

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Daniele de Bastiani

**DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS
CONTENDO ÉSTER METÁLICO DE ÁCIDOS GRAXOS,
GLICERINA BRUTA E METANOL**

Dissertação submetida à comissão
examinadora como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos pelo
Departamento de Engenharia de
Alimentos da Universidade Federal de
Santa Catarina.

Orientador prof. Dr. Marcelo Lanza

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Bastiani, Daniele

DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS CONTENDO ÉSTER
METÁLICO DE ÁCIDOS GRAXOS, GLICERINA BRUTA E METANOL
/ Daniele De Bastiani; orientador, Marcelo Lanza – Florianópolis, SC,
2013.

118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Termodinâmica. 3. Biodiesel.
4. Equilíbrio líquido-líquido. 5. Glicerina bruta.
I. Lanza, Marcelo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

**“DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS
DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA
SISTEMAS CONTENDO ÉSTER METÁLICO DE
ÁCIDOS GRAXOS, GLICERINA BRUTA E
METANOL”**

Por

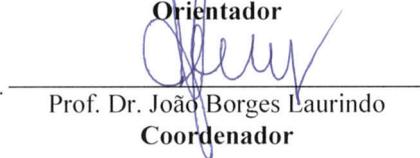
Daniele De Bastiani

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marcelo Lanza

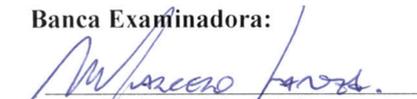
Orientador



Prof. Dr. João Borges Laurindo

Coordenador

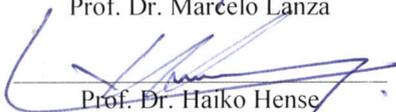
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcelo Lanza



Prof. Dr. Agenor Furigo Junior



Prof. Dr. Haiko Hense



Dr.ª Sibeles Recco Rosso Comim

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2014.

À minha mãe, Vera, e ao meu pai, Cândido, que sempre me incentivaram e apoiaram para que eu alcançasse mais esta realização.

Aos meus irmãos, Eduardo e Miguel.

AGRADECIMENTOS

A Deus!

Ao Prof. Marcelo Lanza, pela sua compreensão e paciência diante dos obstáculos. Por sua orientação e dedicação nesse trabalho, sem seu apoio não teria conseguido. Expresso aqui os meus sinceros agradecimentos.

Aos membros da comissão examinadora, por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

Aos professores da UFSC pela minha formação acadêmica e por me fazer ver a beleza que existe no ato de ensinar.

Aos meus familiares, apesar da distância e da saudade sei que estão ao meu lado em todas as jornadas da minha vida.

Aos colegas do LATESC, pelo apoio ao longo desse trabalho e pelo auxílio nas atividades do laboratório, agradeço em especial a Kátia pela amizade de longos anos.

Às minhas grandes amigas Ediely e Marlene, que o mestrado me proporcionou conhecer e hoje nos tornamos irmãs de coração. Obrigada por me ajudarem trilhar esse caminho e fazerem parte da minha vida.

Ao meu companheiro Raphael, por todo apoio e compreensão. Agradeço sempre a Deus por te ter ao meu lado. Te amo.

Aos meus IC's Glauco e Alex pelo apoio nas atividades. Não teria conseguido sem vocês.

Aos colegas de mestrado, pela alegria passada e apoio durante as fases difíceis, são pessoas incríveis e que merecem todo o sucesso.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos (EQA) pela oportunidade concedida.

Ao CNPQ pelo apoio.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Toda ação humana, quer se torne positiva ou negativa, precisa depender de motivação.”

(Dalai Lama)

RESUMO

Dados de equilíbrio líquido-líquido são fundamentais para prever o comportamento de misturas. Com a inserção de combustíveis alternativos no mercado, como o biodiesel, estudos de equilíbrio nessa área têm aumentado, possibilitando melhorias na produção e purificação do mesmo. Recentes estudos apresentam dados de equilíbrio para sistemas contendo glicerina pura, porém pouco se conhece sobre sistemas contendo glicerina bruta. O objetivo do presente estudo foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido em sistema multicomponente utilizando glicerina bruta e ésteres provenientes da reação de transesterificação por rota metálica, além de metanol, a fim de verificar a influência da glicerina bruta no equilíbrio do sistema. Os ensaios foram realizados em células de vidro encamisadas de 80 e 50 mL nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. As massas dos componentes adicionados ao sistema foram determinadas através de pontos de mistura, dentro da região bifásica. As fases formadas após o equilíbrio, fase glicerínica e fase éster, foram analisadas por: método determinado por Cocks e Van Rede (1966) para quantificar o glicerol livre; titulação com Karl Fischer para determinar a quantidade de água presente no sistema proveniente da glicerina bruta; gravimetria para quantificar voláteis (metanol/água), sendo os ésteres quantificados por balanço de massa considerando a diferença das outras análises. Após quantificação das fases formadas, diagramas de equilíbrio foram determinados para os sistemas estudados. A glicerina bruta, além de água, possui muitas impurezas, como sais e ácidos graxos, que influenciam significativamente no equilíbrio dos sistemas estudados. Essa influência pôde ser observada através da consideração de diferentes pontos de misturas e dos desvios do balanço global observados. Como não ocorre a determinação da massa das impurezas contidas no sistema, erros de até 3%, dependendo o ponto de mistura, são consideráveis. Os resultados, em geral, representaram bem um sistema contendo glicerina bruta.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido; glicerina bruta; biodiesel; metanol.

ABSTRACT

Data of liquid-liquid equilibrium are essential for predicting the behavior of mixtures. With the inclusion of alternative fuels on the market, such as biofuel, equilibrium studies in this area have increased, enabling improvements in the production and purification of the same. Recent studies present equilibrium data for systems containing pure glycerin, but little is known about systems containing crude glycerin. The objective of this study was to determine data equilibrium liquid-liquid multicomponent system using crude glycerin and esters from the transesterification reaction by methanol route, besides methanol, in order to determine the influence of crude glycerin in the balance of the system. The tests were conducted in jacketed glass cells 80 and 50 mL at temperatures of 30, 45 and 60° C. The masses of the components added to the system were determined by mixing points within the two phase region. The phases formed after the equilibrium, glycerin phase and ester phase were analyzed: Method determined by Cocks and Van network (1966) to quantify free glycerol; Karl Fischer titration to determine the amount of water present in the system from the crude glycerin; gravimetry to quantify volatiles (methanol/water) and esters mass been quantified by balance considering the difference in the other analyzes. After quantification of the formed phases, equilibrium diagrams were determined for the studied systems. The crude glycerine and water, has many impurities, such as salts and fatty acids, which significantly influence the balance of the systems studied. This influence could be observed considering different points of mixtures and observed deviations from the overall balance. Since there occurs mass determination of impurities contained in the system, errors in up to 3 %, depending on the mixing point are considerable. The results, in general, well represented a system containing crude glycerin.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium; crude glycerin; biofuel; methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool.....	34
Figura 2 - Reação de saponificação.....	35
Figura 3 - Fluxograma simplificado para o processo para produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.....	37
Figura 4 - Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo de destilação.....	38
Figura 5 - Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo de troca iônica.....	39
Figura 6 - Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.....	40
Figura 7 - Principais setores industriais de aplicação da Glicerina.....	41
Figura 8 - Representação da reação de formação de cetil (a) a partir de acetona e glicerol em meio ácido e acetal (b) a partir de benzaldeído e glicerol em meio ácido.....	42
Figura 9 - Representação da reação glicerólise enzimática de ácidos graxos para formar monoacilglicerol (MAG).....	43
Figura 10 - Representação da acetilação de glicerol na presença de ácido.....	44
Figura 11 - Representação da eterificação de glicerol com isobuteno.....	45
Figura 12 - Representação da eterificação de glicerol com sulfato de metila, resultando em 1,2,3-trimetóxi-propano.....	45
Figura 13 - Representação das vias de reação na desidratação do glicerol formando acroelina e ácido acrílico (acetol).....	46
Figura 14 - Produtos derivados da oxidação do glicerol.....	47
Figura 15 - Ciclo da utilização da glicerina para produção de metanol na indústria de biocombustíveis.....	48
Figura 16 - Representação da formação de epicloridrina a partir de glicerol.....	48
Figura 17 - Representação da reação alternativa de produção de carbonato de glicerol, a partir de glicerol e CDI.....	49
Figura 18 - Diagrama de ELL para um sistema composto por três componentes, com A e B parcialmente solúveis.....	54
Figura 19 - Diagrama esquemático da célula de equilíbrio conectada ao banho termostático. a: célula; b: retirada de amostra das fases c: circulação de água; d: fase éster (FE); e: fase gliceronosa (FG); f: banho termostático.....	63
Figura 20 - Clivagem oxidativa do glicerol na presença do íon periodato.....	65

Figura 21 - Curva de calibração para quantificação de glicerol livre utilizando o método do periodato de sódio: (●) pontos de calibração; (■) pontos que determinam a faixa de pureza em fração mássica; (---) ajuste linear; $R^2=0,9991$	66
Figura 22 - Equipamento Karl Fischer (Q349 QUIMIS, Brasil) utilizado para quantificar o teor de água presente nas fases em equilíbrio.	67
Figura 23 - Redução do I_2 presente na solução Karl Fischer na presença de água.	67
Figura 24 - Gravimetria da fase éster e da fase glicerínica para quantificação de voláteis.....	69
Figura 25 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.	81
Figura 26 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.....	84
Figura 27 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.....	87
Figura 28 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(45 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.	90
Figura 29- Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a $(45 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.....	93
Figura 30 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a $(45 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.....	96
Figura 31 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(60 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■ PM; ---, linhas experimentais de amarração.	99
Figura 32 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com	

impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a ($60 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais.	102
Figura 33 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a ($60 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.....	104
Figura 34 - Relatório de Ensaio analítico do Biodiesel Metílico utilizado no trabalho.....	117
Figura 35- Laudo analítico da Glicerina Bruta utilizada no trabalho. .	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações de transesterificação utilizando diversos tipos de processos.	36
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do glicerol.	50
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e de cada biodiesel produzido.	51
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do metanol.	52
Tabela 5 - Trabalhos realizados de ELL com diferentes componentes, temperaturas e métodos de análise das fases.	58
Tabela 6 - Dados da curva de calibração para a quantificação de glicerol livre utilizando o método do periodato de sódio.	65
Tabela 7 - Resultados das análises de validação do laudo analítico fornecido pela BS Bios.	75
Tabela 8 - Índice de acidez do biodiesel.	76
Tabela 9 - Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 30 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.	78
Tabela 10 - Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 45 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.	78
Tabela 11 - Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 60 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.	78
Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C.	80
Tabela 13 - Desvios no balanço de massa global das fases éster (FE) e glicerinoso (FG) para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C.	81
Tabela 14 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas ($w_1 + w_9$) + glicerol livre (w_5) + voláteis ($w_3 + w_6$) para a fase éster (FG) e fase glicerinoso (FE) a $(30 \pm 0,1)$ °C.	83
Tabela 15 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas ($w_1 + w_9$) + glicerol livre (w_5) + voláteis ($w_3 + w_6$) para a fase éster (FG) e fase glicerinoso (FE) a $(30 \pm 0,1)$ °C.	84

Tabela 16 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($30 \pm 0,1$) °C.	86
Tabela 17 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($30 \pm 0,1$) °C.....	87
Tabela 18 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3), a ($45 \pm 0,1$) °C.	89
Tabela 19 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($45 \pm 0,1$) °C.	90
Tabela 20 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($45 \pm 0,1$) °C.....	92
Tabela 21 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($45 \pm 0,1$) °C.....	93
Tabela 22 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($45 \pm 0,1$) °C.	95
Tabela 23 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($45 \pm 0,1$) °C.....	96
Tabela 24 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($60 \pm 0,1$) °C.	98
Tabela 25 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($60 \pm 0,1$) °C.	99
Tabela 26 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.....	101
Tabela 27 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.....	102
Tabela 28 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.	103

Tabela 29 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a $(60 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ 104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	31
1.1.1	Objetivo geral	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	PRODUÇÃO DE BIODIESEL E GLICEROL	33
2.1.1	Processo convencional de produção do biodiesel.....	37
2.1.2	Purificação da glicerina bruta.....	38
2.2	INDÚSTRIA GLICEROQUÍMICA.....	39
2.2.1	Cetais e acetais de glicerol	41
2.2.2	Monoacilgliceróis	42
2.2.3	Produção de ácido cítrico utilizando glicerina bruta	43
2.2.4	Acetinas de glicerol.....	43
2.2.5	Éteres de glicerol	44
2.2.6	Desidratação do glicerol (acroleína e ácido acrílico).....	45
2.2.7	Hidrogenólise do Glicerol	46
2.2.8	Oxidação do glicerol.....	47
2.2.9	Gás de síntese.....	47
2.2.10	Epicloridrina.....	48
2.2.11	Carbonato de glicerol.....	48
2.3	PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E TERMODINÂMICAS	49
2.3.1	Propriedades do glicerol	50
2.3.2	Propriedades do biodiesel.....	50
2.3.3	Propriedades do metanol.....	51
2.4	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	52
2.5	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO BIODIESEL E GLICEROL.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	MATERIAIS	61
3.2	MÉTODOS.....	61
3.2.1	Validação do laudo técnico da BS Bios.....	61
3.2.2	Experimento de equilíbrio líquido-líquido.....	62
3.2.3	Determinação da composição das fases em equilíbrio ...	63
3.2.3.1	Determinação da fração de glicerol livre	64
3.2.3.2	Determinação da fração de água	66
3.2.3.3	Determinação da fração de metanol.....	68
3.2.3.4	Determinação da fração de ésteres metílicos	69
3.2.3.5	Impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta... ..	69
3.2.4	Elaboração dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido.....	70
3.2.5	Cálculo dos desvios no balanço de massa das fases	71

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	75
4.2	ENSAIOS PRELIMINARES.....	76
4.3	DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE MISTURA.....	78
4.4	DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL METÁLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 30 °C.....	79
4.5	DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL METÁLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 45 °C.....	88
4.6	DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL METÁLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 60°C.....	97
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APÊNDICE A	117
	APÊNDICE B	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASOG - Modelo de contribuição de grupos

ELL - Equilíbrio líquido- líquido

EQA - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

FE - fase Éster

FG - Fase Glicerínosa

LATESC - Laboratório de Termocinâmica e Extração Supercrítica

PME - Ponto de Mistura Experimental

UFSC - Universidade federal de Santa Catarina

UNIFAC - Functional-group Activity Coefficients

UNIQUAC - short for UNIversal QUAsiChemical

LISTA DE SÍMBOLOS

m - massa;

M - molaridade

T - temperatura;

P - pressão;

$w_{1\cdot}$ - fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta;

w_1 - fração mássica de biodiesel metílico;

w_2 - fração mássica de glicerina bruta;

w_3 - fração mássica de metanol;

w_4 - fração mássica de ésteres metílicos puros;

w_5 - fração mássica de glicerina pura;

w_6 - fração mássica de água;

w_7 - fração mássica de voláteis;

w_8 - fração mássica de impureza do biodiesel metílico;

w_9 - fração mássica de impureza da glicerina bruta;

x_i - fração molar do componente “i”;

\hat{f}_i - fugacidade do componente “i” na mistura;

f_i^0 - fugacidade do componente “i” puro.

INTRODUÇÃO

Apesar de ser um combustível limitado e com previsão de escassez, o petróleo ainda é a maior fonte energética mundial, juntamente com o carvão mineral e gás natural. A previsão do esgotamento dessas fontes juntamente com os problemas ambientais decorrentes de sua utilização ao longo dos anos, como o aquecimento global, tem incentivado a busca por fontes alternativas e renováveis de energia, que possuam baixo impacto ambiental e que substituam de forma eficaz as fontes não renováveis.

O biocombustível é uma das fontes renováveis de energia de maior destaque no Brasil e no mundo, essa evidência é devido a algumas vantagens em relação ao petróleo, como combustão mais limpa e grande potencial de viabilidade futura (RANGANATHAN et al., 2008).

Alguns fatores contribuem para que, no Brasil, a produção de biodiesel seja favorável e cresça nos próximos anos. A grande diversidade climática e ambiental das regiões brasileiras é um desses, pois favorece a produção de diversas plantas oleaginosas que são utilizadas na produção de biocombustível (POUSA et al., 2007). Outro fator relevante é o incentivo do governo através Programa Nacional de Produção e Uso do Biocombustível, que em 2013 determinou a adição de 5% de biodiesel ao combustível comum. Esses incentivos, além de diminuir a dependência do Brasil pelos derivados de petróleo também impulsionam o agronegócio no país, aumentando postos de trabalho e indiretamente promovendo o desenvolvimento social (RAMOS; WILHELM, 2005).

A inserção do Biodiesel na matriz energética brasileira despertou um grande interesse na comunidade científica. Estudos em diversas áreas como produção, aplicabilidade e impacto econômico têm crescido razoavelmente nos últimos anos. Podem-se encontrar informações relevantes ligadas aos aspectos econômicos nos trabalhos de Pousa et al. (2007), Barros et al. (2006), Suarez et al. (2006) e Pinto et al. (2005). Estudos na área de produção bem como melhorias no seu processo de produção podem ser observados no estudo de Morim et al. (2007).

O biodiesel é definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, empregando catalisadores homogêneos (hidróxidos alcalinos ou ácidos) ou catalisadores heterogêneos (metais, enzimas e zeólitas). Os catalisadores mais utilizados na indústria são os hidróxidos alcalinos ou ácidos, devido sua alta reatividade e baixo custo em relação a enzimas e baixa necessidade energética se comparado, por exemplo, a

estanho metálico que necessita de elevadas temperaturas para reagir. O metanol é um dos alcoóis mais utilizados na produção de biocombustível no Brasil, isso se deve ao fato de ter um custo menor em relação ao etanol além de sua estrutura química (cadeia curta e maior polaridade) favorecer a reação de transesterificação, gerando um maior rendimento dos produtos finais, (BIODIESELBR, 2014).

A glicerina, coproduto da reação de transesterificação, possui muitas impurezas como ácidos graxos, água da lavagem e catalisadores da reação, sendo assim denominada de glicerina bruta. Com o aumento previsto da produção de biodiesel, o excedente de glicerina bruta também aumentará, e apesar de seu amplo emprego na indústria química e farmacêutica, sua inserção no mercado depende do seu grau de purificação.

No caso brasileiro, a experiência do setor sucroalcooleiro de compartilhar a produção de alimentos (açúcar) e bioenergia (etanol e eletricidade gerada a partir do bagaço de cana) foi extremamente bem sucedida e poderá agora servir de exemplo para o desenvolvimento do setor de óleos e gorduras e de outras parcelas da agroindústria brasileira, que deverão se diversificar com base no binômio “Alimentos e Energia”. Um exemplo recente são os frigoríficos nacionais que iniciaram a produção de biodiesel a partir de sebo bovino. Em um prazo mais longo é provável que esta diversificação se aprofunde na direção de produtos de maior valor agregado, como nutracêuticos, insumos químicos variados e bioprodutos em geral (MEIRELLES; PASTORE, 2007). De fato, vários autores vêm sugerindo o conceito de biorrefinaria com a perspectiva futura de um setor agroindustrial que produza simultaneamente alimentos, bioenergia e bioprodutos de alto valor agregado (FERNANDO et al., 2006; 2007).

No caso do setor de óleos e gorduras, a produção de biodiesel deve alavancar ainda mais a produção de mercadorias tradicionais como óleo refinado, farelo, etc., e gerar oportunidades de desenvolvimento de novos produtos, por exemplo, a partir de coprodutos como o glicerol.

Durante as etapas de produção e purificação do biodiesel e da glicerina bruta, ocorre formação de fases líquidas com diferentes composições dos reagentes e/ou produtos da reação. A termodinâmica tem papel fundamental na predição de sistemas que formam fases líquidas com diferentes composições. Diagramas de equilíbrio de fases, em diferentes temperaturas, podem prever o comportamento das substâncias envolvidas em um sistema em equilíbrio líquido-líquido e analisar a formação de uma ou mais fases, que são as bases para prever

o caminho da reação, determinar quantidades de reagente e estipular condições de operações.

Outro fator relevante no estudo de equilíbrio é a obtenção de dados termodinâmicos que são fundamentais para a simulação computacional. Simulações contribuem para melhorias de equipamentos e otimização de processos (ZHANG et al., 2003). Diante disso, o presente trabalho analisou o comportamento de substâncias envolvidas em sistemas líquidos formados durante a produção e purificação do biodiesel e da glicerina bruta em diferentes temperaturas, visando auxiliar o desenvolvimento de novas estratégias de produção e purificação, mais econômicas e sustentáveis.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas reacionais que envolvem biodiesel de metanol e glicerina bruta nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C e posterior elaboração do diagrama de equilíbrio. O objetivo geral do projeto foi alcançado através da determinação dos seguintes diagramas:

- a) Biodiesel de metanol + glicerina bruta de metanol + metanol ($30 \pm 0,2$) °C;
- b) Biodiesel de metanol + glicerina bruta de metanol + metanol ($45 \pm 0,2$) °C;
- c) Biodiesel de metanol + glicerina bruta de metanol + metanol ($60 \pm 0,2$) °C;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão abordados temas referentes à produção de biodiesel e seu coproduto, a glicerina bruta, apresentando recentes estudos e avanços da indústria gliceroquímica. Será feita uma revisão sobre as propriedades termofísicas e termodinâmicas de substâncias pertinentes à produção e purificação do biodiesel e como afetam esses processos industriais e, para tanto, também será estudado o equilíbrio de fases líquido-líquido e seu comportamento em misturas relacionadas com o meio reacional da produção de biodiesel.

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E GLICEROL

Fontes de energia movem a geração de riqueza mundial, que é baseada em um padrão industrial intensivo. Com a escassez da maior fonte energética da atualidade, o petróleo, prevista para meados de 2040-2050, estudos na área de combustíveis alternativos vêm aumentando no Brasil e no mundo (RANGANATHAN et al., 2008).

O biodiesel, etil/metil éster, é proveniente da reação de transesterificação de triacilgliceróis (Figura 1), com alcoóis de cadeia curta, como metanol e etanol, na presença de catalisadores homogêneos básicos, ácidos ou enzimáticos (FUKUDA et al., 2001). A estequiometria da reação requer 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool para produzir 3 mols de etil/metil éster e um mol de glicerol (DEMIRBAS, 2008). Os triacilgliceróis são obtidos de fontes renováveis como óleos vegetais incluindo óleos já utilizados em frituras, tendo assim um grande apelo ambiental.

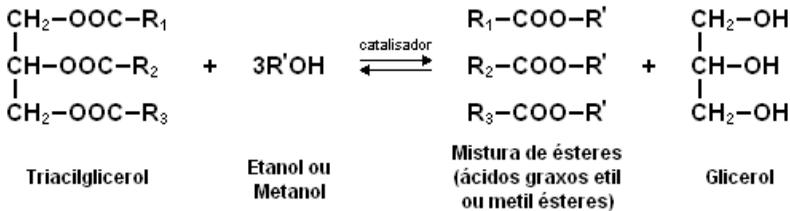
Diversos são os estudos que apresentam o biodiesel como um bom combustível renovável em substituição ao diesel derivado do petróleo. Para Pinto et al. (2005), etil/metil ésteres possuem elevado valor energético e não exigem alterações no motor de combustão. Já Mota et al. (2009) destacam o fato de ésteres não possuírem enxofre em sua composição e conseqüentemente sua queima não provoca emissões de óxidos de enxofre danosos à qualidade do ar.

Com a instituição pelo Governo Federal do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel em 2004 avanços na área de produção e utilização do biodiesel foram alçados ao longo dos últimos anos. Já em 2013 se estabeleceu a adição de 5% biodiesel junto à gasolina. Em meados de 2012 à produção de biodiesel no Brasil chegou a atingir mais de 2.700.000 m³ de biodiesel (ANP, 2013). Segundo Mota et al. (2009),

para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina, assim sendo, em 2012 foram produzidos mais de 34 mil toneladas de glicerina com previsão de aumento para mais de 35 mil toneladas em 2014. A glicerina pode ser tratada com um coproduto da reação de transesterificação, pois quando purificada, possui aplicações industrial e comercial.

Estudos indicam que o glicerol formado e presente na reação de transesterificação contribui para o deslocamento da reação de volta a formação de acilgliceróis, diminuindo a produção de ésteres. A dificuldade tecnológica seria então a remoção desse glicerol assim que esse fosse formado e promover sucessivas reações de transesterificação até atingir completa conversão em etil/metil ésteres (PINTO et al., 2005).

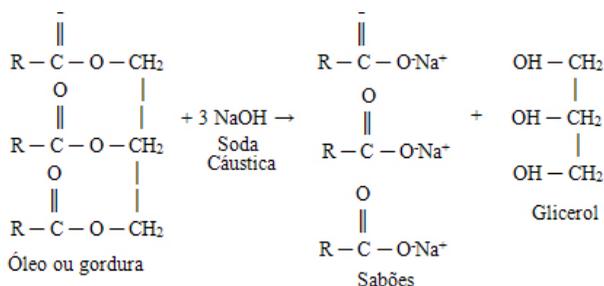
Figura 1 - Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool.



Fonte: Fukuda et al. (2001).

Na produção de biodiesel os fatores mais discutidos e de maior influência na conversão da reação são os seguintes: uso do catalisador homogêneo ou heterogêneo, razão molar óleo: álcool, temperatura, tipo de álcool e tipo de óleo vegetal ou gordura animal. O rendimento da reação é influenciado por todos esses fatores e dependendo a reação pode tender a saponificação (Figura 2) e não a formação do biodiesel. A reação de saponificação geralmente é influenciada por uma baixa razão molar de álcool e grandes quantidades de catalisadores e umidade dos reagentes.

Figura 2 - Reação de saponificação.



Fonte: ALUNOS ONLINE (2014).

A Tabela 1, retirada de Lanza (2008), apresenta a reação de transesterificação utilizando diversos tipos de reagentes e condições de processos. Observa-se que a conversão varia muito dependendo dos reagentes envolvidos e de suas quantidades. Analisando os trabalhos citados na Tabela 1, diversas são as dificuldades em relação à separação e purificação na produção do Biodiesel.

A produção mundial e nacional de biodiesel utiliza, em sua maioria, o metanol como álcool da reação de transesterificação. O metanol apresenta vantagens e desvantagens em relação ao etanol. Quanto às vantagens, o metanol possui maior solubilidade em óleos vegetais além de ser mais reativo e mais barato que o etanol. Já como desvantagem é possível citar seu elevado grau toxicidade além ser oriundo, em sua maioria, de fontes não renováveis de energia, o que pode tornar controverso, para alguns estudiosos, a denominação de biocombustível.

Embora o metanol tenha preferência na indústria, muitos estudos brasileiros na área de biocombustíveis envolvem o etanol, pelo seu grande apelo de energia renovável, além de o Brasil ser um grande produtor desse álcool (REVISTA PESQUISA FAPESP, 2007).

Tabela 1 - Reações de transesterificação utilizando diversos tipos de processos.

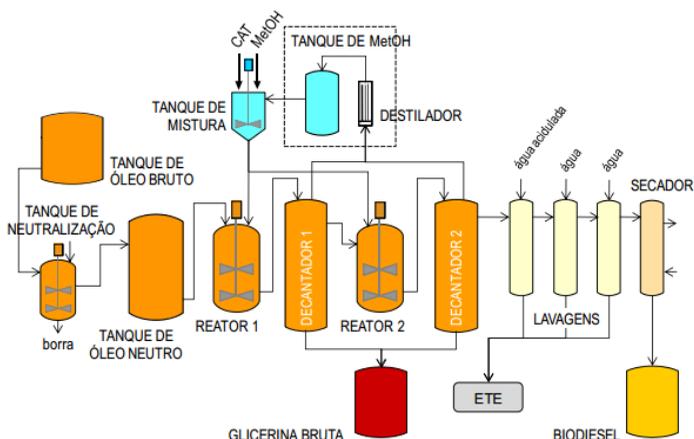
Óleo	Álcool	Catalisador	Razão Molar óleo:álcool	T (°C)	Conversão (%)	Ref.
Soja	Etanol	NaOH, KOH	1:6 e 1:12	30 – 70	85 - 97,2	a
Mamona	Etanol Metanol	KOH, NaOH, KOCH ₃ , NaOCH ₃ , H ₂ SO ₄ e HCl	1:6	60 e 80	40 - 90	b
Tucum	Etanol Metanol	NaOH	1:4 e 1:10	60	90 e 92	c
Andiroba, Babaçu, Cumaru, Pequi, Soja, Palma	Etanol Propanol Butanol	H ₂ SO ₄ e complexos de Sn, PB e Zn	1:4	60	0,6 - 37,1	d
Cano La	Etanol Metanol	Heteropoliácidos Keggin	1:1,2 e 1:6	60 – 85	5 - 94	e
Trioleína	Metanol	Óxidos (TiVO ₄ , FeVO ₄ , CeVO ₄ , Co ₂ VO ₇)	1:9	150- 200	43 - 88	f
Soja	Metanol	MgO	1:12	180	72 - 90	g
Soja	Metanol	CaO, K ₂ CO ₃ /γ- Al ₂ O ₃ , KF/γ-Al ₂ O ₃	1:3; 1:6 1:12 e	65	37 - 98	h
Soja Mamona	Metanol	Ca(OH) ₂ , silicato de sódio	1:6 e 1:19	100 – 120	70 - 99	i
Palma	Etanol	Lipolase, Lipase AK, PS, G, CALB L e PPL	1:9 e 1:18	40 e 58	2,5 - 99,4	j
Soja	Etanol	Lipases comerciais	1:3; 1:6,5; 1:10	35 - 65	0,3 - 95,6	k
Soja	Metanol	Zeólita NaX, KX, CsX, NaO _x /NaX e ETS-10	1:6	60 e 100	6,8 - 92	L
Milho, Soja, Palma, Óleo de Palmiste e Babaçu	Metanol	Resina de troca iônica (Amberlist 15, 31, 35 e 36)	1:120; 1:300; 1:400; 1:600 e 1:800	60	20 - 88	m
Trioleína	Etanol	Resina de troca iônica (Diaion PK e PA)	1:3; 1:6; 1:10 e 1:20	50	75 - 90	n

Fonte : Lanza (2008).

2.1.1 Processo convencional de produção do biodiesel

A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado da produção do biodiesel. Inicialmente, o óleo passa por um tratamento prévio de filtragem, neutralização e secagem antes de seguir para o primeiro tanque de reação onde uma solução, contendo o catalisador alcalino e um álcool, é adicionada. Após a reação de transesterificação, a produção é otimizada pela adição de mais um reator ao processo. Diferentes temperaturas, alcoóis e catalisadores podem ser utilizados no processo, tendo influência direta no rendimento da reação, como é possível observar na Tabela 1. A qualidade final do biodiesel é assegurada pela decantação de glicerina bruta, neutralização, lavagem e secagem. Na primeira etapa da lavagem, água acidulada é adicionada para neutralizar o biodiesel, que possui catalisadores básicos da reação. Nas lavagens posteriores o objetivo é a retirada da glicerina bruta ainda excedente. Mesmo o biodiesel e água sendo imiscíveis um no outro, a etapa de secagem é fundamental para retirada do excesso da água de lavagem. O fluxograma apresentado não inclui tratamento complementar para a glicerina bruta.

Figura 3 - Fluxograma simplificado para o processo para produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.

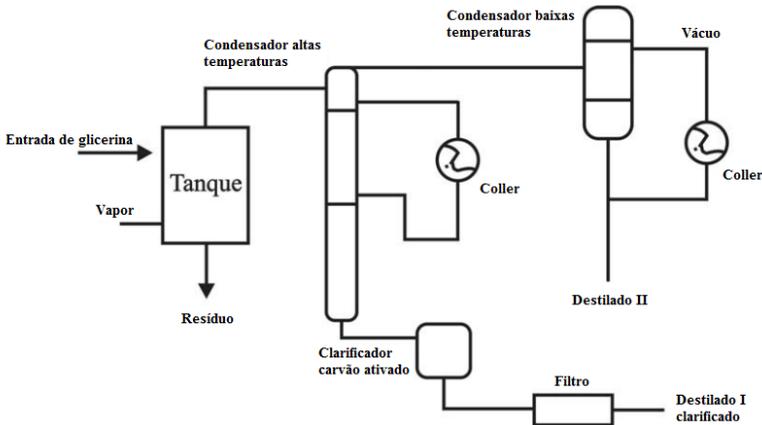


Fonte: Ramos et al. (2011).

2.1.2 Purificação da glicerina bruta

A glicerina excedente do processo de transesterificação, Figura 3, possui muitas impurezas. A utilização da glicerina na indústria gliceroquímica depende do seu grau de pureza e esse só pode ser alcançado através de processos como destilação. Esse processo é tecnicamente complexo e sua viabilidade econômica precisa ser muito bem avaliada (ROBRA, 2006). A glicerina bruta é destilada (Figura 4) a temperaturas superiores e 190 °C e inferiores a 200 °C sob alto vácuo (600 - 1330 Pa absoluto). A separação do glicerol da água é feita através da condensação com temperatura controlada, possibilitando a separação desses dois componentes miscíveis. A glicerina oriunda do processo de destilação apresenta um grau de pureza de até 99%. Após a destilação e condensação controlada ela ainda é desodorizada em um vaso de alto vácuo (flash) e clarificado com carvão ativado e filtração.

Figura 4 - Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo de destilação.

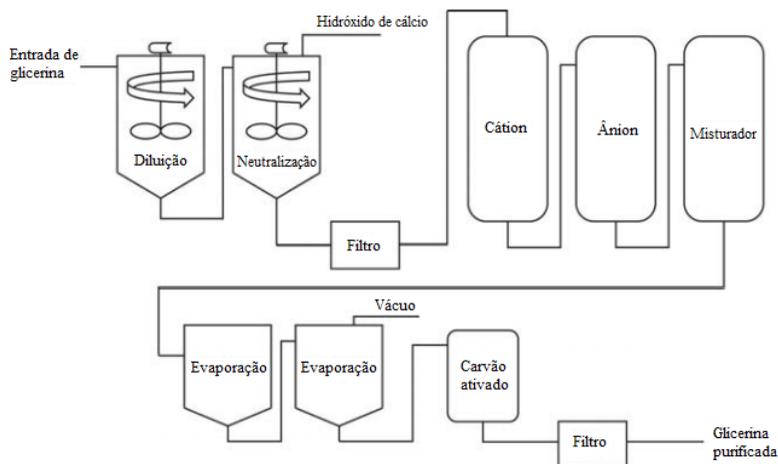


Fonte: Mendes e Serra (2012).

Outro método de purificação é por troca iônica (Figura 5), que consiste na passagem da glicerina bruta por sucessivos leitos de resinas catiônicas e aniônicas. Com a passagem do material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres, a cor, o odor e outras impurezas minerais presentes. Na etapa seguinte, a solução purificada de glicerina passa por evaporadores de múltiplo estágio a vácuo, de tal forma a se obter, no final, uma glicerina com pureza de

grau farmacêutico, mais de 99%. Para se conseguir uma aparência melhor do glicerol obtido, o mesmo pode ser descolorido, pela sua passagem em um leito de carvão ativado, seguido por filtração em um filtro prensa.

Figura 5 - Fluxograma simplificado de purificação da glicerina pelo processo de troca iônica.



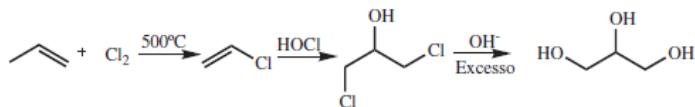
Fonte: Mendes e Serra (2012).

2.2 INDÚSTRIA GLICEROQUÍMICA

Glicerol é a denominação dada ao 1,2,3-propanotriol, já o termo glicerina aplica-se a produtos comerciais purificados que possuem no mínimo 95% de glicerol. Glicerina bruta é a denominação da fase glicerinosa oriunda da produção de biodiesel, essa possui em sua composição em média 80% de glicerol, o restante é composto por água, álcool e sais dissolvidos (Mota et al., 2009). O termo glicerina loira é utilizado para denominar a glicerina derivada da reação de transesterificação utilizando óleo de soja.

O glicerol é produzido desde 1949 através da síntese do propeno (Figura 6). Essa reação utiliza muita energia, pois para sua etapa de iniciação são utilizadas altas temperaturas. Segundo Mota et. al. (2009), com o aumento mundial da produção de biodiesel e consequentemente de glicerina bruta, indústrias que produzem glicerol pela síntese do propeno estão sendo desativadas e estudos na área de purificação da glicerina bruta aumentaram.

Figura 6 - Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.



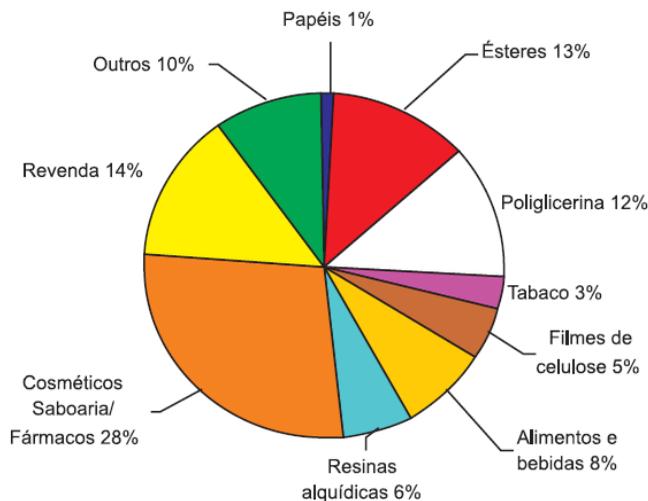
Fonte: Mota et al. (2009).

Por ser uma substância não tóxica e possuir ausência de cor e odor o glicerol é uma substância de grande variedade de aplicações (ULLMANN, 1992). A indústria gliceroquímica evoluiu consideravelmente nas últimas décadas, pois além de buscar inovações para a aplicação da glicerina na indústria, teve que inserir no mercado todo o excesso de glicerina oriundo da produção de biodiesel, para que esta não se tornasse um problema ambiental. Atualmente, diversas são as aplicações da glicerina no setor industrial, tendo destaque inclusive no setor alimentício (Figura 7). A utilização de glicerina na área alimentícia e de fármacos exige extremo cuidado, pois um componente presente no glicerol, o dietilenoglicol, é tóxico e letal para os seres humanos (POSADA-DUQUE; CARDONA-ALZATE, 2010). Sendo assim, o dietilenoglicol é mais um fator a ser considerado no processo de purificação da glicerina bruta.

O glicerol, na produção do tabaco, é utilizado para pulverizar as folhas e faz com que não fiquem secas e quebradiças (BRISSON et al., 2001); na indústria de papel é utilizado para conferir tenacidade e maleabilidade (KIRK-OTHEMER, 2007); na indústria têxtil ajuda amaciar os fios e tecidos e lubrificam o processamento (MORRISON, 1994); também é utilizado na fabricação de tintas, resinas, acrilatos, aditivos e explosivos (MORRISON, 1994; MOTA et al., 2005; LIDE et al., 2007); na indústria farmacêutica o glicerol é muito utilizado em cosméticos, por não ser tóxico, mas sua utilização nessa área também abrange emolientes para pomadas, antibióticos e antissépticos. Seus derivados são utilizados como agentes de controle de pressão, como a nitroglicerina, um importante vaso dilatador (KIRK-OTHEMER, 2007; JUNGEMANN; SONNTAG, 1991).

Na área terapêutica é utilizado como osmorregulador, sendo utilizado para controlar a pressão hídrica em edemas cerebrais como glaucoma e hipertensão intercranial (MCCABE, 1995); facilita a absorção intestinal da água, auxiliando em constipações (BRISSON et al., 2001).

Figura 7 - Principais setores industriais de aplicação da Glicerina.



Fonte: Motta et al. (2009).

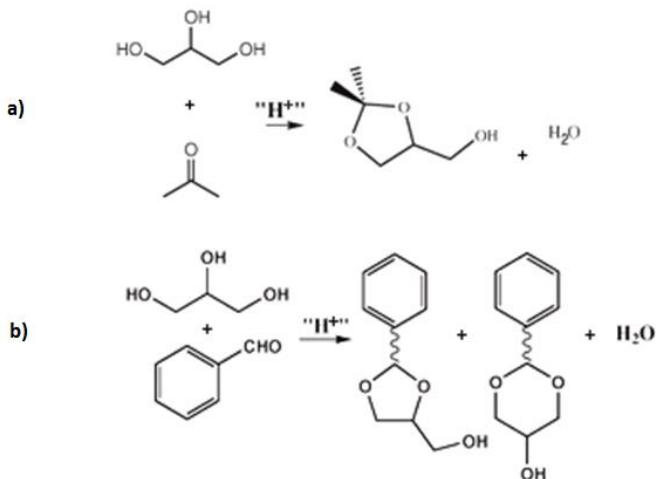
Na indústria de alimentos, o glicerol é utilizado como umectante e suavizante, pois retarda a cristalização do açúcar. Pode ser utilizado como agregador de consistência em flavorizantes e corantes e em alguns alimentos chega a ser utilizado como conservante (MORRISON, 1994); em processos de congelamento auxilia na proteção celular, mantendo a estabilidade da célula durante o processo (NEVOIGT e STAUL, 1997).

O glicerol possui diversas aplicabilidades indústrias e a cada dia surgem nossos estudos que buscam aumentar ainda mais o mercado de aplicação do glicerol além de estudos que buscam alternativas de utilização para a glicerina bruta oriunda da reação de transesterificação.

2.2.1 Cetais e acetais de glicerol

Estudos relatados por Silva, Gonçalves e Mota (2009) demonstram que cetais e acetais derivados de glicerol (Figura 8) possuem diversas aplicações como: aditivos para combustíveis, diminuindo a emissão de dióxido de carbono e melhorando a octanagem; surfactantes; flavorizantes; solventes.

Figura 8 - Representação da reação de formação de cetal (a) a partir de acetona e glicerol em meio ácido e acetal (b) a partir de benzaldeído e glicerol em meio ácido.

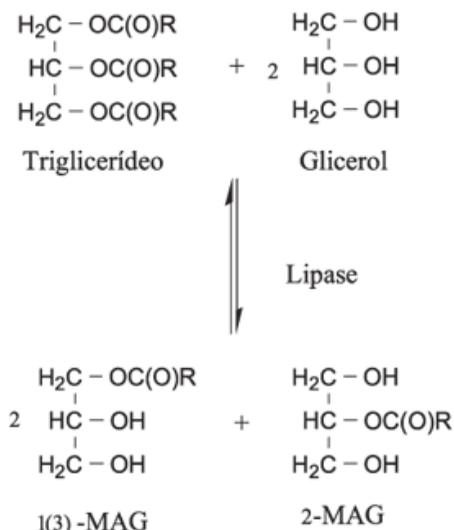


Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

2.2.2 Monoacilgliceróis

A glicerólise de óleos e gorduras (Figura 9), hidrólise de triacilgliceróis (TAG) e esterificação de glicerol com ácido graxo livre produzem o monoacilgliceróis (MAG) ou também denominados monoéster de glicerol. Os monoacilgliceróis (MAG) são caracterizados por possuir parte hidrofílica e parte hidrofóbica, possuindo assim, caráter emulsificante. Os emulsificantes, ou também denominados surfactantes, têm grande importância na indústria de fármacos, de cosméticos e de alimentos (CHICUTA; FREGOLENTE; MACIEL, 2005). Emulsificantes, na indústria de alimentos, são muito utilizados em produtos de panificação e confeitaria, margarinas e produtos lácteos por conferir estabilidade e emulsificação.

Figura 9 - Representação da reação glicerólise enzimática de ácidos graxos para formar monoacilglicerol (MAG).



Fonte: Freitas et al. (2008).

2.2.3 Produção de ácido cítrico utilizando glicerina bruta

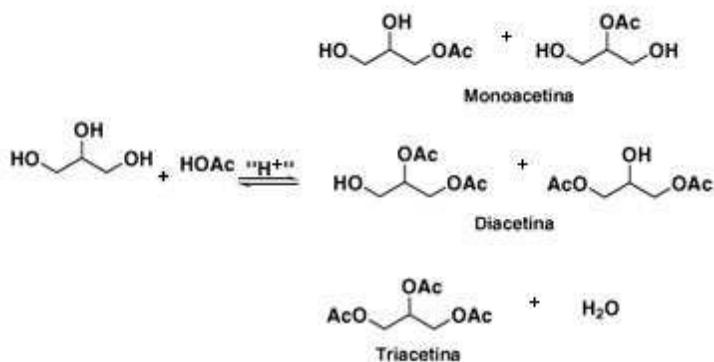
Glicerol é utilizado como fonte de carbono em processos fermentativos que envolvem a produção de ácido cítrico. Iamandi et al. (2007) utilizaram a glicerina bruta como fonte de carbono para este processo fermentativo, obtendo bons resultados e demonstrando que a glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel pode ser utilizada para produzir ácido cítrico sendo esse utilizado na indústria como acidulante, antioxidante, realça dor de sabor, plastificante e como conservante (IAMANDI et al., 2007).

2.2.4 Acetinas de glicerol

As acetinas (monoacetinas, diacetinas e triacetinas) são líquidas e higroscópicas. Sua produção é feita a partir da reação (Figura 10) entre glicerol e ácido acético e a formação do di- e triacetina depende do tempo da reação e conversão (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Em geral, as acetinas são utilizadas ainda como veículo em composição fungicida, fixador de perfumes e na fabricação de cosméticos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). A monoacetina é utilizada na fabricação de explosivos, como solvente para e como agente gelatinizante. A diacetina de glicerol utilizada como agente amaciante, lubrificante, e solvente. A triacetina de glicerol é utilizada na fabricação de filtros de cigarro, sendo plastificante de celulose e atua como agente ligante em combustíveis sólidos, melhorando a viscosidade e fluidez (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 10 - Representação da acetilação de glicerol na presença de ácido.



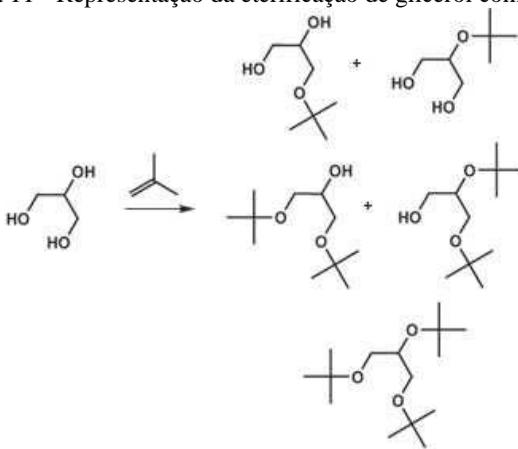
Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

2.2.5 Éteres de glicerol

Éteres de glicerol possuem grande aplicação como aditivos de combustíveis e solventes (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). O principal método de produção dos éteres de glicerol é através da reação de glicerol com alcenos, em meio ácido, como representado na Figura 11.

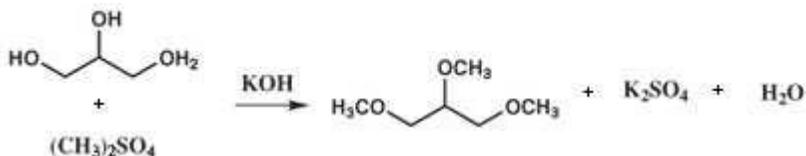
Outro método de obtenção é através da reação da metilação da glicerina (Figura 12), esse método foi estudado por Gonçalves et al. (2006) utilizando a glicerina bruta como reagente, sem prévio tratamento após a produção de biodiesel. Os autores alcançaram excelentes resultados para 90 minutos de reação demonstrando mais uma forma de utilizar a glicerina bruta sem tratá-la como um subproduto da reação de transesterificação e sim um coproduto com valor agregado.

Figura 11 - Representação da eterificação de glicerol com isobuteno.



Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

Figura 12 - Representação da eterificação de glicerol com sulfato de metila, resultando em 1,2,3-trimetóxi-propano.



Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

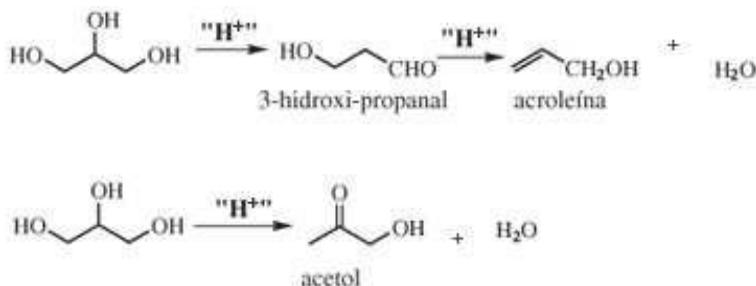
2.2.6 Desidratação do glicerol (acroleína e ácido acrílico)

Segundo Pagliaro et al. (2007), a acroleína é largamente utilizada na indústria química, podendo resultar na produção de ácido acrílico, polímeros superabsorventes e detergentes. Mota, Silva e Gonçalves (2009) destacam que a metionina, um aminoácido utilizado na indústria de alimentos, é derivado da acroleína. O ácido acrílico é utilizado na produção de polímeros superabsorventes, que são utilizados na produção de fraldas descartáveis, tintas e adesivos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A acroleína e o ácido acrílico são produtos da desidratação do glicerol (Figura 13). O excesso de glicerina bruta no mercado pode ser uma oportunidade para a produção de ácido acrílico, que atualmente é

pouco produzido pela indústria brasileira (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Para Oliveira, Silva e Ramalho (2009), a produção de ácido acrílico a partir de glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel nacional contribuiria para diminuindo a importação deste produto.

Figura 13 - Representação das vias de reação na desidratação do glicerol formando acroleína e ácido acrílico (acetol).



Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

2.2.7 Hidrogenólise do Glicerol

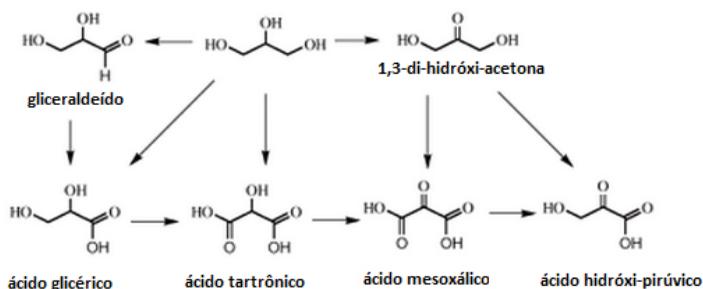
A hidrogenólise pode levar a dois produtos diferentes, o propileno-glicol e o 1,3-propanodiol. O propileno-glicol é extensivamente conhecido como agente anticongelante, mas também é utilizado na produção de polímeros. O 1,3-propanodiol é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Utilizando catalisadores específicos na hidrogenólise do glicerol é possível produzir propeno. O propeno é utilizado na produção de polipropileno (PP), amplamente utilizado em diversos setores industriais, principalmente em embalagens plásticas. Produzir polipropileno utilizando a glicerina bruta é excelente alternativa industrial, é como produzir polímeros de origem vegetal e isso já é feito por grandes empresas do ramo de matérias-primas para produção de plásticos (OLIVEIRA, 2008). Atualmente a maioria do propeno produzido é oriunda de produtos da indústria petroquímica. A hidrogenólise do glicerol utilizando glicerina bruta seria uma ótima alternativa, mais sustentável e ecologicamente correta, motivando uma nova cadeia comercial, denominada de cadeia petroquímica verde ou renovável (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

2.2.8 Oxidação do glicerol

O processo de oxidação do glicerol pode produzir diversos compostos, entre eles a 1,3-di-hidróxi-acetona que é utilizada na produção de bronzeadores e polímeros. O método mais tradicional para ocorrer à oxidação envolve a fermentação do glicerol. Um método alternativo e interessante de produção desta substância é a oxidação eletrocatalítica do glicerol (Figura 14).

Figura 14 - Produtos derivados da oxidação do glicerol.

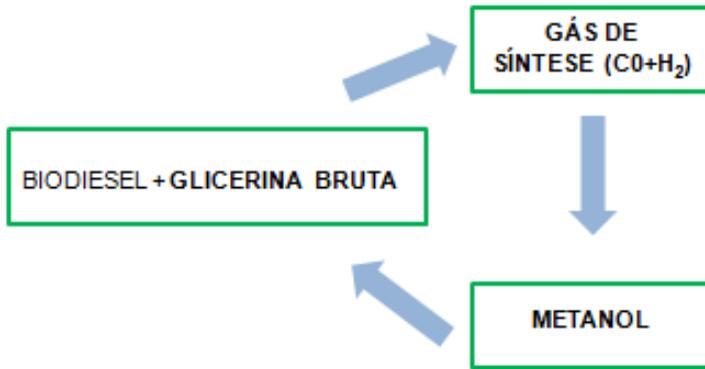


Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

2.2.9 Gás de síntese

O glicerol pode ser convertido em gás de síntese, que é mistura de CO e H_2 . Este gás de síntese pode ser utilizado para produzir metanol. Essa é uma alternativa verde para a produção de metanol, que atualmente tem a sua maior produção na indústria petroquímica (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). O metanol é utilizado na reação de transesterificação para produção de biodiesel, um coproduto dessa reação é a glicerina. A glicerina pode ser convertida a gás de síntese, e esse por sua vez pode ser convertido a metanol podendo voltar para novas reações de transesterificação, criando assim um ciclo sustentável na indústria de biocombustíveis, gerando menos resíduo (Figura 15).

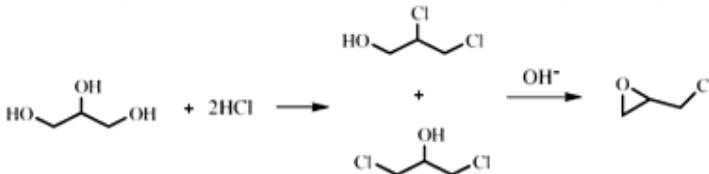
Figura 15 - Ciclo da utilização da glicerina para produção de metanol na indústria de biocombustíveis.



2.2.10 Epicloridrina

O glicerol reage com ácido clorídrico concentrado na presença de ácidos de Lewis obtendo-se o 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol, que em meio básico reagem formando a epicloridrina (Figura 16). Este composto é utilizado na produção de resinas e polímeros (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 16 - Representação da formação de epicloridrina a partir de glicerol.



Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

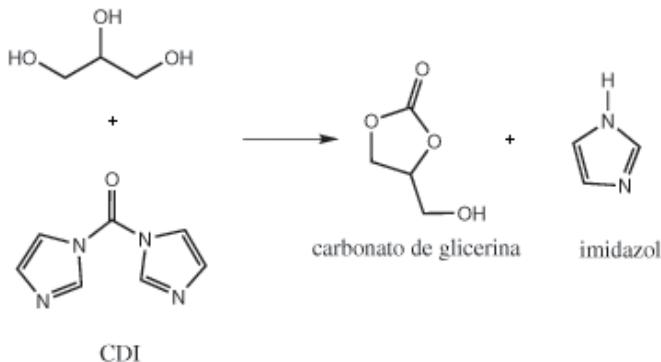
2.2.11 Carbonato de glicerol

O carbonato de glicerol pode ser usado como solvente industrial e como monômero para produzir policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas. A sua forma mais comum de produção é através da reação do glicerol com carbonatos cíclicos, como o carbonato de etileno ou de propileno (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Uma alternativa para produção deste composto é reagir glicerol com N, N'-Carbonil-di-

Imidazol (CDI), à temperatura ambiente, conforme Figura 17. Desta forma, a obtenção do carbonato de glicerol é rápida, fácil e eficiente, apresentando 100 % de conversão dos reagentes com pouco gasto energético. Uma alternativa sustentável na indústria gliceroquímica é utilizar a glicerina bruta, proveniente da transesterificação, sendo que o fato dela ser alcalina, ajuda na reação (CARDOSO et al., 2007).

Policarbonados de glicerol tem aplicação em fluidos hidráulicos, em lubrificação, em tratamento de madeira, em detergentes, em exploração e produção petrolífera, no tratamento de águas, em intermediários químicos e nas indústrias cosmética e alimentícia (MOULONGUI; MARECHAL; DINH, 2008).

Figura 17 - Representação da reação alternativa de produção de carbonato de glicerol, a partir de glicerol e CDI.



Fonte: Mota, Silva e Gonçalves (2009).

2.3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E TERMODINÂMICAS

O conhecimento das propriedades do biodiesel e glicerol, bem como sua influência nas interações intermoleculares contribui para o processo de modelagem, simulação e otimização de processos, plantas industriais e em projetos de equipamentos que envolvem transferência de massa, calor e movimento (FEITOSA et al.; BROCK et al., 2008). A composição e temperatura dos sistemas influenciam nas propriedades dos compostos puros, portanto conhecer as composições e temperaturas de processos auxiliam na determinação de parâmetros termodinâmicos e dados físico-químicos dos sistemas.

2.3.1 Propriedades do glicerol

O glicerol é um líquido oleoso, incolor, viscoso e levemente adocicado, é solúvel em água e em álcool em todas as proporções (LÓPES ET AL., 1999). É higroscópico e seu teor máximo de água chega a 0,5% (KIRK-OTHEMER, 2007). É altamente explosivo em contato com agentes oxidantes fortes, como cloreto de potássio e permanganato de potássio. Outras das propriedades do glicerol podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do glicerol.

Propriedades	Valores	Propriedades	Valores
Aparência	Incolor a marrom	Densidade de Vapor	3,17 g/cm ³
Solubilidade em água	Solúvel	Ponto Flash	>160 °C
Odor	Inodoro a Suave	Ponto de ebulição	290 °C
Densidade específica	1,26 g/cm ³	Ponto de Fusão	17,9 °C
Pressão de vapor	0,0025 mmHg (50 °C)	Peso molar	92,1 g/mol

Fonte: Posada, Cardona e Cetina (2009).

2.3.2 Propriedades do biodiesel

Ésteres metílicos ou etílicos possuem propriedades físico-químicas que variam de acordo com a matéria-prima utilizada para sua obtenção.

A presença de longas cadeias de ésteres insaturados presente no biodiesel, oriundas dos ácidos graxos (apolares) utilizados na reação de transesterificação, influenciam na solubilidade dos ésteres em sistemas que contenham água e glicerol como foi observado no trabalho de Beneti et al. (2013a). Com isso, é possível verificar que a composição dos ácidos graxos do óleo ou gordura utilizado na produção de biodiesel pode influenciar significativamente em suas características em misturas. Oliveira et al. (2008) mediu a solubilidade em água em seis tipos de biodiesel comercial, na faixa de temperatura de 15 °C a 50 °C. Demonstraram que com a diminuição da polaridade dos ésteres também

se diminuiu a solubilidade em água e quanto mais insaturada a cadeia, maior a solubilidade em água dos ésteres estudados.

Na Tabela 3, o trabalho de Oliveira et al. (2012) demonstrou a diferença entre algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de linhaça e de óleo de soja, relacionando com seus óleos vegetais. A diferença entre as propriedades observadas são oriundas das diferentes composições dos ácidos graxos, mostrando claramente a sua influência no produto final, o biodiesel.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e de cada biodiesel produzido.

Propriedades	Óleos vegetais		Biodiesel	
	Soja	Linhaça	Soja	Linhaça
pH	6	5	7	9
Densidade (g/ml)	0,935	0,928	0,882	0,903
Índice de acidez (mg KOH)/g	1,122	4,466	1,395	----
Ácidos Graxos livres (%)	----	----	0,280	0,113

Fonte: Oliveira et al. (2012).

Conhecer as propriedades físico-químicas é de grande interesse industrial, pois auxilia no desenvolvimento de motores, já que para tanto é necessários conhecer dados como viscosidade, densidade do combustível, ponto de fulgor entre outros. Os ésteres de ácidos graxos são imiscíveis em água, apolares, possuindo alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor.

2.3.3 Propriedades do metanol

O metanol, também denominado de álcool metílico, é derivado em sua maioria de fontes com origem fóssil como o gás natural. Atualmente estudos que envolvem gás de síntese já demonstraram que é possível criar uma cadeia de produção mais sustentável, aonde a glicerina bruta oriunda da transesterificação pode voltar a formar metanol, criando um ciclo como já observado na Figura 15.

O metanol é um líquido incolor com ponto de ebulição de 64,5 °C e pressão de vapor de aproximadamente 85 kPa a 60 °C. Um sistema líquido-líquido formado por metanol, glicerina bruta e biodiesel, o metanol atuará como solvente nas fases formadas.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do metanol.

Propriedade	Valor
Ponto de Congelamento, (°C)	-97,68
Ponto de ebulição, (°C)	64,70
Temperatura crítica, (°C)	239,4
Pressão crítica, kPa	8096
Calor de fusão, J/g	103
Calor de vaporização no ponto de ebulição, J/g	1129
Calor de combustão a 25 °C, J/g	22.662
Temperatura de autoignição	470
Ponto de fulgor (vaso fechado), (°C)	12
Calor específico do líquido a 25 °C, J/gK	2,533
Solubilidade em água	Miscível
Densidade a 25 °C, g/cm ³	0,787
Viscosidade do líquido a 25 °C, cP	0,541
Constante dielétrica a 25 °C	32,7

Fonte: Pereira e Andrade, (1998).

2.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando substâncias de espécies diferentes são misturadas e formam mais de uma fase líquida, elas podem entrar em equilíbrio termodinâmico após determinado período, período esse necessário para cessar as trocas macroscópicas de massa entre as fases, ocorrendo apenas trocas microscópicas e mantendo assim, constante as massas dos compostos nas fases. No equilíbrio líquido-líquido (ELL), a composição das fases formadas, mesmo diferentes entre si, não mudam macroscopicamente com o tempo e possuem igualdade de temperatura, pressão e fugacidade (VAN NESS, 2000).

O processo de separação das fases no ELL, para sistemas a baixa pressão, envolve sistemas compostos com no mínimo três substâncias químicas. O fato das substâncias serem quimicamente diferentes, o que em alguns casos pode favorecer a separação, não influencia na separação completa, pois após o equilíbrio ambas as fases possuem todos os compostos químicos inseridos no sistema (TREYBAL, 2000).

A imiscibilidade das substâncias adicionadas ao sistema é de fundamental importância para processos que envolvem extração, pois quando substâncias são solúveis entre si e formam apenas uma fase homogênea no sistema, não é possível realizar a separação de uma das substâncias. No ELL há o interesse na imiscibilidade das substâncias, ou seja, na formação da parte heterogênea da mistura, onde o sistema possui a coexistência dos três componentes numa única fase ao mesmo tempo em que ocorre a separação do sistema em duas fases (HACKBART, 2007).

No ELL, a temperatura tem grande influência no processo de separação, e para cada sistema de substâncias existem temperaturas limitantes, uma superior e outra inferior, denominadas consolutas. Acima ou abaixo dessas temperaturas, respectivamente, não é possível a formação das fases. Deste modo, a separação das fases ocorre dentro de determinada faixa de temperatura e para cada temperatura existe uma faixa de composição na qual a separação é possível.

O diagrama de fases apresentado na Figura 18 representa um sistema ternário à temperatura constante. Cada vértice triângulo representa um componente puro, como indicado em sistemas de tipo 1 (TREYBAL, 2000). Sistemas de tipo 1, segundo Treybal (1980), são formados por um par de líquidos parcialmente miscíveis. O componente C, solvente, se dissolve completamente no diluente A e soluto B, mas os componentes A e B são parcialmente solúveis entre eles e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. Na representação gráfica do triângulo equilátero (Figura 18), o lado AB e o lado AC apresentam as misturas binárias soluto/diluente e solvente/diluente, respectivamente, e o lado BC, representa a mistura binária soluto/solvente. Consequentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária.

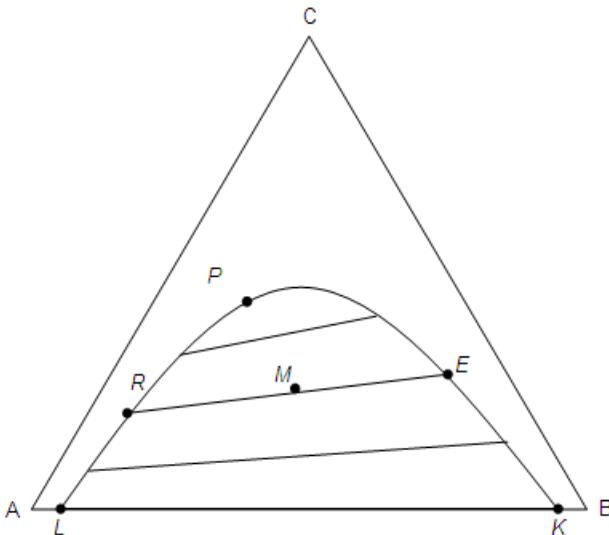
O ponto L representa a solubilidade do componente B em A e o ponto K a solubilidade do componente A em B. O componente C é o principal composto distribuído entre as fases.

A curva binodal, LRPEK, representa a mudança de solubilidade das fases I (curva LRP) e fase II (curva PEK) com a adição de soluto. Acima da curva binodal a mistura ternária será uma solução homogênea ou monofásica e abaixo dela formará duas fases líquidas imiscíveis e insolúveis em equilíbrio (heterogêneas ou bifásicas), como representado pelo ponto M. O ponto R é rico no componente 1 e rico no componente 2. A linha RE é a linha de amarração ou também denominada “*tié line*” e deve necessariamente passar pelo ponto M que representa a mistura

como um todo (global). Na região bifásica existe um número infinito de linhas de amarração, elas são determinadas na prática e por este motivo, poucas são representadas no diagrama de ELL. O ponto P representa o último ponto onde as fases coexistem, nele as curvas de solubilidade das fases ricas no componente 1 e 2 convergem, esse ponto é conhecido como ponto crítico ou “*plait point*”.

Segundo os pesquisadores, o conhecimento do comportamento de fases é a chave para conduzir e definir condições ótimas do processo, bem como a recuperação de produtos. Contribui para o desenvolvimento tecnológico através dos seguintes aspectos: prever a ocorrência de uma ou mais fases líquidas; estimar as composições das fases em equilíbrio; definir as temperaturas do processo; estipular as condições de operação dos equipamentos; aprimorar o processo de separação e purificação.(referência)

Figura 18 - Diagrama de ELL para um sistema composto por três componentes, com A e B parcialmente solúveis.



Fonte: Silva (2010).

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados. Em Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), os critérios de equilíbrio líquido-líquido e conseqüentemente as respectivas equações são apresentadas. Quando o sistema atinge o estado de

equilíbrio, temos as expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (3)$$

Onde: “i” representa cada componente;

I, II, ..., π representam as fases em equilíbrio.

As Equações 1, 2 e 3 são gerais para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão (P) e temperatura (T), o potencial químico (μ_i) de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases.

Para o cálculo da composição das fases em equilíbrio parte-se da condição de equilíbrio termodinâmico para cada componente “i” na mistura através do critério de iso-atividade ($a_i^I = a_i^{II}$) e conseqüentemente iso-fugacidade. De acordo com as igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio, em um processo isotérmico, em um sistema com duas fases em equilíbrio, obtém-se a relação de igualdade entre as fugacidades (iso-fugacidade).

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (4)$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (5)$$

Onde: x_i é a fração molar do componente “i”;

\hat{f}_i é a fugacidade do componente “i” na mistura;

f_i^0 é a fugacidade do componente “i” puro.

Da definição do coeficiente de atividade (Equação 5), tem-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} \quad (6)$$

Supondo-se o sistema em uma temperatura onde todas as espécies envolvidas no sistema estejam no estado líquido quando puras ($f_i^0 = 1$), a Equação 6, torna-se:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (7)$$

Onde: I e II se referem às fases em equilíbrio.

A Equação 7 é válida para duas fases líquidas relacionando a igualdade das atividades de cada componente presente em cada fase líquida. Deve se notar que a Equação 7 é igual à Equação 4 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar os coeficientes de atividade à composição e temperatura da mistura e para modelar o equilíbrio de fases. Todas as expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que os principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido são as equações NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes (LANZA, 2008).

2.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO BIODIESEL E GLICEROL

Na produção de biodiesel, o conhecimento do equilíbrio líquido-líquido em sistemas formados por substâncias que envolvem a sua produção é de fundamental importância, pois podem auxiliar na: predição da ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente reacional; estimativa das composições das fases em equilíbrio; previsão do caminho da reação; definição das quantidades relativas dos reagentes; determinação das temperaturas nas quais a reação deve ser processada; estimativa de condições de operação dos equipamentos; melhoria do processo de separação e purificação; obtenção de dados termodinâmicos para simulação computacional de processos.

Com respeito a estudos de solubilidade envolvendo sistemas da produção de biodiesel, Zhou et al. (2006) e Silva et al., (2013) apresentam resultados para sistemas multicomponentes de óleo *Jatropha curcas* L. (pinhão manso). Segundo os pesquisadores, os produtos (metil ésteres de ácidos graxos e glicerol) possuem solubilidade mútua parcial. Silva et al., (2013) também observaram que metanol e água são completamente miscíveis em todas as proporções, enquanto o biodiesel e água são praticamente insolúveis e glicerol e água completamente miscíveis, fato interessante para a purificação do biodiesel porque a água remove o excesso de glicerina presente no biodiesel após a reação. Os autores também verificaram que a solubilidade do biodiesel em metanol aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a solubilidade da água e metanol é pouco afetada pela temperatura do sistema. Mazutti et al. (2013a) e Zhou et al. (2006) demonstram que a solubilidade do biodiesel na fase glicerosa é ligeiramente maior que a solubilidade do glicerol da fase éster.

Čerče et al. (2005) concluíram em seus estudos que a separação do glicerol e biodiesel é controlada pela temperatura, devido ao comportamento apresentado por estes nos sistemas em equilíbrio. Rostami et al., 2012 concluíram que a solubilidade da água no biodiesel de palma e de soja é muito baixa entre a faixa de temperatura estudada (20 a 60 °C). Isto ocorre devido a longas cadeias e baixa polaridade das moléculas de éster do biodiesel. Ligações duplas também influenciam na solubilidade. Segundo os autores, a baixa solubilidade entre esses compostos até sugere métodos alternativos para a retirada da água de lavagem do biodiesel, como a adsorção a baixas temperaturas. Como já visto, o método convencional (Figura 3) de produção de biodiesel utiliza a secagem a altas temperaturas, para retirar o excesso de água da lavagem presente no biodiesel. Utilizar adsorventes exigiria um menor consumo energético.

Outros pesquisadores apresentaram na literatura científica estudos sobre o comportamento de fases envolvendo compostos do sistema de produção de biodiesel em temperaturas variando de 20 a 60 °C e reafirmaram a necessidade de fornecer informações a respeito da complexa solubilidade dos componentes envolvidos nas reações de etanolise/metanolise e glicerólise (LANZA et al., 2008; TIZVAR et al., 2008; LIU et al., 2008; ZHOU et al., 2006; NEGI et al., 2006). A tabela 5 apresenta alguns estudos que correlacionam sistemas de ELL semelhantes ao presente trabalho. A maioria correlacionam sistemas com glicerina de alto grau de pureza, ainda não é encontrado na literatura sistemas que envolvam glicerina bruta, devido à dificuldade de

se trabalhar com esse composto e de determinar sua influência no equilíbrio.

Tabela 5 - Trabalhos realizados de ELL com diferentes componentes, temperaturas e métodos de análise das fases.

Componentes envolvidos nos sistemas de ELL estudados	T(°C)	Métodos utilizados para determinação da composição das fases	Ref.
Ésteres metílicos (óleo de soja), água, glicerol	30 e 45	Análítico convencional e NIR	a
Ésteres metílicos (pinhão-manso), água, metanol e glicerol	30, 45 e 60	Análítico convencional. Biodiesel por análise cromatográfica	b
Ésteres metílicos (mamona), água, metanol e glicerol	30, 45 e 60	Análítico convencional. Biodiesel por análise cromatográfica	c
Ésteres metílicos (óleo de soja), água, metanol e glicerol	30, 45 e 60	Análítica convencional. Biodiesel por análise cromatografia	d
Ésteres metílicos (óleo de soja), água, metanol e glicerol	30, 45 e 60	Análítica convencional e NIR	e
Ésteres metílicos (óleo de soja), glicerol e metanol	20	Cromatografia líquida (HPLC)	f

^a BENETI et al. (2013a); ^b SILVA et al. (2013); ^c MAZUTTI et al. (2013a); ^d MAZUTTI et al. (2013b); ^e BENETI et al. (2013b) ; ^f CSERNICA e HSU (2011).

As determinações dos componentes das fases em equilíbrio são realizadas por diferentes métodos, dependendo do autor. A técnica NIR, por exemplo, consiste na determinação das frações mássicas dos

componentes das fases em ELL com o auxílio da técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho aliada a métodos quimiométricos como calibração multivariada e a métodos matemáticos como regressão dos mínimos quadrados parciais (LANZA, 2008). Já o método analítico convencional utiliza análises quantitativas como: titulação pelo método do periodato de sódio para determinar glicerol nas fases; titulação Karl Fischer para determinação do teor de água; gravimetria para voláteis; o biodiesel pode ser quantificado por balanço de massa. Para quantificação do biodiesel e até outros componentes do sistema pode ser utilizada também a análise cromatográfica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu em duas etapas, a determinação do equilíbrio líquido-líquido em três diferentes temperaturas (30, 45 e 60) °C e a determinação da composição final das fases no equilíbrio com representação em diagrama de fases.

3.1 MATERIAIS

O solvente utilizado neste trabalho foi metanol (3). O biodiesel de metanol (1) e a glicerina bruta (2) foram fornecidos pela empresa BS Bios. A caracterização do biodiesel e da glicerina bruta de metanol foi fornecida pela empresa (Anexo 1 e Anexo 2). Os laudos foram validados para os principais componentes envolvidos no estudo, sendo eles o glicerol livre e a água. A Tabela 6 apresenta a pureza dos compostos envolvidos neste trabalho.

Tabela 6 - Proveniência e grau de pureza dos compostos envolvidos neste trabalho.

Nomenclatura	Proveniência	Pureza mínima em fração mássica (w)
Metanol	Vetec	0,9980
Biodiesel metílico	BS Bios ^a	0,9700 ^b
Glicerina bruta	BS Bios ^a	0,8227 ^c

^a Gentilmente cedidos pela empresa BS Bios, Marialva/PR; ^b pureza referente a quantidade de ésteres metílicos; ^c glicerina bruta apresenta glicerol livre (82,27%), água (11,41%) e impurezas (6,32%) em sua composição.

O biodiesel e a glicerina bruta fornecidos pela BS Bios são resultantes da transesterificação de óleos vegetais, no caso é utilizado óleo de soja, com álcool (metanol) utilizando catalisadores homogêneos básicos (NaOH e KOH). A glicerina bruta é separada dos ésteres resultantes por decantação e lavagem com água ácida, seguida pela remoção residual do metanol.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Validação do laudo técnico da BS Bios.

Os laudos fornecidos pela BS Bios foram validados para os principais componentes envolvidos no estudo, sendo eles o glicerol livre

e a água. Esses compostos foram quantificados por métodos convencionais de análise: método do Cocks e Van Rede (1966) para determinar glicerol livre; método de titulação por Karl Fischer para determinar teor de água; gravimetria para voláteis.

A análise do índice de acidez foi realizada na amostra de biodiesel fornecido pela BS Bios com o objetivo de avaliar sua estabilidade. O procedimento consistiu na mesma análise realizada em óleos e gorduras, seguindo o procedimento da American Oil Chemist's Society (1966). As amostras foram dissolvidas em 50 mL de álcool comercial, previamente neutralizado com NaOH 0,1 N na presença de fenolftaleína. Em seguida, as amostras foram aquecidas e ainda quentes, tituladas com NaOH 0,1 N também na presença de fenolftaleína até a coloração rósea. A análise foi realizada em triplicada utilizando uma bureta com erro de $\pm 0,01$. O índice de acidez pôde ser determinado pela seguinte Equação 8:

$$IA = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (8)$$

Onde: IA é o índice de acidez (mg/g);

N é a normalidade da solução de NaOH;

V é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL);

m_a é a massa de amostra utilizada (g).

3.2.2 Experimento de equilíbrio líquido-líquido

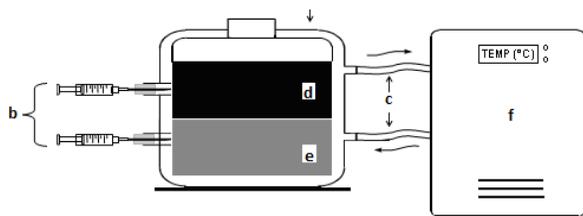
Os dados de equilíbrio foram determinados utilizando células de vidro, de 80 e 50 mL de volume interno, encamisadas. As células possuem entrada e saída para conectar ao banho termostático (MQBPM-01 Micro Química) e duas aberturas laterais devidamente vedadas com silicone, esses septos laterais foram utilizados para retirada das amostras, fase éster (FE) e fase glicerínosa (FG).

A composição global da mistura foi previamente calculada e pesada em balança analítica da marca AY220, SHIMADZU do Brasil Ltda., com precisão de 0,0001 g. Os componentes foram então adicionados diretamente às células de equilíbrio. O procedimento consistiu em adicionar as massas pré-definidas de biodiesel (1), glicerina bruta (2) e metanol (3) nas células de equilíbrio (que possuíam barras magnéticas em seu interior), as células eram fechadas e conectadas a um banho com circulação constante (Micro Química MQBMP-01) e esse

ajustado à temperatura estudada. Inicialmente, as células foram agitadas com agitador magnético por 20 minutos e após esse período o agitador foi desligado e as células permanecem conectadas ao banho termostático por 24 horas. A quantidade de cada componente adicionado as células foi calculada utilizando pontos de mistura retirados baseados na literatura, pontos onde a mistura ficaria na região bifásica. Esses dados de ponto de mistura são utilizados para glicerina com grau de pureza alto, o que não ocorre no presente estudo, aonde a glicerina bruta utilizada possui em média 82,27% de glicerol livre (Anexo 2). Ajustes no ponto de mistura foram realizados para melhor descrever o sistema e serão discutidos posteriormente.

As amostras das fases formadas após o equilíbrio foram retiradas pelos septos das células (Figura 19) com auxílio de seringas. Essa etapa é de grande importância e requer rapidez no procedimento para não ocorrer evaporação da amostra e consequentes erros de quantificação dos testes. Assim as composições das fases formadas podiam ser analisadas sem ocorrer alterações posteriores da sua composição. O procedimento e representação da célula de equilíbrio conectada ao banho termostático pode ser verificado na Figura 19.

Figura 19 - Diagrama esquemático da célula de equilíbrio conectada ao banho termostático. a: célula; b: retirada de amostra das fases c: circulação de água; d: fase éster (FE); e: fase glicerososa (FG); f: banho termostático.



Fonte: Lanza (2008).

3.2.3 Determinação da composição das fases em equilíbrio

Os procedimentos para quantificar a composição das fases (éster e glicerosa) formadas após o equilíbrio para o sistema biodiesel de metanol + glicerina bruta de metanol + metanol nas temperaturas estudadas (30, 45 e 60 °C) estão descritos abaixo.

3.2.3.1 Determinação da fração de glicerol livre

O método utilizado para determinação de glicerol livre (5) foi descrito por Cocks e Van Rede (1966). O método consiste na reação do glicerol com o periodato de sódio (NaIO_4) em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico (Figura 20), este último é utilizado para determinar a quantidade de glicerol através de titulação com NaOH (0,125 N).

O procedimento consiste na preparação da amostra, sendo esta diluída em 50 mL de água destilada, são adicionados de 5 a 7 gotas de azul de bromotimol e a mesma é acidificada com ácido sulfúrico 0,2 N obtendo uma coloração amarela, posteriormente as amostras são neutralizadas com NaOH 0,05 N até um pH de $8,1 \pm 0,1$. Em paralelo o branco é preparado do mesmo modo, mas sem a presença da amostra contendo glicerol. Após o pH atingir $8,1 \pm 0,1$ são adicionadas as amostras e ao branco 50 mL de solução de periodato de sódio (60 g/L), em seguida as amostras ficam no escuro por 30 minutos. Passado esse período, 10 ml de uma solução contendo etileno glicol, (1:1) em volume, são adicionadas às amostras e ao branco e deixadas no escuro por mais 20 minutos, sempre a temperatura ambiente. As amostras são então diluídas até 300 mL com água destilada e tituladas com solução de NaOH 0,125 N utilizando uma bureta de 5 mL com graduação de 0,02 mL. Um potenciômetro (ION PHB 500) foi utilizado durante todo o procedimento, auxiliando no ajuste inicial do pH e na titulação final das amostras, onde deveriam apresentar pH de $8,1 \pm 0,1$ e o branco deveria apresentar pH de $6,5 \pm 0,1$. A percentagem de glicerol livre contida na amostra é determinada com a Equação 9.

$$\text{Glicerol livre } (w_5) = \left[\frac{9,209 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m_a} \right] / 100 \quad (9)$$

Onde: w_5 é a fração mássica de glicerol livre,

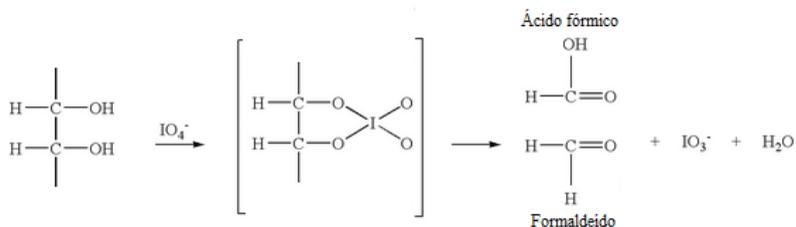
N é a normalidade da solução de NaOH ,

V_1 é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL),

V_2 é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL),

m_a é a massa de amostra utilizada (g).

Figura 20 - Clivagem oxidativa do glicerol na presença do íon periodato.



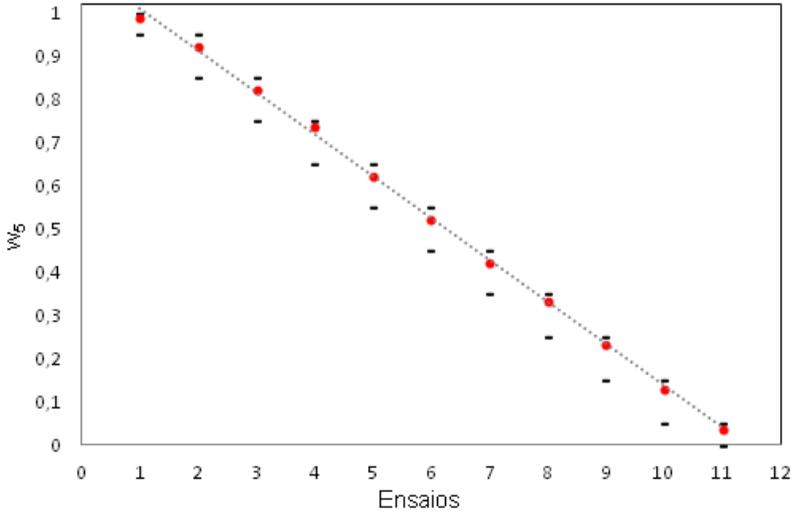
a) Validação da análise convencional de determinação do glicerol

Para validar o teste do periodato de sódio, já descrito no item 3.2.3.1, foi utilizada uma solução padrão com percentagem de glicerol conhecida com fração de pureza variando em uma faixa de 0,95 a 1,00, da marca Lafan. O procedimento consistiu em preparar 11 soluções com diferentes faixas de fração de pureza. Cada uma das faixas foi analisada utilizando o método do periodato de sódio, em triplicata, e seus resultados foram apresentados em curva de calibração apresentadas na Tabela 7 e representadas na Figura 21, juntamente com sua respectiva faixa de concentração.

Tabela 6 - Dados da curva de calibração para a quantificação de glicerol livre utilizando o método do periodato de sódio.

Ensaio	Faixa de pureza em fração mássica (w_5)	Resultado
1	0,95 - 1,00	0,9887 ± 0,0101
2	0,85 - 0,95	0,9213 ± 0,0207
3	0,75 - 0,85	0,8229 ± 0,0029
4	0,65 - 0,75	0,7348 ± 0,0033
5	0,55 - 0,65	0,6205 ± 0,0025
6	0,45 - 0,55	0,5198 ± 0,0018
7	0,35 - 0,45	0,4209 ± 0,0034
8	0,25 - 0,35	0,3334 ± 0,0021
9	0,15 - 0,25	0,2336 ± 0,0067
10	0,05 - 0,15	0,1301 ± 0,0012
11	0,00 - 0,05	0,0377 ± 0,0403

Figura 21 - Curva de calibração para quantificação de glicerol livre utilizando o método do periodato de sódio: (●) pontos de calibração; (■) pontos que determinam a faixa de pureza em fração mássica; (----) ajuste linear; $R^2=0,9991$.



3.2.3.2 Determinação da fração de água

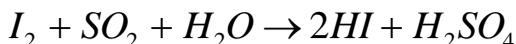
A glicerina bruta apresenta água de lavagem em sua composição, como é possível observar no Anexo 2, e ao adicionar essa glicerina ao sistema, ambas às fases após o equilíbrio podem apresentar um significativo teor de água em sua composição. Para determinar a água presente nas fases do sistema foi utilizado o método Karl Fischer. No procedimento foi utilizado um equipamento de titulação semiautomático, marca Quimis (Figura 22) e solução Karl Fischer Combi Tritant 5 da Apura.

O reagente Karl Fisher é um dessecante poderoso e seu princípio é baseado na redução de I_2 , presente em sua formulação, na presença de água e quando toda a água for consumida a reação cessa (Figura 23).

Figura 22 - Equipamento Karl Fischer (Q349 QUIMIS, Brasil) utilizado para quantificar o teor de água presente nas fases em equilíbrio.



Figura 23 - Redução do I_2 presente na solução Karl Fischer na presença de água.



Fonte: Macedo e Madeira (2013).

Para determinação do teor de água, as amostras das fases glicerínica e éster tiveram suas massas quantificadas (AY220, SHIMADSU do Brasil Ltda., São Paulo/SP, Brasil) e adicionadas a metanol anidro (J.T.Baker, Phillipsburg/USA), com pureza de 99,98%, e em seguida foram tituladas com solução Karl Fischer. As análises foram realizadas em triplicata para cada fase (éster e glicerínica). Para amostras com baixo teor de umidade, como a fase éster, massas maiores eram analisadas para minimizar possíveis erros. O volume de reagente Karl Fischer gasto na titulação da amostra foi então utilizado nos cálculos para teor de umidade segundo as equações:

$$F = \frac{m \times 1000}{V} \quad (10)$$

Onde: F é o fator de correção,

m é a massa da amostra (g),

V é o volume da solução Karl Fischer gasto (mL).

$$\text{Água } (w_6) = \left(\frac{V \cdot F}{10 \cdot m} \right) / 100 \quad (11)$$

Onde: w_6 é a fração mássica de água,

F é o fator de correção,

m é a massa da amostra (g),

V é o volume da solução Karl Fischer gasto (mL).

3.2.3.3 Determinação da fração de metanol

A fração mássica de metanol (solvente) foi determinada através de gravimetria utilizando evaporação em estufa com circulação de ar a 60 °C por um período de 24 horas, após esse período a massa das placas era constante, não ocorrendo mais evaporação. As análises foram realizadas em triplicata para cada fase do equilíbrio (éster e glicerinoso) e foram utilizadas placas de petri previamente pesadas em balança analítica (AY220, SHIMADZU DO Brasil Ltda., São Paulo/SP, Brasil), como demonstrado na Figura 24. Amostras de aproximadamente 1,0 g das fases glicerinoso e éster foram adicionadas as placas. Na evaporação foram considerados voláteis totais (V_t) e sua quantificação foi determinada pela equação:

$$\text{Voláteis } (w_7) = \frac{(m_{inicial} - m_{final})}{m_{inicial}} \quad (12)$$

$$\text{Metanol } (w_3) = \text{Voláteis } (w_7) - \text{Água } (w_6) \quad (13)$$

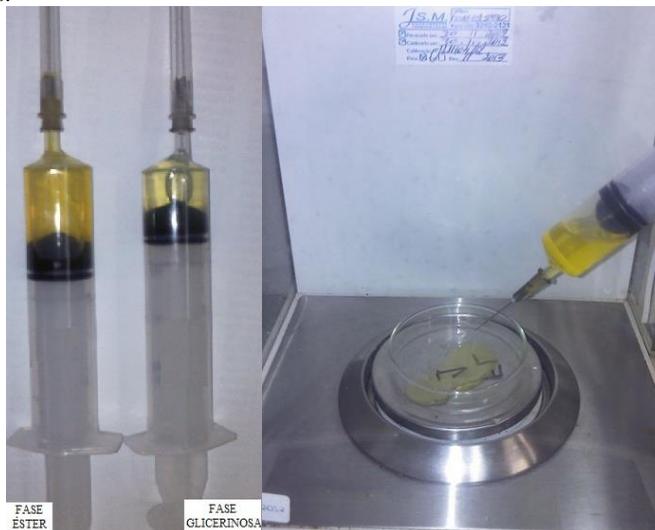
Onde: w_7 é a fração mássica de voláteis ($w_7 = w_3 + w_6$);

$m_{inicial}$ e m_{final} são as massas inicial e final da amostra (g), respectivamente;

w_3 é a fração mássica de metanol;

Para quantificar o metanol foi preciso utilizar a Equação 13, onde a água presente nas fases foi subtraída dos voláteis totais e água. A fração de água das fases foi previamente analisada pelo método Karl Fischer apresentando no item 3.2.3.2.

Figura 24 - Gravimetria da fase éster e da fase glicerínica para quantificação de voláteis.



3.2.3.4 Determinação da fração de ésteres metílicos

A fração mássica de ésteres metílicos (w_1) foi determinada, por diferença, nas fases glicerínica e éster. A Equação 14 fornece a fração mássica de ésteres metílicos.

$$\text{Ésteres metílicos } (w_4) = 1 - w_5 - w_7 - w_8 - w_9 \quad (14)$$

Onde: w_4 é a fração mássica de ésteres metílicos puros das fases em equilíbrio;

w_8 é a fração mássica de impureza do biodiesel metílico;

w_9 é a fração mássica de impureza da glicerina bruta;

3.2.3.5 Impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta

As frações w_8 (impureza do biodiesel metílico) e w_9 (impureza da glicerina bruta) não puderam ser determinadas neste trabalho por limitações analíticas, visto que estas impurezas contêm diversas substâncias provenientes da reação do biodiesel e é difícil definir quais são estas substâncias o que as tornam impossíveis de serem

quantificadas. Portanto, como a fração de ésteres metílicos (w_4) é calculada pela diferença no balanço de massa, o termo (w_4) deveria representar o valor real de éster metílico puro contido nas fases, mas na verdade representa a soma entre o valor real de éster metílico contido nas fases e as impurezas não quantificadas do biodiesel metílico e da glicerina bruta. Este valor pode ser representado conforme as equações 15 e 16:

$$w_{1'} = 1 - w_5 - w_7 \quad (15)$$

$$w_{1'} = w_4 + w_8 + w_9 \quad (16)$$

Onde: $w_{1'}$ é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta encontrada nas fases em equilíbrio (esse termo será chamado de “biodiesel residual”, cuja notação para sua fração mássica será $w_{1'}$).

3.2.4 Elaboração dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido

Os diagramas de fases foram elaborados com o auxílio do software Origin 6.1. A glicerina bruta utilizada no sistema possui água (6) e impurezas (8, 9) e isso foi levado em consideração na elaboração dos diagramas de fases. Para cada temperatura estudada (30, 45 e 60 °C), foram plotados três diagramas de equilíbrio mudando apenas o ponto de mistura do sistema.

O primeiro diagrama representa o sistema biodiesel de metanol (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3), sendo que o ponto de mistura dos compostos respeitou o ponto de mistura do sistema original, retirado da literatura. Para este diagrama, água e impurezas estão inclusas ao ponto de mistura da glicerina bruta. Já para o segundo e terceiro diagrama, as frações da água e das impurezas presentes na glicerina bruta foram calculadas baseadas nos dados fornecidos pelo laudo analítico da BS Bios (Anexo 2). Com esses valores, pontos de mistura não puderam ser determinados, tanto para a água quanto para as impurezas. O segundo diagrama correlacionou os pontos de mistura do metanol e da água, considerando um ponto de mistura para voláteis e em paralelo as impurezas foram adicionadas aos pontos de mistura do biodiesel. O segundo sistema considerou, portanto um sistema pseudoternário de equilíbrio para biodiesel + impurezas da glicerina bruta ($w_1 + w_9$) + glicerol livre (w_5) + voláteis ($w_3 + w_6$). O terceiro diagrama também

considerou o ponto de mistura para voláteis (w_3+w_6), porém o ponto de mistura das impurezas foi adicionado ao ponto de mistura do glicerol livre (w_5+w_9), assim a água presente na glicerina bruta teve seu PM adicionado aos voláteis em ambos os casos.

As fases glicerinosa e éster não sofrem alteração nos três diagramas. Com a alteração do ponto de mistura é possível observar e correlacionar os desvios do balanço de massa global e determinar os pontos de mistura que melhor representam o sistema contendo glicerina bruta.

3.2.5 Cálculo dos desvios no balanço de massa das fases

Para avaliar os desvios no balanço de massa das fases foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e utilizado para sistemas por Lanza et al. (2008) e por Beneti et al. (2014). Conhecendo os desvios do balanço de massa é possível avaliar a qualidade dos dados experimentais.

O procedimento consiste em calcular o valor da massa de ambas as fases líquidas e compará-lo com o valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global.

De acordo com este cálculo, “n” balanços de componente independentes podem ser escritos, com $i = 1, \dots, n$, sendo “i” cada componente do sistema:

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FG} w_i^{FG} + m^{FE} w_i^{FE} \quad (17)$$

Onde: m^{CG} é a quantidade de massa da mistura inicial (composição global);

m^{FG} é a quantidades de massas das fases glicerinosa;

m^{FE} é a quantidades de massas das fases éster;

w_i^{CG} é a fração mássica do componente “i” na mistura inicial;

w_i^{FG} são as frações mássicas do componente “i” nas fases glicerinosa;

w_i^{FE} são as frações mássicas do componente “i” nas fases éster.

Com estas “n” equações, é possível calcular os valores de m^{FG} e m^{FE} , dos valores experimentais w_i^{FG} e w_i^{FE} por um ajuste de mínimos quadrados: se M é a matriz formada pelos valores de w_i^{CG} , B é a matriz transformada (formada pelos valores de w_i^{FG} e w_i^{FE}), e P é a matriz formada pelas quantidades de cada fase (m^{FG} e m^{FE}), os sistemas prévios podem ser escritos como,

$$M = B \cdot P \quad (18)$$

a Equação 18 pode ser reescrita como,

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (19)$$

onde B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $(B^T B)$.

Neste sentido, os valores de m^{FG} e m^{FE} (matriz P), os quais minimizam os erros dos sistemas, podem ser calculados. A massa total calculada ($m^{FG} + m^{FE}$) pode então ser comparada a m^{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta (\%) = \frac{|m^{CG} - (m^{FG} + m^{FE})|}{m^{CG}} \times 100 \quad (20)$$

Segundo Marcilla et al. (1995) desvios relativos abaixo de 0,5 % indicam que os dados experimentais são de boa qualidade. Adicionalmente, pode ser calculado o desvio relativo no balanço de massa das fases para cada componente (δ_i). O desvio relativo para o componente “i” em cada linha de amarração “ N ” é calculado de acordo com a Equação 21.

$$\delta_{i,N}(\%) = \frac{\left| m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG} - \left(m_N^{FG} \cdot w_{i,N}^{FG} + m_N^{FE} \cdot w_{i,N}^{FE} \right) \right|}{m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG}} \times 100 \quad (21)$$

Onde: $w_{i,N}^{CG}$ é a fração mássica do componente “i” associado à massa da composição global m_N^{CG} , sendo gravimetricamente obtidos;

m_N^{FG} e m_N^{FE} são respectivamente as massas da fase glicerínica e éster, calculados pelo procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995);

$w_{i,N}^{FG}$ e $w_{i,N}^{FE}$ são as frações mássicas do componente “i” nas fases glicerínica e éster, respectivamente, as quais são determinadas experimentalmente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho. Primeiramente, a caracterização das matérias-primas e posteriormente dados de equilíbrio líquido-líquido, em fração mássica (w), contendo os pontos de mistura e frações de cada componente presente nas fases glicerinosa e éster. Os compostos utilizados neste trabalho receberam a seguinte notação: (1) biodiesel metílico (97% de pureza); (2) glicerina bruta (>80% de pureza); (3) metanol (composto puro); (4) ésteres metílicos (composto puro); (5) glicerol livre (composto puro); (6) água (composto puro); (7) voláteis (metanol + água); (8) impurezas do biodiesel metílico; (9) impurezas da glicerina bruta. A tabela 8 apresenta a pureza dos compostos utilizados na geração dos pontos de mistura.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A composição do biodiesel e da glicerina bruta utilizadas no trabalho esta detalhada no laudo analítico fornecido pela BS Bios (Anexo 1 e Anexo 2). Foi realizada a validação do laudo analítico para alguns compostos presentes na amostra conforme descrito no item 3.2.1. As análises foram realizadas em triplicata. Outros compostos como ácidos graxos, ésteres, metanol e sais não foram quantificados na validação devido à complexidade de algumas análises e disponibilidade de equipamentos.

Tabela 7 - Resultados das análises de validação do laudo analítico fornecido pela BS Bios.

Ensaio	Validação		Laudo BS Bios	
	Glicerina bruta (%)	Biodiesel (%)	Glicerina bruta (%)	Biodiesel (%)
Glicerol livre	84,772 ± 0,024	0,394 ± 0,018	82,27	0,015
Teor de água	11,495 ± 0,402	0,059 ± 0,008	11,41	0,024
Voláteis totais	11,836 ± 0,008	1,133 ± 0,190	-	-
Metanol	-	-	-	0,1
Ésteres	-	-	-	97

Dos resultados obtidos na validação, a determinação de glicerol livre na amostra de glicerina bruta foi semelhante ao resultado do laudo analítico, apresentando uma diferença aproximada de 3%, já a determinação da água apresentou um desvio menor, de aproximadamente 0,7%. A validação da amostra de biodiesel apresentou maiores desvios em relação ao laudo para o glicerol livre e água. Esse desvio, maior na determinação de glicerol livre e água, pode estar associado a amostras com poucas quantidades desses componentes, como é o caso do biodiesel, o que causaria desvios maiores do resultado por superestimação. Outro fator que pode ter influenciado nos maiores desvios observados é o fato das análises serem realizadas sete meses após o recebimento do biodiesel, podendo esse ter sofrido alterações nesse período.

Um fator muito relevante ao presente estudo esta relacionado à composição da glicerina bruta, como é possível observar na Tabela 8, essa possui uma considerável porcentagem de água (6) além de outras substâncias, que para facilitar a compreensão nesse estudo, serão tratadas como impurezas (9). Então, ao adicionar glicerina bruta aos sistemas analisados, água e impurezas também estariam sendo adicionados e adicionadas, podendo causar influência no equilíbrio.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos para esta análise do índice de acidez do biodiesel e mostra que não houve diferença significativa no resultado se comparado com o laudo O resultado está dentro das especificações do Regulamento Técnico da ANP 4/2012 onde a acidez máxima permitida é de 0,5 mg/g (Anexo 1).

Tabela 8 - Índice de acidez do biodiesel.

	Biodiesel (mg/g)
Validação	0,2934 ± 0,0442
BS Bios	0,30

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

O objetivo inicial do trabalho foi realizar os dados de equilíbrio para ésteres e glicerina bruta oriunda por rota etílica, além da rota metílica. A primeira opção foi conseguir essas matérias-primas da indústria, porém não foi fácil consegui-las, já que a produção nacional se baseia em transesterificação por rota metílica. A UFPR possui uma mini-usina de biocombustíveis em Palotina-PR e nos forneceu biodiesel e glicerina bruta de rota etílica, porém análises complementares demonstraram que a qualidade estava abaixo do esperado, possuindo

ambas as amostras a faixa de 40 a 50% de glicerol livre, ou seja, o processo de transesterificação pode não ter ocorrido completamente e/ou processo de separação não foi adequado. A segunda alternativa foi produzir o biodiesel em laboratório, porém grandes quantidades de glicerina eram necessárias para realizar o equilíbrio e a cada reação pouquíssima glicerina bruta era coletada. O volume da reação era de no máximo 300 mL, então o volume de glicerina formada ficava na faixa de 30 mL. Análises complementares também seriam necessárias para verificar se o biodiesel e a glicerina bruta estariam dentro das especificações da ANP. Devido às análises do equilíbrio dos sistemas metílicos e ajustes dos experimentos das mesmas, o tempo disposto para a produção do biodiesel por rota etílica ficou inviável. Seriam necessários reatores maiores para a produção do biodiesel.

Inicialmente, para as três temperaturas estudadas (30, 45 e 60 °C), a determinação da composição do glicerol livre, descrito no item 3.2.3.1, apresentou enormes desvios entre as análises, e em alguns casos não era possível analisar e plotar as *tielines*, pois os balanços de massa para os componentes nas fases formadas após o equilíbrio extrapolavam o balanço de massa global. A limitação dessa análise estava na estabilização do pH em $8,1 \pm 0,1$ com NaOH 0,05 N, já no início do experimento. As amostras chegavam ao pH indicado e em alguns casos até extrapolavam esse pH ficando extremamente básicas, porém, após agitação voltavam, lentamente, a ficar ácidas. A estabilização foi alcançada somente após um período de 6 horas (com margem de segurança de meia hora sem ocorrer alteração significativa do pH). Esse tempo para estabilização do pH foi determinante para alcançar resultados como os obtidos na curva de calibração do teste de periodato e determinar, com segurança, as composições de glicerol livre nas fases formadas após o equilíbrio, com baixos desvios entre as análises.

Como já mencionado anteriormente, a glicerina bruta adicionada ao sistema possui outros compostos além de glicerol livre que seriam água e impurezas (sais minerais, entre outros) conforme laudo analítico fornecido pela BS Bios (Anexo 2) e o biodiesel possui traços de ácidos graxos (Anexo 1). A estabilização do pH pode ter sido dificultada pelas interações iônicas e polares formadas por essas moléculas, além do que, ácidos graxos, mesmo em pouca quantidade, reagem com NaOH na presença de água, formando sabão (saponificação). Como os compostos da amostra eram bem diluídos na análise, essas reações e interações poderiam acontecer lentamente.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE MISTURA

As Tabelas 9, 10 e 11 apresentam o ponto de mistura experimental (PME) retirado do trabalho de Mazutti et al. (2013) e utilizado para a glicerina bruta (w_2) nos experimentos a 30, 45 e 60 °C, respectivamente. Sabendo que a glicerina bruta (2) possui 82,27% de glicerol livre (5), 11,41% de água (6) em sua composição (Anexo 2) e consequentemente 6,32% de impurezas (9), novos pontos de mistura foram calculados, baseadas no PME da glicerina bruta, para o glicerol livre (w_5), água (w_6) e impurezas (w_9), também representados nas tabelas abaixo.

Tabela 9 - Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 30 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.

		P1	P2	P3	P4	P5	P6
PME	$(100 \cdot w_2)$	47,379	45,3215	33,2745	37,5234	23,127	13,1155
	$(100 \cdot w_5)$	38,9787	37,2860	27,3750	30,8705	19,0266	10,7901
PME	$(100 \cdot w_6)$	5,4059	5,1712	3,7966	4,2814	2,6388	1,4965
	$(100 \cdot w_9)$	2,9944	2,8643	2,3715	2,3715	1,4616	0,8289

Tabela 10 - Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 45 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.

		P1	P2	P3	P4	P5
PME	$(100 \cdot w_2)$	48,0427	42,1161	34,1161	31,5707	16,9991
	$(100 \cdot w_5)$	39,5247	34,6489	28,2015	25,9732	13,9851
PME	$(100 \cdot w_6)$	5,4817	4,8055	3,9113	3,6022	1,9396
	$(100 \cdot w_9)$	3,0363	2,6617	2,1664	1,9953	1,0743

Tabela 11- Dados dos pontos de mistura global experimentais (PME) para os compostos da glicerina bruta (w_2) a 60 °C, sendo: w_5 , glicerol livre; w_4 , água; w_7 , impurezas da glicerina.

		P1	P2	P3	P4	P5	P6
PME	$(100 \cdot w_2)$	46,8101	42,2270	36,2183	28,5112	17,6244	10,3122
	$(100 \cdot w_5)$	38,5518	34,7402	29,7968	23,4562	14,4996	8,4839
PME	$(100 \cdot w_6)$	5,3467	4,8181	4,1325	3,2531	2,0109	1,1766
	$(100 \cdot w_9)$	2,9616	2,6687	2,2890	1,8019	1,1139	0,6517

De acordo com os dados observados nos tabelas anteriores é possível verificar que, sistemas com maior quantidade de glicerina chegam a ter, em média, aproximadamente 8% de água e impurezas adicionadas ao sistema analisado.

4.4 DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL METÁLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 30 °C

Nos resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 30 °C (Tabela 12 e Figura 25), as frações de água presente tanto na fase éster (FE) quanto na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre, mostrando a interação do glicerol com a água por serem ambos polares além de o glicerol ser higroscópico (KIRK-OTHEMER, 2007). Obviamente, a FG é a que possui maior teor de água. Estudos da FG são fundamentais para análise de purificação da glicerina bruta através da relação glicerol-água.

Conforme esperado e verificado na fase éster, o biodiesel e a água são praticamente imiscíveis e não ocorrem alterações significativas no teor de água com o decréscimo de biodiesel. Fator importante para a purificação do mesmo, pois como demonstrado na Figura 3, após a transesterificação, água é utilizada para remoção do glicerol em excesso no biodiesel, necessitando de uma etapa posterior, como a secagem, para retirada da água de lavagem remanescente. Como a água é polar e o biodiesel apolar, sugere-se alternativas de separação que considere a características químicas das moléculas, como adsorção química, também proposta por Rostami et al. (2012).

Ao analisar a Tabela 12, é possível verificar também que a solubilidade do metanol em glicerol é maior que a solubilidade do metanol em biodiesel. O metanol atua como o solvente no equilíbrio.

Assim como observado nos trabalhos de Mazutti et al. (2013a) e Zhou et al (2006) a solubilidade do biodiesel na fase glicerínica é ligeiramente maior que a solubilidade do glicerol da fase éster.

Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C.

	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	44,9358	47,3790	7,7000	1,6864	82,8730	3,1278	12,3128	97,7835	0,1348	1,963	0,1187
P2	38,7839	45,3215	15,9600	4,4761	71,4991	13,4096	10,6152	95,3876	0,5590	3,8514	0,2020
P3	38,9826	33,2745	21,3300	0,9921	60,0436	28,9197	10,0446	95,3105	0,4936	3,8816	0,3143
P4	28,3949	37,5234	34,1900	0,4907	45,1639	47,7033	6,6421	92,5994	0,1906	7,0476	0,1624
P5	29,5155	23,1270	44,5900	0,4106	32,9234	61,7263	4,9397	91,7632	0,4987	7,5798	0,1583
P6	29,7977	13,1155	57,1300	5,0856	14,5340	77,6152	2,7652	85,4292	0,6795	13,6766	0,2147

w_1 : é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15;
 w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Figura 25 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.

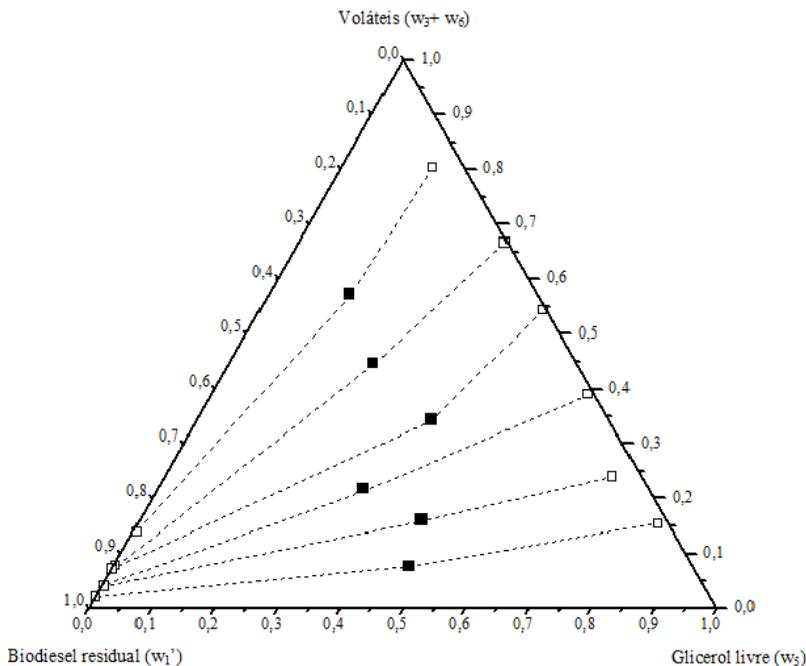


Tabela 13 - Desvios no balanço de massa global das fases éster (FE) e glicerínica (FG) para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(30 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	36,202	45,652	81,8538	80,5869	1,5721
P2	29,852	49,743	79,5955	79,2741	0,4055
P3	31,607	42,128	73,7350	73,4214	0,4271
P4	24,443	56,275	80,7187	81,9326	1,4816
P5	22,908	46,437	69,3453	70,0253	0,9711
P6	21,080	45,448	66,5279	68,3908	2,7239
				Desvio médio	1,3626%

Pela análise do balanço de massa das fases (Tabela 13), o desvio médio foi de 1,36%. Esse desvio pode estar associado às impurezas e a água contida no sistema. Eram esperados que os desvios estivessem relacionados a uma quantificação menor da massa calculada em relação à massa adicionada ao sistema, principalmente para os pontos P1, P2 e P3 que possuem mais glicerina bruta e assim mais impurezas que não foram quantificadas nas análises, porém foi observado o oposto. Para melhor analisar os desvios e a influência desses compostos, novos pontos de mistura foram calculados e analisados.

A Tabela 14 apresenta o ponto de mistura que considera o sistema como pseudoternário formado por biodiesel com impurezas ($w_1 + w_9$) + glicerol livre (w_5) + voláteis ($w_3 + w_6$). O PM das impurezas foi adicionado ao PM do biodiesel e a Figura 26 representa esse sistema. Também as frações da FG e FE são representadas nessa tabela apenas por questão ilustrativa, pois são as mesmas apresentadas e discutidas anteriormente.

A Tabela 15 apresenta os desvios do balanço de massa global considerando esse novo ponto de mistura. O desvio médio observado para esse ponto de mistura, de 1,86%, foi maior que o desvio do sistema anterior. Como é possível observar na Tabela 14, as massas calculadas pelo método da Marcilla et al., (1995) ficaram abaixo da massa adicionada ao sistema, com exceção do ponto P5. Esse fato pode ser explicado pelas impurezas, que não foram quantificadas. Os pontos que apresentaram maiores desvios, P1 e P2, são os que possuem maior fração de glicerina bruta e conseqüentemente mais impurezas, reforçando o fato de que a não quantificação possa ter influenciado nesse resultado.

Tabela 14 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas ($w_1 + w_9$) + glicerol livre (w_5) + voláteis ($w_3 + w_6$) para a fase éster (FG) e fase glicerínosa (FE) a $(30 \pm 0,1)$ °C.

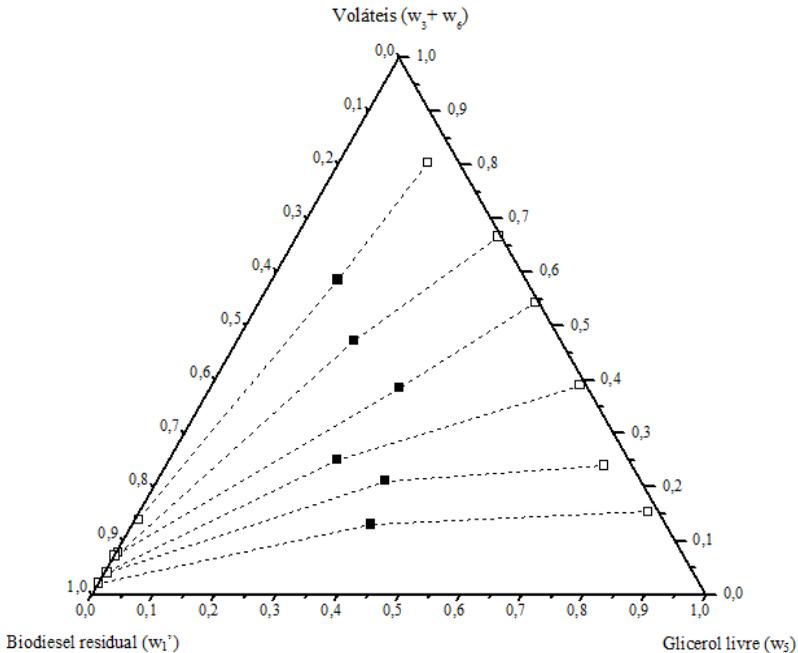
	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100(w_1 + w_9)$	$100w_5$	$100(w_3 + w_6)$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	47,93019	38,97873	13,10595	1,6864	82,8730	3,1278	12,3128	97,7835	0,1348	1,963	0,1187
P2	41,6482	37,286	21,13118	4,4761	71,4991	13,4096	10,6152	95,3876	0,559	3,8514	0,2020
P3	41,08554	27,37497	25,12663	0,9921	60,0436	28,9197	10,0446	95,3105	0,4936	3,8816	0,3143
P4	30,76643	30,87052	38,47142	0,4907	45,1639	47,7033	6,6421	92,5994	0,1906	7,0476	0,1624
P5	30,9771	19,02656	47,22879	0,4106	32,9234	61,7263	4,9397	91,7632	0,4987	7,5798	0,1583
P6	30,62662	10,7901	58,62647	5,0856	14,5340	77,6152	2,7652	85,4292	0,6795	13,6766	0,2147

w_1 é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Tabela 15 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínosa (FE) a $(30 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	38,905	38,686	77,5908	80,5869	3,7178
P2	32,764	43,385	76,1482	79,2741	3,9432
P3	33,549	38,893	72,4418	73,4214	1,3341
P4	26,875	54,967	81,8421	81,9326	0,1105
P5	24,176	46,847	71,0232	70,0253	1,4250
P6	21,741	46,220	67,9604	68,3908	0,6293
				Desvio médio	1,8600%

Figura 26 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a $(30 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.



A Tabela 16 apresenta o ponto de mistura da glicerina modificado, as impurezas da glicerina (9) foram adicionados ao PM do glicerol livre, neste caso a água presente na glicerina, que antes era contabilizada junto ao ponto de mistura da, foi adicionada aos voláteis, a Figura 26 representa esse sistema. As frações da FG e FE, já descritas também são representas nessa tabela.

O desvio médio do balanço de massa global para esse novo PM foi de 1,7236% (Tabela 17). As massas calculadas pelo método da Marcilla et al. (1995) ficou abaixo da massa adicionada ao sistema na maioria dos pontos. Como já dito anteriormente, esse é um comportamento esperado já que a impurezas não foram quantificadas, mas foram adicionadas ao sistema através da glicerina bruta.

Tabela 16 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($30 \pm 0,1$) °C.

	PME			FG				FE			
	$100w_1$	$100(w_5+w_9)$	$100(w_3+w_6)$	Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	44,9358	41,9731	13,1059	1,6864	82,8730	3,1278	12,3128	97,7835	0,1348	1,963	0,1187
P2	38,7839	40,1503	21,1312	4,4761	71,4991	13,4096	10,6152	95,3876	0,559	3,8514	0,202
P3	38,9826	29,4779	25,1266	0,9921	60,0436	28,9197	10,0446	95,3105	0,4936	3,8816	0,3143
P4	28,3949	33,2420	38,4714	0,4907	45,1639	47,7033	6,6421	92,5994	0,1906	7,0476	0,1624
P5	29,5155	20,4882	47,2288	0,4106	32,9234	61,7263	4,9397	91,7632	0,4987	7,5798	0,1583
P6	29,7977	11,6190	58,6265	5,0856	14,5340	77,6152	2,7652	85,4292	0,6795	13,6766	0,2147

w_1 : é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15;
 w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Figura 27 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a ($30 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.

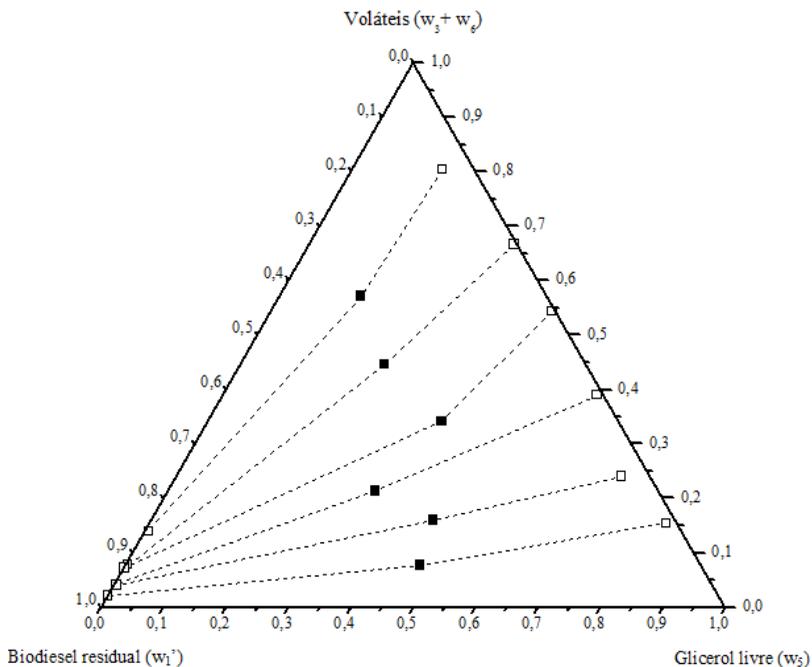


Tabela 17 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($30 \pm 0,1$) °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	36,381	41,515	77,8956	80,5869	3,3396
P2	30,223	46,300	76,5221	79,2741	3,4714
P3	31,767	40,894	72,6611	73,4214	1,0355
P4	24,696	56,898	81,5940	81,9326	0,4133
P5	22,993	47,588	70,5815	70,0253	0,7942
P6	21,049	46,461	67,5101	68,3908	1,2877
				Desvio médio	1,7236%

Baseado nos cálculos da impureza da Tabela 9, o desvio médio mais indicado para o sistema a 30 °C é de 2,1487% e inicialmente compará-lo com o primeiro ponto de mistura utilizado na análise, onde o desvio médio do balanço de massa foi de 1,3626% seria lógico, porém é importante ressaltar que um desvio máximo de até 2,9944% é compreensível para o ponto P1, por exemplo, e descreveria com maior veracidade o sistema. Para esse estudo com glicerina bruta, baixos desvios não significam, necessariamente, bons resultados. Os pontos de mistura que apresentaram glicerina (w_5+w_9) apresentaram bons resultados quanto maior a fração de glicerina adicionada ao sistema.

4.5 DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BODIESEL METÍLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 45 °C

Os resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 45 °C são apresentados na Tabela 17 e representados na Figura 28. O comportamento dos componentes das fases apresentam os mesmos perfis verificados a 30 °C. As frações de água presente tanto na fase éster (FE) quanto na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre e a FG possui uma maior quantidade de água dissolvida.

O biodiesel e a água são praticamente imiscíveis e não ocorrem alterações significativas no teor de água com o decréscimo de biodiesel. A solubilidade do metanol em glicerol é maior que a solubilidade do metanol em biodiesel. Da mesma forma que o sistema a 30 °C a solubilidade do biodiesel na fase glicerínica é ligeiramente maior que a solubilidade do glicerol da fase éster.

O que pode ser verificado é que o aumento da temperatura de 30 °C para 45 °C influenciou na solubilidade do metanol na FG e na FE. Os outros compostos não apresentaram variações consideráveis relacionados a temperatura.

A Tabela 19 apresenta os desvios do balanço de massa global do sistema, com desvio médio de 2,2261%. Os pontos com maior quantidade de glicerina bruta apresentaram maiores desvios, porém estão relacionados a um cálculo superestimado da massa, o que não está de acordo com o sistema que deve apresentar um cálculo subestimado da massa, pois as impurezas não foram mensuradas e sim contabilizadas junto com o biodiesel.

Tabela 18 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3), a $(45 \pm 0,1)$ °C.

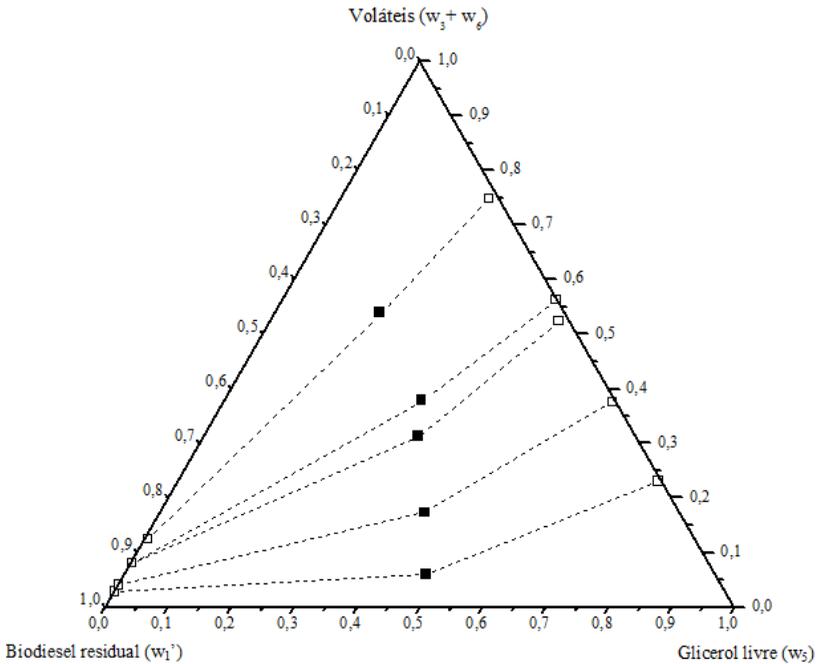
	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1'$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	46,5249	48,0427	5,9100	0,5288	76,4633	11,5608	11,4471	97,0546	0,1278	2,8063	0,0113
P2	40,5914	42,1161	17,3600	0,5877	61,8200	28,5018	9,0905	95,8089	0,1724	3,9601	0,0586
P3	34,5375	34,2793	31,3200	1,6575	45,9732	45,3967	6,9726	91,6714	0,2875	7,948	0,0931
P4	30,6603	31,5707	37,7600	0,1636	43,5993	49,4844	6,7527	91,7127	0,2976	7,7451	0,2446
P5	29,6298	16,9991	53,5300	1,6001	23,6025	71,4002	3,3972	87,0051	0,5992	12,0045	0,3912

w_1' é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Tabela 19 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerínosa (FG) a $(45 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	38,319	47,907	86,2258	81,3164	6,0375
P2	32,607	47,654	80,2610	78,2773	2,5342
P3	16,938	29,554	46,4921	46,9657	1,0083
P4	24,472	48,821	73,2939	73,8603	0,7668
P5	14,221	28,884	43,1044	43,4448	0,7836
				Desvio médio	2,2261%

Figura 28 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(45 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: \square , FE e FG; \blacksquare , PM; ---, linhas experimentais de amarração.



A Tabela 20 apresenta o ponto de mistura que considera o sistema por biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a 45 °C. O PM das impurezas foi adicionado ao PM do biodiesel e a Figura 29 representa esse sistema. Também as frações da FG e FE são representas.

A Tabela 21 apresenta os desvios do balanço de massa global considerando esse novo ponto de mistura. O desvio médio foi o mais baixo observado no estudo, de 0,7265%.

Tabela 20 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínosa (FE) a $(45 \pm 0,1)$ °C.

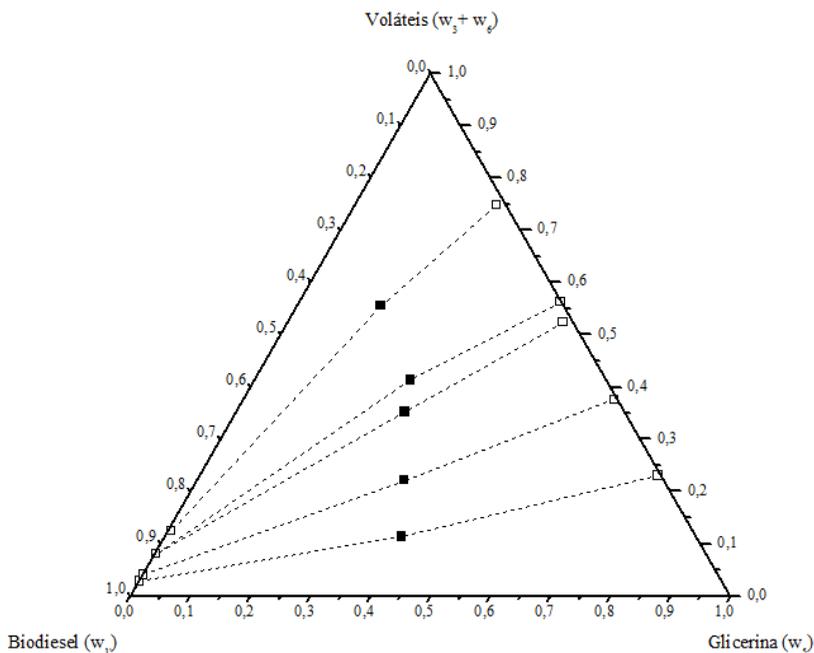
	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100(w_1+w_9)$	$100w_5$	$100(w_3+w_6)$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	49,561157	39,5247	11,3917	0,5288	76,4633	11,5608	11,4471	97,0546	0,1278	2,8063	0,0113
P2	43,253157	34,6489	22,1655	0,5877	61,8200	28,5018	9,0905	95,8089	0,1724	3,9601	0,0586
P3	36,703907	28,2015	35,2313	1,6575	45,9732	45,3967	6,9726	91,6714	0,2875	7,948	0,0931
P4	32,655533	25,9732	41,3622	0,1636	43,5993	49,4844	6,7527	91,7127	0,2976	7,7451	0,2446
P5	30,704188	13,9851	55,4696	1,6001	23,6025	71,4002	3,3972	87,0051	0,5992	12,0045	0,3912

w_1 é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Tabela 21 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínosa (FE) a ($45 \pm 0,1$) °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	41,062	41,207	82,2688	81,3164	1,1713
P2	35,031	43,378	78,4091	78,2773	0,1685
P3	18,261	28,709	46,9702	46,9657	0,0098
P4	26,347	48,045	74,3920	73,8603	0,7200
P5	14,810	29,314	44,1239	43,4448	1,5630
				Desvio médio	0,7265%

Figura 29- Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a ($45 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.



A Tabela 22 apresenta o ponto de mistura que o biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6). O PM das impurezas foi adicionado ao PM do glicerol livre, a Figura 30 representa esse sistema. As frações da FG e FE, já descritas também são representadas nessa tabela.

O desvio médio do balanço de massa global para esse novo PM foi baixo, de 0,7421% (Tabela 23).

Para os cálculos da impureza da Tabela 10, o desvio médio indicado para o sistema a 45 °C é de até 2,1868 %. Para os sistemas com maior quantidade de glicerina, os pontos P1, P2 e P3 são admitidos desvios de até 3,0363%. Os sistemas a 45 °C apresentaram desvios mais baixos para os PM's do biodiesel adicionado as impurezas e do glicerol livre adicionado às impurezas. Menores desvios, necessariamente não estão relacionados a melhores resultados, pois já era esperado desvios médios de até 2,1868% para o sistema a 45 °C.

Tabela 22 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_6) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($45 \pm 0,1$) °C.

	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_6)				Voláteis (w_6)			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	46,5249	42,5610	11,3917	0,5288	76,4633	11,5608	11,4471	97,0546	0,1278	2,8063	0,0113
P2	40,5914	37,3107	22,1655	0,5877	61,8200	28,5018	9,0905	95,8089	0,1724	3,9601	0,0586
P3	34,5375	30,3680	35,2313	1,6575	45,9732	45,3967	6,9726	91,6714	0,2875	7,948	0,0931
P4	30,6603	27,9685	41,3622	0,1636	43,5993	49,4844	6,7527	91,7127	0,2976	7,7451	0,2446
P5	29,6298	15,0595	55,4696	1,6001	23,6025	71,4002	3,3972	87,0051	0,5992	12,0045	0,3912

w_1 é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Figura 30 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a ($45 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.

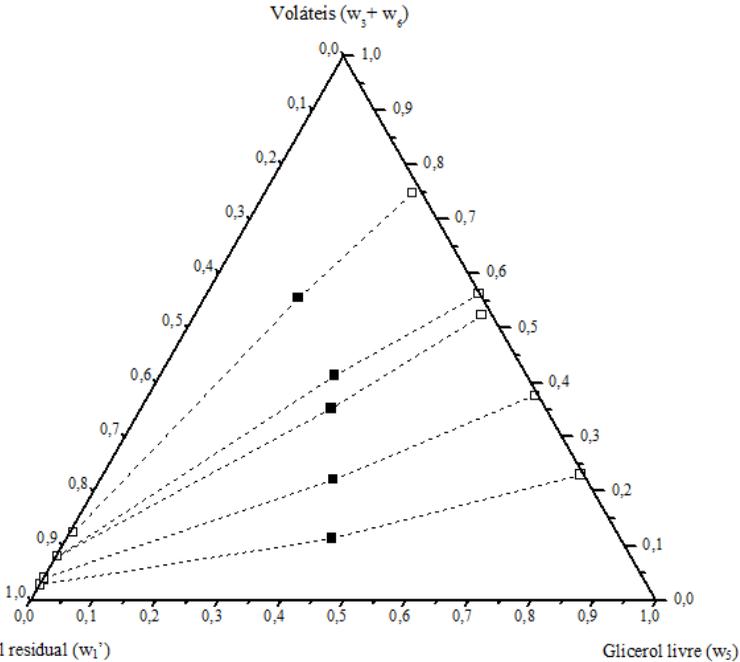


Tabela 23 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($45 \pm 0,1$) °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	38,496	44,184	82,6797	81,3164	1,6766
P2	32,806	45,906	78,7117	78,2773	0,5550
P3	17,091	29,777	46,8678	46,9657	0,2084
P4	24,678	49,466	74,1439	73,8603	0,3840
P5	14,252	29,578	43,8301	43,4448	0,8869
				Desvio médio	0,7421%

4.6 DADOS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CONTENDO BODIESEL METÁLICO, GLICERINA BRUTA E METANOL A 60 °C

Nos resultados obtidos para o sistema contendo biodiesel metílico, glicerina bruta e metanol a 60 °C (Tabela 24 e Figura 31). O comportamento dos compostos dos sistemas foi semelhante ao observado nas outras temperaturas (30 e 45 °C). As frações de água presente na FE e na FG aumentam com o aumento de glicerol livre e a FG possui uma maior quantidade de água dissolvida.

O biodiesel e a água são praticamente imiscíveis e não ocorrem alterações significativas no teor de água com o decréscimo de biodiesel.

Também foi observado, assim como nas outras temperaturas, que a solubilidade do metanol em glicerol é maior que a solubilidade do metanol em biodiesel. A solubilidade do biodiesel na fase glicerosa é ligeiramente maior que a solubilidade do glicerol da fase éster.

O que pode ser verificado é que com o aumento da temperatura de 30 °C para 60 °C a solubilidade do metanol aumentou na FG e na FE.

Os desvios observados na Tabela 25 para os pontos P3, P4 e P5 estão relacionados a um cálculo subestimado da massa nas fases, o que é esperado. Para os outros pontos os desvios são relacionados a um cálculo maior da massa calculada em relação à massa adicionada. A análise de gravimétrica pode ter sido superestimada, já que as impurezas também podem conter voláteis e/ou reagir formando voláteis.

Tabela 24 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerinosa (FG) a $(60 \pm 0,1)$ °C.

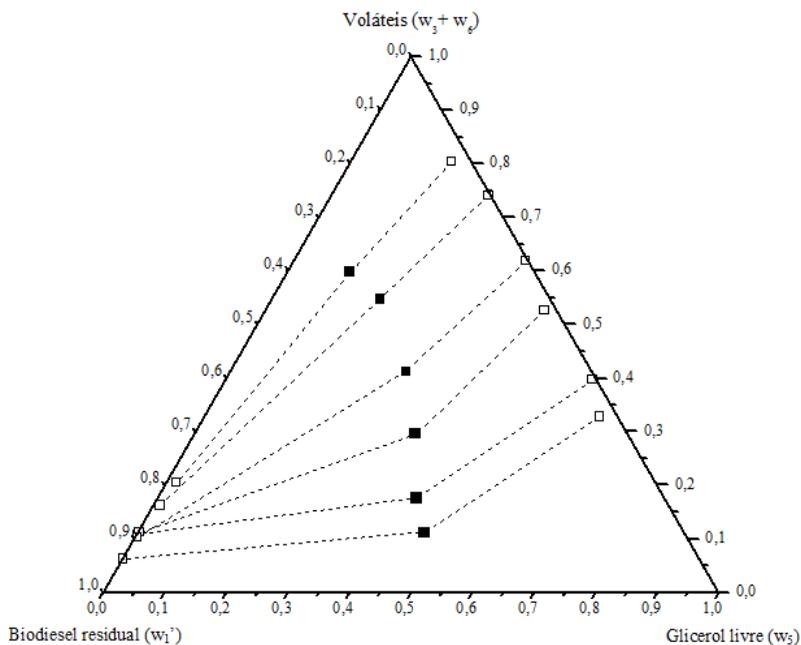
	PME			FG				FE			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	41,9005	46,8601	11,2700	2,9477	64,2605	22,9535	9,8384	93,5271	0,1714	6,2549	0,0466
P2	40,1699	42,2270	17,7100	0,6452	59,6932	30,2803	9,3813	88,9779	0,2303	10,7273	0,0645
P3	34,2700	36,2183	29,5200	1,9482	45,3445	44,5344	8,1729	88,4851	0,3403	11,1018	0,0729
P4	30,1290	28,5112	41,3600	0,4299	37,7247	55,9076	5,9379	89,3206	0,4989	9,786	0,3945
P5	27,7857	17,6244	54,5900	0,3027	25,6287	69,8091	4,2595	82,6101	1,1812	15,5621	0,6450
P6	30,0827	10,3122	59,6100	3,1144	16,4501	78,7963	1,9100	77,7862	1,7783	19,3979	1,0376

w_1 é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15;
 w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Tabela 25 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a $(60 \pm 0,1)$ °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	33,594	50,660	84,2536	80,1176	5,1625
P2	33,881	46,180	80,0601	78,2956	2,2536
P3	17,215	29,152	46,3671	47,2960	1,9642
P4	24,152	47,463	71,6158	72,8635	1,7123
P5	23,193	46,194	69,3872	69,4808	0,1348
P6	15,275	27,327	42,6021	42,2752	0,7731
				Desvio médio	2,0001%

Figura 31 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura biodiesel metílico (1) + glicerina bruta (2) + metanol (3) a $(60 \pm 0,1)$ °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.



Os desvios observados na Tabela 26, relacionando o PM do biodiesel com o PM das impurezas (Tabela 27) apresentou desvio médio menor de 1,4445%. Os sistemas com menores desvios foi o que considerou o PM da glicerina com o PM das impurezas, representado pela Tabela 28, com desvios calculados na Tabela 29.

Tabela 26 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_9) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.

	PME			FG				FE			
				Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
	$100(w_1+w_9)$	$100w_2$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	44,8620	38,5518	16,6167	2,9477	64,2605	22,9535	9,8384	93,5271	0,1714	6,2549	0,0466
P2	42,8387	34,7402	22,5281	0,6452	59,6932	30,2803	9,3813	88,9779	0,2303	10,7273	0,0645
P3	36,5590	29,7968	33,6525	1,9482	45,3445	44,5344	8,1729	88,4851	0,3403	11,1018	0,0729
P4	31,9309	23,4562	44,6131	0,4299	37,7247	55,9076	5,9379	89,3206	0,4989	9,786	0,3945
P5	28,8995	14,4996	56,6009	0,3027	25,6287	69,8091	4,2595	82,6101	1,1812	15,5621	0,6450
P6	30,7344	8,4839	60,7866	3,1144	16,4501	78,7963	1,9100	77,7862	1,7783	19,3979	1,0376

w_1 , é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15; w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Figura 32 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo como ponto de mistura biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_6) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) a ($60 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais.

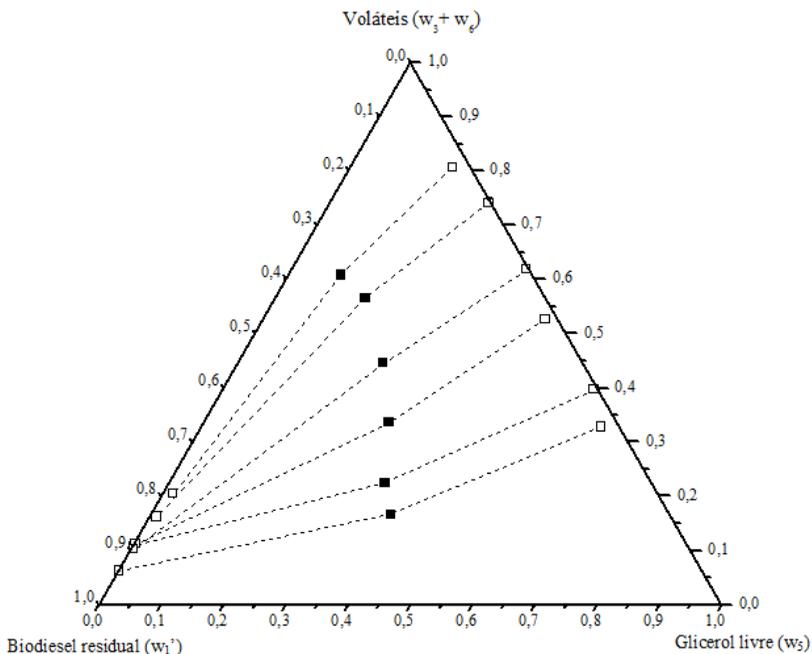


Tabela 27 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel metílico com impurezas (w_1+w_6) + glicerol livre (w_5) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%) relativo (%)
P1	36,731	44,988	81,7193	80,1176	1,9992
P2	36,941	42,013	78,9538	78,2956	0,8406
P3	18,770	28,230	46,9998	47,2960	0,6264
P4	25,885	47,393	73,2787	72,8635	0,5699
P5	24,279	46,754	71,0338	69,4808	2,2351
P6	15,650	27,638	43,2881	42,2752	2,3960
				Desvio médio	1,4445%

Tabela 28 - Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FG) e fase glicerínica (FE) a ($60 \pm 0,1$) °C.

	PME			FG				FE			
	$100w_1$	$100(w_5+w_7)$	$100w_6$	Voláteis (w_7)				Voláteis (w_7)			
				$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_5$	$100w_3$	$100w_6$
P1	41,9005	41,5134	16,6167	2,9477	64,2605	22,9535	9,8384	93,5271	0,1714	6,2549	0,0466
P2	40,1699	37,4089	22,5281	0,6452	59,6932	30,2803	9,3813	88,9779	0,2303	10,7273	0,0645
P3	34,2700	32,0858	33,6525	1,9482	45,3445	44,5344	8,1729	88,4851	0,3403	11,1018	0,0729
P4	30,1290	25,2581	44,6131	0,4299	37,7247	55,9076	5,9379	89,3206	0,4989	9,786	0,3945
P5	27,7857	15,6135	56,6009	0,3027	25,6287	69,8091	4,2595	82,6101	1,1812	15,5621	0,6450
P6	30,0827	9,1356	60,7866	3,1144	16,4501	78,7963	1,9100	77,7862	1,7783	19,3979	1,0376

w_1 : é a fração mássica de ésteres metílicos somada as impurezas do biodiesel metílico e da glicerina bruta calculada pela eq. 15;
 w_5 = glicerol livre; w_6 = água; $w_7 = w_3 + w_6$.

Figura 33 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema pseudoternário contendo nos pontos de mistura contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) a ($60 \pm 0,1$) °C: □, FE e FG; ■, PM; ---, linhas experimentais de amarração.

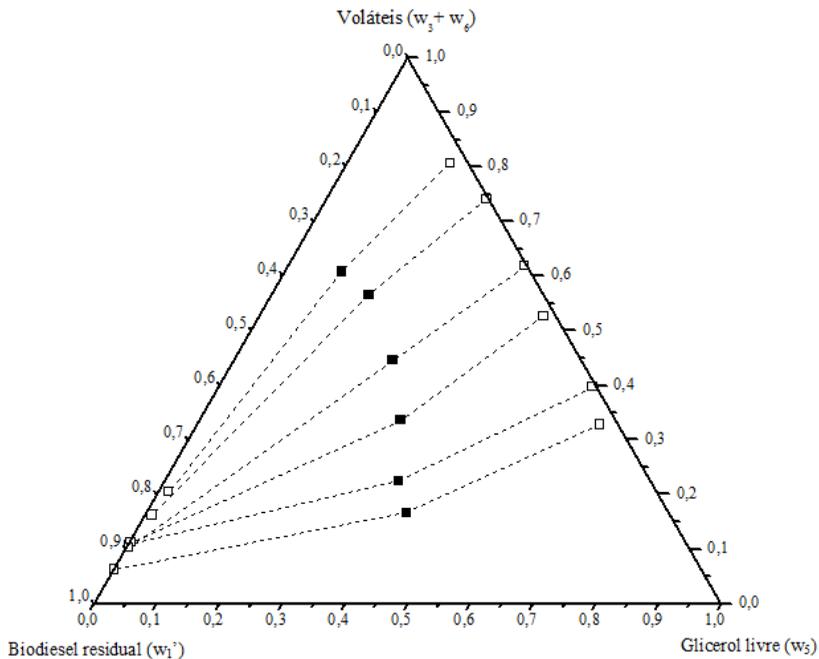


Tabela 29 - Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema contendo biodiesel metílico (1) + glicerina (w_5+w_9) + voláteis (w_3+w_6) para a fase éster (FE) e fase glicerínica (FG) a ($60 \pm 0,1$) °C.

	Massa FG calculada	Massa FE calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
P1	34,040	48,032	82,0726	80,1176	2,4402
P2	34,471	44,653	79,1234	78,2956	1,0572
P3	17,455	29,412	46,8669	47,2960	0,9073
P4	24,346	48,528	72,8737	72,8635	0,0140
P5	23,298	47,274	70,5723	69,4808	1,5709
P6	15,280	27,797	43,0767	42,2752	1,8959
				Desvio médio	1,3143%

Para os cálculos da impureza da Tabela 11, o desvio médio máximo aceito para o sistema a 60 °C é de até 2,9616 %. Para os sistemas com maior quantidade de glicerina, os pontos P1, P2 e P3 são admitidos desvios de até 3,0363%.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que métodos analíticos utilizados para determinar as composições da fase glicerínica e da fase éster apresentaram um bom desempenho nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Quanto à determinação de glicerol livre nas fases, a dificuldade inicial foi observada e corrigida, verificando a necessidade de um período de estabilização do pH próximo a 6 horas.

Foi verificado que a solubilidade da água presente nas amostras depende diretamente da fração de glicerol livre, quanto maior a fração de glicerol maior será a fração de água. Do mesmo modo foi possível observar que a solubilidade da água diminui com o aumento de biodiesel na fase.

Os dados de equilíbrio para os sistemas determinados nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, não apresentaram variação considerável da região bifásica. Foi possível observar um aumento da miscibilidade do metanol com o aumento da temperatura.

Conhecer a curva de solubilidade dos componentes estudados nesse sistema, em diferentes temperaturas é fundamental para prever o comportamento das fases e o caminho da reação, estabelecendo melhores condições de operação dos equipamentos e assim melhorar os processos de separação e purificação dos compostos produzidos após a reação de transesterificação.

Utilizar glicerina bruta para analisar o equilíbrio de sistemas reacionais da produção de biodiesel faz uma aproximação à realidade industrial. Calcular diferentes pontos de mistura para os sistemas ajudou a verificar que desvios maiores estão relacionados, em geral, a uma maior quantidade de impurezas no sistema. Desvios médios de até 3% são aceitáveis para os sistemas em estudo, pois caracteriza a fração mássica de impurezas adicionadas ao sistema, porém não foi possível prever durante o equilíbrio se ocorreram reações que influenciaram em uma maior estimativa das massas calculadas em relação às massas adicionadas.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que métodos analíticos utilizados para determinar as composições da fase glicerínica e da fase éster apresentaram um bom desempenho nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Nos resultados obtidos, a todas as temperaturas, as frações de água presente na fase glicerínica (FG) aumentam com o aumento de glicerol livre, demonstrando a interação do glicerol com a água por serem ambos polares. Quanto maior a fração

de glicerina no sistema, maior o teor de água identificado nas análises, porém, esse teor de água não está associado ao desvio observado no balanço de massa. Para as temperaturas mais elevadas, 45 e 60 °C, o desvio no balanço de massa foi maior que o esperado, ficando o erro associado à determinação de glicerol livre.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando glicerina bruta e biodiesel oriundos da reação de transesterificação por rota etílica.

Realizar o equilíbrio líquido-líquido com glicerina bruta utilizando células resistentes a pressão para poder testar temperaturas superiores a 60 °C.

Devido à dificuldade observada para a determinação do glicerol livre, outros métodos de determinação poderiam ser utilizados para validar o Teste do Periodato, como cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês “Gás Chromatography Mass Spectrometry”).

Realizar a modelagem termodinâmica dos dados utilizando diferentes modelos para determinar os coeficientes de atividade e compará-los, modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG.

A fase éster apresenta menores quantidades de glicerol livre e sua determinação depende da quantidade de amostra utilizada na análise. Após o equilíbrio, em alguns casos, o volume da fase não era suficiente para obter um desvio baixo entre as análises, e diversos experimentos foram necessários para obter um resultado satisfatório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALUNOS ONLINE. Disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/quimica>> Acesso em 17/01/2014.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Bicombustíveis*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 17/01/2014.
- BARROS, G.S.A.C.; SILVA, A. P.; PONCHIO, L. A.; ALVES, L. A.; OSAKI, M., CENAMO, M. Custos de Produção de Biodiesel no Brasil. *Revista de Política Agrícola*, 3, 36-50, 2006.
- BENETI, S. C.; PRIAMO, W. L.; LANZA, M.; KUNITA, M.H.; MAZUTTI, M. A.; CARDOSO FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. Determination of liquid-liquid equilibrium data for biodiesel containing ternary systems using near infrared technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30, 23-31, 2013.
- BENETI, S. C.; LANZA, M.; MAZUTTI, M. A.; KUNITA, M.H.; CARDOSO FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. Experimental (liquid + liquid) equilibrium data for ternary and quaternary mixtures of fatty acid methyl and ethyl esters (FAME/FAEE) from soybean oil. *The Journal of chemical thermodynamics*, 68, 60-70, 2014.
- BENETI, S. C.; PRIAMO, W. L.; LANZA, M.; KUNITA, M.H.; MAZUTTI, M. A.; CARDOSO FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. Determination of liquid-liquid equilibrium data for biodiesel containing ternary systems using near infrared technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30, 23-31, 2013.
- BIODIESELBR. Influência do álcool na produção de biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em 14/01/2014.
- BRISSON, D; VOHL, MC; ST-PIERRE, J; HUDSON, TJ; GAUDET, D. *Glycerol: a neglected variable in metabolic process?* In: **BioEssays** v.23, pp.534-542, 2001.
- CARDOSO et al. Nova metodologia de obtenção do carbonato de glicerina. In: *2º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL*, 2007, Brasília.

ČERČE, T.; PETER, S.; WEIDNER, E. Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 9535-9541, 2005.

CSERNICA, S. N.; HSU J.T. Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel-Glycerol-Methanol. *Department of Chemical Engineering, Lehigh University, 111 Research Drive, Bethlehem, Pennsylvania 18015, United States. 2011.*

CHICUTA, A. M.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL, M. R. W. Síntese de monoglicerídeos a partir de óleos de soja comercial. *In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (2005).*

COOCKS, L. V.; VAN REDE, C. *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis*. Acad. Press, Londres, p. 404, 1966.

DEMIRBAS, A. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. *Energy Conversion and Management*, 49, 125-130, 2008.

FEITOSA, F. X.; RODRIGUES, M. L.; VELOSO, C. B.; CAVALCANTE, Jr., C. L.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; SANT'ANA, H. B. Viscosities and Densities of Binary Mixtures of Coconut + Colza and Coconut + Soybean Biodiesel at Various Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Publication Date (Web): March 3, 2010.

FERNANDO S. et al. Biorefineries: Current Status, Challenges and Future Direction. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 1727 - 1737, 2006.

FERNANDO, S. et al. Glycerol Based Automotive Fuel from Future Biorefinaries. *Energy & Fuels*, v. 86, p. 2806 - 2809, 2007.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405-416, 2001.

GONÇALVES et al. Biogásolina: produção de éteres e ésteres de glicerina. *In: 1º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL*, 2006, Brasília.

IMANDI, S. B. et al. Optimization of Médium Constituents for the Production of Citric Acid from byproduct Glycerol Using Doehler Experimental Design. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, p. 1367 - 1372, 2007.

JUNGERMANN, E. SONNTAG, N. O. V. Glycerine: A key cosmetic ingredient. *Book, Edited (ISBN 0824784650)*. 1991.

MENDES D.B; SERRA J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 01-134, jul./dez. 2012.

LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 5-15, 2008.

LIDE, D. R. *Hanbook of Chemistry and Physics*. 86. ed. New York: CRC. 2006.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). *Journal of Chemical & Engineering. Data*, v. 53, p. 359-362, 2008.

MACEDO G. A.; MADEIRA J. V. J. Meios de cultura de resíduo de bagaço de laranja para produção simultânea das enzimas fitase e tanase pelo microorganismo *paecilomyces variotii* através de fermentação sólida, enzimas obtidas e seus usos. *Submetido a patente WO2013020188 A1*. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. 2011.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GÁRCIA, A. N. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas quaternários água-etanol-acetona e cloreto de sódio a 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 112, 73-289 (1995).

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOSO FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Themophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid+Liquid) Equilibrium Data for Castor Oil Biodiesel. *The Journal of chemical thermodynamics*, 62, 17-26, 2013a.

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOSO FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Thermophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid+Liquid) Equilibrium Data for soybean Biodiesel. *The Journal of chemical thermodynamics*, 58, 83-94, 2013b.

McCABE, ER. Disorders of glycerol metabolism. In: The metabolic bases of inherited disease, 7^{ed}. New York: McGraw-Hill Book Co. pp. 1631-1652, 1995.

MEIRELLES, A. J. A.; PASTORE, G. Alimentos, Combustíveis Renováveis e Bioprodutos. Valor Econômico. São Paulo, 28 de maio de 2007.

MENDES D.B; SERRA J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 01-134, jul./dez. 2012.

MORIN, P.; HAMAD, B.; SAPALY, G.; CARNEIRO ROCHA, M. G.; OLIVEIRA, P. G. P.; GONZALEZ, W. A.; SALES, E. A.; ESSAYEM, N. Transesterification of Rapeseed Oil with Ethanol. I. Catalysis with Homogeneous Keggin Heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*, 330, 69-76, 2007.

MORRISON, LR. *Glycerol*. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, 921-932, 1994.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, São Paulo, v.32, n.3 2009.

MOULONGUI, Z.; MARECHAL, P.; DINH, N. T. Policarbonato de glicerol, composições orgânicas contendo o mesmo e processo de obtenção das referidas composições. *Patente n° PI 0514233-4 A*. 3 de junho de 2008.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL T.; WOZNY, G.; SCHOMAICKER, R. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. *Institut für Chemie and Fachgebiet Dynamik und*

Betrieb technischer Anlagen, Technische UniVersita't Berlin, Berlin 10623, Germany.2006.

NEVOIGT, E.; STAHL, U. *Article first published online: 17 ... FEMS Microbiology Reviews*. Volume 21, Issue 3, pages 231–241, November 1997.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C.; RAMALHO, T. C. Obtenção de acroleína a partir de glicerol residual da produção de biodiesel. *Patente n° PI 0904580-5A2*. 8 de setembro de 2009.

OLIVEIRA, M. Petroquímica verde - Glicerina que sobra da produção de biodiesel será usada para produzir polipropileno. *Pesquisa FAPESP*, São Paulo, n. 149, julho 2008.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Quím. Nova* [online]. 1998, vol.21, n.6, pp. 744-754. ISSN 0100-4042.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330, 2005.

POSADA-DUQUE, J. A.; CARDONA-ALZATE, C. A.; Análisis de la Refinación de Glicerina Obtenida como Coproducto en la Producción de Biodiésel. *Tese de doutorado*. Ingenieria Univ. Bogota - Colombia, ISSN 0123-2126, 14, 9-27, 2010.

POSADA J.A. CARDONA C.A., CETINA D.M. Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado. *Bioglycerol as raw material to obtain added value products*. Orrego C.E.2009.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F. e SUAREZ, P. A. Z. History and Policy of Biodiesel In Brazil. *Energy Policy*, 35, 5393-5398, 2007.

RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current Status of Biodiesel Development in Brazil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 123, 807-819, 2005.

RAMOS, L. P.;* SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel . *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel. *Bioresource Technology*, 99, 3975-3981, 2008.

REVISTA PESQUISA FAPESP, Biodiesel em Ascensão. *Revista Pesquisa FAPESP*, Edição 134, p. 62-68, Abril de 2007. Disponível na Internet:

<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3200&bd=1&pg=1>.

RAMOS, L. P.;* SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel . *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

ROBRA, S. Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos. *Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente*). Universidade Estadual de Santa Cruz– UESC, Ilhéus, 2006.

ROSTAMI, M.; RAEISSI, S.; MAHMOUDI, M.; NOWROOZI M. Liquid–Liquid Phase Equilibria of Systems of Palm and SoyaBiodiesels: Experimental and Modeling. *Iran Shiraz Vegetable Oil Company*, Chehel Magham Boulevard, Shiraz, Iran. 2012.

SILVA, C. X. A.; GONÇAVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Produção de acetais do glicerol para uso em mistura com gasolina. In: 2º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2009

SILVA, J. R. F.; MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOSO FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Thermophysical Properties of Biodiesel and Related Systems: (Liquid+Liquid) equilibrium data for jatropha curcas biodiesel. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 58, 467-475, 2013.

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

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, V. F. O. *Biodiesel e a Política de C&T Brasileira. Química Nova*, 29, 1157, 2006.

TIZVAR, R; McLEAN, D.D; KATES, M; DUBE, M.A. *Indústria Engenharia Química*. 2008.

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3.ed. New York: McGraw-hill, 1980.

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

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY (fifth edition), VCH, Weinheim, Germany(1987), pp. 587–653. ... in: CP Mitchell (Ed.), International Energy Agency Bioenergy Agreement:Progress and Achievements 1992.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1-16, 2003

ZHOU, W.; BOOCOCK, D. G. B. Phase Distributions of Alcohol, Glycerol, and Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 1047.

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 Data*, v. 51, p. 1130-1135, 2006.

KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL
TECHNOLOGY, 5nd Edition, Vol. 1, Anthony Standen, Editor.
Interscience, New York, 2007.

Apêndice A – Ensaio Analítico para Biodiesel metílico

Figura 34 - Relatório de Ensaio analítico do Biodiesel Metílico utilizado no trabalho.

BS BIOS		Relatório de Ensaio		010/ 2013	
Data de Emissão: 22.03.2013			Página 1 de 1		
Dados do Solicitante					
Nome: BSBIOS Industria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A					
Endereço: BR 285, km 294 - Distrito Industrial		Cidade: Passo Fundo		UF: RS	
Dados da Amostra					
Identificação: Biodiesel B100		Lacre: 0238872 e 0238903			
Data da Produção: 20.03.2013 a 22.03.2013		Lote: 010/2013			
Composição: Biodiesel (Óleo de soja + metanol)		Aditivo: Antioxidante			
Dados da Amostragem					
Responsável: Aldo		Data: 20.03.2013			
Tanque: 2		Volume: 2.500.000 litros			
Ensaio	Resultado	Unidade	Especificação ⁽¹⁾	Métodos	
Aspecto a 20 °C ⁽²⁾	LII	-	Limpido e isento de impurezas	MA-CQ-018	
Massa Específica a 20°C ⁽²⁾	880,9	kg/m ³	850 - 900	ASTM D 4052	
Viscosidade Cinemática a 40 °C ⁽²⁾	4,165	mm ² /s	3,0 - 6,0	ASTM D 445	
Teor de água ⁽²⁾	237	mg/kg	Máximo 350	ASTM D 6304	
Contaminação Total ⁽²⁾	<6,0	mg/kg	Máximo 24	EN 12662	
Ponto de Fulgor (Procedimento C) ⁽²⁾	119,0	°C	Mínimo 100,0	ASTM D 93	
Teor de Éster ⁽³⁾	97,0	% massa	Mínimo 96,5	EN 14103	
Resíduo de Carbono (100% amost.) ^{(2),(4)}	0,00	% massa	Máximo 0,050	ASTM D 4530	
Cinzas Sulfatadas ⁽²⁾	<0,005	% massa	Máximo 0,020	ASTM D 874	
Enxofre Total ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 10	ASTM D 5453	
Sódio + Potássio ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 5	EN 14538	
Cálcio + Magnésio ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 5	EN 14538	
Fósforo ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 10	ASTM D 4951	
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C ⁽²⁾	1b	-	Máximo 1	ASTM D 130	
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio ⁽²⁾	-3	°C	Máximo 1	ASTM D 6371	
Índice de Acidez ⁽²⁾	0,30	mg/g	Máximo 0,50	EN 14104	
Glicerina Livre ⁽²⁾	0,015	% massa	Máximo 0,02	ASTM D 6584	
Glicerina Total ⁽²⁾	0,243	% massa	Máximo 0,25	ASTM D 6584	
Monoglicérides ⁽²⁾	0,796	% massa	Máximo 0,80	ASTM D 6584	
Diglicérides ⁽²⁾	0,151	% massa	Máximo 0,20	ASTM D 6584	
Triglicérides ⁽²⁾	<0,05	% massa	Máximo 0,20	ASTM D 6584	
Metanol ⁽²⁾	0,1	% massa	Máximo 0,20	EN 14110	
Índice de Iodo ⁽²⁾	126	g/100 g	Anotar	EN 14111	
Estabilidade à Oxidação a 110 °C ⁽²⁾	11,2	horas	Mínimo 6	EN 14112	

(1) Conforme Regulamento Técnico ANP 4 - 2012.
 (2) Análise realizada no Laboratório BSHIOS Passo Fundo, cadastrado na ANP pelo nº 007, Relatório de Ensaio 010 - 2013.
 (3) Análise realizada em Laboratório BSHIOS Marialva, cadastrado na ANP pelo nº 044, Relatório de Ensaio 012E - 2013.
 (4) O resultado expresso está abaixo da faixa de trabalho da norma de referência.
 *** Conforme o item 2.3, Nota 3 do Regulamento Técnico ANP 4-2012, quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
 Amostra nº - 010/2013
 Data da realização dos ensaios: 20.03.2013 a 22.03.2013
 Validade do Relatório de Ensaio: 22.05.2013
 A unidade % massa expressa neste relatório equivale a unidade g/100 g de SI.
 Os resultados apresentados valem única e exclusivamente para a amostra ensaiada.

Eng^o Larisse Garibotti
 Gerente de SMS + Q
 CREA 10.471 d
 CRQ 05302605 - 5ª Região

Signatário Autorizado

Laboratório BSHIOS - BSHIOS Industria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A
 BR 285, km 294, s/nº - Distrito Industrial - Passo Fundo - Rio Grande do Sul - (05541) 2103-7100 - www.bsbios.com

