



## LEVANTAMENTO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

Bruno Bôscaro França

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro

Março de 2013

LEVANTAMENTO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

Bruno Bôscaro França

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Angela Maria Cohen Uller, Dr. Ing.

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

---

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

---

Prof. Andréa Medeiros Salgado, D.Sc.

---

Prof. Lúcio Cardozo Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

França, Bruno Bôscaro

Levantamento Experimental e Modelagem  
Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido na  
Produção de Biodiesel de Soja/ Bruno Bôscaro França. –  
Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 129 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 100-111.

1. Biodiesel de soja. 2. Equilíbrio de fases. 3.  
Estabilidade de emulsões. I. Uller, Angela Maria Cohen *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,  
Programa de Engenharia Química. III. Título.

## Agradecimentos

A Deus pela oportunidade concedida.

Aos professores Angela Uller e Fernando Pellegrini pela orientação ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Marcio Nele por abrir as portas do laboratório para as análises sobre emulsão.

Ao LABCOM pela análise cromatográfica do biodiesel.

A toda a equipe do GIPQ que esteve comigo ao longo dos anos compartilhando os momentos bons e os ruins.

Um agradecimento especial aos alunos de Iniciação Científica Hugo e Tayná pela ajuda significativa na parte experimental do trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## LEVANTAMENTO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA

Bruno Bôscaro França

Março/2013

Orientadores: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

Este trabalho analisa o comportamento do equilíbrio líquido-líquido que ocorre durante a produção de biodiesel etílico de soja. Foram obtidos dados experimentais para dois sistemas ternários e dois quaternários contendo os componentes: biodiesel, etanol, glicerina, água e NaCl a 298 K. Cálculos mostram que a seletividade do biodiesel em relação à glicerina diminui com a presença de água. A modelagem termodinâmica, usando UNIQUAC, foi realizada para os dados experimentais medidos e outros obtidos na literatura, incluindo sistema contendo óleo de soja. Por fim, foi possível construir uma tabela com os parâmetros usados na modelagem de cinco sistemas, envolvendo um total de seis componentes.

Uma análise de estabilidade em emulsões contendo os componentes envolvidos no estudo do equilíbrio de fases mostrou que tanto a presença do eletrólito (NaCl) quanto do emulsificante (oleato de sódio) influenciaram a velocidade de separação. A remoção da fase rica em glicerina, após a reação, aumentou a estabilidade de emulsões preparadas com os produtos da reação de transesterificação. Os resultados indicaram forte correlação entre a presença de sabões e água com o aumento na estabilidade de emulsões. O aumento do teor de água diminuiu a estabilidade de emulsões do tipo água-em-biodiesel.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EXPERIMENTAL MEASUREMENTS AND THERMODYNAMIC MODELING  
FOR LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM ON SOYBEAN ETHYL BIODIESEL

Bruno Bôscaro França

March/2013

Advisors: Angela Maria Cohen Uller

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

This work analyzes the behavior of the liquid-liquid equilibrium that occurs during the production of soybean ethyl biodiesel. Experimental data were obtained for two ternary and two quaternary systems containing the components: biodiesel, ethanol, glycerol, water and NaCl at 298 K. Calculations show that the selectivity of the biodiesel related to glycerin decreases with the presence of water. The thermodynamic modeling using UNIQUAC was performed for data obtained from experimental measurements and literature, including system containing soybean oil. Finally, it was possible to construct a table with the parameters used in the modeling of five systems, involving a total of six components.

An emulsions stability analysis containing the components involved in the study of phase equilibrium showed that both the presence of electrolyte (NaCl) as the emulsifier (sodium oleate) influencing the speed of separation. The removal of the phase rich in glycerol, after the reaction, increased the stability of emulsions prepared with the products of the transesterification. The results indicated a strong correlation between the presence of soap and water to increase the stability of emulsions. Increasing the water content decreases stability of water-in-biodiesel emulsions.

Sumário:

## CAPÍTULO 1

Introdução.....01

## CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica .....07

2.1 – Panorama do biodiesel no Brasil .....07

2.2 – Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel .....11

2.1.1 – Comportamento de misturas envolvendo biodiesel, glicerina e álcool.....15

2.1.2 – Distribuição de catalisador nas fases em equilíbrio .....19

2.3 – Metodologias de purificação na produção de biodiesel.....20

2.4 – Conceitos em emulsões .....26

2.4.1 – Desestabilização de emulsões .....30

2.4.2 – Emulsões em biodiesel.....31

2.5 – Considerações gerais .....33

## CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos .....34

3.1 – Descrições dos materiais .....34

3.1.1 – Obtenção do biodiesel .....36

3.1.2 – Equilíbrio líquido-líquido .....39

3.1.3 – Preparo das emulsões .....40

3.2 – Metodologias experimentais.....41

3.2.1 – Reação de transesterificação .....42

3.2.2 – Medidas de equilíbrio de fases.....44

3.2.2.1 – Dados de solubilidade .....	44
3.2.2.2 – Curvas de calibração .....	46
3.2.2.3 – Linhas de amarração.....	46
3.2.3 – Sistemas emulsionados.....	47
CAPÍTULO 4	
Resultados e Discussão.....	50
4.1 – Dados de equilíbrio líquido-líquido.....	50
4.1.1 – Sistema 1: Biodiesel + etanol + glicerina.....	52
4.1.2 – Sistema 2: Biodiesel + etanol + água .....	57
4.1.3 – Sistema 3: Biodiesel + etanol + glicerina + água.....	61
4.1.4 – Sistema 4: Biodiesel + etanol + água + NaCl .....	69
4.2 – Modelagem termodinâmica .....	74
4.3 – Sistemas emulsionados .....	84
4.3.1 – Emulsão contendo efluente da transesterificação .....	84
4.3.2 – Emulsões com simulação do efluente da transesterificação .....	88
4.3.3 – Emulsão de água em biodiesel .....	92
CAPÍTULO 5	
Conclusões.....	97
CAPÍTULO 6	
Referências Bibliográficas.....	100
ANEXO I	
Curvas de Calibração.....	112

## ANEXO II

Desvio Padrão dos Dados de Equilíbrio .....118

## ANEXO III

Desvios na Modelagem Termodinâmica .....126

## ANEXO IV

Réplicas de experimentos em sistemas emulsionados.....128

Lista de figuras:

Figura 2.1 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2009 e 2011 (ANP) .....	08
Figura 2.2 - Plantas autorizadas para produção de biodiesel e capacidade (m <sup>3</sup> /dia) no Brasil. (Adaptado de: Boletim Mensal de Biodiesel da ANP, dezembro de 2009) .....	09
Figura 2.3 - Diagrama ternário do sistema biodiesel + etanol + óleo de soja. Temperatura de 300,15 K (LIU <i>et al.</i> , 2008) .....	17
Figura 2.4 - Diagrama ternário do sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina (○) 300,15 K; (×) 323,15 K; (◆) 343,15 K (LIU <i>et al.</i> , 2008).....	17
Figura 2.5 – Equilíbrio de sistemas contendo (◆) biodiesel de mamona (FRANÇA, 2008) e (◇) biodiesel de pinhão manso (ZHOU <i>et al.</i> , 2006) + glicerina + metanol a 298,15 K.....	18
Figura 2.6 – Diagrama de produção do biodiesel – adaptado de GUTIÉRREZ <i>et al.</i> (2009). a) Configuração convencional. b) Configuração integrada envolvendo extração reativa. (1) corrente rica em biodiesel, (2) corrente rica em glicerina .....	25
Figura 2.7 – Foto micrografia de emulsão constituída por gotas de óleo dispersas em fase aquosa contínua (McCLEMENTS, 2007) .....	27
Figura 2.8 – Representação esquemática da dupla camada elétrica em sistema emulsionado (LIU <i>et al.</i> , 2004).....	27
Figura 2.9 – Esquema da transesterificação e saponificação.....	32
Figura 3.1 – Resultado da análise cromatográfica para o biodiesel etílico de soja .....	38
Figura 3.2 – Representação da célula de equilíbrio.....	39
Figura 3.3 – Emulsão estável de água em biodiesel com emulsificante oleato de sódio.....	40
Figura 3.4 – Esquema de funcionamento do Turbiscan (MENGUAL <i>et al.</i> , 1999).....	41
Figura 3.5 – Emulsão formada durante a purificação do biodiesel .....	43
Figura 4.1 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.....	55
Figura 4.2 – Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.....	55

Figura 4.3 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K. (○) Dados experimentais e (▲) LIU <i>et al.</i> (2008) .....	56
Figura 4.4 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K .....	60
Figura 4.5 – Gráfico de Otmer-Tobias para o sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.....	60
Figura 4.6 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K. (●) Dados experimentais, (◇) ARDILA <i>et al.</i> (2012). Etil Laurato (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K. (Δ) FOLLEGATTI-ROMERO <i>et al.</i> (2010).....	61
Figura 4.7 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K .....	65
Figura 4.8 – Coeficiente de Partição do etanol e Seletividade do biodiesel em função da composição global do etanol. (■) ternário e (◇) quaternário .....	67
Figura 4.9 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K. (●) Composição global, (○) Linhas de amarração e (▲) Cenários (i) e (ii).....	68
Figura 4.10 – Gráfico de Otmer-Tobias para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K .....	69
Figura 4.11 – Gráfico de Otmer-Tobias o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.....	72
Figura 4.12 – Coeficiente de Partição (K) e Seletividade (S) do etanol em função de sua fração mássica na fase rica em glicerina. (■) ternário e (◇) quaternário .....	73
Figura 4.13 – Gráfico de Otmer-Tobias o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.....	73
Figura 4.14 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2) e glicerina (3). (●) composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.....	76
Figura 4.15 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2) e água (3). (●) composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC .....	79

Figura 4.16 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo óleo de soja (1), etanol (2) e biodiesel (3). (●) Composição global, (○) LANZA <i>et al.</i> (2008), (◆) UNIQUAC.....	80
Figura 4.17 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2), glicerina (3) e água (4). (●) Composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.....	81
Figura 4.18 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2), água (3) e NaCl (4). (●) Composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.....	83
Figura 4.19 – Emulsões contendo água e efluente do reator de transesterificação de óleo de soja com etanol a 298 K. Foto das emulsões no tempo final, da esquerda para a direita: BD, GL – ÁGUA e BD – ÁGUA.....	86
Figura 4.20 – Emulsão contendo solução saturada com eletrólito e fase rica em biodiesel do efluente da transesterificação de óleo de soja com etanol a 298 K. BD – ÁGUA, NaCl.....	87
Figura 4.21 – Fotografias de microscopia eletrônica para emulsões de misturas simulando efluente da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.....	88
Figura 4.22 – Emulsão com mistura simulando efluente da reação de transesterificação com razão molar álcool:óleo de 9:1 .....	91
Figura 4.23 – Decantação de emulsões contendo os efluentes da transesterificação com óleo de soja e mamona.....	91
Figura 4.24 – Diâmetro de gota para as emulsões de água em biodiesel em concentrações de água variando entre 5 e 30 % em massa.....	92
Figura 4.25 – Análise de estabilidade em emulsões de água-em-biodiesel através do Turbiscan.....	95
Figura 4.26 – Influência de emulsificante e eletrólito em emulsões do tipo água-em-biodiesel.....	96

Lista de tabelas:

Tabela 2.1 – Dados da literatura sobre equilíbrio de fases envolvendo biodiesel.....	13
Tabela 2.2 – Distribuição de ésteres, álcool, glicerina e catalisador entre as fases ricas em glicerina e ésteres (ZHOU e BOOCOOCK, 2006) .....	20
Tabela 3.1 – Caracterização dos reagents.....	35
Tabela 3.2 – Propriedades do biodiesel etílico de soja que será utilizado nos experimentos .....	37
Tabela 3.3 – Composição dos ésteres presentes no biodiesel etílico de soja .....	38
Tabela 3.4 – Sistemas considerados para a medição do equilíbrio de fases.....	44
Tabela 3.5 – Quadro de análises experimentais em sistemas emulsionados.....	47
Tabela 4.1 – Curva de equilíbrio para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.....	53
Tabela 4.2 – Dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.....	54
Tabela 4.3 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K .....	58
Tabela 4.4 – Dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.....	59
Tabela 4.5 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K .....	63
Tabela 4.6 – Dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K .....	64
Tabela 4.7 – Coeficiente de Partição do etanol e Seletividade do biodiesel .....	66
Tabela 4.8 – Cenários abordados para estudo da influência da água na primeira etapa de purificação do biodiesel.....	67
Tabela 4.9 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.....	70
Tabela 4.10 – Dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.....	71
Tabela 4.11 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol e glicerina a 298 K.....	75
Tabela 4.12 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol e água a 298 K .....	78

Tabela 4.13 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo óleo de soja, etanol e biodiesel a 298 K .....	79
Tabela 4.14 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol, glicerina e água a 298 K .....	80
Tabela 4.15 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol, água e NaCl a 298 K.....	83
Tabela 4.16 – Resumo dos parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC.....	84
Tabela 4.17 – Diâmetro médio de gota para emulsões de água em biodiesel .....	93

# CAPÍTULO 1

## Introdução

O biodiesel tem recebido atenção em diversos países nos últimos anos devido a necessidades cada vez maiores de fontes de energia e diminuição nas emissões de gases poluentes. Sua utilização tornou-se uma alternativa atrativa por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel extraído do petróleo, dispensando modificações nos motores automotivos do ciclo diesel.

As vantagens ao uso do biodiesel são significativas. Na combustão, o biocombustível emite quantidades reduzidas de monóxido de carbono, materiais particulados, e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzido pode ser parcialmente reciclado pela fotossíntese da matéria prima, minimizando seu impacto no efeito estufa. Por não conter enxofre em sua fórmula, o biodiesel não emite dióxido de enxofre durante a queima. O ponto de fulgor é mais alto quando comparado ao diesel, propriedade que o torna mais estável e, conseqüentemente, mais seguro para o transporte e armazenamento.

Estudos mostram que o biodiesel melhora a lubricidade, reduz o desgaste e pode aumentar a vida útil do motor. Somado a todas estas características tem-se o fato do biodiesel ser um combustível biodegradável, não tóxico, cujas matérias-primas são obtidas parcial ou integralmente de fontes renováveis.

Embora existam inúmeras vantagens no uso de biodiesel como combustível automotivo, algumas desvantagens podem ser apontadas. Devido à sua composição química, os ésteres apresentam propriedades físico-químicas em baixas temperaturas que podem inviabilizar seu uso como único combustível nos motores. O uso de aditivos pode contornar esse efeito.

A pureza do combustível é um fator determinante para garantia da sua qualidade. Problemas associados com a presença de glicerina livre no biodiesel acarretam a formação de borras durante sua queima nos motores. Mesmo com elevador teor de pureza o problema pode persistir para misturas contendo mais do que 20% em massa de biodiesel no diesel. Além disso, o custo de produção se eleva à medida que o grau de pureza do produto final aumenta, podendo inviabilizar economicamente a produção.

Derivado de óleos vegetais ou gordura animal, os diferentes tipos de biodiesel possuem propriedades diferenciadas em função da matéria-prima utilizada em sua produção. Essas propriedades podem ser influenciadas tanto pelo tipo de óleo quanto pelo tipo de álcool reagente.

O processo mais utilizado para produção industrial de biodiesel é a reação de transesterificação, que ocorre entre óleos vegetais ou gordura animal e alcoóis de cadeia curta como metanol e etanol. Alguns trabalhos encontrados na literatura citam a utilização de propanol e butanol (FREEDMAN *et al.*, 1984; LEE *et al.*, 1995; FOGLIA *et al.*, 1997). A reação pode ocorrer na presença de um catalisador básico, ácido ou enzimático, através de catálise heterogênea ou em meio supercrítico sem a presença de catalisador.

Industrialmente, a produção de biodiesel é feita com metanol na presença de um catalisador básico. Porém, a formação de ésteres etílicos tem forte apelo ambiental. Ao contrário do metanol, o etanol possui origem renovável. Adicionalmente, o etanol oferece menor risco de manuseio por apresentar baixa toxicidade e o biodiesel etílico apresenta vantagens no que diz respeito às propriedades em baixas temperaturas.

A produção de ésteres etílicos através de catálise básica apresenta maiores dificuldades quando comparada a produção de ésteres metílicos. Um dos maiores problemas pode ser associado à formação de emulsões estáveis durante a reação ou no processo de lavagem com água. Além das dificuldades associadas aos processos de separação e purificação para o biodiesel etílico, a reação de transesterificação com etanol leva um tempo maior para alcançar o mesmo rendimento encontrado na reação feita com o metanol. Estudos apontam para a necessidade de se usar uma razão molar álcool/óleo maior (JOSHI *et al.*, 2008).

Os alcoóis metanol e etanol são parcialmente miscíveis com óleo vegetal a temperatura ambiente. Logo, a reação deve ocorrer sob forte agitação para melhorar a

transferência de massa. Durante a reação podem ser formadas emulsões. No caso da metanólise, as emulsões são desestabilizadas com mais facilidade, já na etanólise, as emulsões são muito mais estáveis e acarretam em complicações drásticas para fins de separação e purificação dos ésteres.

Embora o custo de produção do biodiesel seja fortemente influenciado pelo preço da matéria prima (óleo vegetal), a otimização dos processos de separação pode levar a resultados satisfatórios não só na redução de custos, mas também na garantia da qualidade do produto final.

Nas reações de transesterificação promovidas com o uso do metanol, os produtos formados apresentam duas fases líquidas em equilíbrio, uma fase rica em biodiesel e outra rica em glicerina. Desta forma a primeira etapa de separação na produção de biodiesel pode ser feita por decantação, na qual excessos de glicerina e catalisador são removidos. Quando o etanol é utilizado, o equilíbrio líquido-líquido pode ou não ocorrer após a etapa reacional, dependendo das condições operacionais adotadas (ZHOU *et al.*, 2003). Em alguns casos, a separação pode ocorrer após 48 horas (GUTIÉRREZ *et al.*, 2009) tornando a decantação um método de separação inviável.

Os processos de separação em estágios (separação pelo equilíbrio) são freqüentemente empregados na indústria química. Nestes processos, a separação é usualmente alcançada através do contato entre duas fases fluidas imiscíveis. Os componentes a serem separados se distribuem em diferentes razões nessas fases, por causa das diferenças de solubilidade.

A etapa de lavagem do biodiesel com água após remoção da fase rica em glicerina, nada mais é do que um processo de extração líquido-líquido (ou extração por solvente). Neste caso, a água é o solvente e os componentes a serem removidos da fase rica em biodiesel são o álcool (colocado em excesso para aumentar o rendimento da reação), a glicerina e o catalisador.

Para entender o comportamento dos sistemas envolvendo biodiesel etílico e os produtos da reação de transesterificação, assim como otimizar os processos de separação e purificação, é de suma importância conhecer o comportamento de fases desses sistemas. Em particular o equilíbrio líquido-líquido.

O estudo sobre a estabilidade de emulsões em sistemas envolvendo biodiesel etílico tem forte relevância neste contexto. O tempo necessário para que as fases

líquidas atinjam o equilíbrio termodinâmico deve ser curto o suficiente de forma a viabilizar o processo de extração por solvente.

Em sistemas emulsionados estáveis a separação em duas fases não dispersas, e com uma interface nítida, necessita de períodos longos para ocorrer, podendo levar dias. Uma das metodologias usadas para promover a desestabilização de emulsões se baseia na adição de um sal inorgânico. Este componente interage na camada elétrica que envolve a fase dispersa, afeta as forças de atração e repulsão próximas à superfície das gotas, resultando no processo de coalescência. Estes fenômenos, quando associados, acabam por desestabilizar a emulsão.

O objetivo geral do presente trabalho foi fazer um levantamento do comportamento das fases líquidas em equilíbrio que podem ser identificadas nas diferentes etapas da produção do biodiesel etílico de soja. Para uma representação abrangente, foram considerados cinco componentes: óleo de soja, etanol, glicerina, biodiesel etílico de soja e água. Uma vez obtidos os dados experimentais, a modelagem termodinâmica do sistema envolvendo os componentes citados foi realizada, podendo servir de base para futuras simulações de processos de separação e purificação do biodiesel.

O biodiesel etílico de soja usado nos experimentos de equilíbrio de fases foi produzido em bancada, com o uso de reagentes selecionados e sob condições operacionais controladas. O tempo de reação prolongado (aproximadamente 2 horas) visa garantir uma conversão elevada nas reações. A concentração de catalisador (1% em relação à massa do óleo) e a razão molar álcool:óleo de 9:1 foram consultados na literatura aberta. Apesar dos cuidados tomados, em algumas ocasiões a reação de transesterificação acarretou na formação de emulsões estáveis. Esse fenômeno ocorreu majoritariamente durante as sucessivas lavagens dos produtos com água, a fim de obter biodiesel livre de glicerina e álcool residuais.

Uma vez ocorrido a formação de emulsões, considerou-se a realização de análises de estabilidade em emulsões provocadas em misturas contendo os componentes de interesse. Adicionalmente, analisaram-se os efeitos da presença de um emulsificante e um eletrólito na estabilidade das emulsões.

Como o catalisador usado na reação foi o hidróxido de sódio (NaOH), o eletrólito selecionado para influenciar na desestabilização das emulsões foi o cloreto de

sódio (NaCl), que também apresenta baixo custo. Logo, sua presença no estudo de equilíbrio de fases fez-se necessária. No caso do emulsificante utilizou-se o oleato de sódio. Porém, sua presença inviabilizaria os experimentos com equilíbrio de fases, pois a agitação necessária poderia provocar a formação de emulsões estáveis.

Dessa forma, podemos identificar os seguintes objetivos específicos para o presente trabalho:

1. Levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido dos seguintes sistemas a 25°C:
  - Biodiesel + etanol + glicerina
  - Biodiesel + etanol + água
  - Biodiesel + etanol + glicerina + água
  - Biodiesel + etanol + água + cloreto de sódio
  
2. Modelagem termodinâmica usando UNIQUAC, com estimação dos parâmetros pelo método simplex. Consideraram-se os resultados experimentais do equilíbrio de fases, além de dados da literatura para o sistema contendo biodiesel, etanol e óleo de soja.
  
3. Análise da estabilidade de emulsões para diferentes sistemas contendo os principais componentes da reação de transesterificação:
  - Emulsões contendo o efluente da reação de transesterificação.
    - i) Efluente total da reação + água (40% em massa)
    - ii) Fase rica em biodiesel (separada por decantação) proveniente do mesmo efluente anterior + água (40% em massa)
    - iii) Fase rica em biodiesel (separada por decantação) proveniente do mesmo efluente anterior + solução saturada de NaCl (40% em massa)
  - Emulsões contendo biodiesel etílico de soja e água em diferentes proporções. Foram avaliados os efeitos da presença de eletrólito (NaCl) e emulsificante (oleato de sódio) na estabilidade de alguns sistemas selecionados.

- Emulsões contendo óleo de soja, etanol, glicerina e biodiesel. Para efeito de comparação, em função de sua composição diferenciada, realizou-se o mesmo estudo com a utilização de óleo e biodiesel de mamona. Os sistemas foram preparados de modo a simular a composição na saída de um reator com uma conversão igual a 0,95. Os efeitos da quantidade de emulsificante e do tipo de matéria prima foram analisados.

O segundo capítulo contém uma revisão do tema e como os trabalhos de diferentes autores abordam o assunto. Dados experimentais obtidos da literatura sobre o equilíbrio de fases envolvendo os componentes de interesse podem ser visualizados. De forma resumida, foi criada uma tabela contendo referências sobre estudos de equilíbrio relacionados ao processo de produção de biodiesel para diversos tipos de matéria-prima.

Após a revisão da literatura, o capítulo seguinte apresenta uma descrição detalhada de toda a preparação para os experimentos realizados. Encontram-se descritos os materiais usados, assim como os procedimentos adotados para gerar os dados experimentais.

Os resultados obtidos, assim como as discussões pertinentes, podem ser consultados no capítulo 4. Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido, a modelagem termodinâmica e as análises de estabilidade em emulsões constam neste quarto capítulo.

Finalizando, têm-se as conclusões acerca do desenvolvimento do presente trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

# CAPÍTULO 2

## Revisão Bibliográfica

Uma revisão dos trabalhos produzidos pela comunidade científica, relacionados com o tema do presente trabalho, objetiva fornecer ao leitor ferramentas para compreender e analisar os resultados que serão apresentados em seguida.

O texto inicia pela descrição da matéria prima de interesse, o biodiesel. Uma breve contextualização do cenário nacional de produção deste biocombustível antecipa o mergulho no processo de produção. Contudo, o foco encontra-se na etapa que confere ao produto a especificação necessária à sua comercialização como combustível automotivo.

### 2.1 – Panorama do biodiesel no Brasil

O uso do biodiesel no Brasil cresceu de forma gradativa nos últimos anos. A mistura de 5% de biodiesel no diesel (B5), inicialmente esperada para entrar em vigor a partir de 2013 teve sua autorização antecipada para janeiro de 2010. O Boletim Mensal de Biodiesel, publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em março de 2012, indica a capacidade total de produção autorizada para comercialização no Brasil como sendo equivalente a 18.470,25 m<sup>3</sup>/dia.

Por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel, a mistura com biodiesel não requer mudanças nos motores de combustão por compressão (ciclo Diesel). Para isso, o Regulamento Técnico ANP N° 1/2008 estabelece o padrão de qualidade necessário para que o biodiesel possa ser comercializado no Brasil.

A Resolução ANP n° 7, de 19 de março de 2008, estabelece a seguinte definição para o biodiesel:

**Biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico.**

Na Figura (2.1) pode-se avaliar o crescimento da produção entre 2009 e 2011, em termos do volume total de biodiesel entregue pelas usinas nos leilões da ANP. Entre os anos de 2009 e 2010 ocorre um aumento expressivo no volume de biodiesel entregue nos leilões. Essa análise mostra como a decisão de usar 5 % de biodiesel no diesel (B5) de forma obrigatória afeta o mercado nacional. Em 2011 a produção estabiliza em relação ao ano anterior.

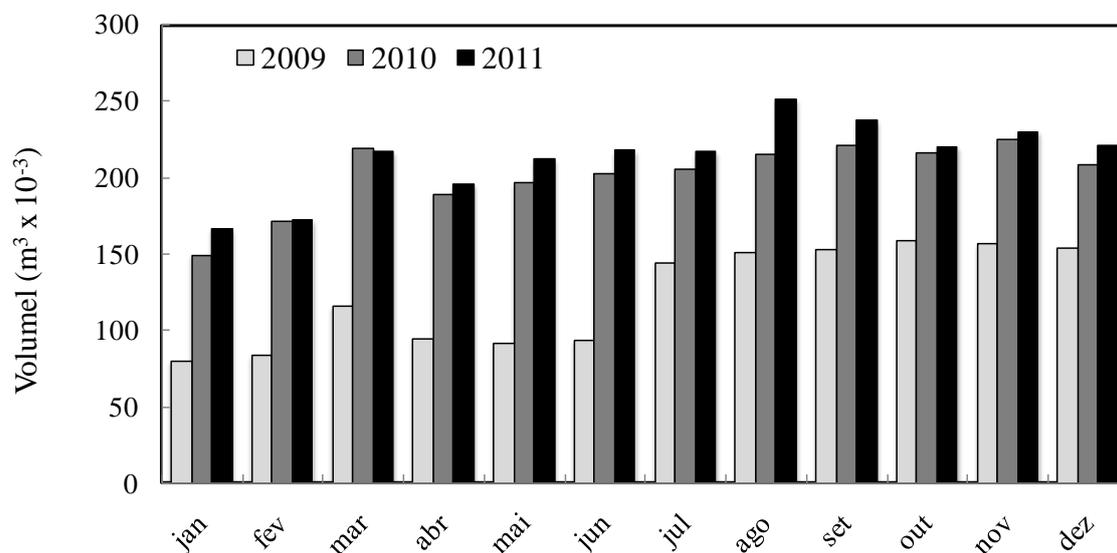


Figura 2.1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2009 e 2011 (ANP).

Com base no Boletim Mensal de Biodiesel publicado pela ANP, em março de 2012, tem-se que 71,10 % da produção nacional de biodiesel provém da utilização do óleo de soja como matéria-prima. Outras fontes significativas são a gordura bovina (17,95 %) e óleo de algodão (7,25 %). Em quatro anos do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) esse quadro sofreu uma tímida variação. O primeiro Boletim emitido pela agência reguladora, em novembro de 2008, apresenta distribuição semelhante em termos de oleaginosas usadas para produção do

biocombustível. Na época, o óleo de soja representava 78,50 % da matéria-prima, enquanto o sebo (gordura animal) contribuía com 16,10 % e o óleo de algodão 2,54 %.

O perfil das empresas Brasileiras, com dados de 2009, contava com cerca de 9 % das plantas autorizadas para operação utilizando apenas etanol em sua rota de produção. Note que, quando o percentual se refere à capacidade total de biodiesel, em m<sup>3</sup>/dia, produzido pelas plantas autorizadas para comercialização de B100, apenas 2% é obtido exclusivamente via rota etílica.

Um resumo destas informações pode ser visualizado nos gráficos apresentados pela Figura (2.2). Cabe ressaltar que algumas das autorizações citadas foram canceladas ou revogadas. Dessa forma, informações mais atuais podem apresentar alterações. O que se tentou passar foi um panorama da atual situação das indústrias de produção de biodiesel no Brasil. Acredita-se que no ano atual, 2012, o quadro geral tenha um perfil semelhante ao encontrado em 2009.

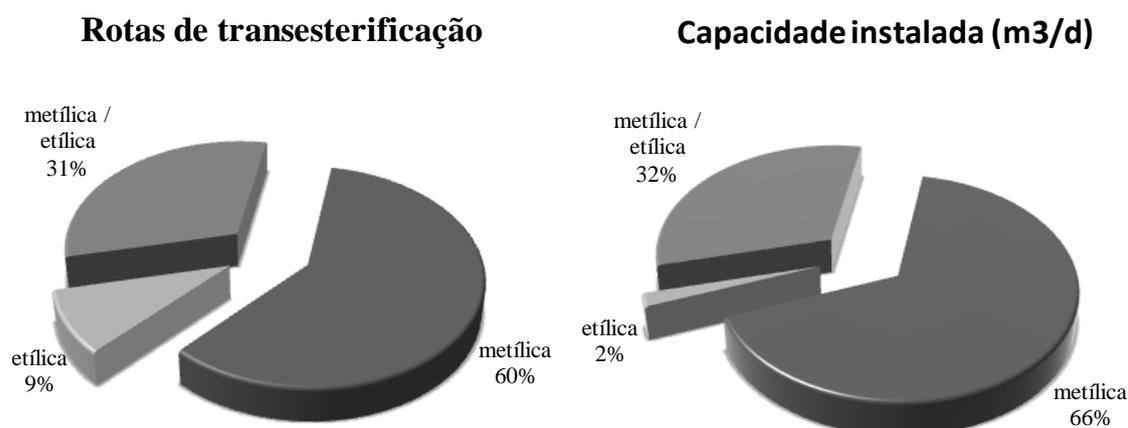


Figura 2.2 – Plantas autorizadas para produção de biodiesel e capacidade (m<sup>3</sup>/dia) no Brasil. (Adaptado de: Boletim Mensal de Biodiesel da ANP, dezembro de 2009).

Produzir biodiesel a partir do etanol garante sua origem provida integralmente da biomassa. Além disto, o carbono extra do etanol, quando comparado ao metanol, pode promover um pequeno aumento no número de cetano, propriedade relacionada com a qualidade de ignição do combustível (KNOTHE *et al.*, 2003). Outra importante vantagem do etanol associa-se ao fato dos ésteres etílicos possuírem pontos de névoa e fluidez menores quando comparados aos ésteres metílicos (ENCINAR *et al.*, 2007;

MOSER, 2009). Ao considerarmos esses fatores, os ésteres etílicos passam a ser favoráveis em locais onde a temperatura pode alcançar valores próximos de 0°C.

O processo produtivo do biodiesel conta com uma etapa de reação química, na qual o óleo vegetal ou gordura animal reage com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) produzindo ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina como subproduto. Após a reação os produtos passam por etapas de separação e purificação para garantir a qualidade exigida pela ANP.

A literatura a respeito da etapa de reação é ampla. Estudos realizados com diferentes tipos de catalisadores (ácido, alcalino ou enzimático) podem ser encontrados com certa facilidade. No entanto, os processos de separação e purificação não foram suficientemente explorados. O processo mais usual empregado nesta etapa da produção consiste em sucessivas lavagens com água ou hexano (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996; ZHANG *et al.*, 2003; HE *et al.*, 2006), mas não foram encontrados estudos consistentes sobre a quantidade de água ou o número necessário de lavagens, com base no comportamento termodinâmico dos sistemas envolvidos.

O refino dos produtos da reação de transesterificação é difícil e promove custo extra. Motores a diesel modernos têm um sistema de controle de injeção de combustível muito sensível. A alta viscosidade ocasiona uma atomização pobre do combustível, além disso, pode ocorrer uma combustão incompleta, formação de coque nos injetores e acúmulo de combustível no óleo lubrificante. O grau de pureza do biodiesel tem um efeito significativo nas suas propriedades combustíveis. Especialmente, a presença de triglicerídeos pode causar sérios problemas em sua aplicação. O combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador.

A glicerina é o principal subproduto da reação de transesterificação e deve ser removida do biodiesel para não causar impactos negativos em suas propriedades. Estágios consecutivos de lavagem com água são comumente utilizados para purificação do biodiesel, sendo utilizado, às vezes, algum outro solvente como hexano ou éter de petróleo (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996; AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002; ENCINAR *et al.*, 2005; FELIZARDO *et al.*, 2006).

Os alcoóis empregados com maior frequência nas reações de transesterificação são os alcoóis de cadeia curta como metanol e etanol. Segundo ENCINAR *et al.* (2002), estes dois alcoóis apresentam pequenas diferenças a respeito da cinética de reação e do

rendimento final em ésteres. Catalisadores básicos são mais efetivos na reação de transesterificação quando comparados aos catalisadores ácidos. Os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH) são muito utilizados para este propósito. Estes requerem tempos curtos para completar a reação, enquanto catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico, requerem maiores temperaturas e tempos mais longos (FREEDMAN *et al.*, 1984).

FREEDMAN *et al.* (1984) utilizaram metanol, etanol e butanol no processo de transesterificação do óleo de soja obtendo rendimentos de 96 a 98% após uma hora de reação. A razão molar álcool/óleo utilizada foi de 6:1 com catálise básica (NaOH) e temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool. Os autores observaram que o álcool deve ser utilizado em excesso para garantir um maior rendimento em ésteres e, desse modo, facilitar as etapas de purificação do biodiesel.

## 2.2 – Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel

O conhecimento do equilíbrio de fases é essencial não só para um melhor entendimento do processo de produção de biodiesel como também para melhorar a taxa de reação, a seletividade do produto desejado, e promover a separação da mistura em componentes puros.

Na reação de transesterificação de um óleo vegetal com etanol para formar ésteres etílicos, os reagentes (óleo e álcool) são parcialmente solúveis. A reação ocorre principalmente na fase do etanol, onde se encontra o catalisador básico. Logo, a taxa de reação depende fortemente da solubilidade do óleo no etanol. Contudo, a formação de biodiesel e glicerina durante a reação pode mudar a distribuição dos componentes nas diferentes fases formadas. Para LIU *et al.* (2008), os produtos finais da reação existem em duas fases líquidas. O mesmo comportamento não foi observado por ZHOU *et al.*, (2003), os quais citam que a separação pode ou não ocorrer no final da reação, dependendo das condições iniciais.

Em estudo comparativo visando avaliar a viabilidade de se produzir biodiesel de mamona usando o álcool etílico como reagente, LIMA NETO *et al.* (2006) não observaram uma separação de fases após a reação de transesterificação. O recurso

utilizado para promover o equilíbrio líquido-líquido foi remover o excesso de álcool por evaporação. Segundo relatado pelos autores, esta metodologia mostrou-se eficiente.

KURAMOCHI *et al.* (2009) utilizaram o método de contribuição de grupos para prever o equilíbrio de fases em sistemas envolvendo os componentes existentes na produção de biodiesel. Para predição do equilíbrio líquido-vapor dos binários metanol-biodiesel de soja e metanol-glicerina foram utilizados os modelos de KIKIC *et al.* (1980), FORNARI *et al.* (1994), Dortmund-UNIFAC (GMEHLING *et al.*, 1993) e o modelo UNIFAC original (FREDENSLUND *et al.*, 1975; HANSEN *et al.*, 1991). O biodiesel de soja foi representado por uma mistura de metil linoleato (61,3%), metil oleato (25,7%) e metil palmitato (13%). A comparação entre os dados experimentais e os resultados preditos revelou que os modelos UNIFAC original e Dortmund-UNIFAC apresentaram os melhores resultados. Porém, os desvios relativos encontrados foram significativos. O modelo UNIFAC original apresentou desvio mínimo de 8,6% para o sistema metanol-biodiesel, a 120 °C, e desvio máximo de 41,4% para o binário metanol glicerina, a 100 °C. Os desvios relativos para o modelo Dortmund-UNIFAC variaram entre 9,1 e 28,9%.

Além do equilíbrio líquido-vapor, KURAMOCHI *et al.* (2009) utilizaram os métodos de contribuição de grupos para prever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas bioiesel + álcool + glicerina e biodiesel + álcool + água. O modelo que melhor representou os dados experimentais foi o UNIFAC baseado em dados de equilíbrio líquido-líquido (MAGNUSSEN *et al.*, 1981). Porém, foram encontrados desvios relativos elevados, com valores entre 2,3 e 45,6 %.

Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo monooleína (monoglicerídeo formado pela glicerólise do metil oleato), glicerina e metil oleato a 408,15 K foram obtidos por NEGI *et al.* (2006). Durante a investigação da reação entre ésteres e glicerina foi observado que a concentração da glicerina na fase oleosa aumentou com a conversão, levando a uma aceleração da reação depois de um início lento. Observações similares da reação de transesterificação foram relatadas, o que motivou os autores a estudar o comportamento de fases do sistema citado. Os dados experimentais de equilíbrio foram comparados aos valores preditos pelo modelo UNIFAC, mas os resultados não foram satisfatórios.

Um resumo dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo os produtos da reação de transesterificação faz-se presente na Tabela 2.1.

Até o ano de 2005 eram escassos os dados de equilíbrio disponíveis para o biodiesel etílico, não havendo parâmetros estimados para os modelos termodinâmicos utilizados no cálculo do equilíbrio de fases. Por esse motivo, havia uma necessidade de mais pesquisas envolvendo etanol e biodiesel etílico.

Tabela 2.1 – Dados da literatura sobre equilíbrio de fases envolvendo biodiesel.

Componentes	Tipo de Equilíbrio	Modelo Termodinâmico	Referência
BD / GL / MetOH	ELL	-	KOMERS <i>et al.</i> (1995)
BD / GL / KOH	Distribuição entre fases	-	CHIU <i>et al.</i> (2005)
BD / GL / MetOH	% (w/w)	-	
BD / MetOH	ELV	Wilson	
GL / MetOH			
ÉSTER / GL / MetOH	ELL	UNIFAC	NEGI <i>et al.</i> (2006)
ÉSTER / GL / OV			
BD / MetOH / GL	ELL	-	ZHOU <i>et al.</i> (2006)
BD / MetOH / OV			
BD / GL / EtOH / NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Distribuição entre fases	-	ZHOU e BOOCOOCK (2006)
BD / GL / MetOH / NaOCH <sub>3</sub>	% (w/w)	-	
BD / EtOH / OV	ELL	-	LIU <i>et al.</i> (2008)
BD / EtOH / GL			
BD / H <sub>2</sub> O	ELL	CPA	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2008)
ÉSTER / GL / MetOH / HEXANO	ELL	UNIFAC	TIZVAR <i>et al.</i> (2008)
BD / GL	ELL	Wilson	FELICE <i>et al.</i> (2008)
BD / MetOH / GL / H <sub>2</sub> O			
BD / MetOH / GL	Distribuição de Metanol	-	
BD / MetOH / H <sub>2</sub> O			
BD / MetOH / GL / SB	Distribuição BD / SB	-	
BD / MetOH / GL	ELL	UNIQUAC	FRANÇA <i>et al.</i> (2009)
BD / EtOH / GL			

Tabela 2.1 (Continuação)

Componentes	Tipo de Equilíbrio	Modelo Termodinâmico	Referência
BD / MetOH GL / MetOH	ELV		
H <sub>2</sub> O / BD BD / MetOH / GL BD / MetOH / H <sub>2</sub> O	ELL	UNIFAC	KURAMOCHI <i>et al.</i> (2009)
EEt / EtOH / H <sub>2</sub> O	ELL	CPA EoS	FOLLEGATTI- ROMERO <i>et al.</i> (2010)
BD / EtOH / GL BD / EtOH / H <sub>2</sub> O	ELL	-	ARDILA <i>et al.</i> (2010)
BD / EtOH / GL	ELL	CPA EoS	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2011)
BD / EtOH / GL	ELL	NRTL	MESQUITA <i>et al.</i> (2011)
BD / EtOH / GL	ELL	UNIQUAC NRTL	MESQUITA <i>et al.</i> (2012a)
BD / EtOH / GL	ELL	NRTL UNIFAC-LLE	BASSO <i>et al.</i> (2012)
BD / EtOH / GL BD / EtOH / GL / NaOH	ELL	NRTL	MACHADO <i>et al.</i> (2012)
BD / EtOH / GL	ELL	NRTL	MESQUITA <i>et al.</i> (2012b)

GL / Glicerina; EtOH / Etanol; MetOH / Metanol; EEt / Ésteres Etflicos; BD / Biodiesel; OV / Óleo Vegetal; SB / Sabão

Os dados de equilíbrio de fases envolvendo biodiesel e os produtos da reação de transesterificação são recentes. Talvez por esse motivo não existam muitos trabalhos cujo objetivo seja otimizar os processos de separação e purificação do biodiesel. A indústria do biodiesel no Brasil também é recente, mas cresce a passos largos. O que significa aumento na produção e, como consequência, uma necessidade constante de buscar novas tecnologias.

A utilização de água como solvente na separação de glicerina, álcool e catalisador do biodiesel tem ampla aceitação na literatura. Porém, poucos são os trabalhos que se baseiam ou apresentam dados de equilíbrio de fases envolvendo os

componentes em questão. A quantidade limitada de dados experimentais justifica a falta de parâmetros para os modelos termodinâmicos que descrevem o equilíbrio líquido-líquido para este tipo de sistema. Por consequência, os processos de separação propostos na literatura procuram fundamentação em modelos de contribuição de grupos, modelos estes que podem levar a erros significativos de predição.

### 2.1.1 – Comportamento de misturas envolvendo biodiesel, glicerina e álcool

A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 moles de álcool por mol de triglicerídeo para formar 3 moles de éster e 1 mol de glicerina. Por ser uma reação de equilíbrio, um excesso de álcool permite aumentar a conversão deslocando a reação no sentido da formação de biodiesel. Porém, razões molares álcool/óleo muito altas resultam em excesso de álcool após a reação, interferindo na separação da glicerina devido a um aumento na solubilidade dos produtos formados.

KOMERS *et al.* (1995) apresentaram dados de solubilidade para dois sistemas compostos por biodiesel de colza + glicerina + metanol a 298,15 K. O primeiro sistema continha glicerina com percentagem em massa de água menor ou igual a 0,025 e um segundo sistema no qual a percentagem de água contida na glicerina era igual a 1 %.

Segundo ZHOU *et al.* (2003), embora a formação da fase rica em glicerina seja benéfica para que o equilíbrio químico se desloque na direção desejada, um efeito negativo pode ser relacionado a esta separação. O catalisador é solúvel na glicerina, e uma vez ocorrida a separação das fases, a reação pode diminuir a um ponto que a torna inviável. Uma solução apontada pelos autores seria utilizar maiores quantidades de álcool, assim como de um co-solvente, para garantir maiores conversões em curtos períodos de tempo.

ZHOU *et al.* (2003) realizaram um estudo sobre a produção de biodiesel etílico a partir de óleo de girassol e canola utilizando um co-solvente (tetrahidrofurano) para que a reação de transesterificação ocorra em uma única fase líquida. O objetivo do trabalho foi investigar os efeitos da razão molar álcool/óleo, a concentração de catalisador e a temperatura no equilíbrio químico da reação. Os resultados mostraram que para razões molares de etanol/óleo iguais a 20, 25 e 30:1 o equilíbrio foi alcançado entre 6 e 10 min de reação a 23 °C, utilizando 1,4 % em massa de KOH. Na razão molar de 6:1, comumente sugerida na literatura, o equilíbrio não foi alcançado com 30 min de reação.

A razão molar álcool/óleo ótima encontrada para a transesterificação com óleo de canola foi de 27:1, sendo que nestas condições não ocorre a formação de duas fases após a reação. Os autores observaram que mesmo com altos rendimentos, nas condições estudadas, é necessário buscar novas metodologias para otimizar a etapa de purificação do biodiesel etílico.

O equilíbrio líquido-líquido do sistema metil oleato + glicerina + metanol foi estudado por NEGI *et al.* (2006), nas temperaturas de 333,15 e 408,15 K. Os dados experimentais obtidos foram comparados com os valores preditos pelo modelo UNIFAC com parâmetros ajustados a partir de dados de ELL e ELV. A predição apresentou resultados satisfatórios em ambos os casos. Comparando os dados obtidos nas diferentes condições de temperatura, os autores concluíram que esta variável exerce pouca influência no comportamento do sistema. Cabe ressaltar que a formação de fase vapor foi negligenciada nos dados obtidos a 408,15 K.

LIU *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre o comportamento de fases dos componentes envolvidos na produção de biodiesel etílico de soja. Os autores apresentaram dados de equilíbrio líquido-líquido para dois sistemas ternários: biodiesel + álcool + óleo vegetal, na faixa de temperatura de 300,15 a 338,15 K; biodiesel + álcool + glicerina em temperaturas que variam entre 300,15 e 343,15 K. A Figura (2.3) apresenta os dados para o primeiro sistema a 300,15 K e na Figura (2.4) pode ser visualizado o diagrama para o segundo sistema nas temperaturas de 300,15, 323,15 e 343,15 K.

GUTIÉRREZ *et al.* (2009) simularam um processo de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de palma utilizando o programa Aspen Plus. Os autores utilizaram o modelo UNIFAC para o cálculo das propriedades das duas fases líquidas formadas. Valores modificados dos parâmetros de interação foram utilizados para as substâncias envolvidas na reação de transesterificação. Estes valores foram obtidos do trabalho de BATISTA *et al.* (1999). Parte dos dados de propriedades físicas dos componentes requeridos para a simulação foi obtida do trabalho de WOOLEY E PUTSCHE (1996). O cálculo da purificação do biodiesel foi feito pela simulação de uma coluna de lavagem com água aquecida. A fase da glicerina teve o etanol recuperado em uma segunda unidade de separação.

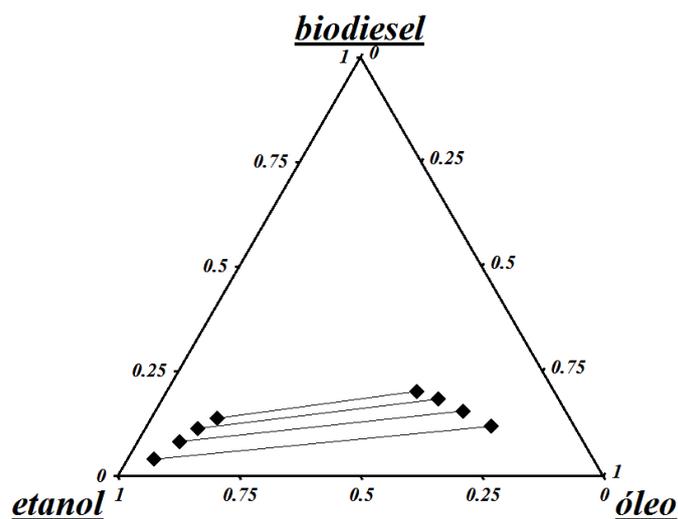


Figura 2.3 – Diagrama ternário do sistema biodiesel + etanol + óleo de soja.  
Temperatura de 300,15 K (LIU *et al.*, 2008).

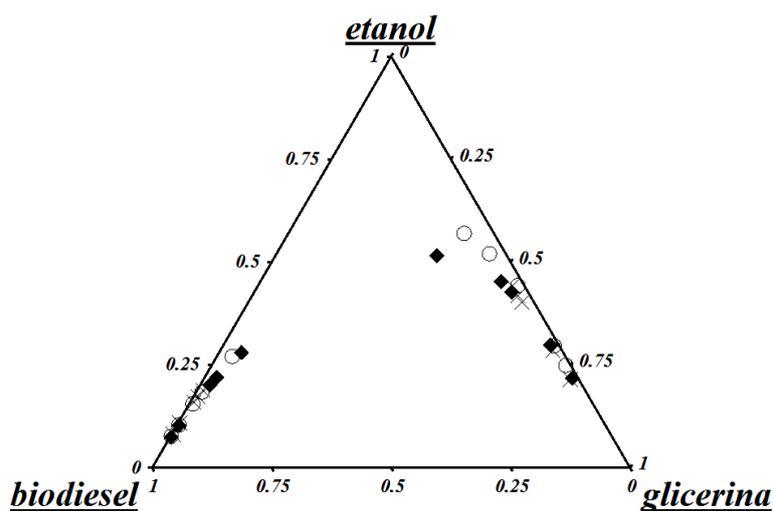


Figura 2.4 – Diagrama ternário do sistema biodiesel de soja + etanol + glicerina.  
(○) 300,15 K; (×) 323,15 K; (◆) 343,15 K (LIU *et al.*, 2008).

Dados de solubilidade para o sistema contendo biodiesel metílico de mamona, glicerina e álcool nas temperaturas de 298 K (metanol), 298 e 333 K (etanol) foram obtidos por FRANÇA (2008). Os resultados mostraram que o tipo de álcool exerceu pouca influência na solubilidade da fase rica em glicerina para os sistemas estudados e observou-se um ligeiro aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. O sistema contendo biodiesel produzido a partir do óleo de mamona mostrou-se mais

solúvel quando comparado aos dados de equilíbrio para o sistema contendo biodiesel produzido a partir do óleo de pinhão manso (ZHOU *et al.*, 2006). Na Figura (2.5) pode ser observado o efeito do tipo de biodiesel na solubilidade dos sistemas ternários. Este comportamento pode ser explicado pela presença do grupamento hidroxila na cadeia do éster ricinoleato de metila, o qual constitui cerca de 90 % da composição do biodiesel de mamona.

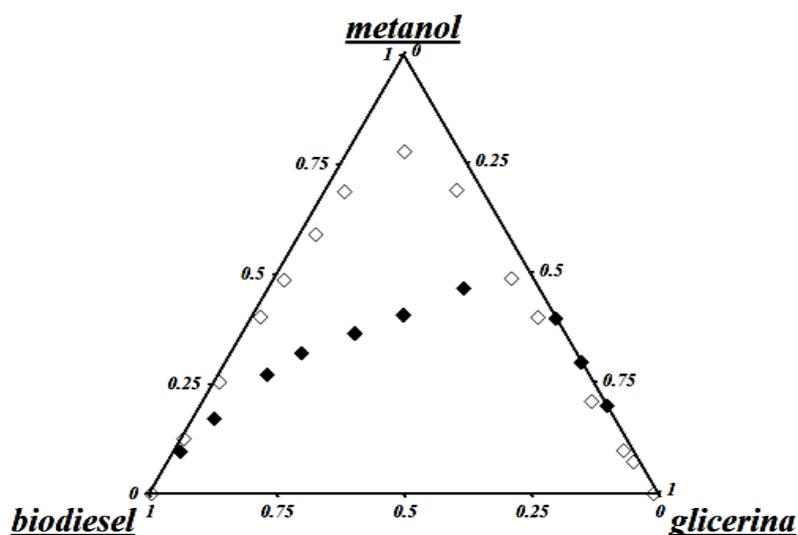


Figura 2.5 – Equilíbrio de sistemas contendo (♦) biodiesel de mamona (FRANÇA, 2008) e (◇) biodiesel de pinhão manso (ZHOU *et al.*, 2006) + glicerina + metanol a 298,15 K.

Embora a catálise homogênea seja o método mais conhecido e utilizado na produção do biodiesel, existem dificuldades em achar as melhores condições de operação sem dados de equilíbrio de fases. Essa afirmação assume maiores proporções em vista da produção de biodiesel envolver os seguintes processos de separação e purificação nos quais o equilíbrio de fases atua: separação de biodiesel bruto do sistema reacional, recuperação do álcool presente tanto no biodiesel quanto na glicerina brutas, e lavagem do biodiesel. Porém, a disponibilidade de dados de equilíbrio necessários ao desenvolvimento ou otimização destes processos é limitada (KURAMOCHI *et al.*, 2009).

Em estudo sobre solubilidade, realizado para sistemas contendo biodiesel etílico de soja e mamona, etanol, glicerina e água, ARDILA *et al.* (2010) mostraram que, em

grandes intervalos, a temperatura exerce influência no comportamento do equilíbrio líquido-líquido. Os autores apresentaram resultados indicando aumento de solubilidade para um intervalo de temperatura de 45 K, mas pouca alteração para intervalos de 10 K. Os sistemas ternários abordados foram: biodiesel de soja + etanol + glicerina a 298, 333 e 343 K; biodiesel de soja + etanol + água a 298 e 323 K.

### 2.1.2 – Distribuição de catalisador nas fases em equilíbrio

CHIU *et al.* (2005) realizaram um estudo sobre a distribuição do catalisador (KOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e do álcool (metanol) entre as fases líquidas em equilíbrio formadas após a reação de transesterificação. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C e 75 °C, com variação na quantidade de álcool do sistema, ou seja, na razão molar álcool/óleo. Os resultados mostraram que houve um aumento da quantidade de catalisador e de álcool na fase rica em biodiesel com o aumento da temperatura. Como não foram feitas análises do teor de biodiesel na fase rica em glicerina e do teor de glicerina na fase rica em biodiesel, torna-se impreciso fazer conclusões a respeito do efeito da quantidade de álcool na distribuição do catalisador entre as fases.

ZHOU e BOOCOOCK (2006) realizaram um estudo sobre a distribuição dos componentes, inclusive o catalisador, nas fases líquidas formadas após a reação de transesterificação. Foram utilizados metanol e etanol para a produção do biodiesel. As reações foram conduzidas por um período de uma hora, utilizando-se razões molares álcool/óleo de 6:1 e 1 % (w/w), em relação ao óleo, de catalisador metóxido e etóxido de sódio. Os produtos da reação foram centrifugados para garantir a separação completa das fases. Os autores não citaram nenhum tipo de dificuldade na separação das fases para as condições estudadas. Os resultados observados mostraram que 42% do metanol permanecem na fase rica em biodiesel após a reação. No caso do etanol, esta quantidade aumenta para 75,4 %. Um comportamento similar foi observado para a glicerina. Na metanólise a glicerina se distribui em 2,3 % na fase rica em biodiesel, aumentando significativamente para 19,3 % no caso da reação com etanol. A Tabela 2.2 apresenta os valores de distribuição de álcool (metanol e etanol), glicerina, ésteres e catalisador nas fases líquidas em equilíbrio após a reação de transesterificação. O catalisador também apresenta maiores teores na fase rica em biodiesel quando a transesterificação é feita via rota etílica.

Tabela 2.2 – Distribuição de ésteres, álcool, glicerina e catalisador entre as fases ricas em glicerina e ésteres (ZHOU e BOOCOOCK, 2006).

	metanólise <sup>a</sup>		etanólise <sup>b</sup>	
	fase ésteres	fase glicerina	fase ésteres	fase glicerina
glicerina	2,3%	97,7%	19,3%	80,7%
álcool	42,0%	58,0%	75,4%	24,6%
éster	99,0%	1,0%	99,0%	1,0%
NaOR	5,8%	94,2%	10,1%	89,9%

<sup>a</sup> R = CH<sub>3</sub>

<sup>b</sup> R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Os resultados apresentados na Tabela 2.2 mostram claramente que o biodiesel etílico apresenta maiores dificuldades do que o biodiesel metílico no que diz respeito aos processos de separação e purificação. Chama a atenção o fato de que a quantidade de catalisador na fase rica em biodiesel após a reação com etanol praticamente dobra quando comparada à reação com metanol. Embora seja difícil medir dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvendo os componentes da reação de transesterificação na presença do catalisador, uma vez que pode ocorrer reação química, fica evidente que este comportamento pode ser um fator complicador nos processos de separação, e deve ser levado em conta.

### 2.3 – Metodologias de purificação na produção de biodiesel

KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) investigaram a etapa de refino da mistura obtida pela reação de transesterificação de óleo de colza com metanol. O primeiro procedimento utilizado pelos autores foi colocar a mistura em um funil de separação ocorrendo assim a formação de duas fases líquidas. A fase inferior, rica em glicerina, pôde ser separada por decantação e a fase superior seguiu para três diferentes processos de refino: (I) lavagem da mistura com água destilada aquecida a 50, 65 e 80 °C; (II) dissolução da mistura em éter de petróleo seguido de lavagem com água destilada; (III) neutralização da mistura com ácido sulfúrico. Para a remoção da água residual, o uso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquecido mostrou-se apropriado.

A formação de sabão durante a transesterificação etílica do óleo de colza foi relatada por PETERSON *et al.* (1996) como sendo uma das dificuldades na produção de biodiesel utilizando o etanol. A glicerina formada durante o processo é insolúvel no biodiesel, e carrega parte do catalisador básico dissolvido quando a separação das duas fases líquidas é feita. Em consequência desta separação inicial, alguns sub-produtos indesejáveis capazes de formar emulsões permanecem na fase rica em ésteres causando problemas na etapa de lavagem. Os testes realizados mostraram que apenas traços de sabão são necessários para promover a emulsificação do éster com a água de lavagem. Os autores observaram que a agitação da glicerina na fase rica em ésteres, junto com a água de lavagem, promove a remoção destes componentes e as lavagens subsequentes podem ser realizadas sem que ocorra a formação de emulsões.

Um estudo realizado por KORUS *et al.* (1996) teve como objetivo verificar a influência da temperatura, tipo de catalisador, nível de agitação e quantidade de água na reação de transesterificação de óleo de canola com etanol. Os autores também verificaram a influência destas variáveis na separação do biodiesel e da glicerina formados. Álcool em excesso foi utilizado na razão álcool/óleo de 6:1. Durante o processo de lavagem formou-se uma emulsão, a qual acarretou num tempo de separação entre 24 e 48 horas da fase aquosa frente à fase rica em biodiesel. A quantidade de água presente no sistema foi a variável que causou maior impacto na conversão. Quanto maior o teor de água, menor a conversão encontrada. O tipo de catalisador utilizado foi uma variável importante para a separação das fases ricas em biodiesel e glicerina após a reação. A temperatura não afetou a conversão final da reação. Uma agitação rigorosa mostrou-se necessária para que os reagentes tivessem um contato íntimo durante o curso da reação, promovendo assim um maior grau de conversão.

ENCINAR *et al.* (2002) realizaram um estudo sobre a influência da temperatura, tipo e concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo na reação de transesterificação do óleo de *Cynara cardunculus* L. com etanol. A estratégia utilizada pelos autores para promover a separação das fases após a reação foi adicionar 25 % de glicerina, com base na massa do óleo utilizado. O resultado foi a formação de uma fase superior rica em biodiesel e uma fase inferior contendo a glicerina adicionada para auxiliar a separação das fases e a glicerina produzida após a reação, excesso de etanol, catalisador, emulsão formada durante a reação, além de mono e di glicerídeos. Após a separação das fases por decantação, o etanol foi removido da fase rica em ésteres por

destilação a 80 °C e o catalisador removido através de lavagens sucessivas com água. Por último, a água foi eliminada pela adição de CaCl<sub>2</sub> seguida pelo processo de filtração.

Água e hexano foram usados por ZHANG *et al.* (2003) como solventes nas etapas de separação e purificação do biodiesel. O uso apenas de hexano como solvente não apresentou uma recuperação completa do biodiesel. A adição de água ao sistema mostrou-se necessária para evitar perdas do produto, o que ocasionou em um aumento do número de estágios de separação, além de aumentar as dimensões necessárias para garantir o mesmo rendimento em determinados equipamentos.

ZHANG *et al.* (2003), desenvolveram quatro diferentes fluxogramas para produção de biodiesel através de simulação de processos utilizando o programa computacional HYSYS. A técnica utilizada para separar o biodiesel da glicerina, do metanol e do catalisador foi a extração líquido-líquido. Dois diferentes modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade foram utilizados, NRTL e UNIQUAC. Foi relatado que o uso dos modelos termodinâmicos levou a diferenças nos resultados das simulações. Independente do modelo utilizado no cálculo do coeficiente de atividade, os dados de equilíbrio de fases devem estar consistentes com os valores experimentais para o sistema em questão. A diferença provocada pelos modelos UNIQUAC e NRTL nos resultados das simulações pode estar relacionada a parâmetros mal estimados.

Três métodos tradicionais para as etapas de separação e purificação na produção de biodiesel foram comparados por HE *et al.* (2006). Os métodos envolvem a lavagem com água destilada, solução de ácido clorídrico e utilização de outro solvente (hexano ou éter de petróleo) seguido de lavagem com água destilada. Biodiesel com alto grau de pureza (97,5 %) foi obtido nos três processos de separação. Porém, sérios problemas de emulsificação ocorreram, levando a perdas significativas do produto. Em todos os três métodos foi utilizada uma razão volumétrica biodiesel/solvente de 1:1. A escolha desta razão volumétrica não teve nenhum critério especificado e nenhuma menção foi feita a respeito do comportamento termodinâmico das fases em equilíbrio dos sistemas estudados. Os autores propuseram uma nova metodologia, bastante promissora, para a purificação do biodiesel, baseada no uso de membrana. A formação de emulsões foi evitada e houve uma diminuição na perda de produto. A pureza do biodiesel obtida foi de aproximadamente 99 %.

HAERTEL *et al.* (2007) produziram biodiesel etílico e metílico de mamona com catálise alcalina. Após a reação os autores realizaram três diferentes processos visando investigar a melhor forma de promover a separação de fases entre biodiesel e glicerina. A produção do biodiesel de mamona utilizando etanol resultou em maiores dificuldades na separação entre biodiesel e glicerina, além da formação de sabão. A solução proposta para minimizar a produção de sabão foi neutralizar os produtos formados com ácido sulfúrico ainda no reator onde ocorreu a reação. Essa neutralização, porém, levou a um aumento na acidez do biodiesel.

KUCEK *et al.* (2007) investigaram a transesterificação etílica do óleo de soja em diferentes condições operacionais. Após a reação, o etanol foi removido por evaporação em baixa pressão promovendo a separação das fases ricas em biodiesel e glicerina. Porém, nas reações cuja razão molar álcool/óleo utilizada foi de 6:1 e concentração de catalisador igual a 0,3 % em relação à massa de óleo, não houve separação de fases depois da remoção do etanol. Em todos os experimentos realizados houve formação de sabão durante o processo de lavagem com água, sendo que as menores concentrações de sabão foram obtidas nas reações com baixa concentração de catalisador e razões molares álcool/óleo maiores.

De acordo com TIZVAR *et al.* (2008), a solubilidade relativamente alta do biodiesel no hexano e da glicerina no sistema metanol-água favorece a remoção da glicerina contida na fase rica em biodiesel após a reação de transesterificação. O próximo passo na purificação do biodiesel seria remover o hexano por destilação. Para entender melhor este processo, os autores mediram dados de equilíbrio em fase líquida para o sistema quaternário contendo metil oleato, glicerina, hexano e metanol nas condições de temperatura e pressão ambientes ( $T = 293,15 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ bar}$ ). Os dados foram comparados aos dados calculados pelo modelo UNIFAC e apresentaram boa correlação.

Biodiesel etílico de soja foi preparado por LIU *et al.* (2008) utilizando NaOH como catalisador. A razão molar álcool/óleo utilizada foi de 12:1. A reação foi conduzida numa temperatura de 348,15 K durante duas horas. A metodologia adotada pelos autores para a etapa de separação do biodiesel teve como primeiro passo a destilação do etanol sob vácuo. Nenhum comentário foi feito com relação à formação de duas fases líquidas em equilíbrio após a reação. Para prevenir a formação de emulsão, após a remoção da fase rica em glicerina, os autores realizaram uma primeira lavagem com solução de ácido sulfúrico (1 % em relação à massa do óleo). O biodiesel foi

lavado com água quatro vezes e, em seguida, aquecido até 378,15 K para remoção de água, permanecendo nesta temperatura durante 3 horas. Segundo os autores, a quantidade total de ésteres no produto final foi de 99,2 %.

PREDOJEVIC (2008) propôs em seu trabalho caracterizar o biodiesel produzido a partir do óleo de fritura, assim como investigar a influencia de diferentes métodos de purificação nas propriedades e no rendimento dos produtos obtidos. O autor selecionou três diferentes métodos para purificação do biodiesel: (i) cromatografia em coluna de sílica gel, (ii) lavagem com solução de ácido fosfórico a 5 % e (iii) lavagem com água destilada aquecida a 50 °C. O trabalho apresenta a mesma lacuna que pode ser observada em KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) e HE *et al.* (2006), nos quais não houve critério para a quantidade de solvente adicionada nas etapas de lavagem. Os resultados mostraram que a pureza final do biodiesel foi similar nos três métodos de purificação utilizados. Em contra partida, a lavagem com água destilada apresentou menor rendimento em ésteres.

Óleo de palma e etanol foram selecionados por GUTIÉRREZ *et al.* (2009) para serem utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por transesterificação com catálise básica. A razão molar álcool/óleo utilizado foi de 6:1 conforme sugerido por MARCHETTI *et al.* (2007) e VAN GERPEN (2005). Segundo os autores a mistura de produtos e reagentes em excesso foi mandada para um decantador prosseguindo a separação das fases líquidas formadas, estando o etanol distribuído entre as duas fases. Neste caso específico, a separação das fases em equilíbrio é muito lenta, podendo levar até dois dias para ocorrer. A configuração pode ser visualizada na Figura (2.6-a).

Outra metodologia abordada por GUTIÉRREZ *et al.* (2009), e simulada através de programação computacional, consiste na utilização de um reator-extrator multi-estágio (o qual está em desenvolvimento segundo os autores) que promove a remoção contínua das fases líquidas ricas em biodiesel e glicerina. A Figura (2.6-b) apresenta um esquema com a configuração mencionada. Para obter um biodiesel de alta pureza, a corrente rica em biodiesel é lavada com água aquecida para remoção do excesso de catalisador (KOH) e o sabão que pode ser formado durante o curso da reação. A fase rica em glicerina é direcionada para outra unidade de separação onde parte do etanol pode ser recuperado.

NUR *et al.* (2009) utilizaram partículas de micro gel (polímeros e co-polímeros baseados no poli-N-isopropilacrilamida) para remover água de biodiesel através de

absorção. O tratamento do biodiesel consistiu da adição de diferentes concentrações de micro gel (5, 10 e 12 mg/ml), e agitação vigorosa seguida de repouso por um período de 24 horas. Uma das vantagens do processo está na possibilidade de recuperação do absorvente. Os resultados mostraram que, após o segundo tratamento com 10 mg/ml de partículas coloidais de micro gel formadas do homo-polímero, o biodiesel produzido apresentou um teor de água abaixo do limite máximo permitido pela normas Européias de qualidade.

Recentemente, HAYYAN *et al.* (2009) propuseram um novo solvente para separar a glicerina do biodiesel. Os autores utilizaram um líquido iônico formado em um sal de amônia. Os experimentos realizados atingiram os requisitos internacionais referentes ao teor de glicerina permitido no biodiesel. Porém, mais estudos devem ser conduzidos para otimizar a recuperação do solvente.

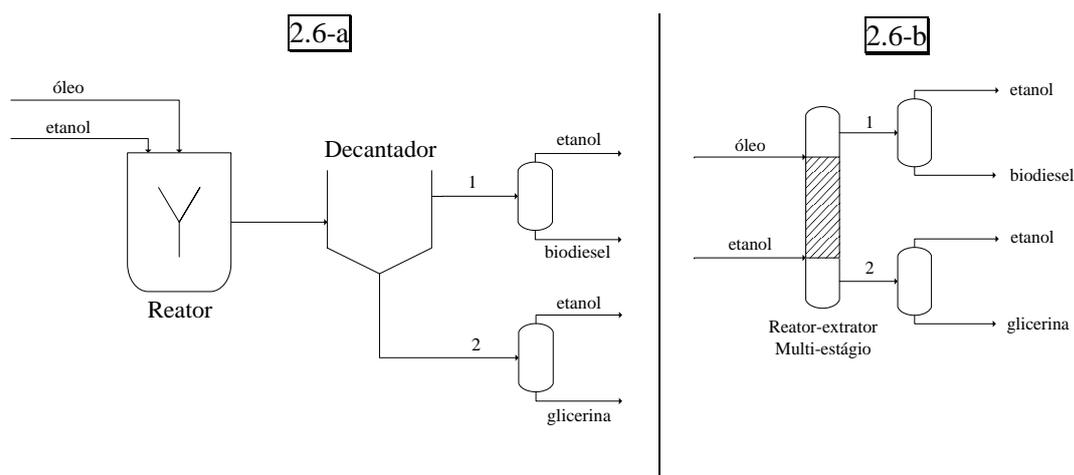


Figura 2.6 – Diagrama de produção do biodiesel – adaptado de GUTIÉRREZ *et al.* (2009). a) Configuração convencional. b) Configuração integrada envolvendo extração reativa. (1) corrente rica em biodiesel, (2) corrente rica em glicerina.

Mais uma vez fica evidente a necessidade do ajuste de modelos termodinâmicos que possam descrever o comportamento de fases em sistemas que envolvem os produtos da reação de transesterificação. Dessa forma torna possível realizar simulações para otimização do processo de extração.

## 2.4 – Conceitos em emulsões

Uma emulsão consiste da mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, na qual um dos líquidos encontra-se disperso na forma de pequenas gotas esféricas. O tamanho das gotas em uma emulsão provoca um forte impacto em sua estabilidade, nas propriedades óticas e reológicas. Em produtos alimentícios, por exemplo, o diâmetro médio de uma gota encontra-se na faixa de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$  (McCLEMENTS, 2007).

Levando em conta a distribuição de tamanhos de gota podem-se relacionar os sistemas emulsionados como monodispersos (gotas que possuem o mesmo tamanho) ou polidispersos (gotas que apresentam um intervalo de tamanhos). Cabe ressaltar que, ao reportar informações a respeito do tamanho das gotas, faz-se necessário especificar qual tipo de medida está sendo considerado, diâmetro ou o raio. Emulsões polidispersas podem ser caracterizadas por uma distribuição de tamanho de gotas.

A classificação de sistemas em emulsão pode ser feita de acordo com a distribuição espacial relativa das diferentes fases. Emulsões que consistem de gotas de óleo dispersas em fase aquosa são denominadas óleo em água (*oil-in-water*, O/W). Um exemplo deste tipo de emulsão pode ser visto na Figura (2.7). Aquelas que contêm gotas de água dispersas em fase oleosa são conhecidas como água em óleo (*water-in-oil*, W/O). O material que se transforma em gotas denomina-se como fase dispersa e o material ao redor dessas gotas é a fase contínua. A concentração de gotas em uma emulsão influencia sua textura, estabilidade e aparência.

Sistemas contendo emulsão podem apresentar cargas elétricas devido à adsorção de moléculas ionizadas ou ionizáveis na superfície das gotas. As características elétricas da superfície das gotas dependem do tipo e concentração das espécies adsorvidas, assim como composição iônica e propriedades físicas da fase dispersa. A carga de uma gota em emulsão é importante, pois pode determinar a natureza de sua interação com outras espécies carregadas ou seu comportamento na presença de um campo elétrico.

Uma camada de íons com um único sinal fica adsorvida fortemente na superfície da gota, sendo o sinal desta carga dependente da natureza da superfície, além de outros fatores. A superfície como um todo apresenta neutralidade, e um número equivalente de cargas opostas àquela da primeira camada estão presentes na atmosfera iônica adjacente,

estrutura conhecida pelo nome de dupla camada elétrica, tornando-se mais tênue à medida que a distância da superfície da gota aumenta.

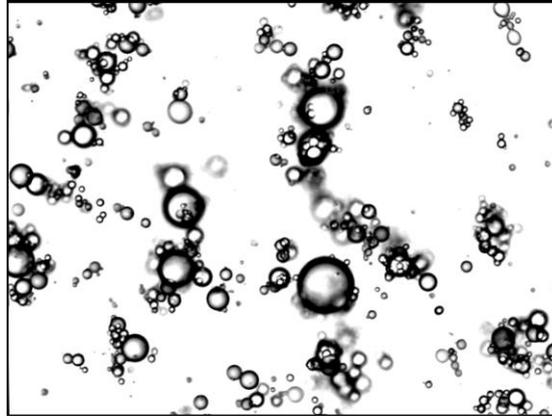


Figura 2.7 – Foto micrografia de emulsão constituída por gotas de óleo dispersas em fase aquosa contínua (McCLEMENTS, 2007).

Uma representação da chamada dupla camada elétrica, que ocorre em sistemas emulsionados, pode ser visualizada na Figura (2.8). Parte da atmosfera iônica se move com o solvente, e outra parte permanece adsorvida na superfície. Como resultado, a fase líquida contínua e a superfície das gotas dispersas tem carga elétrica líquida diferentes, e a aplicação de um campo elétrico produz um movimento relativo (LIU *et al.*, 2004).

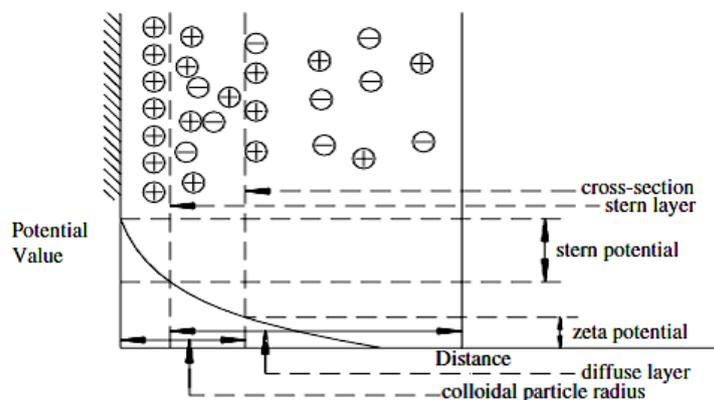


Figura 2.8 – Representação esquemática da dupla camada elétrica em sistema emulsionado (LIU *et al.*, 2004).

A interface consiste de uma região pequena que circunda cada gota emulsionada, e contém uma mistura de óleo, água e moléculas de emulsificante, podendo existir ainda íons ou outros tipos de moléculas. As propriedades da região interfacial são determinadas pelo tipo, concentração e interação de cada espécie ativa presente. A largura e reologia da região interfacial influenciam na estabilidade da emulsão.

O termo “estabilidade de emulsão” refere-se à capacidade de uma emulsão em resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo, podendo ser afetada por meio de diferentes mecanismos.

Em geral, a densidade das gotas em uma emulsão difere da densidade do líquido que as rodeiam, provocando a ação de forças gravitacionais. Se as gotas possuírem densidade menor do que a fase líquida contínua, estas terão uma tendência de mover-se para cima, caracterizando o processo de *cremeação*. Nos casos em que as gotas apresentam densidade maior, ocorre o movimento descendente, denominado *sedimentação*.

Floculação é o termo usado para definir o processo no qual duas ou mais gotas permanecem unidas formando um agregado onde cada gota mantém suas características iniciais. Há uma tendência em ocorrer o fenômeno quando interações de atração entre as gotas predominam frente às interações repulsivas de longo alcance, mas não frente às interações repulsivas de curto alcance (McCLEMENTS, 2007).

Outro processo que ocorre em muitos sistemas emulsionados, no qual duas ou mais gotas se unem para formar uma única gota maior, denomina-se coalescência. As forças gravitacionais (sedimentação ou *cremeação*) podem atuar de forma acelerada quando ocorre o processo de coalescência, resultado de um aumento no tamanho das gotas. Adicionalmente, podem ser atribuídas mudanças na aparência da emulsão, pois gotas maiores tendem a dispersar a luz de forma menos efetiva do que gotas menores. Logo, uma emulsão pode apresentar aspecto de menor turbidez e coloração mais intensa quando sofre coalescência. Uma discussão mais aprofundada pode ser encontrada no trabalho de McCLEMENTS (2002).

Influências na textura, estabilidade e aparência de emulsões podem ser observadas em função de sua concentração. Comumente encontra-se na literatura a medida de concentração expressa na forma de fração mássica da fase dispersa ( $\phi_m$ ).

Esta unidade equivale à massa de gotas ( $m_D$ ), dividida pela massa total do sistema ( $m_E$ ).

O tempo necessário para ocorrer a quebra de uma emulsão, ou separação de fases, pode variar desde poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação (SHAW, 1975; McCLEMENTS, 2007).

Em termos de propriedades físico-químicas, as emulsões sofrem fortemente influência de determinadas características da fase dispersa como concentração, tamanho de gota, carga e propriedades interfaciais. O tamanho ou distribuição de tamanho de gotas em emulsão causam impacto em sua estabilidade, propriedades ópticas e reologia.

As diferentes interações entre as fases dispersa e contínua constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade das emulsões. Segundo JUNIOR e VARANDA (1999) as interações na superfície das gotas incluem repulsão eletrostática, repulsão estérica, forças de Van der Waals e de solvatação. Simultaneamente às interações de superfície também atuam forças hidrodinâmicas.

A estabilidade/instabilidade é controlada pelas propriedades da camada adsorvida na superfície das gotas em emulsão. A estrutura dessa camada é uma função da composição e da concentração do emulsificante presente. Alguns dos parâmetros que determinam a estabilidade de emulsões são o tamanho da gota, carga superficial (representada pelo potencial zeta) e energia livre de interação superficial (WIACEK e CHIBOWSKI, 1999).

Existem equipamentos capazes de identificar mudanças na concentração de emulsões e, em alguns casos, tamanho de gota, ao longo da altura da amostra e em função do tempo. Uma das metodologias consiste na leitura da dispersão da luz incidida sobre a amostra. A análise fundamenta-se no fato de que a desestabilização de emulsões resultante de coalescência ou efeitos gravitacionais leva à migração das gotas.

A propagação da luz através de uma dispersão concentrada pode ser usada para caracterizar a estabilidade físico-química do sistema. Um equipamento chamado Turbiscan permite a análise da desestabilização de dispersões líquidas concentradas. Seu funcionamento baseia-se numa fonte que pulsa luz infravermelha através da emulsão e dois detectores sincronizados. O detector de transmissão recebe a luz que passa pela amostra, enquanto o detector de refletância recebe a luz refletida pela amostra em uma angulação de  $135^\circ$  da fonte emissora (MENGUAL *et al.*, 1999).

MÁRQUEZ *et al.* (2007) analisaram a estabilidade de modelos de emulsões preparadas com água destilada, óleo de girassol refinado e diferentes emulsificantes. Para baixas concentrações de água foi observada a formação de emulsões do tipo água-em-óleo (w/o), enquanto altas concentrações resultaram em emulsões do tipo água-em-óleo-em-água (w/o/w). Análises em Turbiscan mostraram que as emulsões w/o sofreram desestabilização por coalescência e sedimentação. No caso de emulsões w/o/w a formação de creme foi observada, tendo sua estabilidade diminuída com o aumento do teor de água e aumentada para altas concentrações de emulsificante.

#### 2.4.1 – Desestabilização de emulsões

Existem diferentes métodos capazes de desestabilizar um sistema emulsionado. Em seu trabalho sobre os efeitos de agentes químicos na demulsificação de emulsões do tipo água-em-óleo NOUR *et al.* (2007) citam algumas alternativas como separação gravitacional, coalescência eletrostática, filtração e centrifugação.

A desestabilização da emulsão pode ocorrer pela presença de uma solução salina dissolvida na fase aquosa. Este fenômeno ocorre devido aos íons desta solução competirem pela água de hidratação na parte polar do surfactante (agente emulsionante tensoativo), o que desestabiliza energeticamente a emulsão, favorecendo a coalescência da fase dispersa (SCHWAB *et al.*, 1988).

De acordo com GUTIERREZ *et al.* (2008) o tamanho da gota é um fator chave para o tratamento de emulsões do tipo óleo em água, pois influencia as propriedades da emulsão. A adição de um sal coagulante geralmente causa a desestabilização da emulsão aumentando o tamanho das gotas e provocando o efeito de coalescência. Os autores estudaram a influência da adição de  $\text{CaCl}_2$  na distribuição do tamanho de gotas de uma emulsão óleo em água comercial utilizada em processos mecânicos. A adição do coagulante levou a um aumento no tamanho das gotas, diminuição substancial do valor absoluto do potencial zeta, além da formação de creme e clarificação da amostra em menor tempo, indicando forte influência na desestabilização da amostra.

Dados experimentais apresentados por XIA *et al.* (2004) mostraram a desestabilização de uma emulsão água em óleo na presença de pequenas quantidades de sais inorgânicos. Além da adição de sais, outra variável usada para desestabilizar a emulsão foi a radiação por microondas. A desestabilização, assim como a transmissão

de luz através da emulsão, aumentou efetivamente pela adição de sais inorgânicos. A separação entre o óleo e a água pode ser realizada em um curto período de tempo ao utilizar-se a alimentação de microondas.

RIOS *et al.* (1998) estudaram o efeito de eletrólitos na estabilidade de emulsões aquosas de três óleos comerciais. Os autores utilizaram  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  como agentes coagulantes. A adição de um sal inorgânico promoveu a desestabilização de duas das emulsões estudadas, porém em temperaturas acima de 40 °C ocorreu a desestabilização da emulsão do terceiro óleo. Grande parte do óleo emulsificado foi removida nos primeiros 5 minutos de separação, após adição do sal.

#### 2.4.2 – Emulsões em biodiesel

Na produção de biodiesel catalisada por base, além da reação de transesterificação, pode ocorrer a saponificação dos ésteres metílicos ou etílicos ou dos próprios triglicerídeos, através de hidrólise básica. A saponificação é a formação de sabão, isto é, sais de ácidos graxos, o que também pode ocorrer devido a um alto teor de ácidos graxos livres no óleo. A formação de sabão implica em dois problemas químicos, esta reação consome a base utilizada na catálise da reação e a presença de sabão na mistura reacional estabiliza a emulsão biodiesel/glicerina (RINALDI *et al.*, 2007).

Segundo RINALDI *et al.* (2007), durante a reação de transesterificação a água exerce papel negativo, principalmente a altas temperaturas, pois permite a hidrólise dos ésteres de ácidos graxos, formando ácidos carboxílicos que são neutralizados pelo catalisador básico, desativando-o e formando sabão. Os autores observaram que a presença de maior quantidade de sabão dificulta a separação das fases após a reação de transesterificação. Na Fig. 2.9 estão representadas as reações de transesterificação e saponificação, respectivamente.

Para ZHOU *et al.* (2003), as emulsões que ocorrem na produção de biodiesel são causadas em parte pela formação dos intermediários, mono e di glicerídeos, os quais possuem tanto grupos hidroxila polares quanto cadeias de carbono apolares. Quando a concentração dos intermediários atinge níveis críticos são formadas as emulsões. O grupo não polar do etanol, maior em relação ao metanol, pode ser assumido como sendo o fator crítico para a estabilidade das emulsões. Porém, se as concentrações destes

intermediários forem baixas, as emulsões tornam-se instáveis. Isto enfatiza a necessidade da reação ter altos rendimentos.

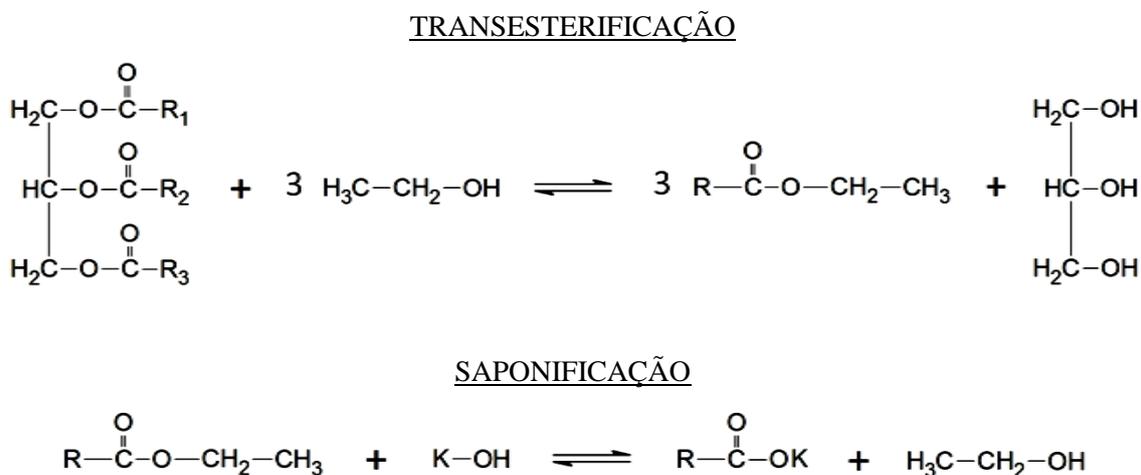


Figura 2.9 – Esquema da transesterificação e saponificação.

Para preparar emulsões razoavelmente estáveis necessita-se da presença de um terceiro componente, um agente emulsionante. Este agente forma um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas, o que ajuda a impedir a floculação e a coalescência. No caso da produção de biodiesel, os sabões favorecem a estabilização de emulsões, pois podem agir como agentes emulsionantes.

A adição de um eletrólito (solução salina), com o intuito de desestabilizar a formação de emulsões, pode ser uma alternativa atrativa nos processos de separação e purificação do biodiesel formado a partir do etanol. No entanto, devem-se tomar as devidas precauções no que diz respeito aos efeitos que o eletrólito pode ocasionar no equilíbrio de fases do sistema. A presença deste componente não apenas diminui a solubilidade de sabões em soluções aquosas, mas pode provocar alterações no comportamento do equilíbrio, cujo fenômeno é comumente conhecido como efeito *salting-in* ou *salting-out* (SCHWAB *et al.*, 1988).

A eficiência de um processo de purificação na produção de biodiesel pode ser influenciada pela introdução do eletrólito como agente desemulsificante. Esta técnica tem aplicação em diferentes áreas da indústria química, como por exemplo, no tratamento de efluentes com presença de emulsões.

Poucos trabalhos explicitam as dificuldades encontradas nos processos de separação na produção de biodiesel. Mesmo quando citados, os problemas apresentam abordagem superficial. Ao longo desta revisão da literatura foi encontrado um único trabalho que trata especificamente o problema da formação de emulsões na produção de biodiesel etílico. MAEDA *et al.* (2011) investigaram o processo de desemulsificação dos produtos da reação de transesterificação com e sem a presença do dimetil éter como cosolvente.

## 2.4 – Considerações gerais

Poucos trabalhos são encontrados na literatura no que diz respeito às etapas de separação e purificação do biodiesel, principalmente se tratando do biodiesel etílico. Em geral realiza-se a lavagem com água sem que a quantidade do solvente ou o número de lavagens seja especificado com base nos dados de solubilidade e equilíbrio de fases. Um exemplo desta lacuna encontrada na literatura pode ser observado nos trabalhos de KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) e mais tarde em HE *et al.* (2006), nos quais foi investigada a etapa de refino do biodiesel sem qualquer critério para a quantidade de solvente utilizado no processo de lavagem.

Esta falha ocorre devido à escassez de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo os produtos da reação de transesterificação e a água de lavagem. Até 1996, dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo os produtos da reação de transesterificação eram raros. Com o aumento do consumo de biodiesel em todo o mundo, principalmente devido a questões relacionadas aos problemas ambientais que estamos enfrentando, aumentou também o número de trabalhos científicos na área. Como consequência, a quantidade de dados experimentais de equilíbrio de fases vem aumentando. Porém, o número de trabalhos publicados com dados envolvendo biodiesel etílico ainda é pequeno.

A simulação de uma coluna de extração líquido-líquido para purificação de biodiesel foi realizada por alguns autores (ZHANG *et al.*, 2003; TIZVAR *et al.*, 2009). As dificuldades na representação do equilíbrio de fases através de modelos termodinâmicos ficaram evidentes. Estes fatores reforçam a necessidade de estudos na área.

# CAPÍTULO 3

## Materiais e Métodos

Medidas experimentais permitem conhecer o comportamento de sistemas de interesse diante de fenômenos de natureza físico-química, além de fornecer subsídio para ajuste de modelos matemáticos úteis na representação e na predição desses fenômenos. Para o caso particular proposto neste trabalho, pretendeu-se analisar os produtos da reação de transesterificação do óleo de soja frente à formação do equilíbrio líquido-líquido. De forma complementar, buscou-se avaliar o tempo de separação das fases envolvidas. Assim, tanto o comportamento de fases quanto a cinética de quebra das emulsões foram avaliadas para misturas dos componentes em questão.

O presente capítulo inicia com a apresentação dos materiais usados ao longo do trabalho. Em seguida o texto descreve o preparo das amostras que possibilitaram o levantamento dos dados experimentais. Finalizando, procurou-se abordar de maneira detalhada as metodologias empregadas, de modo que as mesmas possam ser reproduzidas em trabalhos posteriores.

Procurou-se analisar o comportamento das fases líquidas envolvidas abordando dois fenômenos separadamente: o equilíbrio líquido-líquido e a estabilidade de emulsões.

### 3.1 – Descrições dos materiais

Os componentes envolvidos em maior quantidade na produção de biodiesel são os reagentes, óleo vegetal e álcool, os produtos, biodiesel e glicerol, e o solvente usado no processo de extração em fase líquida. A caracterização dos reagentes utilizados nesse trabalho pode ser observada na Tabela 3.1. A água tem aplicabilidade como solvente

devido à baixa solubilidade mútua com o produto de interesse (biodiesel) e alta seletividade para os demais produtos. Sendo assim, esta deve ser levada em conta para compor o quadro dos principais reagentes.

Os óleos vegetais de soja e mamona serviram de reagentes para as reações de transesterificação, que foram conduzidas com os alcoóis metanol e etanol. Cabe ressaltar que, embora o presente trabalho esteja voltado para a produção do biodiesel etílico de soja, o uso do biodiesel de mamona serviu para efeito de comparação nos ensaios dos sistemas emulsionados. Como catalisador optou-se pelo hidróxido de sódio (NaOH), pois a reação alcalina apresenta altas conversões e não necessita condições de operação severas. Para verificar a influência de um eletrólito e um surfactante na estabilidade de emulsões utilizou-se cloreto de sódio e oleato de sódio, respectivamente.

Tabela 3.1 – Reagentes.

Componente	Marca	Pureza
Álcool Etílico Absoluto		99,8% - PA ACS
Álcool Metílico		99,8% - PA ACS
Glicerina	Vetec Química	99,5% - PA
Hidróxido de Sódio		98% - PA
Cloreto de Sódio		99% - PA ACS
Óleo de Soja Refinado	Liza	-
Óleo de Mamona Refinado	Petrobrás *	-
Oleato de Sódio **	Sigma Aldrich	85%

\* O óleo de mamona refinado foi doado pela Petrobrás

\*\* Surfactante composto por Oleato de Sódio (85%), além de outros sais de ácido graxo.

Os procedimentos experimentais foram divididos em três etapas: (i) obtenção do biodiesel através de transesterificação alcalina; (ii) preparo das emulsões levando em conta o efeito da presença de surfactante promovendo estabilização e o eletrólito a quebra; (iii) análise do equilíbrio de fases considerando a presença do eletrólito no comportamento do sistema.

### 3.1.1 – Obtenção do biodiesel

O biodiesel utilizado nos experimentos de equilíbrio de fases, assim como estabilidade de emulsões, foi produzido em laboratório. Diferentes reações em regime de batelada foram conduzidas com o cuidado de manter as mesmas condições reacionais gerando um produto final que mantém as mesmas características para as diferentes bateladas.

Para que os experimentos tenham maior precisão e reprodutibilidade o grau de pureza dos reagentes selecionados deve ser o maior possível. Logo, a produção do biodiesel em laboratório foi rigorosamente controlada e a reação foi conduzida em duas etapas a fim de garantir altas conversões.

O aparato experimental para a produção do biodiesel consistiu de agitador magnético, sendo a reação conduzida em reator batelada em temperatura e pressão ambiente. O grau de agitação deve ser acima de 400 rpm para viabilizar maior contato entre os reagentes. O catalisador foi preparado agitando-se o álcool com o hidróxido de sódio formando um radical metóxido ou etóxido que age efetivamente acelerando a cinética de reação. O tempo necessário para adição do catalisador ao meio reacional varia de aproximadamente 30 min para o metanol até cerca de 1 h no caso do etanol. Observou-se que nas bateladas em que o NaOH não havia reagido suficientemente com álcool para formar o radical, ocorreram maiores dificuldades quando da purificação do produto final.

Após reação, a produção de biodiesel passa pela etapa de decantação, útil para remover a fase rica em glicerina. Nesta remoção inicial aproximadamente 90% do catalisador acrescentado sai do processo solubilizado na corrente do subproduto (ZHOU e BOOCOOCK, 2006). Em seguida, a fase rica em biodiesel passa por uma segunda etapa reacional. Nesse momento a quantidade de álcool no meio aumenta e a produção de glicerina diminui com relação à primeira reação de transesterificação. A composição dos produtos resultantes da segunda transesterificação nem sempre leva à separação de duas fases líquidas, conferindo maiores dificuldades ao processo de extração por solvente.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados das análises de qualidade realizadas para a amostra de biodiesel etílico de soja cedido pelo IVIG, seguindo as exigências estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Entre os testes realizados, apenas a estabilidade a oxidação não atende ao requisito exigido. Esta característica é típica do biodiesel de soja e está relacionada com o grau de insaturação do produto. Quanto maior o grau de insaturação menor a estabilidade a oxidação (SARIN *et al.*, 2007).

Tabela 3.2 - Propriedades do biodiesel etílico de soja que será utilizado nos experimentos.

Características	Unidade	Limite	Método		Resultado
			ASTM	EN	
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	4052		876,4
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3-6	7042		4,434
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	664		0,2
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100	93		179
Cinzas Sulfatadas, máx.	% massa	0,02	874		0,0021
Enxofre Total, máx.	mg/kg	50	5453		8,54
Índice de Iodo	g/100g	Anotar		14111	110,6
Ponto de Fluidez	°C	-	97		-24
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	h	6		14112	1,26
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	130		1a
Potássio, máx.	mg/kg	5	Norma Interna		0,8 ± 0,02
Resíduo de Carbono	% massa	0,05	4530		0,04

O resultado da análise cromatográfica realizada com o biodiesel etílico de soja produzido em laboratório mostra um teor de ésteres de 98%, cujo gráfico pode ser visto na Figura 3.1. Essa análise foi feita no Laboratório de Combustíveis e Derivados (LABCOM/EQ/UFRJ). A composição do biodiesel de soja em porcentagem mássica dos ésteres aparece na Tabela 3.3, assim como a massa molar de cada éster encontrado na análise.

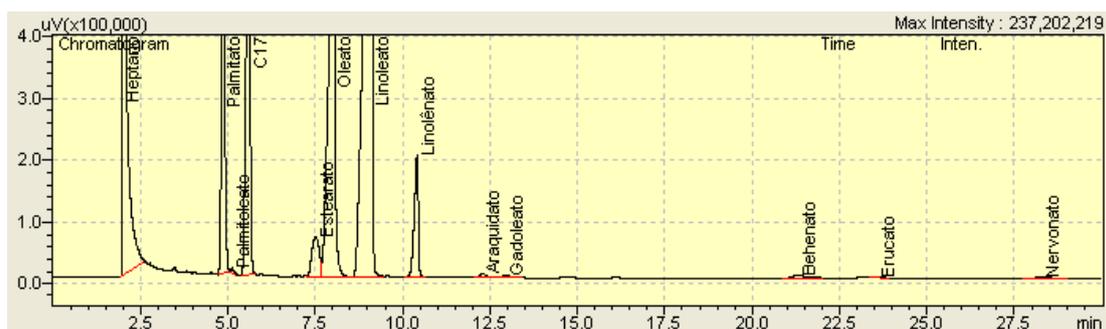


Figura 3.1 – Resultado da análise cromatográfica para o biodiesel etílico de soja.

Tabela 3.3 – Composição dos ésteres presentes no biodiesel etílico de soja.

Etil Esteres (98%)	massa molar (g/mol)	% mássica
Laurato (C12:0)	228.376	0.028
Miristato (C14:0)	256.430	0.097
Palmitato (C16:0)	284.484	12.036
Palmitoleato (C16:1)	282.468	0.133
Estearato (C18:0)	312.538	3.254
Oleato (C18:1)	310.522	26.015
Linoleato (C18:2)	308.506	51.971
Linolenato (C18:3)	306.490	5.410
Araquidato (C20:0)	340.592	0.276
Gadoleato (C20:1)	338.576	0.188
Behenato (C22:0)	368.646	0.404
Erucato (C22:1)	366.630	0.074
Nervonato (C24:1)	394.684	0.115

Uma conduta cautelosa nas etapas de decantação e extração por solvente resultou em altas eficiências de separação. O último passo, realizado em seqüência, consistiu no aquecimento controlado da fase rica em biodiesel com a finalidade de remover o álcool e a água residuais. Para este procedimento utilizou-se de placa de aquecimento e um termômetro para controle da temperatura. A maior temperatura alcançada foi de 105 °C, evitando assim degradação do produto final.

### 3.1.2 – Equilíbrio Líquido-Líquido

O sistema completo considerado para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido será composto dos seguintes componentes: biodiesel etílico de soja, etanol, glicerina, água e cloreto de sódio.

Para medir os dados de equilíbrio líquido-líquido utilizou-se uma célula de equilíbrio conforme ilustração apresentada na Figura 3.2. A célula conta com uma região externa, na qual circula água para manter a temperatura em seu interior constante. Uma entrada de termômetro auxilia no controle da temperatura ao longo das medidas. Existem ainda duas saídas laterais para coleta de amostras das fases líquidas formadas.

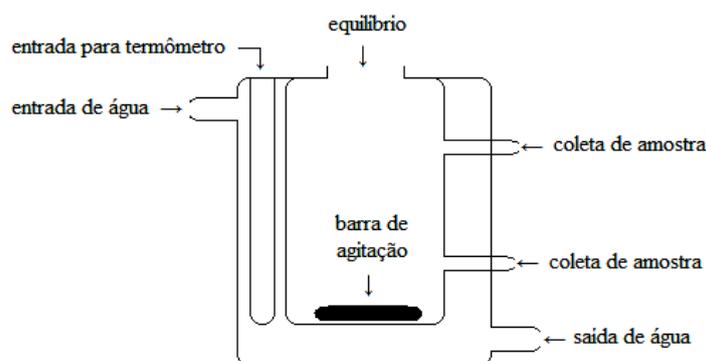


Figura 3.2 – Representação da célula de equilíbrio.

O banho termostático leva água à região que envolve a célula de equilíbrio, mantendo a temperatura da mistura constante ao longo do experimento. A adição dos componentes na célula pode ser feita por meio de uma bureta manual, permitindo identificar o volume final adicionado. A montagem do sistema conta ainda com um agitador magnético para aumentar o contato entre os reagentes no interior da célula.

Um equipamento digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500, foi utilizado para realizar as análises de densidade. O equipamento funciona com base no princípio de tubo oscilatório e fornece a densidade da mistura líquida em  $\text{g/cm}^3$  com até cinco casas decimais.

### 3.1.3 – Preparo das Emulsões

Os reagentes usados no preparo das emulsões foram o biodiesel de soja e mamona (metílico e etílico), etanol, metanol, óleos vegetais de soja e mamona, glicerina. Oleato de sódio (surfactante) e cloreto de sódio (eletrólito) completam a lista dos reagentes abordados nesta etapa experimental.

Testes preliminares permitiram ajustar a quantidade de emulsificante a ser adicionada no sistema sem prejuízo das análises. Em concentrações elevadas ocorreu a formação de emulsão altamente estável, impedindo avaliar a cinética de decantação da fase dispersa. A Figura 3.3 mostra o resultado da preparação de um sistema emulsionado composto por 20 % (w/w) de água em biodiesel etílico de soja, totalizando 50 g, e contendo aproximadamente 0,1 g de emulsificante oleato de sódio. Utilizou-se um homogeneizador Ultra Turrax com rotação de 13000 rpm no preparo da emulsão.



Figura 3.3 – Emulsão estável de água em biodiesel com emulsificante oleato de sódio.

Antes do preparo das emulsões o conteúdo de água nas amostras de biodiesel foi analisado com o auxílio de um reagente Karl Fisher. A medida da quantidade adicionada dos reagentes para atingir as concentrações especificadas de cada experimento deu-se por meio de uma balança de precisão com  $10^{-3}$  g de incerteza. A adição do surfactante e do eletrólito precisou de uma balança analítica com precisão de até  $10^{-4}$  g devido às pequenas quantidades envolvidas.

A estabilidade das emulsões estudadas neste trabalho foi determinada através de análise óptica com o equipamento Turbiscan Lab. Este analisador possui um sistema

composto por uma fonte de luz infravermelha e dois detectores sincronizados. O detector de transmissão recebe a luz, a qual passa pela amostra, enquanto o detector de retorno capta o espalhamento da luz por trás da amostra. O Turbiscan faz leituras em vários intervalos de tempo pré-programados e sobrepõe as curvas em um gráfico para mostrar a desestabilização da emulsão.

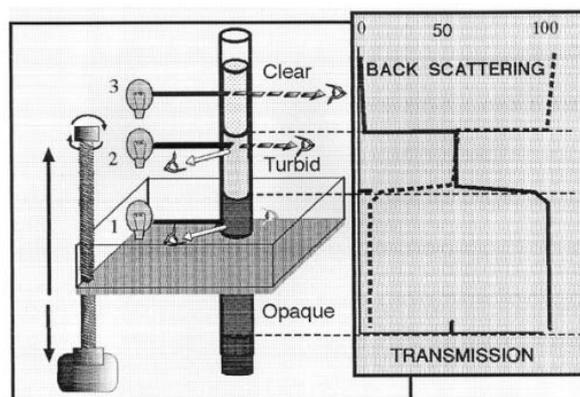


Figura 3.4 – Esquema de funcionamento do Turbiscan (MENGUAL *et al.*, 1999).

Com o uso de um recipiente graduado, a cinética de decantação pode ser acompanhada. Um cronômetro auxiliou na contagem do tempo. A observação visual do analista determinou a variação no nível da interface ao longo do tempo.

### 3.2 – Metodologias experimentais

A descrição da etapa experimental de um trabalho científico tem sua importância associada à idéia de reprodutibilidade. Dessa forma, o detalhamento da forma como os experimentos foram conduzidos deve possibilitar ao pesquisador a repetição dos resultados, seja como forma de aprendizado ou para efeito de comparação com outras técnicas.

O texto segue até o final do presente capítulo com a explicação dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho. Inicialmente tem-se a orientação para realizar a reação de transesterificação. Em seguida aparece a forma como as

emulsões foram preparadas, finalizando com a etapa envolvendo o levantamento do equilíbrio líquido-líquido para o grupo de componentes considerados.

### 3.2.1 – Reação de Transesterificação

Dois tipos de biodiesel foram produzidos a partir de diferentes óleos vegetais, biodiesel de soja e de mamona. As condições reacionais permaneceram fixas para os dois tipos de óleo vegetal abordados, variando apenas em função do tipo de álcool. A transesterificação com metanol teve como parâmetros a concentração de catalisador NaOH em 1 % (w/w) com base na massa de óleo vegetal, razão molar álcool:óleo de 6:1 em temperatura ambiente. Com o uso do etanol como reagente, sugere-se um excesso ainda maior de álcool para garantir uma alta conversão em ésteres. A razão molar álcool:óleo utilizada na transesterificação etílica foi a de 9:1, mantendo-se os demais parâmetros inalterados. O tempo de reação foi de uma hora com agitação constante e suficiente para garantir o contato entre os reagentes.

Os produtos da primeira transesterificação apresentaram separação pelo equilíbrio de fases. Na fase líquida superior encontra-se uma composição rica em biodiesel e na fase inferior a composição é rica em glicerina. O excesso de etanol usado na reação pode ser encontrado em ambas as fases, em quantidades significativas. O processo de separação por decantação promove a retirada de parte da glicerina formada, assim como etanol e catalisador. A segunda reação faz uso dos produtos pertencentes à fase líquida superior, acrescidos da massa equivalente a 10 % (w/w) do catalisador e álcool usados na primeira reação. Essa medida visa aumentar o rendimento e, adicionalmente, prevenir a formação excessiva de sabão, que leva a dificuldades significativas nas etapas seqüenciais de separação e purificação (PETERSON *et al.*, 1996).

Sucessivas lavagens com água destilada, seguidas de separação da fase aquosa por decantação foram conduzidas. O processo de lavagem do biodiesel em laboratório foi realizado em funis de separação. A agitação da mistura, que garante maior contato entre os componentes, provocou a formação de emulsões estáveis em alguns casos. A Figura 3.5 apresenta fotografias tiradas durante a lavagem do biodiesel etílico de soja. Na parte central do funil de decantação observa-se uma emulsão de água em biodiesel, com tempo de separação que varia significativamente em função do grau de agitação e

quantidade de água adicionada. Em casos mais raros a separação das fases líquidas em equilíbrio levou dois a três dias para ser alcançada.

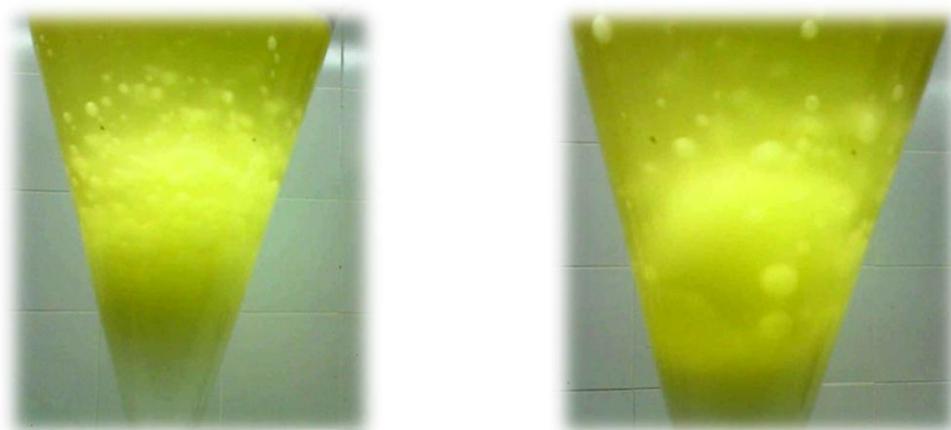


Figura 3.5 – Emulsão formada durante a purificação do biodiesel.

Após a etapa de lavagem realizou-se um procedimento para remoção de álcool e água remanescentes. O último procedimento para purificação do biodiesel consistiu na utilização de um evaporador rotativo com temperatura variando entre 100 e 105 °C, sob vácuo, durante o período de uma hora. Esta etapa serviu para garantir a máxima remoção de álcool e água residuais, sem que ocorra degradação do produto final.

A produção do biodiesel de mamona mostrou-se dificultada em relação ao de soja, principalmente no que diz respeito aos processos de separação e purificação. Esse comportamento pode ser esperado devido à composição muito particular do óleo de mamona. A presença do ácido ricinoleico (C18:1,OH) leva a interações fortes do biodiesel de mamona com o álcool e a glicerina, conferindo ao sistema reacional uma maior solubilidade, conforme observado experimentalmente por FRANÇA *et al.* (2009).

Alguns relatos podem ser encontrados na literatura a respeito de problemas na purificação do biodiesel de mamona causados pela formação de emulsões (HAERTEL *et al.*, 2007). Da mesma forma, ao longo deste trabalho ocorreram dificuldades nesta etapa, que foram contornadas com um aumento da quantidade de lavagens e diminuição do grau de agitação. A adição de eletrólito (NaCl) na água de lavagem constitui outro fator que resultou na quebra das emulsões observadas ao longo dos experimentos.

### 3.2.2 – Medidas de equilíbrio de fases

A metodologia a ser utilizada neste trabalho, para o levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido, será a mesma abordada por MADURO e AZNAR (2008) e FRANÇA *et al.* (2009). Este método experimental considera a densidade de misturas cuja composição incide sobre a curva de equilíbrio (binodal), em toda a faixa de concentração do sistema, para ajustar curvas de calibração que servem como base para determinar a composição das fases líquidas em equilíbrio termodinâmico (linhas de amarração).

O levantamento experimental para entender o comportamento do equilíbrio líquido-líquido de sistemas na presença de biodiesel gerou um total de quatro sistemas, sendo dois ternários e dois quaternários. A Tabela 3.4 traz um resumo dos sistemas medidos.

Tabela 3.4 – Sistemas considerados para a medição do equilíbrio de fases.

Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
Biodiesel	Biodiesel	Biodiesel	Biodiesel
Etanol	Etanol	Etanol	Etanol
Glicerina	Água	Glicerina	Água
		Água	Cloreto de Sódio

#### 3.2.2.1 – Dados de solubilidade

Inicialmente determinou-se a curva de equilíbrio para os sistemas de interesse. O procedimento utilizado nesta etapa consiste em titular uma mistura bifásica, a qual apresenta certa turvação quando agitada, até a obtenção de uma solução homogênea. A mudança no comportamento da mistura dentro da célula de equilíbrio mostra o ponto no qual a titulação deve ser interrompida, sendo necessária a coleta de uma amostra para medida da densidade. A composição desta mistura, homogênea ao final da titulação, consiste de um ponto da curva de equilíbrio.

Os experimentos realizados no presente trabalho objetivaram reunir um conjunto de dados que permitisse ajustar os principais parâmetros de um modelo termodinâmico capaz de descrever o comportamento das fases em equilíbrio presentes nas etapas da produção de biodiesel. Dessa forma, os sistemas pseudo-ternários e pseudo-quaternários

medidos foram: (i) biodiesel + glicerina + álcool; (ii) biodiesel + álcool + água; (iii) biodiesel + glicerina + álcool + água.

O primeiro sistema (i) pode ser obtido na literatura (LANZA, 2008). A repetição dos dados existentes serviu para validar o procedimento experimental. O conjunto de dados para outro sistema composto por biodiesel, álcool e óleo de soja também está contido no trabalho de LANZA (2008) e foi utilizado na modelagem termodinâmica. Porém, este último não foi reproduzido neste trabalho por haver dados suficientes para a modelagem.

A curva de equilíbrio para os sistemas ternários é composta de duas regiões identificadas como fase rica em biodiesel e fase rica em glicerina ou água. Para obter uma representação satisfatória do diagrama tornam-se necessárias medidas experimentais dos dados de equilíbrio em ambas as regiões.

O número de pontos necessários para uma boa correlação das curvas de densidade pode variar. Para a maior parte dos sistemas abordados foram medidas as densidades de cinco amostras representativas da binodal para cada região. Os experimentos foram realizados em triplicata, a fim de aferir os valores por meio de ferramentas estatísticas como, por exemplo, o desvio padrão das análises.

A lavagem com água é o processo mais utilizado na etapa de separação e purificação do biodiesel. Além de ser um solvente de baixo custo, a água interage com álcool e glicerina, e tem pouca afinidade com o biodiesel. Estas características permitem o uso da água na remoção do álcool e da glicerina, sendo necessária uma etapa posterior para sua retirada. O catalisador também é removido durante o processo de lavagem. Portanto, a água deve ser um componente considerado no sistema.

No presente trabalho, considerou-se também a presença de eletrólito no equilíbrio de fases. O acréscimo deste componente fundamenta-se em sua forte influência na velocidade com que o equilíbrio é estabelecido. Isso se deve pelo fato do eletrólito afetar fortemente a estabilidade de emulsões características para os sistemas estudados. Logo, um último levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foi conduzido em laboratório para um sistema quaternário contendo biodiesel, álcool, água e cloreto de sódio (NaCl).

### 3.2.2.2 – Curvas de calibração

Os valores de densidade obtidos a partir das amostras cuja composição pertence à curva de equilíbrio servem para construir curvas de calibração da densidade contra a fração mássica para cada componente. Com as composições e a densidade definidas para cada ponto da curva medido, as curvas de calibração podem ser obtidas. O objetivo é utilizar estas curvas para identificar a composição de amostras das fases líquidas em equilíbrio a partir da densidade da mistura.

Equações polinomiais de segunda ordem podem ser utilizadas para correlacionar a densidade das misturas contendo os componentes de interesse como função da fração mássica de cada componente ( $d=f(w_i)$ ) (Anexo I). Como um polinômio de segunda ordem pode gerar duas raízes reais positivas, faz-se necessário abordar a restrição do balanço de massa para identificar a raiz verdadeira.

Para cada componente, de cada fase líquida em equilíbrio, foi construído um modelo individual, totalizando seis modelos para um sistema pseudo-ternário e oito modelos para um sistema pseudo-quaternário.

### 3.2.2.3 – Linhas de amarração

A etapa final do procedimento a ser realizado para medir os dados de equilíbrio líquido-líquido consiste da determinação das linhas de amarração. Esta etapa é fundamental, pois os resultados obtidos servem para estimar os parâmetros do modelo termodinâmico. Para tal, deve-se obter uma quantidade significativa de linhas de amarração de modo a conferir maior precisão na estimação dos parâmetros.

Para obter as linhas de amarração, primeiramente prepara-se uma mistura bifásica com composição global conhecida. Esta mistura deve ser agitada para que os componentes entrem em contato e ocorra transferência de massa no sistema. A agitação permanece por um período de aproximadamente 30 minutos. Após este período o sistema deve ficar em repouso, a temperatura constante, até que possa ser observada a separação entre as fases líquidas em equilíbrio com uma interface bem definida.

### 3.2.3 – Sistemas emulsionados

O levantamento experimental do comportamento de sistemas emulsionados na presença de biodiesel ocorreu em três módulos. A Tabela 3.5 traz um resumo preliminar dos módulos.

Tabela 3.5 – Quadro de análises experimentais em sistemas emulsionados.

Módulo	Componentes	Cenários
(I) Efluente bruto da reação de transesterificação	Efluentes da reação, água, cloreto de sódio	Efluente completo da reação + água (40% w/w)
		Fase rica em biodiesel + água (40% w/w)
		Fase rica em biodiesel + solução saturada em NaCl (40% w/w)
(II) Efluente sintético da reação de transesterificação	Óleo de soja, etanol, glicerina, biodiesel de soja, oleato de sódio	0,001 % (w/w) de oleato de sódio
		0,01 % (w/w)
		0,1 % (w/w)
	Óleo de mamona, etanol, glicerina, biodiesel de mamona, oleato de sódio	0,001 % (w/w) de oleato de sódio
		0,01 % (w/w)
		0,1 % (w/w)
(III) Emulsões do tipo água-em-biodiesel	Biodiesel de soja, água, oleato de sódio, cloreto de sódio	5 % (w/w) de água
		10 % (w/w)
		20 % (w/w)
		20 % (w/w) + emulsificante (0,01 g de oleato de sódio)
		30 % (w/w)
		30 % (w/w) + eletrólito (0,01 g de NaCl)

Três experimentos preliminares (módulo I) serviram de base para entender como os produtos da reação de transesterificação se comportam em emulsões contendo água. Inicialmente preparou-se uma reação etílica com óleo de soja e catalisador alcalino NaOH 1% (w/w) com razão molar álcool:óleo de 9:1 durante uma hora de reação.

Imediatamente após o término do tempo reacional uma primeira amostra contendo todos os produtos foi coletada. A esta amostra adicionou-se água suficiente para obter um teor final de 40% (w/w), classificada com a simbologia BD, GL-H<sub>2</sub>O:60-40.

O restante dos produtos da mesma reação foi levado a um funil de separação, permanecendo por um período de três dias. Esse tempo serviu para garantir um alto rendimento na separação entre as fases rica em biodiesel e aquela rica em glicerina, sendo esta última descartada. A fase rica em biodiesel, acrescida de 40% (w/w) de água, deu origem a um novo sistema, denominado BD-H<sub>2</sub>O:60-40.

Com o interesse em avaliar a influência de um eletrólito na eficiência da demulsificação do sistema envolvendo a fase rica em biodiesel e água o procedimento foi repetido, para o restante da fase rica em biodiesel produzida na mesma reação, mas agora utilizando uma solução saturada de NaCl. A este sistema atribuiu-se o título BD-H<sub>2</sub>O, NaCl:60-40.

As três emulsões preliminares sofreram agitação por meio do equipamento Ultra Turrax com rotação de 13000 rpm. A estabilidade da emulsão foi analisada no Turbiscan.

Em seguida realizou-se uma segunda bateria de experimentos (módulo II). Desta vez, cada um dos reagentes e produtos da reação de transesterificação foi misturado, em proporções estequiométricas, de forma a simular a composição do efluente na saída de um reator de transesterificação. Os óleos vegetais de soja e mamona, acrescentados de álcool (etanol), assim como o biodiesel obtido a partir de cada óleo vegetal e a glicerina produzida, representaram esta etapa dos experimentos.

Para simular condições operacionais mais condizentes com um processo industrial, a agitação da mistura passou a ser fixada em 500 rpm. O tempo de agitação de 4 minutos serviu de base em todos os experimentos. A simulação da reação teve como parâmetros um rendimento de 95 % e razão molar álcool:óleo de 9:1. Outro parâmetro analisado foi a influência da concentração de surfactante na estabilidade da emulsão.

Nesta segunda etapa, as misturas sintéticas (baseadas na adição de componentes puros) puderam ser avaliadas sob dois aspectos: (i) análise visual da decantação e coalescência das gotas por meio de verificação do nível de interface em recipiente com graduação volumétrica; (ii) análise em Turbiscan.

Devido à alta estabilidade da emulsão de biodiesel em água formada nos experimentos preliminares, na presença do oleato de sódio, optou-se por adicionar uma pequena quantidade de surfactante. As concentrações utilizadas na segunda bateria de experimentos foram de 0,001% (w/w), 0,01 e 0,1 com base na massa total do sistema.

O terceiro estágio na avaliação de emulsões formadas durante a produção de biodiesel (módulo III) levou em consideração sistemas constituídos por biodiesel e água. Experimentos com teores de 5, 10, 20 e 30% (w/w) de água foram conduzidos. Além desses experimentos, foi verificada a influência de surfactante e eletrólito na estabilidade das emulsões água-biodiesel.

Nesta última etapa as emulsões foram homogeneizadas com a utilização do Ultra Turrax T25 durante 4 min, na velocidade de 13500 rpm. Novamente foram conduzidas análises em Turbiscan.

# CAPÍTULO 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos, assim como as discussões a respeito dos fenômenos observados. Primeiramente, abordou-se um estudo detalhado sobre o equilíbrio líquido-líquido presente em todas as etapas na produção do biodiesel etílico de soja. Os resultados experimentais foram ajustados a um modelo matemático capaz de representar o comportamento dos sistemas estudados. A estimação dos parâmetros do modelo teve como base os dados experimentais obtidos no presente trabalho, além de resultados encontrados na literatura. O capítulo finaliza com uma seqüência de análises que consideram a estabilidade de emulsões formadas entre os componentes presentes no processamento do biodiesel etílico de soja. Para efeitos de comparação, fez-se uso do biodiesel de mamona, uma vez que o mesmo apresenta composição diferenciada, que promove um aumento na estabilidade das emulsões.

### 4.1 – Dados de equilíbrio líquido-líquido

As análises de equilíbrio líquido-líquido foram realizadas de forma a representar todas as etapas da produção do biodiesel etílico de soja. Para que o número de componentes não se tornasse demasiado, inviabilizando o objetivo do trabalho, foi necessário fazer algumas considerações. A primeira simplificação adotada diz respeito à quantidade de componentes presentes na etapa reacional. Considerando a transesterificação como sendo uma reação que ocorre em uma única etapa, produzindo exclusivamente glicerina e ésteres, tem-se:

### CONSIDERAÇÃO 1<sup>a</sup>:

**Os componentes presentes em maior quantidade na etapa reacional da produção de biodiesel etílico de soja e que, conseqüentemente, representarão o sistema em estudo, constituem-se do óleo de soja, etanol, glicerina e biodiesel.**

Embora os experimentos envolvidos no presente trabalho aparentem alguma simplicidade, seja pelas análises envolvidas ou por trabalhar com componentes em estado líquido, o que facilita o manuseio, alguns cuidados precisam ser tomados. Alguns pontos importantes são:

- **Volume de mistura** – a célula de equilíbrio apresenta volume definido, fazendo com que o experimento precise ser previamente planejado. Com a obtenção do ponto de equilíbrio realizada por titulação, o experimentador precisa de uma margem de trabalho. Caso o volume inicial acrescentado na célula seja elevado, a titulação pode extrapolar o limite da célula sem que o equilíbrio ocorra.
- **Ponto de virada** – Denomina-se o ponto no qual o equilíbrio é alcançado como sendo o ponto de virada. Em casos onde a curva de equilíbrio possui uma região ampla na qual o sistema apresenta duas fases líquidas (componentes com baixa solubilidade) o ponto de virada apresenta dificuldade de visualização. Em alguns experimentos a turbidez da mistura diminui lentamente, dificultando a decisão do experimentador em definir o ponto de virada. Quando a curva de equilíbrio se aproxima de um dos eixos do diagrama, para sistemas ternários, a adição do titulado exerce pouca influência na composição do sistema, levando a necessidade de elevados volumes na titulação.
- **Agitação** – O sistema precisa de agitação constante para que ocorra contato entre os componentes. O nível da agitação deve ser suficiente para forçar a mistura entre componentes, mas não pode ser forte ao ponto de espalhar a mistura líquida nas paredes da célula de equilíbrio. Em alguns casos a agitação torna-se exagerada fazendo com que gotas da fase líquida aderem nas paredes da célula de equilíbrio onde a fase líquida não estará presente ao final do experimento, causando assim imprecisão nas análises.
- **Temperatura** – A metodologia experimental abordada neste trabalho faz uso de medidas de densidade para construir curvas de calibração necessárias à

determinação das linhas de amarração. Como é preciso determinar a densidade da mistura no ponto de equilíbrio, deve-se tomar cuidado ao retirar uma amostra no final de cada experimento. Pequenas variações na temperatura podem ocasionar mudanças no comportamento das fases e, conseqüentemente, causar a formação de duas fases líquidas novamente. Portanto, no momento da análise de densidade a mistura deve apresentar aspecto límpido. Caso ocorra turvação o experimento deve ser repetido. Experimentos realizados em temperaturas acima da temperatura ambiente no momento do experimento requerem a utilização de instrumentação aquecida para retirada de amostra.

A utilização de reagentes com baixo teor de impurezas, somada às condições reacionais adequadas, leva ao fenômeno do equilíbrio líquido-líquido após a reação. Nessas condições, ocorre a formação de uma fase rica em ésteres e outra rica em glicerina.

Devido ao número de componentes, optou-se pelo levantamento dos dados de equilíbrio por meio de diferentes sistemas. Cada sistema ternário ou quaternário envolveu uma combinação de componentes capaz de, com a soma dos resultados, representarem a maioria das combinações binárias possíveis.

Cada experimento de equilíbrio líquido-líquido realizado foi repetido três vezes, permitindo, assim, avaliar tanto a qualidade quanto a reprodutibilidade dos mesmos. Logo, os valores reportados nesse capítulo, para todos os sistemas estudados, foram obtidos pela média aritmética calculada entre os resultados das três réplicas. Para avaliar a dispersão dos dados experimentais, determinou-se o desvio padrão de cada ponto. Os valores expostos nas tabelas do Anexo II reportam essa dispersão nos dados.

#### 4.1.1 – Sistema 1: Biodiesel + Etanol + Glicerina

O primeiro sistema estudado teve como objetivo validar a metodologia experimental comparando os resultados com dados da literatura. Os pontos da curva de equilíbrio (binodal), obtidos pelo método da titulação, podem ser observados na Tabela 4.1. Ao final de cada ponto foi determinada a densidade da mistura, cujos valores encontram-se na mesma tabela. Os pontos obtidos para a curva de equilíbrio foram selecionados com base nos resultados reportados por LIU *et al.* (2008), aos quais foram comparados.

Para seguir a metodologia proposta, torna-se necessário separar os dados em dois conjuntos. O primeiro pertence à fase rica em biodiesel, seguido dos resultados para a fase rica em glicerina. Esta divisão permitiu desenvolver curvas de calibração representando a densidade da mistura em função da fração mássica de cada componente. As curvas de calibração, assim como os polinômios usados para reproduzir os dados, encontram-se representados no Anexo I, Figura AI.1 e Tabela AI.1, respectivamente.

Tabela 4.1 – Curva de equilíbrio para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Glicerina	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)			
0.6973	0.2690	0.0338	0.85310
0.8341	0.1542	0.0117	0.85769
0.8014	0.1826	0.0160	0.85640
0.8910	0.1047	0.0042	0.86069
0.9187	0.0786	0.0027	0.86263
Fase rica em glicerina (II)			
0.0056	0.4472	0.5472	1.00157
0.0235	0.5269	0.4496	0.95762
0.0026	0.2501	0.7473	1.10453
0.0455	0.5828	0.3716	0.92536
0.0017	0.3079	0.6903	1.07394
0.0813	0.5993	0.3193	0.90721

De posse dos resultados e, uma vez construídas as curvas de calibração, seguiram-se os experimentos para determinar as linhas de amarração. Misturas com composição global conhecidas foram preparadas e agitadas conforme descrito no capítulo anterior. Amostras coletadas para as duas fases líquidas em equilíbrio tiveram a densidade medida. Os resultados serviram para determinar as composições das fases, fazendo uso das curvas de calibração.

A Tabela 4.2 traz os valores obtidos das linhas de amarração reproduzidas para o sistema ternário abordado. A obtenção de todos os dados citados possibilitou a representação do comportamento das fases através de diagramas ternários. Na Figura 4.1 podem ser visualizadas a curva binodal e as linhas de amarração medidas. O desvio padrão relativo às réplicas realizadas em cada ponto, seja binodal ou linha de amarração, encontram-se no Anexo II (Tabelas AII.1 e AII.2)

Tabela 4.2 – Dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

Composição global			Fase rica em biodiesel (I)			Fase rica em glicerina (II)		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1^I$	$w_2^I$	$w_3^I$	$w_1^{II}$	$w_2^{II}$	$w_3^{II}$
0,2348	0,5189	0,2463	0,6974	0,2669	0,0356	0,0797	0,6139	0,3064
0,1302	0,5064	0,3635	0,7712	0,2076	0,0211	0,0399	0,5534	0,4067
0,3245	0,3401	0,3355	0,8414	0,1470	0,0116	0,0076	0,4667	0,5256
0,2474	0,2484	0,5041	0,9075	0,0885	0,0040	0,0012	0,3153	0,6876
0,4197	0,1726	0,4076	0,9283	0,0699	0,0018	0,0042	0,2572	0,7386
0,3700	0,2600	0,3700	0,8795	0,1134	0,0071	0,0072	0,3785	0,6258

Avaliando os resultados, pode-se notar que a solubilidade do biodiesel na fase rica em glicerina é baixa, mostrando que a perda de produto no processo de decantação pode ser desprezada. Obviamente, na medida em que aumenta a concentração de etanol no meio, aumenta também a solubilidade do sistema. Sendo assim, a utilização de altas concentrações de álcool, com o intuito de deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação no sentido da produção de biodiesel, pode acarretar em problemas adicionais nas etapas de separação e purificação.

Othmer e Tobias (1942) desenvolveram uma representação das linhas de amarração de forma linear. A metodologia consiste em construir um gráfico com os resultados obtidos para a expressão  $\ln((1 - w_i^I)/w_i^I)$  contra  $\ln((1 - w_j^{II})/w_j^{II})$ . Os índices,  $w_i^I$  e  $w_j^{II}$ , referem-se a fração mássica do componente principal,  $i$ , da fase I e a fração mássica do componente principal,  $j$ , da fase II.

No diagrama de Othmer-Tobias apresentado na Figura 4.2 pode-se observar a consistência dos resultados das linhas de amarração para o sistema ternário Biodiesel + Etanol + Glicerina. Os índices que representam os componentes e as fases líquidas seguem a orientação abordada na Tabela 4.2. A correlação linear para o diagrama do sistema em questão equivale a  $R^2 = 0,9983$ .

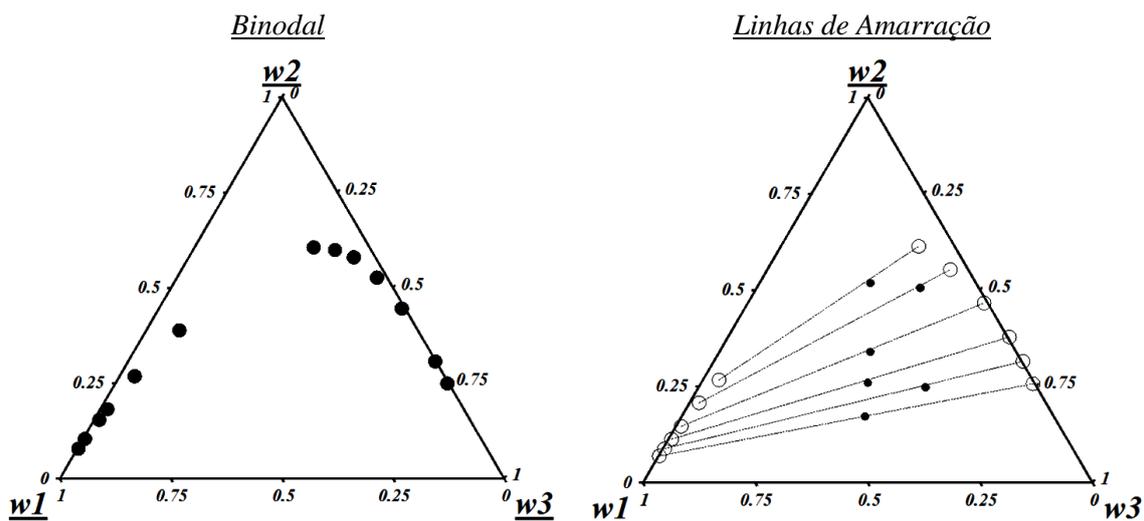


Figura 4.1 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

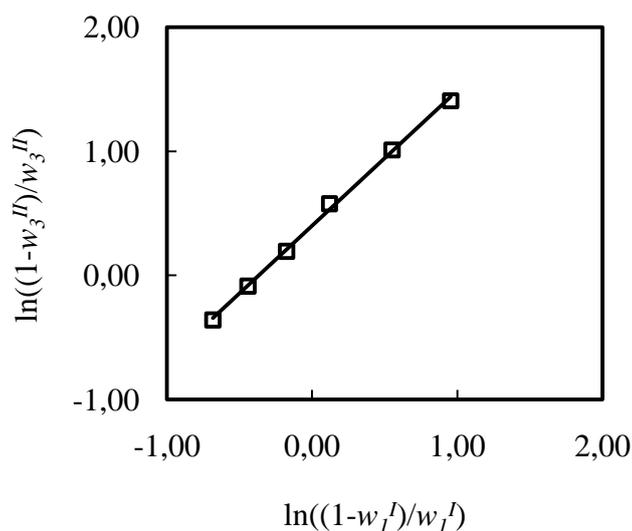


Figura 4.2 – Gráfico de Othmer-Tobias para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

Uma vez medidas, as curvas de calibração puderam então ser comparadas com dados da literatura. O diagrama ternário exposto na Figura 4.3 sobrepõe os resultados obtidos no presente trabalho com aqueles extraídos do trabalho de LIU *et al.* (2008). O que se pode observar é um comportamento similar para uma faixa de baixa concentração em etanol. Porém, nas duas linhas de amarração que apresentam maiores teores de etanol, os dados da literatura mostram desvio no comportamento do equilíbrio. As linhas de amarração distanciam da composição global, indicando a magnitude do erro.

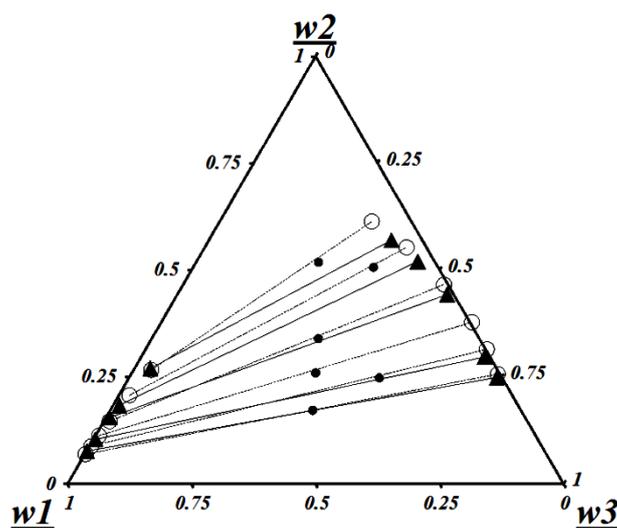


Figura 4.3 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K. (○) Dados experimentais e (▲) LIU *et al.* (2008).

Deve-se ressaltar que o biodiesel foi tratado como um único componente ao longo da etapa experimental e da avaliação dos resultados. Logo:

**CONSIDERAÇÃO 2ª:**

**Para todos os efeitos, o biodiesel foi tratado como um pseudo-componente ao longo de toda a etapa experimental do presente trabalho. Essa hipótese também se torna válida para a modelagem termodinâmica.**

Uma vez concluído o levantamento de dados experimentais e a análise de consistência para o sistema composto por biodiesel de soja, etanol e glicerina. Tendo sido realizada a comparação com dados divulgados na literatura, a metodologia pode ser considerada validada. Trabalhos anteriores (MADURO e AZNAR, 2008; FRANÇA *et al.*, 2009) já haviam consolidado esta hipótese.

#### 4.1.2 – Sistema 2: Biodiesel + Etanol + Água

Após ocorrer a reação de transesterificação no processo de obtenção do biodiesel, a produção segue naturalmente para etapas em que o produto precisa ser purificado. Nesse ponto, tomadas de decisão precisam ocorrer no sentido de selecionar as operações unitárias mais indicadas para esse fim. No caso do biodiesel, a decantação e remoção da fase rica em glicerina, procedida de extração por solvente para refino do produto, pode ser considerada uma rota promissora.

Para que a operação de extração líquido-líquido possa ser utilizada o solvente precisa atender a determinados critérios. Devido à baixa solubilidade do biodiesel, em contraste com a alta afinidade para glicerina e etanol, a água torna-se uma opção viável ao processo.

#### **CONSIDERAÇÃO 3<sup>a</sup>:**

**A água passa a representar o solvente na extração líquido-líquido para purificação de biodiesel. Dessa forma, esta substância torna-se parte representativa do sistema global.**

A incorporação da água aumenta para cinco o número de componentes a serem considerados no levantamento experimental de dados de equilíbrio. O primeiro passo seguido foi levantar dados para o sistema composto por biodiesel, etanol e água. Os pontos da curva binodal, assim como a densidade da mistura para cada medição, encontram-se disponíveis na Tabela 4.3.

Como a metodologia utilizada foi a mesma ao longo de todo o trabalho, as curvas de calibração podem ser consultadas no Anexo I (Figura AI.2 e Tabela AI.2). O desvio padrão em cada ponto medido foi reportado no Anexo II (Tabela AII.3).

Tabela 4.3 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Água	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)			
0.2502	0.6574	0.0924	0.82643
0.4362	0.5000	0.0639	0.83423
0.7253	0.2499	0.0248	0.84943
0.4738	0.4709	0.0553	0.83577
0.5552	0.3998	0.0450	0.83977
0.8949	0.1006	0.0045	0.86007
0.9578	0.0388	0.0034	0.86574
Fase aquosa (II)			
0.0224	0.7488	0.2288	0.84459
0.0018	0.6003	0.3980	0.88347
0.0009	0.4998	0.4992	0.90615
0.0016	0.4502	0.5482	0.91804
0.0246	0.7868	0.1887	0.83439

A curva de equilíbrio do sistema em questão mostra solubilidade praticamente nula do biodiesel na fase aquosa (Figura 4.4). Tal comportamento reforça a indicação da água como solvente no processo. Já a fase rica em biodiesel fornece indícios da presença de água, tornando-se presente em maior quantidade na medida em que a concentração do etanol aumenta.

As linhas de amarração melhoram a capacidade de interpretação do comportamento das fases. Com os resultados obtidos o sistema pode ser analisado de forma mais precisa. Embora a curva de equilíbrio indique a presença de água na fase rica em biodiesel, as linhas de amarração apresentadas na Figura 4.4 mostram que,

quando ocorre o equilíbrio líquido-líquido, a fase rica em biodiesel contém teores de água muito baixos.

A distribuição do etanol entre as fases indica um efeito importante a ser considerado. Devido a sua afinidade com a água, o equilíbrio desloca o etanol para a fase aquosa, promovendo uma alta eficiência na remoção frente ao biodiesel. A Tabela 4.4 exibe os dados das linhas de amarração obtidas experimentalmente para o sistema discutido. O Anexo II disponibiliza os desvios padrões das linhas de amarração (Tabela AII.4).

Tabela 4.4 – Dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

Composição global			Fase rica em biodiesel (I)			Fase aquosa (II)		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$w_2$	$w_3$
0,2498	0,4998	0,2504	0,9209	0,0752	0,0040	0,0077	0,6541	0,3381
0,2501	0,5999	0,1502	0,8344	0,1530	0,0126	0,0243	0,7747	0,2009
0,3001	0,5495	0,1503	0,8495	0,1394	0,0114	0,0222	0,7619	0,2160
0,2998	0,4499	0,2503	0,9257	0,0708	0,0035	0,0057	0,6326	0,3617
0,3496	0,4001	0,2503	0,9303	0,0667	0,0030	0,0034	0,6022	0,3943
0,2800	0,5399	0,1801	0,8901	0,1028	0,0070	0,0166	0,7270	0,2564
0,3201	0,5002	0,1798	0,8900	0,1029	0,0069	0,0148	0,7147	0,2704
0,3600	0,4596	0,1803	0,9032	0,0910	0,0057	0,0125	0,6970	0,2905

A correlação das linhas de amarração através do diagrama de Othmer-Tobias mostra a consistência dos dados, conforme Figura 4.5. Para o ternário biodiesel + etanol + água o valor do parâmetro de ajuste linear encontrado foi equivalente a  $R^2 = 0,9749$ .

A literatura aborda dados de equilíbrio para sistemas ternários contendo etanol e água em que, no lugar do biodiesel, foram utilizados os ésteres etil laurato e etil miristato (FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2010). Embora esses ésteres citados não estejam presentes em quantidade significativa no biodiesel de soja (ver Capítulo 4), a comparação entre as linhas de amarração para o sistema com biodiesel demonstra comportamento qualitativo similar. Porém, o resultado indica maior solubilidade na

presença do éster etil laurato quando comparado ao ternário contendo biodiesel de soja (predominância dos ésteres etil oleato e etil linoleato). A comparação permite concluir que o tamanho da cadeia e o grau de saturação dos ésteres afetam o comportamento de fases.

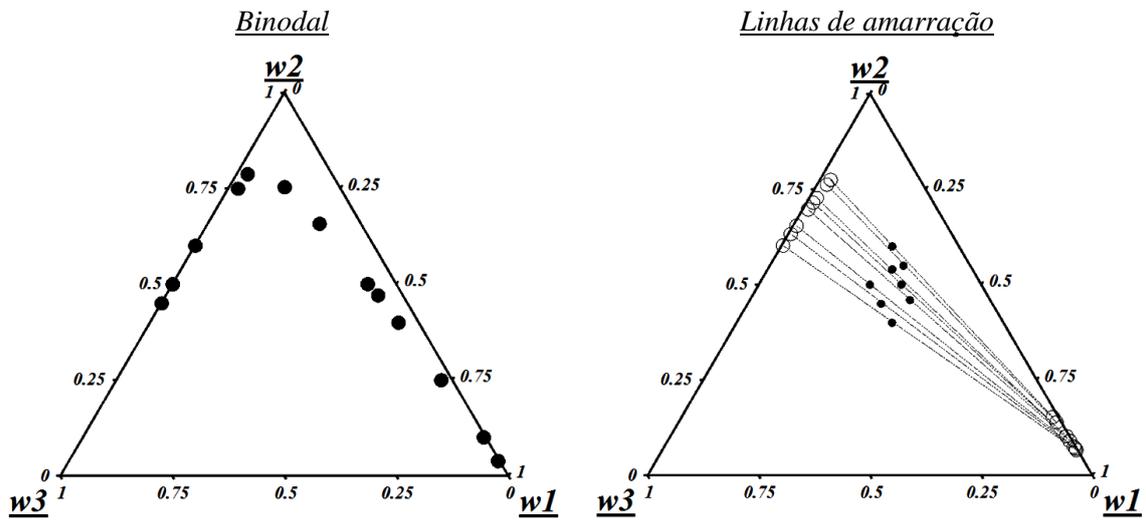


Figura 4.4 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

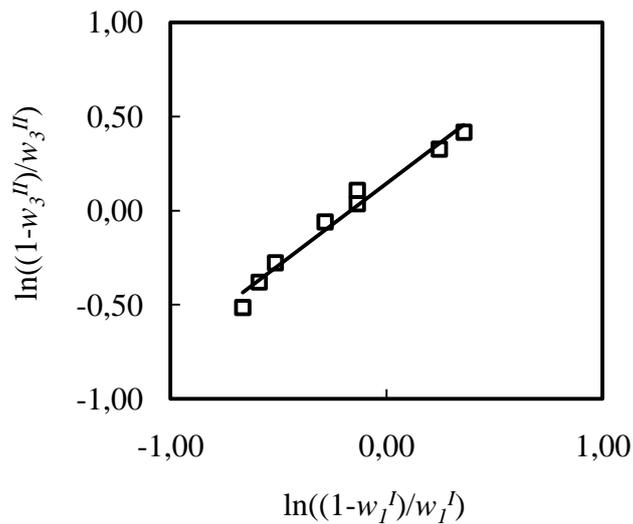


Figura 4.5 – Gráfico de Otmer-Tobias para o sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

Os dados experimentais foram comparados com os resultados de ARDILA *et al.* (2012) (Figura 4.6), notando-se correlação satisfatória. Os autores levantaram dados para o mesmo sistema a uma temperatura de 323 K. Os resultados mostraram que o aumento na solubilidade do sistema com a temperatura leva a concentrações mais elevadas de água na fase rica em biodiesel. Dessa forma, a purificação do biodiesel passa a requerer uma etapa de secagem com maior eficiência.

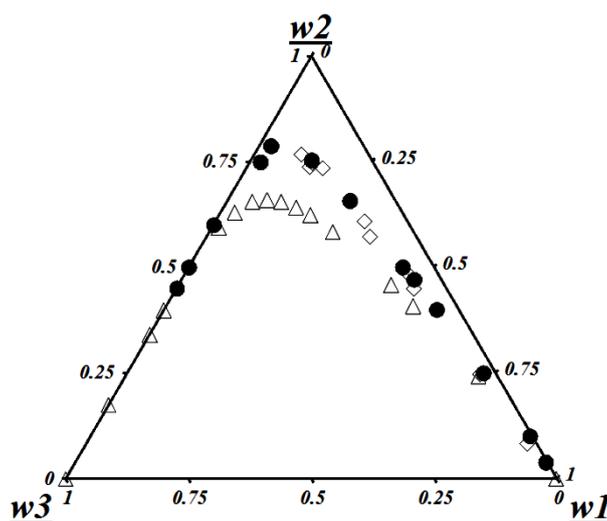


Figura 4.6 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K. (●) Dados experimentais, (◊) ARDILA *et al.* (2012). Etil Laurato (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K. (Δ) FOLLEGATTI-ROMERO *et al.* (2010).

Neste ponto encerram-se os dados e discussões provenientes dos sistemas ternários medidos experimentalmente. Veremos em seguida, dois sistemas quaternários que completam o ciclo de resultados sobre equilíbrio líquido-líquido, restando ainda a modelagem termodinâmica.

#### 4.1.3 – Sistema 3: Biodiesel + Etanol + Glicerina + Água

Conforme mencionado anteriormente, a água foi considerada nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido por apresentar características que a tornam um solvente com potencial para a purificação do biodiesel. Devido à metodologia experimental abordada no presente trabalho, assim como o comportamento dos sistemas estudados,

optou-se por adotar uma técnica específica para o levantamento de dados em sistemas quaternários.

O conhecimento prévio dos sistemas ternários contendo biodiesel, etanol, glicerina e água, permitiu identificar o baixo grau de solubilidade mútua entre biodiesel e glicerina, assim como para biodiesel e água. Dessa forma, o levantamento da curva de equilíbrio, etapa preliminar a obtenção das linhas de amarração, realizado por titulação, apresenta limitações para o sistema quaternário discutido. A esta limitação pode ser atribuída o fato de que a mistura usada na titulação deve ser homogênea. Logo, a mesma não poderia conter biodiesel com água ou glicerina.

Para contornar a limitação imposta pelo sistema, optou-se por usar água sempre solubilizada em glicerina. O procedimento de titulação, na região da fase rica em biodiesel, contém como titulante a mistura de biodiesel e etanol (solúveis). A região da fase rica em glicerina passa a trabalhar com mistura titulante contendo glicerina, etanol e água (solúveis).

Os valores de composição e densidade para a curva de equilíbrio do sistema contendo biodiesel, glicerina, etanol e água podem ser visualizados na Tabela 4.5. Com a preocupação em manter a qualidade dos dados, como nos sistemas anteriores, cada ponto experimental foi repetido três vezes. No Anexo I (Figura AI.3 e Tabela AI.3) encontram-se as curvas de calibração, seguidas do desvio padrão inerente a cada ponto da binodal (Anexo II, Tabela AII.5).

Os dados referentes às linhas de amarração para o sistema quaternário foram apresentados na Tabela 4.6. Da mesma forma, o desvio padrão na composição global e nas fases líquidas em equilíbrio, para cada componente, encontra-se representado na Tabela AII.6 do Anexo II.

O estudo sobre a distribuição do etanol entre as fases líquidas em equilíbrio foi realizado utilizando-se o conceito do coeficiente de partição,  $K$ , calculado através da Equação (4.1).

$$K = \frac{w_2^I}{w_2^{II}} \quad (4.1)$$

Para o sistema estudado os índices  $w_2^I$  e  $w_2^{II}$  representam a fração mássica de etanol nas fases rica em biodiesel e glicerina, respectivamente. A relação entre as solubilidades de etanol e glicerina na fase rica em biodiesel pode ser avaliada por meio da seletividade, conforme Equação (4.2).

$$S = \frac{w_2^I/w_2^{II}}{w_3^I/w_3^{II}} \quad (4.2)$$

A evolução do coeficiente de partição do etanol no ternário composto por biodiesel, etanol e glicerina (Tabela 4.7), indica que este componente solubiliza preferencialmente na fase rica em glicerina. O comportamento pode ser atribuído à forte interação etanol/glicerina por meio de pontes de hidrogênio.

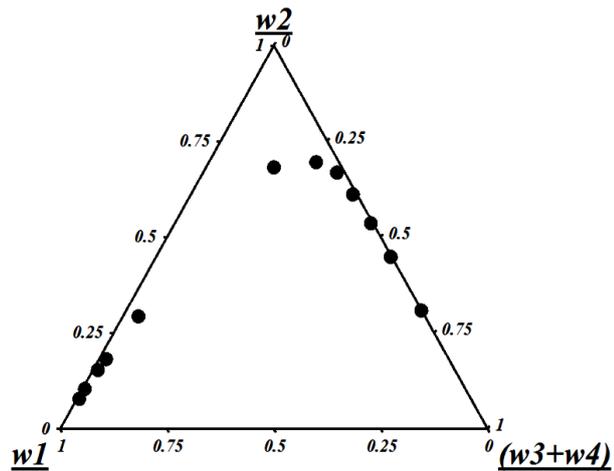
Tabela 4.5 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Glicerina	Água	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)				
0.6700	0.2936	0.0218	0.0145	0.85100
0.8347	0.1541	0.0067	0.0045	0.85805
0.1596	0.6804	0.0960	0.0640	0.84701
0.8012	0.1825	0.0098	0.0065	0.85529
0.8902	0.1044	0.0032	0.0022	0.86023
0.9156	0.0788	0.0034	0.0022	0.86199
0.6071	0.3454	0.0285	0.0190	0.84739
Fase rica em glicerina (II)				
0.0024	0.4488	0.3293	0.2194	0.97040
0.0051	0.5365	0.2751	0.1833	0.93762
0.0095	0.6119	0.2272	0.1514	0.90845
0.0014	0.3089	0.4137	0.2760	1.02444
0.0185	0.6683	0.1879	0.1253	0.88690

Tabela 4.6 – Dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

Composição Global				Fase rica em biodiesel (I)				Fase rica em glicerina (II)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
0,1801	0,6398	0,1080	0,0721	0,7099	0,2583	0,0187	0,0125	0,0304	0,7545	0,1289	0,0861
0,2200	0,5598	0,1321	0,0881	0,8008	0,1794	0,0112	0,0074	0,0215	0,6983	0,1681	0,1121
0,2500	0,4999	0,1500	0,1001	0,8328	0,1519	0,0083	0,0056	0,0150	0,6485	0,2019	0,1345
0,2799	0,4399	0,1680	0,1122	0,8761	0,1149	0,0045	0,0030	0,0095	0,5948	0,2374	0,1582
0,3199	0,3598	0,1920	0,1282	0,9155	0,0812	0,0018	0,0015	0,0039	0,5136	0,2896	0,1929
0,3499	0,3000	0,2099	0,1401	0,9342	0,0653	0,0002	0,0004	0,0013	0,4448	0,3323	0,2215

Binodal



Linhas de Amarração

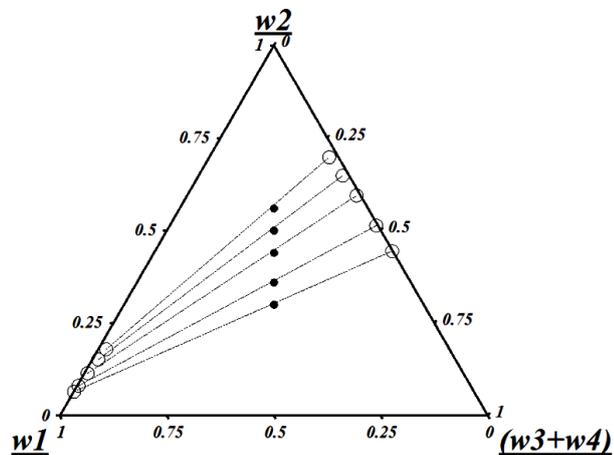


Figura 4.7 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

Os resultados apresentados na Tabela 4.7 demonstram diminuição no coeficiente de partição do etanol para o sistema quaternário, quando comparado ao ternário. A presença de água acarreta em menor solubilidade de etanol na fase rica em biodiesel. A Figura 4.8 traz a evolução de  $K$ , para o etanol, contra o aumento de sua fração mássica na composição global dos sistemas ternário (biodiesel, etanol e glicerina) e quaternário (ternário + água).

A seletividade do biodiesel, na forma exposta pela Equação 4.2, indica sua preferência em solubilizar etanol ou glicerina. O aumento do teor de etanol na composição global do sistema quaternário provoca uma diminuição de sua seletividade na fase rica em biodiesel. Significa dizer que um aumento no teor de etanol acarreta em

maior teor de glicerina solubilizada na fase rica em biodiesel. Pode-se observar que o sistema ternário apresenta valores de seletividade elevados para a faixa de composição global do etanol entre 0,20 e 0,25 (Figura 4.8). Porém, uma queda acentuada ocorre neste mesmo intervalo de composição. Para valores acima de 0,3 a seletividade diminui lentamente. Logo, o excesso de etanol pode levar a dificuldades na purificação do biodiesel.

Tabela 4.7 – Coeficiente de Partição do etanol e Seletividade do biodiesel.

<u>Ternário:</u>			<u>Quaternário:</u>		
Biodiesel + Etanol + Glicerina			Biodiesel + Etanol + Glicerina + Água		
$w_{etanol}$	K	S	$w_{etanol}$	K	S
0,1726	0,2717	109,85	0,3000	0,1467	237,89
0,2484	0,2807	47,84	0,3598	0,1581	25,58
0,2600	0,2995	26,40	0,4399	0,1931	10,14
0,3401	0,3149	14,32	0,4998	0,2343	5,67
0,5064	0,3752	7,22	0,5598	0,2569	3,87
0,5189	0,4348	3,74	-	-	-

A presença da água desloca a faixa de alta seletividade do biodiesel para etanol. A leitura do gráfico exposto na Figura 4.8 indica que a adição de água ao sistema auxilia a remoção de glicerina da fase rica em biodiesel para teores de etanol abaixo de 0,4 em termos de composição global. Acima desta composição tanto o sistema ternário quanto o quaternário exibem comportamento semelhante.

Para entender como a água pode influenciar na etapa inicial de purificação do biodiesel, analisaram-se dois cenários: (i) a reação de transesterificação ocorre com excesso de etanol, com razão molar álcool:óleo de 9:1; (ii) razão molar álcool:óleo de 12:1. De modo a simplificar o problema, foi considerado um rendimento próximo a 100% na reação. Assim, têm-se como produto apenas biodiesel, glicerina e etanol. A Tabela 4.8 traz um resumo dos cenários estudados e dados considerados, sendo  $n$  o número de mols,  $M.M.$  a massa molar [g/mol],  $m$  a massa [g] e  $w$  a fração mássica.

Analisando os valores expostos na Tabela 4.8, comparando com os dados de seletividade para o sistema ternário, verifica-se para o cenário (i) uma seletividade de

biodiesel com relação ao etanol encontra-se próxima a 14,32. Logo, em reações com razão álcool:óleo de 9:1 a glicerina pode estar presente em pequena quantidade na fase rica em biodiesel. Porém, um maior excesso de etanol na etapa reacional, como no caso do cenário (ii), a seletividade do biodiesel cai para o valor igual a 3,74.

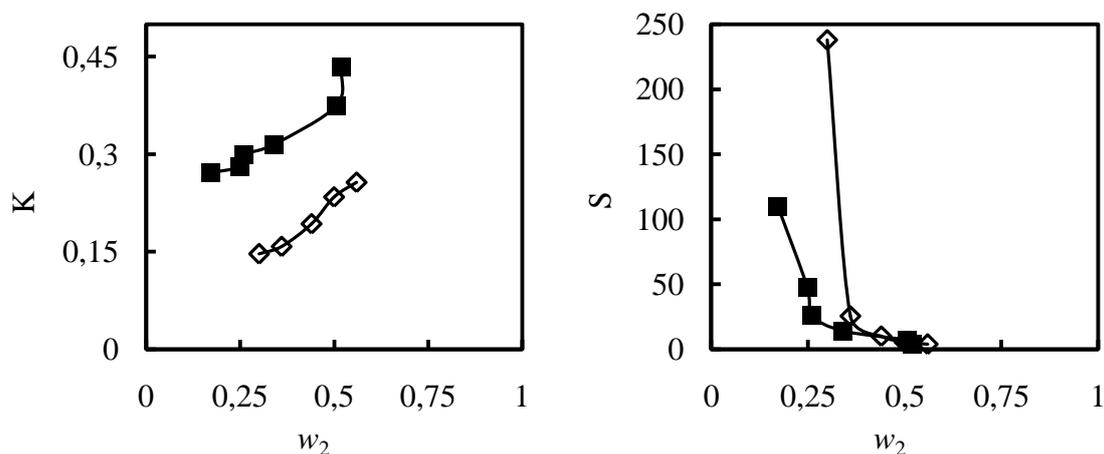


Figura 4.8 – Coeficiente de Partição do etanol e Seletividade do biodiesel em função da composição global do etanol. (■) ternário e (◇) quaternário.

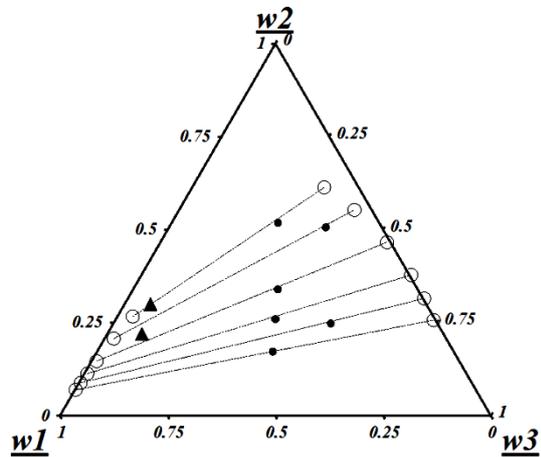
Tabela 4.8 – Cenários abordados para estudo da influência da água na primeira etapa de purificação do biodiesel.

Componentes	Cenários							
	(i)				(ii)			
	$n$	$M.M.$	$m$	$w$	$n$	$M.M.$	$m$	$w$
Biodiesel	3	296	888	0,70	3	296	888	0,64
Etanol	6	46	276	0,22	9	46	414	0,30
Glicerina	1	92	92	0,08	1	92	92	0,06

Com adição de 10% (w/w) (aprox. 87 g) de água em relação à massa de óleo usada na transesterificação a fração mássica do etanol cai para  $w = 0.20$  no cenário (i) e  $w = 0.28$  no cenário (ii). Os valores de seletividade para os cenários (i) e (ii) aumentam, respectivamente, para 25,58 e 10,14. Logo, uma otimização do processo de purificação de biodiesel pode ser alcançada com o acréscimo de água dentro do reator, ao final da transesterificação, antes de ocorrer o fenômeno de decantação da fase rica

em glicerina. Os diagramas ternários mostrados na Figura 4.9 apresentam a composição dos cenários discutidos.

Sem adição de água



Com adição de água

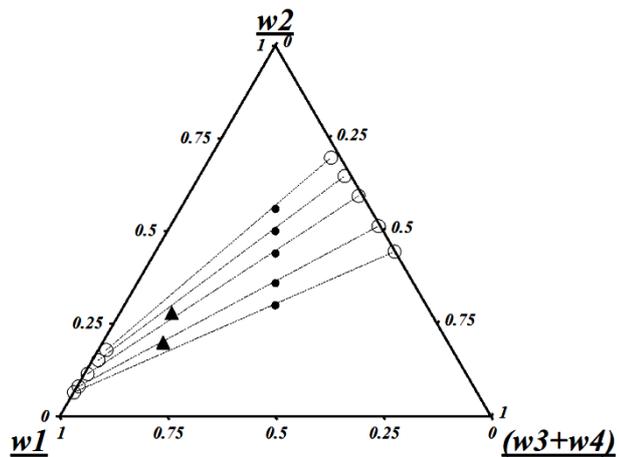


Figura 4.9 – Diagrama ternário para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K. (●) Composição global, (○) Linhas de amarração e (▲) Cenários (i) e (ii).

A correlação das linhas de amarração através do diagrama de Othmer-Tobias mostrando a consistência dos dados encontra-se representada na Figura 4.10. Para o quaternário contendo biodiesel, etanol, glicerina e água, o valor do parâmetro de ajuste linear encontrado foi equivalente a  $R^2 = 0,9967$ .

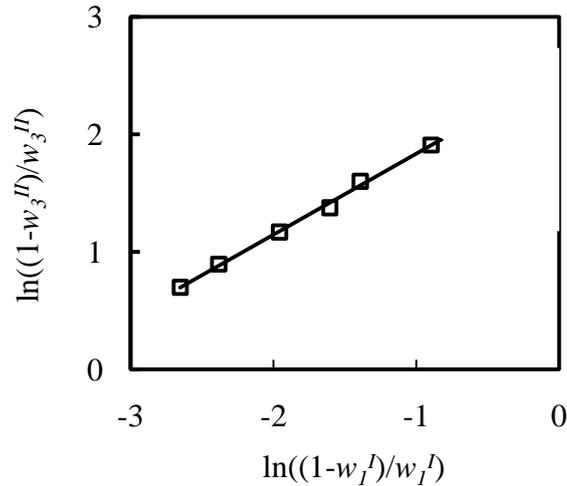


Figura 4.10 – Gráfico de Otmer-Tobias para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

O estudo do sistema quaternário apresentado envolve os principais componentes encontrados após a etapa reacional. Com a presença da água, o levantamento dos dados de equilíbrio ganha importância e auxilia o entendimento acerca da influência deste componente na purificação do biodiesel.

#### 4.1.4 – Sistema 4: Biodiesel + Etanol + Água + NaCl

Embora a literatura apresente relatos da formação de emulsões na produção de biodiesel (MARCHETTI *et al.*, 2007; MAEDA *et al.*, 2011; WAN ISAHAK *et al.*, 2012), e do quanto este fenômeno afeta o processo de purificação, pouco se discute sobre como resolver o problema. Um dos objetivos do presente trabalho foi abordar o efeito da presença do eletrólito na quebra de emulsões contendo biodiesel.

Antes de levantar dados sobre a estabilidade de emulsões nos sistemas de interesse, procurou-se identificar o efeito do cloreto de sódio no equilíbrio de fases. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário contendo biodiesel, etanol, água e cloreto de sódio foram medidos a 298 K.

O levantamento dos dados de equilíbrio, para um sistema contendo NaCl e biodiesel, apresenta um grande desafio: garantir que a concentração do eletrólito nos experimentos não leve à formação de fase sólida. Para contornar este efeito, experimentos preliminares foram conduzidos de forma a definir a concentração máxima

de NaCl possível, de modo a não ocorrer precipitação. O valor experimental da fração mássica do cloreto de sódio em água, na saturação, foi igual a 0,265. Para o sistema quaternário discutido, na temperatura de 298 K, a fração mássica do cloreto de sódio em solução aquosa deve permanecer abaixo de 0,01828 para que não ocorra precipitação.

A Tabela 4.9 fornece os dados da curva de equilíbrio e densidade de mistura do sistema quaternário. Para cada ponto da binodal foi encontrado o desvio padrão, conforme consta na Tabela AII.7 do Anexo II. As curvas de calibração da densidade de mistura em função da fração mássica de cada componente compõem a Figura AI.4 do Anexo I.

As curvas de calibração auxiliaram nas medidas das linhas de amarração, que tiveram os valores expostos na Tabela 4.10. O desvio padrão de cada ponto pode ser encontrado na Tabela AII.8.

Tabela 4.9 – Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Água	NaCl	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)				
0.2499	0.6647	0.0838	0.0016	0.82580
0.4475	0.4999	0.0516	0.0009	0.83200
0.7255	0.2505	0.0236	0.0004	0.84870
0.4659	0.4857	0.0475	0.0009	0.83339
0.5570	0.3993	0.0429	0.0008	0.83935
0.1197	0.7607	0.1174	0.0022	0.82441
0.8935	0.1009	0.0055	0.0001	0.85967
0.9587	0.0391	0.0021	0.0001	0.86479
Fase aquosa (II)				
0.0157	0.7489	0.2311	0.0043	0.84765
0.0027	0.6001	0.3899	0.0072	0.88646
0.0215	0.7892	0.1859	0.0035	0.83534

Tabela 4.10 – Dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

Composição Global				Fase rica em biodiesel (I)				Fase aquosa (II)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
0,2507	0,4994	0,2453	0,0046	0,9134	0,0803	0,0049	0,0036	0,0072	0,6628	0,3251	0,0060
0,2498	0,6001	0,1473	0,0027	0,8486	0,1394	0,0114	0,0035	0,0194	0,7765	0,2004	0,0037
0,3002	0,5498	0,1473	0,0027	0,8613	0,1279	0,0101	0,0035	0,0171	0,7603	0,2185	0,0041
0,2998	0,4496	0,2460	0,0046	0,9204	0,0739	0,0042	0,0036	0,0051	0,6354	0,3539	0,0066
0,3499	0,3999	0,2456	0,0046	0,9267	0,0681	0,0036	0,0036	0,0030	0,6049	0,3853	0,0072
0,2803	0,5395	0,1768	0,0033	0,8829	0,1082	0,0079	0,0035	0,0143	0,7381	0,2434	0,0045
0,3199	0,4997	0,1770	0,0033	0,8902	0,1015	0,0072	0,0035	0,0126	0,7225	0,2605	0,0048

Os resultados dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo eletrólito (Figura 4.11, diagramas pseudo-ternários) identificaram um comportamento similar àquele obtido para o sistema ternário com biodiesel, etanol e água. Na concentração usada nos experimentos, o eletrólito não afetou de forma significativa o comportamento do equilíbrio de fases do mesmo sistema ternário.

Um efeito que reitera a discussão sobre a influência pouco significativa do eletrólito pode ser visto nos gráficos de coeficiente de partição,  $K$ , e seletividade,  $S$  (Figura 4.12). Não ocorreu mudança substancial em nenhum dos parâmetros, além de terem sido mantidos os mesmos padrões qualitativos.

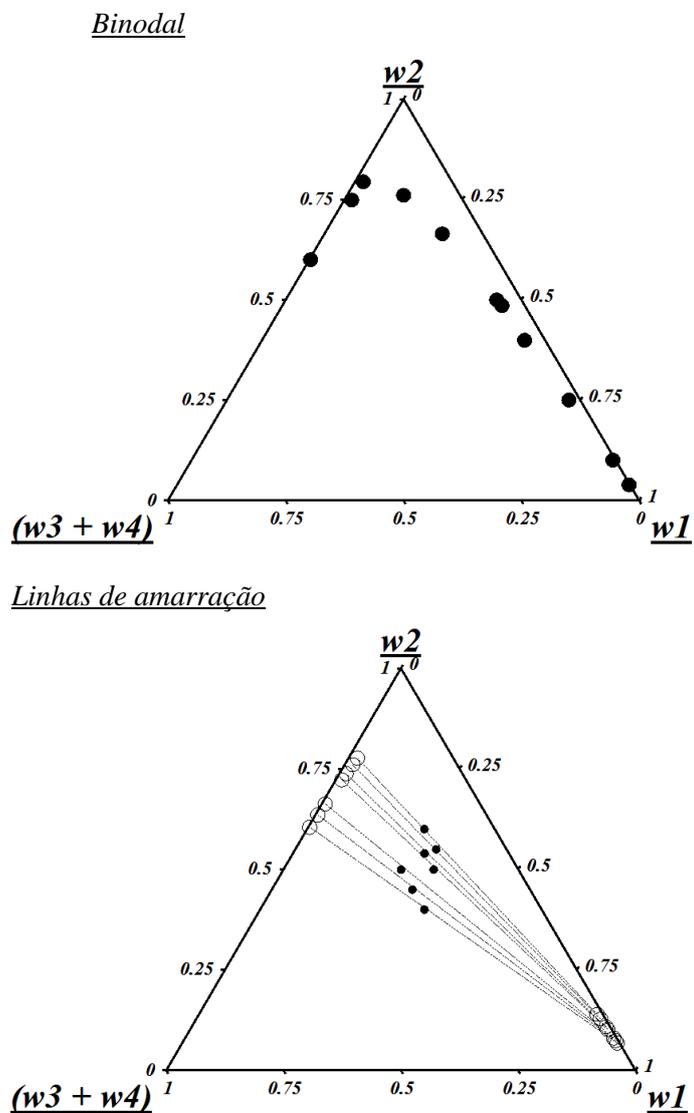


Figura 4.11 – Gráfico de Otmer-Tobias o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

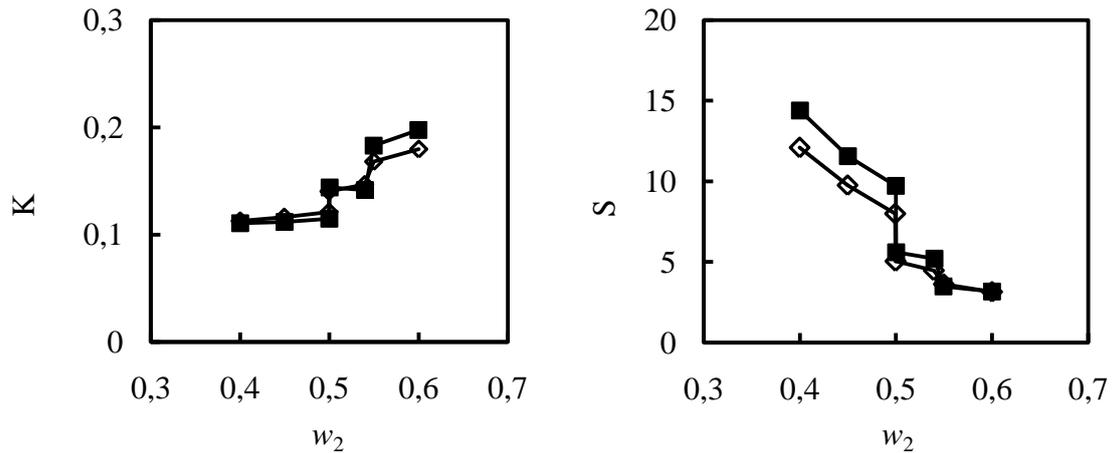


Figura 4.12 – Coeficiente de Partição (K) e Seletividade (S) do etanol em função de sua fração mássica na fase rica em glicerina. (■) ternário e (◇) quaternário.

Para o sistema quaternário contendo eletrólito o diagrama de Othmer-Tobias apresentou uma correlação linear,  $R^2$ , igual a 0,9894. Foram comparadas as frações mássicas da água na fase aquosa e do biodiesel na fase rica em biodiesel.

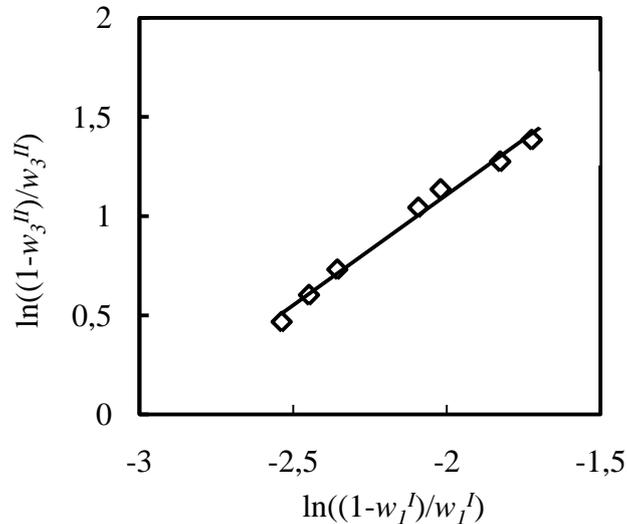


Figura 4.13 – Gráfico de Othmer-Tobias do sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas abordados serviram para que os parâmetros do modelo UNIQUAC pudessem ser estimados. Uma discussão sobre os resultados encontrados complementa o estudo do equilíbrio de fases.

## 4.2 – Modelagem Termodinâmica

A representação dos resultados experimentais por meio de um modelo matemático torna-se fundamental na medida em que se deseja otimizar determinado processo usando simulação computacional. No caso do equilíbrio de fases, o modelo serve para descrever o comportamento ao longo de toda uma faixa de composição para o sistema de interesse.

Os dados medidos auxiliam no ajuste do modelo matemático. O levantamento de um determinado número de experimentos possibilita descrever, com apenas alguns resultados, todo o comportamento de um sistema.

A discussão a respeito dos parâmetros estimados e da qualidade do modelo termodinâmico adotado neste trabalho não ocorre de forma separada para cada sistema, como foi feito com os resultados experimentais. Na realidade, os parâmetros estruturais ( $r$  e  $q$ ), assim como os de interação binária ( $A_{i,j}$ ), relativos ao modelo UNIQUAC, foram estimados de forma interativa para todos os sistemas. Como os diferentes sistemas ternários e quaternários contêm componentes em comum, o objetivo da modelagem foi estimar parâmetros que pudessem ajustar o modelo de forma a representar todos os sistemas.

A utilização de valores pré-determinados para os parâmetros estruturais, comumente valores sugeridos no trabalho de MAGNUSSEN *et al.* (1981), tornou-se uma prática comum na literatura. O reconhecimento da qualidade do trabalho desses autores fez com que, de certa forma, estes parâmetros do modelo se tornassem valores constantes. Porém, o resultado da estimação, para os sistemas contendo biodiesel, indicou alta sensibilidade para os parâmetros estruturais. Dessa forma, além dos parâmetros de interação, os estruturais também foram estimados neste trabalho.

A Tabela 4.11 apresenta os valores dos parâmetros estimados, para o modelo UNIQUAC, de forma a representar matematicamente os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário contendo biodiesel, etanol e glicerina. Para este mesmo sistema ternário foram obtidos dois conjuntos de parâmetros diferentes. O primeiro resultado foi apresentado em congresso (FRANÇA *et al.*, 2011). O conjunto de parâmetros publicados na ocasião possui valores diferentes daqueles expostos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol e glicerina a 298 K.

<u>Componente</u>		<u>Parâmetros estruturais</u>		<u>par</u>	<u>Parâmetros de interação</u>	
		r	q	i-j	A <sub>ij</sub> [K]	A <sub>ji</sub> [K]
Biodiesel	(1)	15,415	12,518	1-2	-144,401	1723,780
Etanol	(2)	5,290	5,289	1-3	-340,855	1113,367
Glicerina	(3)	8,372	11,029	2-3	1219,779	-421,835

A estrutura do modelo termodinâmico permitiu que dois conjuntos de parâmetros representassem o mesmo sistema, com resultados satisfatórios em ambos os casos. Esta constatação sugere que o ajuste de um modelo aos dados de equilíbrio deve ser revisado à medida que o sistema global de interesse sofra modificações. Os parâmetros mais adequados para um grupo de componentes devem ser aqueles estimados de maneira interativa, considerando os casos em que o número de componentes seja suficientemente elevado para formar mais de um sistema ternário ou quaternário.

Analisando este contexto dentro do processo de produção de biodiesel, consideram-se como componentes do sistema global o óleo vegetal, biodiesel, glicerina, etanol e água. Assim, o conjunto de parâmetros estimados de forma isolada para um sistema ternário pode apresentar desvios consideráveis quando usado para representar outro sistema que possua componentes em comum. Todos os dados experimentais, dos possíveis sistemas ternários ou quaternários formados, representativos do sistema global, precisam ser englobados na estimação dos parâmetros.

No diagrama da Figura 4.14 pode ser observado o comportamento experimental e a modelagem para o ternário composto por biodiesel, etanol e glicerina. O modelo permitiu representar de forma satisfatória os dados experimentais. O desvio médio absoluto (AAD, *Average Absolute Deviation*), obtido conforme Equação (4.3), encontra-se disposto na Tabela (AIII.1) do Anexo III.

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_i |w_i^{exp} - w_i^{calc}| \quad (4.3)$$

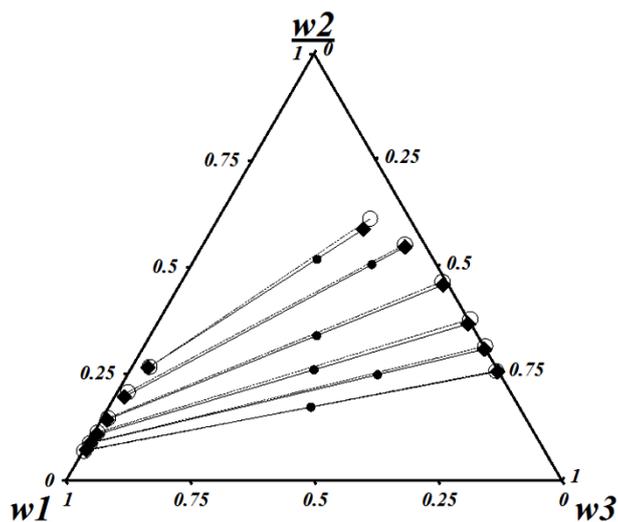


Figura 4.14 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2) e glicerina (3). (●) composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.

Cabe ressaltar que toda a modelagem termodinâmica foi realizada com base nas frações molares dos componentes. A conversão das frações mássicas obtidas experimentalmente, em frações molares, teve como base a Equação (4.4). Logo, os valores dos parâmetros e os desvios encontrados referem-se à estimação baseada na fração molar dos componentes.

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum(w_i/M_i)} \quad (4.4)$$

Nas Equações (4.3) e (4.4)  $w_i$  remete à fração mássica do componente  $i$ ,  $x_i$  a fração molar,  $M_i$  indica a massa molar,  $N$  equivale ao número de dados experimentais e os índices *exp* e *calc* representam os dados experimentais e calculados, respectivamente.

O algoritmo proposto por PRAUZNITS *et al.* (1980) serviu como base para a estimação dos parâmetros do modelo UNIQUAC. O cálculo do equilíbrio líquido-líquido utiliza o conceito de *flash* abordado no equilíbrio líquido-vapor. Partindo do balanço de massa e estabelecendo a razão de equilíbrio,  $K_i$ , os autores obtêm duas equações (4.5 e 4.6) para as composições das fases líquidas em equilíbrio.

$$x_i^E = \frac{z_i}{(K_i - 1) \cdot \alpha + 1} \quad (4.5)$$

$$x_i^R = \frac{K_i \cdot z_i}{(K_i - 1) \cdot \alpha + 1} \quad (4.6)$$

onde  $z_i$  representa a composição global do componente  $i$ ,  $\alpha$  indica a fração presente na fase refinado,  $x_i^E$  e  $x_i^R$  são as frações molares do componente  $i$ , nas fases extrato e refinado, respectivamente.

Como o somatório das frações molares deve ser igual a 1, as Equações (4.7) e (4.8) podem ser definidas. Porém, segundo PRAUZNITS *et al.* (1980), cada uma dessas equações fornece raízes espúrias e possui outras características (máximos e mínimos) que podem levar a problemas de convergência com o uso de técnicas iterativas. Por esses fatores, os autores utilizam a Equação (4.9), que pode ser deduzida pela subtração entre as Equações (4.8) e (4.7), cujo resultado deve ser igual a zero.

$$\sum_i \frac{z_i}{(K_i - 1) \cdot \alpha + 1} = 1 \quad (4.7)$$

$$\sum_i \frac{K_i \cdot z_i}{(K_i - 1) \cdot \alpha + 1} = 1 \quad (4.8)$$

$$\sum_i \frac{(K_i - 1) \cdot z_i}{(K_i - 1) \cdot \alpha + 1} = 0 \quad (4.9)$$

A Função Objetivo,  $FO$  abordada nos cálculos, descrita na Equação (4.10), foi proposta por SORENSEN *et al.* (1979). Essa mesma função foi utilizada no trabalho de FRANÇA *et al.* (2009), para sistema contendo biodiesel de mamona, glicerina e metanol, apresentando resultados satisfatórios.

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (w_{ijk}^{I,exp} - w_{ijk}^{I,calc})^2 + (w_{ijk}^{II,exp} - w_{ijk}^{II,calc})^2 \right\} \quad (4.10)$$

onde  $D$  é o número de conjunto de dados experimentais,  $N$  e  $M$  são o número de componentes e linhas de amarração em cada conjunto de dados, respectivamente,  $w$  é a fração mássica dos componentes, os índices  $I$  e  $II$  representam as duas fases líquidas em equilíbrio e os índices  $exp$  e  $calc$  referem-se aos valores experimentais e calculados de concentração dos componentes.

O conjunto de parâmetros estimado para o sistema composto por biodiesel, etanol e água encontra-se na Tabela (4.12). Os parâmetros de interação para o binário biodiesel/etanol possuem valores iguais aos encontrados na Tabela (4.11). O mesmo ocorre para os parâmetros estruturais.

Tabela 4.12 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol e água a 298 K.

Componente		Parâmetros estruturais		par	Parâmetros de interação	
		r	q	i-j	$A_{ij}$ [K]	$A_{ji}$ [K]
Biodiesel	(1)	15,415	12,518	1-2	-144,401	1723,780
Etanol	(2)	5,290	5,289	1-3	1520,855	1525,367
Água	(3)	0,699	1,400	2-3	1970,842	-188,170

O diagrama ternário apresentado na Figura (4.15) mostra a concordância entre os valores de concentração medidos e os valores calculados pelo modelo UNIQUAC. Os desvios encontrados no cálculo encontram-se expostos na Tabela (III.2) do Anexo III.

Com o intuito de complementar o quadro de parâmetros para o sistema global, dados de equilíbrio para o ternário contendo óleo de soja, etanol e biodiesel (LANZA, 2008) foram considerados na modelagem termodinâmica. A estimação dos parâmetros mostrou correlação satisfatória com os dados experimentais.

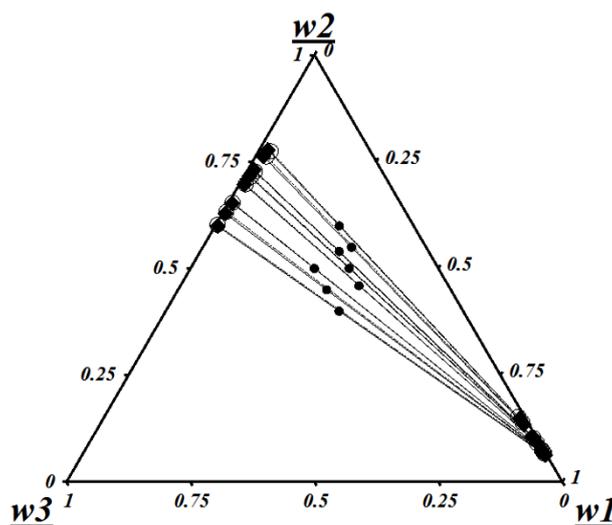


Figura 4.15 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2) e água (3). (●) composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.

O comportamento do sistema ternário composto por óleo de soja, etanol e biodiesel indica a presença de equilíbrio líquido-líquido durante a etapa reacional na produção do biodiesel. A baixa solubilidade entre óleo e álcool impõe limitações à reação, enfatizando a necessidade de forte agitação para promover maior contato entre os reagentes, aumentando com isso sua velocidade.

O resultado da estimação indicou alta sensibilidade do sistema com os parâmetros estruturais dos componentes. Os valores dos parâmetros encontram-se representados na Tabela (4.13). No Anexo III, Tabela (III.3), dispõe-se dos desvios da estimação. Os resultados experimentais obtidos por LANZA (2008) e a modelagem termodinâmica foram apresentados no diagrama ternário da Figura (4.16).

Tabela 4.13 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo óleo de soja, etanol e biodiesel a 298 K.

Componente	Parâmetros estruturais	par	Parâmetros de interação			
			r	q	i-j	$A_{ij}$ [K]
Óleo de soja	(1)	10,929	9,989	1-2	1041,167	2027,229
Etanol	(2)	5,290	5,289	1-3	811,951	973,734
Biodiesel	(3)	15,415	12,518	2-3	1723,781	-144,401

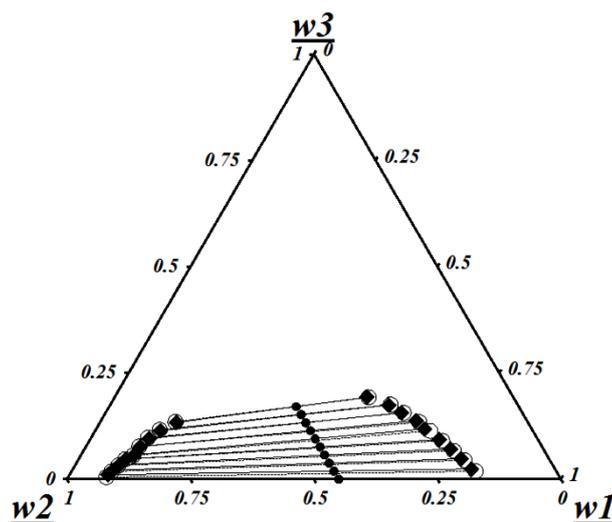


Figura 4.16 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo óleo de soja (1), etanol (2) e biodiesel (3). (●) Composição global, (○) LANZA *et al.* (2008), (◆) UNIQUAC.

A modelagem termodinâmica para o sistema quaternário composto por biodiesel, etanol, glicerina e água apresentou dificuldades de convergência. O número elevado de parâmetros exigiu inúmeras iterações até que a estimação pudesse levar às melhores relações entre os dados experimentais e calculados. O diagrama pseudo-ternário da Figura (4.17) mostra a ocorrência de desvios na fração mássica de etanol para os dados calculados, apresentados na Tabela (III.4). A modelagem resultou em aumento da fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel, comparado com o que foi observado experimentalmente.

Tabela 4.14 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol, glicerina e água a 298 K.

Componente	Parâmetros estruturais	par		Parâmetros de interação		
		r	q	i-j	A <sub>ij</sub> [K]	A <sub>ji</sub> [K]
Biodiesel	(1)	15,415	12,518	1-2	-144,401	1723,780
Etanol	(2)	5,290	5,289	1-3	-340,855	1113,367
Glicerina	(3)	8,372	11,029	1-4	1520,855	1525,367
Água	(4)	0,699	1,400	2-3	1219,779	-421,835
-	-	-	-	2-4	1970,842	-188,170
-	-	-	-	3-4	-617,169	-757,723

Para um processo no qual etanol e glicerina são separados do biodiesel por meio de uma coluna de extração em fase líquida, os desvios da modelagem podem direcionar a simulação da coluna para um aumento do número de estágios de separação.

Os cálculos realizados mostraram alta sensibilidade para os parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC. Uma modificação nos valores dos parâmetros estruturais da água de  $r=0,699$  e  $q=1,400$  (UNIFAC) para  $r=5,096$  e  $q=4,747$  (estimado) reduzem significativamente os desvios para o sistema quaternário. Porém, utilizando os novos valores para o ternário composto por biodiesel, etanol e água, este sistema passou a apresentar desvios significativos na modelagem. Esse fato ressalta a importância de considerar todos os sistemas ternários ou quaternários na estimação dos parâmetros.

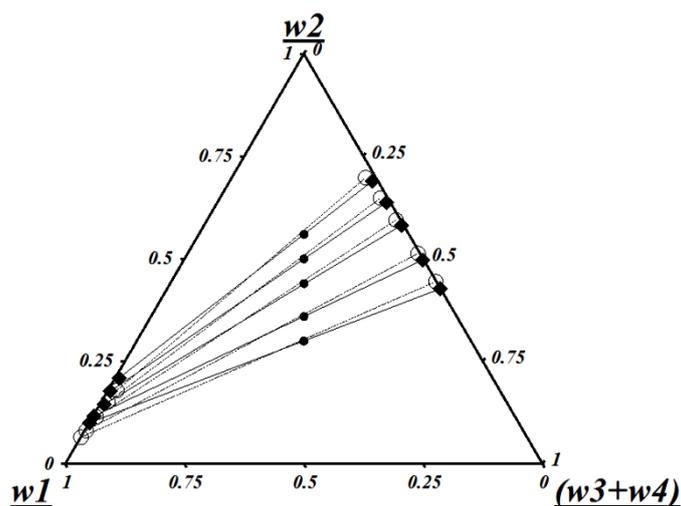


Figura 4.17 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2), glicerina (3) e água (4). (●) Composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.

O último sistema abordado envolveu a presença de um eletrólito, NaCl. A motivação para trabalhar com este tipo de substância foi descrita anteriormente e faz parte das discussões levantadas no próximo tópico deste capítulo.

Em termos de modelagem termodinâmica, a presença de um eletrólito requer um estudo mais detalhado. De modo geral, se associam as interações predominantes em sistemas moleculares, consideradas de curto alcance, ao modelo UNIQUAC tradicional.

Quando ocorre dissociação de um componente em fase líquida, como no caso do NaCl em água ou etanol, ocorrem também interações denominadas de longo alcance.

Um sistema contendo óleo vegetal, biodiesel e glicerina não possui propriedades que induzam a dissociação de um eletrólito. Logo, para os dados de equilíbrio levantados, considerou-se o NaCl presente apenas em fase aquosa. Neste contexto, definiu-se a quarta consideração:

**CONSIDERAÇÃO 4<sup>a</sup>:**

**Para efeito de modelagem, considerou-se o eletrólito como uma molécula não dissociada.**

Dessa forma, o NaCl passou a ser representado como uma molécula, a qual possui parâmetros estrutural e de interação binária para o modelo UNIQUAC tradicional. O valor dos parâmetros para o sistema quaternário envolvendo biodiesel e eletrólito foi destacado na Tabela (4.15).

O diagrama pseudo-ternário apresentado na Figura (4.18) compara os dados experimentais com os calculados, onde se pode notar uma correlação satisfatória. O Anexo III apresenta os desvios médios como forma de avaliar o nível do ajuste entre os dados medidos e calculados (Tabela AIII.6). Mais uma vez, o alto número de parâmetros do modelo ocasionou dificuldades de convergência. Porém, os resultados mostraram comportamento muito próximo ao observado experimentalmente.

Finalizando a discussão sobre equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica, foi elaborado um quadro (Tabela 4.16) no qual se encontra resumido todos os valores de parâmetros de interação binária para o modelo UNIQUAC, calculados no presente trabalho.

Tabela 4.15 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema contendo biodiesel, etanol, água e NaCl a 298 K.

Componente		Parâmetros estruturais		par i-j	Parâmetros de interação	
		r	q		A <sub>ij</sub> [K]	A <sub>ji</sub> [K]
Biodiesel	(1)	15,415	12,518	1-2	-144,401	1723,780
Etanol	(2)	5,290	5,289	1-3	1520,855	1525,367
Água	(3)	0,699	1,400	1-4	494,980	1580,394
NaCl	(4)	2,485	1,450	2-3	1970,842	-188,170
-	-	-	-	2-4	1859,445	1517,139
-	-	-	-	3-4	-165,701	1322,051

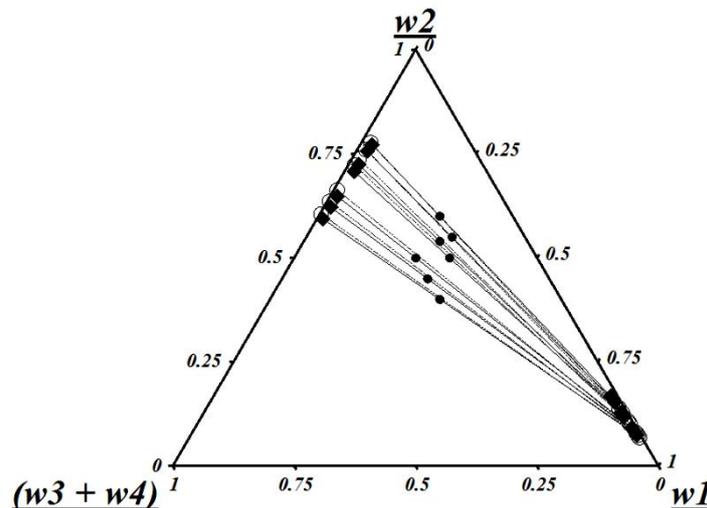


Figura 4.18 – Modelagem termodinâmica do sistema contendo biodiesel (1), etanol (2), água (3) e NaCl (4). (●) Composição global, (○) experimental e (◆) UNIQUAC.

Como resultado do estudo sobre o fenômeno de equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel etílico de soja obteve-se 22 parâmetros do modelo UNIQUAC, para um sistema contendo seis componentes. Para simular um processo de extração por solvente, com precisão, sem a presença do eletrólito, restaria estimar quatro parâmetros. A saber, os binários contendo óleo de soja-glicerina, glicerina-óleo de soja, óleo de soja-água e água-óleo de soja.

Tabela 4.16 – Resumo dos parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC.

Componente		Óleo	Biodiesel	Etanol	Glicerina	Água	NaCl
	$A_{ij}$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Óleo	(1)	0	811,95	1041,17	-	-	-
Biodiesel	(2)	973,73	0	-144,40	-340,85	1520,85	494,98
Etanol	(3)	2027,23	1723,78	0	1219,78	1970,84	1859,44
Glicerina	(4)	-	1113,37	-421,83	0	-617,17	-
Água	(5)	-	1525,37	-188,17	-757,72	0	-165,70
NaCl	(6)	-	1580,39	1517,14	-	1322,05	0

### 4.3 – Sistemas Emulsionados

No contexto do presente trabalho, a análise do comportamento de sistemas emulsionados tem sua relevância atribuída às observações levantadas durante a produção do biodiesel em laboratório. Por vezes, o processo de extração em fase líquida utilizando-se água como solvente resultou em formação de emulsões. Dependendo do grau de agitação, e do teor de água, a estabilidade desses sistemas inviabilizava a purificação do biodiesel. No pior dos casos, os produtos eram descartados e uma nova transesterificação se iniciava.

Dois tipos de sistemas foram abordados para análise da estabilidade de emulsões. O primeiro grupo de experimentos teve por finalidade analisar os componentes presentes logo após a ocorrência da reação de transesterificação. Em seguida foram avaliadas emulsões de água em biodiesel, com variações na composição de água e na presença de eletrólito e emulsificante.

#### 4.3.1 – Emulsão contendo efluente da transesterificação

Logo após a reação para obtenção de biodiesel, os produtos passam por um processo de decantação, sendo removida a fase rica em glicerina. Quantidade

significativa de catalisador e parte do álcool em excesso decanta na fase rica em glicerina.

Com base na prática de laboratório, ao longo da preparação do biodiesel a ser utilizado no levantamento de dados de equilíbrio, verificou-se a formação de emulsões na etapa de purificação. Esse fenômeno motivou as análises de estabilidade para avaliar o tempo de separação entre a fase rica em biodiesel e a fase rica em glicerina.

A partir de observações preliminares, optou-se pela realização de três experimentos. Inicialmente, uma amostra do efluente do reator foi misturada com água na concentração de 40% (v/v) [BD, GL – ÁGUA (60:40)], seguindo descrição apresentada no capítulo anterior. A característica fundamental neste primeiro experimento pode ser atribuída ao fato de todo o catalisador utilizado na reação estar presente na emulsão. Ao lado do gráfico da variação de refletância,  $\delta R(h,t)$ , mostrado na Figura 4.19, pode ser observada a foto da amostra passados seis dias do seu preparo. A escala de altura do tubo,  $h$ , representa as divisões da base, situada entre 0 e 10 mm, a região central entre 10 e 40 mm e acima dessa região não existe emulsão. A amostra em questão apresentou alta estabilidade, com a ocorrência de leve clarificação na base caracterizada pela redução na percentagem de luz refletida.

O efluente não utilizado no primeiro experimento permaneceu em repouso para decantação e posterior remoção da fase rica em glicerina. Com esse procedimento a maior parte do catalisador foi removida, conforme dados de distribuição dos componentes nas fases líquidas em equilíbrio apresentada por ZHOU e BOOCOCK (2006). A fase rica em biodiesel foi misturada com 40% (v/v) de água [BD – ÁGUA (60:40)], caracterizando assim o segundo experimento. Após o primeiro dia de análise percebe-se uma clarificação acentuada na base, indicando coalescência das gotas.

Por fim, uma nova alíquota da fase rica em biodiesel foi misturada com solução saturada em eletrólito [BD – ÁGUA, NaCl (60:40)] seguindo a mesma proporção entre biodiesel e água usada anteriormente. Esta análise avaliou a influência do eletrólito na estabilidade da emulsão, conforme apresentado na Figura 4.20.

O experimento envolvendo NaCl apresenta aumento na transmissão da luz, fenômeno que pode indicar mudança do regime de concentração da emulsão. De acordo com o estudo de MENGUAL *et al.* (1999) sobre análises de instabilidade em emulsões utilizando o equipamento Turbiscan, em sistemas altamente diluídos tanto a luz

transmitida quanto a refletida (refletância) apresentam valores elevados. No caso da luz refletida, esse comportamento resulta de reflexões na interface interior do tubo. O aumento na concentração da fase dispersa promove uma diminuição para ambas as leituras até atingir um mínimo, no ponto que caracteriza a concentração crítica. Após esse ponto, com o aumento da concentração de gotas o sinal de transmissão se mantém em zero e o valor da porcentagem de refletância passa a aumentar até atingir um máximo.

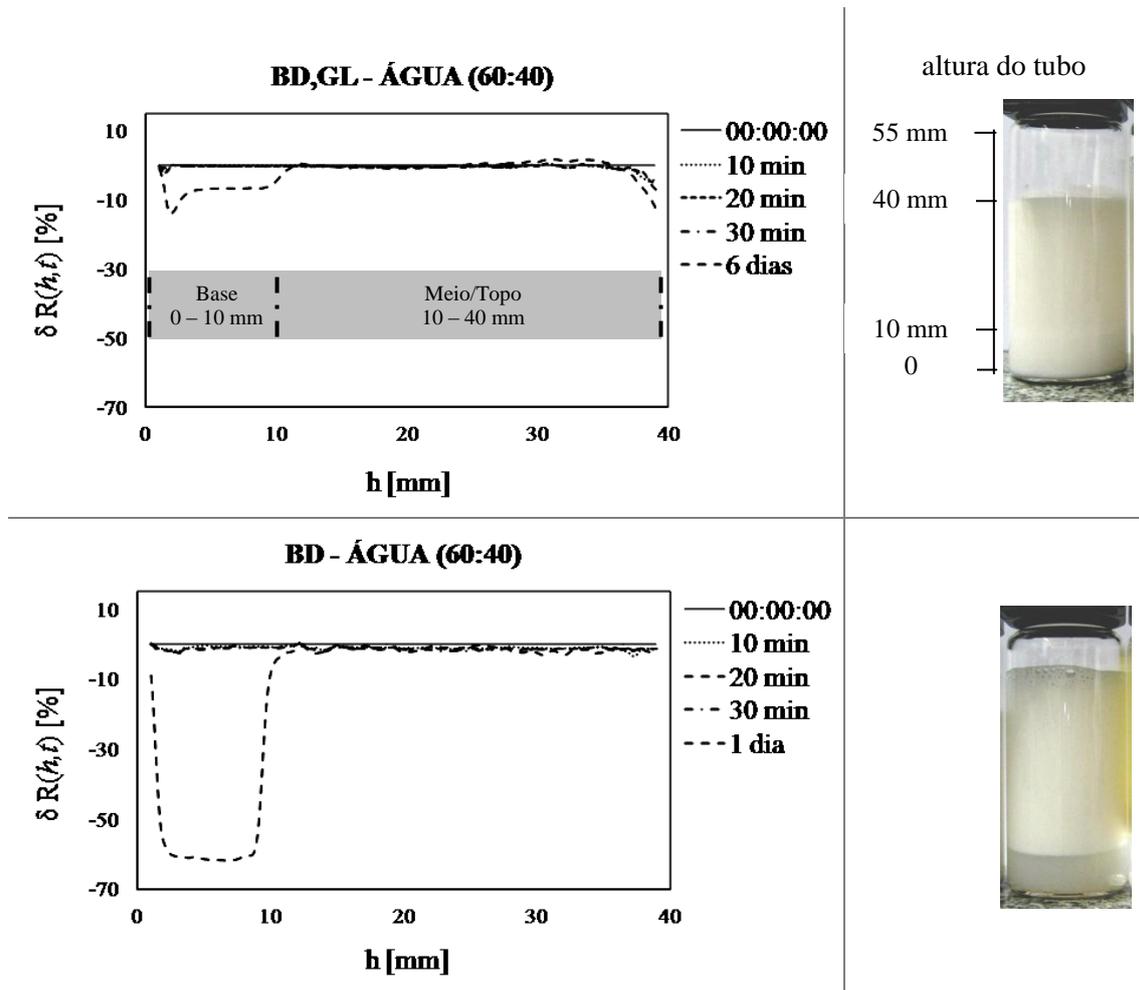


Figura 4.19 – Emulsões contendo água e efluente do reator de transesterificação de óleo de soja com etanol a 298 K. Foto das emulsões no tempo final, da esquerda para a direita: BD, GL – ÁGUA e BD – ÁGUA.

As observações apresentadas para o sistema com eletrólito dizem respeito ao intervalo de altura entre a base (zero) e a altura de aproximadamente 12 mm. Os resultados de transmissão e refletância da luz incidente na emulsão foram destacados na

foto da Figura 4.20, cuja foto foi tirada após 18 horas do preparo da amostra. Acima dessa região até uma altura aproximada de 19 mm houve aglomeração de gotas que sedimentaram, sem que tenha ocorrido coalescência, provocando um pico na porcentagem de luz refletida. A resposta fornecida pelo equipamento para a parte superior, acima de 19 mm, sugere que tenha ocorrido sedimentação da fase dispersa.

Os resultados discutidos demonstram a forte influência do eletrólito na estabilidade das emulsões avaliadas. Porém, trabalhar com solução saturada de NaCl resulta em problemas operacionais, devido ao efeito corrosivo provocado em tubulações e equipamentos. O efeito do eletrólito foi avaliado com mais critério nas emulsões de água em biodiesel.

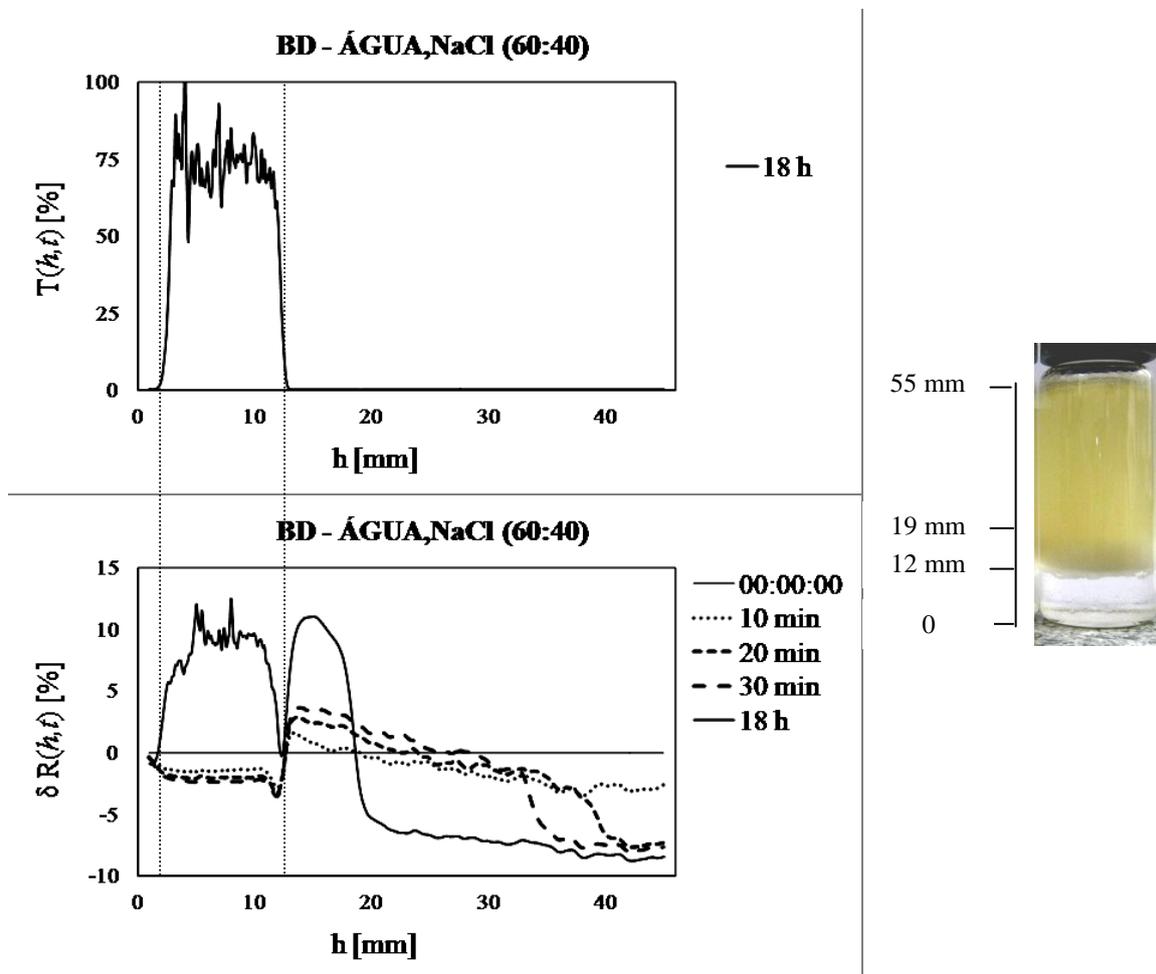
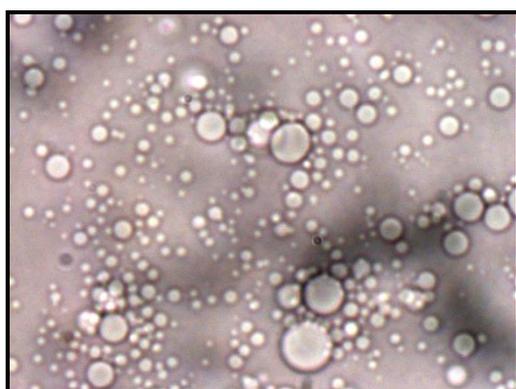


Figura 4.20 – Emulsão contendo solução saturada com eletrólito e fase rica em biodiesel do efluente da transesterificação de óleo de soja com etanol a 298 K. BD – ÁGUA,NaCl.

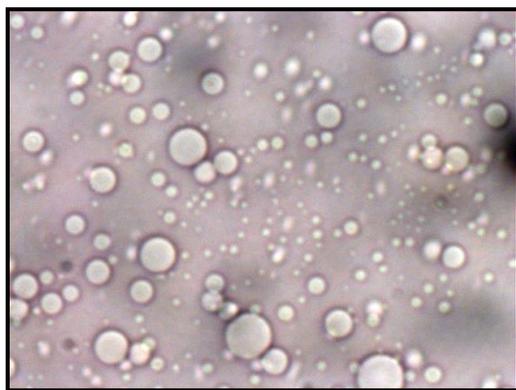
#### 4.3.2 – Emulsão com simulação do efluente da transesterificação

Uma segunda abordagem para a compreensão sobre o comportamento de emulsões envolvendo os produtos da reação de transesterificação levou em consideração misturas dos componentes puros. Os experimentos possibilitaram avaliar a influência da quantidade de emulsificante (sabão formado durante a reação) na estabilidade das emulsões. Adicionalmente, foram realizadas análises com o biodiesel produzido a partir do óleo de mamona por conter em sua composição o éster ricinoleato, o qual possui um grupo hidroxila na cadeia, responsável por interagir fortemente com álcool e glicerina.

Para indicar como as emulsões caracterizam-se em termos de diâmetro de gotas, fotografias de microscopia eletrônica foram tiradas dos sistemas compostos de óleo de soja, etanol, biodiesel de soja, glicerina e oleato de sódio. As fotos mostraram que existe uma dispersão de diâmetros de gotas (Figura 4.21).



*Oleato de Sódio (1,8 mg)*



*Oleato de Sódio (15,3 mg)*

Figura 4.21 – Fotografias de microscopia eletrônica para emulsões de misturas simulando efluente da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.

Na Figura 4.22 encontram-se os resultados da análise em Turbiscan realizadas para a mistura contendo os produtos da reação entre óleo de soja e etanol, com razão molar álcool:óleo de 9:1, para um rendimento da reação igual a 95%. Os gráficos apresentados mostraram comportamento similar para as emulsões com 1,8 e 15,3 mg de oleato de sódio (emulsificante). Quando a massa do emulsificante aumentou para 151,8 mg ocorreu um aumento da estabilidade para a região da amostra com altura acima de 7 mm.

Amostras diluídas resultam em reflexões de luz no interior dos tubos das amostras. Este fenômeno pode explicar o aumento na refletância para os resultados apresentados na Figura 4.22.

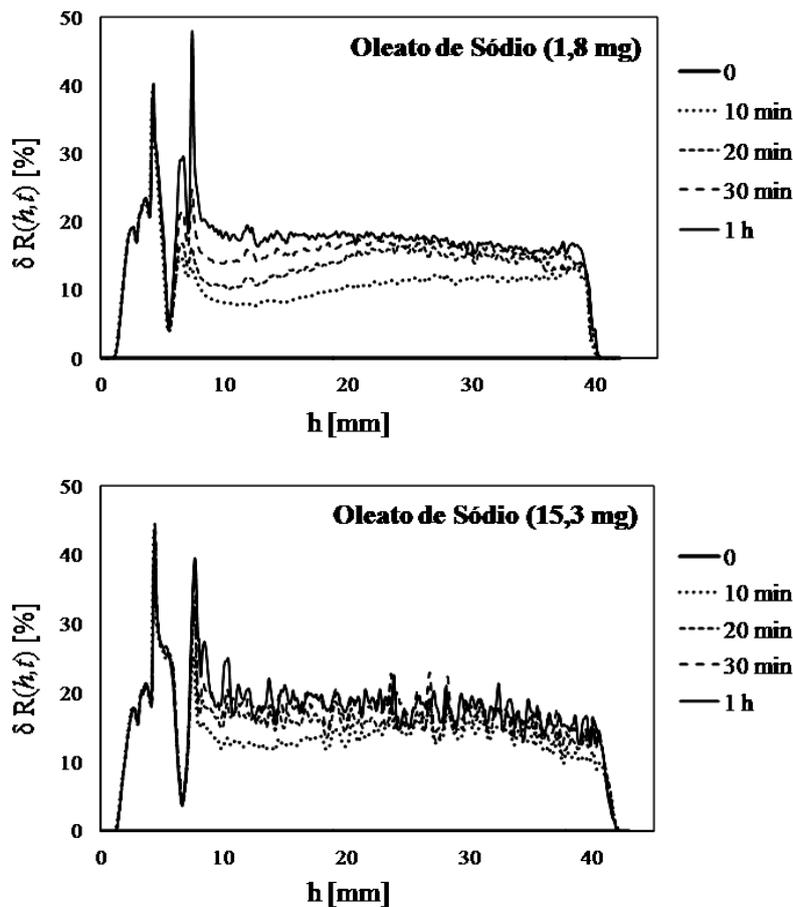
Para as três emulsões ocorreu aumento da luz refletida, como ocorre em emulsões diluídas. Como estas apresentaram diâmetros de gota variados, as gotas maiores possivelmente sofreram coalescência, resultando em fase contínua na base do tubo e reflexões da luz emitida. Acima dessa região ocorreu sedimentação de gotas menores gerando aglomeração na interface entre as fases líquidas e causando diluição no centro e no topo da amostra. Este comportamento pode explicar os picos de luz refletida nas alturas de 7,36 mm (1,8 mg) e 7,68 mm (15,3 mg), além do aumento na refletância acima dessas alturas. A réplica do experimento com 15,3 mg de emulsificante pode ser visualizada no Anexo IV.

No caso da emulsão contendo 151,8 mg do emulsificante o comportamento na base da amostra foi semelhante ao das anteriores. Porém, o limite da base diminuiu para a altura de 6,5 mm. O grau de coalescência das gotas diminuiu, resultando em uma emulsão mais concentrada no centro e topo da amostra. Os índices de luz refletida permanecem próximos de zero ao longo do tempo para essas regiões. Estes fenômenos, associados aos resultados divulgados por MENGUAL *et al.* (1999), sugerem que a emulsão encontrava-se na concentração considerada crítica, em termos de fração volumétrica. Como a emulsão contendo maior concentração de emulsificante apresentou um retardo na velocidade de coalescência das gotas, a variação da luz refletida foi muito baixa nos primeiros momentos. A partir do ponto em que a coalescência aumenta, essa variação aumenta, mas em proporções mínimas, devido ao início lento.

Uma análise de decantação foi conduzida para as últimas emulsões citadas. Resultados para os três sistemas foram sintetizados no gráfico indicado como biodiesel

de soja, na Figura 4.23. Observou-se um comportamento similar para as emulsões contendo 1,8 e 15,3 mg de emulsificante, assim como as análises em Turbiscan. Com o aumento do emulsificante houve um retardo no tempo de formação da fase líquida contínua na base da amostra. As observações visuais indicaram igualdade no nível da interface para as três amostras após 20 minutos de análise.

Na comparação com a emulsão contendo biodiesel obtido pelo óleo da mamona observou-se uma forte distinção. O nível da interface ficou abaixo do encontrado para o óleo de soja. Neste caso, o fenômeno pode ser explicado não só pela estabilidade da emulsão, mas também pelo comportamento diferenciado do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo biodiesel de mamona (FRANÇA *et al.*, 2009). Para o sistema composto por óleo de mamona, tanto a velocidade quanto a estabilização da decantação ocorreram em tempo maior do que aquele observado para o sistema com soja, conforme Figura 4.23.



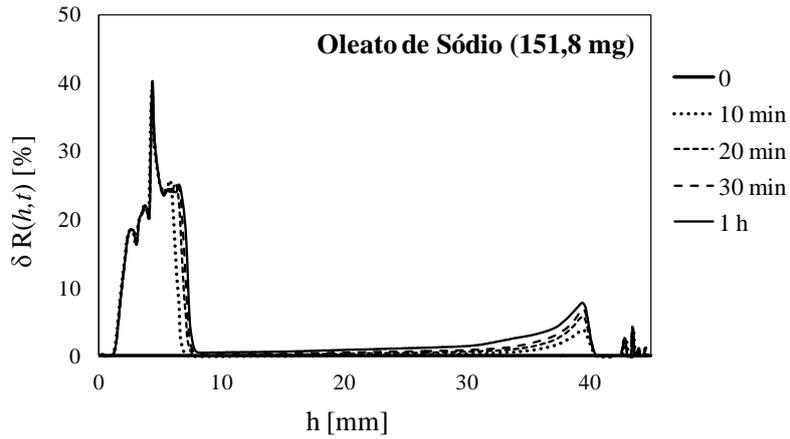


Figura 4.22 – Emulsão com mistura simulando efluente da reação de transesterificação com razão molar álcool:óleo de 9:1.

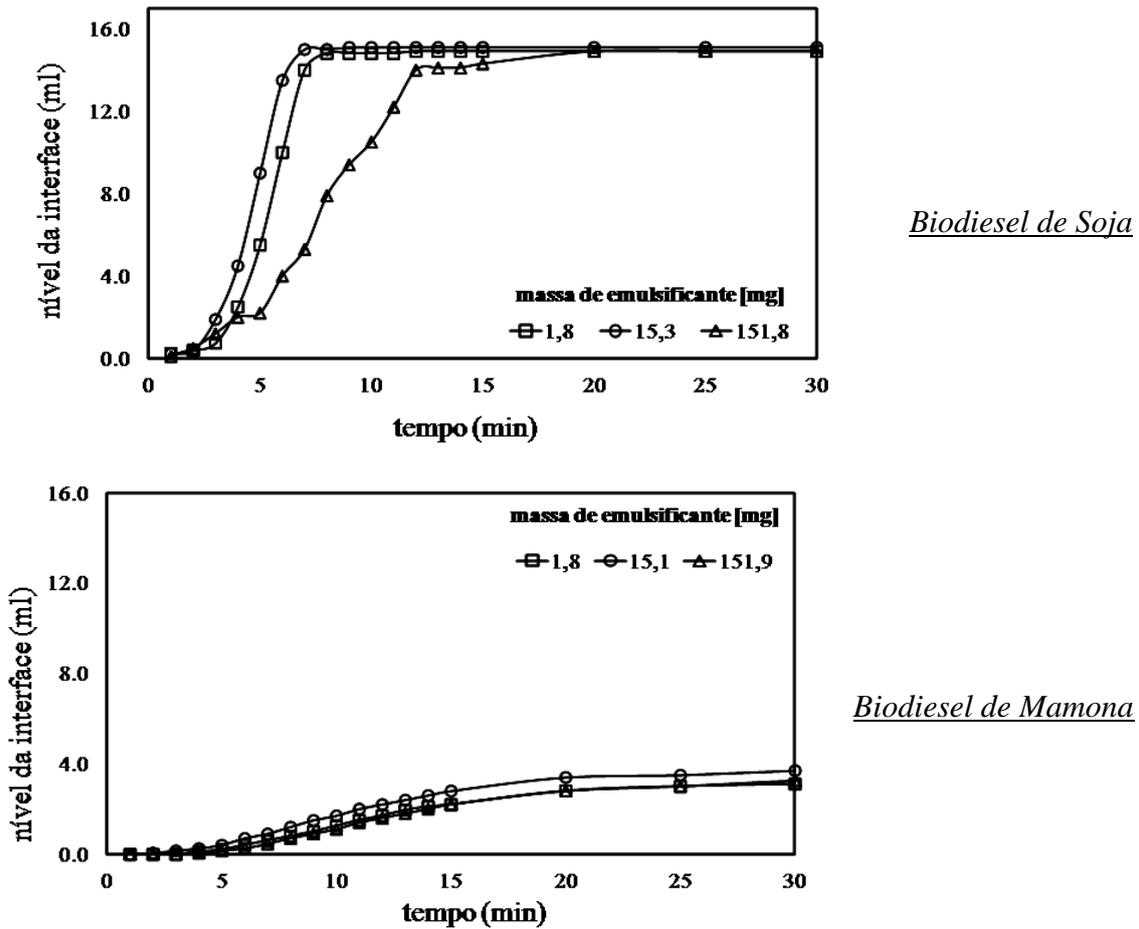


Figura 4.23 – Decantação de emulsões contendo os efluentes da transesterificação com óleo de soja e mamona.

### 4.3.3 – Emulsão de água em biodiesel

As análises de estabilidade envolvendo emulsões de água em biodiesel foram realizadas no equipamento Turbiscan. Para avaliar o diâmetro médio das gotas utilizaram-se recursos do próprio equipamento. Para o cálculo da propriedade em questão, o *software* exclusivo do equipamento estabelece um procedimento em duas etapas. Primeiro deve-se traçar a variação de incidência da luz refletida (*Backscattering*) com o tempo,  $Bs(t)$ . Em seguida, a mudança no diâmetro de gota ao longo do tempo,  $d(t)$ , pode ser obtido na forma gráfica.

No tempo inicial da análise a emulsão apresenta maior uniformidade. Com o intuito de conferir maior precisão ao valor do diâmetro médio de gota, considerou-se a média, no tempo  $t=0$ , obtida a partir de sete diferentes alturas de amostragem (entre 5 e 40 mm referente a altura do tubo de ensaio). Os pontos de base (0 a 5 mm) e de topo (acima de 40 mm) foram desconsiderados devido a influências causadas pelo tubo de amostragem. Na Figura (4.24) pode ser observada a uniformidade dos valores de diâmetro de gota, ao longo da amostra, para emulsões com diferentes teores de água. O resultado final para cada amostra encontra-se resumido na Tabela 4.17.

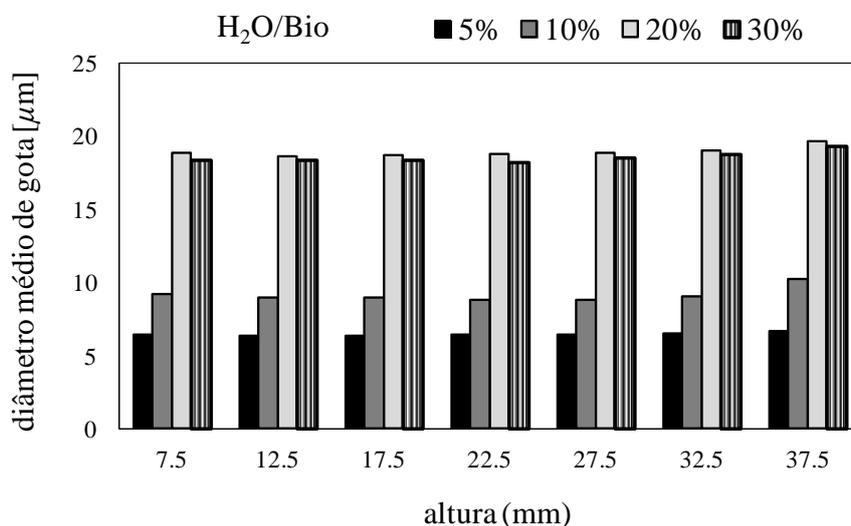


Figura 4.24 – Diâmetro de gota para as emulsões de água em biodiesel em concentrações de água variando entre 5 e 30 % em massa.

Tabela 4.17 – Diâmetro médio de gota para emulsões de água em biodiesel.

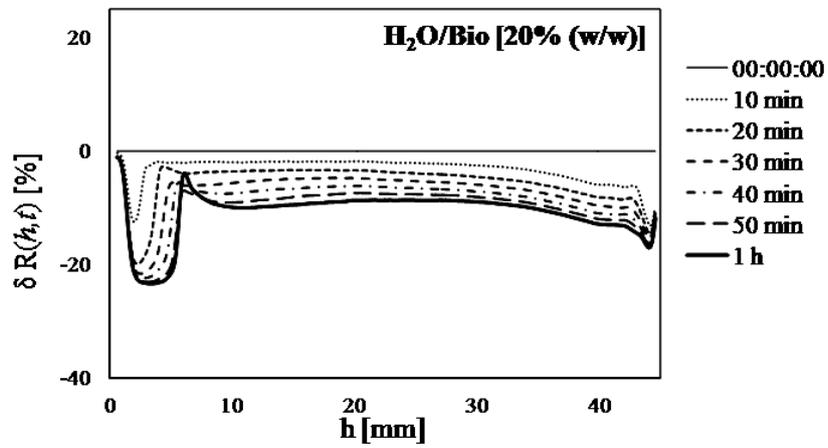
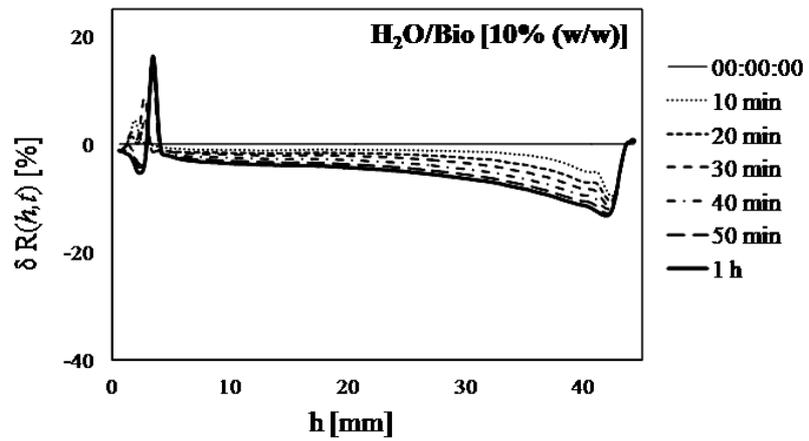
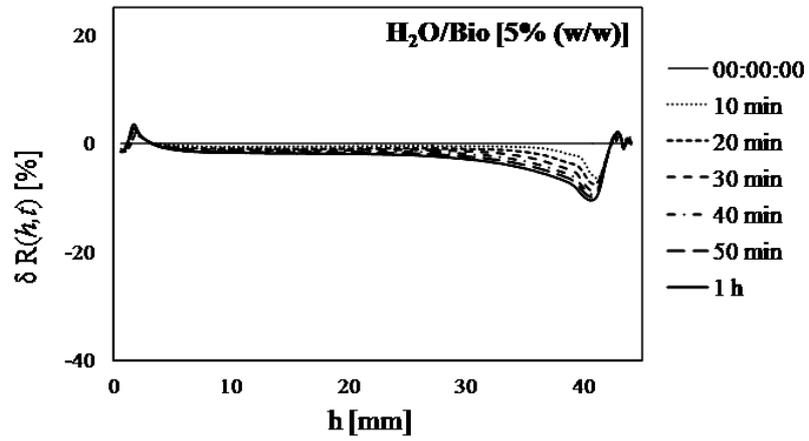
Sistema	d(0.5) [ $\mu\text{m}$ ]
5%	6,43 $\pm$ 0,21
10%	9,14 $\pm$ 1,01
20%	18,93 $\pm$ 0,72
20% + emulsificante	4,12 $\pm$ 0,21
30%	18,58 $\pm$ 0,75
30% + eletrólito	38,87 $\pm$ 7,42

A interpretação das análises de estabilidade para as emulsões do tipo água-em-biodiesel, por meio do Turbiscan, sugere ocorrência dos fenômenos de coalescência e sedimentação (Figura 4.25). Para o sistema com 5 % de água o índice coalescência das gotas foi baixo e o comportamento da variação de luz refletida indica aglomeração e sedimentação.

Um comportamento semelhante foi observado para a emulsão com 10 % de água. Porém, com maior tamanho de gota e sedimentação mais acentuada. Também ocorreu um início de clarificação na base da amostra (0 a 5 mm da altura do tubo) após uma hora de análise.

Diferente das amostras anteriores, a emulsão com 20 % de água apresentou clarificação acentuada na base da amostra, causando diminuição gradativa da luz refletida. As gotas apresentaram diâmetro elevado em comparação com as emulsões contendo 5 e 10 % de água, ocasionando coalescência de parte da fase dispersa (o que explica a clarificação na base). Os resultados indicaram menor estabilidade das emulsões com o aumento da quantidade de água.

Aumentando a quantidade de água na emulsão tipo água-em-biodiesel para 30 % verificou-se um fenômeno importante, baixa estabilidade com aglomeração significativa de gotas na interface das fases líquidas. O gráfico de variação da luz refletida se aproxima da estabilidade 20 minutos após o início das análises para a base da amostra e nas regiões central e do topo, em 10 minutos a estabilidade ocorre. Outro fator a ser considerado foi o aumento de refletância na interface, ocasionado pela aglomeração e sedimentação de gotas. A foto ao lado do gráfico de variação da luz refletida mostrado na Figura 4.25 evidencia os fenômenos citados.



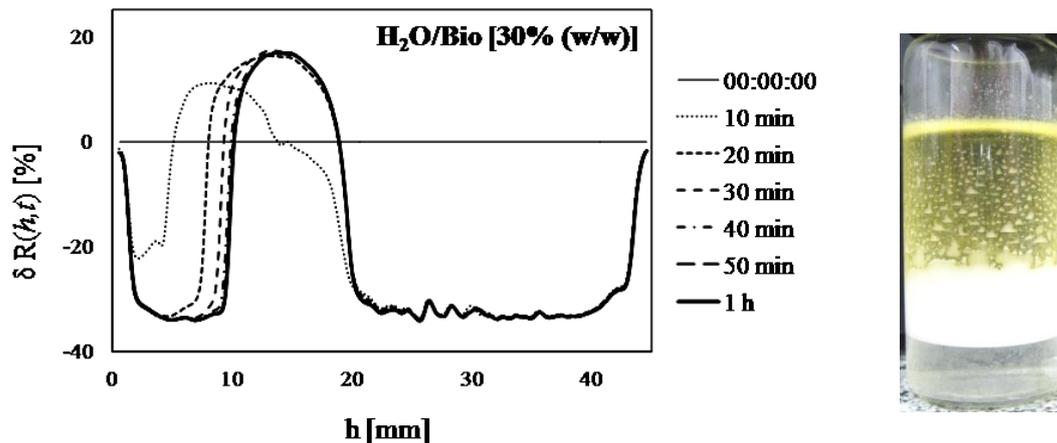
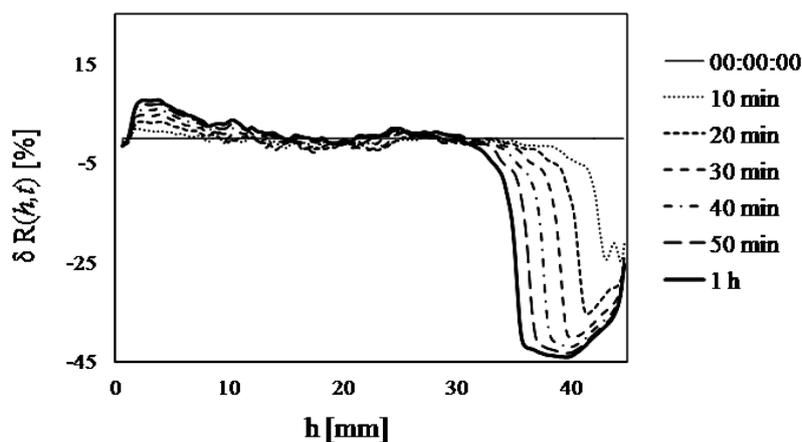


Figura 4.25 – Análise de estabilidade em emulsões de água-em-biodiesel através do Turbiscan.

Diante dos resultados encontrados procurou-se avaliar a influência do emulsificante oleato de sódio na estabilidade da emulsão com 20 % de água e do eletrólito NaCl para o sistema com 30 % de água. Essas composições foram escolhidas em função da diminuição na estabilidade e formação de aglomeração de gotas na interface, respectivamente.

Na Figura 4.26 podem ser visualizados os resultados dos dois sistemas. A presença de emulsificante provoca aumento na estabilidade com ligeira sedimentação no topo da amostra para emulsão água-em-biodiesel contendo 20 % de água. Na presença de eletrólito ocorreu aumento da coalescência, o que resultou em diminuição da região de alto índice de luz refletida e menor efeito de aglomeração de gotas na interface das fases líquidas.



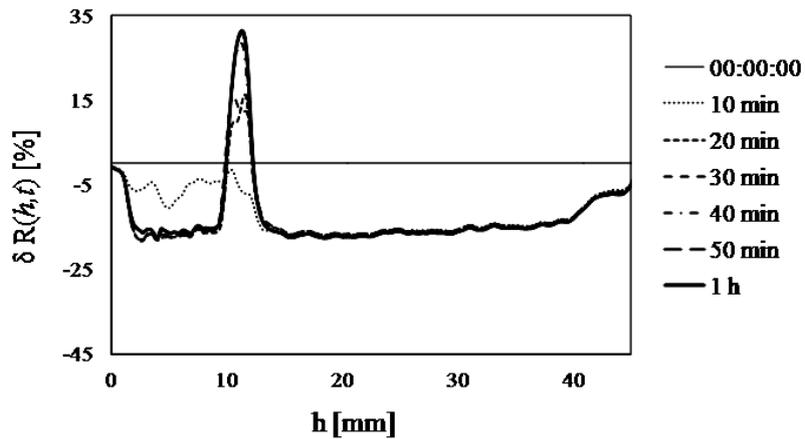


Figura 4.26 – Influência de emulsificante e eletrólito em emulsões do tipo água-em-biodiesel.

Os experimentos realizados para avaliação da estabilidade serviram para possibilitar um melhor entendimento sobre quais fatores influenciam a dinâmica do equilíbrio de fases. Todos os dados disponíveis devem ser usados para simular o processo de purificação do biodiesel, de modo a auxiliar na otimização dessa etapa da produção do biocombustível.

# CAPÍTULO 5

## Conclusões

A produção de biodiesel requer um controle eficaz das condições operacionais para que altos rendimentos possam ser alcançados. Esse controle passa tanto pela etapa reacional, a qual vem sendo intensamente estudada em todas as suas vertentes, quanto pelos processos de separação e purificação. A regulação do biodiesel para uso como combustível automotivo exige um controle de qualidade rigoroso. Por isso a eficiência do refino na produção de biodiesel deve ser elevada.

Os procedimentos adotados em laboratório para obter o biodiesel usado no levantamento de dados experimentais mostraram efeitos das condições operacionais na qualidade do produto final. A preparação do catalisador básico (NaOH) em etanol indicou a necessidade de certos cuidados. Ao reagirem para formação do radical etóxido, catalisador efetivo da reação, obtém-se uma solução homogênea após cerca de 30 a 40 minutos. Nos casos em que o catalisador apresentava traços de material precipitado, a etapa de lavagem com água para purificação do biodiesel acarretou em elevada formação de sabão. Como resultado, a purificação chegou a tornar-se inviável para duas bateladas de reações.

Uma vez obtido o biodiesel de qualidade, dois grupos de experimentos foram realizados, um voltado para equilíbrio de fases e outro para estabilidade de emulsões. Em termos de equilíbrio líquido-líquido, foram levantados dados para os sistemas ternários compostos de biodiesel + etanol + glicerina e biodiesel + etanol + água. Adicionalmente, avaliou-se dois sistemas quaternários contendo biodiesel + etanol + glicerina + água e biodiesel + etanol + água + NaCl. Todos os dados foram medidos a 298 K, em pressão atmosférica.

A presença da água influenciou de forma significativa a seletividade no sistema envolvendo biodiesel, etanol e glicerina. Tal evidência levanta a hipótese de adicionar

água ao efluente do reator de transesterificação, antes da etapa de decantação. Porém, torna-se necessário simular diferentes cenários antes de tomar qualquer decisão sobre a sequência das etapas de separação.

Os resultados obtidos, no que diz respeito ao equilíbrio de fases, serviram como base para uma modelagem termodinâmica abrangente em relação a toda a produção de biodiesel. Uma das lacunas encontradas na literatura, e preenchida com o presente trabalho, refere-se ao fato de associar os dados experimentais com a obtenção de parâmetros de determinado modelo matemático (no caso o modelo utilizado foi o UNIQUAC) com a finalidade de representar praticamente todas as etapas de produção. Obtiveram-se parâmetros consistentes, cuja estimativa levou em consideração um conjunto representativo de toda a produção de biodiesel, de forma concomitante.

Ainda com relação à modelagem, verificou-se uma forte influência dos parâmetros estruturais para o modelo UNIQUAC com a qualidade dos dados calculados. Embora seja comum na literatura a prática de usar valores conhecidos para os parâmetros estruturais, sua estimativa minimizou os desvios encontrados para o modelo. Dessa forma, um novo conjunto de parâmetros foi proposto para os sistemas abordados nesse trabalho.

Análises de estabilidade para emulsões formadas com o efluente da reação de transesterificação, na presença de água, indicaram uma influência significativa da presença da fase rica em glicerina. Isso se deve ao fato de parte significativa do catalisador (aproximadamente 90 %) encontrar-se presente na fase rica em glicerina após a reação. Como a presença do catalisador acarreta em formação de sabão, a emulsão formada apresenta alta estabilidade. Por outro lado, como esperado, a presença do eletrólito (NaCl) promove uma “quebra” da emulsão, ocasionando diminuição significativa da estabilidade.

Os sistemas preparados de forma a simular o efluente do reator não apresentou sensibilidade para concentrações do emulsificante até 0,01 % em relação à massa total do sistema. Porém, com a concentração de 0,1 % houve retardo no período de separação das fases líquidas. A influência do tipo de óleo usado para obtenção do biodiesel na estabilidade de emulsões no efluente do reator ficou evidente. O biodiesel de mamona, devido as suas características únicas, levou a maior estabilidade em termos de emulsão quando comparado com o sistema contendo biodiesel de soja.

Por fim, a presença do eletrólito gerou variações evidentes na estabilidade de emulsões do tipo água-em-biodiesel. O aumento do teor de água na mistura leva a uma diminuição de estabilidade. Efeitos de coalescência, sedimentação e aglomeração foram identificados em sistemas com água, biodiesel e emulsificante.

Como propostas para futuros trabalhos seguem os seguintes tópicos:

- Abordagem de outras condições de temperatura, verificando sua influência nos processos de purificação do biodiesel
- Considerar outros modelos termodinâmicos e avaliar sua precisão na representatividade dos dados experimentais
- Considerar novas variáveis como o pH, reologia e potencial zeta para avaliar a estabilidade de emulsões em sistemas contendo biodiesel e outros produtos da transesterificação de óleos vegetais.

# CAPÍTULO 6

## Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE J.*, v. 21, n. 1, pp. 116-128.
- ALLEN, C. A. W., WATTS, K. C., ACKMAN, R. G., *et al.*, 1999, “Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition”, *Fuel*, v. 78, n. 11, pp. 1319-1326.
- AL-WIDYAN, M. I., AL-SHYOUKH, A.O., 2002, “Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel”, *Bioresource Technology*, v. 85, n. 3, pp. 253-256.
- ANWAR, F., HUSSAIN, A. I., IQBAL, S., *et al.*, 2007, “Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil”, *Food Chemistry*, v. 103, n. 4, pp. 1181-1191.
- ARDILA, Y. C., PINTO, G. M. F., MACHADO, A. B., *et al.*, 2010, “Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, pp. 4592-4596.
- BASSO, R. C., MEIRELLES, A. J. A., BATISTA, E. A. C., 2012, “Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 333, pp. 55-62.

- CAMINOS, A. A., GANI, R., BRIGNOLE, E. A., 1984, "A liquid-liquid extractor model based on UNIFAC", *Comp. Chem. Eng.*, v. 8, n. 2, pp. 127-136.
- CARDOSO, M. J. E. M., O'CONNELL, J. P., 1987, "Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, n. 3, pp. 315-326.
- CHIMOWITZ, E., ANDERSON, T. F., MACCHIETTO, S., *et al.*, 1983, "Local Models for Representing Phase Equilibria in Multicomponent, Nonideal Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Systems. 1. Thermodynamic Approximation Functions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, n. 2, pp. 217-225.
- CHIU, C., GOFF, M. J., SUPPES, G. J., 2005, "Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases", *AIChE J.*, v. 51, n. 4, pp. 1274-1278.
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ, J. J., *et al.*, 2002, "Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol", *Energy & Fuels*, v. 16, n. 2, pp. 443-450.
- ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A., 2005, "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 15, pp. 5491-5499.
- ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A., 2008, "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization", *Fuel Proc. Technol.*, v. 88, pp. 513-522.
- FELICE, R., FAVERI, D., ANDREIS, P., *et al.*, 2008, "Component distribution between light and heavy phases in biodiesel processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 20, pp. 7862-7867.
- FELIZARDO, P., NEIVA CORREIA, M.J., RAPOSO, I., *et al.*, 2006, "Production of biodiesel from waste frying oils", *Waste Management*, v. 26, n. 5, pp. 487-494.

- FERRARI, J. C., NAGATANI, G., CORAZZA, F. C., *et al.*, 2009, “Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 280, n. 1-2, pp. 110-119.
- FOGLIA, T. A., NELSON, L. A., DUNN, R. O., *et al.*, 1997, “Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 74, n. 8, pp. 951-955.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., LANZA, M., BATISTA, F. R. M., 2010, “Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Anhydrous Ethanol and Water at 298.15, 313.15, and 333.15 K”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, pp. 12613-12619.
- FORNARI, T., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E. A., 1994, “Application of UNIFAC to vegetable oil-alkane mixture”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 71, n. 4, pp. 391-395.
- FRANÇA, B. B., 2008, *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FRANÇA, B. B., PINTO, F. M., PESSOA, F. L. P., *et al.*, 2009, “Liquid-liquid equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, n. 9, pp. 2359-2364.
- FRANÇA, B. B., VILLARDI, H. G. D., ESTEVES, T., ULLER, A. M. C., PESSOA, F. L. P., *et al.*, 2011, “Phase Equilibrium and Emulsion Stability on Ethyl Biodiesel Production”, *Chem. Eng. Transactions*, v. 24, pp. 745-750.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Group-contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures”, *AIChE J.*, v. 21, n. 6, pp. 1086-1099.

- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., 1984, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, n. 10, pp. 1638-1643.
- GANI, R., O'CONNELL, J. P., 1989, "A knowledge based system for the selection of thermodynamic models", *Computers Chem. Eng.*, v. 13, n. 4-5, pp. 397-404.
- GMEHLING, J., LI, J., SCHILLER, M., 1993, "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 1, pp. 178-193.
- GUTIÉRREZ, G., LOBO, A., ALLENDE, D., *et al.*, 2008, "Influence of coagulant salt addition on the treatment of oil-in-water emulsions by centrifugation, ultrafiltration, and vacuum evaporation", *Separation Sci. Technol.*, v. 43, pp. 1884-1895.
- GUTIÉRREZ, L. F., SÁNCHEZ, O. J., CARDONA, C. A., 2009, "Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry", *Bioresource Technol.*, v. 100, n. 3, pp. 1227-1237.
- HANSEN, H. K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1991, "Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, n. 10, pp. 2352-2355.
- HAYYAN, M., MJALLI, F. S., HASHIM, M. A., *et al.*, 2009, "A novel technique for separation glycerin from palm oil - based biodiesel using ionic liquids", *Fuel Proc. Technol.*, in press.
- HE, H. Y., GUO, X., ZHU, S. L., 2006, "Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 83, n. 5, pp. 457-460.

- JELINEK, J., HLAVACEK, V., 1976, "Calculation of multistage multicomponent liquid-liquid extraction by relaxation method", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 15, n. 4, pp. 481-484.
- JOSHI, H. C., TOLER, J., WALKER, T., 2008, "Optimization of Cottonseed Oil Ethanolysis to Produce Biodiesel High in Gossypol Content", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 85, pp. 357-363.
- JUNIOR, M. J., VARANDA, L. C., 1999, "O mundo dos colóides", *Quim. Nova Esc.*, n. 9, pp. 9-13.
- KARAOSMANOGLU, F., CIGIZOGLU, K. B., TUTER, M., *et al.*, 1996, "Investigation of the refining step of biodiesel production", *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, pp. 890-895.
- KIKIC, I., ALESSI, P., RASMUSSEN, P., *et al.*, 1980, "On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models", *Can. J. Chem. Eng.*, v. 58, n. 2, pp. 253-258.
- KNOTHE, G., MATHEAUS, A. C., RYAN, T. W., 2003, "Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester", *Fuel*, v. 82, n. 8, pp. 971-975.
- KNOTHE, G., STEIDLEY, K. R., "Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures", *Fuel*, v. 86, n. 16, pp. 2560-2567.
- KOMERS, K., TICHY, J., SKOPAL, F., 1995, "Ternares phasen diagram Biodiesel – Methanol - Glycerin", *Journal fur Praktische Chemie*, v. 337, pp. 328-331.
- KUCEK, K. T., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., WILHELM, H. M., *et al.*, 2007, "Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 84, n. 4, pp. 385-392.

- KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., *et al.*, 2009, “Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel”, *Fuel*, v. 88, n. 8, pp. 1472-1477.
- LANZA, M., 2008, *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerilise*. Tese de D.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- LEE, I., JOHNSON, L. A., HAMMOND, E. G., 1995, “Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 72, n. 10, pp. 1155-1160.
- LIU, G., XU, X., GAO, J., 2004, “Study on demulsification of the oil-in-water emulsion from column top of a delayed coking unit in refinery. I”, *Pet. Sci. Technol.*, v. 22, n. 3-4, pp. 233-245.
- LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., *et al.*, 2008, “Liquid-liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters + ethanol + soybean oil and fatty acid ethyl esters + ethanol + glycerol)”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, n. 2, pp. 359-362.
- MAEDA, K., KURAMOCHI, H., ASAKUMA, Y., *et al.*, 2011, “De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent”, *Chem. Eng. J.*, v.169, pp. 226-230.
- MACEDO, E. A., SKOVBOG, P., RASMUSSEN, P., 1990, “Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 45, n. 4, pp. 875-882.
- MACHADO, A. B., ARDILA, Y. C., OLIVEIRA, L. H., *et al.*, 2012, “Liquid-Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Present in Biodiesel Production from Soybean Oil at (298.2 and 333.2) K”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 57, pp. 1417-1422.

- MADURO, R. M., AZNAR, M., 2008, "Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic", *Fluid Phase Equilibria*, v. 265, n. 1-2, pp. 129-138.
- MAEDA, K., KURAMOCHI, H., ASAKUMA, Y., FUKUI, K., TSUJI, T., OSAKO, M., SAKAI, S., 2011, "De-emulsification of mixtures containing glycerin and fatty acid methyl ester promoted by dimethyl ether co-solvent", *Chem. Eng. Journal*, v. 169, pp. 226-230.
- MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1981, "UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, n. 2, pp. 331-339.
- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., 2007, "Possible methods for biodiesel production", *Ren. Sust. Energy Rev.*, v. 11, n. 6, pp.1300-1311.
- MARQUEZ, A. L., PALAZOLO, G. G., WAGNER, J. R., 2007, "Water in oil (w/o) and Double (w/o/w) emulsions prepared with spans: microstructure, stability, and rheology", *Colloid Polym. Sci.*, v. 285, pp. 1119-1128.
- McCLEMENTS, D. J., 2002, "Colloidal basis of emulsion color", *Current Op. Colloid Interf. Sci.*, v. 7, pp. 451-455.
- McCLEMENTS, D. J., 2007, "Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability", *Critical Rev. Food Sci. Nut.*, v. 47, pp. 611-649
- MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYRÉ, I., 1999, "TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis", *Talanta*, v. 50, pp. 445-456.
- MESQUITA, F. M. R., FEITOSA, F. X., SOMBRA, N. E., *et al.*, 2011, "Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) +

- Glycerol + Ethanol at Different Temperatures”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, pp. 4061-4067.
- MESQUITA, F. M. R., EVANGELISTA, N. F., SANT’ANA, H. B., *et al.*, 2012a, “Liquid–Liquid Equilibrium for the Glycerol + Alcohol + Coconut Biodiesel System at Different Temperatures and Atmospheric Pressure”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 57, pp. 3557-3562.
- MESQUITA, F. M. R., BESSA, A. M. M., LIMA, D. D., *et al.*, 2012b, “Liquid–liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 318, pp. 51-55.
- MOHANTY, S., 2000, “Modeling of liquid-liquid extraction column: a review”, *Rev. Chem. Eng.*, v. 16, n. 3, pp. 199-248.
- MOSER, B. R., 2009, “Biodiesel production, properties, and feedstocks”, *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*, v. 45, n. 3, pp. 229-266.
- MOSER, B. R., CERMAK, S. C., ISBELL, T. A., 2008, “Evaluation of castor and lesquerella oil derivatives as additives in biodiesel and ultralow sulfur diesel fuels”, *Energy & Fuels*, v. 22, n. 2, pp. 1349-1352.
- NEGI, D. S., SOBOTKA, S., KIMMEL, T., *et al.*, 2006, “Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol - methanol - methyl oleate and glycerol - monoolein - methyl oleate ternary systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n. 10, pp. 3693-3696.
- NOUR, A. H., HASSAN, M. A. A., YUNUS, R. M., 2007, “Characterization and demulsification of water-in-crude oil emulsions”, *J. Applied Sci.*, v. 7, n. 10, pp. 1437-1441.
- NUR, H., SNOWDEN, M. J., CORNELIUS, V. J., *et al.*, 2009, “Colloidal microgel in removal of water from biodiesel”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 335, pp. 133–137.

- OLIVEIRA, M. B., VARANDA, F. R., MARRUCHO, I. M., *et al.*, 2008, “Prediction of water solubility in biodiesel with the CPA equation of state”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 12, pp. 4278-4285.
- OLIVEIRA, M. B., BARBEDO, S., SOLETTI, J. I., *et al.*, 2011, “Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system”, *Fuel*, v. 90, pp. 2738–2745.
- PRAUSNITZ, J. M., ANDERSON, T. F., GRENS, E. A., *et al.*, 1980, *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*, New Jersey, Prentice-Hall.
- PREDOJEVIC, Z. J., 2008, “The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps”, *Fuel*, v. 87, n. 17-18, pp. 3522-3528.
- RINALDI, R., GARCIA, C., MARCINIUK, L. L., *et al.*, 2007, “Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral”, *Química Nova*, v. 30, n. 5, pp. 1374-1380.
- RIOS, G., PAZOS, C., COCA, J., 1998, “Desestabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants”, *Colloids and Surfaces, A: Physic. Eng. Aspects*, v. 138, pp. 383-389.
- ROCHE, E. C., 1969, “Rigorous solution of multicomponent multistage liquid-liquid extraction problems”, *Brit. Chem. Eng.*, v. 14, n. 10, pp. 1393-1397.
- ROCHE, E. C., 1971, “General design algorithm for multistage countercurrent equilibrium processes”, *Brit. Chem. Eng. Process Technology*, v. 16, n. 9, pp. 821-829.
- SANDER, B. O., FREDENSLUND, A. A. G. E., RASMUSSEN, P., 1986, “Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 41, n. 5, pp. 1171-1183.

- SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., *et al.*, 2007, “Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia”, *Fuel*, v. 86, n. 10-11, pp. 1365-1371.
- SCHWAB, A. W., DYKSTRA, G. J., SELKE, E., *et al.*, 1988, “Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 65, n. 11, pp. 1781-1786.
- SERENO, A. M., ANDERSON, T. F., MEDINA, A. G., 1987, “Dynamic simulation of liquid-liquid operations using simple non-linear models”, *Computers Chem. Eng.*, v. 11, n. 2, pp.177-185.
- SHAW, D. J., 1975, *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, São Paulo, Editora Edgard Blucher LTDA.
- SMITH, B. D., BRINKLEY, W. K., 1960, “Rigorous solution of multicomponent, multistage extraction problems”, *AIChE J.*, v. 6, n. 3, pp. 451-454.
- SORENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, T., 1979, “Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part II: Correlation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 1, pp. 47-82.
- TIERNEY, J. W., BRUNO, J. A., 1967, “Equilibrium stage calculations”, *AIChE J.*, v. 13, n. 3., pp. 556-563.
- TIZVAR, R., MCLEAN, D.D., KATES, M., *et al.*, 2008, “Liquid-liquid equilibria of the methyl oleate - glycerol - hexane - methanol system”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 2, pp. 443-450.
- TIZVAR, R., MCLEAN, D. D., KATES, M., *et al.*, 2009, “Optimal separation of glycerol and methyl oleate via liquid-liquid extraction”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, n. 5, pp. 1541-1550.

- TREYBAL, R. E., 1963, *Liquid Extraction*. 2 ed. New York, McGraw-Hill Book Company.
- TSUBOKA, T., KATAYAMA, T., 1976, "General design algorithm based on pseudo-equilibrium concept for multistage multi-component liquid-liquid separation processes", *J. Chem. Eng. Japan*, v. 9, n. 1, pp. 40-45.
- VAN GERPEN, J., 2005, "Biodiesel processing and production", *Fuel Proc. Technol.*, v. 86, n. 10, pp. 1097-1107.
- WAN ISAHAK, W. N. R., ISMAIL, M., JAHIM, J. M., SALIMON, J., YARMO, M. A., 2010, "Transesterification of Palm Oil Using Nano-Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst", *World App. Sci. Journal*, v. 8, pp. 17-22.
- WIACEK, A., CHIBOWSKI, E., 1999, "Zeta potential, effective diameter and multimodal size distribution in oil/water emulsion", *Colloids and Surfaces, A: Physic. Eng. Aspects*, v. 159, pp. 253-261.
- XIA, L., LU, S., CAO, G., 2004, "Salt-assisted microwave demulsification", *Chem. Eng. Comm.*, v. 191, pp. 1053-1063.
- YUAN, W., HANSEN, A. C., ZHANG, Q., 2009, "Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels", *Fuel*, v. 88, n. 6, pp. 1120-1126.
- ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M., 2003, "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", *Bioresource Technology*, v. 89, n. 1, pp. 1-16.
- ZHOU, H., LU, H., LIANG, B., 2006, "Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol", *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, n. 3, pp. 1130-1135.

ZHOU, W., BOOCOOCK, D. G. B., 2006, "Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 83, n.12, pp. 1047-1052.

ZHOU, W., KONAR, S. K., BOOCOOCK, D. G. B., 2003, "Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 80, n. 4, pp. 367-371.

#### **INTERNET:**

HAERTEL, P. L., POZZEBON, A., SALDANHA, G., *et al.*, 2007, *Produção de biodiesel etílico de mamona via catálise alcalina*. Acesso em: 01 jul. 2009. Disponível em:

[http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/Agroenergia\\_2007/Agroener/trabalhos/Tecnologias\\_11\\_OK/Hartel\\_1.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/Agroenergia_2007/Agroener/trabalhos/Tecnologias_11_OK/Hartel_1.pdf)

KORUS, R. A.; HOFFMAN, D. S.; BAM, N., *et al.*, 1996, *Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil*. Acesso em: 26 jun. 2009. Disponível em:

[http://journeytoforever.org/biofuel\\_library/EthylEsterofRapeOil.pdf](http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylEsterofRapeOil.pdf)

LIMA NETO, A. F., SANTOS, L. S. S., MOURA, E. M., *et al.*, *Biodiesel de mamona obtido por via etílica*. Acesso em: 29 out. 2009. Disponível em:

[http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Via\\_Etilica03.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Via_Etilica03.pdf)

PETERSON, C., MÖLLER, G., HAWS, R., *et al.*, 1996, *Optimization of a batch type ethyl ester process*. Acesso em: 26 jun. 2009. Disponível em:

[http://journeytoforever.org/biofuel\\_library/ethyl\\_esters.html](http://journeytoforever.org/biofuel_library/ethyl_esters.html)

# ANEXO I

Curvas de Calibração necessárias ao levantamento das linhas de amarração.

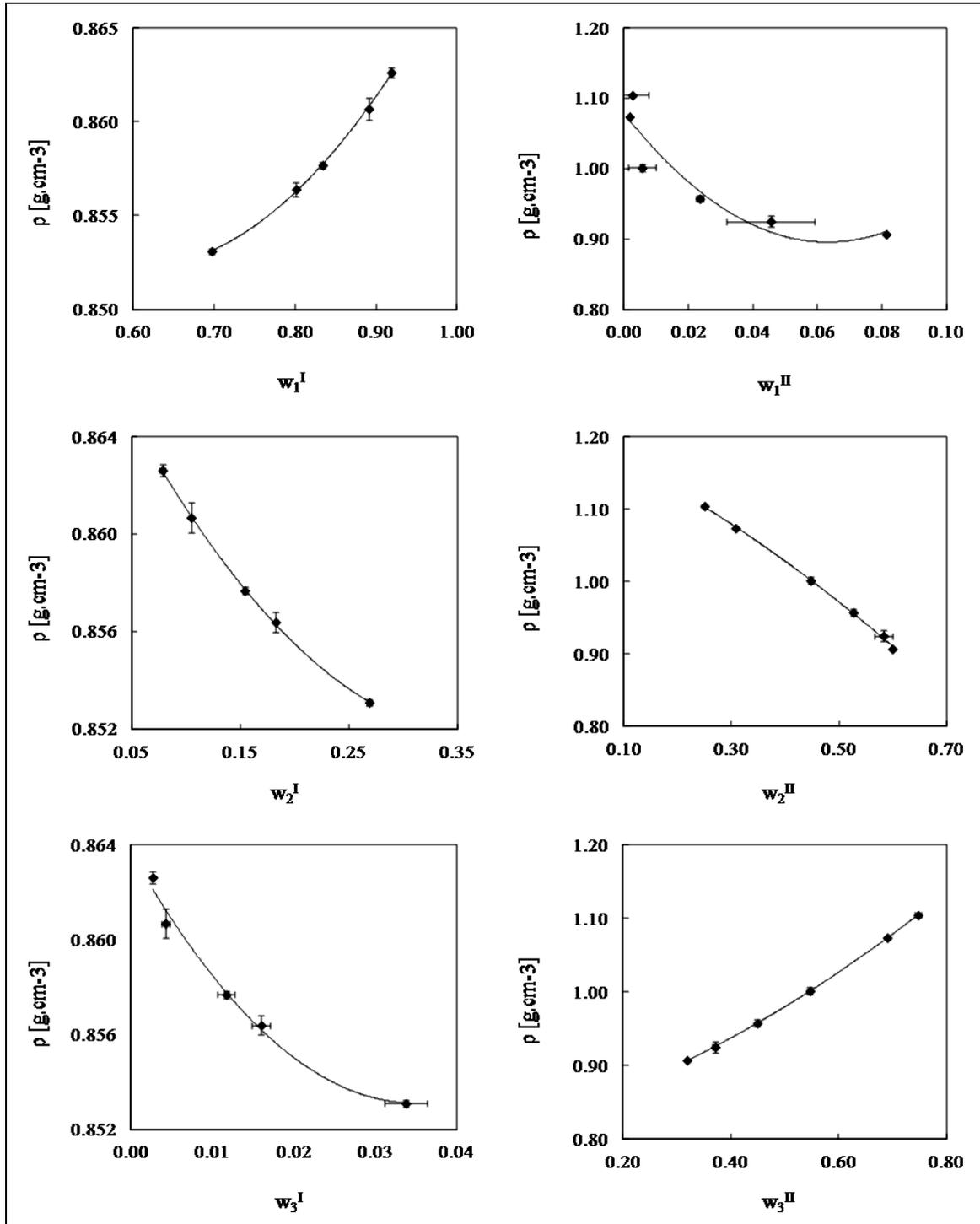


Figura AI.1 – Curvas de calibração para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

$$\rho^I = 0,103 \cdot (w_1^I)^2 - 0,124 \cdot w_1^I + 0,889 \quad (\text{A1})$$

$$\rho^I = 0,123 \cdot (w_2^I)^2 - 0,092 \cdot w_2^I + 0,869 \quad (\text{A2})$$

$$\rho^I = 8,696 \cdot (w_3^I)^2 - 0,606 \cdot w_3^I + 0,863 \quad (\text{A3})$$

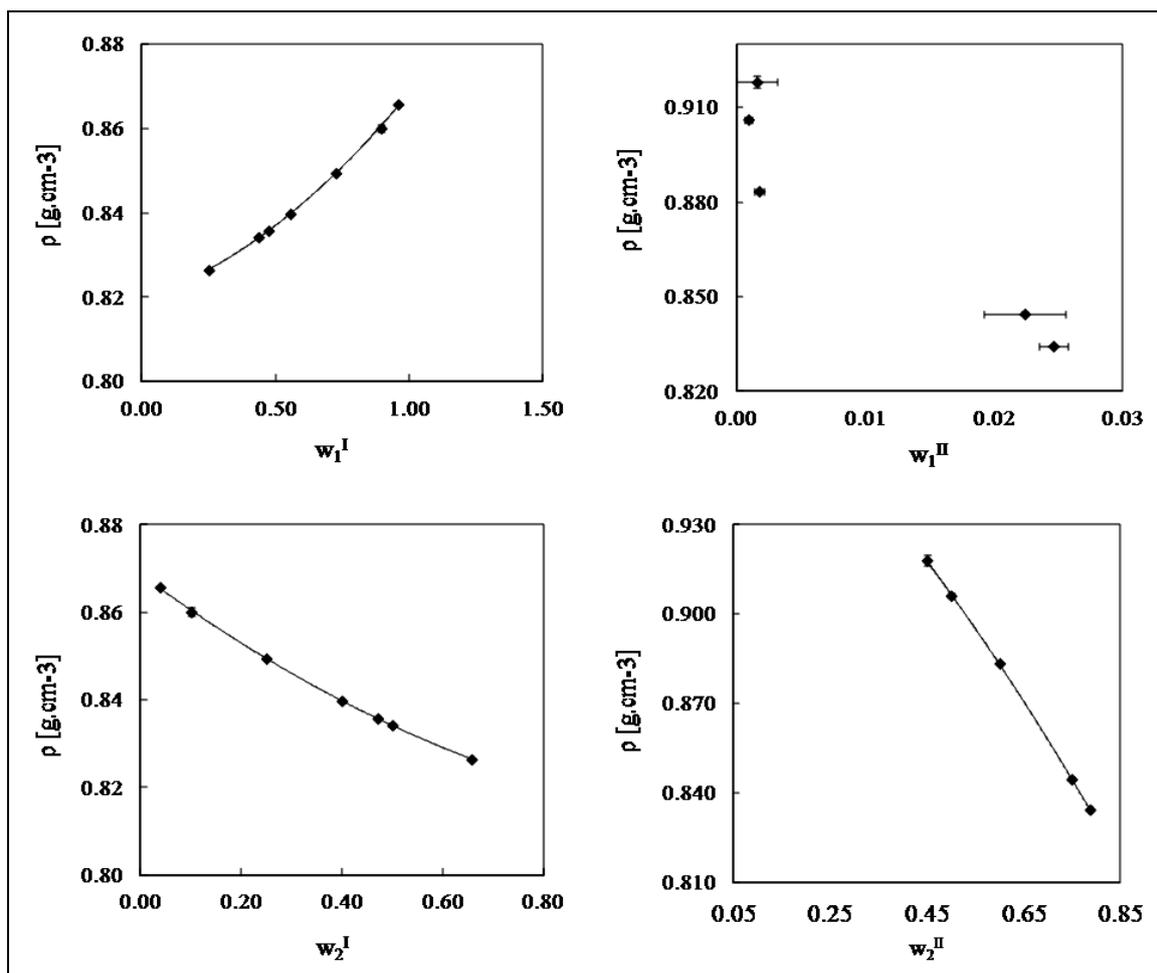
$$\rho^{II} = 45,89 \cdot (w_1^{II})^2 - 5,798 \cdot w_1^{II} + 1,079 \quad (\text{A4})$$

$$\rho^{II} = -0,247 \cdot (w_2^{II})^2 - 0,339 \cdot w_2^{II} + 1,203 \quad (\text{A5})$$

$$\rho^{II} = 0,238 \cdot (w_3^{II})^2 + 0,209 \cdot w_3^{II} + 0,815 \quad (\text{A6})$$

\* As equações que envolvem o componente presente em menor quantidade, para cada fase, apresentam ajuste ruim. Os valores da fração mássica para os componentes cujas equações foram destacadas foram obtidos por diferença.

onde  $\rho^{(I,II)}$  indica a densidade de mistura, os índices *I* e *II* as duas fases líquidas em equilíbrio,  $w_{(1,2,3)}$  a fração mássica dos componentes sendo os índices *I*, *2* e *3* referentes aos componentes do sistema.



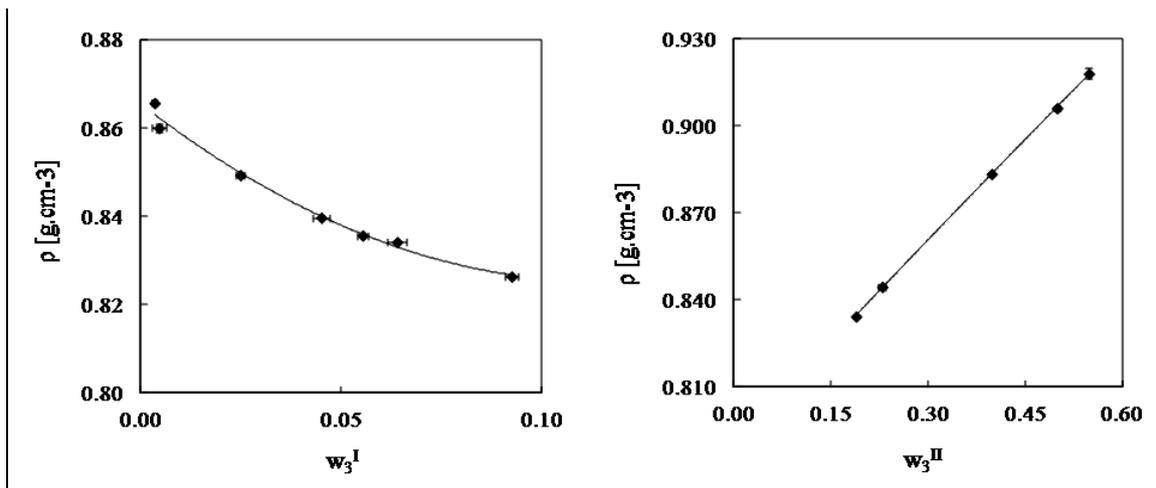


Figura A1.2 – Curvas de calibração para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

$$\rho^I = 0,028 \cdot (w_1^I)^2 + 0,020 \cdot w_1^I + 0,819 \quad (A7)$$

$$\rho^I = 0,031 \cdot (w_2^I)^2 - 0,085 \cdot w_2^I + 0,868 \quad (A8)$$

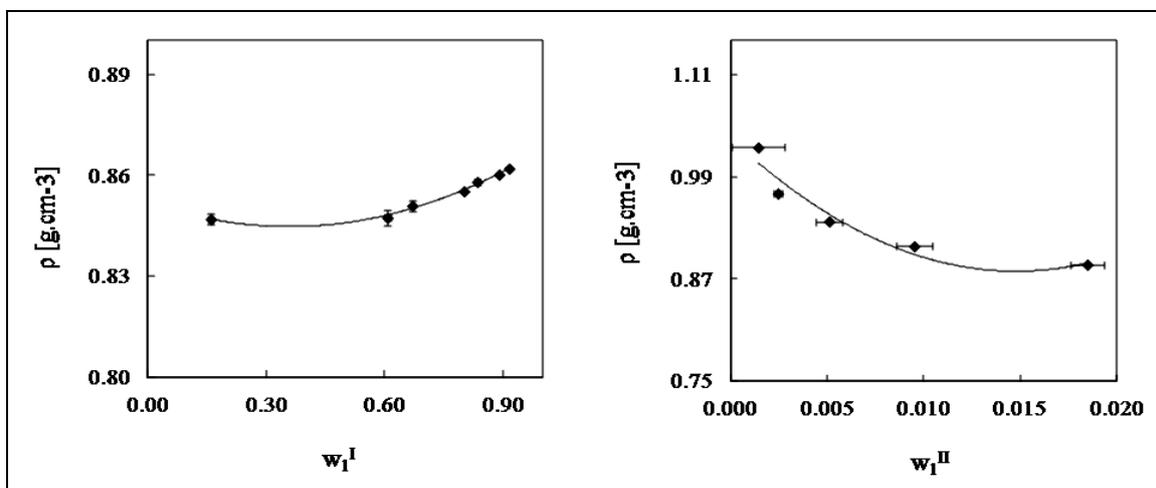
$$\rho^I = 3,098 \cdot (w_3^I)^2 - 0,705 \cdot w_3^I + 0,865 \quad (A9)$$

$$\rho^{II} = 3,516 \cdot (w_1^{II})^2 - 2,963 \cdot w_1^{II} + 0,906 \quad (A10)$$

$$\rho^{II} = -0,091 \cdot (w_2^{II})^2 - 0,134 \cdot w_2^{II} + 0,996 \quad (A11)$$

$$\rho^{II} = -0,011 \cdot (w_3^{II})^2 + 0,239 \cdot w_3^{II} + 0,790 \quad (A12)$$

\* As equações que envolvem o componente presente em menor quantidade, para cada fase, apresentam ajuste ruim. Os valores da fração mássica para os componentes cujas equações foram destacadas foram obtidos por diferença.



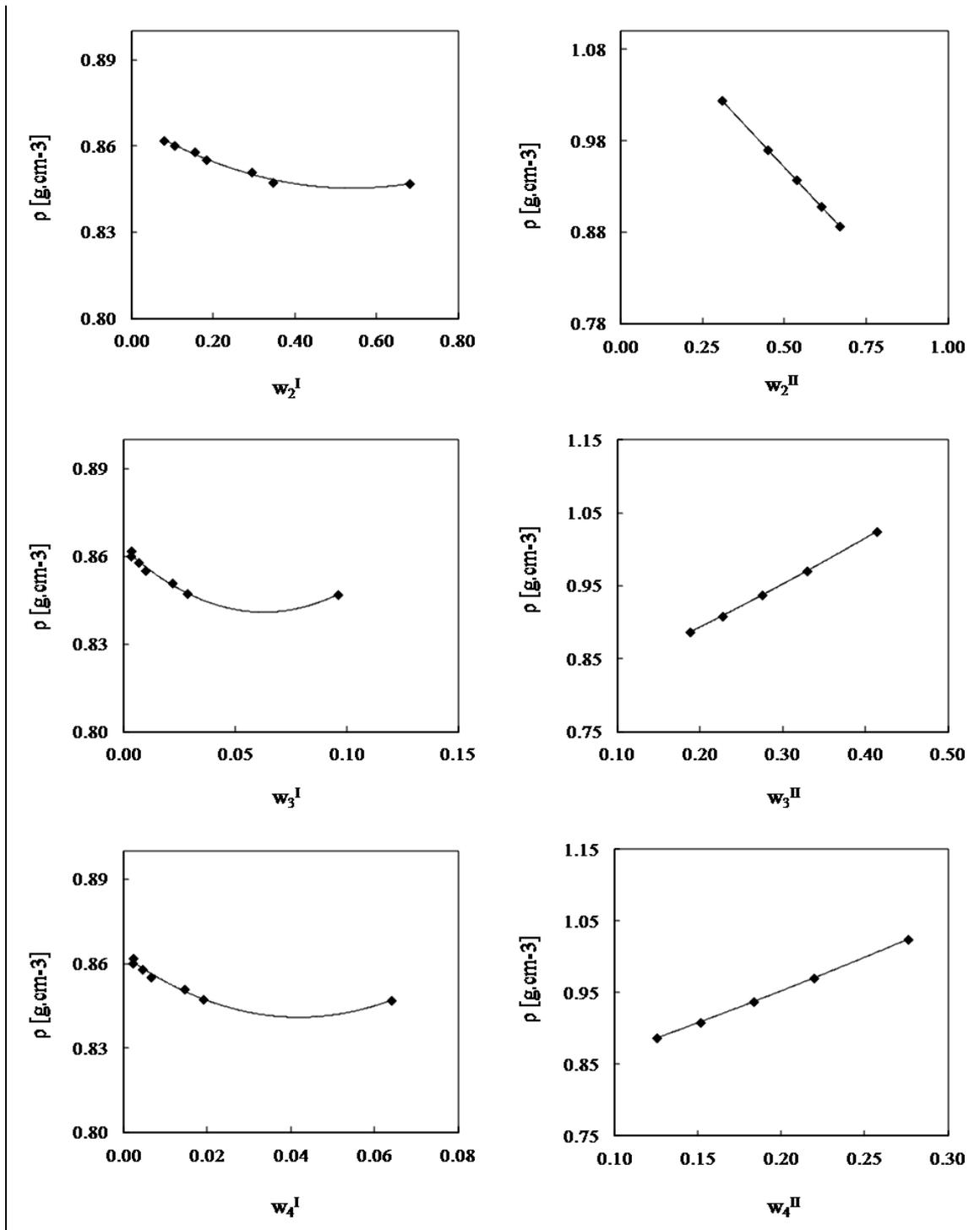


Figura A1.3 – Curvas de calibração para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

$$\rho^I = 0,056 \cdot (w_1^I)^2 - 0,040 \cdot w_1^I + 0,852 \quad (A13)$$

$$\rho^I = 0,079 \cdot (w_2^I)^2 - 0,086 \cdot w_2^I + 0,868 \quad (A14)$$

$$\rho^I = 5,532 \cdot (w_3^I)^2 - 0,695 \cdot w_3^I + 0,862 \quad (A15)$$

$$\rho^I = 12,450 \cdot (w_4^I)^2 - 1,043 \cdot w_4^I + 0,862 \quad *$$
 (A16)

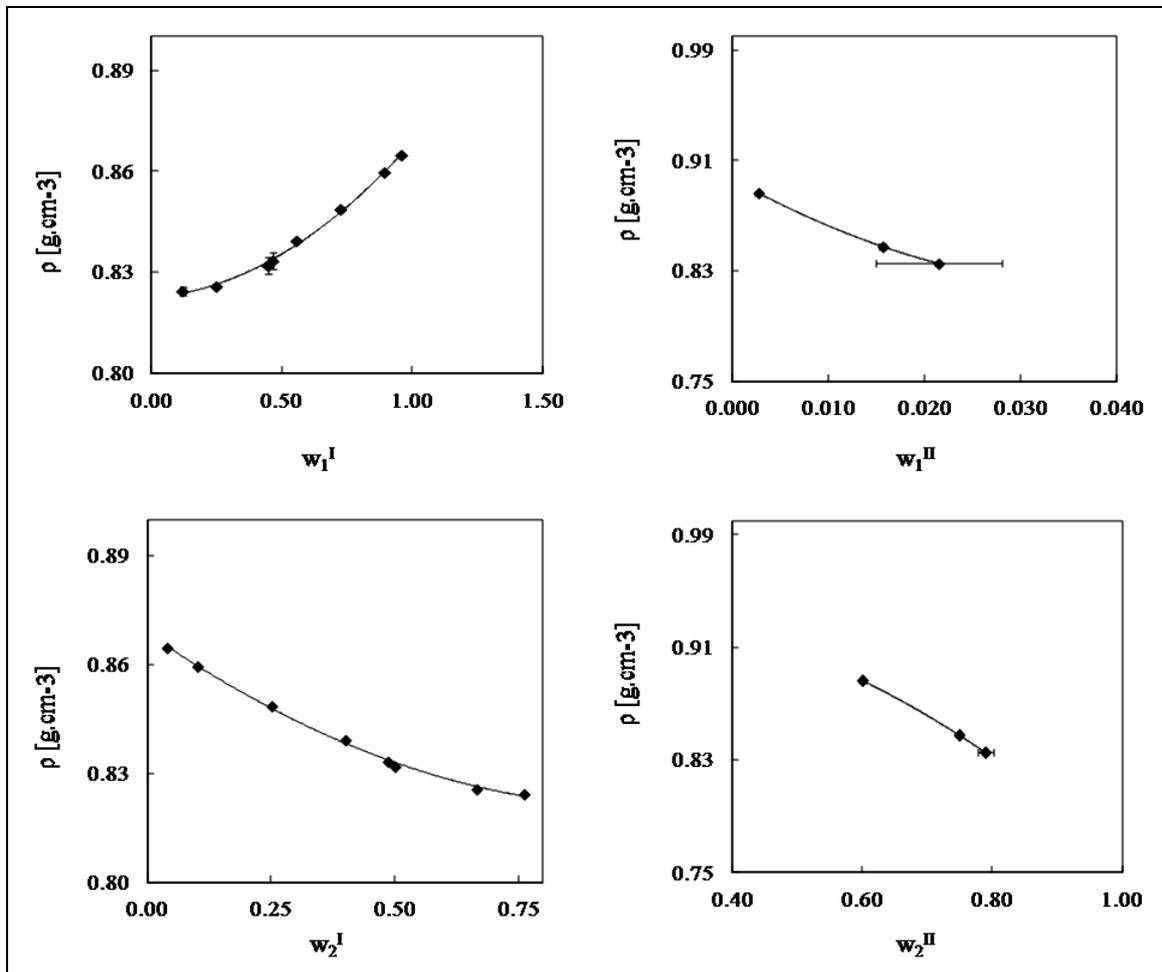
$$\rho^{II} = 715,30 \cdot (w_1^{II})^2 - 21,15 \cdot w_1^{II} + 1,035 \quad *$$
 (A17)

$$\rho^{II} = 0,004 \cdot (w_2^{II})^2 - 0,386 \cdot w_2^{II} + 1,143$$
 (A18)

$$\rho^{II} = 0,212 \cdot (w_3^{II})^2 + 0,842 \cdot w_3^{II} + 0,788$$
 (A19)

$$\rho^{II} = 0,454 \cdot (w_4^{II})^2 + 0,732 \cdot w_4^{II} + 0,787$$
 (A20)

\* As equações que envolvem o componente presente em menor quantidade, para cada fase, apresentam ajuste ruim. Os valores da fração mássica para os componentes cujas equações foram destacadas foram obtidos por diferença.



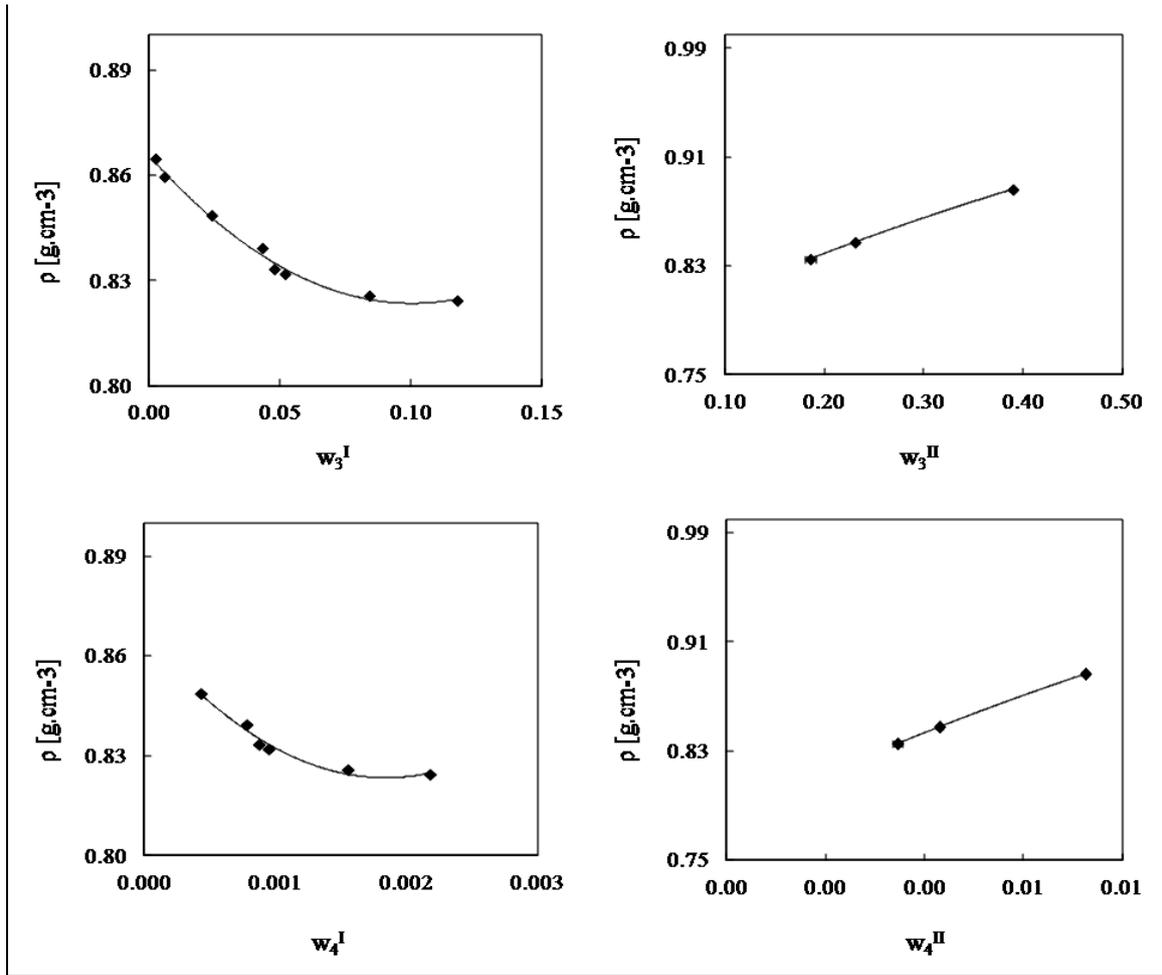


Figura AI.4 – Curvas de calibração para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

$$\rho^I = 0,040 \cdot (w_1^I)^2 + 0,005 \cdot w_1^I + 0,822 \quad (\text{A13})$$

$$\rho^I = 0,046 \cdot (w_2^I)^2 - 0,095 \cdot w_2^I + 0,868 \quad (\text{A14})$$

$$\rho^I = 4,180 \cdot (w_3^I)^2 - 0,838 \cdot w_3^I + 0,865 \quad (\text{A15})$$

$$\rho^I = 12644 \cdot (w_4^I)^2 - 46,63 \cdot w_4^I + 0,866 \quad * \quad (\text{A16})$$

$$\rho^{II} = 47,31 \cdot (w_1^{II})^2 - 3,874 \cdot w_1^{II} + 0,896 \quad * \quad (\text{A17})$$

$$\rho^{II} = -0,237 \cdot (w_2^{II})^2 + 0,059 \cdot w_2^{II} + 0,936 \quad (\text{A18})$$

$$\rho^{II} = -0,135 \cdot (w_3^{II})^2 + 0,328 \cdot w_3^{II} + 0,778 \quad (\text{A19})$$

$$\rho^{II} = -350,0 \cdot (w_4^{II})^2 + 17,20 \cdot w_4^{II} + 0,780 \quad (\text{A20})$$

\* As equações que envolvem o componente presente em menor quantidade, para cada fase, apresentam ajuste ruim. Os valores da fração mássica para os componentes cujas equações foram destacadas foram obtidos por diferença.

## ANEXO II

Desvio padrão dos dados experimentais em equilíbrio líquido-líquido considerando os experimentos realizados em triplicata.

Tabela AII.1 – Desvio padrão para os dados da curva de equilíbrio para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Glicerina	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)			
7,37E-04	1,11E-03	1,31E-03	6,92E-05
7,14E-04	2,85E-04	5,35E-04	7,14E-05
6,11E-04	7,51E-04	5,57E-04	2,00E-04
2,08E-04	1,53E-04	2,52E-04	3,02E-04
1,16E-03	1,16E-03	5,77E-05	1,32E-04
Fase rica em glicerina (II)			
2,12E-03	1,04E-03	1,10E-03	2,36E-03
5,57E-04	4,00E-04	2,08E-04	2,23E-03
2,49E-03	9,57E-05	2,50E-03	1,12E-03
6,85E-03	8,42E-03	2,33E-03	3,90E-03
5,00E-05	1,29E-04	1,50E-04	5,40E-04

Tabela AII.2 – Desvio padrão para os dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

Composição global			Fase rica em biodiesel (I)			Fase rica em glicerina (II)		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1^I$	$w_2^I$	$w_3^I$	$w_1^{II}$	$w_2^{II}$	$w_3^{II}$
2,31E-04	3,00E-04	4,93E-04	2,19E-03	1,74E-03	3,51E-04	2,00E-04	3,06E-04	5,03E-04
5,03E-04	9,81E-04	6,56E-04	2,15E-03	1,82E-03	3,51E-04	3,79E-04	7,23E-04	1,13E-03
6,51E-04	6,51E-04	1,13E-03	6,00E-04	5,00E-04	5,13E-05	3,46E-04	1,39E-03	1,67E-03
4,04E-04	3,79E-04	3,21E-04	1,42E-03	1,30E-03	1,15E-04	5,77E-05	2,08E-04	2,08E-04
2,89E-04	2,00E-04	1,53E-04	3,51E-04	3,06E-04	6,43E-05	1,00E-04	2,52E-04	2,00E-04
1,41E-04	1,41E-04	1,41E-04	6,79E-03	6,01E-03	7,07E-04	7,07E-05	4,95E-04	4,24E-04

Tabela AII.3 – Desvio padrão para os dados da curva de equilíbrio para o sistema composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Água	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)			
4,93E-04	1,04E-03	8,54E-04	1,33E-04
1,93E-03	7,51E-04	1,18E-03	1,60E-04
5,51E-04	5,77E-05	5,57E-04	8,26E-05
1,29E-03	1,91E-03	6,66E-04	7,89E-05
1,22E-03	2,00E-04	1,03E-03	8,08E-05
5,86E-04	1,00E-03	8,89E-04	4,72E-04
4,36E-04	1,53E-04	2,65E-04	8,59E-05
Fase rica em água (II)			
1,59E-03	1,69E-03	2,87E-03	2,87E-04
2,08E-04	4,51E-04	3,21E-04	6,77E-05
1,53E-04	3,06E-04	3,79E-04	4,10E-04
7,94E-04	1,73E-04	1,01E-03	9,37E-04
5,66E-04	1,41E-03	7,78E-04	9,35E-05

Tabela AII.4 – Desvio padrão para os dados ELL para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

Composição global			Fase rica em biodiesel (I)			Fase rica em água (II)		
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1^I$	$w_2^I$	$w_3^I$	$w_1^{II}$	$w_2^{II}$	$w_3^{II}$
1,53E-04	3,00E-04	4,16E-04	2,63E-03	2,40E-03	2,65E-04	4,51E-04	4,16E-03	4,67E-03
3,51E-04	2,65E-04	3,06E-04	4,74E-03	4,27E-03	5,13E-04	5,77E-05	1,53E-04	2,08E-04
1,53E-04	2,89E-04	4,16E-04	6,26E-03	5,66E-03	1,05E-03	5,03E-04	2,91E-03	3,41E-03
1,73E-04	5,03E-04	5,29E-04	1,41E-03	1,26E-03	1,00E-04	1,00E-04	6,35E-04	6,93E-04
1,00E-04	1,73E-04	5,77E-04	5,15E-03	4,70E-03	5,03E-04	5,77E-05	1,25E-03	1,35E-03
5,77E-05	2,31E-04	2,31E-04	9,19E-03	8,24E-03	9,29E-04	3,46E-04	2,25E-03	2,60E-03
2,08E-04	1,15E-04	1,73E-04	1,59E-03	1,48E-03	1,53E-04	1,53E-04	1,03E-03	1,12E-03
3,21E-04	3,79E-04	1,73E-04	5,17E-03	4,62E-03	4,93E-04	2,52E-04	1,95E-03	2,20E-03

Tabela AII.5 – Desvio padrão para os dados da curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Glicerina	Água	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)				
1,45E-03	2,03E-03	3,44E-04	2,31E-04	8,33E-04
1,75E-04	5,30E-04	3,98E-04	2,61E-04	3,93E-04
3,03E-03	7,47E-03	2,78E-03	1,86E-03	7,40E-04
3,72E-04	1,00E-03	4,19E-04	2,72E-04	7,47E-05
1,30E-03	3,45E-04	6,89E-04	4,60E-04	1,84E-04
5,50E-04	2,90E-04	2,39E-04	1,57E-04	1,87E-04
3,57E-03	2,34E-03	9,77E-04	6,49E-04	1,20E-03
Fase rica em glicerina (II)				
1,16E-04	1,81E-04	2,06E-04	8,62E-05	5,98E-04
3,36E-04	4,26E-04	9,00E-05	3,06E-05	6,05E-05
4,75E-04	2,04E-04	3,36E-04	2,34E-04	2,61E-04
6,90E-04	2,23E-04	2,87E-04	1,94E-04	6,28E-04
4,23E-04	1,12E-03	5,84E-04	3,92E-04	4,91E-04

Tabela AII.6 – Desvio padrão para os dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

Composição Global				Fase rica em biodiesel (I)				Fase rica em glicerina (II)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
3,43E-04	6,42E-04	1,67E-04	1,42E-04	7,97E-03	6,87E-03	6,88E-04	4,62E-04	1,25E-04	8,72E-04	6,00E-04	3,99E-04
2,92E-04	6,19E-04	2,51E-04	1,61E-04	3,36E-02	2,89E-02	2,92E-03	1,95E-03	1,93E-04	1,65E-03	1,11E-03	7,37E-04
1,23E-04	8,74E-05	5,13E-05	6,56E-05	2,42E-03	2,07E-03	2,18E-04	1,40E-04	7,37E-05	8,24E-04	5,39E-04	3,55E-04
1,82E-04	7,94E-05	1,31E-04	8,74E-05	5,67E-04	4,82E-04	4,58E-05	2,62E-05	7,21E-05	1,38E-03	8,75E-04	5,85E-04
2,69E-04	9,90E-05	2,19E-04	1,48E-04	6,65E-04	5,59E-04	4,95E-05	1,20E-04	3,54E-05	1,24E-03	7,57E-04	5,09E-04

Tabela AII.7 – Desvio Padrão para os dados Curva de equilíbrio para o sistema ternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

Biodiesel	Etanol	Água	NaCl	Densidade
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$g/cm^3$
Fase rica em biodiesel (I)				
5,80E-04	3,54E-03	3,26E-03	6,13E-05	2,57E-04
3,18E-03	1,42E-03	4,48E-03	8,50E-05	1,29E-03
2,84E-03	5,83E-04	2,22E-03	3,79E-05	1,75E-04
3,27E-03	5,77E-03	2,46E-03	4,36E-05	1,27E-03
1,39E-03	4,05E-04	1,06E-03	3,21E-05	1,87E-04
1,19E-03	3,17E-03	1,97E-03	3,84E-05	5,84E-04
1,43E-03	7,45E-04	6,95E-04	1,25E-05	9,64E-05
1,12E-04	1,38E-04	8,19E-05	1,53E-06	2,07E-04
Fase aquosa (II)				
1,48E-04	1,48E-04	2,90E-04	7,78E-06	6,91E-04
3,51E-05	1,99E-04	2,33E-04	5,77E-06	6,37E-04
3,27E-03	6,06E-03	2,74E-03	4,95E-05	7,02E-04

Tabela AII.8 – Desvio padrão para os dados ELL para o sistema quaternário composto por Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + NaCl (4) a 298 K.

Composição Global				Fase rica em biodiesel (I)				Fase rica em água (II)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
6,40E-04	6,45E-04	2,39E-04	4,48E-06	1,88E-03	1,72E-03	1,89E-04	3,32E-06	1,70E-04	2,12E-03	2,26E-03	4,22E-05
2,11E-04	3,91E-04	4,79E-04	8,58E-06	9,60E-03	8,75E-03	9,63E-04	1,72E-05	1,99E-04	1,31E-03	1,48E-03	2,76E-05
2,63E-04	1,70E-04	1,92E-04	3,92E-06	8,68E-04	7,87E-04	8,54E-05	2,52E-06	1,06E-03	8,04E-03	9,00E-03	1,69E-04
4,27E-04	8,12E-04	1,17E-03	2,20E-05	1,19E-03	1,08E-03	1,19E-04	2,36E-06	1,32E-04	1,85E-03	1,93E-03	3,54E-05
1,42E-04	6,11E-05	1,57E-04	3,40E-06	1,07E-03	9,74E-04	1,07E-04	2,08E-06	7,08E-05	1,11E-03	1,14E-03	2,10E-05
3,54E-04	5,01E-04	1,75E-04	3,51E-06	2,00E-03	1,83E-03	2,01E-04	3,61E-06	1,10E-04	9,65E-04	1,07E-03	2,03E-05
2,12E-05	1,41E-04	1,20E-04	2,12E-06	3,68E-04	3,32E-04	3,61E-05	7,07E-07	2,12E-05	1,98E-04	2,19E-04	4,10E-06

## ANEXO III

Desvio Médio Absoluto (AAD), calculado conforme Equação (4.3), para os sistemas abordados na modelagem termodinâmica.

Tabela AIII.1 – Desvio Médio Absoluto (AAD) na modelagem do sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) a 298 K.

$w_1$	$w_2$	$w_3$
<i>Fase rica em Biodiesel (I)</i>		
0,00384	0,00283	0,00330
<i>Fase Rica em Glicerina (II)</i>		
0,00137	0,00620	0,00516

Tabela AIII.2 – Desvio Médio Absoluto (AAD) na modelagem do sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) a 298 K.

$w_1$	$w_2$	$w_3$
<i>Fase rica em Biodiesel (I)</i>		
0,00661	0,00613	0,00327
<i>Fase Aquosa (II)</i>		
0,00039	0,00287	0,00307

Tabela AIII.3 – Desvio Médio Absoluto (AAD) na modelagem do sistema Óleo de soja (1) + Etanol (2) + Biodiesel (3) a 298 K.

$w_1$	$w_2$	$w_3$
<i>Fase rica em Óleo de Soja (I)</i>		
0,00437	0,00369	0,00142
<i>Fase rica em Etanol (II)</i>		
0,00018	0,00037	0,00036

Tabela AIII.4 – Desvio Médio Absoluto (AAD) na modelagem do sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Glicerina (3) + Água (4) a 298 K.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
<i>Fase rica em Biodiesel (I)</i>			
0,00448	0,00601	0,00600	0,00213
<i>Fase rica em Glicerina (II)</i>			
0,00067	0,00788	0,00188	0,00534

Tabela AIII.5 – Desvio Médio Absoluto (AAD) na modelagem do sistema Biodiesel (1) + Etanol (2) + Água (3) + Cloreto de Sódio (4) a 298 K.

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
<i>Fase rica em Biodiesel (I)</i>			
0,04214	0,03566	0,01264	0,00616
<i>Fase Aquosa (II)</i>			
0,00078	0,00796	0,00751	0,00033

## ANEXO IV

Réplica de resultados experimentais em sistemas com formação de emulsões que contém biodiesel etílico de soja, além de outros produtos da reação de transesterificação.

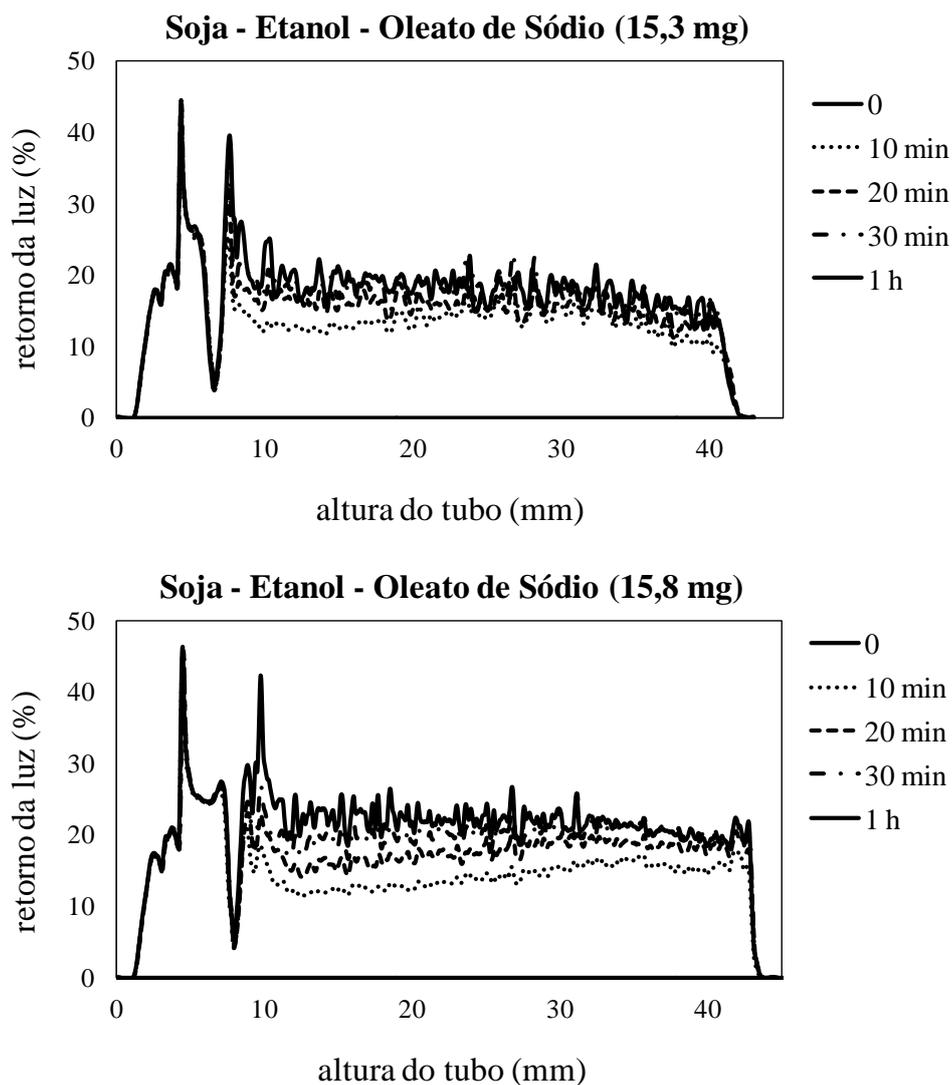


Figura AIV.1 – Réplica da emulsão contendo efluentes da reação de transesterificação.

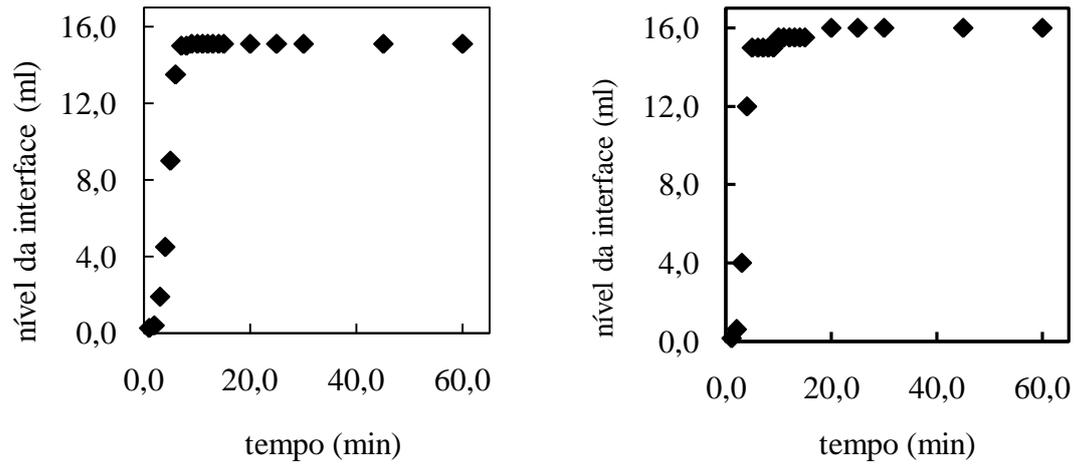


Figura AIV.2 – Réplica da decantação de emulsão contendo o efluente da transesterificação com óleo de soja.