



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**RAÍSSA SALES ALVES**

**ESTUDO TERMODINÂMICO DO BIODIESEL DE COCO BABAÇU:  
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

**FORTALEZA**

**2017**

RAÍSSA SALES ALVES

ESTUDO TERMODINÂMICO DO BIODIESEL DE COCO BABAÇU: PROPRIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Regiane Silva Pinheiro.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Central do Campus do Pici

---

A482e Alves, Raíssa Sales.  
Estudo termodinâmico do biodiesel de coco babaçu: propriedades físico-químicas e equilíbrio líquido-líquido / Raíssa Sales Alves. – 2017.  
65 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Dra. Regiane Silva Pinheiro.

1. Biodiesel. 2. Coco babaçu. 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Propriedades termodinâmicas.  
I. Título.

---

CDD 660

RAÍSSA SALES ALVES

ESTUDO TERMODINÂMICO DO BIODIESEL DE COCO BABAÇU: PROPRIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Dra. Regiane Silva Pinheiro (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. Jose Francisco Romero Yanes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Às minhas três mães, vó Pretinha (*in memoriam*), tia Eglantine (*in memoriam*) e Gilvania.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e da perseverança para seguir nesse caminho de estudo que nem sempre foi fácil.

A minha mãe Gilvania e meu irmão Elvis, que me apoiaram ao longo dessa jornada.

A toda a minha família, que é mais que presente, sempre aconselhando e ajudando em todas as horas. As tias que também são mães, Núbia, Gilmenia e Jamyle, e primos que são mais que irmãos, Eline e Eliel.

Em especial a minha avó Maria (Pretinha) (*in memoriam*) e minha tia-avó Eglantine (*in memoriam*), que foram fundamentais pra minha formação e fazem muita falta todos os dias.

Aos amigos que fortaleci e aos que conquistei ao longo desses 5 anos, como a Ana Amélia, Fernanda, Bárbara, Iohana, Camila, Amando, Thiago, Breno, Victor e tantos outros inumeráveis que contribuíram para meu crescimento e não puderam ser citados.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada por toda infraestrutura, suporte intelectual e emocional. A Profa. Rílvia Saraiva, pela oportunidade de adentrar ao grupo. Aos Profs. Hosiberto Batista e Filipe Xavier, pela orientação e compreensão nos mais diversos momentos. À pós doutoranda Regiane Pinheiro, por ser uma orientadora solícita e uma colega conselheira. À minha primeira guia nessa vida de pesquisa, Aline Mara. E aos amigos de laboratório Laís, Matheus, Ailton e José.

À todos aqueles que mesmo que de passagem me ensinaram algo e me ajudaram a crescer.

## RESUMO

O biodiesel foi desenvolvido para o uso em substituição ao diesel derivado do petróleo, combustível com grande participação na matriz transportadora brasileira. Visando o entendimento do comportamento entre os constituintes da cadeia do biodiesel, os objetivos deste trabalho incluem o estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) dos compostos envolvidos na produção e cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas contendo biodiesel. Os sistemas ternários estudados foram: biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol, a temperaturas de 20°C e 40°C, pressão atmosférica, utilizando técnicas titulométrica e densimétrica. Onde observou-se que a influência da temperatura no comportamento de fases pode ser negligenciável. Já a alteração do álcool modifica o comportamento da região heterogênea do sistema. A consistência termodinâmica dos dados foi verificada pela correlação de Hand. Os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de ELL nos sistemas estudados, e mostraram-se satisfatórios. Além disso, foram obtidos dados de densidade e de viscosidade de misturas binárias em intervalos determinados de temperatura, para toda faixa de composição mássica dos sistemas biodiesel etílico de coco babaçu + etanol (293,15K a 333,15K) e biodiesel metílico de coco babaçu + metanol (293,15K a 323, 15K), através de técnicas densimétrica e viscosimétrica. Como esperado observou-se que a densidade e viscosidade são inversamente proporcionais à temperatura, onde a primeira relaciona-se de forma linear e a segunda exponencialmente.

**Palavras-chave:** biodiesel, coco babaçu, equilíbrio líquido-líquido, propriedades termodinâmicas.

## ABSTRACT

The biodiesel was developed for use in substitution of petroleum diesel, fuel with large participation in Brazilian carrier matrix. For understanding the behavior of the biodiesel chain constituents, the objectives of this work include the study of the liquid-liquid equilibrium (LLE) of the compounds involved in the production and calculation of thermodynamic properties of mixtures containing biodiesel. The ternary systems studied were: babassu coconut methyl biodiesel + methanol + glycerol and babassu coconut ethyl biodiesel + ethanol + glycerol, at temperatures of 20 ° C and 40 ° C, atmospheric pressure, using titration and densimetric techniques. Where it has been observed that the influence of temperature on phase behavior may be negligible. Alcohol alteration modifies the behavior of the heterogeneous region of the system. The thermodynamic consistency of the data was verified by the Hand correlation. The thermodynamic models of activity coefficient, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC, were used to correlate the experimental data of LLE in the systems studied, and were satisfactory. In addition, density and viscosity data of binary mixtures were obtained at specified temperature intervals for the entire mass composition range of the babassu coconut ethyl biodiesel + ethanol (293,15K to 333,15K) and babassu coconut methyl biodiesel + methanol (293.15K at 323.15K), by densimetric and viscosimetric techniques. As expected, was observed that the density and viscosity are inversely proportional to the temperature, where the former relates linearly and the latter logarithmically.

**Keywords:** biodiesel, babassu coconut, liquid-liquid equilibrium, thermodynamic properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação global de transesterificação de triacilglicérides para produção de biodiesel.....	3
Figura 2 – Representação do diagrama ternário.....	9
Figura 3 – (a) Sistema Tipo 1; (b) - (d) Sistemas Tipo 2; (e) Sistema Tipo 0; (f) Sistema Tipo 3.....	10
Figura 4 – Diagrama ternário Tipo 2: curva binodal e linhas de amarração.....	10
Figura 5 – Célula de equilíbrio: vista lateral e superior, e corte longitudinal.....	19
Figura 6 – Aparato experimental do sistema de equilíbrio líquido-líquido (ELL).....	20
Figura 7 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol: 20°C (●), 40°C (▲). Linhas de amarração: 20°C (—), 40°C (---). .....	28
Figura 8 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol: 20°C (●), 40°C (▲). Linhas de amarração: 20°C (—), 40°C (---). .....	28
Figura 9 – Curvas binodais dos sistemas biodiesel metílico + metanol + glicerol (●) e biodiesel etílico + etanol + glicerol (▲), ambos a 20°C.....	29
Figura 10 – Linhas de separação dos pontos globais para os sistemas biodiesel metílico + metanol + glicerol (●) e biodiesel etílico + etanol + glicerol (▲), ambos a 20°C.....	30
Figura 11 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (*) a 20 °C, SIST1.....	34
Figura 12 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (*) a 40 °C, SIST1.....	34
Figura 13 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (*) a 20 °C, SIST2.....	35
Figura 14 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (*) a 40 °C, SIST2.....	35
Figura 15 – Densidade das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) (293,15K a 333,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.....	38

- Figura 16 – Densidade das misturas de biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.....38
- Figura 17 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) (293,15K a 333,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.....40
- Figura 18 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.....40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de coco babaçu em comparação aos limites estabelecidos pela regulamentação brasileira. ....	24
Tabela 2 – Composição mássica de alquil ésteres no biodiesel de coco babaçu. ....	24
Tabela 3 – Dados de densidade e composição das curvas de solubilidade para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	25
Tabela 4 – Dados de densidade e composição das curvas de solubilidade para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	26
Tabela 5 – Dados de fração mássica das linhas de amarração para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 °C e 40 °C. ....	27
Tabela 6 – Dados de fração mássica das linhas de amarração para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 °C e 40 °C. ....	27
Tabela 7 – Coeficientes de distribuição do glicerol ( $\beta_1$ ), do metanol ( $\beta_2$ ) e a seletividades (S) para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerina (3), a 20 e 40 °C. ....	30
Tabela 8 – Coeficientes de distribuição do glicerol ( $\beta_1$ ), do etanol ( $\beta_2$ ) e a seletividades (S) para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerina (3), a 20 e 40 °C. ....	31
Tabela 9 – Valores A, B e R <sup>2</sup> das correlações de Hand para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	31
Tabela 10 – Valores A, B e R <sup>2</sup> das correlações de Hand para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	32
Tabela 11 – Parâmetros $r_i$ e $q_i$ para os componentes puros presentes nos sistemas estudados. ....	33
Tabela 12 – Parâmetros de interação NRTL e UNIQUAC entre biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	33
Tabela 13 – Parâmetros de interação NRTL e UNIQUAC entre biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C. ....	33

Tabela 14 – Desvio médio para modelos termodinâmicos para sistemas compostos de biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol.....	34
Tabela 15 – Densidade das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1)+ etanol (2) (293,15K a 333,15K) e biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323, 15K).....	36
Tabela 16 – Parâmetros estimados para a densidade utilizando regressão linear. ....	37
Tabela 17 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1)+ etanol (2) (293,15K a 333,15K) e biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323, 15K).....	39
Tabela 18 – Parâmetros estimados para a viscosidade dinâmica utilizando a equação de Andrade. ....	41

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
NRTL	Non-random Two-Liquid
P	Pressão
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlação quadrático
T	Temperatura
UNIFAC	Universal Function Activity Coefficient
UNIQUAC	UNIversol QUAsi Chemical
W	Fração mássica
X	Fração molar

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}$	Parâmetros de interação
$\beta$	Coefficiente 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 puro i
$f_i^0$	Fugacidade do estado padrão
$\bar{G}_t$	Energia livre de Gibbs
$\bar{G}_t^E$	Energia livre de Gibbs excedente do componente i
$\bar{G}_t^{id}$	Energia livre de Gibbs para 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
r	Parâmetro de volume de grupo
$\Theta_i$	Fração de volume da molécula i
$\theta_i$	Fração de superfície da molécula i
$\tau_{ij}$	Parâmetro de interação adimensional ij
$\Psi_{mn}$	Parâmetro de interação energética ij
$\Gamma_k$	Coefficiente de atividade residual do grupo k

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo geral .....	2
1.2 Objetivos específicos .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 Biodiesel .....	3
2.2 Matérias primas na produção de biodiesel .....	4
2.2.1 <i>Álcoois</i> .....	4
2.2.2 <i>Coco babaçu</i> .....	5
2.3 Equilíbrio .....	6
2.4 Equilíbrio líquido-líquido .....	7
2.4.1 <i>Sistemas líquidos</i> .....	8
2.4.2 <i>Influência da temperatura e da pressão</i> .....	11
2.4.3 <i>Coefficiente de distribuição e seletividade</i> .....	11
2.5 Modelos termodinâmicos .....	12
2.5.1 <i>Modelo NRTL</i> .....	12
2.5.2 <i>Modelo UNIQUAC</i> .....	13
2.5.3 <i>Modelo UNIFAC</i> .....	14
2.6 Propriedades físico-químicas.....	15
2.6.1 <i>Densidade</i> .....	16
2.6.2 <i>Viscosidade</i> .....	16
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
3.1 Materiais .....	18
3.2 Equilíbrio líquido-líquido (ELL) .....	18
3.2.1 <i>Curva de solubilidade</i> .....	19
3.2.3 <i>Coefficiente de distribuição e de seletividade</i> .....	20
3.2.4 <i>Confiabilidade dos dados experimentais</i> .....	21
3.2.5 <i>Modelagem termodinâmica</i> .....	21
3.3 Propriedades termodinâmicas.....	22
3.3.1 <i>Preparo de misturas binárias</i> .....	22
3.3.2 <i>Medidas de densidade e viscosidade</i> .....	22
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>24</b>
4.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel .....	24
4.2 Equilíbrio líquido-líquido .....	25
4.2.1 <i>Coefficiente de Distribuição e de Seletividade</i> .....	30
4.2.2 <i>Confiabilidade dos Dados Experimentais</i> .....	31

<i>4.2.3 Modelagem termodinâmica</i> .....	32
4.3 Propriedades termodinâmicas .....	35
<i>4.3.1 Densidade</i> .....	35
<i>4.3.2 Viscosidade dinâmica</i> .....	38
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>43</b>
<b>APÊNDICE A – CURVAS POLINOMIAIS DE CALIBRAÇÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>APÊNDICE B – AJUSTES DE CONFIABILIDADE TERMODINÂMICA</b> .....	<b>50</b>
<b>APÊNDICE C – PARÂMETROS POLINOMIAIS DE CALIBRAÇÃO</b> .....	<b>51</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Hoje o petróleo continua sendo a principal fonte dos combustíveis líquidos utilizados. Mesmo com processos de extração e refino estabelecidos, o petróleo é uma fonte de energia não renovável, além de ser um dos principais responsáveis por problemas ambientais, como o efeito estufa.

É crescente o número de pesquisas pela inserção do biodiesel na matriz energética mundial, como combustível substituinte ao diesel derivado do petróleo (QUINTELLA *et al.*, 2009). O biodiesel é um combustível de potencial promissor devido a sua origem renovável, biodegradabilidade, características similares ao diesel convencional, e redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental (SUAREZ *et al.*, 2007).

A forma de produção mais utilizada é por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador básico, tendo glicerol como subproduto. As matérias-primas que podem ser utilizadas incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos de descarte (KNOTHE *et al.*, 2008). Dentre a vasta diversidade de oleaginosas utilizadas para a produção do biodiesel, neste trabalho destaca-se o coco babaçu.

A presença de glicerina no biodiesel gera uma série de problemas no sistema de injeção de combustível e sua queima juntamente com o biodiesel produz uma substância tóxica para o meio ambiente, a acroleína. Portanto, o conhecimento do equilíbrio de fases entre os componentes envolvidos na purificação do biodiesel proporciona informações essenciais para desenhar e aperfeiçoar os processos de separação (ARDILA, 2009).

Existe um grande interesse na utilização do etanol na produção de biodiesel, não apenas por ser menos agressivo ambientalmente que o álcool metílico, mas também devido à condição do Brasil, onde volumes expressivos são produzidos a preços competitivos. No entanto, o uso de etanol pode trazer desvantagens, como a exigência de maior sofisticação no processo produtivo, maiores quantidades de reagentes, e ajustes operacionais (FRANÇA, 2008).

Assim como o estudo da purificação do biodiesel é de fundamental importância, a análise de possíveis misturas combustíveis para o emprego em motores a diesel é essencial, como a maior oxigenação do combustível pela adição de álcoois, por exemplo.

## 1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de coco babaçu + metanol/etanol + glicerol, bem como a determinação de dados de propriedades físico-químicas das misturas contendo biodiesel de coco babaçu e álcoois.

## 1.2 Objetivos específicos

- Obter dados experimentais de densidade e viscosidade das misturas biodiesel metílico de coco babaçu + metanol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol, em diferentes temperaturas;
- Estudar o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas: biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol, e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol, a 20°C e 40°C e 1atm.
- Avaliar as diferenças no comportamento de fases entre o sistema metílico e etílico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

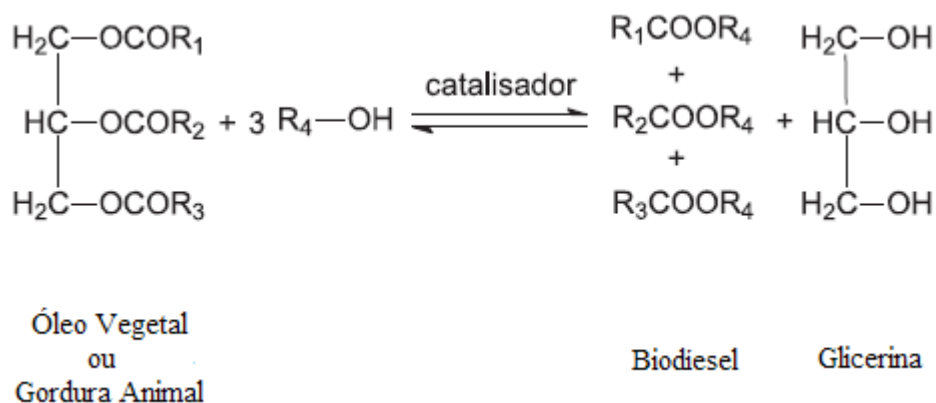
### 2.1 Biodiesel

A busca por uma variedade de fontes energéticas é quase tão antiga quanto a necessidade humana de utilizar energia. Devido à crescente industrialização durante a história do desenvolvimento humano, a necessidade de grandes quantidades de combustíveis eficientes se intensificou (KNOTHE e RAZON, 2017). Hoje, combustíveis derivados do petróleo compõem grande parte das fontes energéticas mundiais, mas possuem origem limitada e não renovável.

O aumento do consumo mundial de energia e a limitada disponibilidade de combustíveis fósseis têm estimulado a investigação de fontes alternativas. Como uma forma alternativa à utilização dos combustíveis fósseis, o biodiesel surgiu como substituinte ao diesel, combustível predominante na matriz energética brasileira. Pesquisas voltadas para a produção de biodiesel indicam um mercado promissor, devido as suas propriedades físico-químicas similares ao diesel derivado de petróleo, sua biodegradabilidade, provém de uma fonte renovável e não necessita de modificações mecânicas nos atuais motores de combustão interna (FERRARI *et al.*, 2005).

A produção do biodiesel baseia-se na transformação de óleos vegetais, gorduras animais e/ou ácidos graxos livres em uma mistura de alquil ésteres. A principal rota produtiva do biodiesel é a transesterificação, processo que ocorre na presença de álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) e um catalisador, gerando glicerol como subproduto (LIN *et al.*, 2014; CHUAH *et al.*, 2016).

Figura 1 – Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos para produção de biodiesel.



Fonte: ANTUNES *et al.*, 2011.

Geralmente a transesterificação pode ser realizada por catálise ácida, básica ou enzimática. No entanto a catálise homogênea, com catalisadores básicos (comumente utilizados, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), possui o processo mais rápido que os catalisadores ácidos. A elevação da temperatura também é um fator de resposta a maiores taxas de reação, mas à pressão atmosférica, o ponto de ebulição do álcool limita a temperatura da reação (PINHEIRO, 2013).

Terminada a reação de transesterificação, há a formação de duas fases líquidas, uma rica em ésteres e outra rica em glicerol. Faz-se necessária a separação de fases, processo 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. Torna-se assim de extrema importância a remoção da água, comumente realizada através dos processos de evaporação ou secagem à vácuo (ATADASHI *et al.*, 2012; LÔBO *et al.*, 2009).

## **2.2 Matérias primas na produção de biodiesel**

### **2.2.1 Álcoois**

Na reação de transesterificação são utilizados álcoois de cadeia curta, como o metanol e o etanol. Porém, também podem ser empregados diversos álcoois, como: propanol, butanol e o álcool amílico. No entanto, estes álcoois de cadeia maior são mais caros, elevando o preço na produção de biodiesel (BATISTA, *et al.*, 1999).

O metanol é o álcool mais amplamente utilizado em escala industrial na produção de biodiesel devido ao seu baixo custo e vantagens físicas e químicas no processo. Por apresentar uma cadeia mais curta, o metanol torna-se mais reativo, implicando em temperaturas e tempos de reação menores. Além disso, sua maior polaridade torna mais fácil a separação entre os ésteres e o glicerol (LÔBO *et al.*, 2009).

No entanto, o metanol é tradicionalmente um derivado de fontes fósseis, limitando o ciclo de produção do biodiesel a um componente não renovável. Somado a isto, o metanol também é um componente volátil, inflamável e tóxico (BALAT, 2010).

Em comparação, o etanol pode prevalecer em regiões em que é facilmente produzido e disponível, como no Brasil. A sua utilização pode ser mais vantajosa do que a utilização de metanol, uma vez que tem uma capacidade de dissolução superior, é menos tóxico, e é derivado de biomassa, proporcionando uma rota alternativa totalmente renovável para a produção de combustíveis (ROCHA *et al.*, 2014). Existem também outras vantagens da utilização de ésteres etílicos baseado sobre ésteres metílicos. Devido ao carbono extra adicionado, ésteres etílicos possuem um teor mais elevado de calor e melhoradas propriedades de armazenamento, como um resultado de baixo ponto de nuvem e ponto de fluidez (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Porém, o etanol possui desvantagens quando comparado ao metanol devido ao maior tempo de reação necessário para a rota etílica e condições operacionais mais rigorosas (temperatura, excesso de álcool) para uma mesma taxa de conversão (ARDILA, 2009). Cabe então investigar a compensação entre vantagens e desvantagens entre o metanol e o etanol.

### **2.2.2 Coco babaçu**

São diversas as fontes oleaginosas que podem ser empregadas no processo produtivo de biodiesel. As matérias-primas mais comuns são óleos vegetais tais como soja, canola, algodão, girassol, entre outros. Porém, grande parte do custo inerente a produção de biodiesel refere-se às matérias-primas, cerca de 85% do custo total (MOSER e VAUGHN, 2010), e o uso destas pode provocar um impacto sobre a produção de alimentos (SUAREZ *et al.*, 2009). Por isso, faz-se necessária a busca de fontes alternativas de matérias-primas, baratas e sem aplicações alimentícias fortes, como a mamona e o coco babaçu, por exemplo.

O coco babaçu, ou simplesmente babaçu, consiste em um fruto proveniente do nordeste brasileiro. As palmeiras do babaçual são árvores grandes, resistentes a queimadas e pragas, que produzem frutos com 3 a 5 amêndoas cada. É da amêndoa que o óleo de babaçu é extraído (CASTRO *et al.*, 2016). O cultivo do coco babaçu é predominante nos estados do Maranhão, Piauí, Ceará e Tocantins, e agrega a cultura de subsistência da região, que praticam a extração manual através das “quebradeiras” (CAMPOS *et al.*, 2015).

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, onde a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídas em torno de 140.000 toneladas de amêndoas destes babaçuais. Contudo, o potencial do babaçu continua inexplorado sendo possível o aproveitamento econômico para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível. No

que tange à produção de óleo combustível, o óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica (LIMA *et al.*, 2007).

A maior concentração de ácido láurico no óleo de babaçu 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 (MESQUITA, 2010), propriedade que se assemelha ao diesel derivado de petróleo.

### 2.3 Equilíbrio

Termodinamicamente, o equilíbrio é definido como a ausência de qualquer tendência para mudança em escala macroscópica, implicando em uma igualdade de todos os potenciais que possam causar mudanças (SMITH *et al.*, 2007).

Segundo 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. Simplificadamente, o equilíbrio é caracterizado pela igualdade de potencial químico ( $\mu$ ), de temperatura (T) e de pressão (P), que controlam a transferência de massa, transferência de calor e deslocamento de fronteira, respectivamente.

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 (PEREIRA, 2001).

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

Para um sistema, com N espécies, a temperatura e pressão constantes, em equilíbrio, 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 2, torna-se:

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

## 2.4 Equilíbrio líquido-líquido

De acordo com Smith *et al.* (2007) alguns pares de líquidos puros, a certas temperaturas e pressões, quando misturados a proporções específicas, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com composições diferentes. Isto ocorre porque o estado bifásico torna-se mais estável do que o estado monofásico, devido à redução da energia de Gibbs total do sistema (KORETSKY, 2007). Quando as fases formadas atingem o equilíbrio, este fenômeno é denominado equilíbrio líquido-líquido (ELL).

O objetivo de estudar o equilíbrio líquido-líquido é verificar como os componentes de uma mistura de composição global conhecida, a temperatura e pressão constantes, comportam-se como sistema líquido, formando ou não duas fases, e assim determinar quais as composições de cada fase em equilíbrio.

As composições de cada fase em ELL são dados importantes na elaboração de projetos de extração líquido-líquido. A extração por solvente leva em consideração a solubilidade parcial de líquidos. O interesse por esta operação se dá quando a destilação fracionada convencional é inviável (SANTIAGO, 2005).

Utilizando o critério da igualdade das fugacidades de cada componente em cada fase para o equilíbrio líquido-líquido, em um sistema de N espécies a temperatura e pressão sejam uniformes, temos que o potencial químico em um sistema fechado é dado pela equação 3.

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

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

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

E para uma solução ideal torna-se:

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

Subtraindo eq. 5 da eq. 4, obtêm-se:

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

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 ( $\gamma_i$ ).

O coeficiente de atividade 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 (MACHADO, 2007). Sua magnitude determina o comportamento das curvas nos sistemas de equilíbrio. Assim, a equação 6, torna-se:

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

Introduzindo o coeficiente de atividade, a equação 7 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. Como todas as fases são líquidas, o estado de referência não é alterado. Logo, para duas fases líquidas, a equação 8 transforma-se na equação 9, e representa o ELL.

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

### 2.4.1 Sistemas líquidos

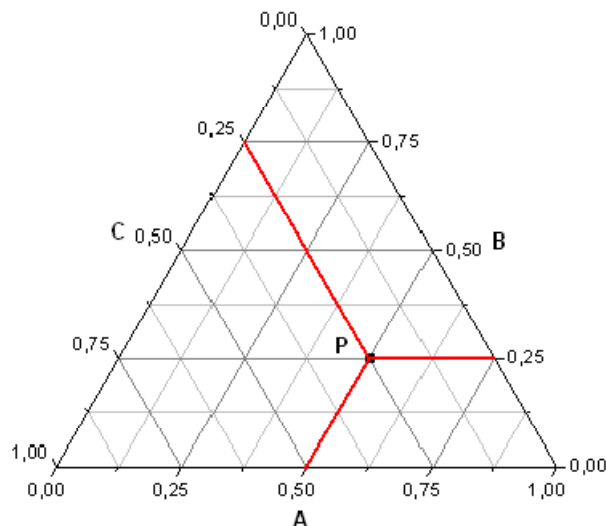
A formação de duas fases em um sistema líquido ocorre quando as forças entre as moléculas iguais são muito mais intensas que as forças entre as moléculas diferentes (SANTIAGO, 2005). A distribuição dos componentes por fases é representada nos diagramas de fases.



Os diagramas triangulares são construídos para representar graficamente os dados das composições de equilíbrio para sistemas ternários, utilizando um triângulo equilátero e de acordo com suas propriedades: dado um ponto qualquer em um triângulo equilátero, a soma das distâncias deste ponto a seus lados é constante e igual a um dos lados (CHAGAS, 1999).

A Figura 2 representa um diagrama de fases ternário, onde os vértices do triângulo representam os componentes puros e os lados exibem as misturas binárias. O ponto P no interior do triângulo fornece as composições de uma mistura ternária, podendo ser a composição global de uma mistura homogênea ou heterogênea (ELLIOT *et al.*, 1998). A adição (ou remoção) de um componente de uma dada mistura é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente (LIMA, 2011).

Figura 2 – Representação do diagrama ternário.



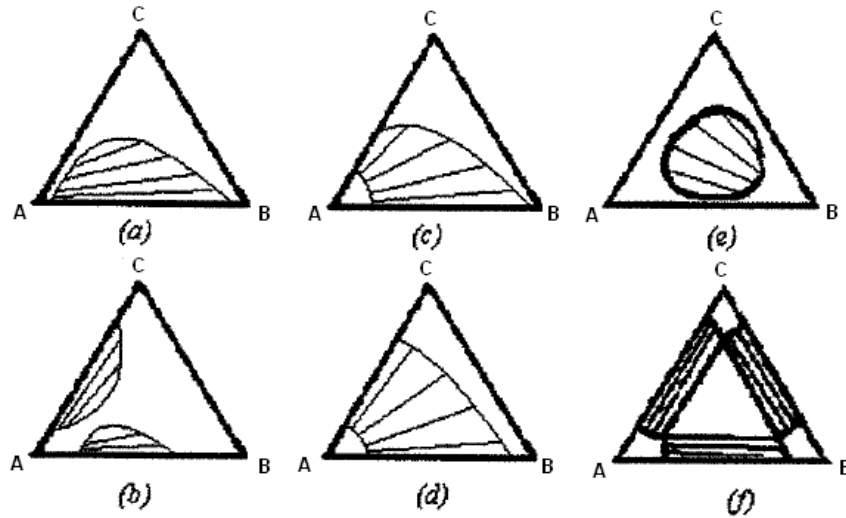
Fonte: Elliot *et al.*, 1998.

Segundo Treybal (1963), há cinco tipos básicos de diagramas representativos 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;
- Tipo 4: Formação de fases sólidas.

De acordo com o número de pares parcialmente miscíveis presentes em um sistema, os tipos de curva de solubilidade são classificados, como apresentado na Figura 3.

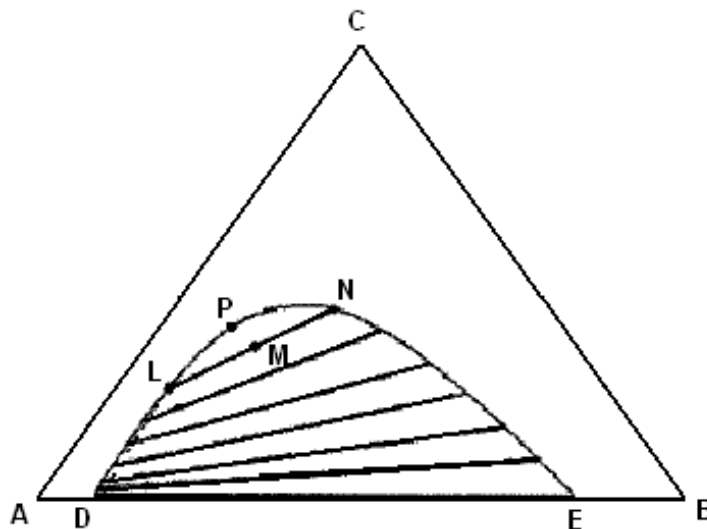
Figura 3 – (a) Sistema Tipo 1; (b) - (d) Sistemas Tipo 2; (e) Sistema Tipo 0; (f) Sistema Tipo 3.



Fonte: Treybal, 1963.

A Figura 3(a) representa um diagrama ternário com um par de componentes parcialmente miscíveis, onde há a formação de apenas uma região heterogênea. Este é o tipo mais comum em sistemas com três componentes e pode ser observado em destaque na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama ternário Tipo 2: curva binodal e linhas de amarração.



Fonte: Pereira, 2001.

Observa-se na Figura 4 que o par dos componentes AB é parcialmente miscível, onde soluções binárias saturadas são representadas pelos pontos D e E, enquanto que os pares AC e CB são miscíveis em todas as composições. A curva binodal ou curva de solubilidade é representada pela curva DLPNE, a qual separa a região homogênea da região heterogênea do sistema. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas I e II, respectivamente.

Qualquer mistura situada acima da curva binodal formará uma solução líquida homogênea. Uma mistura de composição dada pelo ponto M formará duas soluções líquidas imiscíveis de composições L e N. A conexão destes pontos é feita pela linha de amarração (tie-line), representada pela linha LN (PEREIRA, 2001).

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999) a inclinação das linhas de amarração são mais relevantes na prática do que a curva binodal, pois estas linhas determinam o coeficiente de distribuição do soluto entre as fases e a seletividade dos solventes envolvidos, ou seja, a forma como o sistema se divide.

#### **2.4.2 Influência da temperatura e da pressão**

Como observado na equação 6, 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. Na maioria dos casos, a solubilidade entre os componentes é aumentada com a elevação da temperatura do sistema, reduzindo assim a região heterogênea (SANDLER, 1999).

Entretanto, quando a pressão aplicada ao sistema for inferior à pressão de saturação de qualquer um dos componentes, deverá ser levada em consideração, já que então 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.

#### **2.4.3 Coeficiente de distribuição e seletividade**

Em um sistema líquido de duas fases, para aplicação em sistemas de extração líquido-líquido, um componente representa o diluente, ou solvente original; um componente representa o soluto, ou substância a ser extraída; e o terceiro componente representa o solvente extrator (TREYBAL, 1963). Há fatores matemáticos que indicam a distribuição do soluto no sistema de acordo com razão entre as frações mássicas do soluto no diluente e no solvente. Esta razão é denominada fator de separação ou coeficiente de distribuição ( $\beta$ ), e representa a razão de concentração do soluto nas duas fases do sistema (SANDLER, 1999).

$$\beta = \frac{\text{Conc.do soluto na fase topo}}{\text{Conc.do soluto na fase fundo}} \quad (10)$$

A eficiência da extração do soluto pelo solvente é medida pelo parâmetro de seletividade (S), que pode ser definido como:

$$S = \frac{\beta_A}{\beta_B} \quad (11)$$

Onde,  $\beta_i$  é o coeficiente de distribuição do componente i. Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Este não é um parâmetro constante em toda a região heterogênea e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (DE FRÉ *et al.*, 1976).

## 2.5 Modelos termodinâmicos

Nem sempre é possível obter dados experimentais de uma mistura nas condições de temperatura, pressão e composição de interesse. Tendo em vista essa dificuldade, é de grande importância o estudo e desenvolvimento de métodos preditivos e representativos do comportamento real.

O equilíbrio de fases pode ser descrito por modelos termodinâmicos que relacionam a energia livre de Gibbs em excesso com a composição da mistura e suas interações binárias. Todos os modelos sugeridos possuem parâmetros ajustáveis aos dados experimentais para o cálculo do coeficiente de atividade (SMITH *et al.*, 2007).

### 2.5.1 Modelo NRTL

O modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquid), postulado por Renon e Prausnitz (1968), baseia-se no conceito de composição local e é aplicado a sistemas de miscibilidade parcial. A teoria da composição local postula que a composição dos sistemas nas vizinhanças de uma molécula não é igual a composição global da mistura. Isto seria responsável pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2007).

O modelo NRTL para uma mistura de multicomponentes é dado pela equação 12, enquanto as equações de 13 a 18 determinam cada termo:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum \frac{x_i G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (12)$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (13)$$

$$\tau_{ji} \neq \tau_{ij} \quad (14)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} \cdot T + B_{ij} \quad (15)$$

$$\tau_{ji} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (16)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (17)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (18)$$

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 *et al.*, 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.

### 2.5.2 Modelo UNIQUAC

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. Possui 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. 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 ( $r$ ) molecular, o que o torna aplicável a moléculas independente do tamanho (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

O modelo UNIQUAC para uma mistura de multicomponentes é dado pela equação 19, enquanto as equações de 20 a 23 determinam cada termo:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Theta_i} + \iota_i - \frac{\Theta_i}{x_i} \sum x_j \iota_j + q_i \left[ 1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (19)$$

$$\iota_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (20)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j} \quad (21)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j} \quad (22)$$

$$\tau_{ij} = \exp(-\theta_i) \quad (23)$$

### 2.5.3 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC foi desenvolvido a partir do modelo UNIQUAC, e baseia-se no método de contribuição de grupos introduzido por Langmuir (1925), e estendido para o ELL por Magnussen *et al.* (1981). Nele os coeficientes de atividade são calculados através das contribuições dos grupos que compõem as moléculas. Nos cálculos, considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos.

O modelo UNIFAC para uma mistura de multicomponentes é dado pela equação 24:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Theta_i} + \iota_i - \frac{\Theta_i}{x_i} \sum x_j \iota_j + \sum_k^{grupos} v_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (24)$$

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:

$$\ln\Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (25)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{Q_n X_n} \quad (26)$$

$$X_m = \sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i \quad (27)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left( \frac{-a_{mn}}{RT} \right) \quad (28)$$

## 2.6 Propriedades físico-químicas

Para que o biodiesel seja usado como substituto do diesel derivado do petróleo é necessário garantir que a qualidade e as propriedades deste combustível sejam confiáveis e consistentes com padrões de qualidade exigidos por normas. No Brasil, as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na resolução ANP 07/2008.

Bem como o biodiesel, o etanol e o metanol têm sido amplamente estudados como aditivos para combustíveis ou como componentes de mistura com o diesel (YILMAZ *et al.*, 2012). Através da adição de álcool para o diesel ou biodiesel, o grau de oxigenação aumenta a emissão de CO<sub>2</sub>, mas, por outro lado, pode reduzir consideravelmente as emissões de materiais particulados (TUTAK *et al.*, 2017).

Sabe-se que é difícil a homogeneização do diesel com álcoois, mostrado tendências a separação de fases, mas a miscibilidade do álcool em biodiesel é considerável. Assim, mostram-se vantagens e desvantagens da mistura biodiesel + álcool em comparação com o diesel tradicional, devido às suas características superiores de lubricidade e de emissões (TUTAK *et al.*, 2017). Devido a isso, é importante avaliar as características físico-químicas do biodiesel e álcool misturados.

### 2.6.1 Densidade

A densidade é uma propriedade de empacotamento do fluido, de ocupação do espaço, e está diretamente ligada com a estrutura molecular. Muitas características de desempenho, tais como o número de cetano e capacidade calorífica do biodiesel, estão relacionados com a densidade. Esta propriedade influencia a eficiência de atomização do combustível (ALPTEKIN *et al.*, 2009).

O biodiesel apresenta maior densidade quando comparado com o diesel mineral, mas sua proximidade é uma das características que permite o seu uso sem modificações nos motores de combustão. Então, a densidade é um dos parâmetros de certificação do biodiesel puro.

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquil éster, maior será a densidade. Em contra partida, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Variações de temperatura influenciam nos valores de densidade, geralmente de forma linear. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel (LÔBO *et al.*, 2009).

### 2.6.2 Viscosidade

A viscosidade é um termo que descreve as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito entre as camadas internas dentro do fluido que impõe a resistência ao escoamento. Nas moléculas de líquido, o transporte de momento se dá devido às forças intermoleculares que atuam entre os pares de moléculas e seus vizinhos, assim, com o aumento da temperatura e o afastamento molecular, a viscosidade diminui (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002).

O uso do biodiesel em motores a diesel está limitado por algumas das propriedades físicas, principalmente a viscosidade. A viscosidade tem efeitos sobre a qualidade da atomização, o tamanho da gota de combustível e a penetração. Assim, influencia a qualidade da combustão (ALPTEKIN *et al.*, 2009).

Os principais fatores que afetam a viscosidade em sistemas de biodiesel são (LÔBO *et al.*, 2009):

- Composição de mistura, adição de componentes menos viscosos tende a reduzir a viscosidade da mistura;
- Temperatura, o aumento da temperatura tende a diminuir a viscosidade do líquido;



- Comprimento e saturação da cadeia carbônica, quanto maior e mais saturada a cadeia carbônica de origem maior a viscosidade do biodiesel;
- Presença de sabões, glicerídeos não reagidos e degradação oxidativa.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

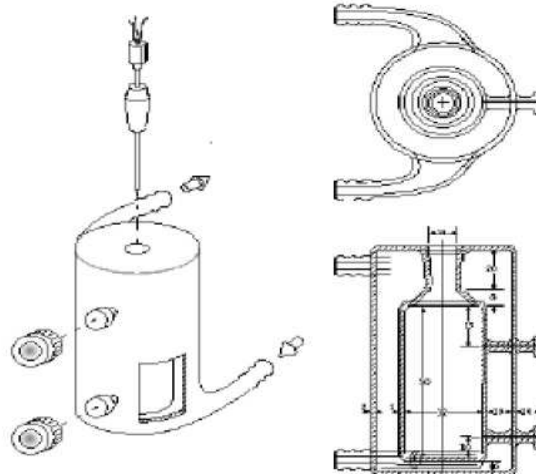
O biodiesel utilizado no presente trabalho foi produzido no Laboratório de Físico-Química Aplicada – Universidade Federal do Ceará, por meio de transesterificação alcalina do óleo de coco babaçu, fornecido pela Copra Indústria Ltda. As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), indicadas pela Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A composição do biodiesel foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). O Glicerol foi fornecido pela Vetec, com grau de pureza superior a 99,5%. Os álcoois, metanol/etanol, foram fornecidos pela Synth, com grau de pureza superior a 99,8%. Os reagentes não passaram por processos adicionais de purificação.

### **3.2 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)**

O estudo do equilíbrio líquido-líquido ocorre através de etapas. Inicialmente é necessária a determinação da região heterogênea do sistema através da curva de solubilidade ou curva binodal. Em uso dos dados de fração mássica e densidade da curva binodal, curvas de calibração são geradas. Pontos de composição global são estimados, reproduzidos e sua separação bifásica observada. É verificada a confiabilidade dos dados experimentais e modelagens computacionais são empregadas.

Para a determinação dos dados experimentais de todas as etapas de estudo do ELL foram utilizadas células de vidro encamisadas, em conformidade com Stragevitch (1997), como apresentado na Figura 5. As células possibilitam a visualização das fases líquidas e são providas de coletores laterais vedados por septos que permitem a coleta de amostras por seringas. Além disso, a temperatura do sistema mantém-se constante através da circulação de água no encamisamento, e pode ser controlada por um banho termostático da Tecnal, modelo TE-184, neste caso à 20 °C e 40 °C.

Figura 5 – Célula de equilíbrio: vista lateral e superior, e corte longitudinal.



Fonte: Stragevitch, 1997.

### 3.2.1 Curva de solubilidade

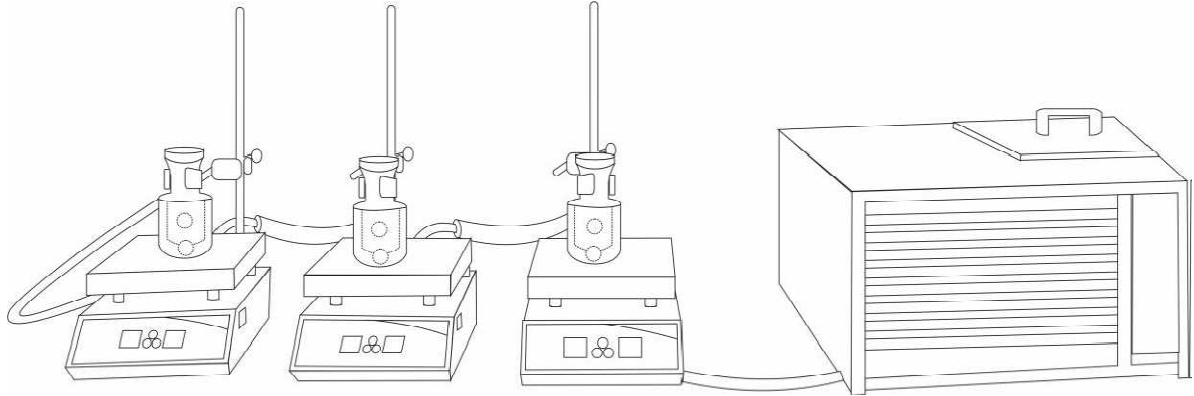
De acordo com Gonzalez *et al.* (1986) as curvas binodais ou curvas de equilíbrio dos sistemas ternários, podem ser determinadas pelo método do ponto de turbidez. Ou seja, para construção dessas partiu-se de uma mistura binária, de composição conhecida, que foi titulada por intermédio de um terceiro componente gota a gota sob agitação, em um agitador magnético da Tecnal modelo TE-0851 com auxílio de uma barra magnética de Teflon (Figura XX), até o aparecimento e permanência de turbidez visual por pelo menos 30 segundos. A massa do componente titulante é determinada por gravimetria, antes e depois da titulação, com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY-220, com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ . A amostra de pelo menos 5 mL é retirada do ponto de turbidez para análise de densidade, através de um densímetro da marca Anton Paar, modelo DSA-5000.

A curva é formada por duas fases, de acordo com o componente majoritário. As duas fases de estudo foram: Fase I (rica em biodiesel), construída a partir de uma mistura binária de biodiesel de coco babaçu e álcool, titulada com glicerol; e, Fase II (rica em glicerol), construída a partir de uma mistura binária de glicerol e álcool, titulada com biodiesel.

Conhecendo a curva binodal (de solubilidade), ou seja, a delimitação da região heterogênea, foram estimados graficamente pontos de composição global dentro desta curva. Estas frações foram convertidas para massas, pesadas em células de vidro, agitadas por 3 h e permaneceram em repouso por 14 h, onde a formação de uma interface bem definida entre as

duas fases foi observada. Para cada fase, foram coletadas amostras sem a perturbação do equilíbrio, e dados de densidade foram determinados.

Figura 6 – Aparato experimental do sistema de equilíbrio líquido-líquido (ELL).



Fonte: PINHEIRO, 2017.

### 3.2.2 Curvas de calibração

A partir dos dados experimentais obtidos na geração da curva binodal, densidade e frações mássicas, curvas de calibração foram construídas por componente e fase. Cada curva de calibração retorna uma equação polinomial de ajuste, as quais serão utilizadas, juntamente com os dados de densidade das fases e o balanço de massa do sistema, para determinar as linhas de amarração dos pontos de composição global.

### 3.2.3 Coeficiente de distribuição e de seletividade

Um importante parâmetro estudado na extração líquido-líquido é o coeficiente de distribuição ( $\beta$ ), que denota como o componente se distribui nas fases de estudo. Também determinou-se o parâmetro seletividade (S), que indica o potencial de extração do solvente (SANDLER, 2006).

Os coeficientes de distribuição para o glicerol (1) e o álcool (2) foram calculados de acordo com as equações 29 e 30.

$$\beta_1 = \frac{w_{(\text{Glicerol-Fase rica em biodiesel})}}{w_{(\text{Glicerol-Fase rica em glicerol})}} \quad (29)$$

$$\beta_2 = \frac{w_{(\text{Álcool-Fase rica em biodiesel})}}{w_{(\text{Álcool-Fase rica em glicerol})}} \quad (30)$$

O parâmetro seletividade (S) é calculado pela equação 31.

$$S = \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (31)$$

### 3.2.4 Confiabilidade dos dados experimentais

Para a garantia da qualidade e confiabilidade dos dados experimentais, utilizou-se a correlação de Hand (HAND, 1930), como apresentado na equação 32.

$$\ln\left(\frac{w_2^I}{w_1^I}\right) = A + B * \ln\left(\frac{w_2^{II}}{w_3^{II}}\right) \quad (32)$$

onde,  $w_1^I$  e  $w_3^{II}$ , representam respectivamente a fração mássica de biodiesel na fase rica em biodiesel e a fração mássica de glicerol na fase rica em glicerol. Já  $w_2^I$  representa a fração mássica do álcool na fase rica em biodiesel.

### 3.2.5 Modelagem termodinâmica

As modelagens utilizadas para o cálculo de coeficientes de atividade neste trabalho seguiram os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. O software empregado foi o Visual Studio 2013. Os parâmetros UNIFAC utilizados se basearam no desenvolvimento de Magnussen e seus colaboradores (1981) de interação de grupo para os sistemas de ELL.

Neste trabalho o procedimento é baseado no método Simplex modificado proposto por Nelder e Mead (1965) para minimizar uma função objetivo (eq. 33) de concentração dos componentes (SØRENSEN *et al.*, 1979).

$$F. O. = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} (x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc})^2 - (x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc})^2 \quad (33)$$

Onde, D representa o número de conjunto de dados e N e M, respectivamente, o número de componentes e linhas de amarração em cada conjunto de dados. Já os sobrescritos I e II referem-se às duas fases em equilíbrio; e os sobrescritos 'exp' e 'calc' referem-se às composições, experimentais e calculadas.

O desvio médio quadrático foi calculado comparando as frações molares experimentais e calculadas, de cada componente em cada uma das fases, através da equação 34.

$$\delta_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 - (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2MN}} \quad (34)$$

### 3.3 Propriedades termodinâmicas

#### 3.3.1 Preparo de misturas binárias

Em um tubo de vidro rosqueado foram preparadas amostras com cerca de 10 mL das misturas de biodiesel metílico de coco babaçu + metanol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol. A preparação da amostra foi feita através de gravimetria, com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY-220, com precisão de +/- 0,0001g. Por meio de seringas o componente mais viscoso foi adicionado inicialmente (biodiesel) e, em seguida, houve a adição do componente menos viscoso da mistura binária (álcool). As misturas foram preparadas na faixa de composição de 0 % do componente mais viscoso a 100 % do mesmo, com variação de 10 % na fração mássica. Após a pesagem a amostra foi, então, agitada em um vortex por cerca de um minuto, para que haja pleno contato entre os dois componentes. São necessários 5 mL de amostra para análise, mas a preparação de 10 mL assegura e previne a perda da amostra.

#### 3.3.2 Medidas de densidade e viscosidade

As medidas de densidade e a viscosidade dos componentes e suas misturas foram determinadas através de um viscosímetro digital, modelo SVM 3000 Anton Paar. O funcionamento do equipamento consiste na introdução da amostra, por meio de seringa, nas células de medição do equipamento que se encontram à temperatura controlada. A célula de medição constitui-se de um par de cilindros concêntricos rotativos e um tubo em U oscilante. A viscosidade dinâmica é determinada a partir da velocidade de rotação do cilindro interior sob influência da tensão de cisalhamento da amostra e de um conjunto de dados de ajuste. A densidade é determinada pela oscilação do tubo em U em conjunto com os dados de ajuste.

As análises ocorreram à pressão atmosférica para ambos os sistemas, já a faixa de temperatura foi variante, limitada pela temperatura de ebulição dos álcoois (337,85 K para o metanol e 351,55 K para o etanol). O sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol foi estudado na faixa de 293,15 K a 323,15 K, já o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol, de 293,15 K a 333,15 K.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel

Os testes de especificação do biodiesel seguiram as normas indicadas pela Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e seus resultados são especificados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de coco babaçu em comparação aos limites estabelecidos pela regulamentação brasileira.

Propriedade física	Dados experimentais		Valores limite (ANP 07/2008)
	Biodiesel metílico de coco babaçu	Biodiesel etílico de coco babaçu	
Densidade a 20° C (kg/m <sup>3</sup> )	875,36	874,40	850 – 900
Viscosidade cinemática a 40° C (mm <sup>2</sup> /s)	3,44	3,32	3,0 – 6,0
Teor de éster (% massa)	98,3	99,1	min. 96,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,08	0,08	máx. 0,5

Fonte: Próprio autor; ANP 07/2008.

De acordo com a Tabela 1, os biodieseis utilizados atendem as exigências estabelecidas pela regulamentação brasileira. Já a análise cromatográfica permitiu qualificar e quantificar os componentes no biodiesel de coco babaçu, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição mássica de alquil ésteres no biodiesel de coco babaçu.

Éster	Fração mássica (%)	
	Biodiesel metílico de coco babaçu	Biodiesel etílico de coco babaçu
Octanoato (C 8:0)*	6,41	3,49
Decanoato (C 10:0)	6,06	3,27
Laurato (C 12:0)	46,93	46,03
Miristato (C 14:0)	15,82	15,22
Palmitato (C 16:0)	8,07	8,27
Esteárico (C 18:0)	3,09	2,06
Oleato (C 18:1)	11,73	16,17
Linoleato (C 18:1)	1,89	5,22

\* C x:y (x: número de carbonos; y: número de duplas ligações).

Fonte: Próprio autor.



## 4.2 Equilíbrio líquido-líquido

De acordo com a metodologia adotada neste trabalho (densimetria e titulometria), os dados das frações mássicas dos componentes e de densidade foram utilizados para a construção das curvas de solubilidade e são apresentados na Tabela 3 para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol (SIST1), e na Tabela 4 para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol (SIST2).

Tabela 3 – Dados de densidade e composição das curvas de solubilidade para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

<b>Biodiesel de coco babaçu + metanol + glicerol a 20 °C</b>				<b>Biodiesel de coco babaçu + metanol + glicerol a 40 °C</b>			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$w_1$	$w_2$	$w_3$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<i>Fase rica em biodiesel metílico de babaçu</i>							
0,2342	0,6990	0,0669	0,8334	0,8558	0,1305	0,0137	0,8518
0,3406	0,5945	0,0649	0,8411	0,7309	0,2433	0,0257	0,8459
0,4744	0,4782	0,0474	0,8458	0,4632	0,4637	0,0731	0,8394
0,5974	0,3624	0,0402	0,8529	0,3501	0,5808	0,0691	0,8300
0,7288	0,2443	0,0270	0,8589	0,2292	0,6848	0,0860	0,8261
0,8540	0,1285	0,0175	0,8655	0,9918	0,0000	0,0082	0,8603
0,9970	0,0000	0,0030	0,8741	0,6577	0,3011	0,0412	0,8448
-	-	-	-	0,7947	0,1874	0,0179	0,8502
<i>Fase rica em glicerol</i>							
0,0521	0,1195	0,8284	1,1830	0,0073	0,1259	0,8668	1,1710
0,0207	0,2469	0,7325	1,1116	0,0160	0,2481	0,7359	1,1005
0,0318	0,3649	0,6033	1,0484	0,0139	0,3729	0,6132	1,0395
0,0233	0,5005	0,4763	0,9867	0,0121	0,4936	0,4944	0,9861
0,0289	0,6086	0,3625	0,9352	0,0199	0,6140	0,3661	0,9231
0,0395	0,7215	0,2390	0,8849	0,0618	0,7035	0,2347	0,8719
0,0487	0,7558	0,1956	0,8683	0,0249	0,0000	0,9751	1,2423
0,1088	0,7802	0,1110	0,8399	0,1040	0,7396	0,1564	0,8376
0,0463	0,0000	0,9537	1,2573	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 – Dados de densidade e composição das curvas de solubilidade para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

<b>Biodiesel de coco babaçu + etanol + glicerol a 20 °C</b>				<b>Biodiesel de coco babaçu + etanol + glicerol a 40 °C</b>			
<b>w<sub>1</sub></b>	<b>w<sub>2</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>w<sub>1</sub></b>	<b>w<sub>2</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<i>Fase rica em biodiesel etílico de babaçu</i>							
0,9876	0,0000	0,0124	0,8673	0,9921	0,0000	0,0079	0,8519
0,9477	0,0440	0,0083	0,8639	0,9249	0,0573	0,0178	0,8475
0,9046	0,0687	0,0268	0,8625	0,9021	0,0773	0,0207	0,8473
0,8394	0,1274	0,0332	0,8622	0,8502	0,1222	0,0276	0,8449
0,7816	0,1782	0,0401	0,8589	0,7712	0,1823	0,0465	0,8471
0,7145	0,2422	0,0433	0,8572	0,7546	0,2051	0,0402	0,8433
0,6432	0,2971	0,0597	0,8583	0,7092	0,2340	0,0569	0,8421
0,5654	0,3453	0,0892	0,8618	0,5646	0,3377	0,0977	0,8488
0,4242	0,4244	0,1513	0,8757	0,4099	0,4161	0,1740	0,8653
0,3209	0,4806	0,1986	0,8828	0,2828	0,4754	0,2418	0,8809
<i>Fase rica em glicerol</i>							
0,0128	0,0000	0,9872	1,2593	0,0037	0,0000	0,9963	1,2460
0,0155	0,0875	0,8970	1,2032	0,0116	0,1272	0,8612	1,1632
0,0247	0,1264	0,8489	1,1567	0,0194	0,1454	0,8353	1,1554
0,0414	0,2392	0,7194	1,1100	0,0214	0,2460	0,7326	1,0943
0,0324	0,3662	0,6014	1,0402	0,0544	0,3586	0,5869	1,0197
0,0286	0,4884	0,4829	0,9818	0,0467	0,4784	0,4749	0,9629
0,1058	0,5561	0,3381	0,9253	0,1445	0,5313	0,3242	0,9072
0,2256	0,5240	0,2501	0,8950	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados da Tabela 3 e 4, curvas de calibração foram construídas por componente e fase, com dados de densidade *versus* fração mássica, gerando equações de ajuste para cada sistema. Os parâmetros obtidos (*a*, *b* e *c*) foram utilizados juntamente com a densidade para determinar a composição das fases em equilíbrio. Nos apêndices, A e C, são apresentadas as curvas de calibração e os parâmetros de ajuste de dois componentes para cada fase. A fração mássica do terceiro componente, no caso a do componente titulante, foi determinada pelo balanço de massa ( $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ ), com o intuito de reduzir a influência dos erros experimentais.

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os dados correspondentes aos pontos de composição global e suas respectivas linhas de amarração. Nas Figuras 7 e 8 são representados graficamente as curvas de solubilidade, os pontos de composição global e as linhas de amarração, para cada sistema.

Tabela 5 – Dados de fração mássica das linhas de amarração para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 °C e 40 °C.

Composição global			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerol		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
<i>Biodiesel de coco babaçu + metanol + glicerol a 20 °C</i>								
0,3751	0,2490	0,3759	0,8969	0,0906	0,0125	0,0240	0,3549	0,6211
0,3433	0,3209	0,3358	0,8579	0,1260	0,0160	0,0238	0,4398	0,5365
0,4126	0,1742	0,4131	0,9357	0,0554	0,0089	0,0278	0,2606	0,7116
0,4416	0,1168	0,4416	0,9611	0,0323	0,0066	0,0337	0,1778	0,7885
0,3146	0,3711	0,3143	0,8600	0,1242	0,0158	0,0256	0,4961	0,4783
0,2921	0,4194	0,2886	0,8419	0,1406	0,0175	0,0292	0,5520	0,4188
<i>Biodiesel de coco babaçu + metanol + glicerol a 40 °C</i>								
0,3788	0,2470	0,3742	0,9002	0,0873	0,0125	0,0070	0,3741	0,6189
0,3438	0,3202	0,3359	0,8759	0,1102	0,0139	0,0139	0,4612	0,5249
0,4157	0,1715	0,4129	0,9082	0,0798	0,0120	0,0050	0,2763	0,7186
0,4407	0,1173	0,4420	0,9498	0,0407	0,0095	0,0079	0,1880	0,8041
0,3154	0,3724	0,3122	0,8583	0,1267	0,0150	0,0217	0,5192	0,4590
0,2903	0,4187	0,2910	0,8387	0,1449	0,0164	0,0293	0,5617	0,4090

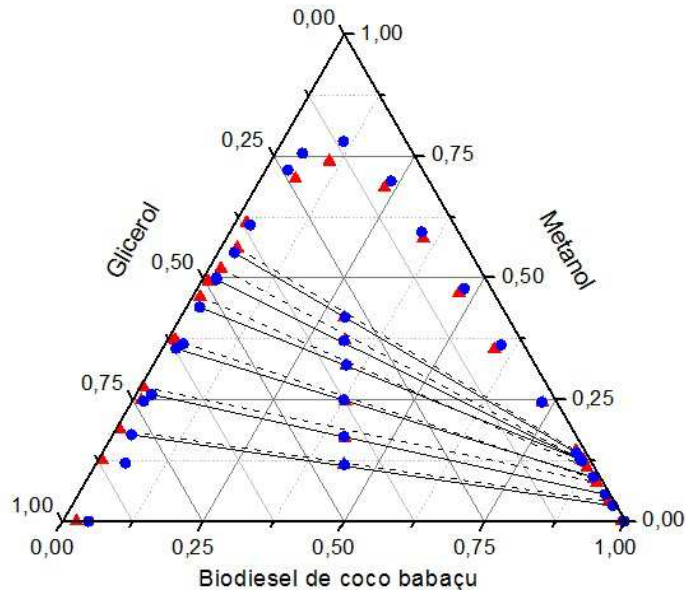
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 – Dados de fração mássica das linhas de amarração para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 °C e 40 °C.

Composição global			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerol		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
<i>Biodiesel de coco babaçu + etanol + glicerol a 20 °C</i>								
0,4702	0,0563	0,4735	0,9443	0,0397	0,0161	0,0086	0,0761	0,9153
0,4390	0,1235	0,4376	0,8812	0,0933	0,0256	0,0095	0,1605	0,8300
0,3975	0,2076	0,3949	0,7998	0,1628	0,0374	0,0149	0,2506	0,7344
0,3557	0,2742	0,3701	0,7347	0,2199	0,0454	0,0234	0,3230	0,6536
<i>Biodiesel de coco babaçu + etanol + glicerol a 40 °C</i>								
0,4723	0,0553	0,4724	0,9524	0,0291	0,0185	0,0083	0,0735	0,9182
0,4393	0,1221	0,4385	0,8976	0,0747	0,0278	0,0119	0,1570	0,8311
0,4049	0,1918	0,4033	0,8289	0,1394	0,0317	0,0211	0,2412	0,7377
0,3665	0,2498	0,3836	0,7543	0,2203	0,0254	0,0515	0,3801	0,5684

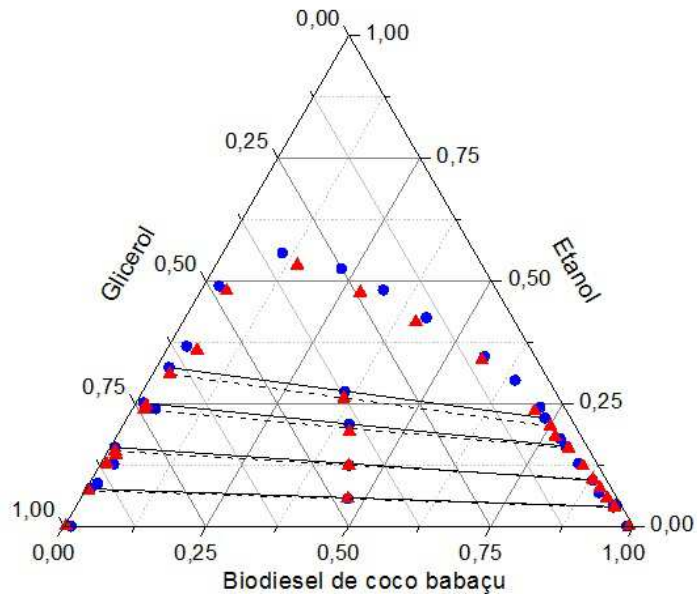
Fonte: Próprio autor.

Figura 7 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol: 20°C (●), 40°C (▲). Linhas de amarração: 20°C (—), 40°C (---).



Fonte: Próprio autor.

Figura 8 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol: 20°C (●), 40°C (▲). Linhas de amarração: 20°C (—), 40°C (---).



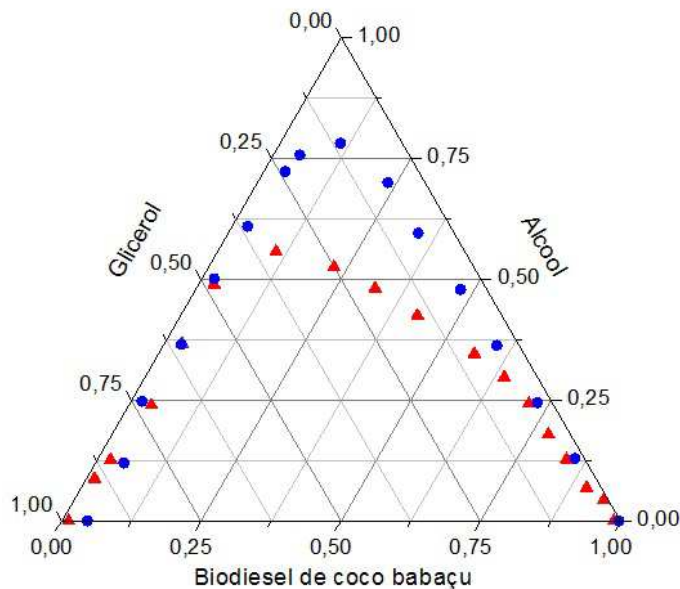
Fonte: Próprio autor.

A partir da análise das Figuras 7 e 8 e dos dados tabelados, é observado que as curvas binodais para cada temperatura (20°C e 40°C), em ambos os sistemas, mantêm-se próximas, tornando possível concluir que o efeito da temperatura pode ser negligenciado. Devido à inclinação das linhas de amarração, em ambos os sistemas, observa-se que a solubilidade dos álcoois, metanol para o SIST1 e etanol para o SIST2, é maior na fase rica em

glicerol, ou seja, sua concentração é maior nesta fase. Essa afinidade entre álcoois e glicerol era esperada, e pode ser justificada pela possível formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos dois componentes.

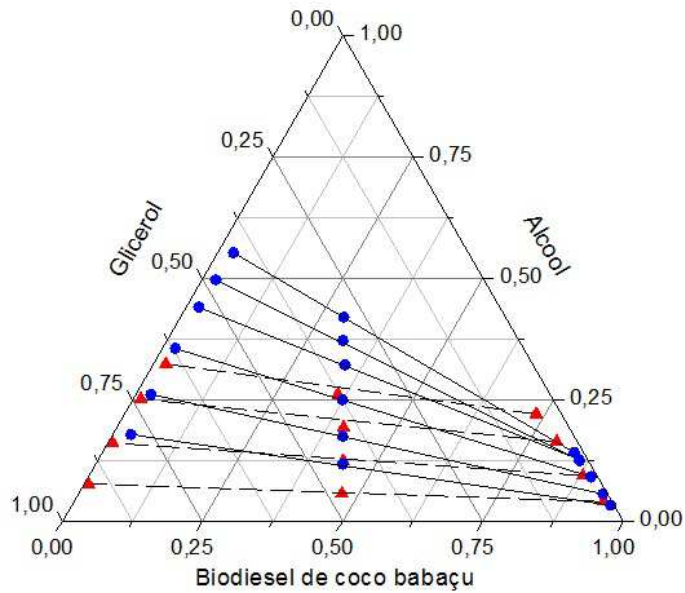
Já nas Figuras 9 e 10 observa-se o comparativo das regiões heterogêneas e das inclinações de separação de fases dos sistemas biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol, ambos a 20°C. Foi possível concluir então que a solubilidade dos componentes é maior para o sistema contendo etanol, fato visível pela sua região heterogênea reduzida. De acordo com as inclinações das linhas de amarração a concentração de metanol na fase glicerol é maior do que a de etanol na mesma fase do sistema análogo. Portanto, sistemas metílicos têm a separação do álcool facilitada, característica vantajosa uma vez que torna as etapas de separação e purificação do biodiesel menos onerosas. Esse comportamento de afinidade dos álcoois pode ser atribuído a maior polaridade do metanol em comparação ao etanol, que contribui mais fortemente nas interações com o glicerol do que as interações etanol-glicerol. Esta conclusão também é válida para temperatura de 40°C, já que se constatou que o efeito da temperatura é negligenciável.

Figura 9 – Curvas binodais dos sistemas biodiesel metílico + metanol + glicerol (●) e biodiesel etílico + etanol + glicerol (▲), ambos a 20°C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 10 – Linhas de separação dos pontos globais para os sistemas biodiesel metílico + metanol + glicerol (●) e biodiesel etílico + etanol + glicerol (▲), ambos a 20°C.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.1 Coeficiente de Distribuição e de Seletividade

Os coeficientes de distribuição e o parâmetro de seletividade foram calculados com base nos dados experimentais das linhas de amarração, e são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Coeficientes de distribuição do glicerol ( $\beta_1$ ), do metanol ( $\beta_2$ ) e a seletividades (S) para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerina (3), a 20 e 40 °C.

Biodiesel de babaçu + metanol + glicerol a 20 °C			Biodiesel de babaçu + metanol + glicerol a 40 °C		
$\beta_1$	$\beta_2$	S	$\beta_1$	$\beta_2$	S
$(w_3^I/w_3^{II})$	$(w_2^I/w_2^{II})$	$(\beta_2/\beta_1)$	$(w_3^I/w_3^{II})$	$(w_2^I/w_2^{II})$	$(\beta_2/\beta_1)$
0,0201	0,2553	12,70	0,0202	0,2334	11,55
0,0299	0,2866	9,59	0,0265	0,2389	9,02
0,0126	0,2126	16,87	0,0167	0,2888	17,29
<b>0,0084</b>	<b>0,1817</b>	<b>21,63</b>	<b>0,0118</b>	<b>0,2165</b>	<b>18,35</b>
0,0331	0,2503	7,56	0,0327	0,2440	7,46
0,0418	0,2547	6,09	0,0401	0,2580	6,43

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 – Coeficientes de distribuição do glicerol ( $\beta_1$ ), do etanol ( $\beta_2$ ) e a seletividades (S) para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerina (3), a 20 e 40 °C.

Biodiesel de babaçu + etanol + glicerol a 20 °C			Biodiesel de babaçu + etanol + glicerol a 40 °C		
$\beta_1$	$\beta_2$	S	$\beta_1$	$\beta_2$	S
$(w_3^I/w_3^{II})$	$(w_2^I/w_2^{II})$	$(\beta_2/\beta_1)$	$(w_3^I/w_3^{II})$	$(w_2^I/w_2^{II})$	$(\beta_2/\beta_1)$
0,0176	0,5217	29,64	0,0201	0,3959	19,67
<b>0,0308</b>	<b>0,5813</b>	<b>18,87</b>	<b>0,0334</b>	<b>0,4758</b>	<b>14,25</b>
0,0509	0,6496	12,76	0,0430	0,5779	13,44
0,0695	0,6808	9,79	0,0447	0,5796	12,97

Fonte: Próprio autor.

Os baixos valores dos coeficientes de distribuição dos álcoois, obtidos para ambos os sistemas em estudo e observados nas Tabelas 7 e 8, confirmam matematicamente que este componente se distribui preferencialmente na fase rica em glicerol. Quanto a seletividade observou-se que para ambos os sistemas, em ambas temperaturas, este parâmetro apresentou valores superiores a 1, confirmando a boa capacidade extrativa do álcool.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados pontos em destaque, aos quais representam aproximadamente a mesma composição mássica global em todos os sistemas. O comparativo de seletividade para os pontos em destaque demonstra a maior afinidade entre álcool-glicerol no sistema metílico, assim como o esperado.

#### 4.2.2 Confiabilidade dos Dados Experimentais

Os ajustes lineares dos dados experimentais através do teste de Hand são apresentados no Apêndice B. Os sistemas foram ajustados de acordo com a equação 32 e apresentaram os parâmetros destacados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Valores A, B e R<sup>2</sup> das correlações de Hand para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol			
Temperatura	A	B	R <sup>2</sup>
20 °C	0,7775	-0,8609	0,988
40 °C	0,7012	-0,9877	0,983

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Valores A, B e R<sup>2</sup> das correlações de Hand para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

<b>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
20 °C	0,9599	-0,1526	0,999
40 °C	0,9089	-0,3212	0,997

Fonte: Próprio autor.

Segundo Ghanadzades *et al.* (2010), a superioridade do fator de correlação linear (R<sup>2</sup>) à 0,95 indica o grau aceitável de consistência dos dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente. Todos os sistemas apresentaram R<sup>2</sup> superior a 0,98, indicando assim a confiabilidade dos dados estudados.

#### **4.2.3 Modelagem termodinâmica**

Conforme observado através de artigos feitos no Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), como Pinheiro *et al.* (2014) e Bessa *et al.* (2015), as respostas para modelagens utilizando a média ponderada das frações molares de cada metil éster mostram-se bastante 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.

Segundo apresentado na Tabela 2 para ambos biodieseis o componente majoritário corresponde ao éster laurato (C12:0), de massa molar 214,35 g/mol para o componente metílico e 228,37 g/mol para o componente etílico.

Devido a suas características iterativas os parâmetros de desenvolvimento dos modelos NRTL e UNIQUAC são estimados a partir dos dados experimentais de composição global. Os parâmetros de volume ( $r_i$ ) e área superficial ( $q_i$ ) utilizados para cálculo dos modelos UNIFAC e UNIQUAC são apresentados na Tabela 11. Os parâmetros binários estimados, não dependentes ( $A_{ij}$  e  $A_{ji}$ ) e dependentes da temperatura ( $B_{ij}$  e  $B_{ji}$ ) são reportados nas Tabelas 12 e 13. O valor do parâmetro de não-randomicidade dos sistemas foi fixado em 0,2.



Tabela 11 – Parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  para os componentes puros presentes nos sistemas estudados.

Componente	$r_i$	$q_i$
Metil laurato	9,5482	7,9760
Etillaurato	10,2226	8,5160
Metanol	1,4300	1,4300
Etanol	2,1100	1,9700
Glicerol	4,7957	4,9080

Fonte: Magnussen, 1981.

Tabela 12 – Parâmetros de interação NRTL e UNIQUAC entre biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

Par ij	NRTL				UNIQUAC			
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$
32	-493,32	1247,7	-1,5188	-34,006	428,98	-460,09	-2,6710	4,1425
31	-1304,2	350,32	7,0345	3,1221	3910,0	-5,6454	17,416	9,5980
21	-1244,4	911,14	16,747	-4,2155	1193,9	728,82	13,174	-3,6743

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 – Parâmetros de interação NRTL e UNIQUAC entre biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 20 e 40 °C.

Par ij	NRTL				UNIQUAC			
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$
12	801,18	1567,1	-2,6751	0,8372	615,28	-55,521	-3,9248	9,7565
13	-3247,5	790,93	13,520	-1,2059	-3803,7	-62,340	12,316	9,7788
23	-580,07	1736,7	14,626	-5,0405	-991,28	377,57	5,6727	-3,3041

Fonte: Próprio autor.

As modelagens termodinâmicas aplicadas em ambos os sistemas comportaram-se de acordo com o esperado, onde o modelo UNIFAC distancia-se mais do experimental, como pode ser observado por seu maior desvio na Tabela 14. Este comportamento pode ser justificado devido ao caráter preditivo do modelo de contribuição de grupos. Já os modelos UNIQUAC e NRTL, que trabalham com ajuste de parâmetros a partir dos dados experimentais, forneceram composições mais próximas do experimental, ou seja, com menor desvio.

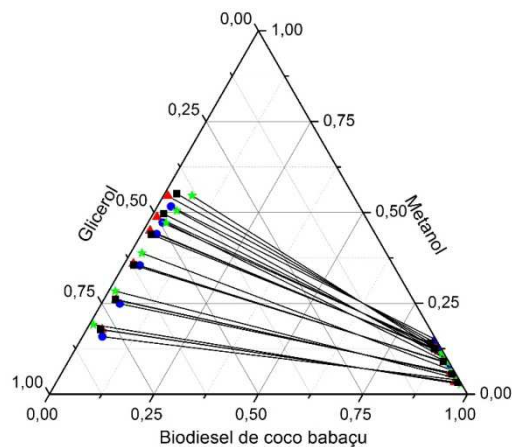
Pode-se observar que os métodos NRTL e UNIQUAC são melhor capazes de representar bem os sistemas estudados, pois a maioria dos pontos calculados aproxima-se dos pontos experimentais, e as linhas de amarração seguem a tendência esperada, como observado nas Figuras 11 a 14. Observou-se também que os modelos adéquam-se mais ao sistema metílico.

Tabela 14 – Desvio médio para modelos termodinâmicos para sistemas compostos de biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol.

<b>Modelo Termodinâmico</b>			
<b>T (°C)</b>	<b>NRTL – <math>\Delta w</math> (%)</b>	<b>UNIQUAC – <math>\Delta w</math> (%)</b>	<b>UNIFAC – <math>\Delta w</math> (%)</b>
<b><i>Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol</i></b>			
20	0,9021	1,9164	4,4756
40	1,1052	1,3450	3,6057
<b><i>Desvio Global</i></b>	1,0088	1,6555	4,0640
<b><i>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol</i></b>			
20	1,5444	2,8007	10,800
40	1,3924	2,6305	9,9406
<b><i>Desvio Global</i></b>	1,4703	2,7170	10,379

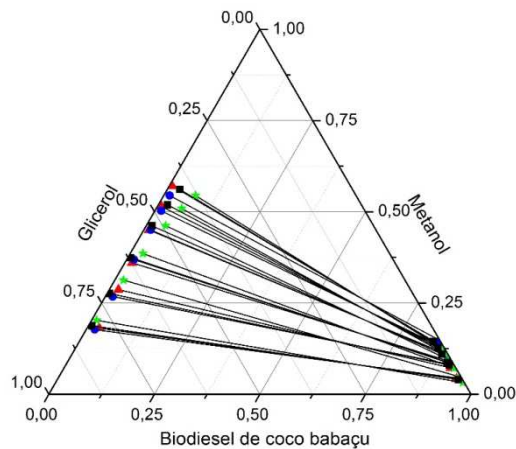
Fonte: Próprio autor.

Figura 11 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (\*) a 20 °C, SIST1.



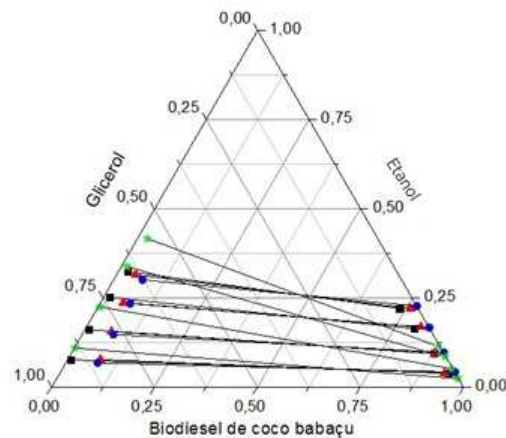
Fonte: Próprio autor.

Figura 12 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (\*) a 40 °C, SIST1.



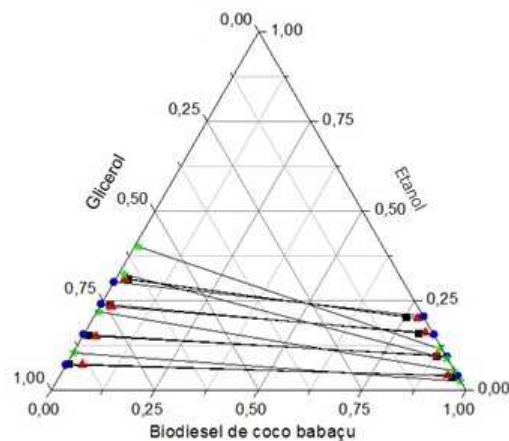
Fonte: Próprio autor.

Figura 13 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (\*) a 20 °C, SIST2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 14 - Linhas de amarração experimentais (■), calculadas pelo modelo NRTL (▲), UNIQUAC (●) e UNIFAC (\*) a 40 °C, SIST2.



Fonte: Próprio autor.

## 4.3 Propriedades termodinâmicas

### 4.3.1 Densidade

Os dados de densidade para diferentes composições de mistura, nas diferentes temperaturas, à pressão atmosférica estão apresentados na Tabela 15. A mistura biodiesel etílico de coco babaçu + etanol foi estudada de 293,15 K a 333,15 K; e a mistura biodiesel metílico de coco babaçu + metanol, de 293,15 K a 323,15 K.

Tabela 15 – Densidade das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1)+ etanol (2) (293,15K a 333,15K) e biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323, 15K).

<b>Temperatura (K)</b>					
<b>w<sub>1</sub></b>	<b>293,15</b>	<b>303,15</b>	<b>313,15</b>	<b>323,15</b>	<b>333,15</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>					
<i><b>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol</b></i>					
0	0,7896	0,7810	0,7723	0,7634	0,7543
0,1165	0,7983	0,7898	0,7811	0,7724	0,7634
0,2012	0,8043	0,7957	0,7784	0,7783	0,7692
0,2908	0,8145	0,8061	0,7976	0,7887	0,7799
0,4162	0,8195	0,8111	0,8027	0,7941	0,7853
0,5245	0,8288	0,8205	0,812	0,8035	0,7948
0,6204	0,8359	0,8277	0,8194	0,8109	0,8024
0,7143	0,8431	0,8351	0,8268	0,8185	0,8101
0,8105	0,8507	0,8428	0,8346	0,8265	0,8182
0,8991	0,8576	0,8498	0,8418	0,8341	0,8261
1	0,8668	0,8592	0,8516	0,8439	0,8364
<i><b>Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol</b></i>					
0	0,7914	0,7821	0,7737	0,7630	-
0,1150	0,7997	0,7904	0,7811	0,7716	-
0,2221	0,8077	0,7987	0,7895	0,7802	-
0,3217	0,8239	0,8151	0,8063	0,7971	-
0,4256	0,8243	0,8154	0,8066	0,7977	-
0,5268	0,8334	0,8247	0,8161	0,8073	-
0,6153	0,8404	0,8319	0,8234	0,8147	-
0,7083	0,8535	0,8453	0,8359	0,8285	-
0,8072	0,8616	0,8536	0,8455	0,8374	-
0,9006	0,8682	0,8604	0,8524	0,8444	-
1	0,8753	0,8676	0,8601	0,8526	-

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 15 e 16 mostram o efeito linear da temperatura sobre a densidade ( $\rho$ ) para as misturas e os componentes puros em estudo. Os dados experimentais foram correlacionados por regressão linear (eq. 35),

$$\rho = A_0 + A_1T \quad (35)$$

Onde,  $A_0$  e  $A_1$  são parâmetros relacionados à temperatura (T). Esses parâmetros para os sistemas estudados, juntamente com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ), estão disponíveis na Tabela 16.

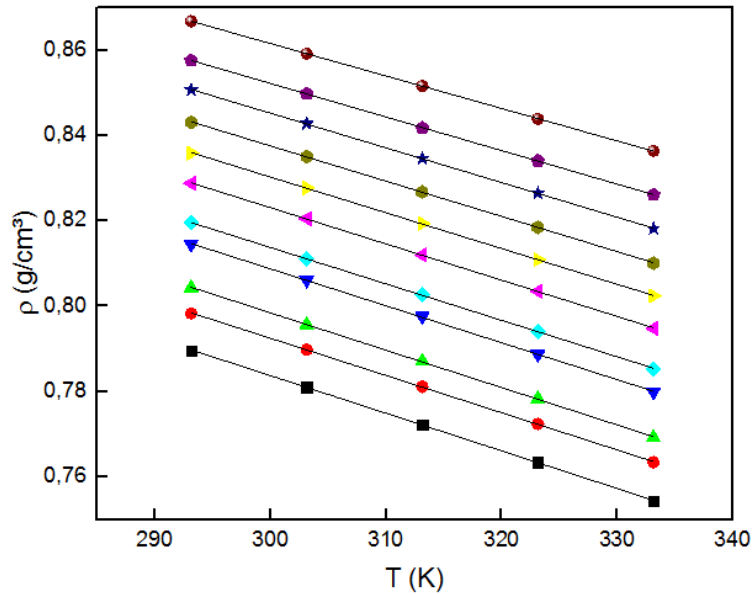
Tabela 16 – Parâmetros estimados para a densidade utilizando regressão linear.

$w_1$	$A_0$	$A_1 (-10^{-4})$	$R^2$
<b><i>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol</i></b>			
0	1,04832	-8,82	0,999
0,1165	1,05407	-8,72	0,999
0,2012	1,06124	-8,76	0,999
0,2908	1,06855	-8,66	0,999
0,4162	1,06997	-8,54	0,999
0,5245	1,07810	-8,50	0,999
0,6205	1,08168	-8,30	0,999
0,7143	1,08538	-8,20	0,999
0,8105	1,08915	-8,13	0,999
0,8991	1,08833	-7,87	0,999
1	1,08989	-7,61	0,999
<b><i>Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol</i></b>			
0	1,06881	-9,46	0,994
0,1150	1,07413	-9,36	0,999
0,2221	1,07660	-9,17	0,999
0,3217	1,08067	-9,04	0,999
0,4256	1,08402	-8,89	0,999
0,5268	1,08816	-8,69	0,999
0,6153	1,09138	-8,56	0,999
0,7083	1,00880	-8,44	0,997
0,8072	1,09820	-8,07	0,999
0,9006	1,10102	-7,94	0,999
1	1,09686	-7,56	0,999

Fonte: Próprio autor.

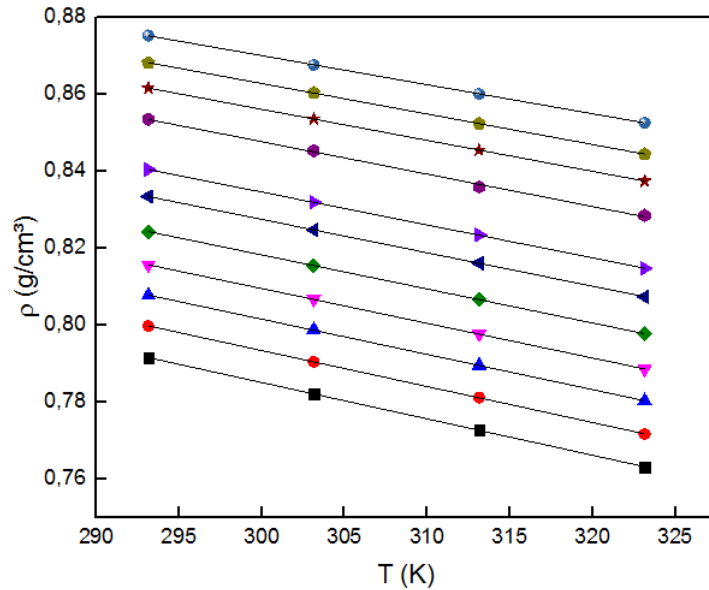
Observou-se que os coeficientes de regressão ( $R^2$ ) foram superiores a 0,99, indicando que a regressão linear representa bem o efeito da temperatura sobre a densidade de todos os componentes puros e misturas estudadas. Já através das Figuras 15 e 16, nota-se, que assim como esperado, o acréscimo na temperatura causa o decréscimo na densidade dos componentes, mostrando que são propriedades inversamente proporcionais.

Figura 15 – Densidade das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) (293,15K a 333,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (■) a 1 (●) em intervalos de 0,1.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 – Densidade das misturas de biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (■) a 1 (●) em intervalos de 0,1.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Viscosidade dinâmica

Os dados de viscosidade dinâmica para diferentes composições de mistura nas diferentes temperaturas à pressão atmosférica estão apresentados na Tabela 17. A mistura

biodiesel etílico de coco babaçu + etanol foi analisada de 293,15 K a 333,15 K; e a mistura biodiesel metílico de coco babaçu + metanol, de 293,15 K a 323,15 K.

Tabela 17 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1)+ etanol (2) (293,15K a 333,15K) e biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323, 15K).

w <sub>1</sub>	Temperatura (K)				
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15
<b>Viscosidade dinâmica (mPa.s)</b>					
<i>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol</i>					
0	1,16650	0,97807	0,82565	0,69370	0,58993
0,1165	1,28210	1,07130	0,90537	0,76473	0,63480
0,2012	1,37830	1,15000	0,81885	0,82245	0,68325
0,2908	1,59880	1,31600	1,08970	0,92684	0,77320
0,4162	1,71090	1,41350	1,18290	0,99698	0,83189
0,5245	1,98750	1,62410	1,34830	1,13350	0,94757
0,6204	2,24730	1,82420	1,50750	1,26390	1,07340
0,7143	2,55750	2,06310	1,69760	1,41940	1,18900
0,8105	2,98730	2,38070	1,94470	1,61390	1,35050
0,8991	3,28970	2,62640	2,14760	1,85950	1,57180
1	4,44460	3,48650	2,81200	2,31830	1,94810
<i>Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol</i>					
0	0,55373	0,49513	0,43379	0,38632	-
0,1150	0,65303	0,57913	0,52513	0,45111	-
0,2221	0,78606	0,68661	0,60465	0,53438	-
0,3217	0,94719	0,81609	0,70700	0,61397	-
0,4256	1,16720	0,99331	0,84880	0,73727	-
0,5268	1,46420	1,22960	1,01890	0,88106	-
0,6153	1,71560	1,42180	1,19730	1,00490	-
0,7083	2,35710	1,91680	1,59340	1,32470	-
0,8072	2,93500	2,35280	1,92910	1,59700	-
0,9006	3,56390	2,82170	2,29140	1,90180	-
1	4,71780	3,67130	2,95580	2,44390	-

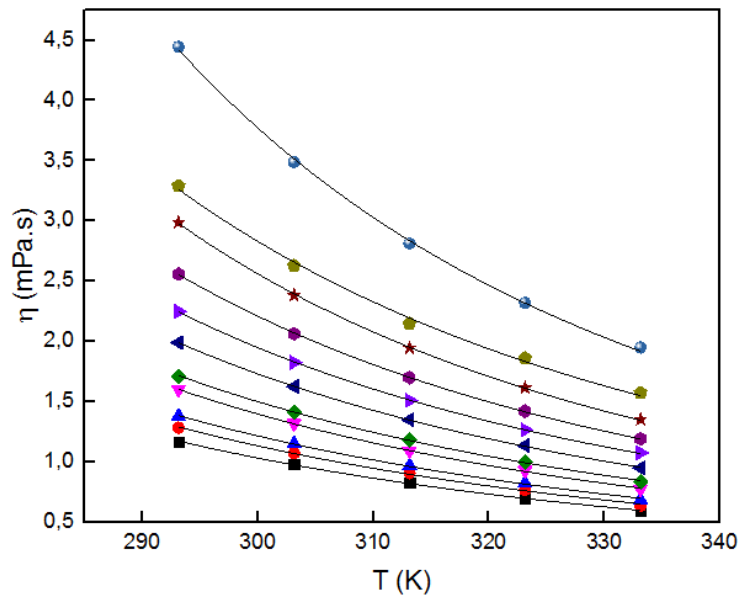
Fonte: Próprio autor.

As Figuras 17 e 18 mostram o efeito exponencial da temperatura sobre a viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) para as misturas e os componentes puros em estudo. Os dados experimentais foram correlacionados pela equação de Andrade (eq. 36), citada por Reid, Prausnitz e Poling (1987), representando a variação da viscosidade dinâmica ( $\eta$ ) com a temperatura (T).

$$\ln(\eta) = A_0 + \frac{A_1}{T} \quad (36)$$

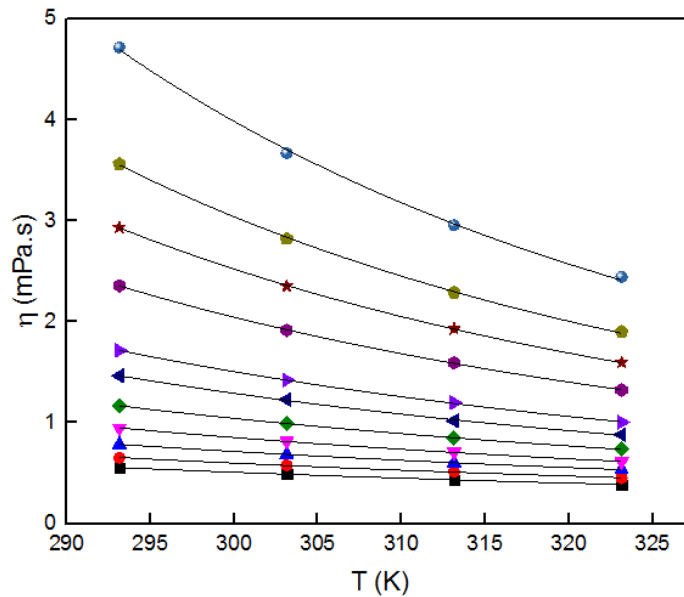
Onde,  $A_0$  e  $A_1$  são os parâmetros relacionados com a temperatura. Na Tabela 18 esses parâmetros estão disponíveis para os sistemas estudados, juntamente com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

Figura 17 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel etílico de coco babaçu (1) + etanol (2) (293,15K a 333,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 – Viscosidade dinâmica das misturas de biodiesel metílico de coco babaçu (1) + metanol (2) (293,15K a 323,15K), com fração mássica do componente (1) variando de 0 (▪) a 1 (•) em intervalos de 0,1.



Fonte: Próprio autor.



Tabela 18 – Parâmetros estimados para a viscosidade dinâmica utilizando a equação de Andrade.

$w_1$	$A_0$	$A_1$	$R^2$
<b><i>Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol</i></b>			
0	-5,46621	1648,886	0,999
0,1165	-5,45177	1672,504	0,998
0,2012	-5,39156	1675,707	0,998
0,2908	-5,51374	1754,219	0,999
0,4162	-5,37077	1732,604	0,999
0,5245	-5,42487	1791,790	0,999
0,6205	-5,37198	1811,607	0,999
0,7143	-5,42965	1866,516	0,999
0,8105	-5,53807	1943,444	0,999
0,8991	-5,02536	1819,668	0,996
1	-5,47409	2040,502	0,999
<b><i>Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol</i></b>			
0	-4,46660	1137,639	0,996
0,1150	-4,33828	1148,062	0,996
0,2221	-4,38424	1214,871	0,999
0,3217	-4,69836	1361,011	0,999
0,4256	-4,80710	1454,676	0,999
0,5268	-5,15765	1624,169	0,998
0,6153	-5,17862	1676,566	0,999
0,7083	-5,32446	1812,076	0,999
0,8072	-5,48628	1923,557	0,999
0,9006	-5,55268	1999,505	0,999
1	-5,62982	2103,859	0,998

Fonte: Próprio autor.

Observou-se que os coeficientes de regressão ( $R^2$ ) foram todos superiores a 0,99, indicando que a equação de Andrade representa bem o efeito da temperatura sobre a viscosidade dinâmica de todos os componentes puros e misturas estudadas. Já através das Figuras 17 e 18, nota-se, que assim como esperado, o acréscimo na temperatura causa o decréscimo na viscosidade dinâmica dos componentes, mostrando que são propriedades inversamente proporcionais.

Nota-se também que para ambos os sistemas, tanto a densidade quando a viscosidade dinâmica aumentaram com o acréscimo na composição de biodiesel. Esse efeito era esperado devido a relativa diferença de propriedades entre os dois componentes puros.

## 5 CONCLUSÕES

Percebeu-se que para ambos os sistemas de equilíbrio líquido-líquido, biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol e biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol, a variação da temperatura de 20°C para 40°C teve pouca influência sobre a solubilidade dos componentes. Desta forma, caso a separação de fases ocorra industrialmente a temperatura ambiente, valores de composição obtidos devem apresentar semelhança na distribuição do álcool dos sistemas estudados.

A confiabilidade dos dados experimentais foi verificada através da correlação de Hand, onde os coeficientes de regressão apresentaram valores próximos da unidade, comprovando a qualidade dos dados.

Os coeficientes de distribuição para todos os sistemas analisados apresentaram baixos valores indicando a distribuição preferencial dos álcoois nas fases rica em glicerina. Os valores de seletividade obtidos para os sistemas estudados foram superiores a 1 em todas as temperaturas e composições testadas. Pode-se concluir assim, que os álcoois são bons extratores da glicerina para sistemas contendo biodiesel de coco babaçu.

Os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados. Os desvios globais obtidos apresentaram valores menores para o sistema metílico, 1,0088 para o NRTL, 1,6555 para o UNIQUAC, e 4,0640 para o UNIFAC. Já os desvios globais obtidos para o sistema etílico foram, 1,4703 para o NRTL, 2,7170 para o UNIQUAC, e 10,3790 para o UNIFAC. O modelo NRTL apresentou melhor representatividade para os sistemas todos os sistemas estudados.

Concluiu-se também que a alteração do álcool (metanol/etanol) modificou o comportamento de fases dos sistemas, onde a presença do metanol facilitou de forma mais clara a separação de fases. Em contrapartida, o sistema etílico apresentou comportamento mais solúvel, com uma região heterogênea melhor. Para um comparativo mais efetivo quanto a escolha do álcool para o processo produtivo de biodiesel faz-se necessária uma análise econômica dos componentes envolvidos.

A densidade apresenta um comportamento similar em relação ao aumento de biodiesel para ambas as misturas estudadas. Por outro lado o acréscimo de biodiesel elevou a viscosidade dinâmica das misturas de forma mais significativa a partir da fração mássica de 0,6 (w% bio). Este comportamento pode ser devido a grande diferença de viscosidade entre o biodiesel e os álcoois.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 07, de 19.03.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 set. 2017.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. *Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends*. Fuel. v.88, p. 75–80, 2009.
- ANTUNES, F. A. F.; MILESSI, T. S. S.; TABUCHI, S. C. T.; SILVA, S. S. *Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental plackett burman*. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS GRADUAÇÃO. São José dos Campos. 2011.
- ARDILA, Y. C. *Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de 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.
- BALAT, M.; BALAT, H. *Progress in biodiesel processing*. Applied Energy. v. 87, p. 1815-1835, 2010.
- 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.
- BESSA, A. M. M.; PINHEIRO, R. S.; EVANGELISTA, N. S.; CARMO, F. R. do; SANT'ANA, H. B. de; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. *Liquid-Liquid Equilibrium for Cottonseed Biodiesel + Water + Alcohol (Methanol/Ethanol) Systems at (293.15 and 313.15) K: Experimental Data and Thermodynamic Modeling*. J. Chem. Eng. Data. v. 60, p. 707-713. 2015.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CAMPOS, L. Z. de O.; ALBUQUERQUE, U. P.; PERONI, N.; ARAUJO, E. L. *Do socioeconomic characteristics explain the knowledge and use of native food plants in semiarid environments in Northeastern Brazil?* Journal of Arid Environments. v. 115, p. 53-61. 2015.
- CASTRO, A. M. de; CASTILHO, L. dos R.; FREIRE, D. M. G. *Characterization of babassu, canola, castor seed and sunflower residual cakes for use as raw materials for fermentation processes*. Industrial Crops and Products. v. 83, p. 140-148. 2016.
- CHAGAS, P, A *Termodinâmica Química*. 1 ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

- CHUAH, L. F.; KLEMES, J. J.; YUSUP, S.; BOKHARI, A.; AKBAR, M. M. *A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production*. Journal of Cleaner Production. v. 146, p. 181-193. 2016.
- DE FRÉ, R.; VERHOEYE, L. A. *Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulfolane*. J. Appl. Chem. Biotechnology. v, 26, p, 469-487, 1976.
- ELLIOT, J, R.; LIRA, C, T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 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. *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- GHANADZADEH, H.; GHANADZADEH, G. A.; BAHRAJ, Kh.; SARIRI, R. *(Liquid+liquid) equilibria for ternary mixtures of (water + propionic acid + organic solvent) at T = 303.2 K*. J. Chem. Thermodynamics. v. 42, 267–273, 2010.
- GONZALEZ, J.R.A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M.E.; MEDINA, A.G. *Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models*. Fluid Phase Equilibria, v. 26, p. 289-302, 1986.
- HAND, D.B. *Dimeric distribution*. J. Phys. Chem., v. 34, p. 1961-2000, 1930.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. *Biodiesel fuels*. Process in Energy and Combustion Science. v. 58, p. 36-59. 2017.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. H.; *Manual do Biodiesel*. 2. ed., São Paulo: AOCS Publicações, Urbana, 2008.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Introdução Engenharia Química*. 1. ed. Rio de Janeiro: Edição LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.
- LIMA, D. D. *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Contendo Biodiesel de Algodão, Glicerina e Etanol*. 2011. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- 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.
- LIN, Y.C.; HSU, K.H.; LIN, J.F. *Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst*. Fuel. v. 115, p. 306-311. 2014.

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.

MACHADO, A. B. *Estudos do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

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.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A. *A simplex method for function minimization*. Computer Journal, v.7, p. 308-313, 1965.

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, p. 2738 – 2745, 2011.

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

PINHEIRO, R. S. *Estudo da extração líquido-líquido para o processo de purificação de biodiesel metílico*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

PINHEIRO, R. S. *Separação de misturas azeotrópicas da gasolina utilizando líquidos iônicos próticos (lip's)*. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

PINHEIRO, R. S.; BESSA, A. M. M.; QUEIROZ, B. A. de; DUARTE, A. M. S. F.; SANT'ANA, H. B. de; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. de. *Optimization of the methylic biodiesel purification process by intermediate of liquid-liquid equilibrium data for ternary systems containing methanol + water + (soybean, corn or brown shell of coconut) biodiesel*. Fluid Phase Equilibria. v. 361, p. 30-36. 2014.

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

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 1987.

RENON, H; PRAUSNITZ, J. M. *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChEJ., v. 14, 135-144, 1968.

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

SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4 ed. EUA: John Wiley & Sons Inc., 2006.

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

SANTIAGO, R. S. *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Contendo Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENLSUND, A. *Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II: correlation*. Fluid Phase Equilibria. v. 3, p. 47-82. 1979.

STRAGEVITCH, L. *Equilíbrio líquido-líquido em sistemas não eletrolíticos*. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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*. Química Nova. v. 32, p. 768-775, 2009.

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

TUTAK, W.; JAMROZIK, A.; PYRC, M.; SOBIEPAN, M. *A comparative study of co-combustion process of diesel-ethanol and biodiesel-ethanol blends in the direct injection diesel engine*. Applied Thermal Engineering. v. 117, p. 155-163, 2017.

YILMAZ, N.; SANCHEZ, T. M. *Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blends*. Energy. v. 46, p. 126 – 129, 2012.

## APÊNDICE A – CURVAS POLINOMIAIS DE CALIBRAÇÃO

- Sistema Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol à 20 °C.

Figura A1 – Densidade em função da fração mássica de metanol (fase rica em biodiesel)

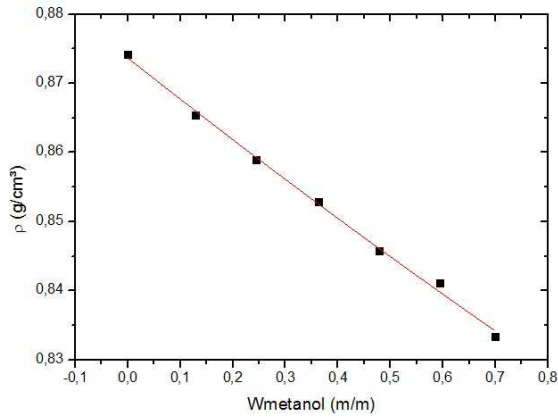


Figura A2 – Densidade em função da fração mássica de biodiesel (fase rica em biodiesel)

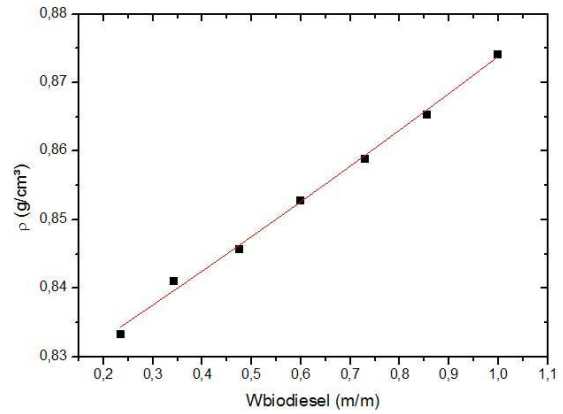


Figura A3 – Densidade em função da fração mássica de metanol (fase rica em glicerol)

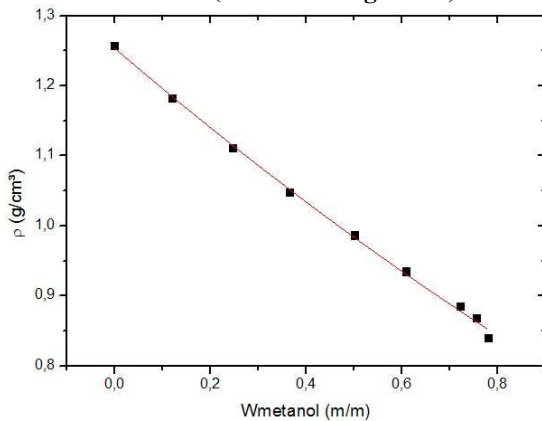
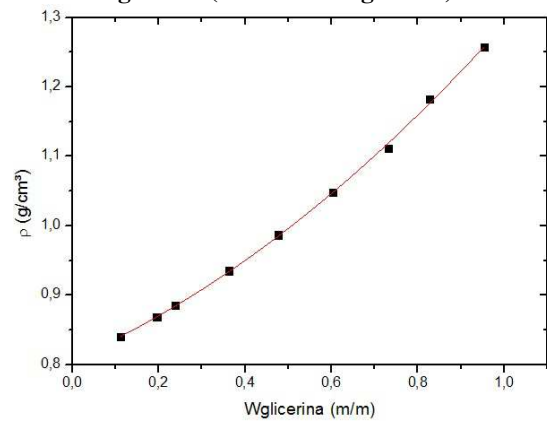


Figura A4 – Densidade em função da fração mássica de glicerol (fase rica em glicerol)



- Sistema Biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol à 40 °C.

Figura A5 – Densidade em função da fração mássica de metanol (fase rica em biodiesel)

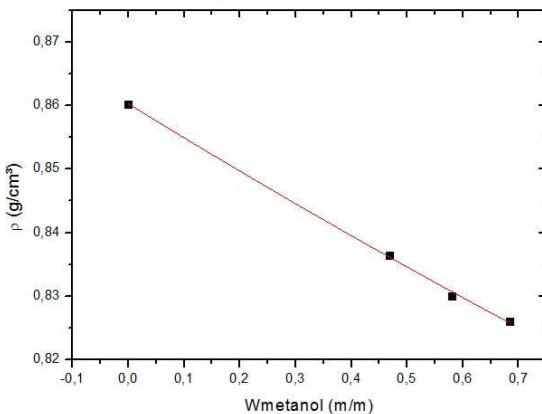
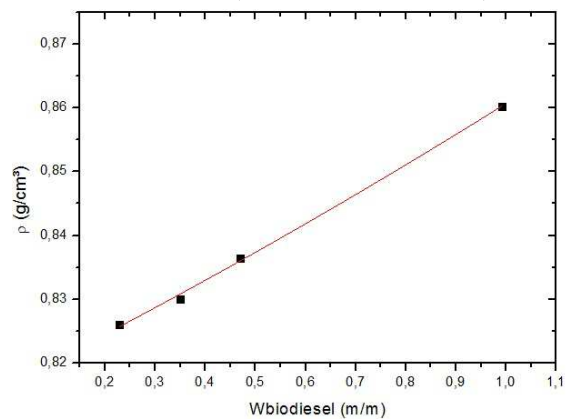
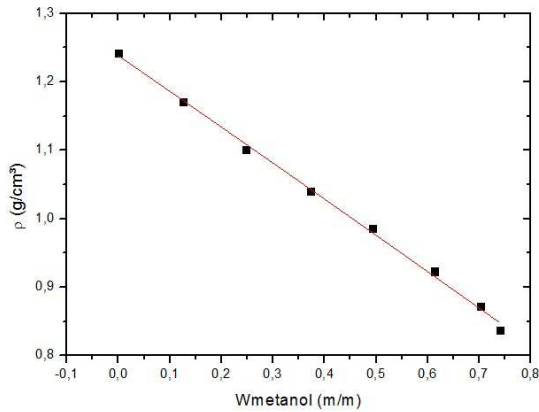


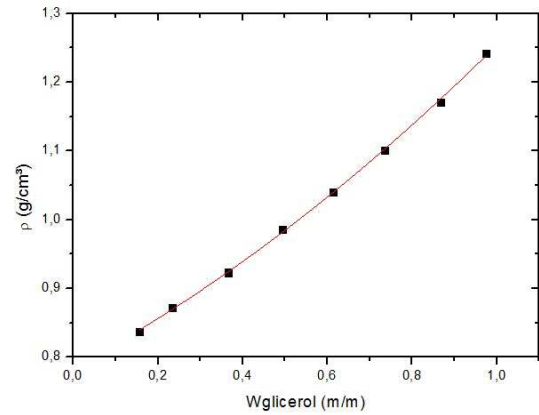
Figura A6 – Densidade em função da fração mássica de biodiesel (fase rica em biodiesel)



**Figura A7 – Densidade em função da fração mássica de metanol (fase rica em glicerol)**

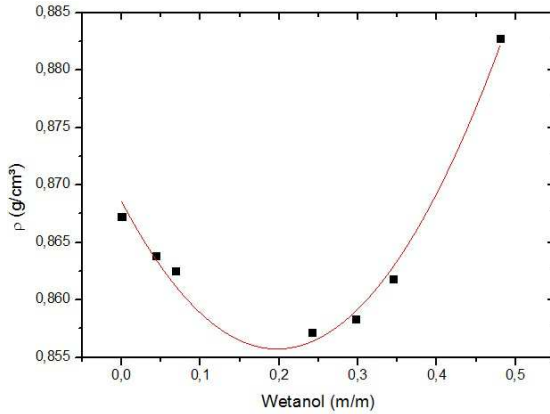


**Figura A8 – Densidade em função da fração mássica de glicerol (fase rica em glicerol)**

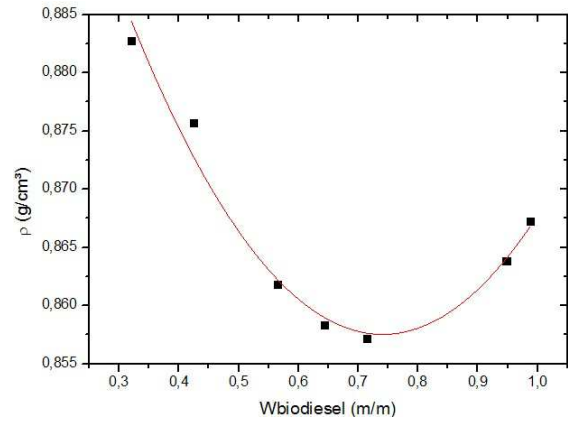


- **Sistema Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol à 20 °C.**

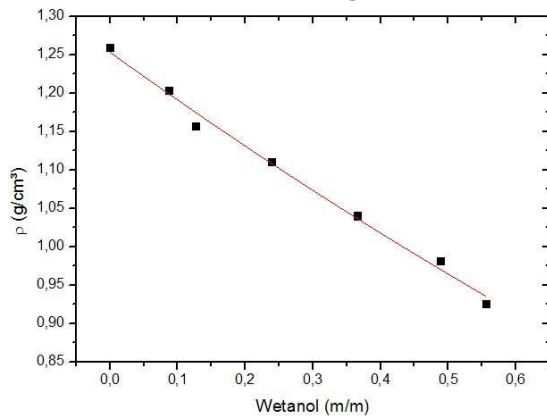
**Figura A9 – Densidade em função da fração mássica de etanol (fase rica em biodiesel)**



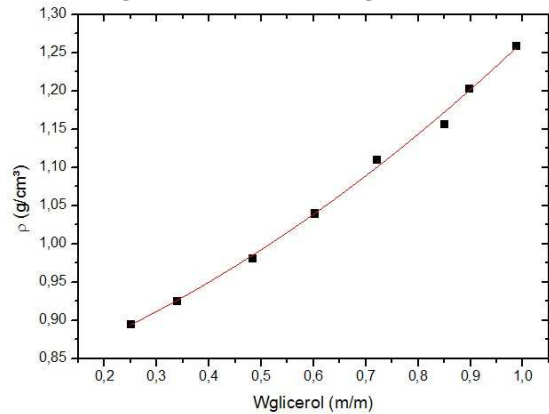
**Figura A10 – Densidade em função da fração mássica de biodiesel (fase rica em biodiesel)**



**Figura A11 – Densidade em função da fração mássica de etanol (fase rica em glicerol)**



**Figura A12 – Densidade em função da fração mássica de glicerol (fase rica em glicerol)**





- Sistema Biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol à 40 °C.

Figura A13 – Densidade em função da fração mássica de etanol (fase rica em biodiesel)

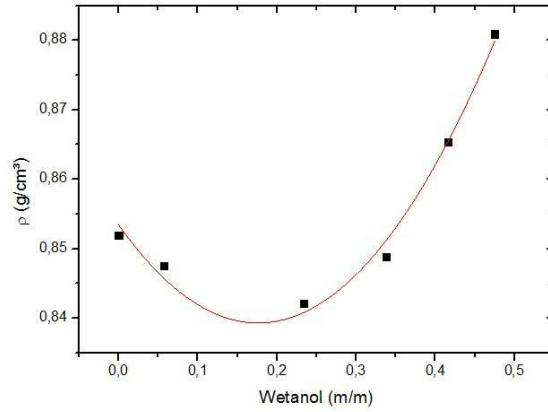


Figura A14 – Densidade em função da fração mássica de biodiesel (fase rica em biodiesel)

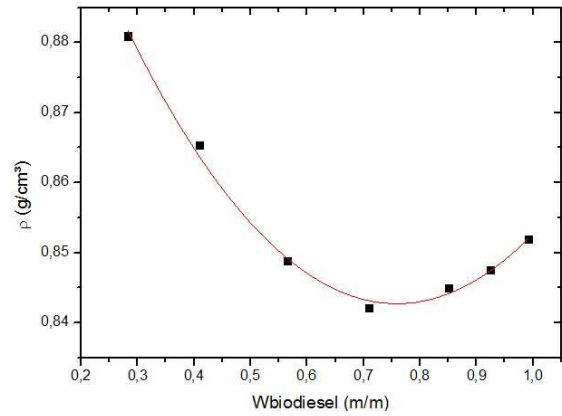


Figura A15 – Densidade em função da fração mássica de etanol (fase rica em glicerol)

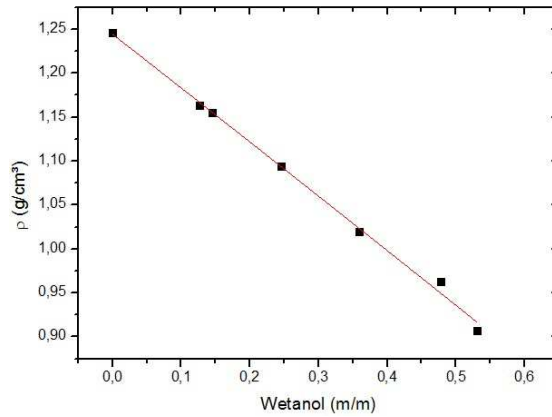
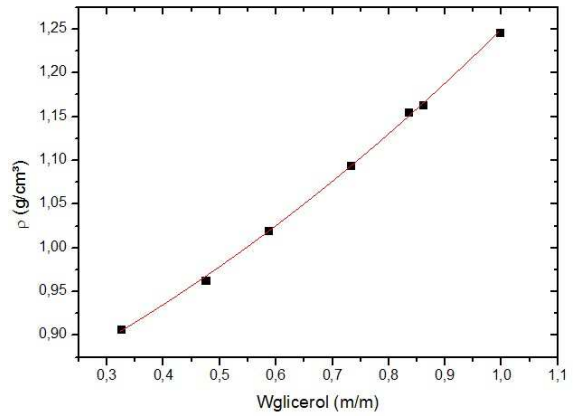
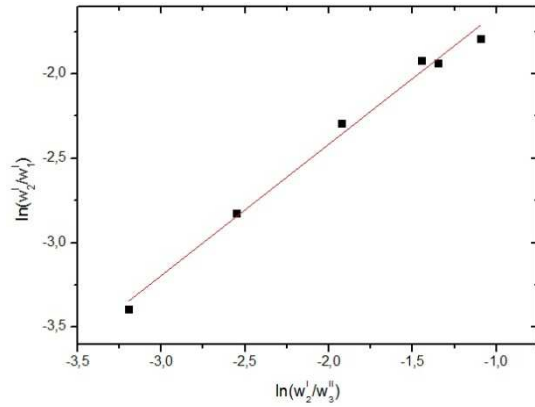


Figura A16 – Densidade em função da fração mássica de glicerol (fase rica em glicerol)

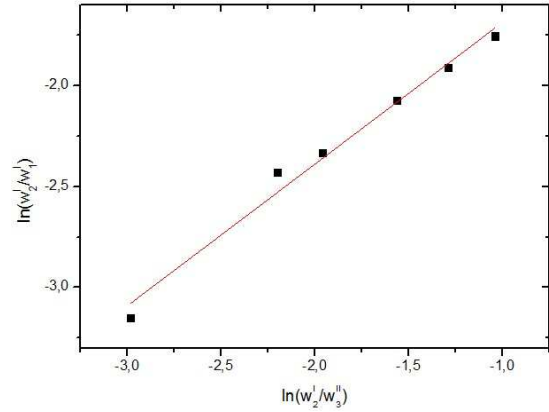


## APÊNDICE B – AJUSTES DE CONFIABILIDADE TERMODINÂMICA

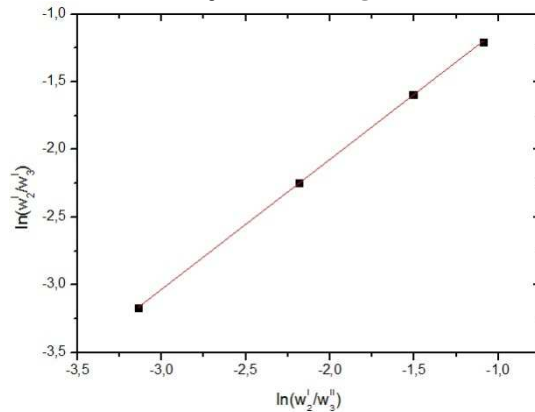
**Figura B1 – Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol a 20 °C.**



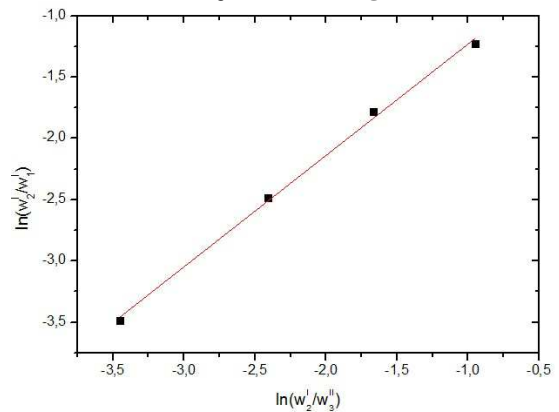
**Figura B2 – Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol a 40 °C.**



**Figura B3 – Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol a 20 °C.**



**Figura B4 – Teste de Hand para os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol a 40 °C.**



## APÊNDICE C – PARÂMETROS POLINOMIAIS DE CALIBRAÇÃO

**Tabela C1 - Parâmetros de regressão polinomial para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol à 20°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>biodiesel</sub> (1)	0,04681	0,00387	0,82317	0,99466
W <sub>metanol</sub> (1)	-0,06010	0,00522	0,87367	0,99586
W <sub>glicerol</sub> (2)	0,27180	0,20996	0,80773	0,99920
W <sub>metanol</sub> (2)	-0,58499	0,09039	1,25375	0,99781

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em glicerol.

**Tabela C2 - Parâmetros de regressão polinomial para o sistema biodiesel metílico de coco babaçu + metanol + glicerol à 40°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>biodiesel</sub> (1)	0,03947	0,00476	0,81645	0,99568
W <sub>metanol</sub> (1)	-0,05396	0,00526	0,86028	0,99707
W <sub>glicerol</sub> (2)	0,33035	0,13854	0,78476	0,99937
W <sub>metanol</sub> (2)	-0,51897	-0,01067	1,23793	0,99672

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em glicerol.

**Tabela C3 - Parâmetros de regressão polinomial para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol à 20°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>biodiesel</sub> (1)	-0,22596	0,15249	0,94124	0,96558
W <sub>etanol</sub> (1)	-0,13003	0,32944	0,86857	0,97837
W <sub>glicerol</sub> (2)	0,24277	0,20068	0,82085	0,99583
W <sub>etanol</sub> (2)	-0,63190	0,10909	1,25300	0,98893

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em glicerol.

**Tabela C4 - Parâmetros de regressão polinomial para o sistema biodiesel etílico de coco babaçu + etanol + glicerol à 40°C.**

Curva	Parâmetros			
	A	B	C	R <sup>2</sup>
W <sub>biodiesel</sub> (1)	-0,26103	0,17193	0,94180	0,99304
W <sub>etanol</sub> (1)	-0,16022	0,45452	0,85342	0,97830
W <sub>glicerol</sub> (2)	-0,26960	0,18196	0,79838	0,99898
W <sub>etanol</sub> (2)	-0,61040	-0,01269	1,24428	0,99489

(1) Composição presente na fase rica em biodiesel.

(2) Composição presente na fase rica em glicerol.