e Renon (1978) relatam que o modelo NRTL é capaz de correlacionar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais e o modelo faz generalizações das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requerendo parâmetros binários.

#### 2.5.1.2 Modelo UNIQUAC

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) o modelo UNIQUAC é baseado na teoria da mecânica estatística utilizada por Guggenheim na teoria Quase-Química para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. O modelo UNIQUAC tem uma grande aplicabilidade, é adequado para misturas nas quais suas moléculas diferem apreciavelmente em sua forma e tamanho e misturas líquidas não eletrolíticas contendo fluidos polares e não polares, como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos etc.

O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL, no entanto apresenta vantagens significativas. Apresenta apenas dois parâmetros ajustáveis; os parâmetros tem menor dependência da temperatura; possui parâmetros de área ( $q$ ) e volume ( $r$ ), o que o torna aplicável a moléculas independente do tamanho.

O modelo UNIQUAC é dado por um termo combinatorial e um termo residual. O primeiro tenta descrever a contribuição entrópica dos componentes e é dependente do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados dos componentes puros. E o termo residual expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{combinatorial}^E}{RT} + \frac{G_{residual}^E}{RT} \quad (18)$$

A energia de Gibbs em excesso, combinatorial e residual são dadas pelas equações 19 e 20.

$$\frac{g_{combinatorial}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \Theta_i^* + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \frac{\ln \theta_i}{\Theta_i^*} \quad e \quad (19)$$

$$\frac{g_{residual}^E}{RT} = \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_i \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (20)$$

Em termos de coeficiente de atividade a equação é dada por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(combinatorial)} + \ln \gamma_{i(residual)}, \quad \text{onde} \quad (21)$$

$$\ln \gamma_{i(combinatorial)} = \ln \frac{\Theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Theta_i} + t_i - \frac{\Theta_i}{x_i} \sum x_j t_j \quad (22)$$

$$\ln \gamma_{i(residual)} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right], \quad (23)$$

$$t_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (24)$$

A fração de seguimento média:

$$\Theta_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j} \quad (25)$$

Fração de área média

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j} \quad (26)$$

$$\tau_{ij} = \exp - \left[ \left( \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j} \right) \right] \quad (27)$$

Os termos  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$ , estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j.

As equações são baseadas em parâmetros estruturais dos componentes puros; r e q são respectivamente, parâmetro de volume e área para o componente puro.

### 2.5.1.3 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC foi desenvolvido a partir do modelo UNIQUAC. Nele os coeficientes de atividade são calculados através das contribuições dos grupos que compõem as moléculas.

Introduzido originalmente para o equilíbrio líquido-vapor, Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) desenvolveram parâmetros para a previsão de dados para o equilíbrio líquido - líquido (ELL).

No modelo UNIFAC, os grupos são arranjados em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos, considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos.

O modelo, assim como o UNIQUAC representa o coeficiente de atividade como sendo a soma de uma parte combinatorial e uma residual, conforme a equação 28 reporta:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(\text{combinatorial})} + \ln \gamma_{i(\text{residual})} \quad (28)$$

A contribuição combinatorial é devido às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas na mistura, e pode ser identificada como uma contribuição entrópica; enquanto que a contribuição residual leva em consideração as interações energéticas entre os grupos estruturais que compõem as moléculas da mistura e pode ser identificada como uma contribuição entálpica.

A equação da porção combinatorial da equação é igual a do modelo UNIQUAC (equação 22). Já a porção residual é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{residual}} = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (29)$$

Onde  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade residual do grupo k na mistura, enquanto  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade residual do grupo k no componente i; ambos os coeficientes de atividade residuais dos grupos são dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (30)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{Q_n X_n} \quad (31)$$

$$X_m = \sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i \quad (32)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right] = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{RT}\right) \quad (33)$$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

A água utilizada nos experimentos foi destilada e posteriormente deionizada com resistividade de 18.2 mΩ (deionizador Milipore Simplicity 185, Bedford, EUA) para a retirada de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os demais reagentes, listados na Tabela 2 com as respectivas especificações, não passaram por etapa extra de purificação. A densidade dos reagentes foi determinada pelo densímetro Anton Paar - DSA 5000.

Tabela 2- Reagentes utilizados nos experimentos

Reagente	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) 20°C	Pureza	Fabricante
Ácido oleico	0,892100	>99,8 %	Vetec
Água	0,998214	Res.18,2 mΩ	
Álcool etílico P.A	0,790500	≥ 99,5 %	Synth
Álcool metílico	0,791536	99,5 %	Synth
Biodiesel de soja	0,882568	> 98 %	LFQA <sup>1</sup>
Biodiesel de milho	0,880353	>98 %	LFQA <sup>1</sup>
Biodiesel de coco	0,857444	> 98 %	NADP <sup>2</sup>

1 LFQA<sup>1</sup> Laboratório de Físico-Química Aplicada

2 NADP<sup>2</sup> Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos.

#### 3.2 Materiais e equipamentos

Para a realização dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram utilizados: béqueres, células de equilíbrio, barras magnéticas, septos, seringas de plástico

(10 ml), agulhas e cateteres descartáveis; filme plástico, resistente à água e a altas temperaturas (Parafilm), balança analítica (Shimadzu AY 220), banho termostático (Tecnal TE- 184) e agitador magnético (Tecnal TE- 0851).

### 3.2.1 *Células de equilíbrio, Banho termostático, Balança e Agitadores magnéticos*

A célula de equilíbrio atende as especificações de Stragevitch (1997), figura 7. Construída em vidro pyrex, a célula possui volume interno de aproximadamente 60 ml e apresenta aberturas laterais, que foram vedadas com septos emborrachados permitindo a coleta de amostras das fases formadas, sem vazamento das mesmas.

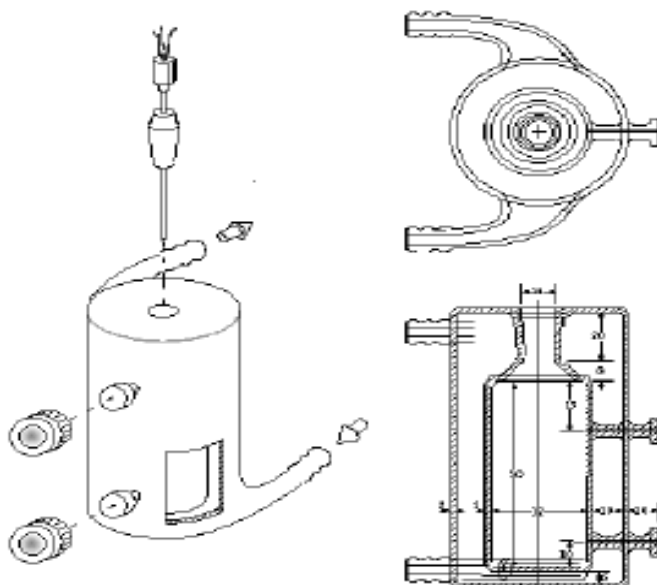


Figura 7 - Célula de Equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula.

### 3.2.2 *Densímetro*

O densímetro, modelo DSA5000 Anton Paar faz a determinação de propriedades através do período de oscilação do tubo de medição em “U”, através de captadores ópticos.

Este densímetro apresenta incertezas nas medições da densidade, informada pelo fabricante em  $1,0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . Para a verificação do erro experimental foram feitas

três medidas experimentais de uma mesma amostra, pode-se encontrar um erro experimental de  $1,6 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

### 3.2.3 Procedimento experimental

Durante a realização dos experimentos, na obtenção das curvas binodais e das linhas de amarração, três células de equilíbrio foram conectadas entre si em série, com auxílio de mangueiras. Estas foram conectadas ao banho termostático que permaneceu com o sistema de circulação ligado. As mangueiras foram cobertas com mantas de fibra de vidro para minimizar a perda de calor para o ambiente, de forma a manter a temperatura entre as células constante, como pode ser verificado na Figura 8.

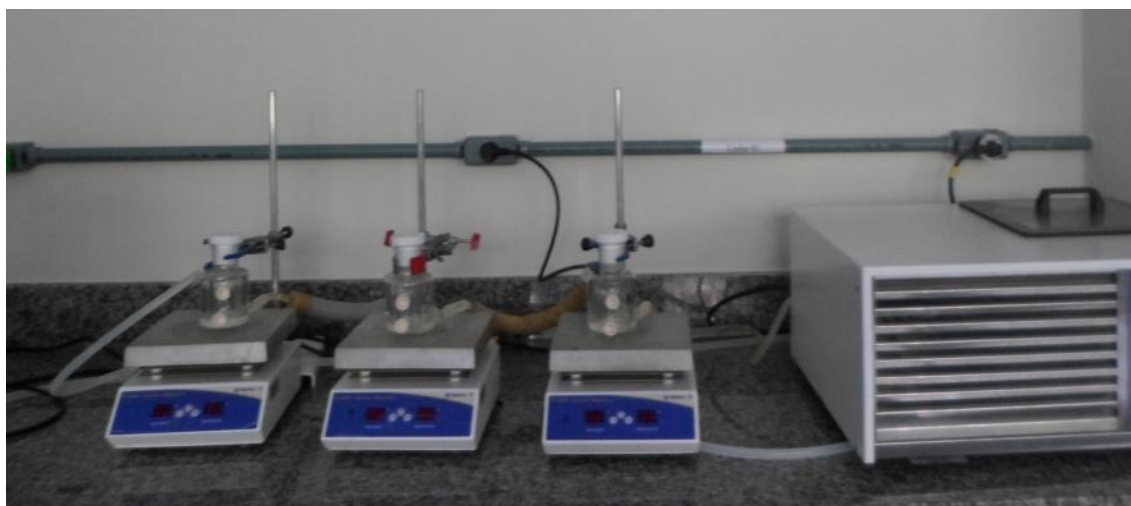


Figura 8 - Aparato experimental do sistema de Equilíbrio Líquido- Líquido (ELL), montado no laboratório de Físico-Química Aplicada (LFQA).

Para que não houvesse evaporação dos reagentes, as células foram vedadas com tampa e filme plástico. Na etapa de construção das linhas de amarração, além da preocupação com a vedação, as células foram totalmente preenchidas com a mistura, de forma a não formar uma fase vapor no interior das mesmas.

Para o controle térmico no interior das células foram feitas calibrações, comparando a temperatura do líquido no seu interior com a temperatura apresentada no interior do banho termostático. Percebeu-se que a temperatura no interior das células variava em  $\pm 1,5^\circ \text{ C}$  da temperatura verificada no interior do banho termostático.

### 3.3 Validação da metodologia experimental

Para a quantificação dos componentes nas duas fases dos sistemas foram utilizadas as técnicas titulométrica e densimétrica. Essas técnicas foram validadas através da reprodução de dados de equilíbrio líquido-líquido publicados.

Para o teste de metodologia foi escolhido um sistema com água, álcool e um ácido graxo, para que houvesse semelhança química com o sistema estudado biodiesel, metanol e água. Desta forma, o sistema de água + etanol + ácido oleico de Zhang e Hill (1991) (Tabela 3) foi utilizado para a validação da metodologia.

Tabela 3- Frações molares do sistema ácido oleico (1) + etanol (2) + água (3) a 20°C, apresentadas por Zhang, e Hill (1991).

Fase rica em água			Fase rica em ácido oleico		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,000467	0,009503	0,99003	0,997914	0,001172	0,000914
6,10E-04	0,045249	0,954141	0,99303	0,005909	0,001061
0,000889	0,089647	0,909464	0,986241	0,01258	0,001179
0,001401	0,172956	0,825643	0,95806	0,04017	0,00177

### 3.4 Curva binodal e curvas de calibração

Para a construção da curva binodal ou curva de calibração foi feita uma mistura binária de composição conhecida e foi titulado um terceiro componentes sob forte agitação até o aparecimento de turbidez que permaneceu por no mínimo 30 segundos. Para a fase rica em biodiesel foram feitas misturas binárias de biodiesel + metanol e tituladas com água. Para a fase rica em água, o biodiesel foi titulado em misturas binárias de água e metanol. A massa adicionada as misturas foi determinada por diferença de peso antes e após a titulação. Nesta etapa, deve-se ter cuidado para a determinação de cada ponto, pois caso excesso do titulante seja adicionada à mistura inicialmente binária, há imediata formação da mistura heterogênea, que impossibilita a medida de densidade. A amostra foi coletada com auxílio de seringa com agulha e, posteriormente, feita a análise da densidade (Mesquita, 2010). Por análise gravimétrica foi possível o conhecimento da



massa dos três componentes para a construção das curvas de calibração da densidade em função das frações mássicas.

Os dados de densidade em função da fração mássica foram ajustados para um polinômio de segundo grau ( $\rho = ax^2 + bx + c$ ), onde a, b e c representam os parâmetros do ajuste polinomial, x as frações mássicas e  $\rho$  a densidade.

### 3.5 Linha de amarração

Os pontos globais, ou seja, as frações mássicas para a determinação das linhas de amarração foram estimadas graficamente através do software Origin 8.0, através da indicação destas frações no interior da curva binodal. As frações foram convertidas para massa e pesadas diretamente nas células de equilíbrio.

As células foram conectadas em série e deixadas sob agitação vigorosa, em torno de 200 rpm, por três horas, para a total homogeneização dos componentes. Após a agitação, as células permaneceram em repouso por 14h, para a certificação do equilíbrio termodinâmico. Após esta etapa pode-se perceber a formação de fases límpidas e de uma interface bem definida (Mesquita, 2010). Foram coletadas e medidas as densidades das amostras da fase superior e inferior, e através das curvas de calibração previamente realizadas pode-se determinar a composição de cada fase.

Nos primeiros ensaios realizados para a construção das linhas de amarração, foi observado visualmente o comportamento do sistema até alcançar as condições de equilíbrio. Após 12h de repouso, já foi observado a formação de duas fases límpidas e definidas. No entanto, segundo disponibilidade foi definido um tempo de repouso de 14 h.

Na coleta da fase rica em ácido oleico (teste de metodologia) e da fase rica em biodiesel foram utilizados cateteres longos e finos que permitiam a retirada de amostra do meio da célula diminuindo a interferência do efeito de parede formado pela presença da água. Logo em seguida foi realizada a determinação da densidade e através da curva de calibração, pode-se quantificar cada componente nas duas fases.

Nos experimentos preliminares realizados para a construção das linhas de amarração (*tie-lines*) foi percebido que ao escolher aleatoriamente as composições globais a serem pesadas houve formação de emulsão no sistema, que não foi desfeita, mesmo após 14 horas de repouso, como pode ser verificado na Figura 9. Para os sistemas de ELL não é interessante a existência de emulsão, uma vez que não existem técnicas para determinar a composição de cada componente presente na emulsão.



Figura 9 - Célula cheia emulsionada

Árdila (2009) observou o mesmo problema em seu sistema e constatou experimentalmente que mantendo a composição mássica de biodiesel em aproximadamente  $x = 0,5$  não haveria a formação de emulsão. De posse desta informação, todos os sistemas de estudo com biodiesel, metanol e água foram realizados com composição mássica de biodiesel, sendo metade da composição total do sistema.

### 3.6 Estimativa dos Parâmetros

No desenvolvimento da modelagem foi utilizado o programa Fortran TMLLE 2.0, (STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997), onde foram implementados os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. O procedimento é baseado no método Simplex proposto por Nelder e Mead (1965), e consiste na minimização de uma função objetivo (F.O) baseada na concentração dos componentes, definida como:

$$F = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left( x_{ijk}^{I,\text{exp}} - x_{ijk}^{I,\text{calc}} \right)^2 + \left( x_{ijk}^{II,\text{exp}} - x_{ijk}^{II,\text{calc}} \right)^2 \quad (34)$$

Onde, D é o número de conjunto de dados, N e M são o número de componentes e linhas de amarração em cada conjunto de dados, respectivamente; os sobrescritos I e II referem-se às duas fases líquidas em equilíbrio, enquanto os subscritos ‘exp’ e ‘calc’ referem-se aos valores de concentração experimentais e calculados na fase líquida.

O desvio médio quadrático foi calculado comparando as composições experimentais e as calculadas, de cada componente, em cada uma das duas fases, através da equação 35:

$$\delta_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N \left( x_{ij}^{I,\text{exp}} - x_{ij}^{I,\text{calc}} \right)^2 + \left( x_{ij}^{II,\text{exp}} - x_{ij}^{II,\text{calc}} \right)^2}{2MN}} \quad (35)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Validação da metodologia experimental

Para a determinação da composição mássica no estudo do equilíbrio líquido-líquido, normalmente se faz o uso de cromatografia, metodologia já firmada na quantificação de componentes da mistura ternária, como se pode observar nos trabalhos de García *et al.* (2009), Maduro e Aznar (2008) e Santiago e Aznar (2007). Na literatura também é encontrado o uso de técnicas alternativas como a titulação potenciométrica e a evaporação em forno à vácuo utilizadas por Mohsen-Nia e Khodayari, (2008), Rodrigues, Peixoto e Meireles (2007) e Batista *et al.* (1999), e a densimetria utilizada

por Mesquita *et al* (2010), França *et al.* (2008) e Oliveira *et al.* (2009). Neste trabalho foi utilizada a técnica de densimetria.

Para a validação do método foram reproduzidos os dados de Zhang e Hill (1991) que possuem similaridade química com o sistema de estudo. Os autores dispõem dados de composição molar e para a sua reprodução foi necessária à conversão para fração mássica.

Na Tabela 4 são reportados os dados de composição e densidade adquiridos após o experimento de reprodução dos dados de Zhang e Hill (1991). A curva de calibração do sistema é constituída por duas fases, uma rica em ácido oleico e a outra em água. Para cada fase, a mistura inicialmente binária (ácido oleico + etanol ou água + etanol) foi titulada com o terceiro componente e quando atingido o ponto de turbidez foi determinada a densidade de cada ponto da curva binodal (conforme metodologia descrita na seção 3.2.3).

Tabela 4 - Tabelas com os dados reproduzidos de Zhang e Hill,1991. O sistema apresentado é composto por: Ácido oleico(1) + etanol (2) + água (3).

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
0,9678	0,0218	0,0104	0,8907
0,9335	0,0498	0,0167	0,8886
0,8948	0,0865	0,0187	0,8860
0,8355	0,1238	0,0406	0,8842
0,7634	0,1783	0,0582	0,8810
0,6682	0,2499	0,0819	0,8776
0,4067	0,4065	0,1867	0,8771
0,2841	0,4651	0,2509	0,8810
0,1698	0,5145	0,3158	0,8859
0,0022	0,0112	0,9866	0,9960
0,0019	0,0458	0,9522	0,9848
0,0014	0,0862	0,9124	0,9835
0,0018	0,1232	0,8750	0,9783
0,0015	0,1990	0,7994	0,9838
0,0017	0,2525	0,7458	0,9686
0,0024	0,0457	0,9518	0,9896
0,0022	0,2028	0,7950	0,9682
0,0053	0,2856	0,7091	0,9559

A partir dos dados de fração mássica de ácido oleico, etanol e água, e conhecendo os valores de densidade referentes às dadas composições, pode-se plotar gráficos de densidade *versus* composição (Apêndice A, figuras A1- A4). Esses ajustes

foram utilizados posteriormente para a determinação dos componentes em cada fase do ponto global.

Os dados de fração mássica em função da densidade foram ajustados para um polinômio de segundo grau ( $\rho = ax^2 + bx + c$ ); a, b e c representam os parâmetros do ajuste polinomial, x as frações mássicas e  $\rho$  a densidade.

Os parâmetros do ajuste polinomial para o sistema água + etanol + ácido oleico são apresentados na tabela C1, Apêndice C. Observa-se que os ajustes polinomiais são considerados bons uma vez que todos os valores dos desvios quadráticos são superiores a 0,99.

Na Tabela 5 são reportadas as frações mássicas, das linhas de amarração, obtidas através da reprodução dos dados de Zhang e Hill (1991).

Tabela 5 - Dados globais de fração mássica do sistema água (1) + etanol (2) + ácido oleico (3), a 20 °C obtidos pela reprodução dos dados de Zhang e Hill,1991.

<b>Composição Global</b>			<b>Fase rica em ácido oleico</b>			<b>Fase rica em água</b>		
<b>w<sub>1</sub></b>	<b>w<sub>2</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>1</sub></b>	<b>w<sub>2</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>1</sub></b>	<b>w<sub>2</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>
0,8752	0,0626	0,0622	0,9321	0,0513	0,0166	0,0012	0,2383	0,7605
0,8065	0,0262	0,1673	0,9793	0,0142	0,0065	0,0017	0,0961	0,9023
0,7436	0,0176	0,2388	0,9951	0,0017	0,0032	0,002	0,0449	0,9531
0,8747	0,0037	0,1216	0,9932	0,0032	0,0035	0,0022	0,0111	0,9868

Com o conhecimento das composições mássicas de ácido oleico, etanol e água presentes nas duas fases (fase rica em ácido oleico e fase rica em água) foram construídas as linhas de amarração, como pode ser verificado no diagrama ternário (Figura 10).

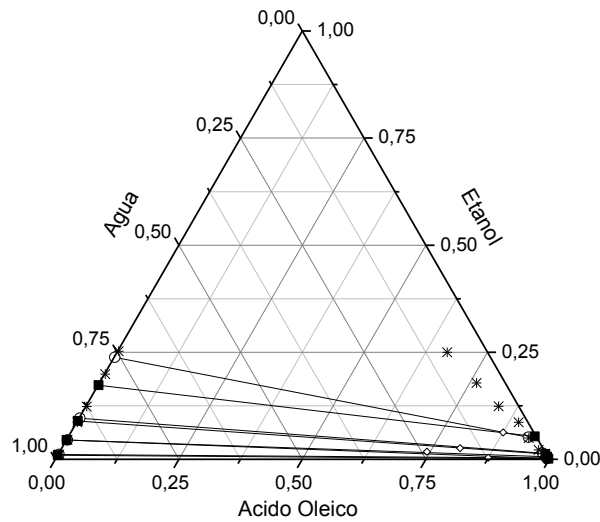


Figura 10 - Dados de solubilidade e linha de amarração experimentais do sistema ácido oleico + etanol + água a 20°C, (O) Zhang e Hill, 1991, (■) dados experimentais e (\*) dados de solubilidade.

Comparando os dados de equilíbrio de Zhang e Hill (1991), com os obtidos neste trabalho é observado que as linhas de amarração apresentam a mesma tendência. O desvio médio global calculado comparando dados da literatura aos dados do teste foi menor que 0,005% para as duas fases, o que garantiu uma maior confiabilidade ao método escolhido e permitiu a utilização do densímetro nos experimentos.

#### 4.2 Determinação das curvas de solubilidade ou curva binodal.

A seguir serão apresentados os dados de composição ( $w_1$ ,  $w_2$  e  $w_3$ ) para as frações mássicas dos componentes obtidos na determinação da curva binodal e para a construção da curva de calibração. As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados para a curva do biodiesel de soja + metanol + água a 20°C e 40°C.

Tabela 6 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 20°C.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C</b>			
0,9987	0,0000	0,0013	0,8826
0,9803	0,0180	0,0017	0,8809
0,9312	0,0653	0,0035	0,8765
0,8944	0,1020	0,0036	0,8729
0,8582	0,1372	0,0047	0,8694
0,7458	0,2496	0,0047	0,8590
0,6262	0,3700	0,0038	0,8472
0,4991	0,4973	0,0037	0,8350
0,3740	0,6228	0,0032	0,8235
0,2541	0,7434	0,0025	0,8134
0,1204	0,8707	0,0090	0,8038
0,0646	0,9146	0,0208	0,8027
0,0014	0,0149	0,9836	0,9952
0,0006	0,1287	0,8707	0,9766
0,0016	0,2485	0,7499	0,9590
0,0016	0,3739	0,6245	0,9387
0,0008	0,5003	0,4989	0,9145
0,0016	0,6243	0,3742	0,8880
0,0014	0,7553	0,2434	0,8578
0,0026	0,8739	0,1235	0,8265

Tabela 7 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 40°C.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C</b>			
0,9976	0,0000	0,0024	0,8681
0,9776	0,0135	0,0089	0,8666
0,9434	0,0428	0,0138	0,8647
0,9281	0,0659	0,0060	0,8778
0,8898	0,1027	0,0076	0,8598
0,8549	0,1381	0,0071	0,8571
0,7386	0,2524	0,0090	0,8439
0,6236	0,3671	0,0093	0,8329
0,4967	0,4926	0,0107	0,8217
0,3707	0,6129	0,0164	0,8080
0,2364	0,7386	0,0250	0,7996
0,1262	0,8448	0,0289	0,7917
0,0597	0,8980	0,0423	0,7914
0,0078	0,0140	0,9782	0,9893
0,0027	0,1383	0,8590	0,9658
0,0017	0,2529	0,7454	0,9487
0,0026	0,3816	0,6159	0,9250
0,0028	0,5028	0,4945	0,9004
0,0017	0,6239	0,3744	0,8736

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C</b>			
0,0009	0,7515	0,2476	0,8426
0,0156	0,8607	0,1237	0,8102

As tabelas 8 e 9 apresentam dados para o sistema Biodiesel de milho, metanol e água a 20°C e 40°C.

Tabela 8 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de milho(1) + metanol (2) + água (3) a 20°C</b>			
0,9941	0,0000	0,0059	0,8777
0,9863	0,0124	0,0013	0,8799
0,9550	0,0408	0,0041	0,8816
0,9312	0,0653	0,0035	0,8749
0,9002	0,0968	0,0031	0,8719
0,8682	0,1275	0,0043	0,8692
0,7442	0,2517	0,0041	0,8575
0,6236	0,3723	0,0041	0,8480
0,5037	0,4923	0,0040	0,8411
0,3758	0,6166	0,0076	0,8253
0,2515	0,7417	0,0068	0,8126
0,1293	0,8634	0,0073	0,8033

Tabela 8 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C. (continuação).

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de milho(1) + metanol (2) + água (3) a 20°C</b>			
0,0594	0,8935	0,0472	0,8078
0,0012	0,0150	0,9838	0,9954
0,0017	0,1266	0,8716	0,9771
0,0027	0,2475	0,7498	0,9592
0,0015	0,3726	0,6259	0,9391
0,0011	0,4994	0,4995	0,9151
0,0021	0,6248	0,3731	0,8891
0,0025	0,7496	0,2479	0,8600
0,0045	0,8708	0,1247	0,8286



Tabela 9 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 40°C

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de milho (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C</b>			
0,9991	0,0000	0,0009	0,8666
0,9862	0,0127	0,0011	0,8655
0,9570	0,0409	0,0021	0,8630
0,9424	0,0561	0,0015	0,8620
0,9236	0,0706	0,0058	0,8621
0,8991	0,0963	0,0046	0,8589
0,8749	0,1192	0,0059	0,8572
0,8568	0,1363	0,0069	0,8556
0,7401	0,2526	0,0073	0,8444
0,6227	0,3682	0,0091	0,8365
0,3706	0,6118	0,0176	0,8115
0,2487	0,7365	0,0148	0,8001
0,1281	0,8478	0,0241	0,7907
0,0595	0,8926	0,0480	0,8101
0,0030	0,0140	0,9829	0,9895
0,0020	0,1294	0,8686	0,9695
0,0021	0,2505	0,7475	0,9491
0,0014	0,3747	0,6238	0,9266
0,0013	0,5032	0,4955	0,9152
0,0101	0,6188	0,3711	0,8739
0,0045	0,7484	0,2471	0,8426
0,0108	0,8657	0,1235	0,8103

As Tabelas 10 e 11 apresentam dados para o sistema contendo Biodiesel de coco, metanol e água a 20°C e 40°C.

Tabela 10 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 20°C.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C</b>			
0,9972	0,0000	0,0028	0,8734
0,9867	0,0115	0,0018	0,8718
0,9302	0,0668	0,0030	0,8673
0,8953	0,0991	0,0056	0,8645
0,8500	0,1455	0,0045	0,8615
0,7377	0,2487	0,0137	0,8526
0,6172	0,3657	0,0172	0,8436
0,4947	0,4833	0,0219	0,8345
0,3679	0,6085	0,0235	0,8249
0,2455	0,7314	0,0231	0,8156
0,1278	0,8476	0,0246	0,8070
0,0595	0,9063	0,0342	0,8050

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade ( g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C</b>			
0,0020	0,0139	0,9841	0,9952
0,0022	0,1333	0,8645	0,9761
0,0104	0,2447	0,7449	0,9591
0,0103	0,3684	0,6213	0,9389
0,0154	0,4943	0,4903	0,9150
0,0035	0,6234	0,3731	0,8884
0,0105	0,7441	0,2453	0,8589
0,0050	0,8698	0,1251	0,8275

Tabela 11 - Dados da curva de solubilidade para o sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 40°C

$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água(3) a 40°C</b>			
0,9875	0,0000	0,0125	0,8586
0,9299	0,0650	0,0052	0,8529
0,9273	0,0659	0,0069	0,8520
0,8870	0,0950	0,0180	0,8490
0,8542	0,1371	0,0087	0,8471
0,7336	0,2459	0,0205	0,8393
0,6128	0,3630	0,0243	0,8303
0,4596	0,5043	0,0361	0,8225
0,3603	0,6010	0,0388	0,8119
0,2706	0,6837	0,0457	0,8029
0,1240	0,8307	0,0453	0,7953
0,0063	0,0142	0,9795	0,9896
0,0107	0,1295	0,8598	0,9683
0,0127	0,2468	0,7405	0,9483
0,0022	0,3756	0,6222	0,9261
0,0024	0,5114	0,4862	0,8968
0,0026	0,6268	0,3706	0,8725
0,0085	0,7490	0,2425	0,8420
0,0133	0,8654	0,1213	0,8095

As figuras 11 e 12 apresentam as curvas de solubilidade para os sistemas com biodiesel de soja, biodiesel de milho e biodiesel de coco as temperaturas de 20°C e 40°C.

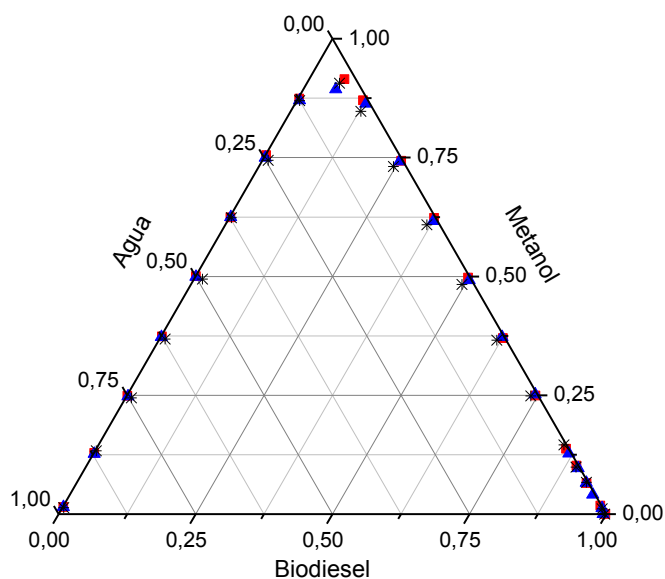


Figura 11- Curvas de solubilidade dos sistemas: biodiesel de soja + metanol + água (■); biodiesel de milho + metanol + água (▲); biodiesel de coco+ metanol + água (✱) a 20°C.

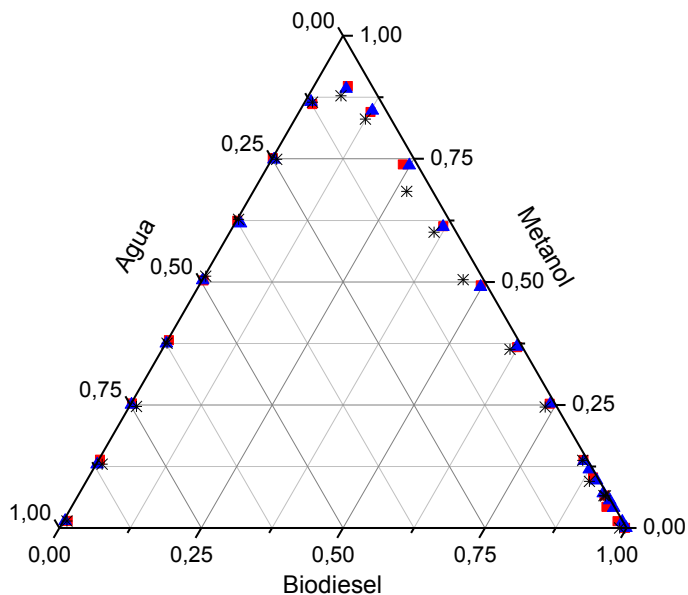


Figura 12 - Curvas de solubilidade dos sistemas: biodiesel de soja + metanol + água (■); biodiesel de milho + metanol + água (▲); biodiesel de coco + metanol + água (✱) a 40°C.

A solubilidade dos pares, biodiesel/metanol, biodiesel/água, água/metanol, são bastante semelhantes para os sistemas com biodieseis de soja, milho e coco. Os biodieseis metílicos de soja e milho se assemelham de forma mais relevante, o que pode ser

explicado pelo fato de que os dois são compostos majoritariamente pelos ésteres metil oleato (C 18:1) e linoleato (C 18:2), ácido insaturados com 18 carbonos em suas cadeias e com respectivamente uma e duas insaturações (ROSTAMI *et al.*, 2012; KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006). C (x:y) é uma representação para composição dos ácidos do biodiesel. X indica o número de carbono e Y a quantidades de insaturações.

Quando os diagramas ternários com biodiesel de soja ou milho são comparados aos sistemas com biodiesel de coco, observa-se no biodiesel de coco uma região de duas fases ligeiramente menor na fase rica em metanol e biodiesel. Isso pode ser explicado, segundo Nakpong e Wootthikanokkhan (2010), porque os ésteres metílicos de coco possuem cadeias carbônicas curtas e baixo peso molecular. Dessa forma, a solubilidade dos ésteres de coco em água é maior que a existente entre biodieseis de soja ou milho e água, uma vez que os últimos possuem cadeias carbônicas maiores e a solubilidade do par biodiesel/água aumenta com a diminuição da cadeia carbônica do éster.

### 4.3 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas a partir das curvas de solubilidade. Conforme explicitado na seção 3.4, as curvas de calibração foram construídas com dados de densidade em função das frações mássica dos componentes da mistura ternária.

Nos apêndices, A e C, são apresentados os gráficos e os ajustes polinomiais de dois componentes para cada fase. A fração mássica do terceiro componente foi determinada por diferença, uma vez que  $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ .

Através dos gráficos de ajuste polinomial, verifica-se que na fase rica em biodiesel, a densidade aumenta com o aumento da fração mássica de biodiesel e diminui com o aumento da fração mássica de metanol, o que pode ser comprovado fisicamente uma vez que a densidade do biodiesel é maior que a densidade do metanol.

Para a fase rica em água, a densidade aumenta com o crescimento da fração mássica de água e diminui com o aumento da fração mássica de metanol, uma vez que a água é mais densa que o metanol.

### 4.4 Linhas de Amarração

Os dados apresentados nas Tabelas (12-17) para as linhas de amarração dos sistemas de estudo apontam a água como o agente extrator e sua eficiência no arraste do metanol. Esse fato pode ser explicado pela presença de grupos hidroxilas na água e no metanol, o que conferem um caráter polar a ambos, possibilitando grande solubilidade dos dois componentes.

Tabela 12 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C.

Composição Global			Fase rica em biodiesel Soja			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5059	0,0482	0,4459	0,9844	0,0084	0,0072	0,0011	0,1035	0,8954
0,5042	0,0834	0,4124	0,9829	0,0099	0,0072	0,0010	0,1747	0,8243
0,5009	0,1248	0,3743	0,9831	0,0098	0,0072	0,0010	0,2493	0,7497
0,5053	0,1840	0,3107	0,9774	0,0155	0,0071	0,0010	0,3622	0,6367
0,5140	0,2420	0,2441	0,9724	0,0206	0,0070	0,0012	0,4836	0,5152
0,4959	0,3248	0,1793	0,9645	0,0286	0,0069	0,0015	0,6287	0,3698

Tabela 13 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de soja (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C.

Composição Global			Fase rica em Biodiesel de Soja			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5060	0,0488	0,4452	0,9827	0,0142	0,0031	0,0049	0,0944	0,9007
0,5045	0,0828	0,4128	0,9811	0,0157	0,0031	0,0024	0,1666	0,8310
0,5004	0,1252	0,3744	0,9793	0,0175	0,0032	0,0007	0,2468	0,7525
0,5056	0,1828	0,3116	0,9733	0,0235	0,0032	0,0000	0,3663	0,6337
0,5038	0,2462	0,2500	0,9670	0,0297	0,0033	0,0008	0,4837	0,5154
0,5065	0,3111	0,1824	0,9563	0,0402	0,0035	0,0033	0,6131	0,3837

Tabela 14 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de milho (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C

Composição Global			Fase rica em Biodiesel Milho			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5031	0,0469	0,4500	0,9931	0,0033	0,0037	0,0016	0,0985	0,8999
0,4993	0,0862	0,4145	0,9914	0,0049	0,0037	0,0013	0,1791	0,8196
0,4987	0,1252	0,3761	0,9888	0,0075	0,0037	0,0012	0,2486	0,7502
0,5035	0,1855	0,3110	0,9850	0,0113	0,0037	0,0013	0,3640	0,6346
0,4996	0,2483	0,2521	0,9789	0,0174	0,0037	0,0017	0,4832	0,5151
0,5036	0,3105	0,1860	0,9714	0,0250	0,0037	0,0023	0,6136	0,3841

Tabela 15 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de milho (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C.

Composição Global			Fase rica em Biodiesel de milho			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5004	0,0534	0,4462	0,9906	0,0078	0,0016	0,0021	0,1083	0,8896
0,4997	0,0838	0,4165	0,9878	0,0105	0,0017	0,0021	0,1686	0,8293
0,5017	0,1734	0,3249	0,9818	0,0164	0,0018	0,0029	0,3396	0,6575
0,5051	0,1836	0,3113	0,9783	0,0198	0,0019	0,0031	0,3600	0,6369
0,4994	0,2492	0,2514	0,9742	0,0238	0,0020	0,0042	0,4784	0,5173
0,5053	0,3103	0,1844	0,9630	0,0347	0,0023	0,0059	0,6098	0,3843

Tabela 16 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 20°C.

Composição Global			Fase rica em Biodiesel de coco			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5067	0,0474	0,4459	0,9966	0,0018	0,0015	0,0048	0,1000	0,8953
0,5036	0,1237	0,3727	0,9862	0,0119	0,0020	0,0091	0,2443	0,7466
0,4998	0,1897	0,3104	0,9803	0,0175	0,0022	0,0106	0,3656	0,6239
0,5001	0,2530	0,2469	0,9746	0,0229	0,0024	0,0106	0,4868	0,5026
0,5006	0,3109	0,1885	0,9624	0,0347	0,0029	0,0097	0,6068	0,3834
0,4944	0,3782	0,1274	0,9414	0,0549	0,0038	0,0080	0,7310	0,2609

Tabela 17 - Dados das linhas de amarração para o sistema Biodiesel de coco (1) + metanol (2) + água (3) a 40°C.

Composição Global			Fase rica em Biodiesel de coco			Fase rica em Água		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,5366	0,0507	0,4127	0,9923	0,0029	0,0048	0,0087	0,0965	0,8949
0,5040	0,0839	0,4121	0,9884	0,0066	0,0050	0,0065	0,1660	0,8274
0,5010	0,1252	0,3738	0,9828	0,0119	0,0053	0,0050	0,2432	0,7518
0,5024	0,1887	0,3089	0,9757	0,0186	0,0057	0,0039	0,3636	0,6325
0,5044	0,2469	0,2487	0,9591	0,0343	0,0066	0,0042	0,4771	0,5188
0,5029	0,3151	0,1820	0,9406	0,0519	0,0075	0,0056	0,6080	0,3863

Por meio das Tabelas (12-17) são verificados em todos os sistemas estudados, baixos valores de composição mássica do metanol e da água na fase rica em biodiesel. Para que o uso de biodiesel não danifique o motor do automóvel e todo o sistema de

combustão, o teor de metanol e água presentes no biodiesel é estabelecido pelo Regulamento Técnico ANP N° 14/2012. O regulamento estipula um teor máximo de álcool presente no biodiesel a ser comercializado em 0,20% (massa). Para a água é indicado no que período de 1 de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 o limite máximo de 350 mg/kg (0,035%) e a partir de 1° de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg (0,02%). A norma ASTM D6751 adotou o método ASTM D2709 para determinação de água e sedimento por centrifugação, estipulando um valor máximo permitido de 0,05 % volume.

Foi feita, para todos os sistemas estudados, uma média aritmética das frações mássicas de metanol na fase rica em biodiesel. Os valores encontrados foram de  $w_2=0,0191$  (metanol) e para a água é  $w_3=0,004$ . Apesar de apresentarem-se superiores ao estabelecido pelo regulamento, é de se esperar que a etapa de secagem, irá requerer uma menor quantidade de energia do que a requerida em processos convencionais (Rostami, *et. al.*2012). Deve-se atentar para o fato de que todas as composições globais apresentam uma elevada fração mássica de biodiesel, em torno de 50%, e mesmo assim após a extração, as composições de metanol e água estão próximas às especificações.

A destilação como um método de purificação do biodiesel é um processo com significativo custo operacional e alto gasto energético. A secagem convencional expõe os ésteres à temperaturas elevadas podendo levar a reações de oxidação indesejadas por conta da temperatura empregada no processo.

As figuras 13, 14 e 15 reportam os dados de equilíbrio líquido-líquido e a tendência seguida pelas linhas de amarração para os sistemas biodiesel de soja + metanol + água, biodiesel de milho + metanol + água e biodiesel de coco + metanol + água a 20°C e 40°C. Nelas pode-se verificar a pouca influência da temperatura, na faixa estudada, sobre a solubilidade de cada sistema. É observado ainda que as linhas de amarração dos sistemas estudados concentram-se em pontos intermediários do diagrama. Experimentalmente verificou-se que pontos globais escolhidos acima ou abaixo do que é mostrado nas figuras, resulta na formação de emulsão, impossibilitando a determinação da composição do sistema experimental.

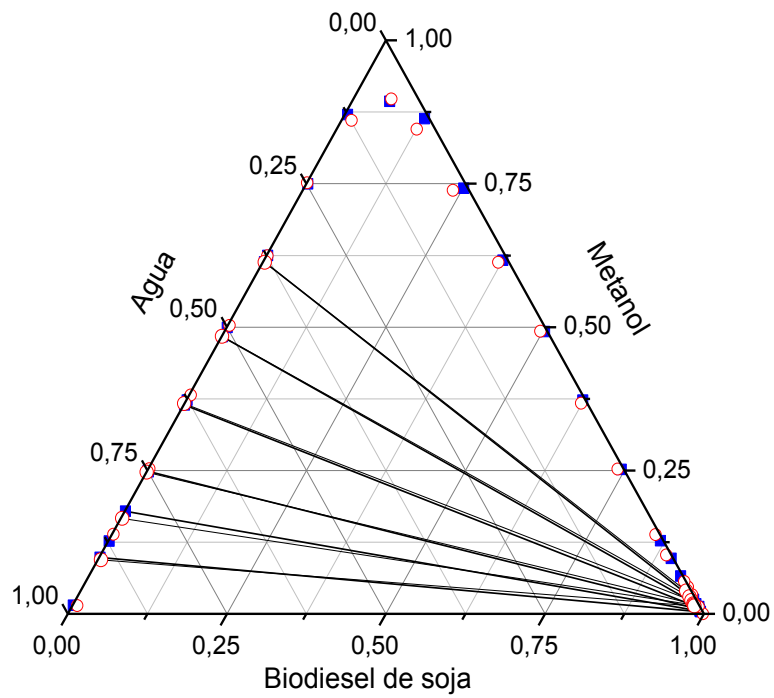


Figura 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de soja + metanol + água (■) 20°C (○) 40°C e (---) linha de amarração.

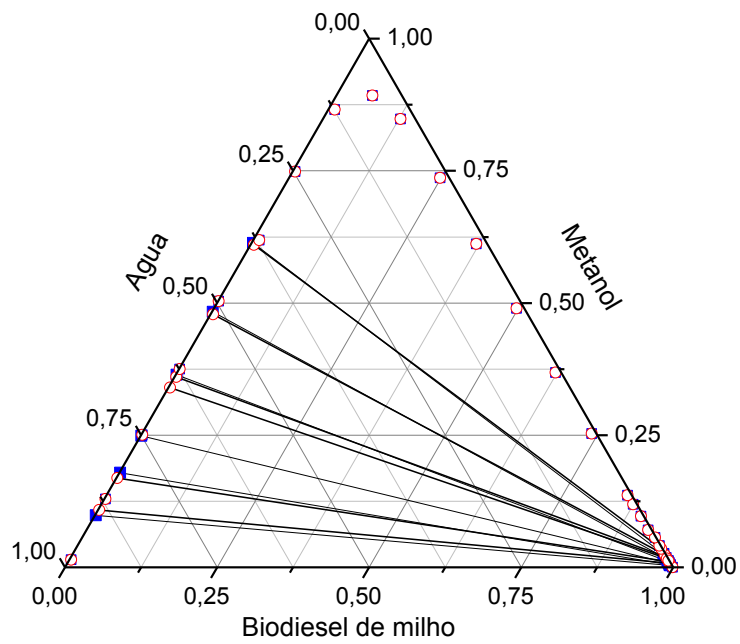


Figura 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de milho + metanol + água (■) 20°C. (○) 40°C e (---) linha de amarração



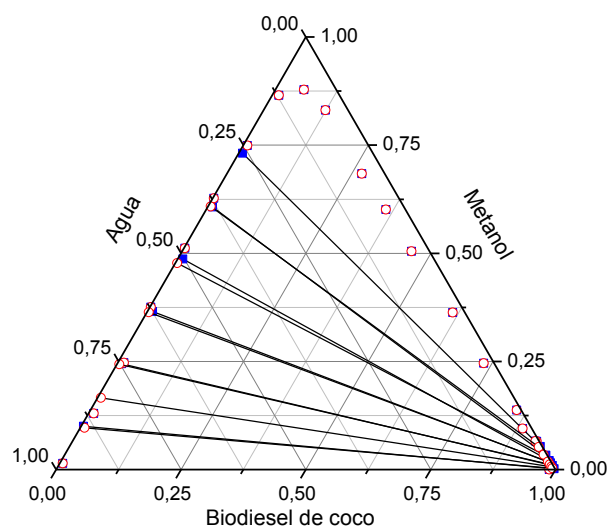


Figura 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de coco + metanol + água (■) 20°C, (○) 40°C e (---) linha de amarração.

Através da inclinação das linhas de amarração e dos dados tabelados, é observado, em todos os sistemas, que o metanol distribui-se preferencialmente na fase rica em água, uma vez que as moléculas de metanol e água apresentam o grupo hidroxila e se ligam através de pontes de hidrogênio. Esse comportamento já era esperado tendo em vista o fato de serem dois componentes polares diferentemente do biodiesel (apolar).

Os resultados de perfil da curva binodal e das linhas de amarração são semelhantes ao apresentado por Mazutti *et al.* (2013), para o sistema de biodiesel de soja + metanol + água a 30 °C, 45 °C e 60 °C e por Lee, Lo e Lin (2010) para os sistemas metil oleato + metanol + água e metil linoleato + metanol + água a 20 °C, 30 °C e 40 °C. Além do perfil de comportamento semelhante, os autores citados verificaram pouca influência da temperatura sobre os sistemas estudados.

#### 4.5 Diagramas de distribuição e Coeficiente de distribuição do metanol.

Os coeficientes de distribuição do metanol foram calculados com base nos dados dos valores experimentais adquiridos, através das equações 36:

$$\beta_2 = \frac{(W_{\text{biodiesel}})_{\text{fase rica em biodiesel}}}{(W_{\text{biodiesel}})_{\text{fase rica em água}}} \quad (36)$$

As figuras 15 e 16 apresentam as frações mássicas de metanol ( $w_2$ ), distribuídos nas fases rica em biodiesel (I) e rica em água (II). Como verificado através dos gráficos, a fração de metanol para os 3 sistemas a 20 °C e 40°C, concentra-se em sua maior parte do metanol na fase rica em água.

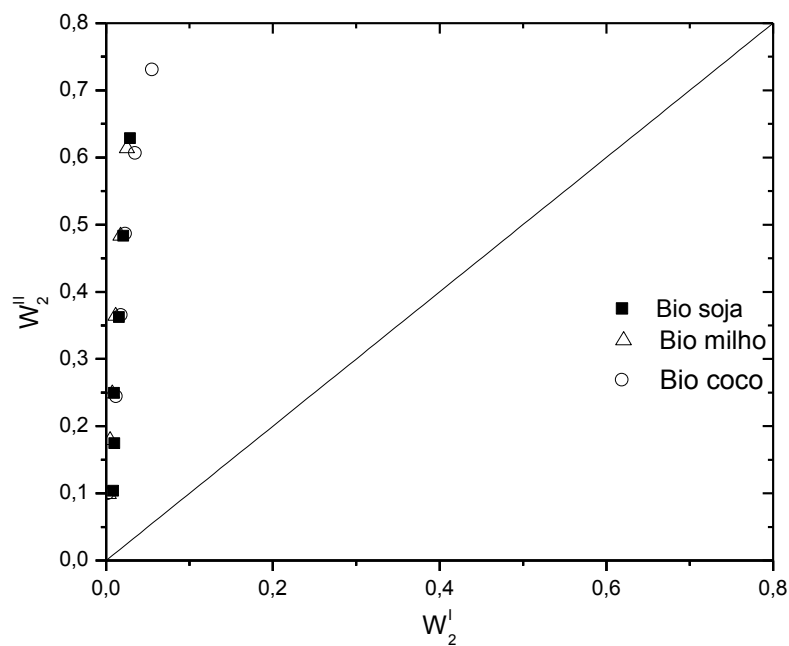


Figura 15: Diagrama de distribuição do metanol nas fases ricas em biodiesel e rica em água. Para os sistemas com Biodiesel + metanol + água a 20°C. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/(O) Sistema com biodiesel de coco.

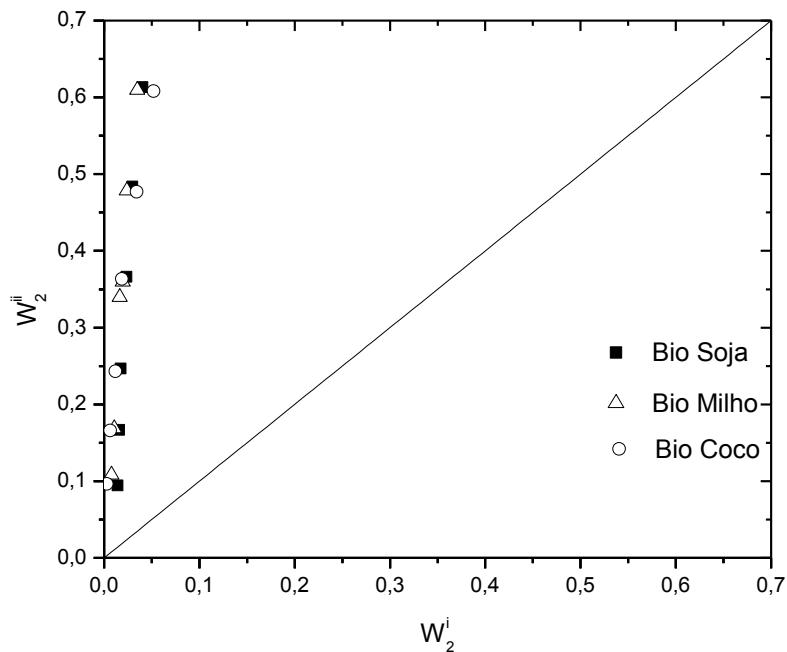


Figura 16: Diagrama de distribuição do metanol nas fases ricas em biodiesel e rica em água. Para os sistemas com Biodiesel + metanol + água a 40°C. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/ (O) Sistema com biodiesel de coco.

Baixos valores de coeficiente de distribuição, figuras 17 e 18 indicam baixas concentrações de metanol na fase rica em biodiesel, e altas concentrações de metanol na fase rica em água. No estudo a 20°C, todos os valores do coeficiente de distribuição do metanol encontraram-se abaixo de 0,09 (figura 17) e no estudo a 40°C estes valores foram menores que 0,16. Para o sistema com biodiesel de soja, os dados de coeficiente de distribuição, mesmo que ligeiramente, são menores a 20°C, o que indica nesta condição, uma melhor extração do metanol pela água.

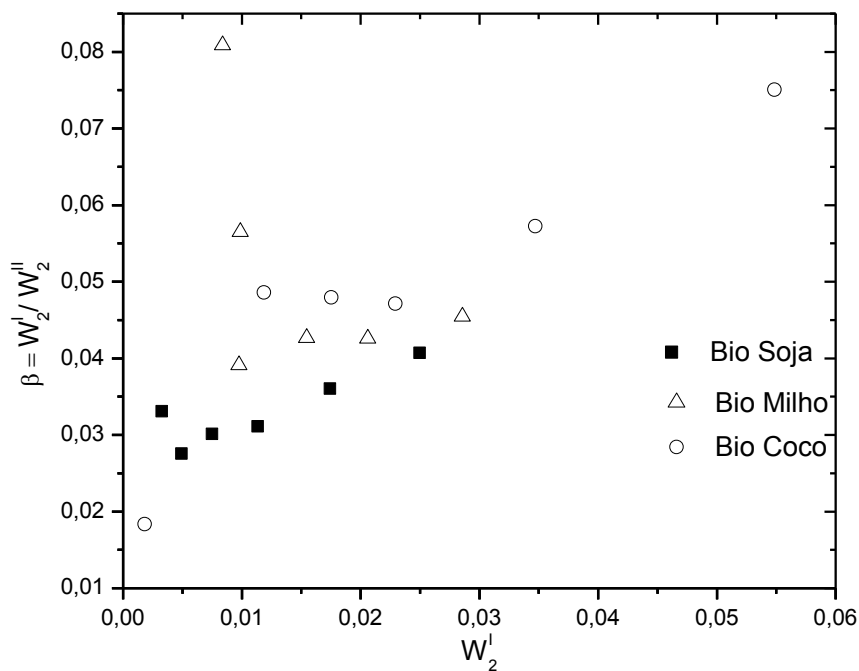


Figura 17: Coeficiente de distribuição do metanol em função da fração mássica do metanol na fase rica em biodiesel. Para os sistemas com Biodiesel + metanol + água a 20°C. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/(O) Sistema com biodiesel de coco.

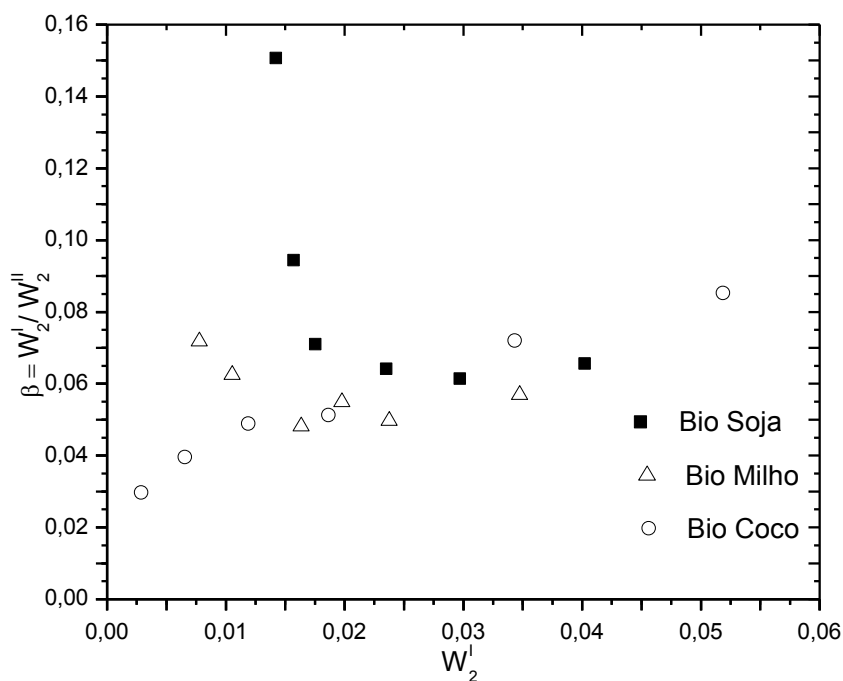


Figura 18: Coeficiente de distribuição do metanol em função da fração mássica do metanol na fase rica em biodiesel. Para os sistemas com Biodiesel + metanol + água a 40°C. (■) Sistemas com biodiesel de soja/ (Δ) Sistema com biodiesel de milho/(O) Sistema com biodiesel de coco.

#### 4.7 Testes de confiabilidade termodinâmica

Para o estudo da confiabilidade e qualidade dos dados foram aplicadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand, dadas pelas equações 37 e 38 respectivamente.

- Correlação de Othmer-Tobias:

$$\ln\left(\frac{1-w_3''}{w_3''}\right) = A + B * \ln\left(\frac{1-w_1'}{w_1'}\right) \quad (37)$$

- Correlação de Hand:

$$\ln\left(\frac{w_2''}{w_3''}\right) = A + B * \ln\left(\frac{w_2'}{w_1'}\right) \quad (38)$$

onde,  $w_1'$  e  $w_3''$ , representam respectivamente a fração mássica de biodiesel na fase rica em biodiesel e a fração mássica de água na fase rica em água;  $w_2''$  é a fração mássica de metanol na fase rica em água, e  $w_2'$  é a fração mássica de água na fase rica em biodiesel.

Os ajustes lineares dos dados experimentais através dos testes de Othmer-Tobias e Hand são apresentados no Apêndice B (figuras B1–B6). Os sistemas foram ajustados linearmente através das equações 37 e 38. A equação de Othmer-Tobias para os sistemas Biodiesel de milho + metanol + água e Biodiesel de coco + metanol + águas, ambos a 20°C e remeteu ajustes lineares com  $R^2 > 0,96$ , no entanto, os sistemas com biodiesel de coco  $R^2 < 0,95$ . Nos ajustes realizados com a equação de Hand os sistemas com biodiesel de milho a 20 °C e 40 °C com biodiesel de coco a 20°C apresentaram ajuste com  $R^2 > 0,99$ , para os outros sistemas estudados  $R^2 < 0,95$ .

Apesar de muito utilizada para dar confiabilidade aos dados experimentais de equilíbrios e de ser aplicáveis a um vasto número de sistemas experimentais, as equações de Othmer-Tobias e Hand são bastante criticadas no meio científico, uma vez que foram obtidas através de uma regressão de centenas de dados experimentais e segundo elas para

os dados serem considerados consistentes devem apresentar desvio médio quadrático maior de 0,95, no entanto, são reportados na literatura diversos sistemas com desvio quadrático menor  $R^2 < 0,95$ , como os apresentados por Chen e Lin, 2007.

#### 4.8 Modelagem termodinâmica

Os cálculos dos coeficientes de atividade para os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC foram realizados, considerando os sistemas estudados como pseudoternários. O Programa Fortran TML-LLE 2.0 utilizado para a modelagem termodinâmica apresenta dados de entrada e saída em fração molar, logo, foi necessário o conhecimento da massa molecular dos componentes envolvidos nas misturas.

Conforme observado através de alguns estudos feitos no Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), ainda em processo de publicação, a resposta para modelagens utilizando a média ponderada das frações molares de cada metil éster mostram-se bastantes semelhantes às respostas quando os sistemas são estudados considerando apenas o metil éster majoritário. Pela maior simplicidade, neste trabalho, foi utilizada a massa molecular do metil éster predominante em cada biodiesel.

Para o biodiesel de soja e o biodiesel de milho, o éster majoritário é o metil linoleato, que apresenta massa molecular de 294,479 g/mol. Para o biodiesel de coco Metil laurato com massa molecular de 214,349 g/mol é o éster predominante (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

Os parâmetros necessários para o desenvolvimento dos modelos NRTL e UNIQUAC são estimados a partir de dados de composição obtidos experimentalmente. Os parâmetros de volume ( $r_i$ ) e área ( $q_i$  e  $q_i'$ ) utilizados nos cálculos do modelo UNIQUAC e UNIFAC são mostrados na Tabela 18. Os parâmetros binários estimados, não-dependentes ( $A_{ij}$  e  $A_{ji}$ ) e dependentes da temperatura ( $B_{ij}$  e  $B_{ji}$ ) são reportados nas Tabelas 19 e 20. O valor de  $\alpha$ , parâmetro referente a não- randomicidade dos sistemas foi fixado em 0,2.

Tabela 18 – Parâmetros  $r_i$ ,  $q_i$  e  $q_i'$  para os componentes puros presentes nos sistemas estudados.

<b>Componente</b>	<b><math>r_i</math></b>	<b><math>q_i</math></b>	<b><math>q_i'</math></b>
Metil linoleato	13,1304	10,7900	10,7900
Metil laurato	9,5482	7,9760	7,9760
Metanol	1,4300	1,4300	0,9600
Água	0,9200	1,4000	1

Tabela 19 – Parâmetros de interação binária entre biodiesel de soja (1)/ biodiesel de milho (2)/ biodiesel de coco (3) para o modelo termodinâmicos NRTL a 20°C e 40°C.

<b>Parâmetro ij</b>	<b><math>A_{ij}</math></b>	<b><math>A_{ji}</math></b>	<b><math>B_{ij}(K)</math></b>	<b><math>B_{ji}(K)</math></b>
1 4	28,072	2835,9	-0,3043	-0,2207
1 5	-73,949	3286,7	1,5548	-0,9782
2 4	-3,9980	1078,5	-0,1872	0,9237
2 5	593,69	3020,8	-0,0496	-0,0710
3 4	-438,73	368,90	1,9935	0,7917
3 5	789,58	3553,3	-0,3126	-2,5164
4 5	2052,7	-3138,2	-3,8652	9,6978

Tabela 20 – Parâmetros de interação binária entre biodiesel de soja (1)/ biodiesel de milho (2)/ biodiesel de coco (3) para o modelo termodinâmicos UNIQUAC a 20°C e 40°C.

<b>Parâmetro ij</b>	<b><math>A_{ij}</math></b>	<b><math>A_{ji}</math></b>	<b><math>B_{ij}(K)</math></b>	<b><math>B_{ji}(K)</math></b>
1 4	46,089	1867,9	-0,2309	-0,1506
1 5	-556,97	3098,6	3,0566	-0,6186
2 4	-5,1317	1763,0	0,2149	-1,3211
2 5	579,83	3012,6	-0,0433	-0,0504
3 4	-434,58	533,50	2,1669	0,8145
3 5	542,69	3094,4	-0,0933	-4,7786
4 5	2249,5	-1995,2	-2,8813	5,9836

No estudo feito com o modelo de contribuição de grupo, os valores das interações energéticas entre os grupos foram obtidos de Magnussen; Rasmussen e Fredenslund (1981) e estão reportados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros de interação energética (Magnussen, Rasmussen e Fredenslund 1981)

MODELO UNIFAC				
Interação ij	Grupo i	Grupo j	$A_{ij}$	$A_{ji}$
1 2	CH3	CH2	0,0000	0,0000
1 3	CH3	CH=CH	74,540	292,30
1 4	CH3	CH3COO	972,40	320,10
1 5	CH3	H2O	1300,0	342,40
1 6	CH3	OH	644,60	328,20
2 3	CH2	CH=CH	74.540	292,30
2 4	CH2	CH3COO	972.40	320,10
2 5	CH2	H2O	1300.0	342,40
2 6	CH2	OH	644.60	328,20
3 4	CH=CH	CH3COO	-577.50	485,60
3 5	CH=CH	H2O	896.00	220,60
3 6	CH=CH	OH	724.40	470,70
4 5	CH3COO	H2O	385.90	-6,3200
4 6	CH3COO	OH	180.60	195,60
5 6	H2O	OH	-122.40	28,730

Os desvios globais calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, são iguais, conforme reportado na Tabela 22. Dessa forma, nas composições e temperaturas estudadas, as diferenças entre as formas e tamanhos das moléculas demonstraram pouca influência sobre as modelagens. Esses desvios calculados poderiam ser menores, no entanto foi observado que os parâmetros de interação ajustaram ao mesmo tempo 6 sistemas, gerando um maior desvio, do que por exemplo quando se representa apenas 2 sistemas.

Para o modelo de contribuição de grupos UNIFAC, o desvio médio global calculado encontrado foi um pouco maior, foi de 4,13%. O maior desvio encontrado para o modelo UNIFAC pode ser explicado pelo fato de que os parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$  e  $A_{ji}$ ) foram mantidos fixos. Utilizamos neste trabalho os parâmetros já conhecidos de Magnussen; Rasmussen e Fredenslund (1981), conforme mostrado anteriormente, uma vez que existiam parâmetros para esses grupos estudados. Existe a possibilidade de utilizar os parâmetros da literatura apenas como estimativas iniciais, obter-se novos parâmetros binários e encontrar um menor desvio para os sistemas. No entanto, como a finalidade do trabalho foi também comparar os modelos estimativos e preditivos,  $A_{ij}$  e  $A_{ji}$  foram mantidos fixos.



Conclui-se que nas condições estudadas de composição e temperatura, os modelos NRTL e UNIQUAC mostraram-se mais aplicáveis, uma vez que seus resultados para composição mássica estão mais próximos dos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 22 – Desvios entre dados de composição, experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para os sistemas estudados.

T/°C	Modelo Termodinâmico		
	NRTL $\Delta w$ (%)	UNIQUAC $\Delta w$ (%)	UNIFAC $\Delta w$ (%)
Biodiesel de Soja + metanol + água			
20	1,54	1,48	5,20
40	1,75	1,90	4,66
Biodiesel de milho + metanol + água			
20	0,74	0,77	2,18
40	1,14	1,15	2,45
Biodiesel de coco + metanol + água			
20	0,96	1,18	5,64
40	1,61	1,29	3,31
Desvio Global	1,34	1,34	4,13

Pela análise dos gráficos abaixo, figuras 19-24, pode-se observar que os modelos NRTL e UNIQUAC são capazes de representar bem os sistemas estudados, pois a maioria dos pontos calculados está próxima dos pontos experimentais, e as linhas de amarração seguem a mesma tendência em todos os sistemas. O modelo UNIFAC também se ajusta bem aos sistemas, no entanto seu erro é maior, devido a predição não tão eficiente da fase rica em metanol.

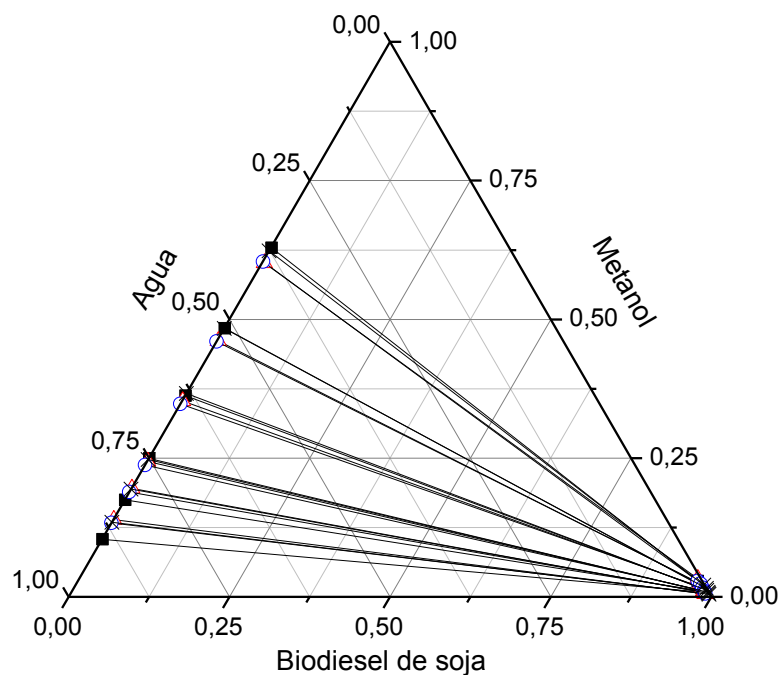


Figura 19 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de soja + metanol + água a 20°C.

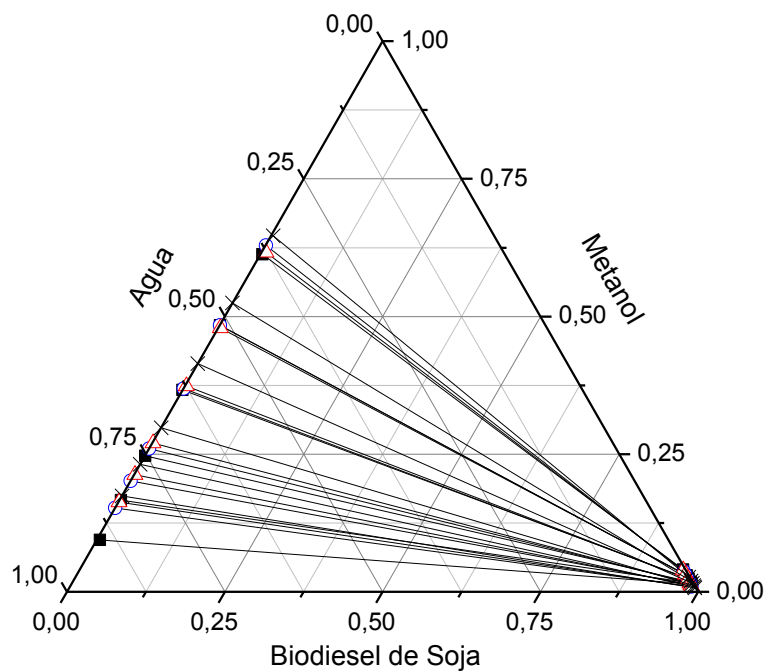


Figura 20 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de soja + metanol + água a 40°C.

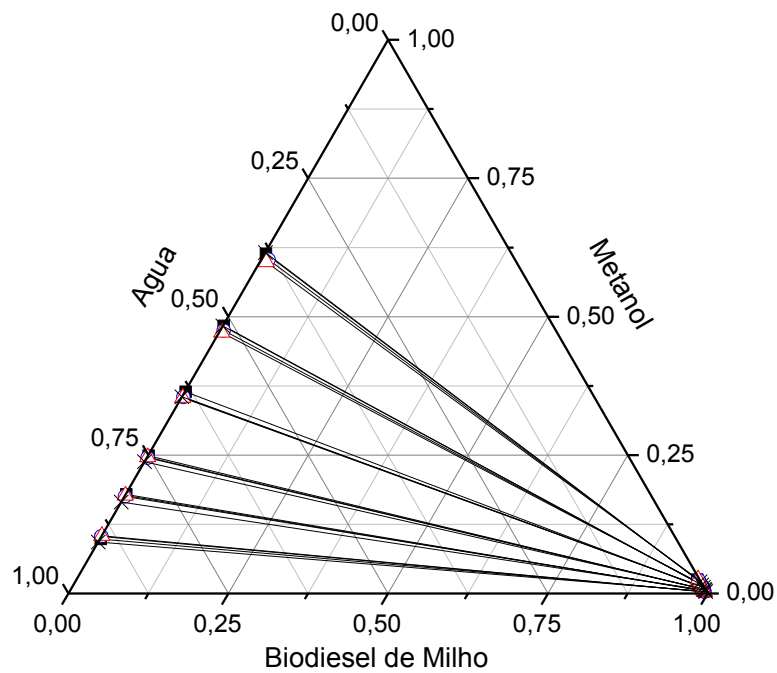


Figura 21 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C.

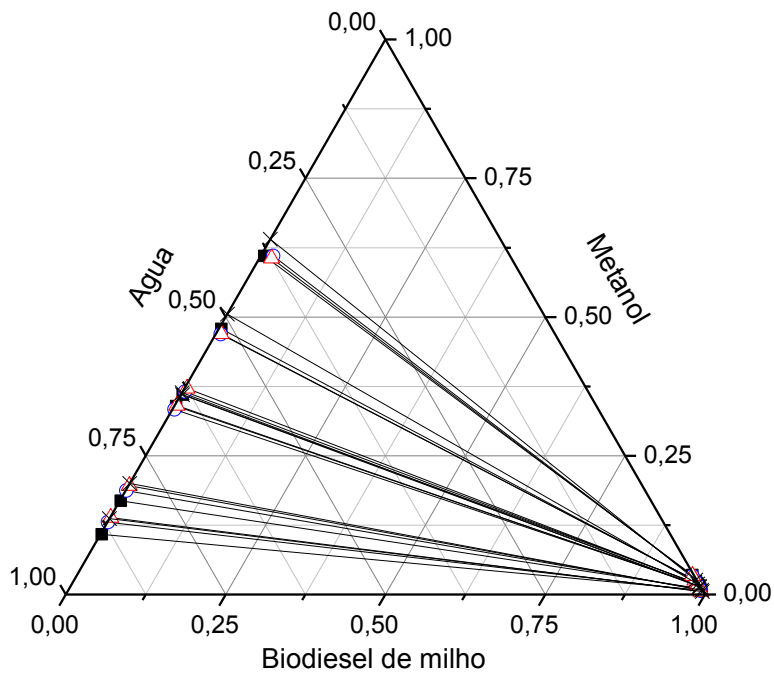


Figure 22 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de milho + metanol + água a 40°C.

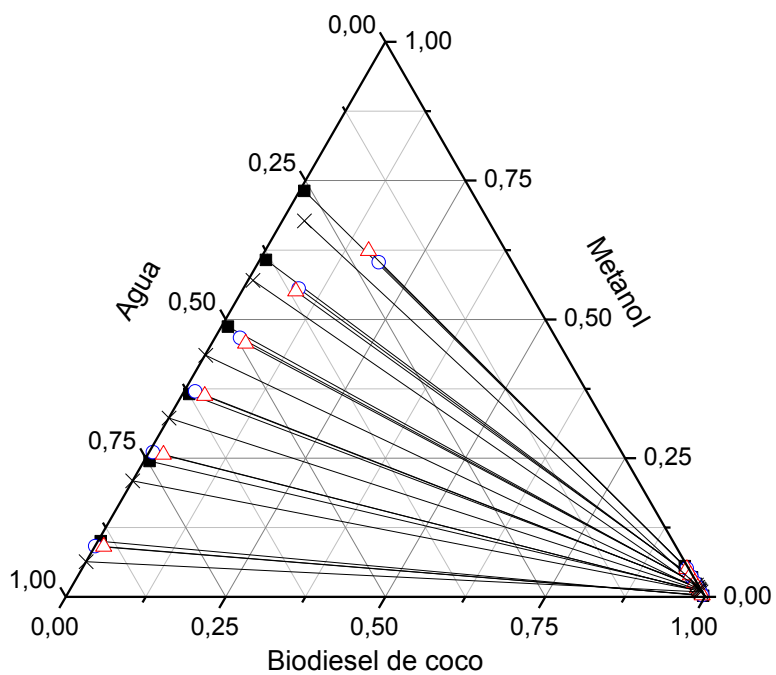


Figura 23 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de coco + metanol + água a 20°C.

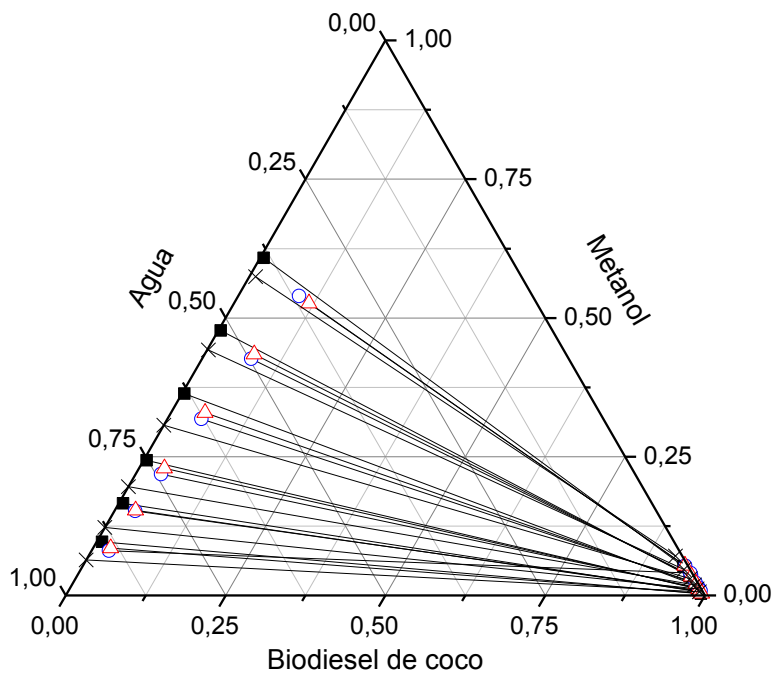


Figura 24 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelos modelos, NRTL (○), UNIQUAC (△) e UNIFAC (X). Sistema: Biodiesel de coco + metanol + água a 40°C.

Para os sistemas com biodiesel de coco + metanol + água, foi observado que todos os modelos descreveram bem a inclinação das linhas de amarração, no entanto, os modelos NRTL e UNIQUAC fornecem dados de composição, que caracterizam o sistema com maior solubilidade do par biodiesel/metanol do que os obtidos pelos dados de ELL experimentais. Já o modelo UNIFAC, prevê um comportamento de solubilidade bastante semelhante aos dados experimentais.

## 6 CONCLUSÕES

Os experimentos de ELL foram realizados por meio da técnica de titulação e densimetria, antes do levantamento dos dados foi realizada a validação do método. Para a validação foi reproduzido o sistema de ácido oleico + etanol + água a 20°C de Zhang e Hill (1991). Os dados reproduzidos estão em boa concordância com os pontos da literatura, apresentaram um desvio médio de 0,005 %; e as linhas de amarração obtidas e da literatura apresentaram a mesma tendência que a do presente estudo. Logo, a metodologia tornou-se adequada para a determinação das frações mássicas dos componentes da mistura.

Os sistemas de equilíbrio pseudo-ternário, biodiesel (soja, milho ou coco), metanol e água foram estudados as temperaturas de 20°C e 40°C. Percebeu-se que a variação da temperatura teve pouca influência sobre a solubilidade dos componentes, sendo interessante o uso da temperatura mais baixa que reduz os gastos energéticos. Pode-se concluir ainda, que valores intermediários, dentro desta faixa de temperatura devem apresentar resultados semelhantes. Desta forma caso a extração ocorra em uma indústria à temperatura ambiente, valores de composição obtidos neste intervalo de temperatura e com composições semelhantes devem apresentar perfil de distribuição do álcool semelhante aos reportados neste trabalho.

Baixas frações mássicas de água e metanol, na fase rica em biodiesel, deixaram o produto de interesse com pureza bem próxima à determinada pelo Regulamento ANP, possibilitará uma economia energética nas etapas de purificação e secagem do biodiesel.

A confiabilidade e qualidade dos dados obtidos experimentalmente foram avaliadas através das correlações de Othmer-Tobias e Hand, os sistemas com biodiesel de milho a 20 °C e 40 °C e com biodiesel de coco a 40°C apresentaram ajustes  $R^2$  superiores a 0,98, já os sistemas com biodiesel de soja a 20 °C e 40°C e com biodiesel de coco a 20°C apresentaram ajustes ( $R^2$ ) entre 0,91 e 0,94. Os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados e os desvios globais obtidos apresentaram baixos valores, 1,34 % w para o NRTL, 1,34 % w para o UNIQUAC, e 4,13 % w para modelo UNIFAC. Logo, os modelos de composição local,

matematicamente mais simples, foram mais eficazes na modelagem dos dados experimentais.

È sugerido para trabalhos futuros a inserção de componentes desemulsificante, como um sal, de forma a possibilitar o estudo do ELL em regiões mais extremas e de composição mássica de biodiesel diferente de  $w=0,5$ . É interessante também o estudo dos sistemas em regiões com maior concentração de metanol, que também são regiões com grande possibilidade de formação de emulsão.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 14 dez.2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 dez.2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Lei ANP Nº 11.097, de 13.1.2005**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 14 dez. 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Quadro da evolução de biocombustíveis no Brasil**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso: em: 14 dez. 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 6751. Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. [S.l.: s.n.], 2009.
- ANDREATTA, E.; CASA´S, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry**, v . 47, p. 5157–5164, 2008.
- ARDILA, Y. C. **Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3456–3470, 2012.
- BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K=(298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 333, p. 55-62, 2012.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C. G.; GONCALVES, C. B.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of Liquid- Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, p. 1360-1364,1999.
- BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. *In*: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. Brasília: ABIPTI: MCT, 2006, p. 141-146.



CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO FILHO, J.R. ; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.;SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends, **Fuel**, v. 88 p. 738–743, 2009

CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A Critical Analysis of the Hand and Othmer – Tobias Correlations, **Fluid Phase Equilibria**, v. 2, p. 39-47, 1978.

CECRLE, E.; DEPCIK, C.; DUNCAN, A.; GUO, J.; MANGUS, M.; PELTIER, E.; STAGG-WILLIAMS, S.; ZHONG, Y. Investigation of the effects of biodiesel feedstock on the performance and emissions of a single-cylinder diesel engine. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 2331-2341, 2012.

CHEN, J. T.; LIN, Y-M. Liquid-liquid equilibria of water + 1 butanol + methyl methacrylate or butyl methacrylate or isobutyl methacrylate at 288.15 K and 318.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 259, p. 189 - 194, 2007.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química nova**, v. 23, p. 531-537,1999.

DANTAS, M.B.; ALMEIDA, A.A.F.; CONCEIÇÃO, M.M.; FERNANDES JR. V. J. ; SANTOS, I.M.G. ; SILVA, F.C. ; SOLEDADE, L.E.B. ; SOUZA, A.G. Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 847-851, 2007.

DANTAS, M.B. **Obtenção, caracterização e estudo termooanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**, 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DE BONI, L. A. B; GOLDANI, E. ; MILCHAREK, C. D. ; SANTOS, F.A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação de biodiesel. **Tchê Química**, v. 4, n 7, p.41 – 47, 2007.

ELLIOT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**, [S.l.]: Hardcover, 1998.

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

FRANÇA, B. B.; PINTO, F. M.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 2359–2364, 2009.

FRANÇA, B.B. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GARCÍA, J.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLA, J. S.; OLIET, M.; RODRÍGUEZ, F. Liquid–liquid equilibria for {hexane + benzene + 1-ethyl-3-

methylimidazoliummethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2)K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 282, n. 2, p. 117-120, 2009.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. **Biodiesel e sua Sustentabilidade**. EMBRAPA, 2010, 19 p. Disponível em: <[http:// www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010](http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010)> Acesso em: 20 nov. 2012.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Introdução Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Edição LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.

LEE, M. J.; LO, Y.C.; LIN, H. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol . **Fluid Phase Equilibria**, v.299 , p. 180-190, 2010.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600 - 603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p.1596-1608, 2009.

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

MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; DE OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M.; WOLF MACIEL, M. R. Liquid-liquid equilibria in ternary and quaternary systems present in biodiesel production from soybean oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v 57, p. 1417-1422, 2012.

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

MADURO, R.M. **Equilíbrio liquid – líquido em sistemas Nicotina+ Água + Extratante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MAZUTTI, M.A.; VOLL, F.A.P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M.L.; LANZA, M.; PRIAMO, W.L.; OLIVEIRA, J.V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for soybean biodiesel . **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83-94, 2013.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev**, v 20, 331–339, 1981.

MESQUITA, F. M. R. **Estudo de propriedades em Excesso e determinação do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MESQUITA, F. M. R.; BESSA, A. M. M.; LIMA, D.D.; SANT'ANA, H.B.; AGUIAR, R. S. S. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing Cottonseed Biodiesel + Glycerol + Ethanol at 293.15, 333.15 K and 333.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318 , p. 51-55, 2012 a.

MESQUITA, F. M. R.; EVANGELISTA, N. S.; SANT'ANA, H.B.; AGUIAR, R. S. S. Liquid-Liquid Equilibrium for the Glycerol + Alcohol + Coconut Biodiesel System at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, 12, p. 3557-3562, 2012 b.

MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SOMBRA N.E.; AGUIAR, R. S. S.; SANT'ANA, H. B. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 4061-4067, 2011.

MOSER, B.R.; VAUGHN, S. F. Evaluation of alkyl esters from Camelina sativa oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 646–653, 2010.

MOHSEN-NIA, M.; KHODAYARI, A. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid + liquid) equilibrium data at T = (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v 40, p.1325-1329, 2008.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 825-834, 2009.

NAKPONG, P.; WOOTHIKANOKKHAN, S. High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. **Renewable Energy**, v. 35,p. 1682–1687, 2010.

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

OH, P.P.; CHONG, M.F.; LAU, H.L.N.; CHEN, J.; CHOO, Y.M. Liquid-liquid equilibrium (LLE) study for six-component transesterification system. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1-6, 2012.

OLIVEIRA, M. Biodiesel em ascensão. **Revista FAPESP**, São Paulo, n. 134, abr. 2007. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3200&bd=1&pg=1>>. Acesso em: 27 nov.2012.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel**, v. 90, n 8, p 2738-2745, 2011.

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

PLANALTO DA REPÚBLICA – CASA CIVIL. **Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L8723.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8723.htm). Acesso em: 8 dez. 2012.

POLEDNA, S.R.C. apud ARDILA, Y. C. **Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

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

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

REIPERT, C. D. A.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 1784-1790, 2011.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química nova**, v 30, p. 1374-1380, 2007.

RODRIGUES, C. E.C.; PEIXOTO, E.C.D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261 , p. 122-128, 2007.

ROSTAMI , M.; RAEISSI, S.; MAHMOUDI, M.; NOWROOZI, M. Liquid-Liquid Phase Equilibria of Systems of Palm and Soya Biodiesels: Experimental and Modeling **Ind. Eng. Chem. Re**, v. 51, n24, p. 8302–8307, 2012.

SANTIAGO, R.S.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibria for quaternary mixtures of nonane + undecane + (benzene or toluene or m-xylene) + sulfolane at 298.15 and 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 253, p. 137-141, 2007.

SANDLER, S. I. **Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**. New York: M. Dekker, 1999.

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

SILVA, C.A.S.; SANAIOTTI, G., LANZA, M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L.A.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.55, p. 440-447, 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SORIANO JR., N.U., MIGO, V.P., MATSUMURA, M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. **Fuel**, v.85, p.25-31, 2006.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

STRAGEVITCH, L.; d'AVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41-52, 1997.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quím. Nova**. v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TREYBAL, R. E. Liquid extraction. 2. ed. New York: McGraw, 1963.

URIESTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.

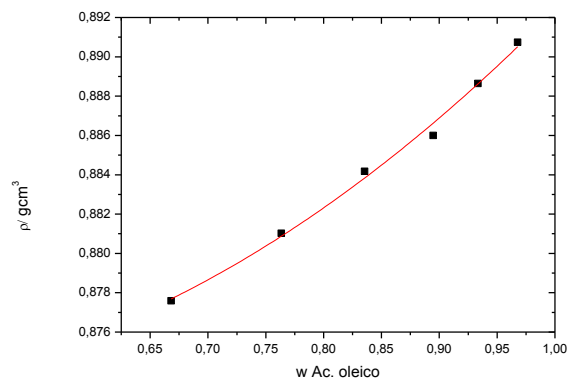
WEHRMANN, M.E.S. Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade. *In*: III Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, 3., 2006.

ZHANG, Z.; HILL, G. A. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol, and Oleic Acid. **J. Chem. Eng. Data**, v. 36, p. 453- 456, 1991.

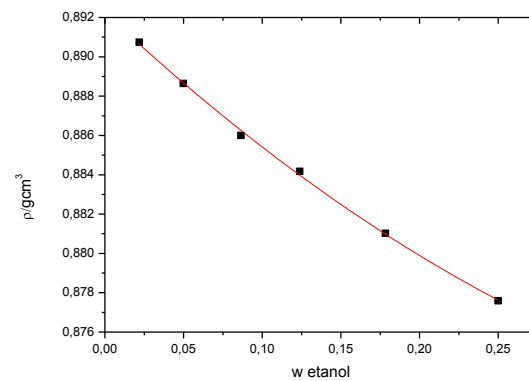
# APÊNDICES

## APÊNDICE A

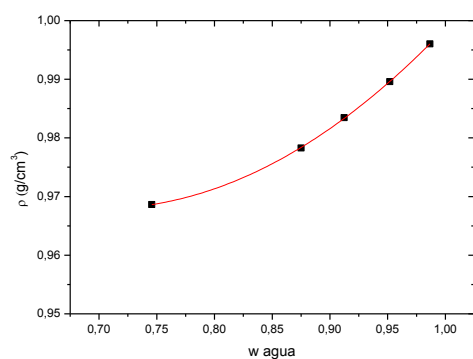
### Ajustes polinomiais para os sistemas experimentais



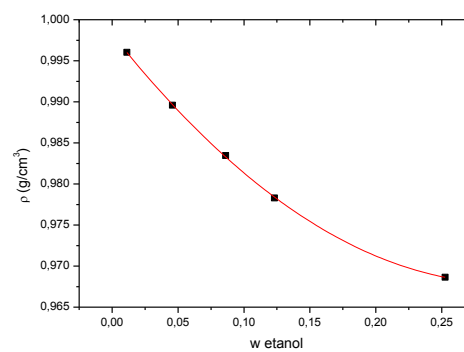
**Figura A1 - Densidade em função da fração mássica de ácido oleico (fase rica em ácido oleico).**



**Figura A2 - Densidade em função da fração mássica de etanol. (fase rica em ácido oleico)**

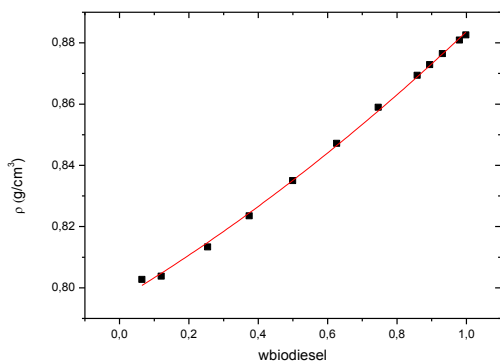


**Figura A3 - Densidade em função da fração mássica de água (fase rica em água).**

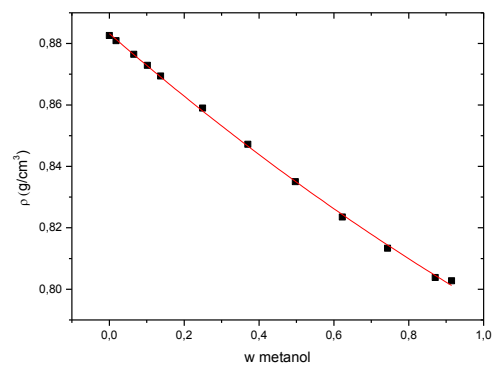


**Figura A4 - Densidade em função da fração mássica de etanol (fase rica em água).**

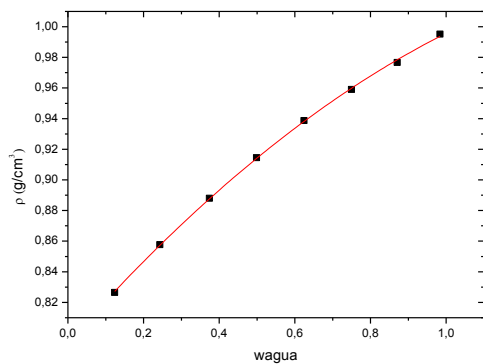
**Sistema: Biodiesel de soja + metanol + água**



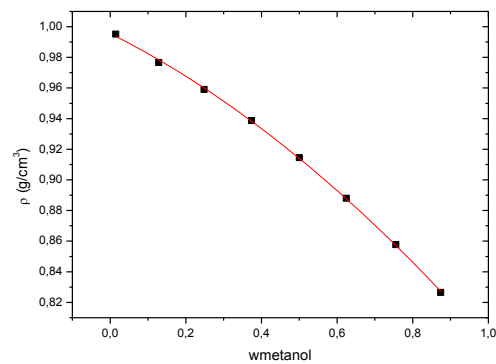
**Figura A5-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de biodiesel a 20°C. (fase rica em biodiesel).



**Figura A6-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 20°C (fase rica em biodiesel).

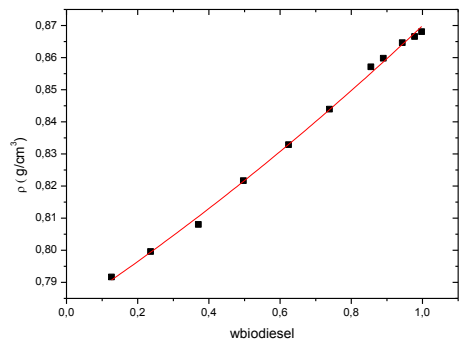


**Figura A7-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de água a 20°C (fase rica em água).

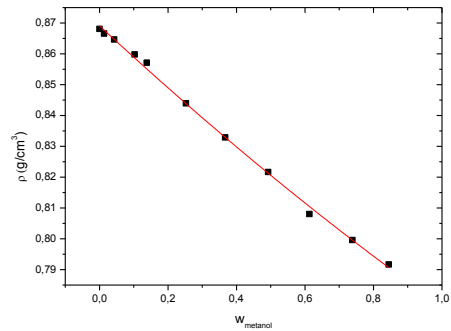


**Figura A8 -** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 20°C (fase rica em água).

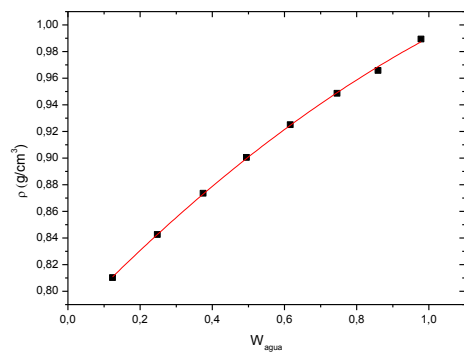




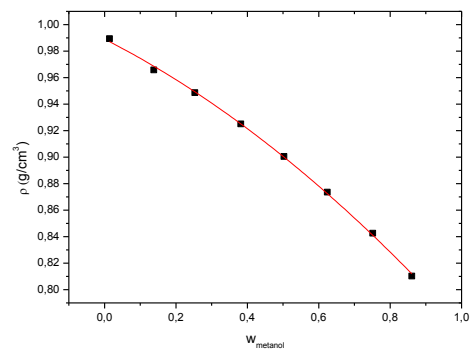
**Figura A9:** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de biodiesel a 40°C (fase rica em biodiesel).



**Figura A10 -** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C (fase rica em biodiesel).

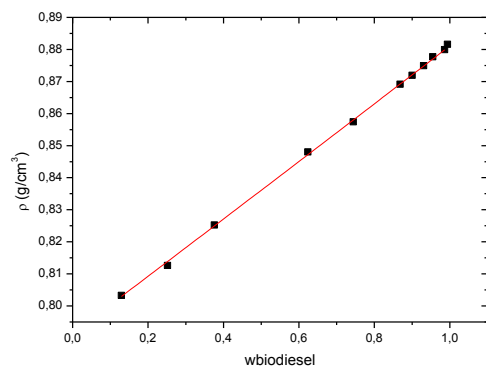


**Figura A11-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de água a 40°C (fase rica em água).

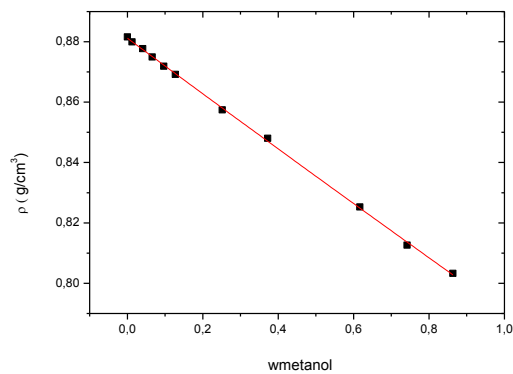


**Figura A12 -** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C (fase rica em água).

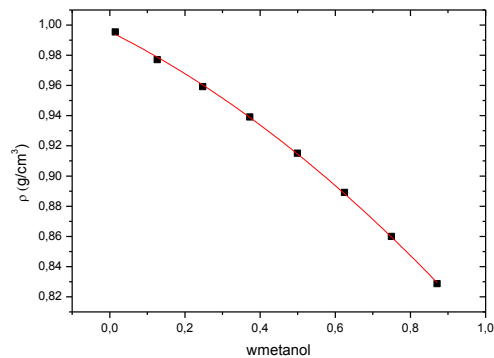
**Sistema: Biodiesel de milho + metanol + água**



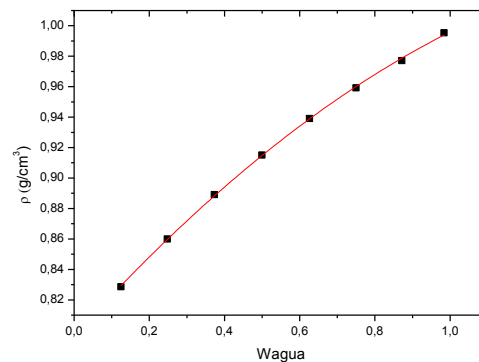
**Figura A13-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de biodiesel. (Fase rica em biodiesel)



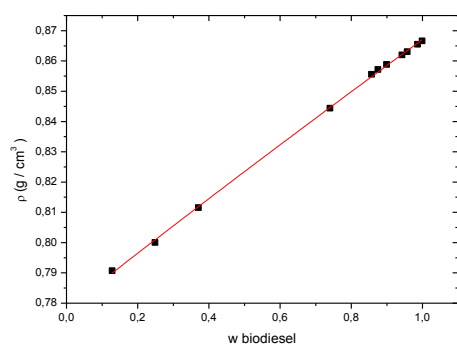
**Figura A14-** Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol. (Fase rica em biodiesel)



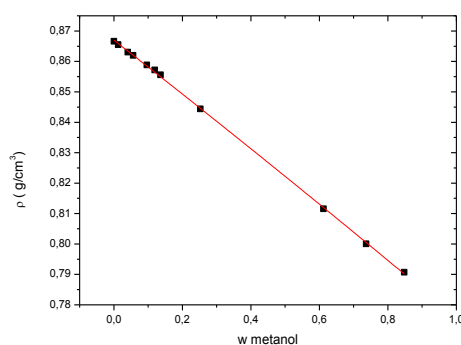
**Figura A15-** Curva de calibração, densidade em função da fração mássica de metanol a 20°C ( fase rica em água)



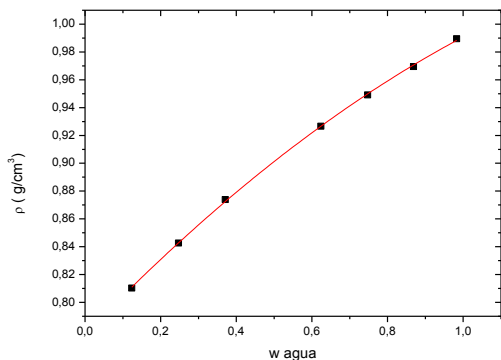
**Figura A16-** curva de calibração, densidade em função da fração mássica de água( fase rica em água), a 20°C.



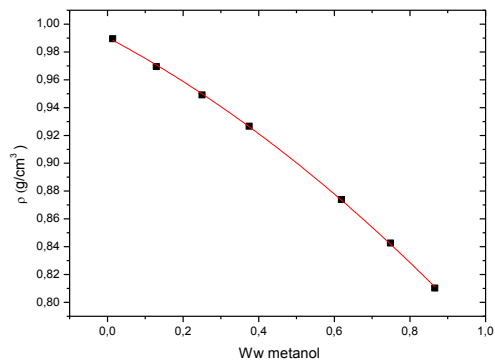
**Figura A17-** Curva de calibração, densidade em função da fração mássica de biodiesel a 0°C ( fase rica em biodiesel).



**Figura A18-** Curva de calibração densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C ( fase rica em biodiesel).

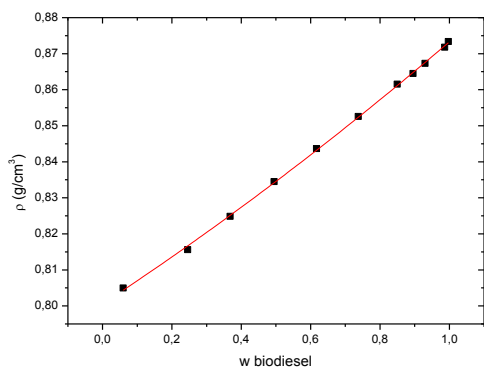


**Figura A19 - Curva de calibração, densidade em função da fração mássica de água a 40°C ( fase rica em água)**

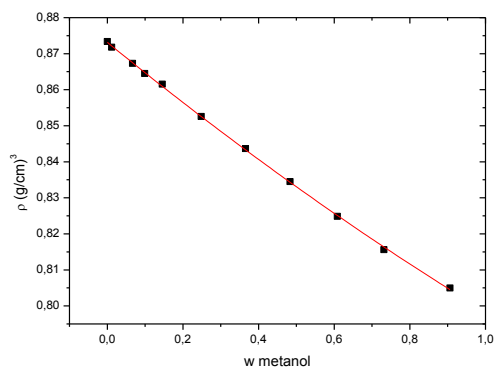


**Figura A20 - Curva de calibração, densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C ( fase rica em água).**

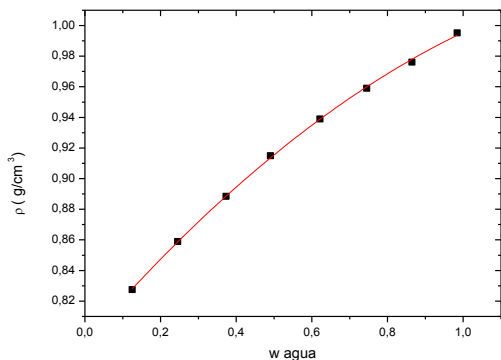
### Sistema biodiesel de coco + metanol + água.



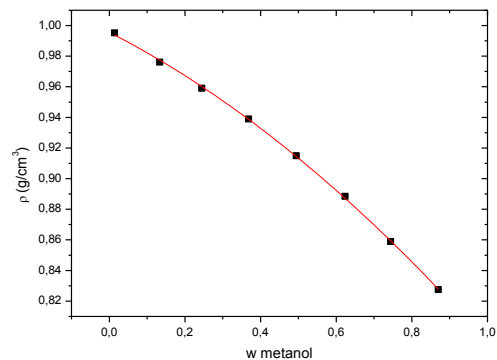
**Figura A21 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de biodiesel a 20°C (fase rica em biodiesel)**



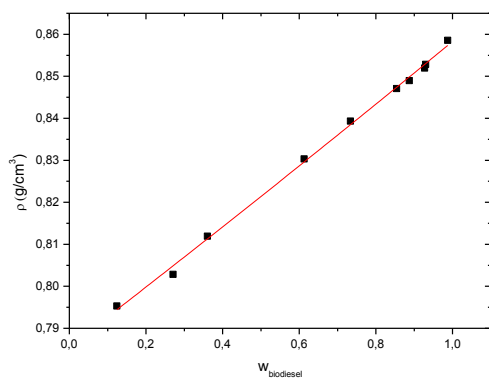
**Figura A22 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 20°C. (fase rica em biodiesel).**



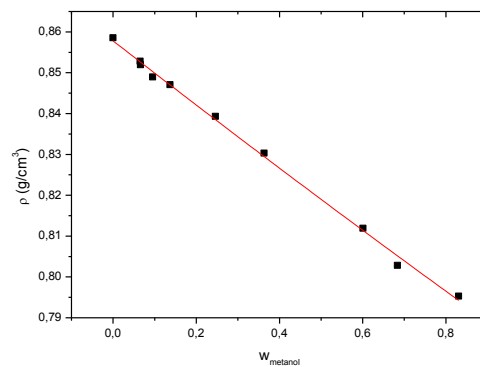
**Figura A23- Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de água a 20°C (fase rica em água).**



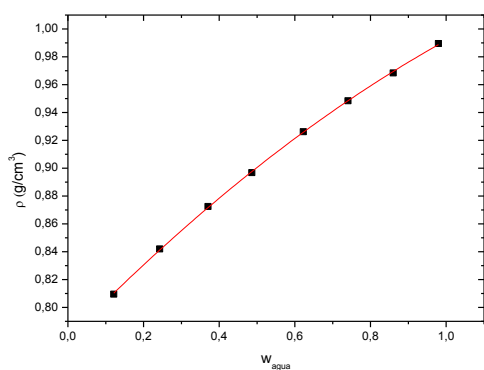
**Figura A25 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 20°C (fase rica em água).**



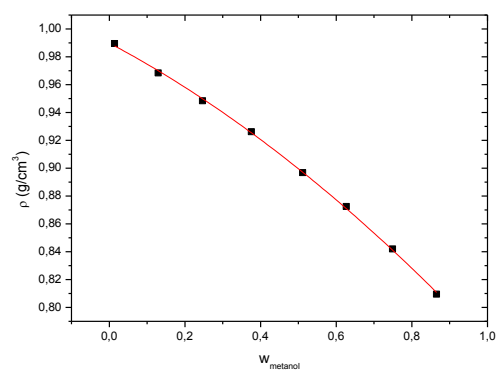
**Figura A25 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de biodiesel a 40°C (fase rica em biodiesel)**



**Figura A26 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C (fase rica em biodiesel)**



**Figura A27 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de água a 40°C (fase rica em água).**



**Figura A28 - Curva de solubilidade com a densidade em função da fração mássica de metanol a 40°C (fase rica em água).**

## APÊNDICE B.

## Gráficos de confiabilidade termodinâmica

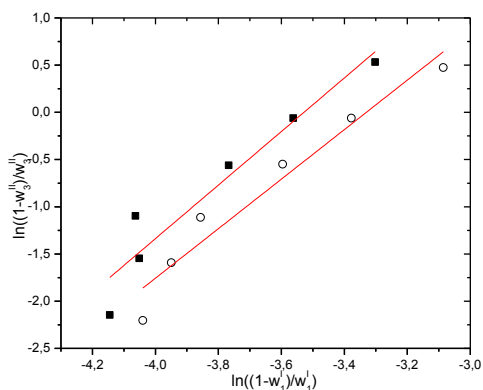


Figura B1- Teste de Othmer-Tobias para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de soja + metanol + água a (■) 20°C. (○) 40°C

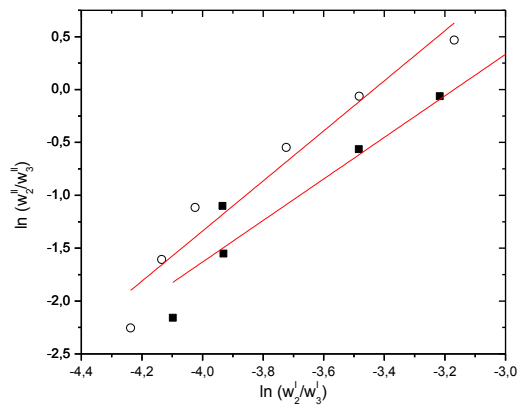


Figura B2- Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de soja + metanol + água a (■) 20°C. (○) 40°C.

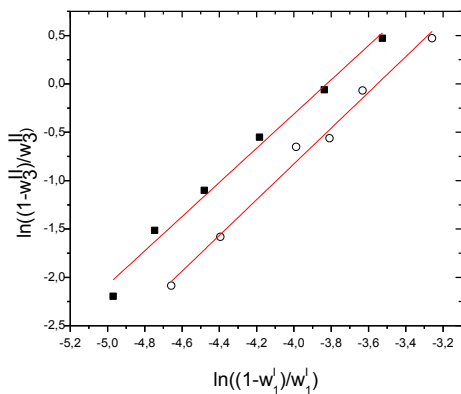


Figura B3 - Teste de Othmer-Tobias para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de milho + metanol + água a (■) 20°C. (○) 40°C

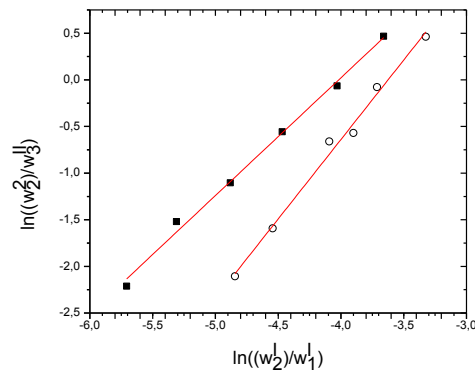
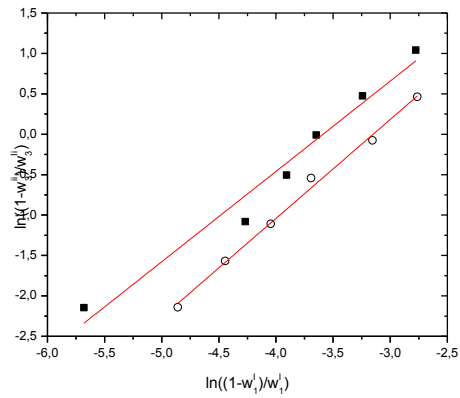
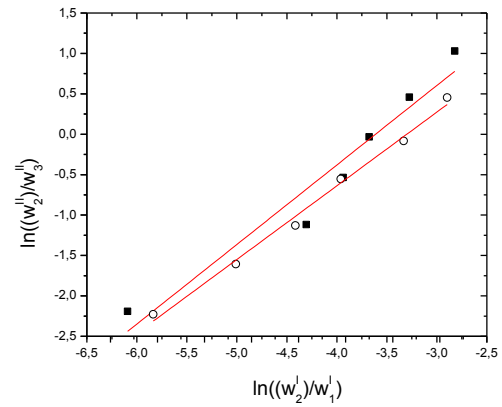


Figura B4 - Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de milho + metanol + água (■) 20°C. (○) 40°C



**Figura B5 - Teste de Othmer-Tobias para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de coco + metanol + água a (■) 20°C (○) 40°C.**



**Figura B6 - Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de coco + metanol + água a (■) 20°C. (○) 40°C.**

## APÊNDICE C

**Tabela C1 - Parâmetros de ajuste polinomial para o sistema ácido oleico + etanol + água (20°C) de Zhang *et al*, 1991)**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>ac.oleico</sub> (1)	0,87858	-0,03180	0,04562	0,99
W <sub>etanol</sub> (1)	0,89224	-0,07470	0,06521	0,99
W <sub>água</sub> (2)	1,13674	-0,48170	0,34378	0,99
W <sub>etanol</sub> (2)	0,99824	-0,20280	0,33900	0,99

(1) Composição presente na fase rica em ácido oleico

(2) Composição presente na fase rica em água.

**Tabela C2 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 20°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>biodiesel</sub> (1)	0,79629	0,06804	0,01929	0,99
W <sub>metanol</sub> (1)	0,88323	-0,10526	0,01704	0,99
W <sub>agua</sub> (2)	0,7938	0,2799	-0,07794	0,99
W <sub>metanol</sub> (2)	0,99558	-0,12372	-0,0788	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em água

**Tabela C3 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de soja + metanol + água a 40°C.**

Curva	Parâmetros			R <sup>2</sup>
	A	B	C	
<b>Wbiodiesel (1)</b>	0,78121	0,07332	0,01543	0,99
<b>Wmetanol (1)</b>	0,86912	-0,10307	0,01205	0,99
<b>Wagua (2)</b>	0,77698	0,28184	-0,06832	0,99
<b>Wmetanol(2)</b>	0,98906	-0,13704	-0,0798	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em água

**Tabela C4 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 20°C.**

Curva	Parâmetros			R <sup>2</sup>
	A	B	C	
<b>Wbiodiesel (1)</b>	0,79169	0,08715	0,00268	0,99
<b>Wmetanol (1)</b>	0,88118	-0,09239	0,00184	0,99
<b>Wagua (2)</b>	0,79621	0,27475	-0,07501	0,99
<b>Wmetanol(2)</b>	0,99566	-0,12389	-0,07692	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel

(2) Composição presente na fase rica em água



**Tabela C5 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de milho + metanol + água a 40°C.**

Curva	Parâmetros			R <sup>2</sup>
	A	B	C	
<b>Wbiodiesel (1)</b>	0,77818	0,09218	-0,00324	0,99
<b>Wmetanol (1)</b>	0,867	-0,08796	-0,00315	0,99
<b>Wagua (2)</b>	0,77701	0,28294	-0,06909	0,99
<b>Wmetanol(2)</b>	0,99049	-0,14398	-0,07302	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel

(2) Composição presente na fase rica em água

**Tabela C6 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 20°C.**

Curva	Parâmetros			R <sup>2</sup>
	A	B	C	
<b>Wbiodiesel (1)</b>	0,80057	0,06325	0,0946	0,99
<b>Wmetanol (1)</b>	0,87316	-0,08561	0,01088	0,99
<b>Wagua (2)</b>	0,79356	0,28585	-0,0839	0,99
<b>Wmetanol(2)</b>	0,99561	-0,12621	-0,07656	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel

(2) Composição presente na fase rica em água

**Tabela C7 - Valores de regressão polinomial para a fase rica em água do sistema Biodiesel de coco + metanol + água a 40°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
<b>Wbiodiesel (1)</b>	0,7857	0,07016	0,00244	0,99
<b>Wmetanol (1)</b>	0,85781	-0,07927	0,0033	0,99
<b>Wagua (2)</b>	0,77752	0,27775	-0,06342	0,99
<b>Wmetanol(2)</b>	0,98989	-0,14442	-0,07228	0,99

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel

(2) Composição presente na fase rica em água

**Tabela C8 - Valores de A, B e R<sup>2</sup> para as correlações de Othmer Tobias e Hand.**

	Othmer- Tobias			Hand		
	A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
Biodiesel de soja + metanol + água						
293.15 K	10,009	2,836	0,91	6,229	1,965	0,93
313.15 K	8,734	2,623	0,94	8,136	2,368	0,94
Biodiesel de milho + metanol + água						
293.15 K	6.760	1.768	0,98	5,077	1,263	0,99
313.15 K	6.564	1.848	0,99	6,177	1,704	0,99
Biodiesel de coco + metanol + água						
293.15 K	4.010	1.117	0,96	3,411	0,926	0,93
313.15 K	3.856	1.224	0,99	-3,010	0,912	0,99