

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

**BRUNO RICARDO REMÉDIO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-  
LÍQUIDO NAS ETAPAS DE DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE  
BIODIESEIS ETÍLICOS POR MEIO DA MODELAGEM  
TERMODINÂMICA NRTL.**

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

**BRUNO RICARDO REMÉDIO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-  
LÍQUIDO NAS ETAPAS DE DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE  
BIODIESEIS ETÍLICOS POR MEIO DA MODELAGEM  
TERMODINÂMICA NRTL.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Química pelo Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas – campus avançado de Poços de Caldas. Área de Engenharia de Produtos e processos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso

Co-orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

R386e Remédio, Bruno Ricardo.

Estudo do comportamento do equilíbrio líquido-líquido nas etapas de decantação e lavagem de biodieseis etílicos por meio da modelagem termodinâmica NRTL / Bruno Ricardo Remédio. -- Poços de Caldas/MG, 2017.

67 f. –

Orientador(a): Rodrigo Corrêa Basso.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2017.

Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Álcool. 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Análise de sensibilidade. 5. Termodinâmica. I. Basso, Rodrigo Corrêa. II. Título.

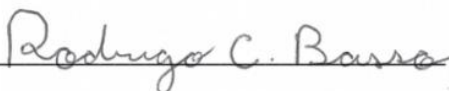
CDD – 660.2969

**BRUNO RICARDO REMÉDIO**

**ESTUDO POR MEIO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA NRTL  
DO COMPORTAMENTO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NAS  
ETAPAS DE DECANTAÇÃO E LAVAGEM DE BIODIESEIS ETÍLICOS**

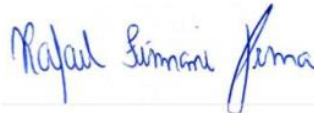
A banca examinadora abaixo-assinada aprova a defesa apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas – campus avançado de Poços de Caldas.

Aprovada em: 08/ 11/ 2017



Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) – Campus avançado Poços de Caldas.



Prof. Dr. Rafael Firmani Perna

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) – Campus avançado Poços de Caldas.



Prof. Dr. Chiu Chih Ming

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade federal de Alfenas (UNIFAL) pela condição da realização deste trabalho que é de suma importância para minha vida pessoal e acadêmica, bem como seus funcionários e professores do programa de pós-graduação em engenharia química.

Agradeço aos meus colegas e companheiros de turma, que durante um curto período de tempo foram importantes para inspiração e troca de experiências, oferecendo amizade e companheirismo, para mim essenciais na execução e sucesso desse trabalho.

Agradeço ao meu professor e orientador, Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso pela infindável paciência, compreensão, seriedade, disponibilidade, atenção e abertura para transmissão de conhecimento que com certeza foram essenciais para meu crescimento pessoal e acadêmico e para a realização desse trabalho.

Agradeço a minha mãe Ana Margarida pela minha vida e por tudo que fez e tem feito por mim, principalmente no período de realização desse trabalho. Por ter me proporcionado condições de ser o homem que sou e de estar aqui hoje. Obrigado.

À minha esposa Ana Cecília e meus filhos, Maria de Lourdes e Bruno, por ser a razão e inspiração de tudo isso. Tudo que faço não é por mim, e sim por vocês. Obrigado

Agradeço a Deus pela vida e por me mostrar todos os dias quem sou verdadeiramente, por me mostrar que não sou perfeito, que sou falho e que preciso fazer o melhor a cada dia.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do ELL para componentes majoritários presentes em sistemas representativos das etapas de decantação e lavagem dos biodieseis etílicos de óleos de crambe, nabo forrageiro, macaúba e palma. Neste sentido foram ajustados parâmetros do modelo termodinâmico NRTL a partir do algoritmo em Fortran “TML-LLE2 *for mass fractions*” para sistemas constituídos por glicerol + etanol + biodiesel e por água + etanol + biodiesel, todos a 298,15 K; traçados os diagramas ternários dos respectivos sistemas; realizadas análises de sensibilidade a partir dos parâmetros ajustados do modelo alterando-se a composições dos pontos de mistura em etanol e água respectivamente para os sistemas contendo glicerol e água. O modelo NRTL representou satisfatoriamente o comportamento dos sistemas em ELL com desvios médios globais inferiores a 0,7% e 1,3% para os sistemas contendo glicerol e água. Nos sistemas contendo glicerol foi observada maior afinidade do etanol pelo glicerol do que pelos biodieseis enquanto foi observada uma maior região de separação de fases para os sistemas contendo água. O aumento da fração mássica de etanol no ponto de mistura provocou uma elevação maior do teor de glicerol na fase rica em biodiesel ao mesmo tempo em que causou um aumento do teor de biodiesel na fase rica em glicerol para todos os sistemas; o aumento de etanol na fase rica em biodiesel foi superior ao dos demais componentes em qualquer fase. O aumento do teor de água no ponto de mistura levou a diminuição das frações mássicas de etanol na fase rica em biodiesel, a diminuição do teor de biodiesel na fase rica em água e uma diminuição gradual do teor de água na fase rica em biodiesel. A partir do que foi estudado, pode se afirmar que a remoção parcial de etanol na etapa de decantação reduziu as perdas de biodiesel para a fase rica em glicerol, a contaminação da fase rica em biodiesel com glicerol e água, levando a diminuição dos efluentes gerados no processo de lavagem.

**PALAVRAS CHAVE:** Biodieseis etílicos. Equilíbrio líquido-líquido. Análise de sensibilidade. Modelagem NRTL.

## ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the ELL behavior for major components present in systems representative of the decantation and washing stages of ethyl biodiesel from crambe, forage, macaúba and palm oils. In this sense, parameters of the thermodynamic model NRTL were adjusted from the algorithm in Fortran “TML-LLE2 *for mass fractions*” for systems consisting of glycerol + ethanol + biodiesel and by water + ethanol + biodiesel, all at 298.15 K; the ternary diagrams of the systems; Sensitivity analyzes were performed from the parameters adjusted to the model, altering the compositions of the mixing points in ethanol and water, respectively, for systems with glycerol and water. The NRTL model satisfactorily represented the behavior of ELL systems with overall mean deviations of less than 0.7% and 1.3% for systems containing glycerol and water. In glycerol-containing systems, higher affinity of ethanol was observed for glycerol than for biodieses while a larger phase separation region was observed for water-containing systems. The increase in the water content at the point of mixing led to a decrease in ethanol mass fractions in the biodiesel rich phase, a decrease in the biodiesel content in the water rich phase and a gradual decrease in the water content in the biodiesel rich phase. From the study, it can be affirmed that the partial ethanol removal in the decantation stage reduced the losses of biodiesel to the glycerol rich phase, the contamination of the rich phase in biodiesel with glycerol and water, leading to the reduction of the generated effluents in the washing process.

Keywords: Ethylic biodiesel. Liquid-liquid equilibria. Sensitivity analysis. NRTL modeling.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ELL – equilíbrio líquido-líquido

FA – fase rica em água

FB – fase rica em biodiesel

FE – fase rica em etanol

PM – ponto de mistura

$w_1^{FG}$  - fração mássica de biodiesel de óleo de crambe na fase rica em glicerol

$w_2^{FG}$  - fração mássica de biodiesel de óleo de macaúba na fase rica em glicerol

$w_3^{FG}$  - fração mássica de biodiesel de óleo de nabo forrageiro na fase rica em glicerol

$w_4^{FG}$  - fração mássica de biodiesel de óleo de palma na fase rica em glicerol

$w_5^{FB}$  - fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel

$w_6^{FB}$  - fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel

$w_5^{PM}$  - fração mássica de etanol no ponto de mistura

$w_7^{PM}$  - fração mássica de água no ponto de mistura

$w_6^1$  - fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel de óleo de crambe

$w_6^2$  - fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba

$w_6^3$  - fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro

$w_6^4$  - fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel de óleo de palma



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>12</b>
2.1	Objetivos específicos	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>13</b>
3.1	Biodiesel	13
3.2	Purificação do biodiesel	15
3.3	Equilíbrio líquido-líquido	17
3.4	Coeficiente de atividade	20
3.5	Energia de Gibbs em excesso	21
3.6	Modelo NRTL	23
3.7	Diagrama ternário de ELL	25
3.8	Análise de sensibilidade	26
3.9	Comportamento do ELL de sistemas contendo biodieseis + etanol + glicerol/ água	27
<b>4</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>30</b>
4.1	Considerações	30
4.2	Análise de sensibilidade	31
4.3	Ajuste dos parâmetros do modelo NRTL	34
4.4	Flash termodinâmico	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>36</b>
5.1	Composição das fases calculadas pelo modelo NRTL	37
5.2	Curvas binodais e região de separação de fases	42
<b>5.3</b>	<b>ANÁLISE DE SENSIBILIDADE</b>	<b>48</b>
5.4	Análise de sensibilidade para a etapa de decantação	48

5.5	Análise de sensibilidade para a etapa de lavagem	56
6	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>62</b>
7	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que o biodiesel é apresentado nos últimos anos como uma alternativa para substituição do óleo diesel proveniente do petróleo. Muitos são os motivos para esta substituição, dentre eles a redução de poluentes emitidos,  $SO_x$  e componentes aromáticos, e melhores características de lubrificação que o óleo diesel convencional. A matéria prima mais utilizada na produção do biodiesel tem sido o óleo de soja tendo como base países como Brasil e EUA. (MACHADO et al., 2012; MESQUITA et al., 2012).

O processo de produção de biodiesel consiste de uma reação de transesterificação entre moléculas de triacilgliceróis de origem vegetal e animal e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático. No processo de produção do biodiesel, a proporção estequiométrica de ácidos graxos para cada molécula de álcool é de 3:1, porém o excesso de álcool é bastante empregado para melhoria da reação e obtenção do produto final, pois desloca o equilíbrio da reação para o sentido dos produtos (BASSO et al., 2014; MESQUITA et al., 2012).

Das etapas restantes da produção de biodiesel, as etapas de separação e purificação por serem bastante empregadas, necessitam de estudos no que diz respeito ao comportamento do ELL que descreve as situações presentes nessas mesmas etapas. O processo de decantação leva aproximadamente 30 minutos como empregado por (ROCHA, 2014), após a reação sobre agitação, onde há uma separação de duas fases parcialmente miscíveis, uma rica em biodiesel e outra rica em glicerol com etanol dissolvido em ambas, havendo a necessidade de um processo de purificação. (BASSO et al., 2017; ROCHA et al., 2014).

A lavagem, etapa posterior à decantação se dá pela necessidade da remoção dos resíduos de álcool, glicerol e outros componentes dissolvidos, principalmente na fase rica em biodiesel (FB) buscando atingir os índices de purezas previstos na legislação. A técnica convencional de lavagem consiste na adição de certas quantidades de água sob agitação lenta buscando a não formação de emulsões. O processo é repetido até que a água pareça completamente incolor. Mesmo a lavagem pode trazer desvantagens uma vez que pelo fato de o processo se repetir, grande volume de água contaminada é gerada, aumento etapas posteriores do processo e custos. (ATADASHI et al., 2011; SALEH; DUBÉ; TREMBLAY, 2011).

Foram estudados no presente trabalho os biodieseis de óleo de crambe (*Crambe abyssinica*), macaúba (*Acrocomia aculeata*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e palma (*Elaeis guineenses*).

A semente de crambe, fonte oleaginosas apresenta cerca de 23 à 38% de óleo em sua composição. Rica em ácidos graxos monoinsaturados (aproximadamente 75% dos óleos) contém dez em sua composição, apresenta majoritariamente o ácido erúico (aproximadamente 57,8%). O óleo de macaúba é retirado da polpa dessa palmeira. Seu óleo é composto por seis ácidos graxos monoinsaturados e apresenta o ácido oleico como maior componente (aproximadamente 57,37%). O nabo forrageiro, planta de origem asiática bastante encontrada na Europa e cultivada no Brasil em regiões mais frias possui um grande potencial na produção de biodiesel, seu óleo é composto por nove ácidos graxos e seu componente majoritário é o ácido oleico (aproximadamente 41,7%). O fruto da palma, conhecido no Brasil como dendê possui uma polpa rica em óleo com grande potencial de uso. Seu óleo possui aproximadamente cinco ácidos graxos e o de maior presença em sua composição é o ácido oleico (aproximadamente 41,9%). (ÁVILA; SODRÉ; 2012; AZEVEDO FILHO; COLOMBO; BERTON, 2012; BASSO et al., 2012; BASSO et al., 2017; ROCHA et al., 2014; CONCENÇO et al., 2012).

Uma vez que o ELL é muito presente nessas duas etapas de produção do biodiesel nos sistemas contendo biodiesel + álcool + glicerol ou no sistema contendo biodiesel + álcool + água, o estudo do mesmo se torna essencial. A utilização de modelos de predição como, por exemplo, o NRTL, empregado nesse trabalho são as ferramentas indispensáveis para prever tais comportamentos. É evidente que um dos maiores desafios da indústria é evitar desperdícios com matéria prima e também conviver com uma possível geração de rejeitos de processo oriundos da falta de controle do mesmo. A partir da modelagem termodinâmica e da análise de sensibilidade, foi possível encontrar dados precisos de quantidades ótimas de etanol em excesso utilizáveis na etapa de decantação do biodiesel e posterior a isso, obtiveram-se dados precisos de teores de água em excesso e seu potencial de remoção de contaminantes, na etapa de lavagem do biodiesel, uma vez que a água proveniente da lavagem torna-se um efluente passível de tratamento.

Deste modo no presente trabalho realizou-se o estudo teórico do ELL, utilizando dados da literatura, de quatro sistemas contendo biodieseis etílicos para sistemas contendo

biodiesel + etanol + glicerol e outros quatro sistemas, para os mesmos biodieseis, porém contendo biodiesel + etanol + água, todos a uma temperatura 298,15 K. Que consiste na aplicação de pontos teóricos de mistura e análise das composições das fases formadas buscando analisar principalmente a distribuição dos componentes nas fases formadas nos processos de decantação e lavagem.

## 2 OBJETIVO

O objetivo da presente dissertação de mestrado é, a partir de dados da literatura, realizar o estudo do ELL através do ajuste de parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para sistemas contendo quatro diferentes biodieseis, bem como estudar por meio de flash termodinâmico o comportamento das fases envolvidas nas etapas de decantação e lavagem destes biodieseis.

### 2.1 Objetivos específicos

- a) Obter os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para os sistemas constituídos por biodiesel etílico + etanol + glicerol a 298,15K, cujos biocombustíveis são provenientes de óleo de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma, através de dados experimentais da literatura;
- b) Ajustar os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para os sistemas contendo biodiesel etílico + etanol + água a 298,15K, cujos biocombustíveis são provenientes de óleo de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma, através de dados experimentais retirados da literatura;
- c) Realizar o flash termodinâmico a partir de composições teóricas de diferentes pontos de misturas, analisando o impacto do teor de etanol no ELL dos sistemas constituídos por biodiesel etílico + etanol + glicerol a 298,15K;
- d) Realizar o flash termodinâmico a partir de composições teóricas de diferentes pontos de misturas, analisando o impacto do teor de água no ELL dos sistemas constituídos por biodiesel etílico + etanol + água a 298,15K;
- e) Analisar a etapa de decantação, em função de diferentes teores de etanol em excesso, e a etapa de lavagem, em função de diferentes teores iniciais de água, de sistemas ideais constituídos por biodieseis etílicos de óleos de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Abaixo está presente a revisão bibliográfica dos principais conceitos utilizados para a realização desse trabalho.

#### 3.1 Biodiesel

Um fenômeno que vem ocorrendo no mundo é o aumento da demanda de serviços nos setores de habitação, indústria e transporte. A maioria dos países utiliza o transporte terrestre nos mais diversos tipos de serviços, sendo assim o consumo de óleo diesel e gás, derivado do petróleo se torna inevitável. Uma alternativa a isso é o uso e investimento em tecnologias para produção de biodiesel. A importância que esse produto tem, como alternativa limpa e sustentável, que se potencializa ainda mais quando sua fonte de matéria prima pode ser proveniente de resíduos, que caracteriza seu potencial sustentável. (CHUAH et al., 2016; CHUAH et al., 2017).

O biodiesel é considerado hoje um combustível de fonte limpa, devido sua biodegradabilidade, renovabilidade e não toxicidade. A sua utilização leva a uma considerável redução na emissão dos óxidos de enxofre e outros gases do efeito estufa, pois produz quantidades bastante baixas de gases à base de carbono e enxofre e compostos aromáticos, quando comparado a outros combustíveis provenientes do petróleo. Uma vez que o biodiesel é produzidas a partir de matérias primas diferenciadas, fontes de óleos vegetais de várias origens e qualidade, tornou-se necessário a adoção de padrões de qualidade do combustível para garantir o desempenho do motor. A Áustria foi o primeiro país no mundo a definir e aprovar os padrões de qualidade do biodiesel. Como a padronização é um pré-requisito para a introdução bem sucedida do biodiesel no mercado, padrões ou diretrizes para a qualidade do biodiesel também foram definidas em outros países como Alemanha, Itália, França, República Tcheca e nos Estados Unidos. (CHUAH et al., 2016; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; ROCHA et al., 2014).

Esse combustível é uma mistura de ésteres provenientes da reação de transesterificação que ocorre entre um álcool de cadeia curta e glicerídeos provenientes de óleos de origem animal e vegetal. A utilização do etanol como alternativa ao processo convencional, que utiliza o metanol, se dá principalmente por suas fontes que vão desde a

cana de açúcar, milho, beterraba e materiais de segunda geração como o próprio bagaço da cana. (RICHARD; THIEBOU-ROUX; PRAT, 2013)

Mesmo com algumas desvantagens técnicas e econômicas a produção de ésteres de ácidos graxos a partir do etanol é bastante vantajosa. Uma solubilidade maior dos triacilgliceróis neste álcool permite o contato mais íntimo entre todos os reagentes na mistura reacional, facilitando a conversão e a produção de ésteres etílicos. O etanol, em oposição ao metanol, possui toxidez bastante reduzida. Quanto à sua sustentabilidade, o etanol é mais vantajoso para a produção de biodiesel etílico uma vez que é produzido de fontes biorenováveis, podendo ser considerado um combustível proveniente exclusivamente de fontes agrícolas (ENCINAR et al., 2002; STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011).

Os ésteres oriundos dos óleos vegetais, além de sua principal utilidade e maior interesse, que é a produção de combustíveis, possuem outras aplicações. Podem servir como intermediários na produção de álcoois graxos para uso em surfactantes. Os ésteres ramificados de cadeia longa são usados como lubrificantes, sendo interessantes devido a questões ambientais pela sua excelente biodegradabilidade. Eles possuem também propriedades desejáveis como solventes. Ésteres de óleo de colza (rico em ácido erúcido) são indicados na produção de plásticos e como absorventes de elevada temperatura de ebulição na descontaminação de gases industriais (BAY; WANKO; URLICH, 2004; KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005; PETERS, 1999; WEHLMAN, 1999; WILLING, 1999).

A reação de transesterificação leva a uma alta conversão de triacilgliceróis em ésteres etílicos ou metílicos. O processo de produção de ésteres de ácidos graxos tem como partida os triacilgliceróis que no decorrer da reação são transformados em diacilgliceróis e monoacilgliceróis sequencialmente, que por fim darão origem aos ésteres de ácidos graxos e ao glicerol como produtos finais da reação. Deste modo, monoacilgliceróis e diacilgliceróis podem ser considerados produtos intermediários da reação. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 1. (MEHER et al., 2006; RICHARD; THIEBOU-ROUX; PRAT, 2013)



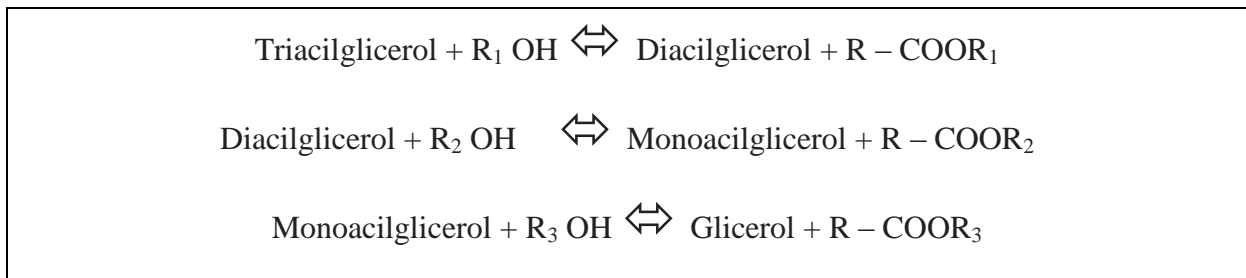


Figura 1- Mecanismo global de transesterificação.

Fonte: Adaptado de Richard et al. (2013)

A proporção estequiométrica para a conversão de triacilgliceróis em ésteres de ácidos graxos é de três moléculas de álcool para uma de triacilglicerol, entretanto é realizada a adição de excesso de álcool como meio de deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação para a geração dos produtos. (RICHARD; THIEBOU-ROUX; PRAT, 2013; VAN GERPEN, 2005)

Dos processos de produção de biodiesel, o mais comum é a utilização da reação por catálise alcalina onde a formação de um íon alcóxido formado no catalisador, desprotona a molécula de álcool, o mesmo com sua carga negativa desloca a ligação éster na molécula de triacilglicerol formando um diacilglicerol e um éster proveniente do álcool. Esta reação tem sequência, levado a quebra da molécula de diacilglicerol em monoacilglicerol, e desta em glicerol, resultando na formação de três moléculas de ésteres de ácidos graxos. (RICHARD; THIEBOU-ROUX; PRAT, 2013; VAN GERPEN, 2005)

### 3.2 Purificação do biodiesel

Uma vez que a pureza do biodiesel é essencial à sua qualidade e utilização como combustível no uso em motores, a mistura de ésteres de ácidos graxos deve-se apresentar com baixos teores de componentes contaminantes, Deste modo, após a reação de transesterificação as principais etapas de purificação deste biocombustível são as etapas de decantação e lavagem. A decantação se da pela diferença de densidades entre as fases ricas em ésteres e em glicerol. A lavagem com água se da pela solubilidade de componentes como etanol e glicerol na mesma (SALEH; DUBÉ; TREMBLAY, 2011)

A separação entre as fases rica em glicerol (FG) e rica em ésteres de ácidos graxos se dá pela após a reação de transesterificação. Dentre os subprodutos formados os sabões, sais de ácidos graxos, atrapalham o processo de purificação devido a formação de fases consideradas semissólidas, quando interferem no equilíbrio e na separação das fases, pois carregam quantidades significativas dos componentes majoritários das duas fases formadas, além das impurezas. (ATADASHI et al., 2011; CHEW et al., 2009)

O processo de separação por decantação ocorre tendo como base a diferença de densidade entre a FB, este apresentando densidade média de 880 kg/m<sup>3</sup>, e o glicerol com densidade média de 1050 kg/m<sup>3</sup>, e na quase total imiscibilidade entre estes dois produtos. Sabe-se que o etanol encontra-se particionado em ambas as fases uma vez que é solúvel tanto na fase rica em éster, quanto na FG. Dentre os diferentes modos de se realizar a decantação, é comum a centrifugação que minimiza o tempo de separação, porém aumenta os gastos com energia. A decantação é a decantação por gravidade apresenta-se como o processo mais econômico, a despeito do longo tempo para que ocorra. (ATADASHI et al., 2011).

Mesmo após uma elevada conversão na reação de transesterificação e um processo de separação, seja por decantação ou por centrifugação, etanol e biodiesel permanecem na FG ao mesmo tempo em que etanol e glicerol permanecem na FB. Sabe-se que o etanol é adicionado em excesso para aumentar a conversão da reação, porém, pelo fato do mesmo solubilizar os componentes das duas fases, seu excesso final, conseqüentemente aumenta a solubilização do biodiesel na FG e do glicerol na FB. Os requisitos e padrões de pureza do biodiesel em relação ao glicerol, etanol e água são 0,02%; 0,2% e 0,05% respectivamente. O processo de purificação mais comumente utilizado para que estes requisitos sejam atingidos é a lavagem com água. (ATADASHI et al., 2011; BASSO et al., 2017)

A lavagem de biodiesel com água é o método mais tradicional utilizado devido ao seu baixo custo e potencial de solubilização dos componentes presentes no biodiesel. Após a transesterificação, a água tem o potencial de reduzir etanol e glicerol a níveis abaixo dos requisitos de pureza exigidos pela legislação. É um processo que pode ser realizado em temperatura ambiente, condição mais econômica, com boa eficiência. A adição de ácido para neutralizar um possível excesso de catalisador também é comum, sendo a água eficiente na remoção de ambos. (ATADASHI et al., 2011).

É importante ressaltar que a água proveniente da lavagem de biodiesel também se torna um efluente a ser tratado, contendo catalisador e sabões. Deste modo, seu descarte não pode ocorrer sem controle, e um estudo de métodos que prevejam a remoção de etanol anteriormente ao processo de lavagem. (ATADASHI et al., 2011).

### 3.3 Equilíbrio líquido-líquido

As propriedades termodinâmicas podem ser usadas na predição e caracterização de diversos sistemas através da execução de sua modelagem matemática. A engenharia normalmente usa de dados da literatura ou obtidos experimentalmente para caracterizar processos ou o estado de equilíbrio de interesse. De um modo geral, ao conhecer certo número de propriedades do sistema e obtendo as outras, realizamos o procedimento conhecido como “postulado do estado”. (KORETSKY, 2007)

Quando duas fases são colocadas em contato elas tendem transferir componentes através de sua fronteira até atingir equilíbrio, quando não ocorre mais mudança na composição das mesmas, ou ainda, quando em qualquer região no espaço as propriedades intensivas são iguais. A composição de duas fases em equilíbrio muitas vezes é muito diferente, e é essa diferença que permite que processos como o de extração, evaporação, destilação e outros possam ocorrer. (PRAUZNITZ, LICHTENTHALER, R.N; AZEVEDO, E.G, 1999).

As propriedades intensivas são aquelas que não se alteram numericamente com a divisão do espaço onde ocupam tomando-se como exemplo, temperatura, pressão, composição e densidade. (PRAUZNITZ, LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Por outro lado, as propriedades extensivas são aditivas, como por exemplo, o volume que se particionado ou dividido se altera. (KORETSKY, 2007)

As propriedades intensivas escolhidas para fixar o estado são chamadas de variáveis independentes e conseqüentemente as outras passam a serem propriedades dependentes. O conceito de postulado do estado se refere ao sistema todo. Um conceito empregado para descrever o número de propriedades independentes que são necessárias na descrição das

propriedades de uma determinada fase é a regra das fases de Gibbs. (KORETSKY, 2007) A mesma é dada por:

$$\tau = m - \pi + 2 \quad (1)$$

sendo:  $\tau$  o número de propriedades intensivas independentes;  $m$  o número de espécies químicas ou componentes no sistema e  $\pi$  representando o número de fases.

Em se tratando da formação do ELL, sabemos que quando a energia de interação entre moléculas iguais é mais forte do que a interação entre moléculas diferentes em uma mistura, uma fase líquida pode se separar em outras duas fases líquidas parcialmente miscíveis, que podem ser denominadas  $\alpha$  e  $\beta$ . A separação acontece devido a uma diminuição da energia de Gibbs total do sistema, deste modo cada componente denominado  $i$  estará presente apenas na sua fase, levando a um ELL. (KORETSKY, 2007)

Em analogia à fase vapor, na separação de duas fases líquidas se faz necessária a escolha de um estado de referência adequado. Entende-se por fugacidade, como a capacidade que a molécula de um componente possui para sair de uma fase e se particionar em outra, podendo-se inclusive relacionar o significado da palavra fugacidade com a palavra “fuga”. A correção é feita pela diferença do estado real da fase pelo estado de referência. Diferente dos gases, que possuem como um estado de referência o gás ideal, a fase líquida não possui um estado fixo e lógico de referência. A lei de Henry e a regra de Lewis/ Randall dão abordagens diferentes para esse estado de referência para a fase condensada, a chamada solução ideal. (KORETSKY, 2007)

Para a elaboração de um estado de referência para a fase líquida, não é possível fazer uma análise análoga à do gás ideal, quando se é considerado um estado de referência, como sendo uma não interação entre as moléculas, uma vez que esse é o princípio da existência de uma fase condensada, se as moléculas dessa fase passarem a “não se enxergarem” as mesmas deixarão de ser líquidas. Em níveis moleculares, quando os potenciais intermoleculares são os mesmos entre todos os componentes da mistura é que se pode definir uma solução ideal. É desse modo que comparamos o estado de misturas reais, em que seus componentes interagem com o estado de referência. (KORETSKY, 2007)

Tanto a lei de Henry, quanto Lewis/ Handall consideram que a fugacidade de uma solução ideal tem que apresentar uma dependência linear entre a fração molar e a fugacidade da substância pura, conforme expresso na Equação 2.

$$\hat{f}_i^{ideal} = x_i f_i^{ideal} \quad (2)$$

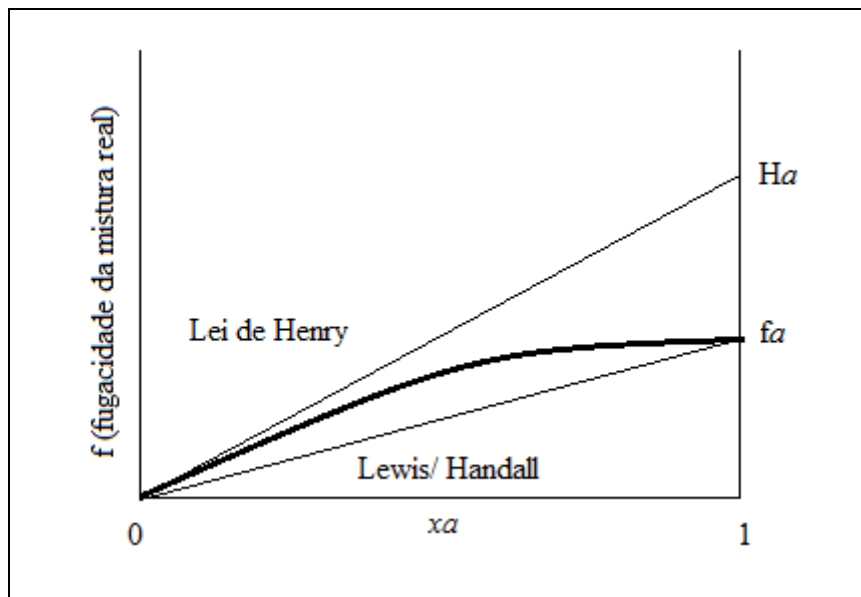


Figura 2- Fugacidade de uma mistura líquida binária.

Fonte: Adaptado de Koretsky (2007)

Ao observarmos a Figura 2, podemos observar o gráfico da fugacidade na fase líquida de um componente “a” em função da fração molar do componente “a” em uma mistura binária. O comportamento dessa curva é linear satisfazendo a Equação (2) em duas regiões, uma quando  $x_a$  se aproxima de zero e outra quando  $x_a$  se aproxima de “1”. Quando  $x_a$  é próxima de zero, consideramos que existem poucas moléculas de “a” interagindo com uma grande quantidade de uma molécula de “b”, ou seja, ela só enxerga moléculas de “b”, também componente da mistura, nesse caso considera-se “a” como sendo soluto e “b” sendo solvente, essa relação é característica da lei de Henry, que considera como sendo solução ideal a

energia característica de interação entre o par a/b. Por outro lado, se considerarmos a região onde  $x_a$  tende a “1”, percebemos a situação em que a maioria das moléculas são do componente “a” sendo este componente considerado o solvente e o componente “b” considerado soluto, em relação ao componente “a”. Neste caso a maior parte das interações entre moléculas são do tipo a/a, ou seja, as moléculas de “a” enxergam apenas outras moléculas de “a” evidenciando a energia característica de interação considerada por Lewis/Handall como sendo ideal. Na região intermediária podemos observar que a fugacidade do componente “a” possui energia característica de reação dados pelas regras de Lewis/Handall e pela lei de Henry, a molécula de “a” enxerga outras de sua espécie quanto enxerga outras moléculas de “b”, ou seja, observa-se interações do tipo a/a e a/b, desse modo é essencial que se proponha formulações quantitativas para calcular a “média” dentre esses limites. (KORETSKY, 2007)

### 3.4 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) é a grandeza adimensional natural para expressar a fugacidade da fase líquida. Ele é definido como sendo uma razão entre a fugacidade da mistura real e a ideal, como mostrado pela Equação 3:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^{real}}{\hat{f}_i^{ideal}} = \frac{\hat{f}_i^{real}}{x_i f_i^o} \quad (3)$$

onde  $f_i^o$  representa a fugacidade do componente na solução ideal para a lei de Henry ou Lewis/Handall.

O coeficiente de atividade, indica o quanto é “ativo” o líquido em relação ao estado de referência e terá valores maiores ou iguais a unidade ( $\gamma_i \geq 1$ ) considerando-se o estado de referência de Lewis/Handall, pois se tratam de valores maiores sendo divididos por valores menores. E terá valores menores do que a unidade ( $\gamma_i \leq 1$ ) para lei de Henry pois trata-se de valores menores sendo divididos por valores maiores, isso de acordo com a Figura 2. (KORETSKY, 2007)

### 3.5 Energia de Gibbs em excesso

Uma propriedade em excesso nada mais é do que a diferença entre o valor dessa propriedade real pelo valor que esta propriedade que essa propriedade teria em uma solução ideal à mesma temperatura, pressão e composição, devendo-se escolher o tipo de estado de referência da solução, a regra de Lewis/ Handall ou lei de Henry. (KORETSKY, 2007; PRAUZNITZ, LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999)

A energia de Gibbs em excesso parcial molar é dada a partir da equação (4).

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{ideal} = \mu_i - \mu_i^{ideal} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{ideal}} \quad (4)$$

Obtendo-se, deste modo, a equação (5):

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (5)$$

A equação (5) apresenta a relação direta entre a energia livre de Gibbs parcial molar e o coeficiente de atividade em solução. Deste modo, se tivermos uma expressão matemática para calcularmos a energia livre de Gibbs parcial molar em função da composição, podemos obter qualquer valor do coeficiente de atividade para diferentes composições. Os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade por meio da energia de Gibbs cumprem essa função de acordo com o sistema para os quais melhor se adaptam. (KORETSKY, 2007)

Após a escolha de um estado de referência para soluções multicomponentes ideais, podemos expressar a fugacidade na fase líquida em função do coeficiente de atividade dessa forma:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \quad (6)$$

Considerando como estado de referência a regra de Lewis/ Handall para o par de interações  $i/ i$ , temos que  $f_i^0 = f_i^1$ .

No ELL, quando uma fase se separa em duas fases parcialmente miscíveis, fase  $\alpha$  e fase  $\beta$ , um dado componente  $i$  poderá estar presente nas duas fases. Deste modo, podemos igualar a fugacidade do componente  $i$  nas duas fases a fim de obter sua composição de acordo com a Equação 7.

$$\hat{f}_a^\alpha = \hat{f}_a^\beta \quad (7)$$

Considerando o estado de referência de Lewis/ Handall temos:

$$x_a^\alpha \gamma_a^\alpha f_a^\alpha = x_a^\beta \gamma_a^\beta f_a^\beta \quad (8)$$

E para o componente  $b$ :

$$x_b^\alpha \gamma_b^\alpha = x_b^\beta \gamma_b^\beta \quad (9)$$

Observa-se na equação (8) que a fugacidade dos componentes puros foi cancelada, desse modo, faz-se necessário a utilização de modelos termodinâmicos para obtenção dos coeficientes de atividade, tornando possível a obtenção das composições em cada fase.

Quando as massas molares dos componentes na mistura são muito diferentes torna-se preferível usar a abordagem descrita por Oishi e Prauznitz (1978) na qual a fração mássica ( $w_i$ ) é adotada como unidade de composição. As equações (10) e (11) apresentam a relação entre o coeficiente de atividade expresso em unidade molar e expresso em unidade mássica:

$$x_i = \frac{w_i / \overline{M}_i}{\sum w_j / \overline{M}_j} \quad (10)$$



$$\gamma_i^w = \frac{\gamma_i^x}{\bar{M}_i \sum \frac{w_j}{\bar{M}_j}} \quad (11)$$

onde:  $\gamma_i^x$  é o coeficiente de atividade expresso segundo a fração molar do componente i;  $\gamma_i^w$  é o coeficiente de atividade expresso segundo a fração mássica do componente i;  $w_i$  é a fração mássica do componente i e  $\bar{M}_i$  a massa molecular média do componente i.

### 3.6 Modelo NRTL

Um comportamento molecular aleatório em misturas de diferentes componentes, onde as moléculas de certa espécie química não mostram preferência na interação com as de outras espécies em sua vizinhança não é válido quando as forças moleculares entre duas moléculas da espécie “a” são muito diferentes das forças moleculares entre duas moléculas da espécie “b”. Para isso, com o objetivo de levar essas interações em conta, foram introduzidas correções para esse comportamento de não aleatoriedade. Essas correções são usadas para o cálculo do coeficiente de atividade pelos modelos NRTL (non random two-liquid) e UNIQUAC (universal quasi-chemical), desenvolvidas por Renon e Prausnitz (1968) e Abrams e Prausnitz (1975), respectivamente (ABBOTT; PRAUSNITZ, 1994).

Os modelos termodinâmicos que caracterizam a não idealidade de uma mistura se baseiam basicamente em dois tipos de interação molecular. Os parâmetros que estão ligados ao tamanho e forma das moléculas e aqueles ligados as diferenças de energias de interação entre as mesmas. (NEAU; ESCANDELL; NICOLAS, 2010)

O modelo NRTL para misturas multicomponentes utilizando fração mássica como unidade de concentração se apresenta como: (RODRIGUES; PESSOA FILHO; MEIRELLES, 2004)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^K \tau_{ji} G_{ji} w_j / \bar{M}_j}{\sum_{j=1}^K G_{ji} w_j / \bar{M}_j} + \sum_{j=1}^K \left[ \frac{w_j G_{ij}}{\bar{M}_j \sum_{l=1}^K G_{lj} w_l / \bar{M}_l} \times \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^K \tau_{lj} G_{lj} w_l / \bar{M}_l}{\sum_{l=1}^K G_{lj} w_l / \bar{M}_l} \right) \right] \quad (12)$$

onde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (14)$$

$$\frac{g_{ij} - g_{jj}}{R} = A(0)_{ij} + A(1)_{ij}T \quad (15)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (16)$$

onde:  $g_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  representam a energia de interação molecular entre os componentes  $i$  e  $j$ ;  $\alpha_{ij}$ ; é o parâmetro de não aleatoriedade referente a cada binário da mistura;  $T$  é a temperatura absoluta; e  $A(0)_{ij}$  e  $A(1)_{ij}$  são os parâmetros de energia característico das interações entre os componentes  $i$  e  $j$ . De acordo com a Equação 15, valores positivos dos parâmetros  $A(0)_{ij}$  indicam que a energia de interação entre moléculas diferentes é maior do que a energia de interação entre moléculas iguais e valores negativos do parâmetro  $A(0)_{ij}$  indicam o contrário.

O modelo NRTL caracteriza-se por oferecer vantagem para sistemas que apresentem miscibilidade parcial, sistemas que contenham água com moléculas orgânicas, mistura de substâncias polares e apolares. (KORETSKY; 2007; NEAU; ESCANDELL; NICOLAS, 2010)

O modelo NRTL, modelo semi-empírico é basicamente uma alteração do modelo de Wilson, onde se difere do mesmo pelo parâmetro de não aleatoriedade e foi obtido através de uma base molecular, ou seja, as energias de interação entre as moléculas foram o principal critério para o desenvolvimento do modelo. Os parâmetros  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$  descrevem a energia de interação molécula/ molécula. As interações entre moléculas do tipo  $a/a$  e  $b/b$  se diferem das interações  $a/b$  ou  $b/a$ . O modelo possui também os parâmetros  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  que tem origem entrópica, sendo caracterizado como o conceito de “não aleatoriedade” da mistura, ou seja, uma análise quanto à ordem e orientação das moléculas na mistura. Segundo Prauznitz, et al, (1999) os parâmetros  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  iguais a zero representam uma total aleatoriedade das moléculas na mistura. (KORETSKY, 2007; PRAUZNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

### 3.7 Diagrama ternário de ELL

No estudo do ELL, é importante o uso de uma forma de representação do mesmo. Para a representação de sistemas contendo três componentes e duas fases, usa-se comumente o diagrama ternário de ELL. A representação para este tipo de sistema é feita através de um triângulo equilátero em que seus pontos são plotados e sua composição observada através de uma reta perpendicular até cada lado do triângulo (TREYBAL, 1951), conforme observado na Figura (3).

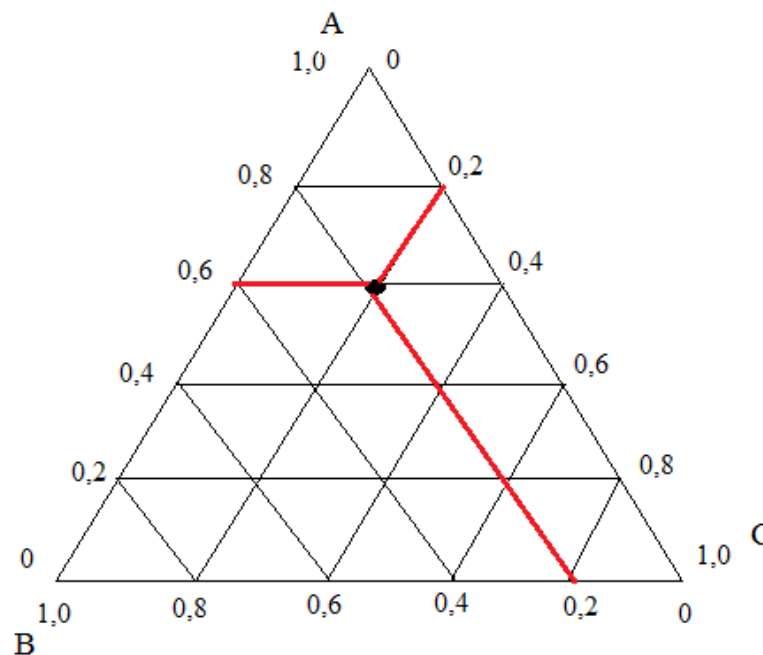


Figura 3 – Diagrama ternário de ELL com coordenadas triangulares de um ponto.

Fonte: Adaptado de Treybal (1951).

Em um diagrama ternário de ELL, é possível observar duas regiões, uma na qual está presente uma única fase líquida e outra na qual existe uma região bifásica. A curva que separa essas duas regiões do diagrama é chamada de “curva binodal”, que representa as composições das duas fases líquidas em equilíbrio. Mais especificamente, a região de separação de fases apresenta-se interna a curva binodal, e a região monofásica é externa a curva binodal. (KORETSKY, 2007). A Figura (4) representa essas regiões bem como a curva binodal.

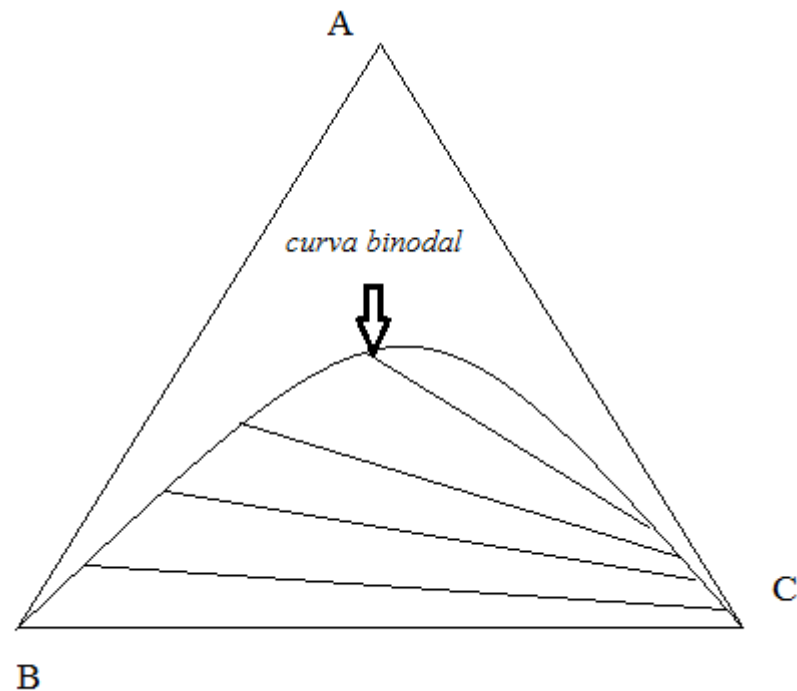


Figura 4 – Diagrama ternário de ELL com a curva binodal separando a região monofásica da região bifásica.

Fonte: Adaptado de Treybal (1951).

### 3.8 Análise de sensibilidade

Análise de sensibilidade é uma análise da variabilidade ou incerteza de uma variável de entrada qualquer, propagando até sua saída a partir de um modelo computacional. Essas fontes e incertezas podem ser definidas e estabelecidas de diversas maneiras de acordo com a tipologia do processo. (KING; PERERA, 2013)

Zhang et al. (2003), utilizaram a análise de sensibilidade para o estudo das etapas de catálise ácida e alcalina, na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, de maneira a descrever a relação entre as variáveis de entrada do processo, preço de matérias primas e produtos, capacidade de produção, pureza do produto, entre outras, e as variáveis de saída.

Em um estudo do efeito das incertezas em propriedades físicas estimadas para simulação de um processo de destilação extrativa, Hukerikar et al. (2012) destacaram a análise de sensibilidade como uma importante ferramenta na correlação entre as propriedades calculadas

e as variáveis de processo e na avaliação do impacto da incerteza das propriedades estimadas sob a operação em análise e na determinação da propriedade de maior impacto no dimensionamento da mesma.

### 3.9 Comportamento do ELL de sistemas contendo biodieseis + etanol + glicerol/ água nas diversas etapas de produção

No sistema que estuda o ELL contendo biodiesel de palma + etanol + glicerol/ água, analisado a 298,15K; Rocha et al. (2014) observaram uma parcial imiscibilidade entre as duas fases formadas após a reação e uma aparente característica de homogeneidade. Obtiveram para os dois sistemas, desvios médios globais abaixo de 0,2 % obtidos a partir do modelo NRTL. Observaram que à medida que a concentração de etanol aumenta a curva binodal se destaca do eixo, sugerindo a existência de um aumento significativo em solubilidade de glicerol em biodiesel.

Lôbo, Pereira e Cruz (2009), reportaram que na etapa de lavagem do biodiesel, após uma lavagens o glicerol foi removido facilmente, e que após sucessivas lavagens realizadas durante a produção do biodiesel, considera que o glicerol livre foi removido ou apresenta concentrações insignificantes.

A partir do estudo do ELL de sistemas contendo biodieseis de canola, nas temperaturas de 298,15 K; 318,15 K e 333,15 K, Oliveira et al. (2011), observaram que tanto o biodiesel quanto o glicerol são completamente miscíveis no álcool, enquanto o biodiesel e o glicerol são parcialmente miscíveis um no outro.

Ao estudar o ELL para sistemas contendo biodiesel de óleo de milho e biodiesel de óleos usados em fitura nas temperaturas de 293,15 K; 303,15 K e 313,15 K, Rostami et al. (2013) observaram, através da inclinação das linhas de amarração, que a solubilidade do metanol na fase glicerol é maior do que a sua solubilidade na fase biodiesel, devido as interações mais intensas entre as moléculas de metanol e glicerol do que entre as moléculas de metanol e ésteres. Também observaram imiscibilidade entre a FB e a FG, e que a solubilidade

do glicerol na FB é maior que a solubilidade do biodiesel na FG e observaram que a água é pouco solúvel e completamente imiscível em todos os biodieseis analisados.

No estudo do ELL para sistemas contendo biodiesel de algodão, estudados às temperaturas de 293,15 K; 313,15 K e 333,15 K Mesquita et al. (2012) observaram que o efeito da temperatura nessa faixa analisada pode ser desprezado. Também observou que a concentração de etanol foi maior na FG do que na FB.

Segundo Atadashi et al. (2011) que estudaram diferentes tipos de processos de purificação de biodieseis, observaram que uma mistura aquosa de 28% em volume de biodiesel em relação à água foi utilizada na última lavagem apresentando uma boa remoção do biodiesel, e que uma boa remoção de glicerol é essencial para a qualidade do biodiesel.

Ao analisar o processo de lavagem e o ELL de sistemas contendo biodiesel de crumbe, macaúba e nabo forrageiro + etanol + água, Basso et al. (2014) observaram uma imiscibilidade quase completa entre os biodieseis analisados e a água. Observou que o etanol se dissolve tanto na FB quanto na fase rica em água (FA), mas com uma afinidade maior pela FA. Ao observarem o aumento de etanol no ponto de mistura, Basso et al. (2014) observaram que o aumento da fração mássica de biodiesel na FA foi maior que o aumento da água na FB.

Analisando a modelagem do ELL dos sistemas analisados, Basso et al. (2014) obtiveram desvios médios globais na faixa de 0,49% à 1,29% utilizando o modelo termodinâmico NRTL nos sistemas contendo biodieseis de crumbe, macaúba e nabo forrageiro + etanol + água.

No estudo da lavagem do biodiesel com água, Basso et al. (2017) simulou três situações, uma lavagem passando em uma unidade de misturador, outra com duas unidades de misturador e uma terceira considerando um fluxo em contra corrente. As proporções de água em relação ao biodiesel, respectivamente necessárias para que ocorra uma remoção eficiente de etanol do biodiesel foram de 2,12; 0,51 e 0,27 vezes maior, considerando que a quantidade ideal de etanol no biodiesel final é de 0,2%.

Estudando uma nova abordagem de sistemas em ELL contendo biodiesel de canola e girassol em meio a glicerol + metanol juntamente com porcentagens de KOH na mistura, nas temperaturas de 303,15K; 313,15K e 323,15K; onde buscaram simular situações presentes no

cotidiano da indústria, Hakim et al. (2014) obtiveram desvios médios globais para os sistemas contendo biodiesel de canola e biodiesel de 6,26% e 7,43% respectivamente, utilizando o modelo NRTL. Para o modelo de Wilson – NFR obtiveram desvios de 8,78% e 10,80% respectivamente aos sistemas anteriores.

A partir do estudo do ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de peixe + metanol + glicerol em diversas temperaturas, onde buscavam uma alternativa ao uso desse óleo de origem animal, Maghami et al. (2016) realizaram diversas modelagens com os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFAC-LLE, UNIFAC-LBY, UNIFAC-DMD e NIST – modificado e obtiveram respectivamente os desvios médios globais de 2,05%, 2,85%, 2,09%, 2,60%, 3,30%, 2,04%, e 2,05% .

No estudo realizado por Follegatti-Romero et al. (2012), foram realizadas novas medidas experimentais para os ELL de sistemas contendo os ésteres linoleato de etila, oleato de etila, palmitato de etila, laurateto de etila + etanol + glicerol em 323,15 e 333.15 K, utilizado a equação de estado cúbica (CPA-EoS) que é uma variação da equação de Soave–Redlich–Kwong, obteve desvios médios globais abaixo de 6%.

Ao se tratar da modelagem do ELL, Mesquita et al. (2012) observaram que ao utilizarem o modelo NRTL, o mesmo apresentou os pontos calculados semelhantes aos obtidos experimentalmente e que esse modelo foi capaz de reproduzir corretamente o comportamento do ELL obtendo um maior desvio médio global de 0,96% entre os dados experimentais calculado.

## 4 MÉTODOS

Em seguida estão apresentadas as metodologias utilizadas nesse trabalho bem como as ferramentas necessárias para a obtenção desses mesmos resultados.

### 4.1 Considerações

Os dados experimentais utilizados para o ajuste de parâmetros do modelo NRTL foram obtidos a partir da literatura científica. Todos os dados foram reportados à temperatura de 298,15 K, temperatura considerada ambiente, mais comumente utilizada para a decantação do biodiesel. As fontes e a especificação dos sistemas analisados estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas usados nesse trabalho e suas respectivas referências

Sistemas	Referência
Biodiesel de óleo de Crambe [1] + Etanol [5] + Glicerol [6]	BASSO et al. (2012)
Biodiesel de óleo de Macaúba [2] + Etanol [5] + Glicerol [6]	BASSO et al. (2013)
Biodiesel de óleo de Nabo Forrageiro[3] +Etanol [5] + Glicerol [6]	BASSO et al. (2014)
Biodiesel de óleo de Palma [4] + Etanol [5] + Glicerol [6]	ROCHA et al. (2014)
Biodiesel de óleo de Crambe [1] + Etanol [5] + Água [7]	BASSO et al. (2014)
Biodiesel de óleo de Macaúba [2] + Etanol [5] + Água [7]	BASSO et al. (2014)
Biodiesel de óleo de Nabo Forrageiro [3] + Etanol [5] + Água [7]	BASSO et al. (2014)
Biodiesel de óleo de Palma [4] + Etanol [5] + Água [7]	ROCHA et al. (2014)

Fonte: Do autor

A partir dos dados experimentais da literatura foi feito o reajuste dos parâmetros de interação energética e de não aleatoriedade do modelo NRTL, conforme método descrito a seguir. Utilizando-se destes parâmetros, foi realizado um conjunto de “flashes” termodinâmicos, considerando-se diferentes composições nos pontos de mistura. Este procedimento possibilitou a realização de análises de sensibilidade das etapas de decantação e lavagem dos biodieseis em estudo.

Este procedimento resumido pode ser observado no fluxograma abaixo (Figura 5).



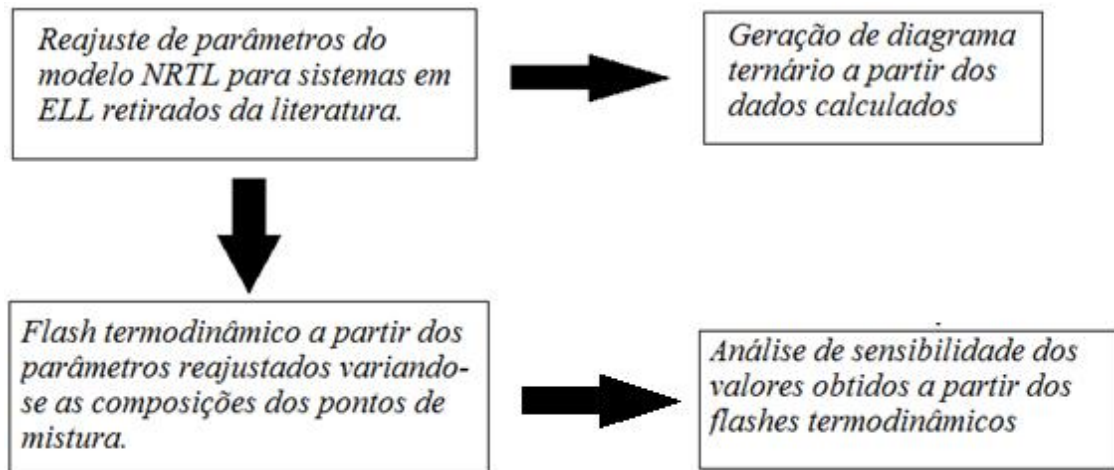


Figura 5 – Fluxograma das etapas realizadas.

Fonte: Do autor

De modo a se obter a massa molar do pseudocomponente, que é característico da mistura de ésteres, os mesmos possuem características semelhantes e se comportam como um único componente na mistura. Próximas de cada biodiesel estudado neste trabalho, foi feita a ponderação da fração molar de cada éster constituinte do biodiesel, usando-se a composição dos mesmos, dadas em fração mássica, conforme expresso na Tabela 2.

#### 4.2 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade realizada nesse trabalho visou sistemas representativos de duas etapas da purificação de biodiesel, as etapas de decantação e lavagem.

No estudo da etapa de decantação objetivou-se avaliar a alteração da composição de biodiesel na FG, bem como a composição de glicerol e etanol na FB, a partir da alteração da composição teórica de etanol no ponto de mistura. Na análise da etapa de lavagem, buscou-se analisar as alterações da composição do biodiesel na FA, bem como a composição de glicerol e etanol na FB, alterando-se o teor de água no ponto de mistura.

Na escolha dos pontos de mistura analisados para a etapa de decantação, como composição inicial, considerou-se que após a reação, três moléculas de etanol haviam reagido

com três moléculas de ácidos graxos provenientes de uma molécula de triacilglicerol, de acordo com a estequiometria da reação, não restando etanol em excesso no término da reação. As composições dos demais pontos de misturas foram escolhidas considerando excesso de uma molécula de etanol até doze moléculas deste componente.

Nos sistemas contendo biodiesel de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma, as variações da composição teórica em fração mássica do etanol no ponto de mistura foram de respectivamente 0 à 0,33; 0 à 0,35; 0 à 0,34 e 0 à 0,36, mantendo-se fixa a proporção glicerol : biodiesel.

Após a obtenção desses perfís, em cada uma dessas faixas de composição, foram traçados as curvas que descreveram o comportamento da composição do biodiesel na FG, bem como a composição de glicerol e etanol na FB, em função da variação de etanol no ponto de mistura.

Para a obtenção dos pontos de mistura teóricos analisados na etapa de lavagem, considerou-se que a remoção dos componentes ocorre de acordo com a proporção de água utilizada na lavagem. Os pontos de mistura foram determinados aumentando-se gradualmente o teor de água dos sistemas, de modo a representar um processo de lavagem do biodiesel utilizando teores de água diversos.

Nos sistemas contendo biodiesel de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma, as faixas de composição teórica em fração mássica de água no ponto de mistura foram de respectivamente 0,06 à 0,9; 0,04 à 0,89; 0,05 à 0,9 e 0,14 à 0,89, mantendo-se fixa a proporção de etanol : biodiesel.

No estudo da etapa de lavagem do biodiesel, assim como para a etapa de decantação, após a realização dos flashes termodinâmicos analisando o impacto do teor de água na composição das fases em ELL dos sistemas constituídos por biodiesel etílico + etanol + água, foram traçados gráficos para representar as alterações das composições das fases em função de alterações do teor de água no ponto de mistura.

Tabela 2 – Perfil de ácidos graxos dos ésteres dos biodieseis estudados segundo autores dos respectivos trabalhos.

Ácido graxo	Nome	Biodiesel			
		frações mássicas (w)			
		crambe	macaúba	palma	nabo forrageiro
C14:0	Ácido Mirístico	-	-	-	-
C15:0	Ácido Pentadecanóico	-	-	-	-
C16:0	Ácido Palmítico	0,02180	0,20780	0,39800	0,0547
C16:1	Ácido Palmitoleico	-	0,03970	-	-
C18:0	Ácido Estearico	0,01060	0,02790	0,06200	0,0248
C18:1	Ácido Oleico	0,20030	0,57370	0,41890	0,4089
C18:2	Ácido Linoleico	0,08870	0,14130	0,10890	0,1689
C18:3	Ácido Linolênico	0,04760	0,00960	-	0,1199
C20:0	Ácido Araquídico	0,01180	-	-	0,0087
C20:1	Ácido Aondóico	0,03870	-	-	0,1013
C22:0	Ácido Aehénico	0,01830	-	-	-
C22:1	Ácido Erúico	0,55620	-	-	0,1059
C22:2	Ácido Docosadienóico	0,00600	-	-	-
-	Outros	-	-	0,01220	0,0069

Fonte: BASSO et al., (2012); BASSO et al., (2013); BASSO et al., (2014); ROCHA et al., (2014)

### 4.3 Ajuste dos parâmetros do modelo NRTL

No ajuste dos parâmetros foi empregada uma metodologia usando um algoritmo desenvolvido em linguagem de programação FORTRAN, segundo reportado por Stragevitch e d'Ávila (1997). O algoritmo usa o método simplex modificado aplicado na minimização da função objetivo da composição (equação 16) para estimar os parâmetros termodinâmicos. Esta metodologia pode ser aplicada para os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG. O procedimento para o cálculo dos parâmetros envolve cálculos flash para o ponto médio de composições das linhas de amarrações experimentais. A unidade de concentração utilizada na presente metodologia é a fração mássica. Esta abordagem é recomendada para sistemas que apresentam componentes com massas molares muito diferentes, uma vez que apresentariam pesos muito distintos na função objetiva para o ajuste dos parâmetros.

$$OF_w = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{I,exp} - w_{i,n,m}^{I,calc}}{\rho_{w_{i,n,m}^I}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{II,exp} - w_{i,n,m}^{II,calc}}{\rho_{w_{i,n,m}^{II}}} \right)^2 \right] \quad (16)$$

onde D é o número total de conjuntos de dados; N é o número total de linhas de amarração; K é o número total de componentes (ou pseudocomponentes) no conjunto de dados m; w é a fração mássica dos componentes; i, n e m referem-se a cada componente (ou pseudocomponente), a cada linha de amarração e a cada conjunto de dados, respectivamente; I e II são as fases em equilíbrio; exp e calc referem-se a valores experimentais e calculados, respectivamente;  $\rho_{w_{i,n,m}^I}$  e  $\rho_{w_{i,n,m}^{II}}$  são os desvios padrões da composição nas duas fases em equilíbrio.

Os desvios médios entre as composições experimental e calculada em ambas as fases foram calculados de acordo com a equação 17.

$$\Delta w = 100 \cdot \left[ \frac{\sum_n^N \sum_i^K (w_{i,n}^{GP,exp} - w_{i,n}^{GP,calc})^2 + (w_{i,n}^{EP,exp} - w_{i,n}^{EP,calc})^2}{2NK} \right]^{1/2} \quad (17)$$

No processo de ajuste dos parâmetros do modelo NRTL, o biodiesel, constituído por uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos foi considerado um pseudocomponente. Esta consideração toma como hipótese que a partição dos ésteres de ácidos graxos individualmente para as fases rica em glicerol e rica em etanol são semelhantes, fazendo com que possa ser considerada similar à partição do biodiesel como um único componente. Deste modo, a massa molar do biodiesel é calculada como uma ponderação das frações molares individuais de cada éster por suas respectivas massas molares, obtendo uma massa molar média do biodiesel que representa a massa molar do pseudocomponente.

#### 4.4 Flash termodinâmico

Para a realização do flash do ELL dos sistemas em ELL foram utilizados os parâmetros binários de interação ajustados para o modelo NRTL para calcular as composições das fases.

Partindo-se do princípio de que a proporção estequiométrica na produção de biodiesel é de três moléculas de etanol para cada molécula de triacilglicerol, e que o excesso de etanol na estequiometria é importante para deslocar o equilíbrio da reação em direção à produção de biodiesel (MEHER. et al, 2006), o flash foi realizado para cada biodiesel onde foram utilizadas razões estequiométricas de três, até doze moléculas de etanol para uma de triacilglicerol. Deste modo, as composições teóricas de seus pontos de mistura foram alteradas, sendo obtidas as composições calculadas pelo modelo NRTL nas fases em ELL tanto para os sistemas representativos das etapas de decantação para aqueles representativos da etapa de lavagem dos biodieseis.

Todos os sistemas estudados estavam na temperatura de 298,15 K e o modelo termodinâmico utilizado para prever os comportamentos foi o modelo NRTL.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL, para todos os sistemas contendo biodiesel + etanol + glicerol ou água, estão presentes na Tabela 3 e Tabela 4. Os parâmetros obtidos para o modelo NRTL demonstraram uma boa resposta na representação do ELL do sistema. Assim como observado por Mesquita et al. (2012) o modelo foi capaz de reproduzir corretamente os dados obtidos para o ELL, o que será comprovado na comparação entre as composições calculadas e experimentais.

Tabela 3 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL para os sistemas contendo biodiesel + etanol + glicerol a 298,15 K.

Biodiesel de Óleo de Crambe [1] + Etanol [5] + Glicerol [6]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
15	-173,730	817,750	0,50474
16	2401,600	3968,900	0,15771
56	4,678	-52,385	0,33411
Biodiesel de Óleo de Macaúba [2] + Etanol [5] + Glicerol [6]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
25	-25,648	642,070	0,57000
26	1125,500	4291,700	0,13772
56	97,477	36,650	0,17262
Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro [3] + Etanol [5] + Glicerol [6]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
35	-11,850	694,840	0,39860
36	104,990	3990,200	0,10000
56	568,880	-14,086	0,56948
Biodiesel de Óleo de Palma [4] + Etanol [5] + Glicerol [6]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
45	6571,900	913,250	0,56942
46	7,194	1963,500	0,11596
56	2362,400	94,147	0,53772

Fonte: Do autor.

Tabela 4 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL para os sistemas contendo biodiesel + etanol + Água a 298,15 K.

Biodiesel de Óleo de Crambe [1] + Etanol [5] + Água [7]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
15	-4,04	842,040	0,56935
17	537,52	3250,500	0,17993
57	-25,70	191,750	1,00000
Biodiesel de Óleo de Macaúba [2] + Etanol [5] + Água [7]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
25	-346,53	790,110	0,56948
27	-151,97	3747,300	0,10173
57	19124,00	156,240	1,00000
Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro [3] + Etanol [5] + Água [7]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
35	30,79	671,050	0,57000
37	11,41	3749,200	0,11723
57	173,24	7,875	0,11697
Biodiesel de Óleo de Palma [4] + Etanol [5] + Água [7]			
par ij	A(0)ij/K	A(0)ji/K	$\alpha_{ij}$ (0)ij
45	-188,27	1232,200	0,47395
47	1232,70	3159,900	0,34873
57	2008,80	517,170	0,38520

Fonte: Do autor.

Foi possível observar uma coerência com os valores dos parâmetros obtidos. Os parâmetros de não aleatoriedade obtidos para os pares etanol/ água ou etanol/ glicerol apresentaram valores próximos ou iguais a 1, descrevendo uma interação não aleatória desses pares de moléculas. Essas moléculas apresentam características mais próximas do que as características de um par biodiesel/ água que possui uma relação mais aleatória no que diz respeito as suas interações moleculares, segundo Praunzitz et al. (1999) os parâmetros  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  iguais a zero representam uma total aleatoriedade das moléculas na mistura.

### 5.1 Composição das fases calculadas pelo modelo NRTL

Serão apresentadas as composições das fases calculadas pelo modelo NRTL e os respectivos desvios médios, por linha de amarração e globais, do ELL referentes aos sistemas

constituídos por biodiesel de crambe (1), macaúba (2), nabo forrageiro (3) ou palma (4) + etanol (5) + glicerol (6) ou água (7), todos à 298,15 K.

Os valores de composição em fração mássica das fases dos sistemas contendo biodiesel etílico + etanol + glicerol calculados a partir do modelo NRTL, os desvios médios por linha de amarração e o desvio médio global são apresentados na Tabela 5. Os desvios médios globais encontrados foram baixos, ficando entre 0,23% e 0,65%, o que demonstra uma boa representatividade das composições experimentais das fases pelo modelo NRTL. Os desvios máximos por linha de amarração para os sistemas contendo biodiesel de óleo de crambe, nabo forrageiro, macaúba e palma foram de respectivamente, 0,37%, 1,28%, 1,04% e 0,32%, o que demonstra que houve uma boa representatividade dos dados experimentais em todas as faixas de composição.

Basso et al. (2014) obtiveram desvios para os sistemas contendo água de 0,49% à 1,29%, próximos aos obtidos nesse trabalho. Basso et al. (2013) obteve um desvio de 0,44% para o sistema contendo biodiesel de macaúba + etanol + glicerol, também próximo ao obtido nesse trabalho. Sena (2014), estudando sistemas contendo biodiesel metílico de óleo de semente de melão (*Cucumis melo*) obteve um desvio médio global de 1,37% à 328,15K e um desvio de 1,49% à 358,15K, todos utilizando o modelo NRTL.

Tabela 5 – Composições em ELL calculadas pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros ajustados a partir dos dados da literatura para todos os sistemas analisados contendo biodiesel + etanol + glicerol.

(continua)

Biodiesel de Óleo de Crambe [1] + Etanol [5] + Glicerol [6]							$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)
Fase rica em glicerol			Fase rica em biodiesel					
w1	w5	w6	w1	w5	w6			
0,09673	0,63970	0,26357	0,72936	0,24802	0,02262	0,36185	0,3064	
0,04556	0,58225	0,37219	0,79367	0,18950	0,01684	0,34949		
0,02380	0,52061	0,45560	0,83349	0,15356	0,01294	0,34426		
0,01072	0,44539	0,54389	0,87016	0,12068	0,00916	0,15283		
0,00425	0,36663	0,62912	0,90146	0,09263	0,00591	0,18393		
0,00175	0,30154	0,69671	0,92375	0,07249	0,00375	0,36687		



Tabela 5 – Composições em ELL calculadas pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros ajustados a partir dos dados da literatura para todos os sistemas analisados contendo biodiesel + etanol + glicerol.

(conclusão)

Biodiesel de Óleo de Macaúba [2] + Etanol [5] + Glicerol [6]							$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)
Fase rica em glicerol			Fase rica em biodiesel					
w2	w5	w6	w2	w5	w6			
0,04236	0,38843	0,56922	0,75793	0,01693	0,22514	1,27590	0,6518	
0,01678	0,48016	0,50306	0,81948	0,01183	0,16869	0,45658		
0,00632	0,55746	0,43622	0,86163	0,00907	0,12930	0,32241		
0,00192	0,63208	0,36601	0,89555	0,00722	0,09723	0,46687		
0,00050	0,69781	0,30169	0,92072	0,00604	0,07324	0,41105		
0,00006	0,77560	0,22435	0,94566	0,00502	0,04932	0,47110		
Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro [3] + Etanol [5] + Glicerol [6]							$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)
Fase rica em glicerol			Fase rica em biodiesel					
w3	w5	w6	w3	w5	w6			
0,13307	0,59871	0,26821	0,64099	0,32196	0,03705	0,40253	0,6350	
0,05348	0,54956	0,39697	0,74334	0,23354	0,02313	1,04410		
0,02961	0,50065	0,46975	0,79140	0,19032	0,01828	0,62890		
0,01443	0,43798	0,54760	0,83522	0,15012	0,01466	0,78131		
0,00475	0,34681	0,64844	0,88257	0,10593	0,01149	0,35269		
0,00203	0,28504	0,71293	0,90832	0,08162	0,01006	0,19097		
Biodiesel de Óleo de Palma [4] + Etanol [5] + Glicerol [6]							$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)
Fase rica em glicerol			Fase rica em biodiesel					
w4	w5	w6	w4	w5	w6			
0,00614	0,13361	0,86025	0,94869	0,03671	0,01460	0,21919	0,2390	
0,00764	0,20893	0,78343	0,92757	0,05753	0,14898	0,10619		
0,00973	0,28507	0,70520	0,90492	0,07977	0,01531	0,04098		
0,01284	0,36495	0,62222	0,87861	0,10557	0,01582	0,24566		
0,01669	0,43361	0,54970	0,85259	0,13107	0,01634	0,26933		
0,02205	0,49898	0,47897	0,82311	0,15991	0,01698	0,32369		
0,03050	0,56496	0,40454	0,78539	0,19669	0,01792	0,31814		

Fonte: Do autor.

$\delta$  (%) desvio global por *tie line*.

$\Delta w$  (%) desvio médio global.

Os valores de composição em fração mássica das fases dos sistemas contendo biodiesel etílico + etanol + água calculados a partir do modelo NRTL, os desvios médios por linha de amarração e o desvio médio global são reportados na Tabela 6. Os desvios médios

globais situaram-se entre 0,46% e 1,23%, demonstrando o bom ajuste dos parâmetros do modelo NRTL, que levou a adequada representatividade do comportamento do ELL dos dados experimentais. Os desvios máximos por linha de amarração para os sistemas contendo biodiesel de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma foram de, respectivamente, 0,71%, 1,94%, 1,82% e 1,10%, demonstrando a boa representatividade dos dados experimentais em toda a faixa de composição estudada.

Rocha et al. (2014) obtiveram desvios médios globais de 0,172% e 0,18% para os sistemas contendo biodiesel de palma em meio a glicerol e água respectivamente à 298,15 K, ambos semelhantes aos obtidos nesse trabalho.

Tabela 6 – Composições em ELL calculadas pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros ajustados a partir dos dados da literatura para todos os sistemas analisados contendo biodiesel + etanol + água.

(continua)

Biodiesel de Óleo Crambe [1] + Etanol [5] + Água [7]							$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)
Fase rica em água			Fase rica em biodiesel					
w1	w5	w7	w1	w5	w7			
0,00009	0,00000	0,99991	0,99753	0,00000	0,00247	0,03285		
0,00062	0,36270	0,63668	0,96968	0,02645	0,00388	0,08342		
0,00153	0,49830	0,50017	0,95458	0,04090	0,00452	0,09938	0,4570	
0,00268	0,57242	0,42490	0,94374	0,05135	0,00492	0,71158		
0,00845	0,70387	0,28768	0,91497	0,07930	0,00572	0,49168		
0,02375	0,79395	0,18230	0,87611	0,11756	0,00633	0,69787		
Biodiesel de Óleo Macaúba [2] + Etanol [5] + Água [7]								$\delta$ (%)
Fase rica em água			Fase rica em biodiesel					
w2	w5	w7	w2	w5	w7			
0,00010	0,00000	0,99990	0,99667	0,00000	0,00333	0,02746		
0,00016	0,14071	0,85913	0,96913	0,02692	0,00395	1,61490		
0,00033	0,29886	0,70081	0,93651	0,05876	0,00473	0,38437	1,2287	
0,00088	0,46747	0,53165	0,89501	0,09919	0,00580	1,02370		
0,00349	0,64322	0,35329	0,83112	0,16132	0,00755	1,93490		

Tabela 6 – Composições em ELL calculadas pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros ajustados a partir dos dados da literatura para todos os sistemas analisados contendo biodiesel + etanol + água.

(conclusão)

Biodiesel de Óleo Nabo Forrageiro [3] + Etanol [5] + Água [7]								
Fase rica em água			Fase rica em biodiesel			$\delta$ (%)	$\Delta w$ (%)	
w3	w5	w7	w3	w5	w7			
0,00006	0,00000	0,99994	0,99647	0,00000	0,00353	0,07687		
0,00015	0,20741	0,79245	0,98353	0,01285	0,00363	0,29021		
0,00031	0,33876	0,66093	0,97270	0,02360	0,00370	0,63216	0,9954	
0,00060	0,43952	0,55987	0,96228	0,03394	0,00378	1,82330		
0,00149	0,55622	0,44229	0,94665	0,04946	0,00389	1,01730		
0,00746	0,71891	0,27362	0,91146	0,08443	0,00411	1,04690		
Biodiesel de Óleo Palma [4] + Etanol [5] + Água [7]								
Fase rica em água			Fase rica em biodiesel			$\delta$ (%)		$\Delta w$ (%)
w4	w5	w7	w4	w5	w7			
0,00070	0,13348	0,86582	0,92985	0,06143	0,00873	0,08739		
0,00179	0,23899	0,75923	0,89076	0,10859	0,00064	0,62054		
0,00428	0,35114	0,64458	0,85282	0,14665	0,00053	0,70046		
0,00688	0,42032	0,57280	0,83137	0,16815	0,00048	0,85615	0,8120	
0,01178	0,50914	0,47908	0,80292	0,19666	0,00043	0,91980		
0,01738	0,58762	0,39500	0,77192	0,22770	0,00038	0,97435		
0,02210	0,65544	0,32246	0,73277	0,26691	0,00033	1,09730		

Fonte: Do autor.

$\delta$  (%) desvio global por *tie line*.

$\Delta w$  (%) desvio médio global.

Tanto para os sistemas contendo um triálcool, o glicerol, quanto para aqueles contendo água, dois componentes bastantes distintos quanto a estrutura molecular e polaridade, o modelo NRTL foi capaz de representar adequadamente os dados experimentais, com desvios globais máximos inferiores a 0,70% para o primeiro, e a 1,30% para o segundo. Este comportamento mostra a robustez deste modelo, capaz de representar o comportamento do ELL para sistemas contendo misturas de componentes polares e apolares.

Foi possível observar um desvio ligeiramente maior para os sistemas constituídos por biodiesel + etanol + água do que para os sistemas constituídos biodiesel + etanol + glicerol. Possivelmente este comportamento esteja ligado aos teores muito baixos

de água na FB, e de biodiesel na FA, o que torna mais difícil a representatividade das composições pelo modelo NRTL.

## 5.2 Curvas binodais e região de separação de fases

Foram calculadas as composições das curvas binodais para todos os sistemas contendo glicerol. Os sistemas contendo água também tiveram as composições das curvas binodais calculadas, exceto o adicionado de biodiesel de óleo de palma. As curvas binodais, bem como as linhas de amarração cujas composições foram calculadas pelo modelo NRTL são apresentadas nas Figuras 6 – 13. Nos diagramas ternários, a linearidade entre as composições dos pontos de mistura, e as composições das fases formadas a partir destes para as linhas de amarração dos sistemas adicionados de glicerol e água corrobora os baixos desvios por linha de amarração obtidos entre as composições calculadas e experimentais.

Após a obtenção das composições calculadas das curvas binodais, foi observada a existência de uma região de separação de fases em todos os sistemas e, conseqüentemente uma miscibilidade parcial entre as fases rica em água e a FG. Pode-se observar a partir da diferença entre as áreas internas às binodais que a região de separação de fases para os sistemas contendo água foi maior que a região de separação de fases para os sistemas contendo glicerol para todos os biodieseis. Este comportamento se deve a maior polaridade da água comparada a do glicerol, o que causa maior imiscibilidade da fase rica no primeiro componente com a FB em comparação com a fase rica no segundo componente. Este comportamento foi observado para todos os biodieseis, sendo que o da palma pode ser observado pela extensão das linhas de amarração.

Considerando-se os sistemas contendo glicerol, aqueles contendo biodieseis de óleo de crambe e de óleo de palma apresentaram região de separação de fases um pouco superior aos sistemas contendo biodieseis de óleos de macaúba e de nabo forrageiro. Este comportamento pode se dever ao maior comprimento da cadeia dos ésteres no biodiesel de óleo de crambe e ao maior teor de ésteres saturados presentes no biodiesel de óleo de palma, o que pode fazer com que ambos os biodieseis tenham caráter menos polar que os derivados dos óleos de macaúba e do óleo de nabo forrageiro.

Maiores regiões de separação de fase indicam que os processos de decantação e de lavagem dos biodieseis etílicos podem ser realizados na presença de uma maior quantidade

de etanol sem que haja a miscibilidade completa das fases envolvidas no processo, o que inviabilizaria a realização destas etapas.

As maiores inclinações das linhas de amarração nos diagramas referentes aos sistemas contendo água indicam uma maior partição do etanol para a FA do que para a FG em relação a partição deste para a FB, uma vez que quanto maior a inclinação, maior a diferença do teor de etanol em ambas as fases polares em relação à fase apolar. A diferença de partição indica uma maior afinidade do álcool pela água do que pelo triálcool. Este comportamento indica que um maior teor de etanol sai juntamente com a água no processo de lavagem do que sai com o glicerol no processo de decantação.

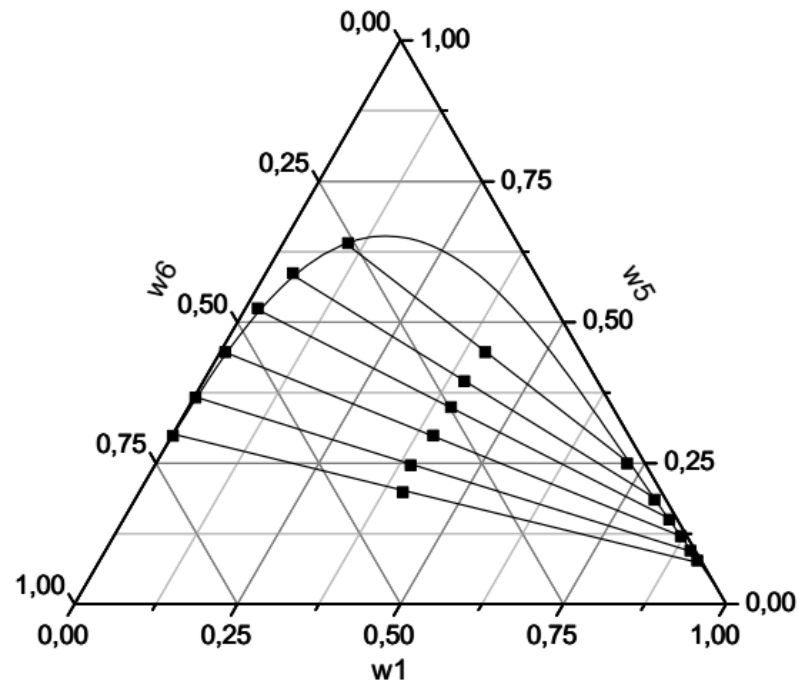
Ao explicar a diferença de miscibilidade entre os componentes dos sistemas envolvidos na produção de biodiesel, Rostami et al. (2013) afirmaram que a solubilidade do metanol na FG é maior do que a solubilidade do etanol devido a maior semelhança entre as moléculas.

Observações similares quanto a miscibilidade e partição dos componentes podem ser encontradas na literatura. Oliveira et al. (2011) reportaram a existência de uma miscibilidade parcial muito reduzida entre o glicerol e o biodiesel, entre a água e o biodiesel, e que o biodiesel, glicerol e água são completamente miscíveis em etanol.

Deste mesmo modo, Zhou et al. (2006) observaram que sistemas em ELL de biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas*) + metanol + glicerol, o metanol e glicerol são parcialmente solúveis entre si, o metanol e o biodiesel também são parcialmente solúveis entre si e que biodiesel e glicerol são parcialmente insolúveis entre si.

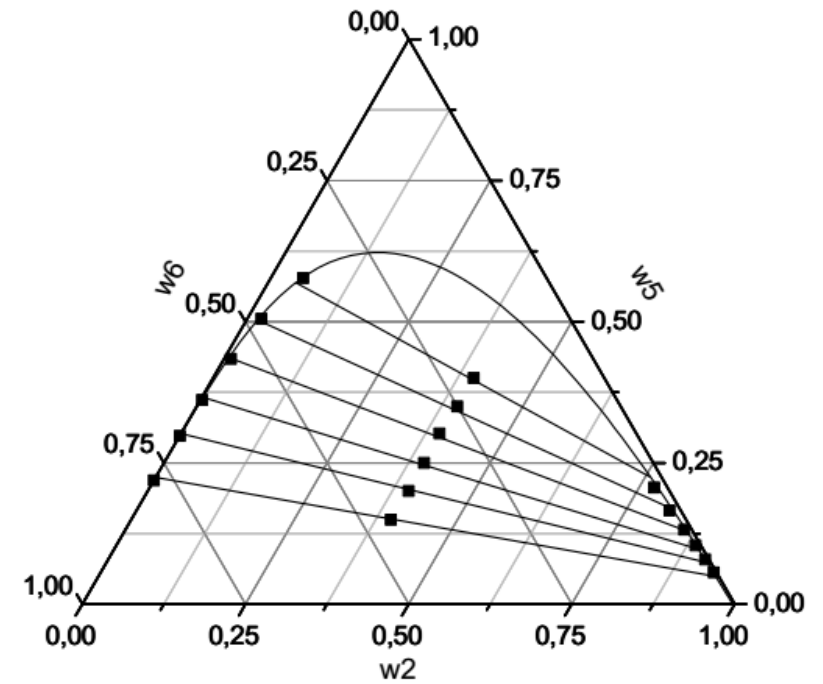
Para o biodiesel de óleo de palma, não foi possível o cálculo da curva binodal para o sistema que contém água. Após várias tentativas, o software não foi capaz de obter a composição da mesma. Pode-se observar que Rocha et al. (2014), não obtiveram a composição da mesma curva, uma vez que utilizaram a mesma metodologia de cálculo usada nesse trabalho, a de Stragevitch e d'Ávila (1997).

Figura 6 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de crambe (1) + etanol (5) + glicerol (6) a 298,15 K.



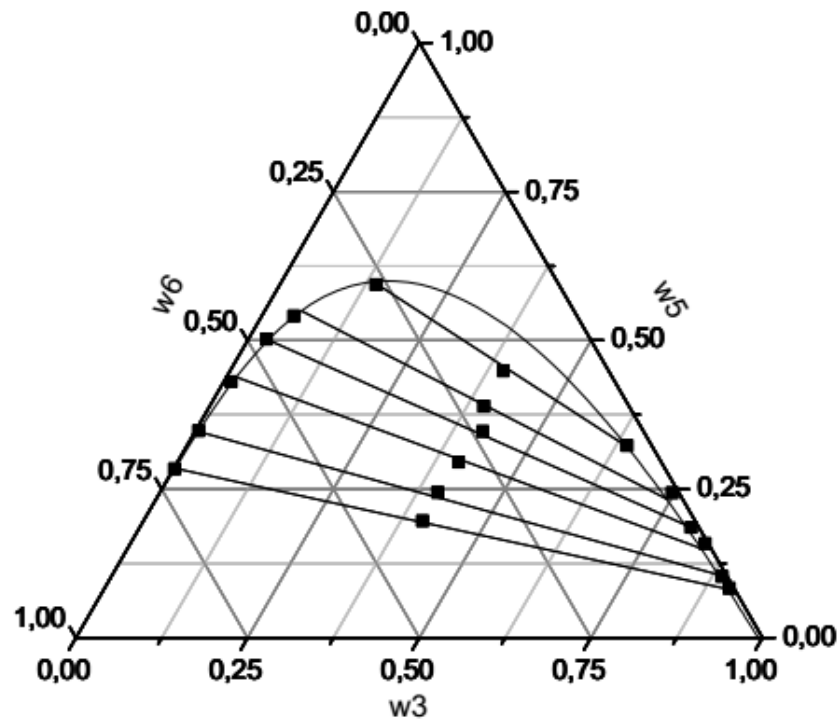
(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do  
Fonte: Do autor

Figura 7 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de macaúba (2) + etanol (5) + glicerol (6) a 298,15 K.



(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do  
Fonte: Do autor

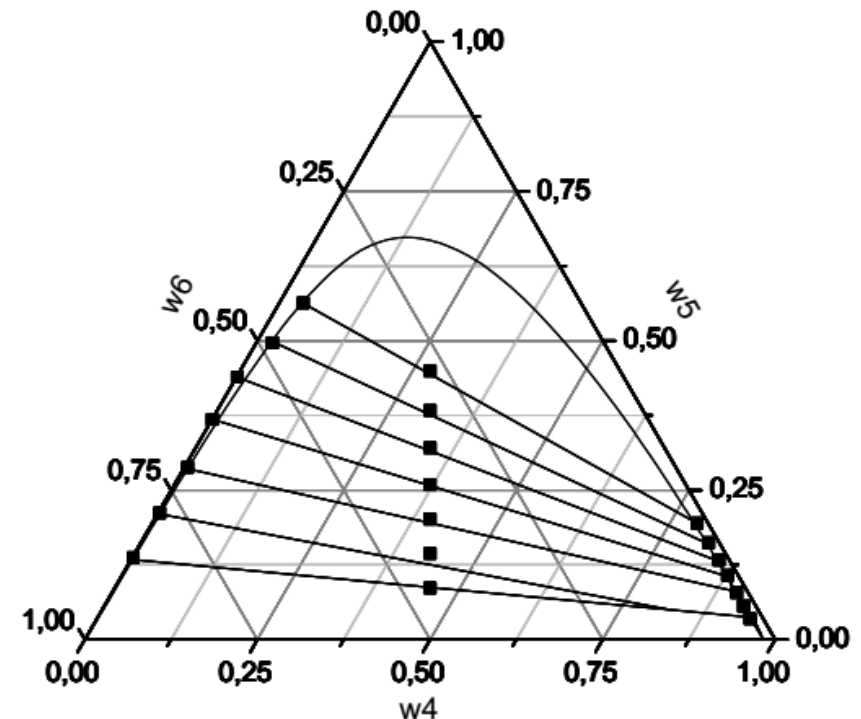
Figura 8 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) + etanol (5) + glicerol (6) a 298,15 K.



(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor

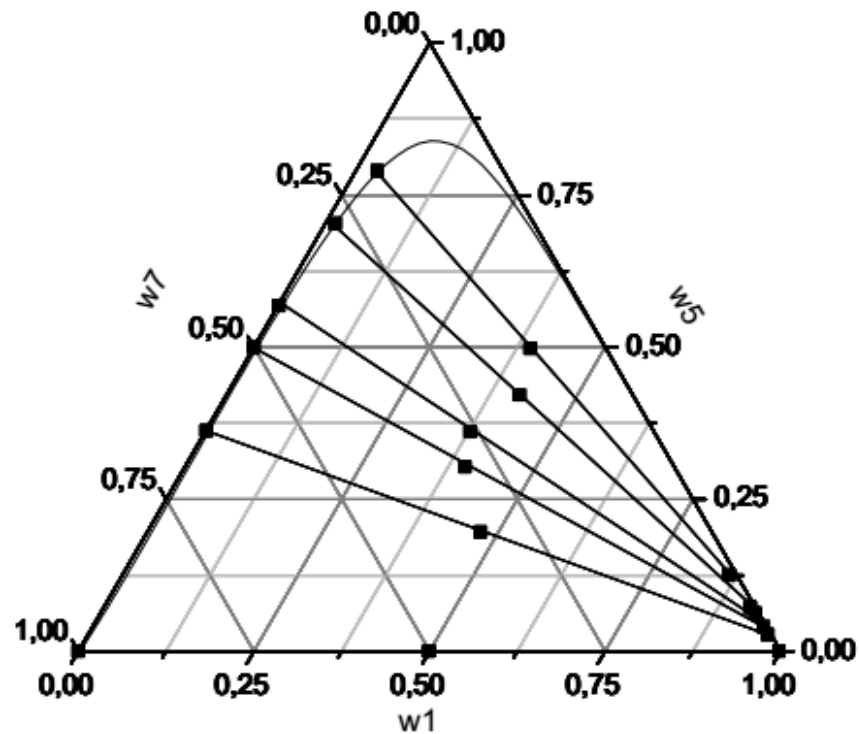
Figura 9 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de palma (4) + etanol (5) + glicerol (6) a 298,15K.



(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor

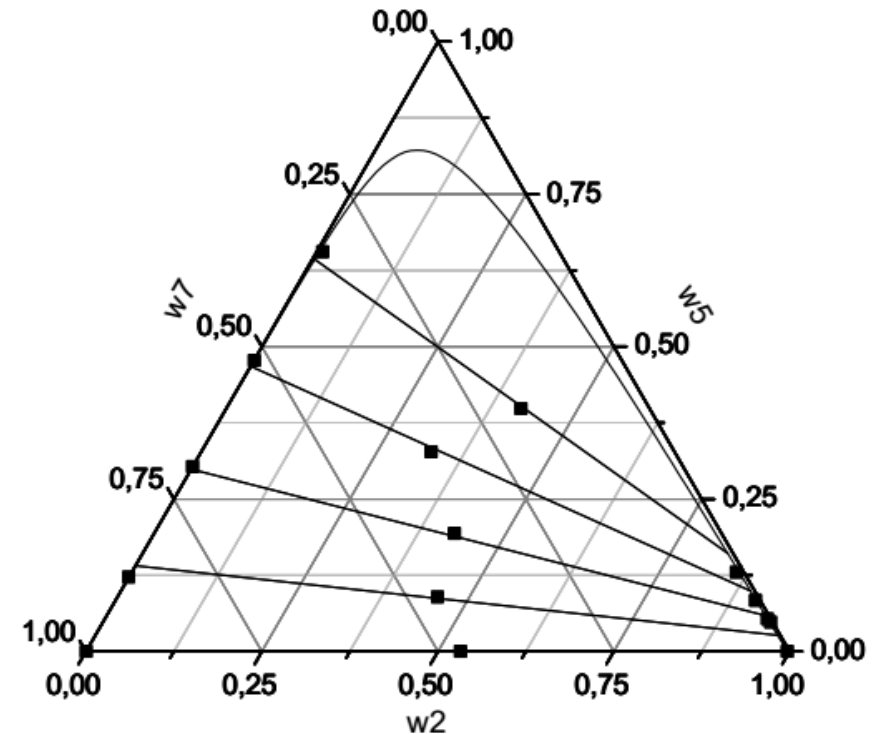
Figura 10 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de crambe (1) + etanol (5) + água (7) a 298,15K.



(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor

Figura 11 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de macaúba (2) + etanol (5) + água (7) a 298,15K.

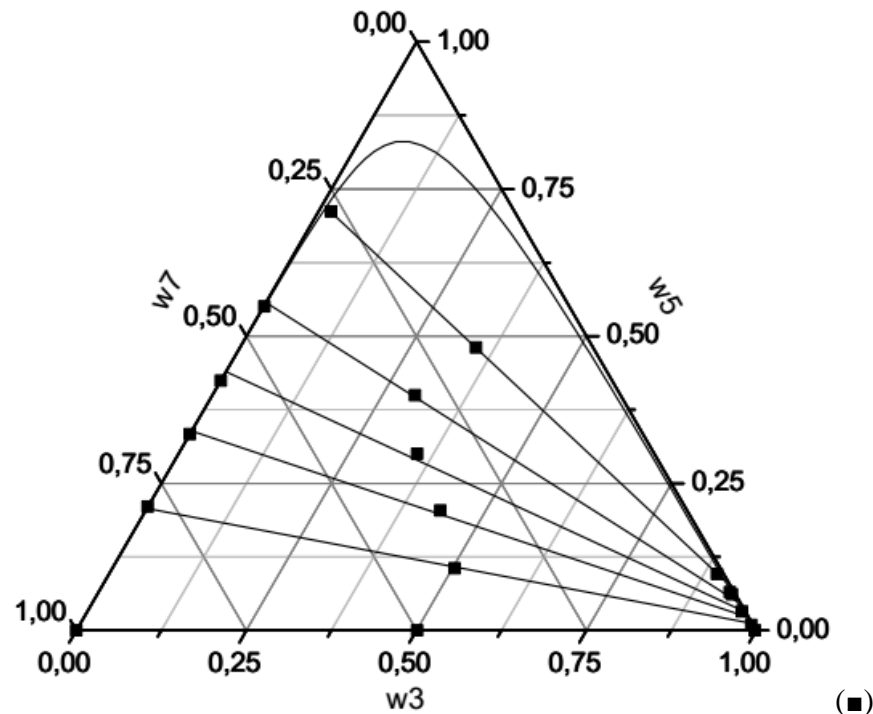


(■) dados experimentais; (—) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor



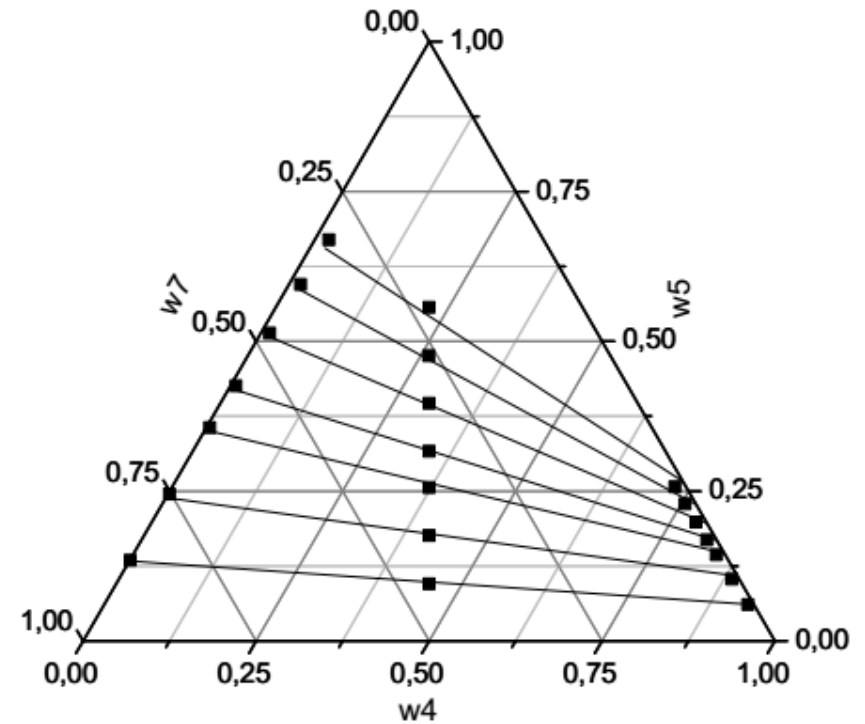
Figura 12 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) + etanol (5) + água (7) a 298,15 K.



(■) dados experimentais; (-) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor

Figura 13 – Diagrama ternário de ELL do sistema contendo biodiesel de óleo de palma (4) + etanol (5) + água (7) a 298,15 K.



(■) dados experimentais; (-) dados calculados; ( $w_i$ ) fração mássica do componente  $i$ .

Fonte: Do autor

### 5.3 Análise de sensibilidade

Os *flashes* termodinâmicos foram realizados para todos os sistemas com os biodieseis de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma. A partir destes foi feita a análise de sensibilidade dos sistemas contendo água e glicerol.

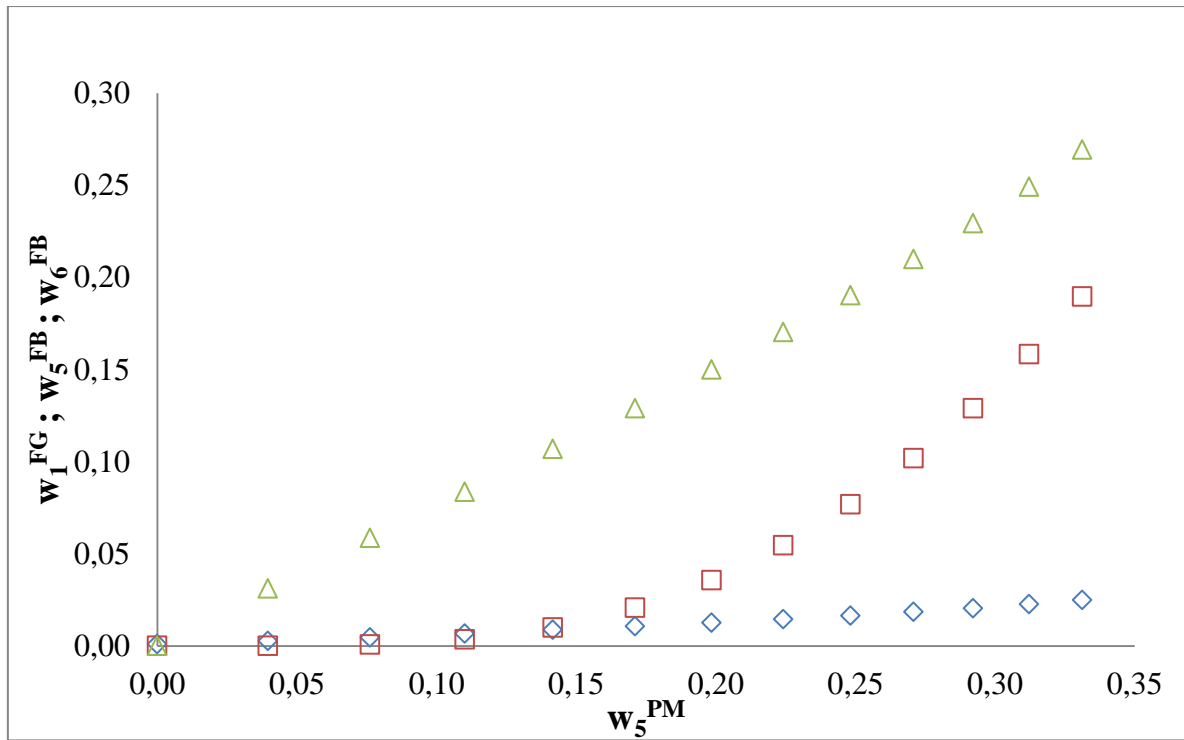
A análise de sistema dos sistemas contendo biodiesel + etanol + glicerol visou analisar o a alteração do comportamento do ELL no processo de decantação do biodiesel em função da variações no teor de etanol em na mistura inicial. Uma vez que o aumento do teor de etanol no ponto de mistura se faz necessário para facilitar a reação conforme observado por Richard et al. (2013) e Van Gerpen (2005), sendo assim necessário conhecer a composição dos sistemas nas fases em equilíbrio em função desta variável.

Por sua vez, a análise de sensibilidade dos sistemas contendo água teve como objetivo analisar as composições das fases em ELL dos sistemas em função de alterações no teor desta na mistura inicial. Deste modo, torna-se possível a compreensão do comportamento de equilíbrio dos sistemas constituídos pelos componentes majoritários envolvidos na lavagem de biodieseis etílicos, o que pode levar a otimização deste processo, utilizando teores mínimos de água nesta etapa de purificação do biocombustível.

### 5.4 Análise de sensibilidade para a etapa de decantação

As composição das fases em equilíbrio em função do teor de etanol no ponto de mistura obtidas pela análise de sensibilidade na etapa de decantação para cada biodiesel são apresentadas nas Figuras 14 – 17.

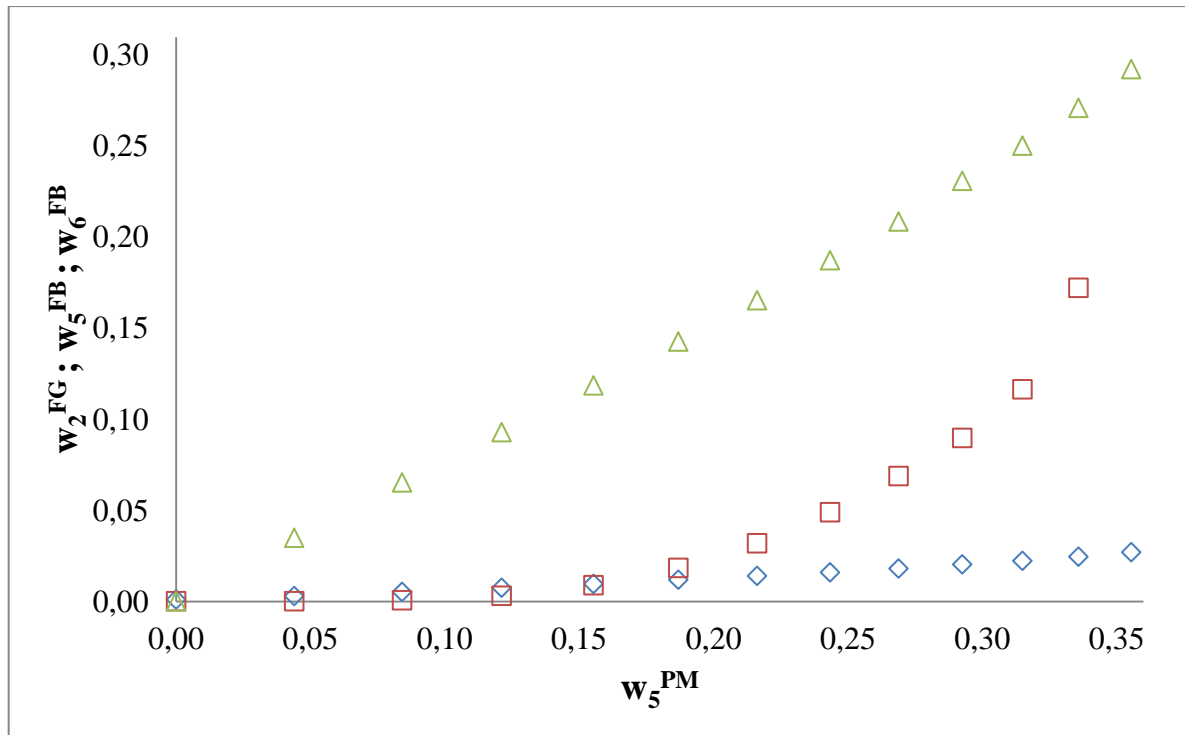
Figura 14 - Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de crambe (1) + etanol (5) + glicerol (6) nas fases em ELL em função do teor de etanol no ponto de mistura



(□) fração mássica de biodiesel de óleo de crambe (1) na fase rica em glicerol (6); (◇) fração mássica de glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1); (△) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1)

Fonte: Do autor

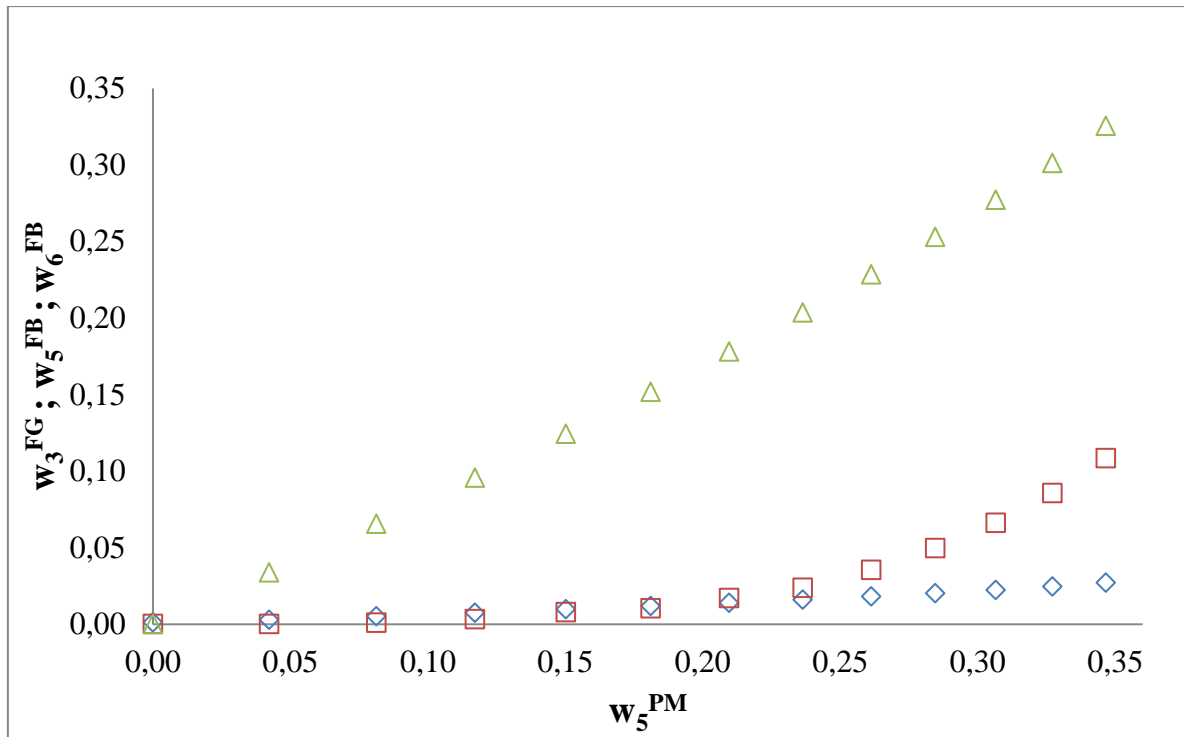
Figura 15 - Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de macaúba (2) + etanol (5) + glicerol (6) nas fases em ELL em função do teor de etanol no ponto de mistura



( $\square$ ) fração mássica de biodiesel de óleo de macaúba (2) na fase rica em glicerol (6); ( $\diamond$ ) fração mássica de glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2); ( $\triangle$ ) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2)

Fonte: Do autor

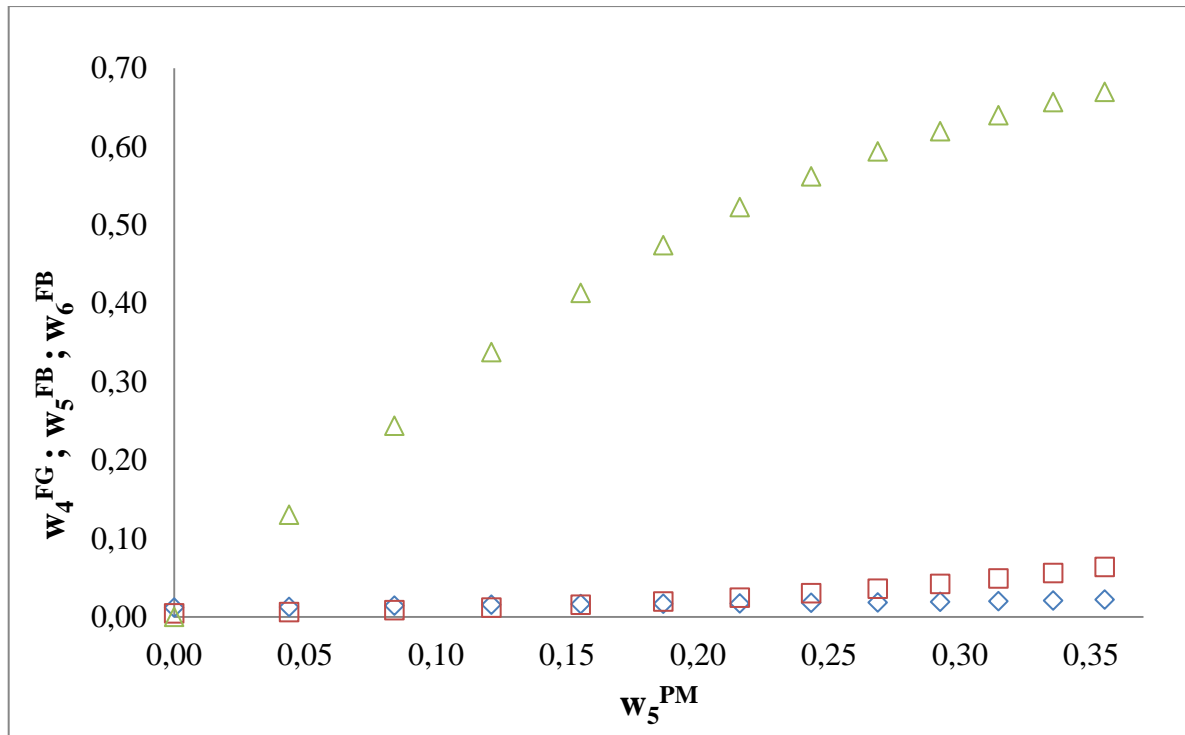
Figura 16 - Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) + etanol (5) + glicerol (6) nas fases em ELL em função do teor de etanol no ponto de mistura



(□) fração mássica de biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) na fase rica em glicerol (6); (◇) fração mássica de glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3); (△) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3)

Fonte: Do autor

Figura 17 - Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de palma (4) + etanol (5) + glicerol (6) nas fases em ELL em função do teor de etanol no ponto de mistura



(□) fração mássica de biodiesel de óleo de palma (4) na fase rica em glicerol (6); (◇) fração mássica de glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de palma (4); (△) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de palma (4)

Fonte: Do autor

É possível observar através das análises de sensibilidade a fração mássica de biodiesel na FG, do glicerol na FB e etanol na FB em função do teor de etanol no ponto de mistura.

O teor de etanol na FB em função da quantidade de etanol mostrou aumento muito superior aos demais componentes para os sistemas contendo os quatro diferentes biodieseis. Este comportamento se dá pela miscibilidade do etanol em relação a todos os componentes do sistema. O aumento superior em relação aos demais componentes, com seu aumento no ponto de mistura, se dá pela distribuição deste entre as duas fases. O comportamento linear deste aumento se deu para os sistemas contendo os biodieseis de óleo de crambe, macaúba e nabo forrageiro, enquanto para o biodiesel de óleo de palma este aumento foi teve comportamento aproximadamente logarítmico.

Considerando o processo de produção e purificação do biodiesel, nas etapas iniciais, esta miscibilidade do etanol é favorável à reação uma vez que promove o contato íntimo entre os reagentes do sistema. Na decantação, por sua vez, elevados teores de etanol na FB são indesejáveis uma vez que este é visto como um contaminante do produto final. Adicionalmente, quanto maior o teor deste álcool na FB, maior será a solubilização de componentes indesejáveis nesta fase, como catalisadores, sais de ácidos graxos e acilgliceróis parciais.

Por sua vez, foi observado aumento do teor de biodiesel na FG em função do teor de etanol no ponto de mistura, cujo comportamento foi característico de uma função exponencial para todos os sistemas. O aumento do etanol no ponto de mistura, e conseqüentemente o aumento deste na FG, causa uma maior solubilidade do biodiesel, mistura de compostos de baixa polaridade, na FG, fase de maior polaridade neste tipo de sistema em ELL, envolvido na etapa de decantação deste tipo de biocombustível.

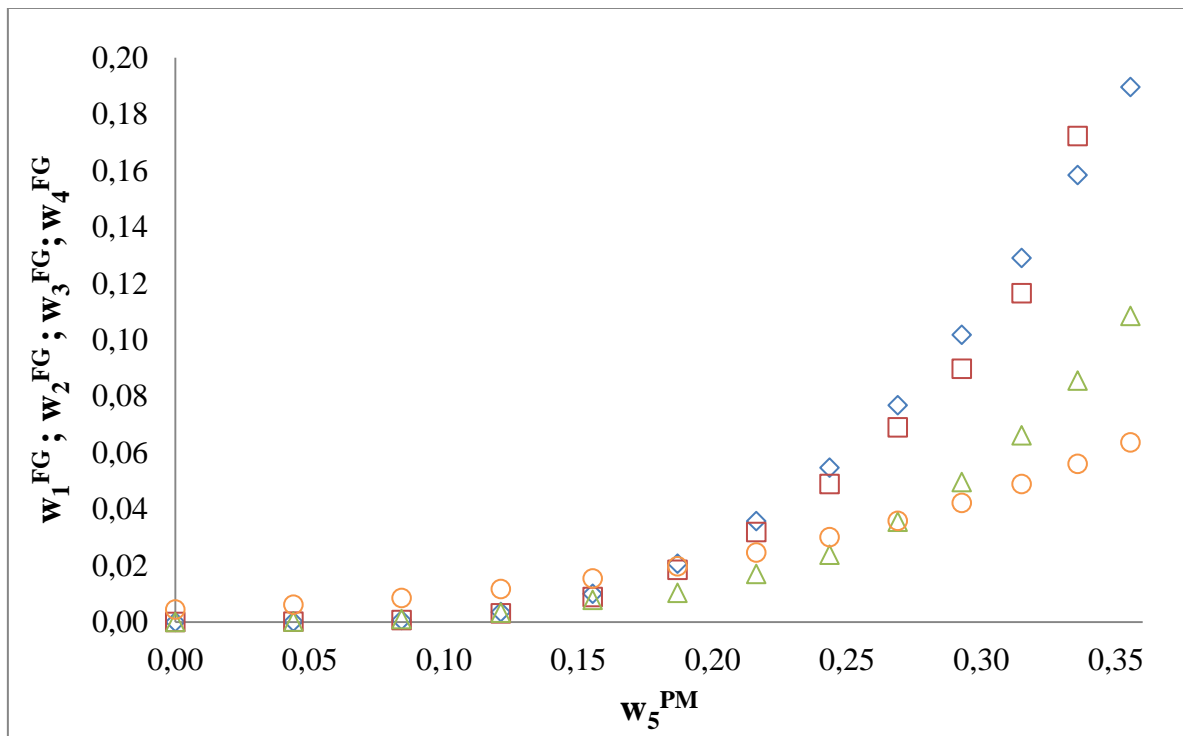
O aumento dos teores de biodiesel na FG em função da elevação do teor de etanol nos sistemas tem comportamento similar para os quatro biodieseis até uma fração mássica de álcool em torno de 0,15, conforme pode ser observado na Figura 17. Em valores superiores a estes, os teores de biodiesel de óleo de crambe e de óleo de macaúba na FG apresentou aumento superior do teor de ésteres do que para os sistemas contendo biodieseis de nabo forrageiro e palma. Em composições de cerca de 35% de etanol, a FG apresentou teores máximo e mínimo de biodiesel de 19% e de 6% respectivamente para biodiesel de óleo de crambe e de óleo de palma.

Conforme observado pelas inclinações das linhas de amarração nos diagramas ternários para os sistemas contendo glicerol, o etanol possui maior afinidade pela FG do que pela FB. Este comportamento pode explicar o aumento exponencial de biodiesel na fase glicerol, uma vez que o etanol se solubiliza em maior quantidade na FG, dando condições para que o biodiesel torne-se mais miscível na mesma.

Na etapa de decantação, maiores teores de ésteres na FG causa perda de produto final uma vez que esta fase é separada daquela destinada a produção do biocombustível. Uma forma de diminuir estas perdas seria promover a remoção parcial do etanol, por evaporação por exemplo, após o término da reação de transesterificação e previamente a etapa de

decantação, fazendo com que haja menor partição de ésteres para a fase não envolvida na produção de biocombustível.

Figura 18 – Fração mássica de biodiesel na fase rica em glicerol em função do teor de etanol no ponto de mistura para todos os sistemas analisados.

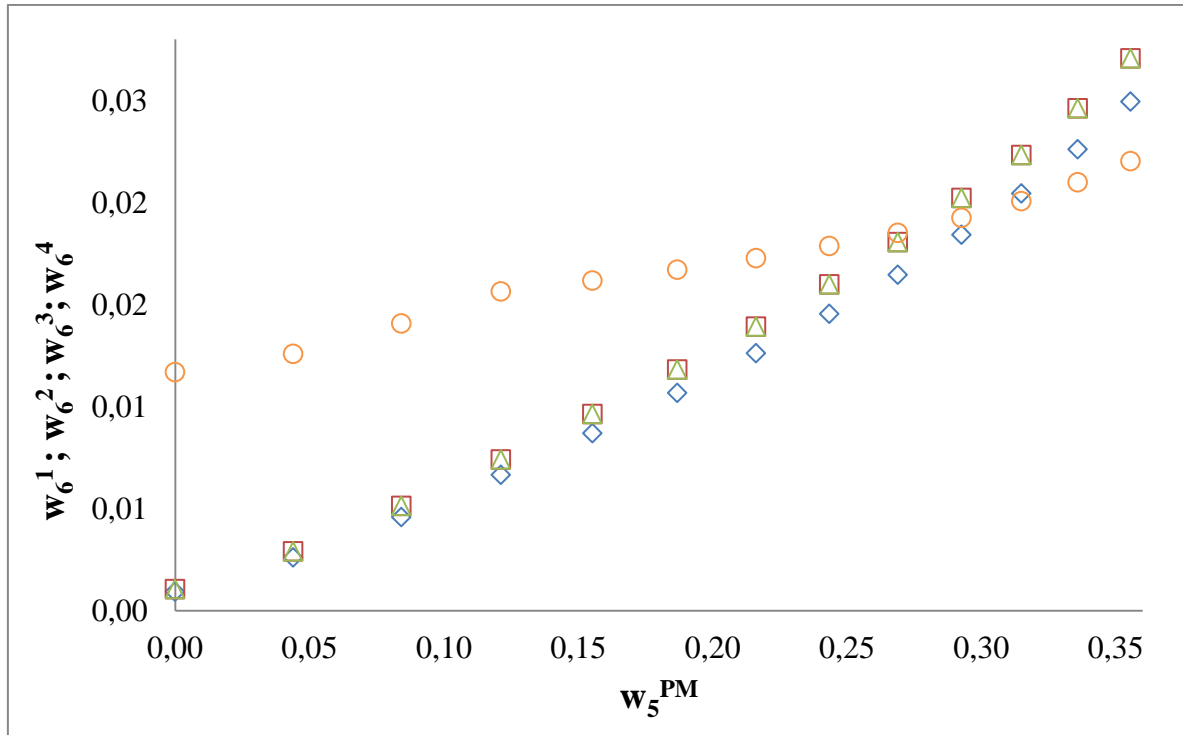


(◇) biodiesel de óleo de crambe (1) na fase rica em glicerol (6), (□) biodiesel de óleo de macaúba (2) na fase rica em glicerol (6), (△) biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) na fase rica em glicerol (6), (○) biodiesel de óleo de palma (4) na fase rica em glicerol (6).

Fonte: Do autor



Figura 19 – Fração mássica de glicerol na fase rica em biodiesel em função do teor de etanol no ponto de mistura para todos os sistemas estudados



(◇) glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1); (□) glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2); (△) glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3); (○) glicerol (6) na fase rica em biodiesel de óleo de palma (4).

Fonte: Do autor

O aumento do teor de etanol no ponto de mistura, promoveu para os sistemas contendo biodieseis de óleos de crambe, macaúba e nabo forrageiro, o aumento do teor de glicerol na FB de maneira linear. A elevação da fração mássica de glicerol apresentou um comportamento não linear, sendo que o teor mínimo deste componente na FB, quando não há etanol no ponto de mistura, foi bem superior à dos outros biodieseis, cerca de 0,012 em comparação aos 0,001 para os demais.

De maneira similar ao que ocorre com a solubilização do biodiesel na FG, concentrações mais elevadas de etanol no ponto de mistura leva a um aumento de concentração deste componente na fase biodiesel, uma vez que o mesmo se distribui entre as duas fases. Quando o álcool tem sua fração mássica aumentada, provoca a solubilização de um maior teor de glicerol nesta fase.

É possível observar que o glicerol é mais solúvel na FB do que o segundo componente no primeiro, conforme também observado por Rostami et al. (2013). Porém o aumento exponencial de biodiesel na fase glicerol, que se mostra mais rápido do que o aumento linear de glicerol na FB, estão relacionados com a miscibilidade do etanol em ambos, e sua maior afinidade pelo glicerol do que pelo biodiesel.

### 5.5 Análise de sensibilidade para a etapa de lavagem

A análise de sensibilidade dos sistemas contendo biodiesel + etanol + água visou estudar o comportamento do ELL da etapa de lavagem na produção do biodiesel por meio do aumento do teor de água no ponto de mistura. A análise deste comportamento possibilita otimizar a quantidade de água empregada nesta etapa do processo de purificação deste biocombustível, de modo a diminuir o teor de etanol a níveis muito baixo, reduzindo o volume de efluente gerado no processo. Segundo Atadashi et al. (2011) quando esta etapa é realizada em temperatura ambiente, se dá a condição mais econômica, mantendo-se a eficiência na remoção das impurezas do processo.

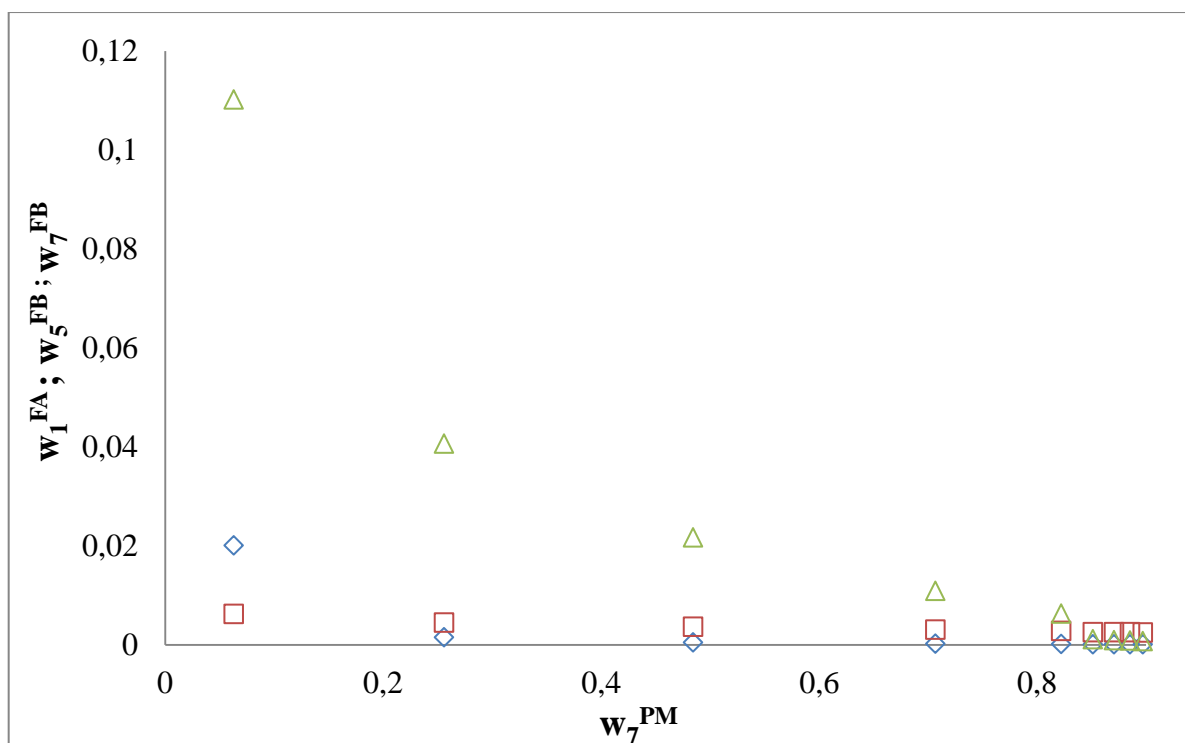
Na realização desta etapa do trabalho optou-se por não realizar a análise do sistema contendo biodiesel de óleo de palma. Isto se deveu por não ter sido possível o cálculo da curva binodal para este sistema, o que pode indicar que os parâmetros ajustados podem não ter sido capazes de representar adequadamente toda a região de separação de fases referente ao mesmo. Deste modo, a análise de sensibilidade não seria confiável para a presente situação.

As composição das fases em equilíbrio em função do teor de água no ponto de mistura obtidas pela análise de sensibilidade referentes a etapa de lavagem para cada biodiesel são apresentadas nas Figuras 20 -22.

O aumento da fração mássica de água nos sistemas levou a redução do teor de biodiesel na FA para todos os biodieseis. Embora biodiesel e água seja imiscíveis, a presença de etanol provoca a miscibilidade dos ésteres etílicos na água, o que ocorre é uma perda de biodiesel para o etanol dissolvido na FA. Quanto maior o teor de água adicionado ao sistema, maior a quantidade de etanol que migra para a FA, diminuindo sua fração mássica na FB e, conseqüentemente reduzindo a miscibilidade deste na fase em água.

As frações mássicas de biodiesel na FA foram de cerca de 0,02, 0,05 e 0,04, respectivamente para os sistemas contendo biodieseis de óleos de crambe, macaúba e nabo forrageiro, para frações mássicas de água em torno de 0,04 a 0,06 no ponto de mistura. Quando a fração mássica de água foi igual ou superior a 0,2, todos os biodieseis se apresentaram em frações mássica inferiores a 0,008 na FA. Estes baixos valores indicam que a perda de biodiesel para a fase água é desprezível do ponto de vista de processo.

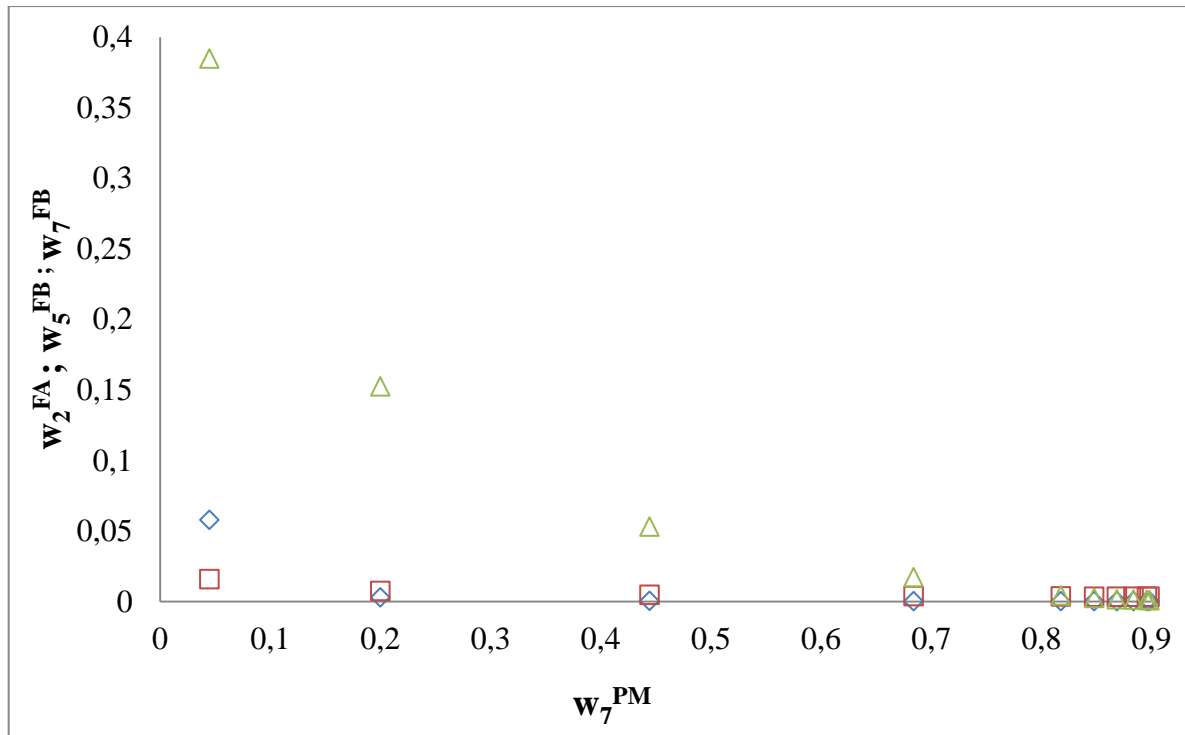
Figura 20 – Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de crambe (1) + etanol (5) + água (7) nas fases em ELL em função do teor de água no ponto de mistura



(◇) fração mássica de biodiesel de óleo de crambe (1) na fase rica em água (7); (□) fração mássica de água (7) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1); (△) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1).

Fonte: Do autor

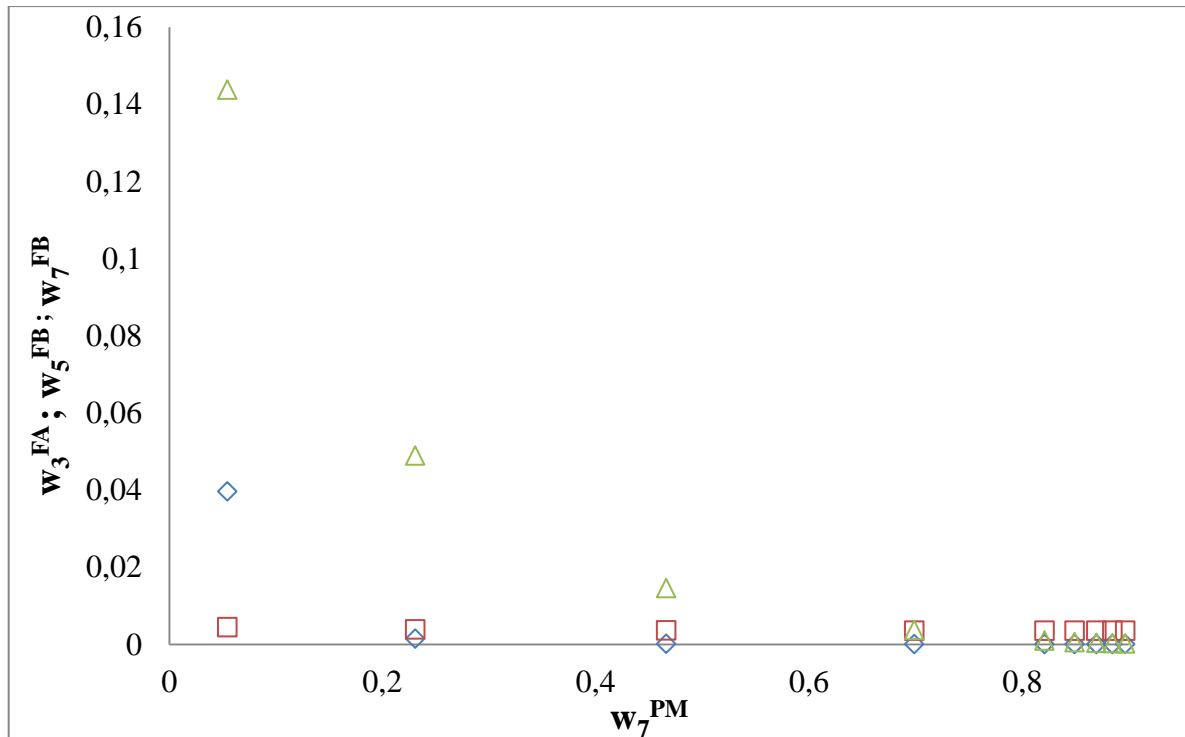
Figura 21 – Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de macaúba (2) + etanol (5) + água (7) nas fases em ELL em função do teor de água no ponto de mistura



( $\diamond$ ) fração mássica de biodiesel de óleo de macaúba (2) na fase rica em água (7); ( $\square$ ) fração mássica de água (7) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2); ( $\triangle$ ) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2)

Fonte: Do autor

Figura 22 – Frações mássicas de componentes do sistema constituído por biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) + etanol (5) + água (7) nas fases em ELL em função do teor de água no ponto de mistura



(◇) fração mássica de biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) na fase rica em água (7); (□) fração mássica de água (7) na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3); (△) fração mássica de etanol (5) na fase rica em biodiesel de nabo forrageiro (3)

Fonte: Do autor

Devido a baixa miscibilidade, o teor de água na FB apresenta-se muito reduzido para toda a faixa de fração mássica de água no ponto de mistura, com um valor máximo de 0,016, atingido no sistema contendo biodiesel de óleo de macaúba, na condição para máxima miscibilidade, quanto a quantidade de água no ponto de mistura é mínima dentre as estudadas.

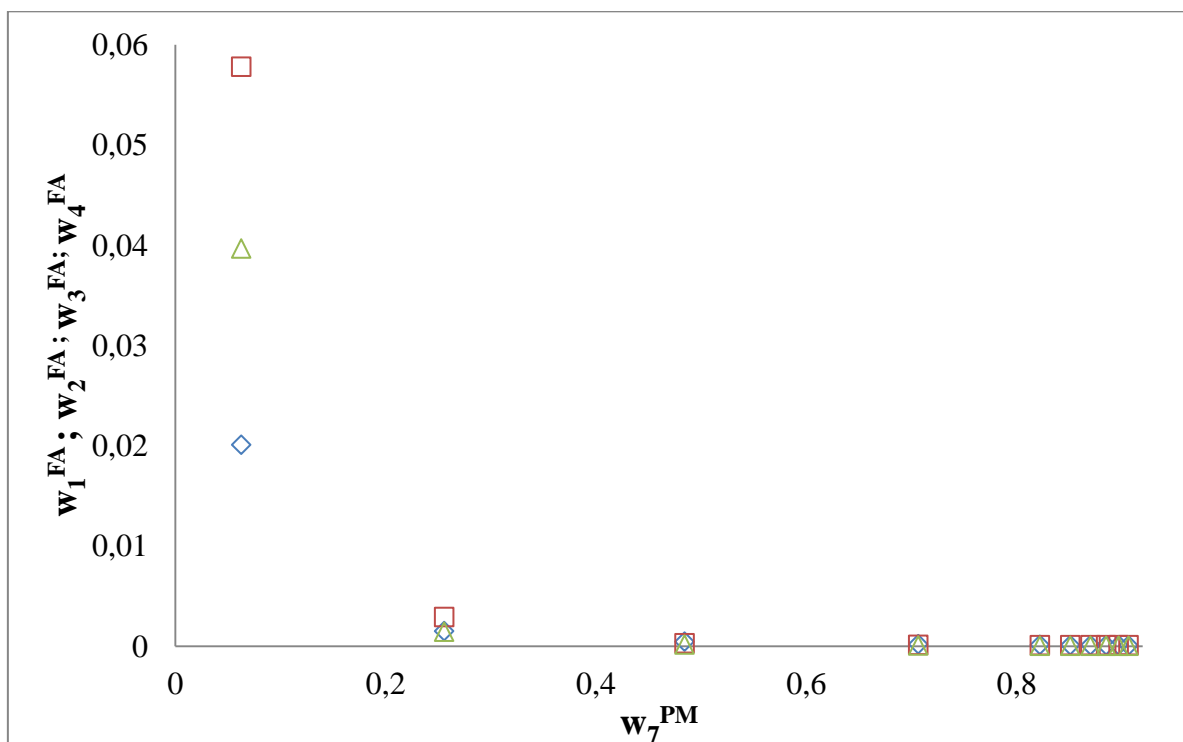
Baixos teores de água na FB são vantajosos para o processo de lavagem do biodiesel etílico, uma vez que esta é considerada um contaminante do mesmo. A adição de água no ponto de mistura demonstrou uma diminuição gradual, com comportamento linear, de água na fase rica no biocombustível.

O aumento do teor de água no ponto de mistura causou um decaimento exponencial de etanol na FB. Este decaimento se deve a elevada afinidade do etanol pela água. Quando esta

está presente em grande quantidade nos sistemas, quase todo o etanol migra para a FA, diminuindo seu teor na FB etílico.

Foi possível observar que o decaimento do teor de biodiesel na FA em função do aumento de água no ponto de mistura apresentou o comportamento similar para todos os biodieseis, conforme observado na Figura (23).

Figura 23 – Frações mássicas de biodiesel na fase rica em água m função do teor de água no ponto de mistura.

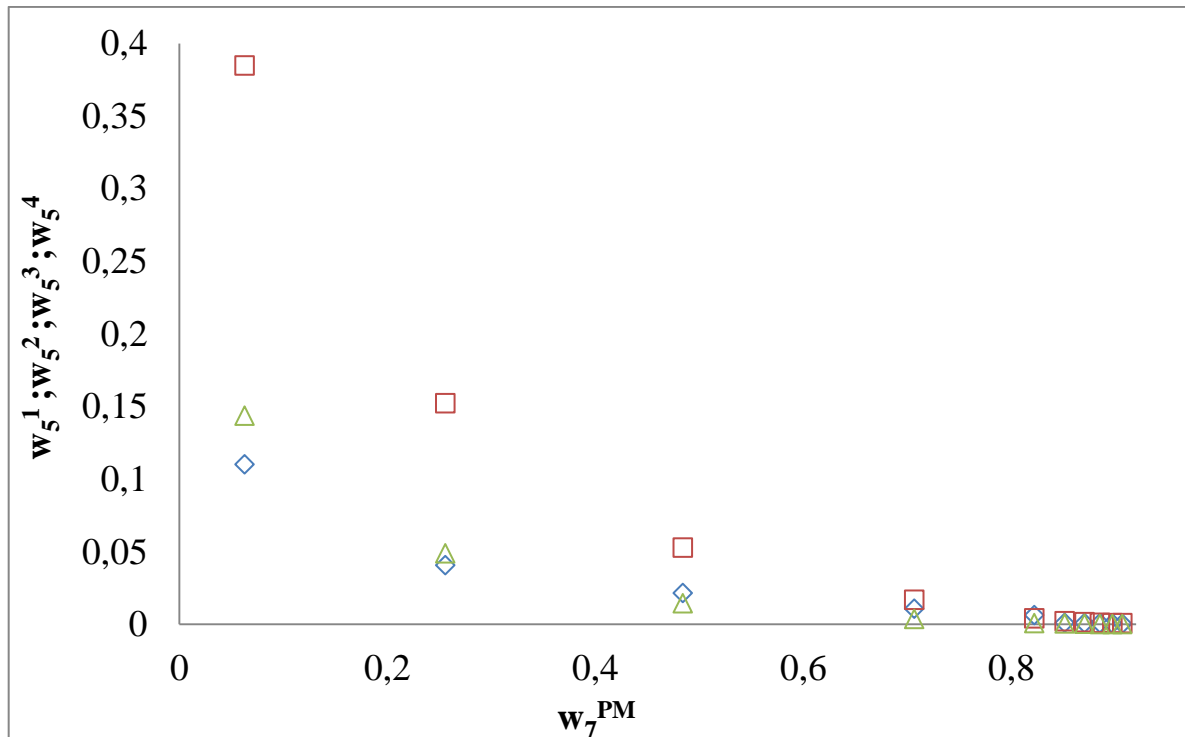


(◇) biodiesel de óleo de crambe (1) na fase rica em água (7); (□) biodiesel de óleo de macaúba (2) na fase rica em água (7); (△) biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3) na fase rica em água (7)

Fonte: Do autor

A Figura (24) mostra o comportamento da redução da fração mássica do etanol em todos os biodieseis em função do aumento do teor de água no ponto de mistura.

Figura 24 – Fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel em função do teor de água no ponto de mistura.



(◇) etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de crambe (1); (□) etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de macaúba (2); (△) etanol (5) na fase rica em biodiesel de óleo de nabo forrageiro (3).

Fonte: Do autor

É possível observar que o decaimento da fração mássica de etanol na FB em função do teor de água no ponto de mistura apresentou comportamento similar em todos os sistemas analisados. O sistema contendo biodiesel de óleo de macaúba foi o que apresentou maior fração mássica de etanol na fase rica em ésteres para menor teor de água estudado, cerca de 0,39 comparando-se a teores entre 0,11 e 0,15 respectivamente para os biodieseis de óleos de crambe e nabo forrageiro.

Um dos objetivos da etapa de lavagem do biodiesel é a remoção do teor de etanol do mesmo, uma vez que este é considerado um contaminante deste biocombustível. Em todos os sistemas, o teor de etanol na FB ficou abaixo dos 0,2%, que é o valor limite de para a concentração etanol na FB estabelecido pela legislação.

## 6 CONCLUSÃO

O ajuste de parâmetros do modelo NRTL para os oito diferentes sistemas constituídos por biodiesel etílico + etanol + glicerol ou água, resultou em reduzidos valores globais para os desvios entre os valores calculados e experimentais, alcançando desvios abaixo de 1% para a maior parte dos sistemas. Foi possível a representação dos dados de ELL dos sistemas contendo biodiesel de óleo de crambe, macaúba, nabo forrageiro e palma em meio a glicerol. Não foi possível o cálculo da curva binodal do sistema contendo biodiesel de palma em meio à água.

A realização do *flash* termodinâmico, que possibilitou a realização de análises de sensibilidade para os sistemas, visou a obtenção de pontos de mistura teóricos que de modo a analisar o comportamento da fração mássica dos componentes sendo alterados nas fases em equilíbrio em função do aumento do teor de etanol no ponto de mistura para os sistemas contendo glicerol, situação presente na etapa de decantação. Também foi possível estudar o comportamento da fração mássica dos componentes variando nas fases em função do aumento do teor de água no ponto de mistura, situação que é presente na etapa de lavagem do biodiesel.

Na análise de sensibilidade realizada com todos os biodieseis na etapa de decantação, com o aumento do etanol no ponto de mistura foi possível observar um aumento exponencial do teor de glicerol na fase biodiesel e um aumento linear da fração mássica de etanol na FB e de glicerol na FB, indicando que a miscibilidade do etanol com o biodiesel e o glicerol, é definida pela concentração de etanol no ponto de mistura, o que determina as concentrações do triálcool e da mistura de ésteres nas fases em equilíbrio.

Para a análise de sensibilidade realizada com os biodieseis na etapa de lavagem, com o aumento do teor de água no ponto de mistura foi possível observar uma queda exponencial da fração mássica de biodiesel na FA, água na FB e etanol na FB, indicando que a água remove com eficiência o etanol, responsável por solubilizar biodiesel na fase rica em água evitando perdas do produto para o efluente de lavagem. O comportamento da variação da fração mássica de água na FB de palma foi contrário dos demais.



## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização da mesma análise de sensibilidade para outros biodiesel não trabalhados nessa dissertação.

Realização da mesma análise de sensibilidade utilizando outros modelos termodinâmicos.

Utilização de uma metodologia experimental para a obtenção de novos dados de ELL para outros biodiesel.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, M. M.; PRAUSNITZ, J. M. **Modeling the excess Gibbs energy. In: Sandler, S. I. Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations.** Marcel Dekker, Inc., Cap 1, p. 1-86, 1994
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid-mixtures – New expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ATADASHI et al. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy** v. 88 p. 4239–4251, 2011.
- ÁVILA, R.N.A; SODRÉ, J.R; Physical–chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products** v. 38, p. 54–57, 2012.
- AZEVEDO FILHO, J.A.A; COLOMBO, C.A; BERTON, L.H.C; Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. **Pesquisa & Tecnologia** v.9, n°2, 2012.
- BALAT, M; BALAT; H A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, v.49, p. 2727–2741, 2008.
- BASSO, R.C. et al. Liquid-Liquid equilibriu of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethyliq biodiesel from crambe oil (Crambe abyssinica) at T/K = (298,2; 318,2 e 338,2) and thermodinamyc modeling. **Fluid phase equilibria**, v. 333, p. 55-62, 2012.
- BASSO, R.C. et al. LLE Experimental data thermodynamic modeling and sensitive analisys in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 468–475 2012.
- BASSO, R.C. et al. Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils. **Fuel**, V. 117 p. 590–597, 2014.
- BASSO, R.C. et al. Experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analyses for the purification steps of ethyl biodiesel from fodder radish oil production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34. 2017.
- BAY, K; WANKO, H; ULRICH, J; Biodiesel: high-boiling absorbent for gas purification (Biodiesel: hoch siedendes absorbens fur die gasreinigung). **Chemie Ingenieur Technik**, v. 76, p. 328-333, 2004.
- CHEW, et al. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, V.100(9), p. 2540-2545, 2009.
- CHUAH, L.F.et al. Optimisation and kinetic studies of acid esterification of high free fatty acid rubber seed oil.; **Arab J Sci Eng** v. 41 p. 2515–2526, 2016.
- CHUAH, L.F. et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146 p.181e193, 2017.

CONCENÇO, G. et al. Análise de crescimento de crambe na presença ou ausência de competição interespecífica. XXVIII Congresso brasileiro da ciência das plantas daninhas da era da biotecnologia, 2012.

ENCINAR, J.M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

FOLLEGATTI-ROMERO, L.A. et al. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**. v.94 p. 386-394, 2012.

HAKIM, M. et al. Novel Approach for Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Biodiesel (Canola and Sunflower) + Glycerol + Methanol. **I & EC**; v.53 p.855-864, 2014

HUKKERICKAR, A. et al. Sensitivity of process design due to uncertainties in property estimates. **Proceedings of the 11 th International Symposium on Process Systems Engineering**, 15 -19 July, 2012.

KING, D.M; PERERA, B.J.C; Morris method of sensitivity analysis applied to assess the importance of input variables on urban water supply yield – A case study. **Journal of Hydrology** v. 477 p. 17–32, 2013.

KNOTHE, G; VAN GERPEN, J; KRAHL, J; **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005.

KORETSKY, M.D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. LTC, 2007.

LÔBO, I.P; FERREIRA, S.L.C; CRUZ, R.S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**; v.32 p.1599, 2009

MACHADO, A.B. et al. Liquid–Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Present in Biodiesel Production from Soybean Oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of chemical & Engineering data**, v. 57, p. 1417-1422, 2012.

MAGHAMI, M. et al. A.; Liquid-liquid phase equilibrium in ternary mixture of waste fish oil biodiesel-methanol-glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. **Fluid phase equilibria**, v. 409, p. 125 – 130, 2016.

MARCUS, Y; **Principles of solubility and solutions**. In: Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C.; Choppin, G. R. **Solvent Extraction Principles and Practice**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004. cap. 2.

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

MESQUITA, F.M.R. et al. Liquid–liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 51–55, 2012.

NEAU, E; ESCANDELL, J; NICOLAS, C; Modeling of Highly Nonideal Systems: 1. A Generalized Version of the NRTL Equation for the Description of Low-Pressure Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 49 p. 7580–7588, 2010.

OISHI, T; PRAUSNITZ, J. M; Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution methodology. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, p. 333-339, 1978.

OLIVEIRA, M.B. et al. Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel** v.90 p. 2738–2745, 2011.

PETERS, R. A; Fatty alcohol production and use. **Inform**, v. 7. p. 502-505, 1999.

PRAUSNITZ, J.M; LICHTENTHALER, R.N; AZEVEDO, E.G; **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Nopardazan, 3ª edição, 1999.

RENON, H., PRAUSNITZ, M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

RICHARD, R; THIEBOUD-ROUX, S; PRAT, L; Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. **Chemical Engineering Science** v. 87 p. 258–269, 2013.

ROCHA, E.G.A. et al. Liquid–liquid equilibria for ternary systems containing ethylicpalm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. **Fuel**, v. 128, p 356 – 365, 2014.

RODRIGUES, C.E.C; PESSOA FILHO, P.A; MEIRELLES, A. J. A; Phase equilibrium for the system rice bran oil+fatty acids + ethanol + water +  $\gamma$ -orizanol + tocopherols. **Fluid Phase Equilibrium**, v.216, p. 271-283, 2004.

ROSTAMI, M. et al. Experimental investigation and modeling of liquid–liquid equilibria in two systems of concern in biodiesel production. **Fluid Phase Equilibria** v. 353 p. 31 – 37, 2013.

SALEH, J; DUBÉ, M.A; TREMBLAY, A.Y; Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. **Fuel Processing Technology**, v. 92 p. 1305–1310, 2011.

SENA, S.R.C.; **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema de biodiesel de óleo de semente de melão (*Cucumis melo*) + metanol + glicerina**. 2015. 98f. Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia departamento de engenharia química, Natal, 2014.

STAMENKOVIC, O.S; VELICKOVIC, A.V; VELJKOVIC, V.B. The Production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141-3155, 2011.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41–52, 1997.

TREYBAL, R.E; **Liquid Extraction**. Mcgraw-hill book company, inc. 1ª edição, 1951.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology** v. 86 p. 1097 – 1107, 2005.

WEHLMANN, J; Use of esterified rapeseed oil as plasticizer in plastics processing. **Fett/Lipid**, v.101, p. 249-2561, 1999.

WILLING, A; Oleochemical esters-environmentally compatible raw materials for oils and lubricants from renewable resources. **Fett/Lipid**, v.101, p.192-198, 1999.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2 Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v.90, p. 229-240, 2003.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas L.* oil with methanol: **Journal of Chemical & Engineering**, v. 51, p. 1130-1135, 2006.