



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JEFFERSON DIAS GONÇALVES

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS BIODIESEL DE
CASTANHA DO BRASIL + METANOL + (GLICERINA OU ÁGUA):
determinação experimental e modelagem termodinâmica**

BELÉM-PA
2013

JEFFERSON DIAS GONÇALVES

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS BODIESEL DE
CASTANHA DO BRASIL + METANOL + (GLICERINA OU ÁGUA):
determinação experimental e modelagem termodinâmica**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química/PPEQ da
Universidade Federal do Pará para
obtenção do grau Mestre em
Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de processos químicos

ORIENTADORA: Profa. Dra. Geormenny Rocha dos Santos

COORIENTADOR: Prof. Dr. Martín Aznar

BELÉM-PA
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Gonçalves, Jefferson Dias, 1984-

Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas biodiesel de castanha do brasil + metanol + (glicerina ou água): determinação experimental e modelagem termodinâmica / Jefferson Dias Gonçalves. - 2013.

Orientadora: Geormenny Rocha dos Santos;

Coorientador: Martín Aznar.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Biodiesel. 2. Castanha - do - Pará. 3. Equilíbrio líquido - líquido. I. Título.

CDD 23. ed. 338.47

JEFFERSON DIAS GONÇALVES

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DOS SISTEMAS BIODIESEL DE
CASTANHA DO BRASIL + METANOL + (GLICERINA OU ÁGUA):
determinação experimental e modelagem termodinâmica**

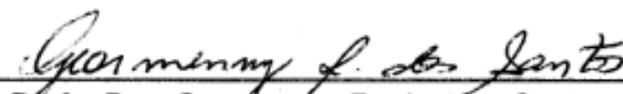
Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química/PPEQ da
Universidade Federal do Pará para
obtenção do grau Mestre em
Engenharia Química.

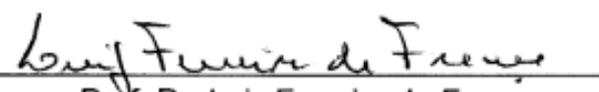
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de processos químicos

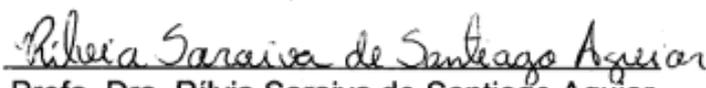
DATA DA AVALIAÇÃO: 18/12/2013

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dra. Geomenny Rocha dos Santos
(PPEQ/ITEC/UFPA - Orientadora)


Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(PPEQ/ITEC/UFPA - Membro da Banca)


Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
(PGEQ/UFC - Membro da Banca)

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Geormenny Rocha pelas orientações e contribuições e pela disposição e atenção dadas a este trabalho ao longo do seu desenvolvimento.

À UNICAMP em nome do Prof. Dr. Martín Aznar por disponibilizar o laboratório da Faculdade de Engenharia Química para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Martin Aznar pelas contribuições e pela Coorientação.

Ao M Sc. Enio Rocha pela disponibilidade, paciência e atenção dispensada no laboratório.

À minha namorada Edimara pelo apoio e incentivos dados.

O saber se aprende com os mestres.
A sabedoria, só com o corriqueiro da vida.

Cora Coralina

RESUMO

O biodiesel é definido como sendo uma mistura de monoésteres de ácidos graxos derivados de gorduras animal ou óleos vegetais, obtido por meio do processo de transesterificação com alcoóis de cadeia curta. Durante a sua produção é utilizada uma quantidade em excesso de álcool e um catalisador para favorecer a reação de formação dos ésteres; desta forma a corrente de saída do reator contém o catalisador, o álcool que não reagiu e os produtos da transesterificação, biodiesel e glicerina, formando um sistema bifásico; dependendo do grau de solubilidade desses compostos, pode haver quantidades de biodiesel na fase rica em glicerina e quantidades de glicerina na fase rica em biodiesel. Durante o processo de purificação do biodiesel é necessário executar uma lavagem com água, para promover a retirada do catalisador e impurezas do produto de interesse. Devido à quantidade de compostos envolvidos na produção e purificação é essencial conhecer os dados de equilíbrio líquido-líquido para poder prever as proporções em que os compostos coexistem e, posteriormente, proceder com a purificação sob condições adequadas para obtenção do biodiesel com maior rendimento e auxiliar no projeto do reator e sistemas de separação. Os objetivos desse trabalho foram produzir o biodiesel a partir de uma planta oleaginosa nativa da região, a castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H. B. K.) e, determinar dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para os sistemas ternários: biodiesel de castanha do Brasil + metanol + glicerina e biodiesel de castanha do Brasil + metanol + água nas temperaturas de 30°C e 50°C. O biodiesel produzido foi inicialmente caracterizado segundo as normas da Agência Nacional de Petróleo (ANP) utilizando métodos físico-químicos. Os dados obtidos foram posteriormente correlacionados com os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade de cada componente na fase líquida, com estimativa de novos parâmetros de interação energética. Os resultados obtidos com a modelagem foram satisfatórios, e foi observado que o modelo NRTL representou melhor os dados experimentais.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido, castanha do Brasil, óleo vegetal, NRTL, UNIQUAC.

ABSTRACT

Biodiesel is defined as being a mixture of fatty esters derived of animal fats or vegetable oils, obtained through the process of transesterification with short chain alcohols. During the production is used a quantity in excess of alcohol and a catalyst to propitiate the formation reaction of esters; in this way the output flow of the reactor contains the catalyst, the unreacted alcohol and products obtained by transesterification, biodiesel and glycerin, forming a biphasic system; depending on the solubility of these compounds, will may there be amounts of biodiesel and glycerin-rich phase and quantities of glycerin in biodiesel-rich phase. During the process of purification of biodiesel it is necessary to accomplish a washing with water, to promote removal of the catalyst and impurities of the product of interest. Due to the amount of compounds involved in the production and purification is essential to know the liquid-liquid equilibrium data in order to predict the proportions in which the compounds coexist and subsequently, to proceed with purification under suitable conditions for obtaining biodiesel with greatest efficiency and to assist in the design of the reactor and tanks. The objectives of this work were to produce biodiesel from oleaginous plants native to the region, the Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H. B. K.) and to establish liquid-liquid equilibrium data (ELL) to ternary systems: biodiesel of Brazil nut + methanol + glycerin and biodiesel of Brazil nut + methanol + water at temperatures of 30° C and 50° C. The biodiesel produced was initially characterized in accordance with the standards of the National Petroleum Agency (ANP) using physicochemical methods. The data obtained were afterward correlated with NRTL and UNIQUAC thermodynamic models for the calculation of the coefficient of activity of each component in the liquid phase, with new energetic interaction parameters obtained. The results obtained from the modeling were satisfactory, and was observed that the NRTL model represented better the experimental data.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, Brasil nut, vegetable oil, NRTL, UNIQUAC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de transesterificação. R é uma mistura de várias cadeias de ác. graxos e, R' é a cadeia do álcool usado.....	26
Figura 2 - Hidrólise de éster alquílico	26
Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	28
Figura 4 - Gráfico referente ao sistema do tipo 1.	37
Figura 5 - Variação da solubilidade dos componentes com a variação da temperatura.....	37
Figura 6 - Gráfico ternário do sistema do tipo 2.	38
Figura 7 - Gráfico ternário do sistema do tipo 3.	38
Figura 8 - Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal.	58
Figura 9 - Identificação do ponto de névoa.	58
Figura 10 - Obtenção dos dados experimentais para as <i>tie lines</i>	60
Figura 11 - Cromatograma do óleo de castanha do Brasil.	62
Figura 12 - Cromatograma do biodiesel de castanha-do-Brasil.	64
Figura 13 - Efeito da temperatura na curva de solubilidade do sistema Biodiesel + metanol + glicerina.	67
Figura 14 - Efeito da temperatura na curva de solubilidade do sistema biodiesel + metanol + água.	70
Figura 15 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 30°C.	72
Figura 16 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 50°C.	73
Figura 17 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 30°C.	74
Figura 18 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 50°C.	75
Figura 19 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C.....	76
Figura 20 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C.....	77
Figura 21 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C.	77

Figura 22 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C.	78
Figura 23 - Validação do método experimental utilizado, dados em fração mássica.	79
Figura 24 - Dados em fração molar para verificar a ocorrência de solutropismo.	79
Figura 25 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 30°C.	83
Figura 26 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 30°C.	84
Figura 27 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 50°C.	85
Figura 28 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 50°C.	85
Figura 29 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 30°C.	87
Figura 30 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 30°C.	87
Figura 31 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 50°C.	89
Figura 32 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 50°C.	89
Figura 33 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 30°C.	91
Figura 34 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 30°C.	91
Figura 35 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 50°C.	93
Figura 36 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 50°C.	93
Figura 37 - Dados em fração mássica, experimental e modelados para o sistema com água a 30°C.	95
Figura 38 - Dados em fração molar, experimental e modelados para o sistema com água a 30°C.	95

Figura 39 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 50°C.	97
Figura 40 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 50°C.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Matéria prima para os biocombustíveis	25
Tabela 2 - Comparativo das características físico-químicas do óleo diesel com o biodiesel	29
Tabela 3 - Pesquisas em torno de óleos vegetais.....	31
Tabela 4 - Quantidade em tonelada de castanha-do-Brasil produzida.....	33
Tabela 5 - Reagentes utilizados	47
Tabela 6 - Equipamentos utilizados	47
Tabela 7 - Caracterização físico-química do óleo de castanha do Brasil.	63
Tabela 8 - Quantificação dos ésteres alquílicos no biodiesel de castanha do Brasil.	64
Tabela 9 - Normatização do biocombustível segundo as especificações da RESOLUÇÃO ANP Nº07 de 19/03/2008 e comparativo com o óleo bruto.....	65
Tabela 10 - Pontos de névoa para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa e às curvas de calibração.	66
Tabela 11 - Pontos de névoa para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 50°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.....	66
Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.....	69
Tabela 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.....	69
Tabela 14 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das <i>tie lines</i> do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.....	71
Tabela 15 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das <i>tie lines</i> do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 50°C.....	72
Tabela 16 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das <i>tie lines</i> do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.....	73
Tabela 17 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das <i>tie lines</i> do sistema (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.....	74

Tabela 18 - Valores obtidos para A, B e R^2 para a correlação de Othmer-Tobias.	76
Tabela 19 - Parâmetros finais correlacionados com o NRTL.	80
Tabela 20 - Ácidos graxos com concentrações mais expressivas no biodiesel de castanha do Brasil.....	81
Tabela 21 - Parâmetro r_i e q_i para os componentes dos sistemas estudados. .	81
Tabela 22 - Parâmetros finais correlacionados com o modelo UNIQUAC.	82
Tabela 23 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.	82
Tabela 24 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.	83
Tabela 25 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 30°C.....	83
Tabela 26 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.	84
Tabela 27 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.	84
Tabela 28 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 50°C.....	85
Tabela 29 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.....	86
Tabela 30 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.....	86
Tabela 31 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 30°C.	86
Tabela 32 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.....	88
Tabela 33 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.....	88
Tabela 34 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 50°C.	88
Tabela 35 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.	90
Tabela 36 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.	90

Tabela 37 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 30°C.....	90
Tabela 38 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.	92
Tabela 39 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.	92
Tabela 40 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 50°C.....	92
Tabela 41 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.....	94
Tabela 42 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.....	94
Tabela 43 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 30°C.	94
Tabela 44 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.....	96
Tabela 45 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.....	96
Tabela 46 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 50°C.	96
Tabela 47 - Desvios médios para os sistemas.....	98
Tabela 48 - Desvios médios para sistemas ternários de Ardila, (2009).	98
Tabela 49 - Desvios médios para sistemas ternários de Machado (2010).....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemist's Society</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
HPSEC	<i>High Pressure Size Exclusion chromatography</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
LEF	Laboratório de Equilíbrio de Fases
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NRTL	<i>Non-Random-Two-Liquid Model</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel
UFPA	Universidade Federal do Pará
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UNIQUAC	<i>Universal Quase-Chemical</i>

NOMENCLATURAS

cSt	Centistokes
a_{ij}	Parâmetro relacionado a não-randomicidade da mistura
d	Densidade
$\frac{d^2}{dx_1^2}$	Segunda derivada em relação à composição da espécie 1
Δu_{ij}	Energia característica de interação
f	Fator de correção
\hat{f}_i^α	Fugacidade da espécie i na fase alfa
\hat{f}_i^β	Fugacidade da espécie i na fase beta
g^E	Energia livre de Gibbs excedente
g_{com}^E	Energia livre de Gibbs excedente combinatorial
g_{resi}^E	Energia livre de Gibbs excedente residual
g_{ij}	Parâmetro de interação no modelo NRTL
ha	Hectare
i	Espécie de um sistema
m	Massa da amostra
N	Normalidade da solução
N	Número de espécies em um sistema
P	Pressão
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante universal dos gases
r, q	Constante da estrutura molecular dos componentes puros
T	Temperatura
v	Volume da amostra
w_1	Fração mássica de biodiesel
w_2	Fração mássica de metanol
w_3	Fração mássica de glicerina
w_4	Fração mássica de água
x_i^β	Composição da espécie i na fase beta
x_i^α	Composição da espécie i na fase alfa
z	Número de coordenação
α, β	Fases de um sistema

γ_i^α	Coeficiente de atividade do componente i na fase alfa
γ_i^β	Coeficiente de atividade do componente i na fase beta
ΔG	Variação da energia de Gibbs
θ	Fração de área
$\rho_{20^\circ\text{C}}$	Densidade da amostra a 20° C
$\rho_{\text{água } 20^\circ\text{C}}$	Densidade da água a 20 °C
τ_{ij}	Parâmetro de interação no modelo NRTL
ϕ_i	Fração de segmento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1	OBJETIVOS GERAIS	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	A NECESSIDADE DE FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA	22
2.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	23
2.2.1	TECNOLOGIA PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL	25
2.2.2	ETAPAS DA FABRICAÇÃO DO BIODIESEL	27
2.2.3	ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	28
2.2.4	EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO BIODIESEL	29
2.3	ÓLEOS VEGETAIS	30
2.3.1	CASTANHA-DO-BRASIL	32
2.4	EQUILÍBRIO DE FASES	34
2.4.1	DIAGRAMA DE FASES	35
2.4.2	MODELAGEM TERMODINÂMICA	39
2.4.3	MODELO NRTL	41
2.4.4	MODELO UNIQUAQ	41
2.4.5	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMA BIODIESEL + ETANOL + GLICERINA	43
2.4.6	DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMA BIODIESEL + METANOL + GLICERINA	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	48
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL	49
3.2.1	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	49
3.2.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO E DO BIODIESEL	50
3.2.2.1	Massa específica	50
3.2.2.2	Índice de refração	51
3.2.2.3	Ponto de fulgor	51
3.2.2.4	Índice de acidez	52
3.2.2.5	Teor de água	52
3.2.2.6	Viscosidade cinemática	53
3.2.2.7	Índice de iodo	54
3.2.2.8	Índice de peróxido	54
3.2.2.9	Índice de saponificação	55
3.3	DADOS DE EQUILÍBRIO	55

3.3.1	CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE SOLUBILIDADE E DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DOS SISTEMAS	56
3.3.2	MODELAGEM TERMODINÂMICA	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL	62
4.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL	63
4.3	DADOS DE EQUILÍBRIO	65
4.3.1	DADOS DOS PONTOS DE NÉVOA E SUAS CORRELAÇÕES PARA O SISTEMA BODIESEL + METANOL + GLICERINA A 30°C E 50°C	65
4.3.2	DADOS DOS PONTOS DE NÉVOA E SUAS CORRELAÇÕES PARA O SISTEMA BODIESEL + METANOL + ÁGUA A 30°C E 50°C	68
4.3.3	TIE LINES PARA O SISTEMA BODIESEL + METANOL + GLICERINA A 30°C E 50°C 71	
4.3.4	TIE LINES PARA O SISTEMA BODIESEL + METANOL + ÁGUA A 30°C E 50°C	73
4.3.5	CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA	75
4.3.6	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO.	78
4.4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	80
4.4.1	MODELO NRTL	82
4.4.2	MODELO UNQUAC	89
4.4.3	COMPARATIVO ENTRE OS DESVIOS GLOBAIS COM OUTROS TRABALHOS	98
5	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	101
	ANEXOS	107

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma das maiores preocupações existentes no sistema político social brasileiro atual está relacionada com a preservação do meio ambiente. Após a revolução técnico-científica tem-se verificado um constante aumento do desmatamento de forma irracional, com o aumento da poluição de forma desenfreada nas cidades e a dependência do uso de combustíveis fósseis. O conjunto destes fatores vem estimulando, a partir do século 21, a pesquisa e a produção de combustíveis alternativos aos derivados do petróleo, baseados em diversos produtos agrícolas, em sua maioria, utilizados tradicionalmente como alimentos (SCHLESINGER, 2008).

Para Berman (2001), se analisarmos o ciclo do carbono, pode-se afirmar que a queima de combustíveis fósseis é insustentável, já que as reservas são finitas e a capacidade do planeta de absorver os resíduos desse processo é limitada.

Já analisando os biocombustíveis, por serem derivados de uma fonte renovável, sugere-se que haverá sempre um equilíbrio no ciclo do carbono, visto que o gás carbônico liberado na queima dos mesmos será reabsorvido pelas plantas para o seu ciclo vital, mantendo o equilíbrio no planeta.

A representação do comportamento real de misturas é muito importante em várias aplicações industriais, em particular na síntese, simulação e otimização de processos de separação, onde o equilíbrio de fases necessita ser conhecido (ROCHA, 2012).

Com o conhecimento dos dados de equilíbrio é possível ter um melhor entendimento do processo de fabricação e, por conseguinte, aplicar técnicas de separação mais sofisticadas para obter componentes com pureza maior.

No equilíbrio líquido-líquido, devido a pouca disponibilidade de dados experimentais na literatura, é necessária, muitas vezes, a utilização de modelos matemáticos relacionando as propriedades intensivas (temperatura, composição e pressão) com o objetivo de determinar as condições adequadas para o equilíbrio entre as fases líquidas. Os modelos, por sua vez, apresentam

um conjunto de parâmetros que são, normalmente, obtidos através de informações experimentais.

Baseado nestes aspectos, os objetivos deste trabalho estão citados a seguir.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi estudar o equilíbrio de fases dos sistemas biodiesel de castanha do Brasil + metanol + glicerina e biodiesel de castanha do Brasil + metanol + água nas temperaturas de 30°C e 50°C, e avaliar o desempenho dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC na descrição do comportamento dos sistemas nessas condições de temperatura.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir biodiesel de castanha-do-Brasil por meio da transesterificação básica por via metílica;
- Avaliar as características físico-químicas do biodiesel produzido, levando em conta a normatização brasileira para o combustível, e fazer a sua caracterização por análises de cromatografia gasosa;
- Determinar dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas biodiesel + metanol + glicerina e biodiesel + metanol + água nas temperaturas de 30°C e 50°C;
- Correlacionar os dados obtidos experimentalmente usando os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A NECESSIDADE DE FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

Reis et al (2005), comentaram que a questão energética tem um significado bastante relevante no contexto ambiental e na busca do desenvolvimento sustentável, e tem influenciado muito as discussões sobre mudanças de paradigma no desenvolvimento humano.

Nas últimas três décadas, as políticas governamentais dirigidas ao desenvolvimento de fontes renováveis de energia destinaram-se, unicamente, a debelar efeitos dos choques do petróleo sobre a economia do país. Desde o primeiro choque, no início dos anos setenta, que a saída encontrada para a redução da dependência externa de combustíveis derivados de petróleo tem sido o incentivo ao uso de energéticos derivados da biomassa renovável e da eletricidade, voltados respectivamente para o segmento de transporte automotivo e para a produção de calor por parte do segmento industrial (BUENO, 2006).

A questão energética tomou posição central na agenda ambiental global, principalmente dentro das negociações da Convenção do Clima. Isso porque a atual matriz energética mundial depende ainda de quase 80% de combustíveis fósseis, cuja queima contribui para aumentar rapidamente a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. De um modo geral, porém, pode-se dizer que a importância da busca de maior eficiência energética e da transição para o uso de recursos primários renováveis tem sido ressaltada em toda e qualquer avaliação sobre desenvolvimento sustentável (REIS et al. 2005).

Existe uma quantidade fixa de matéria no planeta que se transforma através de processos naturais ou pela ação do homem. Embora o planeta Terra seja um sistema fechado em relação à matéria, o mesmo não se pode dizer em relação à energia.

As energias alternativas (biomassa, eólica, solar, etc.) são a saída para o problema energético do mundo e, se elas não são economicamente viáveis, isto se deve ao fato de que no custo do petróleo não estarem embutidos os custos devastadores que o seu consumo impõe a sociedade. (BERMAN, 2001)

O fator meio ambiente, aliado às crises mundiais de petróleo, devem estimular, cada vez mais, estudos e pesquisas para a utilização de fontes alternativas de energia. (REIS et al., 2005).

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

A mistura de óleos vegetais e seus ésteres ao diesel tem por meta a obtenção de um óleo cujo desempenho se aproxime o suficiente do óleo diesel, de forma a dispensar quaisquer alterações nos motores convencionais. Os óleos vegetais são, em geral, obtidos por prensagem, extração com solventes e posterior purificação e refino. Para ser utilizado em motor a diesel, o óleo vegetal necessita ter sua molécula modificada. Assim, a transesterificação do óleo vegetal, produz fragmentos cetanos, que podem ser facilmente utilizados na combustão (FERREIRA e LEITE, 2010; TOLMASQUIM, 2003).

Os biocombustíveis são combustíveis derivados da biomassa. O biocombustível mais importante é o etanol derivado da fermentação do açúcar; além de outros óleos derivados de outros tipos de biomassa. Os biocombustíveis são tão antigos quanto o motor de combustão interna (CATALUÑA e VENTURI, 2010; ISMAIL et al., 2010).

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (2009) (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) da Organização das Nações Unidas (ONU) conceitua biocombustível como:

qualquer combustível líquido, gasoso ou sólido, produzido a partir de matéria orgânica animal ou vegetal, como, por exemplo, o óleo de soja, o álcool de fermentação do açúcar, o licor negro como combustível proveniente do processo de fabricação do papel, da madeira, entre outros.

Enquanto que a legislação brasileira trouxe como conceito, que não destoa significativamente do mencionado que:

a procedência do biocombustível vem da biomassa, fonte orgânica produtora de energia química pela fotossíntese que permite a transformação em outras modalidades energéticas, como a eletricidade, o combustível ou o calor.

Portanto, é possível constatar alguns pontos significativos: primeiramente, o conceito de biocombustível é muito amplo, tanto em relação ao seu estado físico (líquido, gasoso ou sólido) quanto às matérias-primas utilizadas para o seu fabrico (de cultura alimentar, como o milho, a beterraba, a cana de açúcar, passando pela gordura animal e até lixo). Trata-se de um conceito em aberto, o qual sofre os influxos advindos da tecnologia. (FERREIRA e LEITE, 2010).

O etanol de cana, que em quatro décadas alcançou a liderança, foi o primeiro biocombustível líquido produzido pela agricultura, através da fermentação do açúcar de cana, e conseguiu dividir o mercado interno da gasolina, transformando-se em *commodity*. A partir dessa experiência, o Brasil iniciou, em 2005, sua segunda e mais ambiciosa iniciativa na área dos biocombustíveis, o PNPB – Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel-, que vem mudando a economia agrícola e contribuindo para melhorar a estrutura socioeconômica em todas as regiões do país (DUAILIBE, 2012).

Como pontos positivos da matriz energética construída a partir de biocombustíveis, têm-se a capacidade renovável de prover energia, a menor geração intensiva de carbono se comparado com o petróleo, a capacidade de geração de empregos e de formar condições de prover segurança e capacidade energética interna, de deter propriedades físicas e similares aos combustíveis fósseis, bem como a aptidão da maioria dos países para a sua produção (FERREIRA e LEITE, 2010).

O Brasil é um país com grande potencial na produção de biocombustíveis e de outros derivados de óleos vegetais para atender tanto o mercado nacional quanto ao mundial. Possui localização privilegiada na região tropical, com alta incidência de energia solar, regime pluviométrico adequado e conta com grandes reservas de terras, o que possibilita planejar o uso agrícola em bases sustentáveis, sem comprometer os grandes biomas terrestres (SILVIO, 2011).

Na tabela 1 é possível visualizar alguns biocombustíveis e a sua origem.

Tabela 1 Matéria prima para os biocombustíveis

Biomassa oriunda das florestas nativas e plantadas	Lenha, carvão vegetal, briquetes, cavacos e resíduos sólidos oriundos do aproveitamento não-energético da madeira.
	Biocombustíveis líquidos e gasosos, subprodutos dos processos de conversão da madeira. P. ex: metanol, gás de gaseificação.
Biocombustíveis não-florestais – agroindústria	Combustíveis sólidos e líquidos produzidos a partir de plantações energéticas. P. ex: álcool da cana-de-açúcar.
	Resíduos de plantações energéticas. P ex.: palhas, folhas e pontas da plantação de cana de cana-de-açúcar.
	Resíduos da agroindústria: casca de arroz, palha de milho etc.
	Subprodutos animais: esterco de aves, bovinos, suínos, caprinos que são transformados em biogás.
	Combustíveis obtidos do processamento de oleaginosas (biodiesel), tais como: soja, milho, mamona, girassol, babaçu, dendê entre outras.
Resíduos urbanos	Resíduos sólidos, líquidos e gasosos provenientes do processamento dos esgotos e lixos industriais, comerciais e domésticos.

Fonte: REIS et al., 2005

2.2.1 Tecnologia para a obtenção de biodiesel

A reação de transesterificação (figura 1) é o método químico mais usual para se conseguir um éster alquílico onde um triacilglicerol reagirá com um álcool de cadeia curta formando dois produtos. Nesta reação obtém-se um alto rendimento sem muitos custos e sem a geração de subprodutos tóxicos.

Neste método, um triacilglicerol reage com um determinado álcool, geralmente um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando dois produtos, um éster alquílico e um glicerol. O éster alquílico (biodiesel) pode ser usado em motores de combustão interna do ciclo diesel, e a glicerina, após sua purificação, segundo Garcia (2006), é utilizada em várias aplicações industriais, tais como revestimentos, polímeros, separação de gases solventes, detergentes e cosméticos.

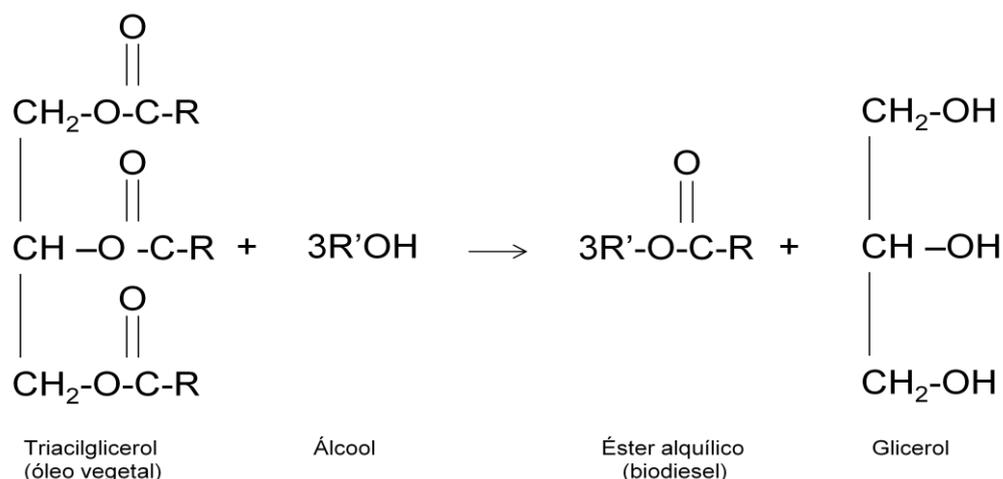


Figura 1 - Reação de transesterificação. R é uma mistura de várias cadeias de ác. graxos e, R' é a cadeia do álcool usado

Além do tipo de catalisador, alcalino ou ácido, outros parâmetros de reação que têm sido investigados na transesterificação são: razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo vegetal empregado e efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres. Para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres, conforme a figura 2 (KNOTHE et al., 2006).

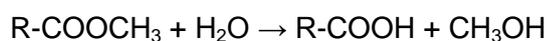


Figura 2 - Hidrólise de éster alquílico

Da mesma forma, a reação de triacilgliceróis pode formar ácidos graxos livres, porque essas substâncias também são ésteres. A 32°C a transesterificação atinge 99% de rendimento após 4h quando um catalisador alcalino é empregado. Em temperaturas maiores ou iguais a 60°C empregando óleos vegetais refinados em razões molares álcool:óleo de pelo menos 6:1, a reação pode se completar em até 1h. Apesar de que óleos brutos também possam ser transesterificados, os rendimentos de reação são geralmente reduzidos, devido à presença de gomas e materiais de outra natureza química

no óleo vegetal. Estes parâmetros têm se definido como uma condição padrão para a transesterificação metílica (KNOTHE et al., 2006).

2.2.2 Etapas da fabricação do biodiesel

A primeira etapa, visualizada na figura 3, é a escolha do catalisador e do álcool. Nesta etapa leva-se em conta a disponibilidade dos reagentes, bem como sua facilidade e custo para aquisição, considerando o rendimento que será proporcionado.

A etapa seguinte é onde será feita a verificação da qualidade da matéria-prima, se ela está ou não adequada para a reação de transesterificação ou se será necessário um tratamento prévio antes da etapa de transesterificação.

Nesta etapa ocorrerá a reação; o óleo será convertido em éster alquílico e glicerina. Após esta etapa, a mistura reacional passará para a etapa seguinte, na qual ficará em repouso para promover a separação da fase mais pesada, glicerina, da fase mais leve, biodiesel.

Com as duas fases separadas, os produtos passarão por etapas semelhantes, que será a recuperação do álcool. Após a recuperação do álcool, os produtos seguem por etapas diferentes. A glicerina passará por uma destilação enquanto que o biodiesel passará por uma purificação, conforme a figura 3.

O biodiesel é purificado com etapas sucessivas de extração líquido-líquido, também chamada de extração por solvente. Essa extração consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida através do contato com outro líquido. Nesta operação, a solução a ser submetida à extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente; o componente a ser extraído da alimentação é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis; então o soluto é o único componente transferido da alimentação para a fase do solvente.

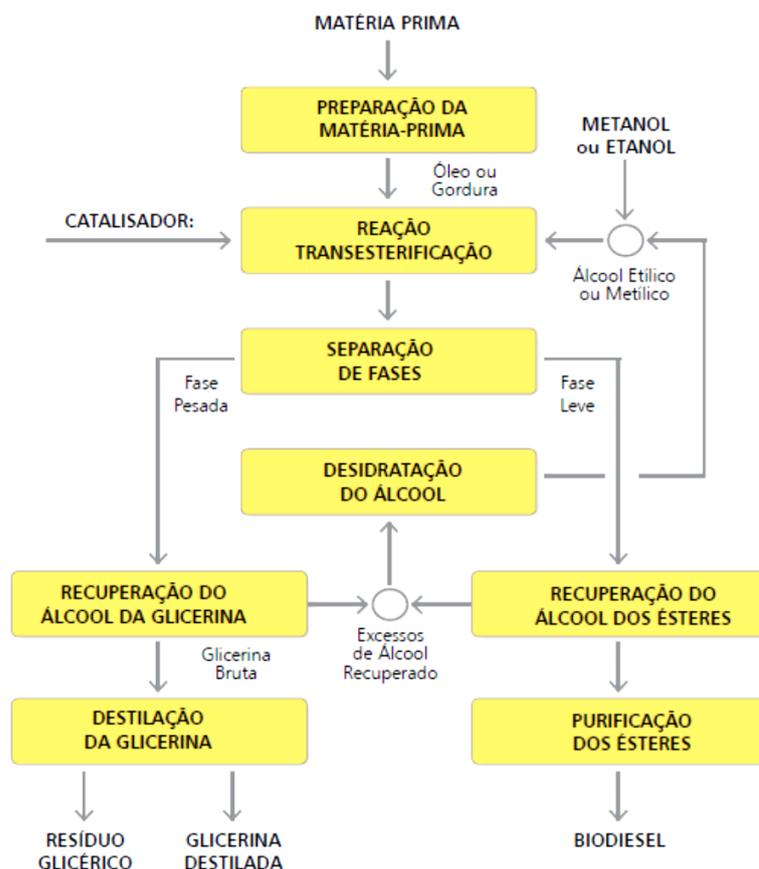


Figura 3 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel

2.2.3 Especificações do biodiesel

As especificações do biodiesel têm o intuito de assegurar a qualidade do combustível e o direito do consumidor, bem como garantir a preservação ambiental.

No Brasil, a padronização das propriedades do biocombustível segue critérios da Agência Nacional de Normas Técnicas (ABNT) e de organizações internacionais como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *Comité Européen de Normalisation* (CEN). (LIMA 2008 e SANTOS 2010)

Na tabela A 1 é possível verificar a padronização das propriedades do biodiesel segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2.2.4 Eficiência energética do biodiesel

Com relação à eficiência energética do biodiesel, esta corresponde a 90% do biodiesel mineral, resultado de um balanço entre o maior número de cetano e menor poder calorífico do biodiesel. Considerando-se os dados de reação e a eficiência energética, pode-se dizer que, em média, 1 litro de óleo vegetal corresponde a cerca de 0,88 litros de óleo diesel. A tabela 2 permite visualizar a comparação entre características físico-químicas do óleo diesel e do biodiesel de óleos virgens (TOLMASQUIM, 2003).

Volpato *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de um motor de ciclo diesel de quatro tempos utilizando biodiesel de óleo de soja (B100), em comparação ao óleo diesel. Os parâmetros analisados foram: potência efetiva e reduzida, torque, consumo específico e energético de combustível, eficiência termomecânica e volumétrica. Volpato *et al.* (2009) verificaram que o motor alimentado com biodiesel apresentou torque e potência reduzida um pouco menor que quando alimentado com óleo diesel fóssil; entretanto, os consumos específico e horário apresentaram resultados mais satisfatórios que com o diesel fóssil.

Tabela 2 - Comparativo das características físico-químicas do óleo diesel com o biodiesel

Características	Origem do biodiesel				Óleo diesel
	Mamona	Milho	Algodão	Piqui	Mineral
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,9190	0,8760	0,8750	0,8650	0,8050-0,8650
Viscosidade a 37,8° (cSt)	21,60	5,40	6,00	5,20	2,00-5,40
Inflamabilidade (°C)	208	196	184	186	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	-9	-3	+5	-6
Destilação a 50% (°C)	326	341	340	336	250 (65%)
Destilação a 90% (°C)	334	343	342	346	350 (85%)
Corrosividade	0	0	0	0	2
Teor de cinzas (%)	0	0	0	0	0,01
Teor de enxofre (%)	0	0	0	0	0,8
Índice de cetano	39,0	57,0	57,5	60,0	53,0
Cor (ASTM)	2,0	1,5	1,0	0,5	2,5

Fonte: TOMALSQUIM, 2003.

2.3 ÓLEOS VEGETAIS

Estudos sobre óleos vegetais são encontrados desde o início do século XX, seja para produção e utilização como óleos combustíveis, usados diretamente nos motores, seja para produção e utilização como matéria prima. Mediante técnicas apropriadas, a transformação dos óleos vegetais em combustível fornece produtos comparáveis aos provenientes do petróleo (ISMAIL et al., 2010).

Silvio (2011) ressalta que a demanda mundial por combustíveis e produtos químicos obtidos de fontes renováveis tem se expandido de forma muito rápida nos últimos anos, e deverá acelerar-se ainda mais, principalmente em países em fase de desenvolvimento econômico, como o Brasil.

Tomalsquim (2003) reporta que o histórico do uso de óleos vegetais, ainda puros, em motores de combustão interna remonta ao início da operação do próprio motor diesel, em fins do século XIX. Rudolf Diesel projetou, em 1896, seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%, o qual foi testado com petróleo, álcool e, em 1900, com óleo de amendoim.

Na patente de Rudolf Diesel em 1892, é mencionado que as fontes de energia para o novo motor podem ser gorduras e óleos vegetais e animais. Na feira de Paris, em 1900, os visitantes podiam ver o novo motor operando com óleo de amendoim. Desde 1920 no Congo Belga e depois na África Francesa, óleos de palmeira e de algodão foram usados em motores diesel para geração de energia e transporte (ISMAIL et al., 2010).

Os combustíveis líquidos, de origem fóssil, começam a ser substituídos, de forma gradual e progressiva, por biocombustíveis produzidos de fontes limpas e renováveis na tentativa de mitigar o aquecimento global e seus efeitos climáticos. A substituição visa melhorar as emissões, os riscos ambientais da exploração das reservas remanescentes e os custos crescentes da dependência do petróleo (DUAILIBE, 2012).

Para completar a evolução histórica, nos últimos anos as companhias de petróleo vêm se reestruturando para atender a um perfil de empresas de energia, forçadas pela perspectiva da redução de reservas de combustíveis fósseis e, cada vez mais, por questões ambientais. Com isso, o planejamento

estratégico das corporações sinaliza que as fontes de energia renováveis devem assumir papel crescente na matriz energética mundial (TOLMASQUIM, 2003).

Uma propriedade importante do biodiesel é sua habilidade em reduzir as emissões de particulados totais do motor (KNOTHE et al., 2006). O biodiesel tem essa característica por ser um derivado de ácidos graxos superiores de cadeias lineares, os estéres alquílicos originados são isentos de cadeias cíclicas e de substâncias aromáticas que promovem uma combustão incompleta do combustível; além disso, o biodiesel é naturalmente isento de substâncias contaminantes, como o enxofre presente nas emissões do diesel mineral, e emite uma quantidade menor de monóxido de carbono quando queimado.

Os veículos com motores à combustão, que usam combustíveis derivados do petróleo são os maiores responsáveis por efluentes aéreos tóxicos nas grandes cidades e por 95% da contaminação aérea por chumbo. Sua contribuição para o efeito estufa é significativa, além da emissão do monóxido de carbono que, em grandes concentrações, pode trazer graves problemas respiratórios, principalmente em idosos e crianças (REIS et al., 2005).

Na tabela 3 é possível verificar citações do uso de óleos vegetais como combustível em alguns países.

Tabela 3 - Pesquisas em torno de óleos vegetais

ANO	LOCAL	CITAÇÃO SOBRE ÓLEOS VEGETAIS
1922	FRANÇA	Solução para tornar o país independente dos países produtores de petróleo
1923	BRASIL	Grande riqueza em oleaginosas que o Brasil possui, porém alto custo da produção do óleo vegetal tornava-o antieconômico como combustível.
1932	EUROPA	Craqueamento de óleo de algodão produzindo derivados da faixa da gasolina e do diesel. Reconhecida a inconveniência sob o ponto de vista econômico.
1938	BRASIL	O entrave do alto preço dos óleos vegetais poderia ser afastado aliando a agricultura à química, o que viabilizaria o “petróleo sintético”.

ANO	LOCAL	CITAÇÃO SOBRE ÓLEOS VEGETAIS
1939-45	CHINA	Craqueamento em batelada de óleos vegetais, para a produção de carburantes, com o aumento de pressão de 20%, em virtude da viscosidade.
1952	FRANÇA	Viabilidade técnica de uso dos óleos vegetais não comestíveis, devido à alta acidez, por transesterificação com o óleo de dendê.

Fonte: TOLMASQUIM, (2003).

As alternativas de matéria-prima para o fornecimento de óleo vegetal são diversas no Brasil, podendo ser cultivadas de acordo com a aptidão agrícola e o clima de cada região do país (BRASIL, 2006).

Silvio (2011) enfatiza que existem no país mais de 200 espécies vegetais que produzem óleo em frutos e grãos com diferentes potencialidades e adaptações naturais a condições edafoclimáticas, que podem ser usadas para produção de biocombustíveis ou outros afins de maior valor agregado. O desafio é aproveitar o máximo as potencialidades regionais e obter o maior benefício social da produção de biodiesel aplicando a tecnologia tanto às culturas tradicionais quanto às novas oleaginosas a ser exploradas.

As matérias primas gordurosas, em geral, oferecem grande versatilidade na sua transformação industrial devido à ausência de enxofre e de metais pesados na sua composição os quais estão presentes nos óleos de origem mineral (FARIA e COSTA, 1998).

2.3.1 Castanha-do-Brasil

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H. B. K.) é um dos produtos agroextrativistas de destaque na região amazônica, gera renda e a coleta e comercialização são responsáveis pela preservação de áreas de florestas no Brasil, Bolívia e Peru, países onde se extrai a castanha (OLIVEIRA, 2011).

A castanha-do-Brasil apresenta alto significado social e ambiental que se traduz em benefícios para as comunidades da região, porém ainda com pouca dinâmica quanto à industrialização; e incorporação de diferenciais tecnológicos ao longo de sua cadeia produtiva (VILHENA, 2004).

A castanheira é uma árvore nativa da região amazônica; sua floração ocorre, em geral, nos meses de agosto a outubro. Seu fruto é um ouriço de forma esférica ou capsular, com cerca de 15 cm de diâmetro. Sua superfície tem uma coloração castanho-escuro, com uma variação de peso entre 200g e 1,5kg com média de 750g (ENRÍQUEZ, 2008). A árvore pode alcançar até 50 m de altura e dois metros de diâmetro.

A frutificação ocorre com mais de 12 meses após a floração; isso quer dizer que flores e frutas estão presentes ao mesmo tempo. A produção de castanha se realiza no período das chuvas, que na região norte se estende de janeiro a junho quando os frutos caem da copa para o solo; esse período pode variar entre a Amazônia oriental e a ocidental (SOUZA, 2006).

Uma castanheira produz em média 29 ouriços por ano. Em média, em cada ouriço existem 16 castanhas, cada uma pesando aproximadamente 7g (SHANLEY e MEDINA, 2005).

Na tabela 4 é possível verificar a quantidade de castanha produzida no Brasil e região Norte ao longo dos anos.

Tabela 4 - Quantidade em tonelada de castanha-do-Brasil produzida.

Estados	1980		1990		1995		2000		2005	
	Ton.	Percent.								
Brasil	40.457	100,0%	51,195	100,0%	40.216	100,0%	33.431	100,0%	30.555	100,0%
Pará	22.611	55,9%	16.235	31,7%	12.215	30,4%	8.935	26,7%	6.814	22,3%
Amazonas	8.811	21,8%	13.059	25,5%	15.727	39,1%	7.823	23,4%	8.985	29,4%
Acre	6.624	16,4%	17.497	34,2%	9.367	23,3%	8.247	24,7%	11.142	36,5%
Rondônia	1.201	2,9%	1.472	2,9%	792	2,0%	6.508	19,5%	2.710	8,9%
Amapá	965	2,4%	2.250	4,4%	1.858	4,6%	1.639	4,9%	440	1,4%
Roraima	244	0,6%	7	0,0%	0	0,0%	34	0,1%	91	0,3%
Outros	1	0,0%	674	1,3%	258	0,6%	245	0,7%	373	1,2%

Fonte: IBGE-PEVS, 2007.

A partir dos anos 80, o processo de pecuarização da Amazônia, com incentivos aos grandes projetos agropecuários, a atividade madeireira e as frentes de expansão das fronteiras agrícolas contribuíram com os grandes desmatamentos ocorridos na tradicional região castanheira de Marabá, provocando uma redução da produção paraense (VILHENA, 2004).

A maior parte da castanha-do-Brasil destina-se ao consumo in natura. Entretanto, a castanha-do-Brasil possui uma ampla cadeia de produtos e subprodutos, sendo recomendada como matéria-prima para extração de óleo, devido ao elevado conteúdo de lipídios (FREITAS *et al.*, 2007).

O óleo extraído desponta como um dos focos de interesse, tanto em estudos acadêmicos como em setores industriais. A amêndoa da castanha-do-Brasil é constituída de 60 a 70% de lipídios e de 15 a 20% de proteína, além de vitaminas e minerais. O óleo típico apresenta 13,8% de ácido palmítico, 8,7% de ácido esteárico, 31,4% de ácido oléico e 45,2% de ácido linoléico, além de pequenas quantidades dos ácidos mirístico e palmitoléico (FREITAS *et al.*, 2007, SANTOS, 2012).

2.4 EQUILÍBRIO DE FASES

Os critérios de equilíbrio para equilíbrio líquido-líquido (ELL) são especificamente, uniformidade de T, P e da fugacidade \hat{f}_i de cada espécie química em ambas as fases. Para o ELL em um sistema com N espécies a T e P uniformes escreve-se os critérios de equilíbrio na forma:

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

A expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura e concentração é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia livre de Gibbs (PINTO, 2003).

Muitos pares de espécies químicas, quando misturadas em certa faixa de composições para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de estabilidade para sistemas binários monofásicos. A temperatura e pressão constantes, a variação da energia de Gibbs, ΔG , e sua primeira e

segunda derivadas devem ser funções contínuas da composição, e a segunda derivada deve, em qualquer condição, satisfazer a desigualdade:

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (2)$$

Onde com a introdução dos coeficientes de atividade a equação 1 se torna:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta \quad (3)$$

Onde α e β representam as fases estudadas.

No entanto se cada espécie pode existir como líquido na temperatura do sistema,

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i \quad (4)$$

a equação 3 se transforma em,

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

Consequentemente, tais sistemas se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido, que é importante em muitas operações industriais.

2.4.1 Diagrama de fases

Em um sistema composto por três componentes, o diagrama de fases pode ser representado em coordenadas triangulares à temperatura constante, onde os vértices do triângulo representam os compostos puros e, as arestas, as misturas binárias. Em coordenadas retangulares, escalas desiguais podem ser usadas para expandir o diagrama da forma desejada, onde a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias solvente/diluyente e soluto/diluyente, respectivamente.

Se os três componentes do sistema se misturam em todas as proporções formando soluções homogêneas, então não haverá ELL. Os sistemas de importância são aqueles em que ocorre imiscibilidade; assim, para

o equilíbrio líquido-líquido, o interesse está na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema homogêneo é instável, ou seja, no qual não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo à separação do sistema em duas fases. Logo, existem faixas de composições na qual o sistema permanece em uma única fase líquida, região homogênea, e outras faixas de composições em que as fases líquidas coexistem, região heterogênea. A linha no diagrama triangular que separa essas regiões é chamada de curva binodal ou curva de solubilidade, que pode ser visualizada na figura 4 (HACKBART, 2007).

Para Barbedo (2010), apresentar os dados de equilíbrio desta forma permite saber quais as proporções dos diferentes componentes que originam uma fase homogênea ou então duas fases em que dois dos compostos não se misturam. Outra das finalidades deste tipo de representação é a de auxiliar no momento de projetar um determinado processo de separação.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. Treybal (1954) classifica em quatro os tipos principais de sistemas:

Tipo 0 - nenhum par miscível, diagrama em forma de ilha

Tipo 1 - formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis.

Tipo 2 - formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis.

Tipo 3 - formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis.

Tipo 4 - formação de fases sólidas.

O tipo 1, ilustrado na figura 4, é a combinação mais frequente, neste sistema, os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A curva DNPLE é a curva binodal de solubilidade que indica a mudança na solubilidade das fases ricas em A e B a adicionar C; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto, se

formam duas fases líquidas de mesma composição e densidade. (ARDILA, 2010).

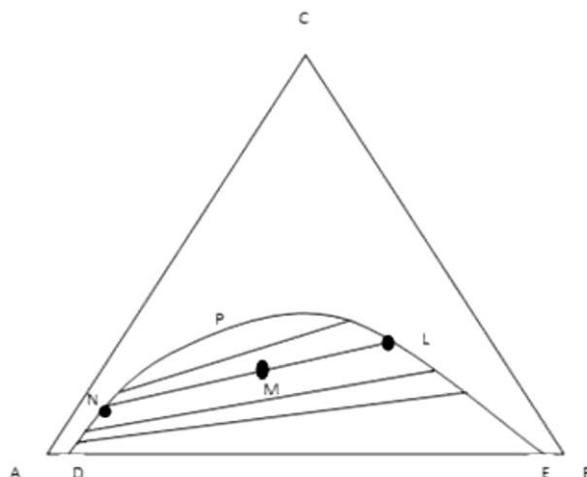


Figura 4 - Gráfico referente ao sistema do tipo 1.

Fonte: ARDILA, 2010.

Gomis-Yagües et al. (1998), estudando a influência da temperatura no ELL do sistema ternário 1-butanol/1-propanol/água, observaram a diminuição da região heterogênea com o aumento da temperatura, sendo que, ao comprovar as curvas de equilíbrio obtidas a 25°C e 95°C constataram que a redução do tamanho da região heterogênea foi de aproximadamente 50%. Na figura 5 pode ser visualizada a influência da temperatura na curva binodal.

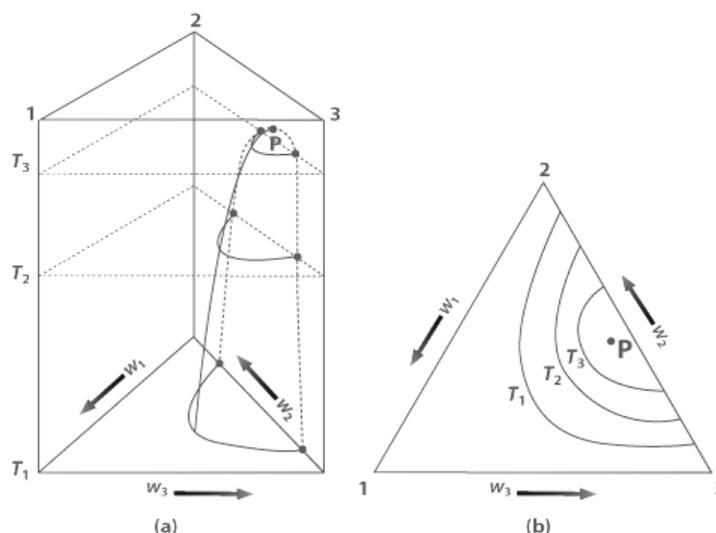


Figura 5 - Variação da solubilidade dos componentes com a variação da temperatura.

O sistema do tipo 2 é representado na figura 6; neste caso, na temperatura fixada, os pares de líquidos 1-2 e 2-3 são parcialmente miscíveis e 3 se dissolve em 1 em todas as proporções. A área no interior da região que

atravessa o triângulo representa misturas que formam duas fases líquidas e cujas composições estão nos extremos das linhas de amarração que passam pelos pontos que representam as misturas como um conjunto; neste tipo de diagrama não há ponto crítico (TREYBAL, 1981).

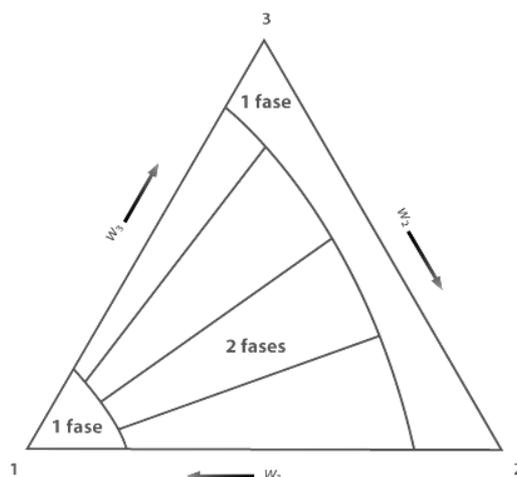


Figura 6 - Gráfico ternário do sistema do tipo 2.

No caso do sistema tipo 3, figura 7, o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área (ARDILA, 2009).

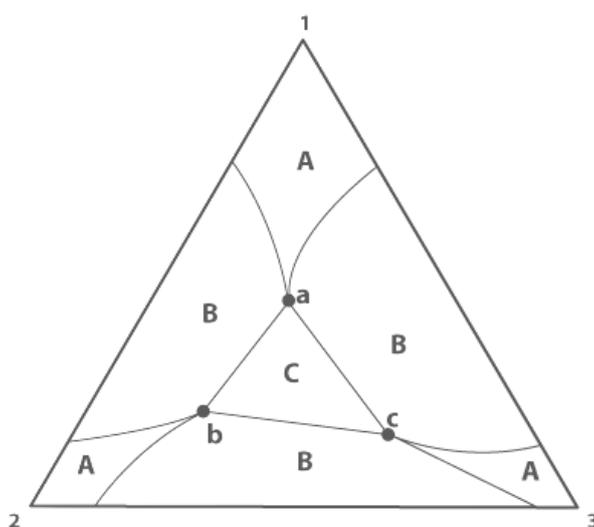


Figura 7 - Gráfico ternário do sistema do tipo 3.

As regiões A são monofásicas, as áreas B são bifásicas e o interior do triângulo C corresponde à coexistência de três fases, cujas composições são dadas pelos pontos a, b e c.

Os sistemas do tipo 3 são pouco usuais e não têm utilidade especial no equilíbrio líquido-líquido (HACKBART, 2007).

Variando a temperatura em um sistema ternário é possível aumentar ou diminuir a região heterogênea e, dependendo do sistema, é possível até a mudança de um tipo para outro.

2.4.2 Modelagem termodinâmica

Para o estudo de processos químicos, como o equilíbrio líquido-líquido, são necessárias estimativas de propriedades de misturas. Como não é possível obter todos os dados para uma mistura particular nas condições de temperatura, pressão e de composição correspondentes às do estudo, há a necessidade de correlacionar os dados experimentais disponíveis, de forma a obter a melhor interpolação e extrapolação (PRIAMO, 2010). Assim será possível projetar de forma mais adequada os equipamentos utilizados no processo e possibilitará uma melhor definição nas variáveis computacionais.

Nos modelos termodinâmicos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais (PINTO, 2003).

O coeficiente de atividade é uma grandeza essencial para representar o comportamento real apresentado pelos componentes químicos presentes em uma dada mistura. A termodinâmica relaciona esta grandeza com a energia de Gibbs em excesso e esta é uma função da composição da mistura, da temperatura e, em menor proporção, da pressão (BOROS, 2005).

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (MADURO, 2005).

Existem vários modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a expansão de Redlich/Kister, a equação de Margules e a equação de Van Laar, as quais são utilizadas no tratamento mais geral, onde os componentes têm natureza química e tamanho molecular similares, demonstram grande flexibilidade no ajuste dos dados de sistemas binários líquido-vapor e, também são matematicamente mais fáceis de resolver no entanto, não é possível a extensão para misturas binárias fortemente não ideais (POLING et al., 2004).

Segundo Andrade (2010), sistemas mais complexos requerem modelos mais sofisticados, como os modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, entre outros, os quais possuem fundamentação teórica em considerações moleculares.

Caballero (2012) comenta que, dentre esses modelos, o modelo de Wilson apresenta bons resultados para o equilíbrio líquido-vapor, mas não é capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido.

Gitirana (2007) enfatiza que o método de contribuição de grupo *Universal Quasi Chemical Functional-Group Activity Coefficients*-UNIFAC é amplamente aplicado na predição do coeficiente de atividade em fase líquida de misturas não eletrolíticas e não poliméricas a baixas e moderadas pressões e à temperaturas entre 275 K e 425 K.

A ideia básica deste modelo é representar uma grande quantidade de componentes químicos através de um pequeno número de grupos funcionais e foi proposto por FREDENSLUND et al. (1975 e 1977).

Lanza (2008) enfatiza que todos estes modelos contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que os principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido são as equações NRTL e UNIQUAC, 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.

2.4.3 Modelo NRTL

A equação NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*) foi desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), e se baseia no conceito de composição local, que estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global, por causa das forças intermoleculares. Para uma mistura binária ela é representada pelas seguintes equações:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (6)$$

onde

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (7)$$

e

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (8)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (10)$$

2.4.4 Modelo UNIQUAQ

A equação UNIQUAC, desenvolvida por Abrams e Prausnitz (1975), consiste em duas partes: uma parte combinatorial e uma residual; o termo combinatorial descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e depende apenas da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro, enquanto o termo residual leva em conta as interações moleculares incorporando dois parâmetros binários para cada par de moléculas (SMITH *et al.*, 2005).

$$g^E = g_{combinatorial}^E + g_{residual}^E \quad (11)$$

$$\frac{g_{com}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (12)$$

$$\frac{g_{resi}^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (13)$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \Phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (14)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (15)$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT} \quad (16)$$

Os parâmetros r e q são constantes específicas da estrutura molecular dos componentes puros, e representam o volume e a área superficial externa da molécula, enquanto o número de coordenação é uma constante, $z=10$.

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} , que são dados por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (17)$$

onde Δu_{12} e Δu_{21} são as energias características de interação, que são fracamente dependentes da temperatura.

O coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_i q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right) \quad (18)$$

Onde $i \neq j$

e

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (19)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (20)$$

2.4.5 Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistema biodiesel + etanol + glicerina.

Diversos autores têm estudado o equilíbrio de fases, com ênfase para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvidos na purificação de biodiesel, e, modelado os dados experimentais obtidos com diferentes modelos termodinâmicos para estudar o comportamento dos componentes envolvidos.

Rosado (2008) modelou os dados experimentais de sistemas água + etanol + ésteres utilizando o modelo termodinâmico A-UNIFAC, com o intuito de obter dados de equilíbrio de fases de misturas binárias e ternárias importantes para o projeto e otimização de processos de biorrefinarias.

Lanza (2008) obteve dados de equilíbrio para o sistema biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a 25°C e 40 °C e os dados foram correlacionados utilizando o modelo NRTL.

Ardila (2009) estudou os sistemas biodiesel de soja + etanol + glicerina e biodiesel de mamona + etanol + glicerina a 25°C, e os dados experimentais foram utilizados para o ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e NRTL Eletrolítico (ENRTL) empregados no cálculo dos coeficientes de atividade fazendo uso do simulador Aspen Plus.

Andrade (2010) obteve dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel modelo) + etanol a 40°C e 50°C e os dados foram correlacionados utilizando os modelos termodinâmicos

NRTL e UNIQUAC; posteriormente os dados obtidos com estes modelos foram comparados com os dados obtidos com os modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-Dortmund.

Barbedo (2010) estudou os sistemas contendo biodieseis de dois óleos diferentes; biodiesel de canola + etanol + glicerol e biodiesel de mamona + etanol + glicerol a três temperaturas diferentes: 30 °C, 45 °C e 60°C e os dados experimentais obtidos foram correlacionados com auxílio de uma equação de estado cúbica com termo associativo, CPA-EoS.

Mesquita *et al.* (2011) estudaram o equilíbrio líquido-líquido para misturas ternárias envolvendo biodiesel de (soja ou girassol) + etanol + glicerina nas temperaturas de 20°C, 25°C, 40°C e 50°C e correlacionaram os dados obtidos com o modelo termodinâmico NRTL.

Rocha (2012) correlacionou os dados experimentais, com o modelo termodinâmico NRTL, do sistema óleo de palma + etanol + glicerina nas temperaturas de 25°C e 50°C.

Mesquita *et al.* (2012) determinaram dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário contendo biodiesel de semente de algodão + etanol + glicerina nas temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C e os dados foram correlacionados com o modelo termodinâmico NRTL.

Basso *et al.* (2013) modelaram os dados obtidos experimentalmente para o sistema biodiesel de macaúba + etanol + glicerina utilizando os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC-Dortmund.

Kanda *et al.* (2013) estudaram o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas contendo etil palmitato + etanol + glicerina e etil palmitato + etanol + água nas temperaturas de 25°C e 40°C e ácido palmítico + etanol + água na temperatura de 65°C, e os dados obtidos foram correlacionados com os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC; uma análise comparativa foi feita utilizando os modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-Dortmund.

2.4.6 Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistema biodiesel + metanol + glicerina.

França (2008) correlacionou os dados obtidos experimentalmente para o sistema biodiesel de mamona + glicerina + metanol a 25°C utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Machado (2010) obteve dados para o sistema metanol + glicerina + biodiesel de óleo de soja e mamona e correlacionou os dados com os modelos NRTL e UNIQUAC utilizando o simulador Aspen Plus.

Caballero (2012) estudou o equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de soja + glicerol + metanol no intervalo de temperatura de 30°C a 60°C, correlacionando posteriormente com os modelos NRTL e UNIQUAC; estudou também o sistema oleato de metila + metanol + glicerol, correlacionando os dados experimentais com o modelo UNIFAC e utilizando técnicas de otimização global aliadas ao software GAMS.

Rostami *et al.* (2012) modelaram os dados experimentais para os sistemas biodiesel de canola + metanol + glicerol e biodiesel de girassol + metanol + glicerol com o modelo UNIQUAC nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C.

Rostami *et al.* (2013) estudaram o equilíbrio líquido-líquido envolvendo dois sistemas, um sistema binário contendo água e biodiesel e um sistema ternário contendo biodiesel + metanol + glicerina nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C e os dados foram modelados com o modelo UNIQUAC.

Mazutti *et al.* (2013) modelaram os dados experimentais com o modelo UNIQUAC para sistemas binários, ternários e quaternários contendo biodiesel de soja, metanol/etanol, água e glicerina nas temperaturas de 30°C, 45°C e 60°C.

Silva *et al.* (2013) correlacionaram dados experimentais obtidos para os sistemas binário, ternário e quaternário formados por ésteres etílicos (FAEE) e metílicos (FAME) de pinhão-manso, água, glicerina, metanol e etanol para as temperaturas de 30°C, 45°C e 60°C com o modelo UNIQUAC.

Bell *et al.* (2013) estudaram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido de biodiesel para sistemas consistindo de um éster metílico + glicerina + água na temperatura de 60°C, e os dados experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e os equipamentos utilizados neste trabalho estão especificados nas tabelas 5 e 6. Os demais materiais utilizados foram erlenmeyers, béqueres, provetas, bastões de vidro, pisseta, funil, funil de decantação, bureta, balões volumétricos, pipetas volumétricas e graduadas, seringas, espátulas e células de equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 5 - Reagentes utilizados

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
Álcool isopropílico	Synth	99,5
Álcool metílico	Synth, Alphatec e Sigma-Aldrich	99,8
Fenolftaleína	Dinâmica	*
Glicerina	Merck	85,0
Hexadecano	Sigma-Aldrich	≥ 99,0
Hidróxido de potássio	Synth	85
Hidróxido de sódio	Alphatec	99,0
Reagente de Karl Fischer	Merck	*
Tolueno	Merck	*

* Não especificado

Tabela 6 - Equipamentos utilizados

Equipamento	Fabricante	Modelo
Analisador automático de <i>flash point</i>	ISL	FP93 5G2
Agitador	Fisatom	712
Agitador magnético	Fisatom	-
Agitador magnético com aquecimento	*	NE-11
Balança analítica	Shimadzu	AX200
Balança analítica	JKI	JK-EAB-2204N
Balança eletrônica	Bioprecisa	JY50001
Banho termostático	Tecnal	TE-184
Densímetro digital	Anton Paar	DMA 5000
Estufa	Biopar	S150ST
Phmetro	Hayonik	MPA-210
Refratômetro	Mettler Toledo	RE40D
Rotaevaporador	Heidolph	LABOROTA 4000
Titulador Karl Fischer	Mettler Toledo	DL31
Viscosímetro	SCHOTT	CT 52 HT

* Não especificado

3.1 PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Neste trabalho, o biodiesel foi produzido pela rota metílica utilizando catalisador homogêneo básico e óleo da castanha-do-Brasil obtido da Amazon Oil.

Para alcançar um alto grau de conversão em ésteres há a necessidade do óleo estar com uma acidez menor ou igual a 0,5 mg KOH/g óleo, pois um óleo com uma acidez elevada leva à formação indesejada de sabão durante a reação. Adquirimos um óleo cuja acidez estava em 3,48 mg KOH/g óleo; desta forma, o óleo teve de ser neutralizado até ser alcançado um valor para a acidez dentro do adequado, caso contrário o óleo seria neutralizado novamente.

A neutralização foi realizada com o uso de NaOH a 15 % em água, adicionado ao óleo sob agitação de 600 rpm e temperatura de 50°C em um tempo de 50 minutos. O óleo foi aquecido para promover uma neutralização mais eficiente, visto que o aquecimento diminui a viscosidade do óleo e facilita a reação; novamente a acidez foi verificada, e o novo resultado foi de 0,15 mg KOH/g óleo; após a verificação, o óleo foi desumidificado em estufa a 100°C por 24 horas, ficando pronto para a transesterificação.

Na etapa da transesterificação, foram adicionados ao reator 700g de óleo neutralizado. Mantendo agitação (600 rpm) até o óleo alcançar a temperatura programada, 65°C. Em seguida foi adicionado o catalisador hidróxido de sódio na proporção de 12% molar (0,58% m/m), solubilizado em álcool metílico. A quantidade de álcool utilizado para a fabricação foi seis vezes maior à quantidade molar do óleo (1:6). O tempo de reação foi de 35 min, e a agitação foi mantida até o final do processo.

A massa molar do óleo da castanha (870,86 g/gmol) foi calculada levando em conta as massas moleculares dos ésteres metílicos predominantes. Segundo Silva, (2005), a massa molar pode ser calculada fazendo uso das equações 21 e 22:

$$MMM_{\text{ésteres metílicos}} = \frac{\sum[A_i \cdot (MM_i)]}{\sum A_i} \quad (21)$$

$$MM_{\text{óleo vegetal}} = (3 \cdot MMM_{\text{ésteres metílicos}}) - 4 \quad (22)$$

Onde:

$MMM_{\text{ésteres metílicos}}$ = Massa molar média dos ésteres metílicos (g/mol).

$MM_{\text{óleo vegetal}}$ = Massa molar do óleo (g/mol).

A_i = Teor em porcentagem do éster.

MM_i = Massa molar do éster (g/mol).

No final da reação, a mistura reacional foi levada ao rotaevaporador para recuperar o álcool excedente; em seguida, foi levada a um funil de decantação por 24 horas para promover a separação da glicerina do éster alquílico.

O refino do biodiesel foi feito com água destilada a 60°C com uma proporção de água de 1:1 para promover a retirada de impurezas e a retirada do catalisador. A extração foi efetuada até não se formar mais emulsão e o pH do extrato ficar neutro; isso foi conseguido com quatro lavagens. Após o refino, o biodiesel foi levado a uma estufa com temperatura de 80°C por 24h para promover a retirada dos resquícios de água; por último foi feita uma filtragem com papel de filtro.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BODIESEL

3.2.1 Análise cromatográfica

É uma análise fundamentalmente importante, pois verifica a conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos, indica o grau de pureza do biodiesel e a eficiência do processo de produção utilizado.

A determinação quantitativa dos compostos glicerídicos foi feita no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da

UNICAMP e foi determinada segundo o método AOCS Cd 22:91, através de cromatografia de exclusão de tamanho de alto desempenho (HPSEC). A determinação foi feita nas seguintes condições: cromatógrafo líquido Perkin Elmer Series 200; detector de índice de refração Waters 2414; colunas: JORDI GEL DVB 300 X 7,8 mm, 500 A e JORDI GEL DVB 300 X 7,8 mm, 100 A; fase móvel tetrahydrofurano, fluxo 1 ml/min; volume injetado 20µl; amostra 1,0% diluída em tetrahydrofurano.

3.2.2 Análises físico-químicas do óleo e do biodiesel

As caracterizações do óleo e do biodiesel foram feitas nos laboratórios da UNICAMP, com exceção da viscosidade cinemática, que foi realizada no Laboratório de Reologia da Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

3.2.2.1 Massa específica

A densidade é um parâmetro indispensável tanto para o óleo quanto para o biodiesel, um óleo muito denso dificultará a reação de transesterificação e, por sua vez, o biodiesel com uma densidade elevada poderá provocar o entupimento de componentes do motor e também dificultará sua combustão.

Para a determinação da massa específica foi utilizado o densímetro modelo DMA 5000 da ANTON PAAR com leitura dada em seis casas decimais.

A densidade relativa é a relação entre a densidade da amostra e a densidade da água a 20°C,

$$d = \rho_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} / \rho_{\text{água } 20\text{ }^{\circ}\text{C}} \quad (23)$$

e a densidade é dada pela relação entre a massa da amostra pelo seu respectivo volume:

$$\rho_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = m / v \quad (24)$$

A leitura foi feita com a inserção de uma pequena quantidade da amostra no densímetro com o auxílio de uma seringa; a temperatura do aparelho primeiramente era ajustada para realizar a medição na temperatura correspondente. As medições foram feitas em triplicatas, tanto para o óleo como para o biodiesel.

3.2.2.2 Índice de refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações; no entanto, também pode ser afetado por fatores tais como oxidação, teor de ácidos graxos livres e tratamento térmico (IAL, 2004).

A leitura foi realizada em refratômetro digital (METTLER TOLEDO modelo RE40D) com resultado expresso em quatro casas decimais. A coleta dos dados foi conduzida da seguinte forma: a temperatura do aparelho foi ajustada para a temperatura de trabalho correspondente, após a estabilização da temperatura foi realizada uma calibração do refratômetro e em seguida foi inserida uma quantidade correspondente a seis gotas na câmara de leitura onde continha o prisma. As leituras foram feitas a 25°C e em triplicatas para o óleo e biodiesel.

3.2.2.3 Ponto de fulgor

Com o intuito de verificar qual a menor temperatura de vaporização, tanto do óleo quanto do biodiesel, foi feito o teste de ponto de fulgor. É interessante verificar essa temperatura porque quantidades pequenas de álcool presente no biodiesel podem afetar de forma negativa o seu ponto de fulgor; um valor baixo é indicativo da presença de álcool no combustível. O ponto de fulgor do biodiesel puro está em torno de 170°C. Também é interessante fazer uma comparação com o ponto de fulgor do óleo bruto para poder verificar a ocorrência da transesterificação, já que o óleo bruto tem um valor superior ao do óleo transesterificado.

Nesse teste foi usado um analisador automático de ponto de fulgor onde era introduzida certa quantidade de amostra e inserida a temperatura esperada na programação do aparelho. Quando a temperatura da amostra estava com 20°C de diferença da temperatura programada, o aparelho começava a fazer testes de chama a cada aumento de 2°C na amostra, caso a temperatura programada não correspondesse ao ponto de fulgor da amostra, o analisador continuava os testes até o ponto final.

3.2.2.4 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como sendo a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da amostra.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (IAL, 2004).

No biodiesel, a acidez acima dos padrões poderá ter efeito corrosivo nas diferentes partes metálicas do motor, como na câmara de combustão, além de ter um efeito acentuado como solvente nas borrachas e tubos que conduzem o combustível, ocasionando posteriormente o seu rompimento. (ROCHA, 2012 e SANTOS, 2010).

O procedimento analítico obedeceu ao método Cd 3a-63 da AOCS para determinar o grau de acidez dos óleos vegetais refinados.

O óleo ou o biodiesel é diluído em uma solução de tolueno:álcool isopropílico e posteriormente titulado com hidróxido de potássio na presença do indicador fenolftaleína até a mudança da coloração.

3.2.2.5 Teor de água

A água presente no óleo bruto dificulta a sua transesterificação alcalina: um teor elevado acarreta na formação de sabão durante a fabricação do biodiesel, o que faria com que houvesse uma perda do poder de alcalinidade do catalisador, além de gerar um produto indesejado, diminuindo o rendimento da reação.

No biodiesel, um teor elevado de água pode favorecer a proliferação de microorganismos; a água também está associada à corrosão dos tanques de armazenamento e à formação de ácidos graxos livres.

O método utilizado foi o da AOCS Ca 2e-84; nesta análise utiliza-se o titulador de Karl Fischer. A análise consiste em uma titulação potenciométrica

baseada na oxidação do SO₂ contido no reagente de Karl Fischer na presença de água contida na amostra.

Antes de realizar os testes com as amostras era feita uma pré-titulação do metanol contido no compartimento de análise do aparelho para garantir a inexistência de água, a qual pudesse somar à umidade da amostra, gerando um falso resultado e, em seguida, o aparelho era calibrado com água destilada.

3.2.2.6 Viscosidade cinemática

A viscosidade tem influência direta no funcionamento adequado do motor; uma viscosidade elevada ocasiona a formação de gotas maiores do spray combustível na câmara de combustão e gotas maiores resultam em misturas ruins, o que ocasiona uma queima mais lenta, prejudicando a eficiência da ignição e da combustão. Uma vez prejudicada a combustão, haverá uma emissão maior de poluentes devido à queima incompleta.

Dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (LÔBO et al. , 2009).

Segundo a ASTM, podem-se definir dois tipos de viscosidade, conforme diferentes métodos de medição: dinâmica (η) e cinemática (ν). A viscosidade cinemática é definida como o quociente da divisão da viscosidade dinâmica pela densidade (ρ), medidas à mesma temperatura:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (25)$$

Para este teste foi utilizado o viscosímetro (Schott – CT 52 HT) acoplado a uma unidade de aquisição de dados (Schott – AVS-350).

Para determinar a viscosidade do óleo ou do biodiesel foi utilizada pequenas quantidades a qual foi colocada no interior de um capilar de diâmetro específico para cada substância estudada e, posteriormente o capilar foi imerso em água contida na câmara do viscosímetro a temperatura de 40°C e em seguida foi feita a leitura

3.2.2.7 Índice de iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura indica o seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos (IAL, 2004),

Um biodiesel com um elevado valor no índice de iodo favorecerá a formação de polímeros durante a combustão, os quais poderão formar camadas de resina nas diferentes partes do motor e bombas.

Neste trabalho foi utilizado o método da AOCS Cd 1c-85 para a determinação do índice de iodo. O método consiste na sua determinação a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos da análise por cromatografia em fase gasosa. O método foi utilizado no biodiesel e no óleo bruto. O índice de iodo foi calculado por meio da equação 25:

$$\text{Índice de iodo} = (\% \text{ ácido palmitoléico} \times 0,9976) + (\% \text{ ácido oléico} \times 0,8986) + (\% \text{ ácido linoléico} \times 1,810) + (\% \text{ ácido linolênico} \times 2,735) \quad (26)$$

3.2.2.8 Índice de peróxido

Os óleos vegetais se degradam pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, porém com uma velocidade maior, já que reagem muito mais rápido com o oxigênio atmosférico. Isso acontece pelo fato dos óleos vegetais serem compostos por cadeias de triglicerídeos que possuem insaturações. Quanto mais insaturações essas cadeias tiverem, mais reativas serão com o óxigênio.

A oxidação dos óleos vegetais ocorre através do mecanismo do radical livre, devido à decomposição de hidroperóxidos e peróxidos nos ácidos e aldeídos de baixa massa molecular; esse processo é acelerado com altas

temperaturas, o que gera mudanças físico-químicas no óleo (BELINATO, 2010).

O método utilizado para a determinação do índice de peróxido foi o da AOCS Cd 8-53.

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. É aplicável a todos os óleos e gorduras normais, incluindo margarina e creme vegetal (IAL, 2004).

3.2.2.9 Índice de saponificação

O índice de saponificação é um indicativo do grau de deterioração e da estabilidade dos óleos; com essa análise é possível identificar fraudes ou adulterações.

O índice corresponde à quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de amostra de óleo. Para sua determinação foi utilizado o método da AOCS Cd 3a-94, onde o índice de saponificação pode ser determinado com base na composição dos ácidos graxos a partir da cromatografia gasosa. O cálculo foi feito com a equação 27 para o óleo e para o biodiesel:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{3.56,1 \cdot 1000}{[(MMM_{\text{ésteres}} \cdot 3) + 92,09] - (3 \cdot 18)} \quad (27)$$

Onde:

$MMM_{\text{ésteres}}$ = Massa molar média dos ésteres.

3.3 DADOS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio foram coletados nas temperaturas de 30°C e 50°C, com o intuito de estudar o comportamento de fases dos sistemas biodiesel + metanol + glicerina e biodiesel + metanol + água. Com os dados obtidos é possível otimizar a separação dos componentes que são utilizados na produção do combustível, e melhorar a purificação do mesmo.

Durante a etapa de síntese do biodiesel é utilizado um excesso molar de álcool para que se consiga um rendimento satisfatório da reação; no final do processo, na corrente de saída, é promovida uma recuperação deste álcool. No entanto, quantidades muito pequenas ainda permanecem no produto e isso favorece a coexistência dos três componentes, biodiesel, álcool e glicerina.

Segundo Ardila (2009), a presença de glicerina livre no biocombustível gera uma série de problemas, tanto no sistema de armazenagem como promovendo o entupimento dos bicos injetores dos automóveis, formando depósitos no fundo dos tanques de combustíveis, atraindo água e outros contaminantes, aumentando a corrosão e diminuindo a sua vida útil.

Em outra etapa da síntese do biodiesel é utilizada água para promover a retirada do catalisador e a retirada de impurezas do combustível. A água não é miscível no biodiesel, então é fácil fazer sua separação; no entanto, como pode conter resquícios de álcool no combustível, e o álcool é miscível tanto na água quanto no biodiesel, então, também é possível a coexistência dos três componentes em determinadas temperaturas. Então há a necessidade de estudos que consigam prever em que proporções esses contaminantes conseguem coexistir com o biodiesel e, assim, melhorar seu refino, melhorando, por conseguinte, sua qualidade.

Para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foram utilizados reagentes puros e biodiesel purificado.

3.3.1 Construção das curvas de solubilidade e das linhas de amarração dos sistemas

As determinações das curvas de solubilidade, binodais, foram feitas no Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por meio do método conhecido como *cloud point*, e as linhas de amarração foram determinadas com análises das duas fases em equilíbrio. Os testes analíticos utilizados foram a densimetria e o índice de refração; para os testes foram utilizadas células de equilíbrio líquido-líquido encamisadas com capacidade de 15 ml e um agitador magnético; a temperatura era mantida com o auxílio de um banho termostático

com refluxo no qual estava acoplado um termômetro de mercúrio para verificar a variação de temperatura e controlá-la.

Para o sistema biodiesel + glicerina + álcool, em cada célula foi adicionada uma massa total de 10 g, em determinadas proporções, de biodiesel e álcool para a fase rica em biodiesel, e glicerina e álcool para a fase rica em glicerina; no primeiro caso foi gotejada a glicerina e no segundo foi gotejado o biodiesel até a obtenção do ponto de névoa. Para o sistema biodiesel + água + álcool foi adicionada uma massa total de 10 g, em determinadas proporções, de biodiesel e álcool para a fase rica em biodiesel e de água e álcool para a fase rica em água, e foi gotejada água ou biodiesel, respectivamente, até ser alcançado o ponto de névoa. O ponto de névoa era identificado quando o sistema passava de límpido para opaco, então era anotada a massa do componente dispensada na célula de equilíbrio. O gotejamento foi feito utilizando uma seringa de 12 ml com uma agulha acoplada; a agulha era inserida na célula através de uma tampa de borracha, garantindo assim o completo fechamento do sistema.

A célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada neste projeto foi projetada e desenvolvida por Stragevitch (1992); o desenho esquemático do sistema e a identificação do ponto de névoa encontram-se nas figuras 8 e 9, respectivamente.

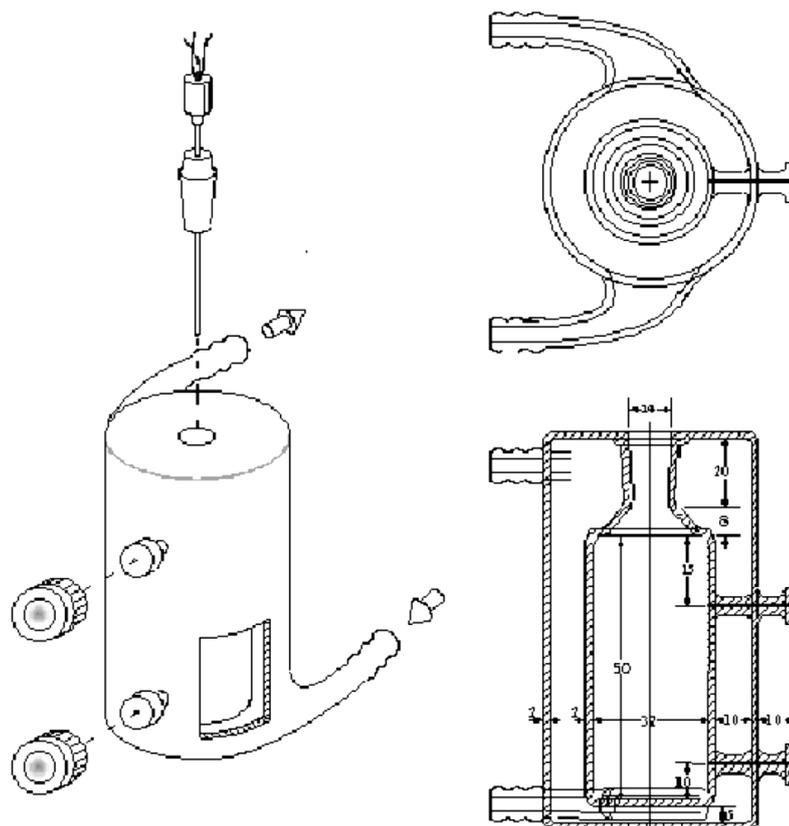


Figura 8 - Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal.



Figura 9 - Identificação do ponto de névoa.

Para a construção da curva binodal na temperatura de 30°C para o sistema biodiesel + metanol + glicerina foram utilizados 16 pontos e para o sistema a 30°C contendo água foram utilizados 12 pontos. Para a curva a 50°C do sistema biodiesel + metanol + glicerina foram utilizados 15 pontos e, para o sistema com água, 13 pontos.

Para os sistemas com água foi utilizada uma quantidade menor de pontos porque só era possível observar o ponto de névoa na fase rica em água na proporção de 40% metanol e 60% água em proporções maiores de água era observada a formação de duas fases.

Após a identificação do ponto de névoa foi retirada uma alíquota de 4 ml com o auxílio de uma seringa e agulha para fazer as leituras da densidade e índice de refração, dados necessários para a construção das *tie lines*. As temperaturas no densímetro e refratômetro foram ajustadas para fazer a leitura na temperatura correspondente à temperatura de trabalho, 30°C ou 50°C. Todas as leituras foram feitas em triplicata e à pressão atmosférica.

Para a construção das *tie lines* foram obtidos cinco pontos diferentes com frações mássicas definidas para cada sistema, e que estivessem localizados dentro da zona bifásica do diagrama.

Com as frações mássicas identificadas de cada componente dos sistemas, foi possível pesar e transferir para uma célula de equilíbrio a massa correspondente a cada componente; o sistema foi agitado durante 3 horas na temperatura de 30°C ou 50°C, dependendo de cada sistema, e deixado em repouso por no mínimo 24h à mesma temperatura para a completa separação das fases, conforme a figura 10.

Com o auxílio de seringas e agulhas foi retirada uma alíquota de cada fase e realizadas leituras de densidade e índice de refração, dados que posteriormente foram inseridos nas equações de correlação para determinar as frações mássicas referentes ao biodiesel e metanol, permitindo posteriormente o cálculo da fração mássica da glicerina ou da água por diferença, visto que a somatória das frações mássicas dos três componentes do sistema é igual a 1

A determinação das concentrações de cada componente das *tie lines* foi realizada por método indireto, visto que com três equações é possível determinar três incógnitas por meio da resolução de um sistema de equações.

Para a resolução das equações de correlação obtidas dos sistemas, foi usado a ferramenta matemática Solver. O Solver é uma ferramenta do Excel para resolver problemas lineares e não lineares baseados em fórmulas.



Figura 10 - Obtenção dos dados experimentais para as *tie lines*.

3.3.2 Modelagem termodinâmica

Os cálculos dos coeficientes de atividade e a estimação dos parâmetros para os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram realizados utilizando um código desenvolvido em linguagem Fortran por Stragevitch (1997).

A iteração na estimação dos parâmetros foi baseada na minimização da função objetivo de composição, segundo a equação 28, seguindo o procedimento desenvolvido por Stragevitch (1997) e Stragevitch e d'Avila (1997):

$$Q(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{W_{i,n,m}^{FA,exp} - W_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{W_{i,n,m}^{FA}}} \right)^2 + \left(\frac{W_{i,n,m}^{FO,exp} - W_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{W_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 \right] \quad (28)$$

onde $Q(w)$ é a função objetivo a ser minimizada com a regressão dos dados, D é o número total de grupos de dados, N é o número total de linhas de amarração, e K é o número total de pseudo-componentes no grupo de dados, w é a fração mássica, os subscritos i , n , e m são componente, linha de amarração, e número de grupo, respectivamente, e os sobrescritos FA e FO identificam fases alcoólica e orgânica, respectivamente; exp e calc referem-se às frações mássicas experimentais e calculadas. $\sigma_{W_{i,n,m}^{FA}}$ e $\sigma_{W_{i,n,m}^{FO}}$ são os desvios padrão observados nas composições das fases alcoólica e orgânica, respectivamente.

De acordo com o programa desenvolvido por Stragevitch, (1997), o cálculo das composições para minimização da função objetivo, apresentada na equação 28, é realizado por cálculo do “flash” líquido-líquido, em que a composição do ponto médio das linhas de amarração (*tie lines*) experimentais é utilizada. No final da correlação, utilizando os valores finais dos parâmetros estimados, é realizado um cálculo “flash” líquido-líquido em cada linha de amarração calculada, utilizando o ponto central da linha de amarração experimental como a alimentação.

Finalmente, os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases são calculados de acordo com a equação 29.

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[(W_{i,n}^{FA,exp} - W_{i,n}^{FA,calc})^2 + (W_{i,n}^{FO,exp} - W_{i,n}^{FO,calc})^2 \right]}{2NK}} \quad (29)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL

A figura 11 mostra o cromatograma do óleo de castanha-do-Brasil e a tabela 7 a sua caracterização físico-química.

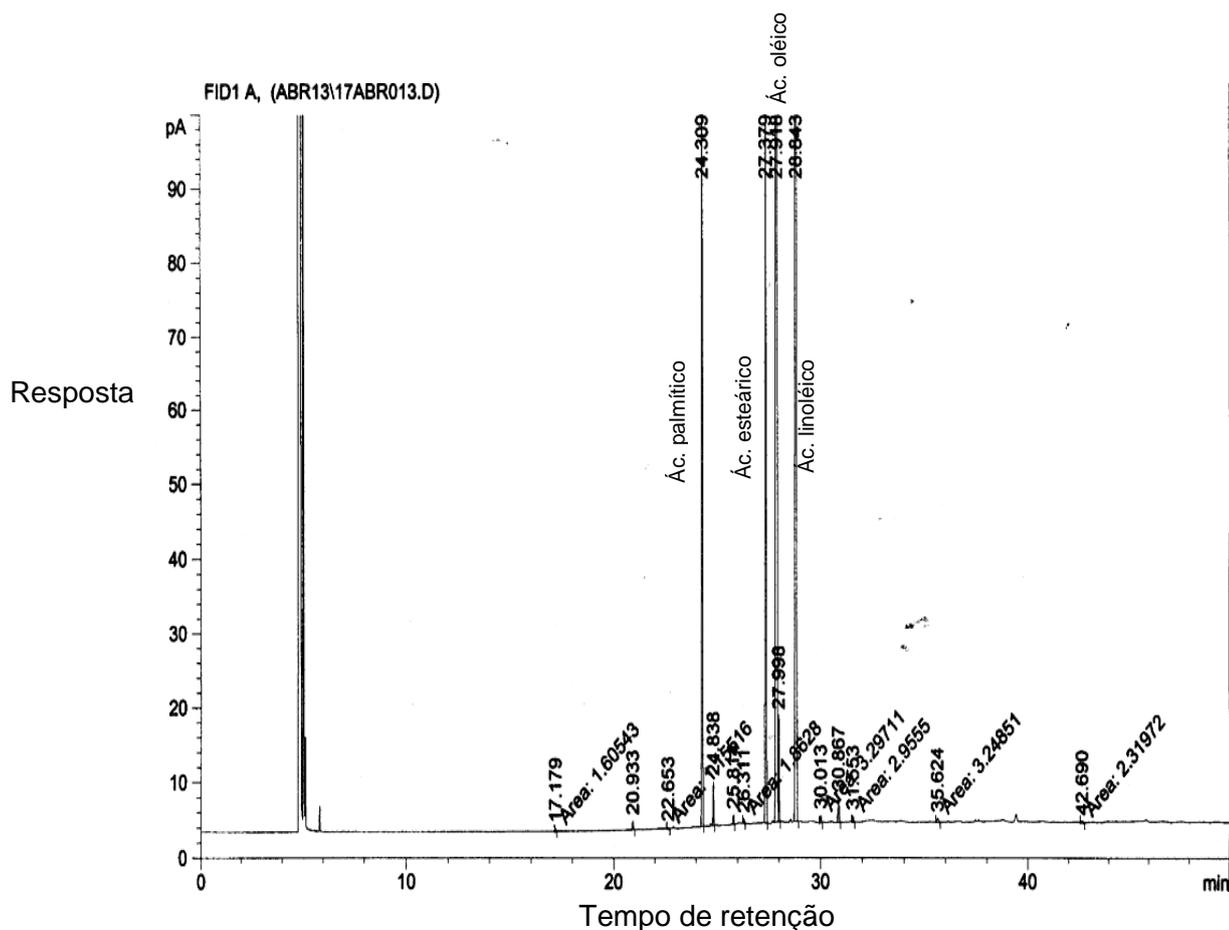


Figura 11 - Cromatograma do óleo de castanha do Brasil.

A figura 11 mostra o resultado da cromatografia do óleo da castanha do Brasil com os respectivos picos para cada ácido graxo, os picos mais altos representam os ácidos graxos mais representativos no óleo que é o palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

A tabela 7 mostra os resultados da caracterização físico-química do óleo para alguns dos parâmetros mais importantes que são levados em conta para proceder a transesterificação e posterior comparação com o biodiesel.

Tabela 7 - Caracterização físico-química do óleo de castanha do Brasil.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL
Aspecto	-	Límpido com impurezas
Massa específica a 20°C	kg/m ³	914,7
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	42,82
Ponto de fulgor	°C	200,3° C
Índice de acidez, max	mg KOH/g	3,48
Índice de iodo	g/100g	95,3
Índice de refração	-	1,4683
Índice de saponificação	mg KOH/g	192,88

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL

O óleo de castanha do Brasil apresentou relativa facilidade em transesterificar-se com metanol, alcançando uma conversão em ésteres metílicos de 97% sem a necessidade de uma segunda transesterificação; os testes físico-químicos apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP, com exceção do teor de água, o qual pode ser corrigido com o aumento do tempo de extração da água do biodiesel na estufa a 100°C.

A tabela 8 mostra a quantificação dos ésteres alquílicos após a transesterificação e a figura 12 o seu cromatograma com os picos para os ésteres.

A tabela 9 mostra os resultados referentes à caracterização do biodiesel e o seu comparativo com as normas da RESOLUÇÃO ANP Nº07 de 19/03/2008. Como demonstrado o biodiesel de castanha do Brasil se enquadra nas normas da RESOLUÇÃO da ANP para os parâmetros analisados.

Tabela 8 - Quantificação dos ésteres alquílicos no biodiesel de castanha do Brasil.

Número de carbonos	Ácidos graxos	Concentração (% m/m)
C12:0	Láurico	0,04
C14:0	Mirístico	0,1
C15:0	Pentadecanóico	0,04
C16:0	Palmitico	15,03
C16:1	Palmitoléico	0,35
C17:0	Margárico	0,07
C17:1	Cis-10-heptadecenóico	0,04
C18:0	Esteárico	10,14
C18:1	Oléico	42,53
C18:2	Linoléico	31,04
C18:3	Linolênico	0,09
C20:0	Araquídico	0,29
C20:1	Eicosenóico	0,09
C22:0	Behênico	0,08
C24:0	Lignocérico	0,08

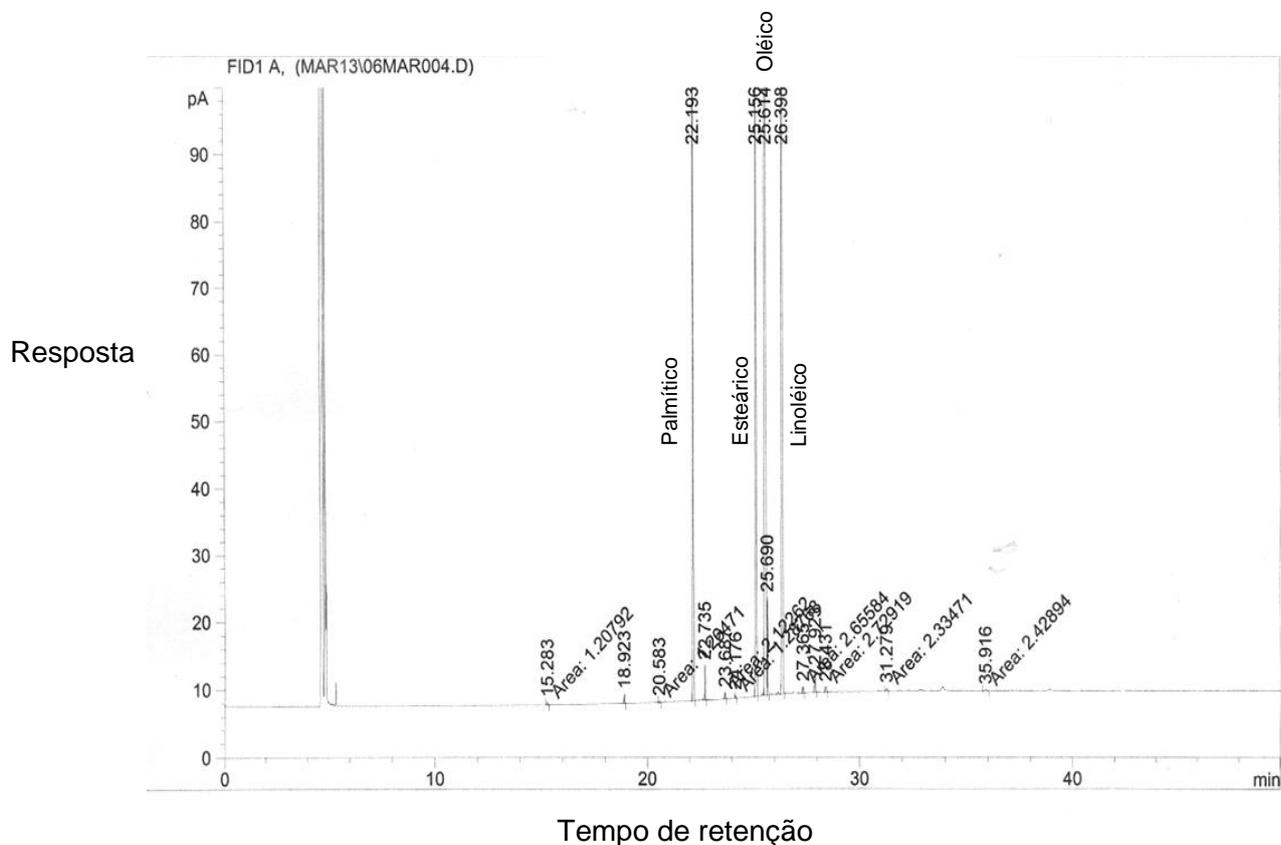
**Figura 12 - Cromatograma do biodiesel de castanha-do-Brasil.**

Tabela 9 - Normatização do biocombustível segundo as especificações da RESOLUÇÃO ANP Nº07 de 19/03/2008 e comparativo com o óleo bruto.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BIODIESEL DE CASTANHA DO BRASIL	ANP Nº 07 de 19/3/2008
Aspecto	-	Limpido sem impurezas	LII
Massa específica a 20°C	kg/m ³	876,96	850-900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	4,56	3,0-6,0
Teor de água	mg/kg	655,0	500
Ponto de fulgor (min)	°C	170,3	100,0
Teor de éster (min)	%massa	97,1	96,5
Índice de acidez, max	mg KOH/g	0,15	0,50
Diacilglicerol	% massa	1,50	Anotar
Triacilglicerol	% massa	1,40	Anotar
Metanol ou etanol, max	% massa	*	0,2
Índice de iodo	g/100g	95,3	Anotar
Índice de refração	-	1,4512	-
Índice de saponificação	mg KOH/g	192,88	-

* Segundo as especificações da RESOLUÇÃO ANP Nº 07 de 19 /3/2008 a análise de metanol/etanol é dispensável quando a análise do ponto de fulgor resultar em um valor superior a 130°C.

4.3 DADOS DE EQUILÍBRIO

4.3.1 Dados dos pontos de névoa e suas correlações para o sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C e 50°C

As tabelas 10 e 11 mostram os dados das frações mássicas experimentais de solubilidade do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30° e 50°C, respectivamente, obtidos pelo método de ponto de névoa; estes pontos foram utilizados para a construção da curva binodal, figura 13 e, das curvas de calibração, que podem ser visualizadas nos anexos de B a M.

Tabela 10 - Pontos de névoa para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa e às curvas de calibração.

	w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em biodiesel	0,8859	0,0989	0,0152	0,867465	1,4424
	0,7933	0,1987	0,0080	0,856518	1,4417
	0,6947	0,2980	0,0073	0,847895	1,4395
	0,5920	0,3948	0,0132	0,843626	1,4338
	0,4882	0,4879	0,0239	0,835591	1,4174
	0,3908	0,5864	0,0228	0,835468	1,4101
	0,2911	0,6780	0,0309	0,822086	1,3803
	0,1901	0,7592	0,0507	0,837478	1,3541
Fase rica em glicerina	0,0902	0,8062	0,1036	0,835591	1,3528
	0,0422	0,7183	0,2395	0,877067	1,3623
	0,0307	0,5813	0,3880	0,941433	1,3790
	0,0228	0,4884	0,4888	0,981678	1,3860
	0,0189	0,3922	0,5889	1,021669	1,3966
	0,0171	0,2952	0,6877	1,065524	1,4095
	0,0052	0,0999	0,8950	1,162039	1,4373
	0,0048	0,1995	0,7957	1,112297	1,4228

Tabela 11 - Pontos de névoa para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 50°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.

	w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em biodiesel	0,8935	0,0995	0,0070	0,849274	1,4347
	0,7881	0,1971	0,0148	0,839162	1,4344
	0,6849	0,2932	0,0219	0,837753	1,4348
	0,5820	0,3886	0,0294	0,837424	1,4336
	0,4791	0,4785	0,0424	0,823152	1,4325
	0,3793	0,5691	0,0516	0,809476	1,4246
	0,2817	0,6567	0,0616	0,81092	1,4211
	0,1811	0,7247	0,0942	0,815367	1,4111
Fase rica em glicerina	0,0871	0,7499	0,1630	0,832885	1,3487
	0,0454	0,6680	0,2866	0,879433	1,3605
	0,0295	0,5822	0,3883	0,91834	1,3765
	0,0132	0,4933	0,4935	0,960953	1,3865
	0,0055	0,3979	0,5966	1,004969	1,4257
	0,0048	0,2987	0,6965	1,050157	1,4022
	0,0022	0,1996	0,7982	1,098557	1,4180

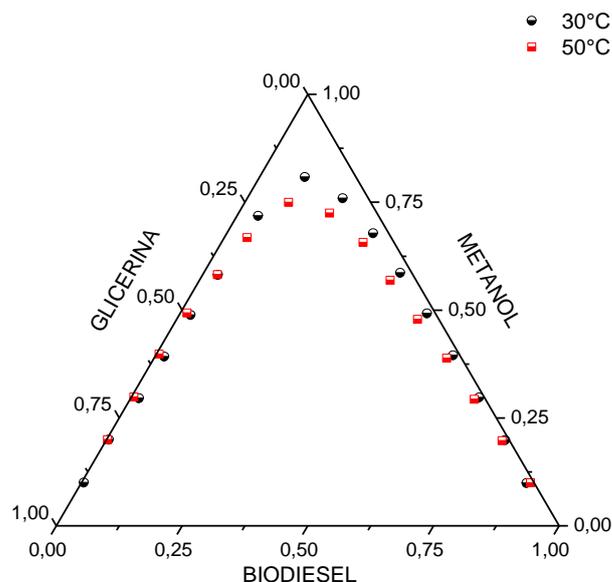


Figura 13 - Efeito da temperatura na curva de solubilidade do sistema Biodiesel + metanol + glicerina.

Na figura 13 nota-se o efeito da temperatura na solubilidade dos componentes: com uma variação de 20°C a solubilidade não apresentou uma variação acentuada.

Os dados de densidade e índice de refração de cada ponto de névoa do sistema a 30°C estão apresentados nos anexos de B a G.

As equações 30 e 31 representam as correlações para a densidade e índice de refração a 30°C para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) em função das frações mássicas de biodiesel e metanol. Para as duas equações, o coeficiente de correlação R^2 foi de 0,999; a fração mássica de glicerina foi calculada com a equação 32.

$$d = 0,778844 + 0,221923 * w_1 + 0,101590 * w_2 + 0,323456 * w_1 * w_2 + 0,003115 * (w_1^2 * w_2) \quad (30)$$

$$n = 1,384815 - 2,031173 * w_1 + 1,553181 * w_2 - 0,792378 * w_1 * w_2 - 0,456528 * (w_1 * w_2)^2 \quad (31)$$

$$w_3 = 1 - (w_2 + w_1) \quad (32)$$

Os dados de densidade e índice de refração de cada ponto de névoa a 50°C estão apresentados nos anexos de H a M.

As equações 33 e 34 representam as correlações para a densidade e índice de refração a 50°C para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) em função das frações mássicas de biodiesel e metanol. Para as duas equações, o coeficiente de correlação R^2 foi de 0,999; a fração mássica de glicerina foi calculada com a equação 35.

$$d = 0,165429 + 0,751996 * w_1 + 0,913427 * w_1 * w_2 + 0,454480 * \sqrt{w_2} + 0,602887 * w_1^2 \quad (33)$$

$$n = 0,487927 + 0,847831 * w_1 + 0,946881 * w_1 * w_2 + 0,665282 * \sqrt{w_2} + 0,740281 * w_1^2 \quad (34)$$

$$w_3 = 1 - (w_2 + w_1) \quad (35)$$

4.3.2 Dados dos pontos de névoa e suas correlações para o sistema biodiesel + metanol + água a 30°C e 50°C

As tabelas 12 e 13 mostram os dados das frações mássicas experimentais de solubilidade do sistema biodiesel + metanol + água a 30° e 50°C, obtidos pelo método de ponto de névoa. Estes pontos foram usados para a construção das curvas binodais figura 14 e de calibração, que podem ser visualizadas nos anexos de N a Y.

Tabela 12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.

	w_1	w_2	w_4	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em biodiesel	0,7959	0,1990	0,0051	0,856472	1,4326
	0,6951	0,2983	0,0066	0,854456	1,4186
	0,5952	0,3967	0,0082	0,845321	1,4083
	0,4962	0,4965	0,0073	0,833056	1,4074
	0,3949	0,5918	0,0133	0,825306	1,4117
	0,2955	0,6894	0,0151	0,819432	1,4129
	0,1960	0,7815	0,0225	0,815974	1,4233
Fase rica em água	0,0319	0,8035	0,1646	0,848957	1,4477
	0,0140	0,7395	0,2466	0,855701	1,3389
	0,0319	0,8035	0,1646	0,848957	1,4477
	0,0042	0,5972	0,3987	0,893496	1,3405
	0,0036	0,4981	0,4983	0,914692	1,3412
	0,0016	0,3994	0,5990	0,931713	1,3408

Tabela 13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C com suas densidades e índices de refração referentes aos pontos de névoa.

	w_1	w_2	w_4	Densidade (g/cm ³)	Índice de refração
Fase rica em glicerina	0,8945	0,0996	0,0060	0,845667	1,4352
	0,7924	0,1983	0,0092	0,838712	1,4326
	0,6929	0,2968	0,0103	0,829106	1,4254
	0,5936	0,3959	0,0106	0,826634	1,4239
	0,4910	0,4910	0,0180	0,817077	1,4240
	0,3913	0,5872	0,0215	0,798425	1,4271
	0,2916	0,6812	0,0272	0,797228	1,4032
	0,1921	0,7686	0,0392	0,78999	1,4106
Fase rica em água	0,0333	0,7734	0,1933	0,826726	1,4336
	0,0102	0,6926	0,2971	0,846873	1,4341
	0,0069	0,5956	0,3975	0,873789	1,3818
	0,0042	0,4980	0,4978	0,894314	1,3334
	0,0029	0,3987	0,5984	0,915057	1,3336

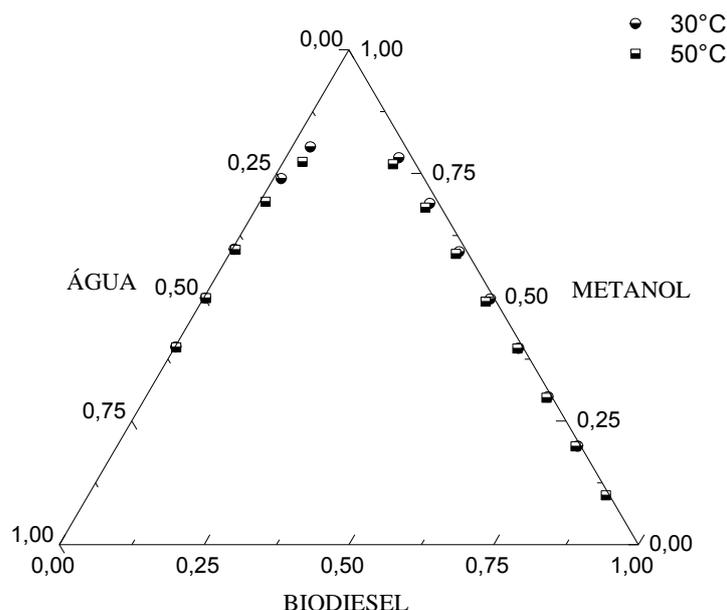


Figura 14 - Efeito da temperatura na curva de solubilidade do sistema biodiesel + metanol + água.

Na figura 14 nota-se o efeito da temperatura na solubilidade dos componentes: com uma variação de 20°C a solubilidade não apresentou uma variação acentuada. O comportamento nas duas temperaturas para o sistema estudado foi bastante semelhante.

As equações 36 e 37 representam as correlações para a densidade e índice de refração a 30°C para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) em função das frações mássicas de biodiesel e metanol. Para as duas equações o coeficiente de correlação R^2 foi de 0,999; a fração mássica de água foi calculada com a equação 38.

$$d = 0,55489 + 0,15167 * w_1 + 0,0854 * w_1^2 + 0,31226 * w_2 + 0,19659 * w_2^2 + 0,01304 * (w_1 * w_2)^2 \quad (36)$$

$$n = 0,90620 + 0,2477 * w_1 + 0,13947 * w_1^2 + 0,50996 * w_2 + 0,32105 * w_2^2 + 0,02129 * (w_1 * w_2)^2 \quad (37)$$

$$w_4 = 1 - (w_2 + w_1) \quad (38)$$

As equações 39 e 40 representam as correlações para a densidade e índice de refração a 50°C para o sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) em função das frações mássicas de biodiesel e metanol. Para as duas equações o coeficiente de correlação R^2 foi de 0,999; a fração mássica de água foi calculada com a equação 41.

$$d = 0,5647 + 0,2149 * w_1 + 0,1478 * w_1^2 + 0,2551 * w_2 + 0,1441 * w_2^2 + 0,0116 * (w_1 * w_2)^2 \quad (39)$$

$$n = 0,9484 + 0,3610 * w_1 + 0,2483 * w_1^2 + 0,4285 * w_2 + 0,2419 * w_2^2 + 0,0195 * (w_1 * w_2)^2 \quad (40)$$

$$w_4 = 1 - (w_2 + w_1) \quad (41)$$

4.3.3 Tie lines para o sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C e 50°C

Os dados de equilíbrio do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C são apresentados na tabela 14 e na figura 15.

Tabela 14 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das *tie lines* do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4358	0,1307	0,4335	0,9015	0,0956	0,0029	0,0048	0,1669	0,8284
0,3923	0,2120	0,3957	0,8827	0,1135	0,0038	0,0120	0,2924	0,6956
0,3433	0,3120	0,3447	0,8587	0,1324	0,0089	0,0212	0,4289	0,5499
0,2959	0,4061	0,2980	0,8294	0,1604	0,0102	0,0305	0,5287	0,4408
0,2510	0,4952	0,2537	0,8000	0,1892	0,0108	0,0600	0,6042	0,3358

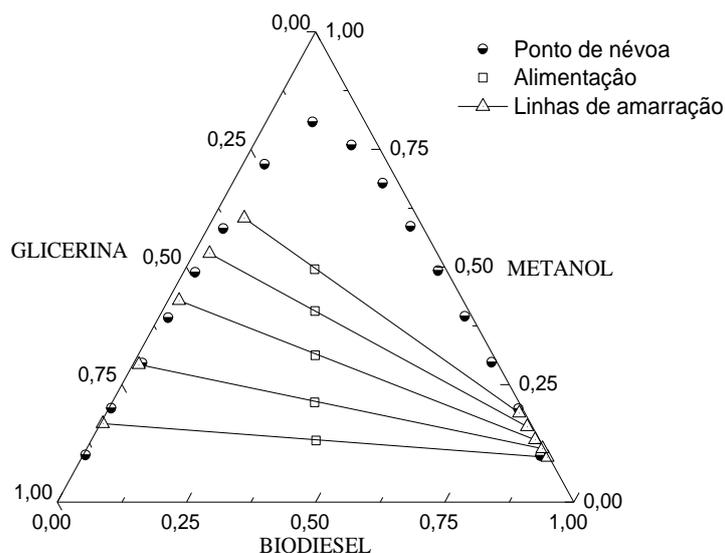


Figura 15 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 30°C.

Os dados de equilíbrio do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C são apresentados na tabela 15 e na figura 16.

Tabela 15 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das tie lines do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4389	0,1211	0,4400	0,8980	0,0800	0,0220	0,0098	0,1639	0,8263
0,3957	0,2111	0,3932	0,8700	0,1030	0,0270	0,0099	0,3000	0,6901
0,3411	0,3168	0,3421	0,8389	0,1320	0,0291	0,0105	0,4259	0,5636
0,3041	0,3944	0,3015	0,8288	0,1411	0,0301	0,0275	0,5289	0,4436
0,2554	0,4882	0,2564	0,8127	0,1548	0,0325	0,0550	0,6123	0,3327

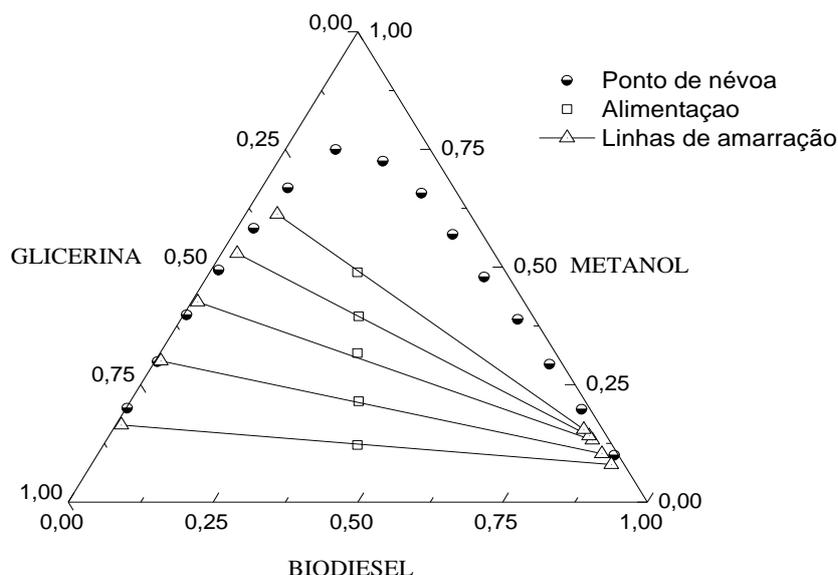


Figura 16 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 50°C.

Os extremos das *tie lines* obtidas com as equações para os sistemas contendo glicerina apresentaram boa concordância com os dados dos pontos de névoa seguindo a tendência da curva binodal e ficando alinhadas com a alimentação.

4.3.4 Tie lines para o sistema biodiesel + metanol + água a 30°C e 50°C

Os dados de equilíbrio do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C são apresentados na tabela 16 e na figura 17.

Tabela 16 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das tie lines do sistema biodiesel (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4
0,3907	0,2184	0,3909	0,8045	0,1883	0,0072	0,0016	0,2500	0,7484
0,3554	0,2917	0,3529	0,7764	0,2145	0,0091	0,0036	0,3541	0,6423
0,3110	0,3754	0,3136	0,7403	0,2501	0,0096	0,0050	0,4624	0,5326
0,2743	0,4541	0,2715	0,7105	0,2787	0,0108	0,0080	0,5597	0,4323
0,2305	0,5362	0,2332	0,6787	0,3097	0,0116	0,0099	0,6508	0,3393

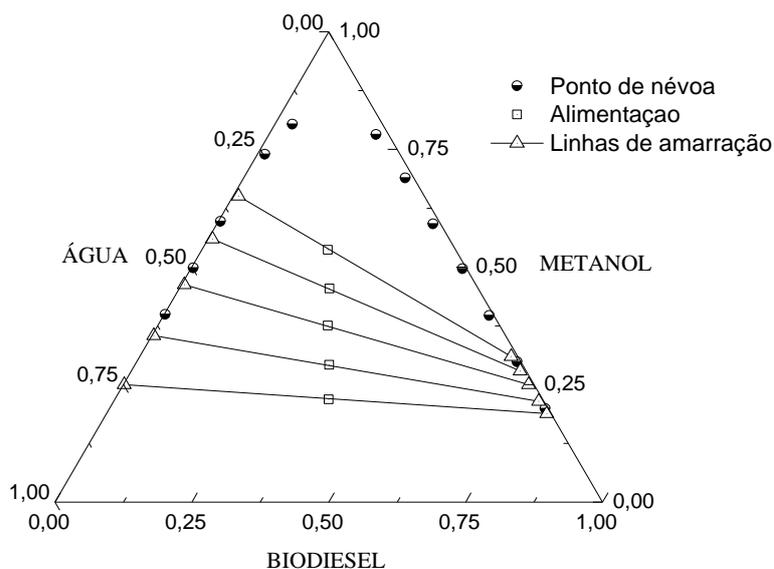


Figura 17 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 30°C.

Os dados de equilíbrio do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C são apresentados na tabela 17 e na figura 18.

Tabela 17 - Dados experimentais de frações mássicas para a construção das tie lines do sistema (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4	w_1	w_2	w_4
0,4390	0,1245	0,4366	0,8862	0,1100	0,0038	0,0040	0,1402	0,8558
0,2962	0,4047	0,2991	0,8529	0,1385	0,0086	0,0046	0,2914	0,7040
0,3453	0,3064	0,3483	0,8264	0,1645	0,0091	0,0053	0,4126	0,5821
0,3897	0,2179	0,3924	0,7886	0,1965	0,0149	0,0075	0,5279	0,4646
0,2517	0,4952	0,2531	0,7486	0,2359	0,0155	0,0125	0,6197	0,3678

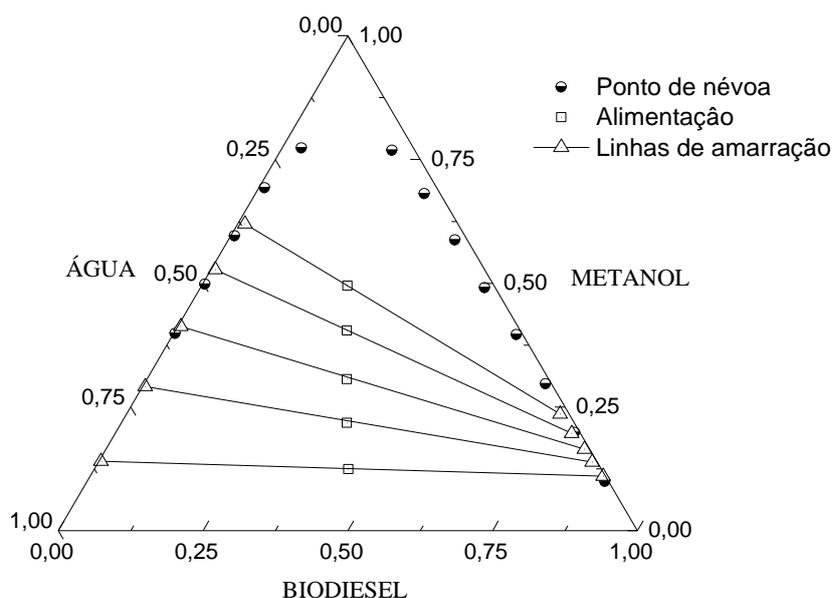


Figura 18 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa, pontos de alimentação e linhas de amarração a 50°C.

Para os sistemas contendo água os extremos das *tie lines*, também obtidas com as equações, apresentaram boa concordância com os dados dos pontos de névoa seguindo a tendência da curva binodal e ficando alinhadas com a alimentação.

4.3.5 Consistência termodinâmica

Para assegurar a confiabilidade dos dados das *tie lines* foi utilizada a correlação de Othmer-Tobias, assim como descrito em Ardila (2007) e Rocha (2012). A linearidade dessa correlação indica o grau de consistência dos dados, a correlação é visualizada na equação 42:

$$\ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) = A + B * \ln\left(\frac{1-w_{nn}}{w_{nn}}\right) \quad (42)$$

Onde w_{11} representa a fração mássica de biodiesel (1) na fase rica em biodiesel e w_{nn} corresponde à fração mássica de glicerina (3) ou água (4) na

fase rica em glicerina e na fase rica em água respectivamente, A é a constante e B a inclinação da reta.

Foi aplicada essa correlação para todos os dados da linha de amarração e os resultados podem ser visualizados na tabela 18 e nas figuras de 19 a 22.

Tabela 18 - Valores obtidos para A , B e R^2 para a correlação de Othmer-Tobias.

Sistemas	A	B	R^2
Biodiesel + metanol + glicerina 30°C	-0,0059	1,02	0,9995
Biodiesel + metanol + glicerina 50°C	-0,0024	0,9998	0,9989
Biodiesel + metanol + água 30°C	-0,0105	1,0139	0,9983
Biodiesel + metanol + água 50°C	-0,0037	1,0167	0,9994

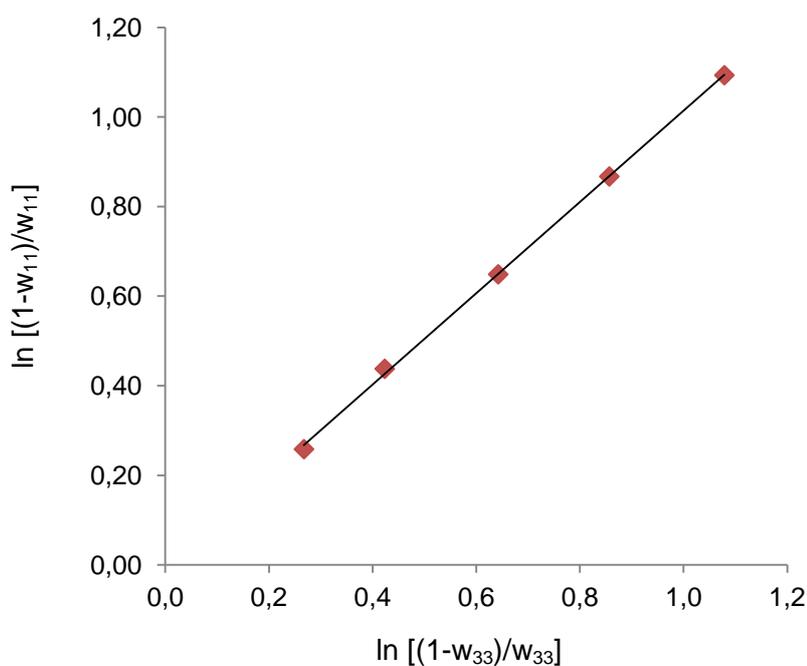


Figura 19 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C.

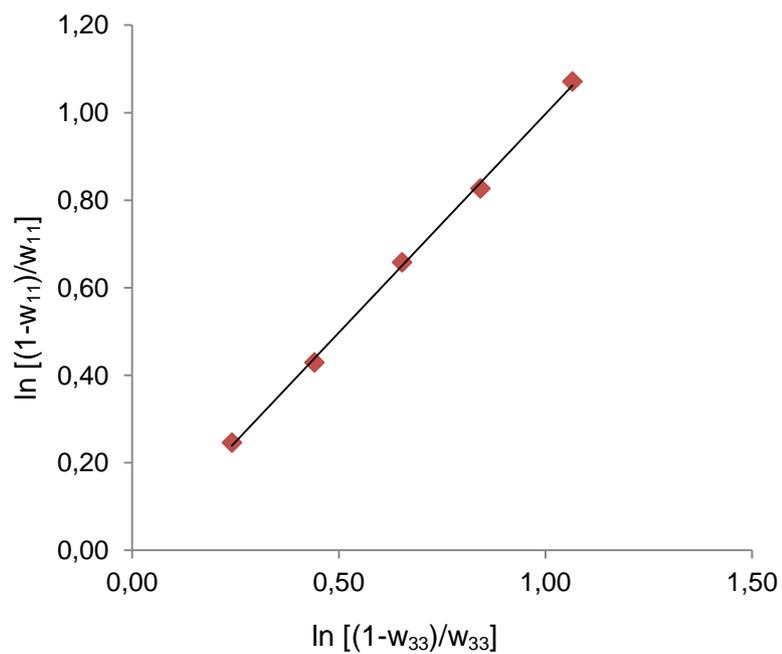


Figura 20 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C.

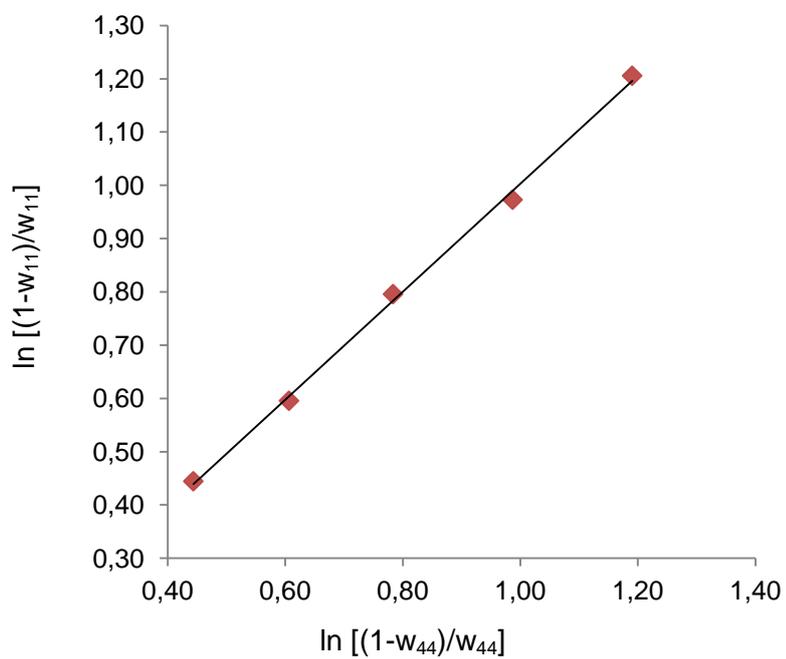


Figura 21 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C.

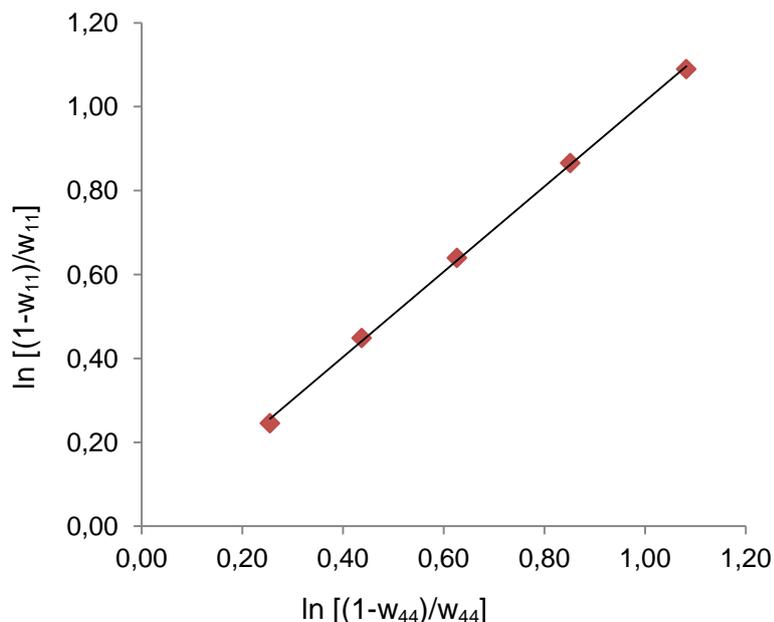


Figura 22 - Consistência termodinâmica para as linhas de amarração do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C.

4.3.6 Validação da metodologia de determinação de dados de equilíbrio.

Para validar a metodologia experimental utilizada neste trabalho para a coleta dos dados de equilíbrio dos sistemas estudados, foi feita a comparação dos dados obtidos neste trabalho em fração mássica do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C com os dados de Zhou (2006), com o sistema contendo biodiesel de pinhão manso + metanol + glicerina a 45°C, e de Rostami (2013), com o sistema biodiesel de óleo de milho + metanol + glicerina a 30°C, para verificar a tendência do comportamento do sistema em questão.

Todos os dados foram convertidos para fração molar para verificar se ocorre solutropismo. Segundo Vianna (1991), entende-se por solutropismo a inversão da seletividade do solvente com o aumento da concentração do soluto. Isto provoca inversão na inclinação das linhas de amarração, podendo passar de positiva a negativa ou vice-versa. A linha de amarração que apresenta inclinação nula é denominada solutrópica.

A comparação dos dados experimentais pode ser visualizada na figura 23, e os dados em fração molar, para verificar a ocorrência de solutropismo, podem ser visualizados na figura 24.

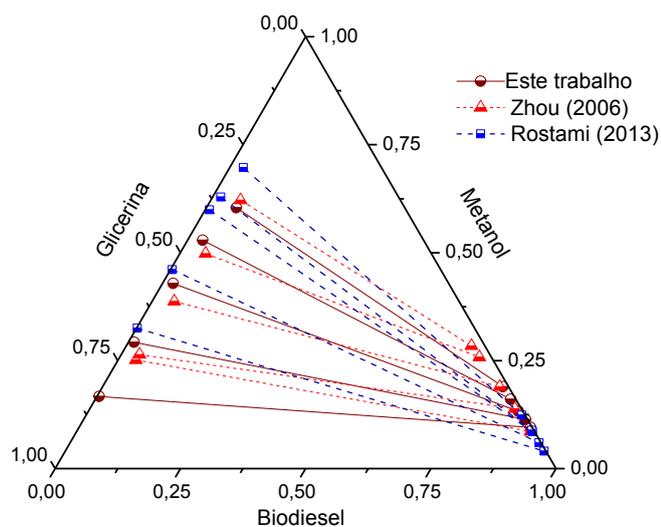


Figura 23 - Validação do método experimental utilizado, dados em fração mássica.

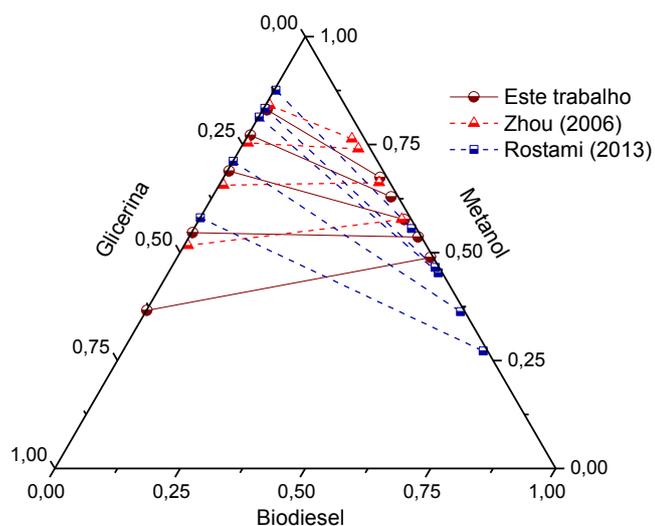


Figura 24 - Dados em fração molar para verificar a ocorrência de solutropismo.

Verificou-se que houve a ocorrência de solutropismo no sistema estudado por Zhou (2006) quando os seus dados foram convertidos para fração molar e plotado o gráfico ternário.

4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para o modelo termodinâmico NRTL os parâmetros de interação A_{ij} e A_{ji} foram ajustados de forma simultânea, seguindo o procedimento computacional descrito na seção 3.3.2, para os pares dos seguintes sistemas:

- 1 - biodiesel (1) / metanol (2) / glicerina (3), a 30 °C;
- 2 - biodiesel (1) / metanol (2) / glicerina (3), a 50 °C;
- 3 - biodiesel (1) / metanol (2) / água (4), a 30 °C;
- 4 - biodiesel (1) / metanol (2) / água (4), a 50 °C.

O programa foi executado com os dados de equilíbrio de todos os sistemas e com suas temperaturas correspondentes. Foram estimados valores iniciais para as variáveis A_{ij} e A_{ji} e o $\text{Alfa}(0)_{ij}$ foi estimado inicialmente em um valor de 0.3; os demais parâmetros foram fixados em 0.0. A partir dos dados iniciais de entrada o programa foi executado e assim era estimado um novo conjunto de dados que era então substituído no arquivo de entrada e executado novamente. O ciclo foi repetido até ser obtido o menor desvio global.

Os parâmetros finais correlacionados com o modelo NRTL podem ser visualizados na tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros finais correlacionados com o NRTL.

$i j$	$A(0)_{ij}$	$A(0)_{ji}$	$\text{Alfa}(0)_{ij}$
1 2	-1,4456	3665,1	0,28800
1 3	757,33	1852,7	0,20001
1 4	881,10	1313,2	0,41932
2 3	392,68	0,77027	0,20000
2 4	757,77	192,48	0,20319

Para a estimativa dos parâmetros do modelo UNIQUAC foram necessários dados referentes ao volume de van der Waals da molécula (r_i) e a área superficial de van der Waals da molécula (q_i). Esses valores foram

calculados por meio de dados para cada subgrupo das moléculas, disponíveis em Terron (2009); os valores foram calculados para o biodiesel, metanol, glicerina e água. Para a obtenção dos dados referentes ao biodiesel levou-se em consideração a somatória dos volumes e das áreas superficial dos ésteres de quantidade mais expressivas contidas no combustível.

Os ácidos graxos identificados na cromatografia foram convertidos em ésteres metílicos e o volume e a área superficial foram calculados para cada molécula. O r_i e o q_i do biodiesel foram calculados por meio da somatória dos r_i e dos q_i de cada éster metílico multiplicado pela sua fração correspondente na análise cromatográfica. Os ésteres dos ácidos graxos considerados podem ser visualizados na tabela 20.

Tabela 20 - Ácidos graxos com concentrações mais expressivas no biodiesel de castanha do Brasil.

Número de carbonos	Ácidos graxos	Concentração (% m/m)
C16:0	Palmítico	15,03
C18:0	Estearico	10,14
C18:1	Oléico	42,53
C18:2	Linoléico	31,04

Os parâmetros r_i e q_i calculados para cada molécula dos sistemas estudados podem ser visualizados na tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetro r_i e q_i para os componentes dos sistemas estudados.

Componente	r_i	q_i
Biodiesel	13,2519	10,6895
Metanol	1,4311	1,432
Glicerina	4,7957	4,908
Água	0,92	1,4

Semelhante ao modelo NRTL, foram ajustados os parâmetros de interações moleculares A_{ij} e A_{ji} para o modelo UNIQUAC, seguindo os mesmos

passos para o modelo NRTL até ser obtido o menor desvio global. A tabela 22 mostra os parâmetros finais estimados.

Tabela 22 - Parâmetros finais correlacionados com o modelo UNIQUAC.

i j	A(0)ij	A(0)ji	A(1)ij
1 2	-210,45	2996,4	0,25
1 3	200,44	200,21	0,25
1 4	499,81	357,34	0,25
2 3	-254,15	103,82	0,25
2 4	1061,0	0,43542	0,25

4.4.1 Modelo NRTL

Os dados obtidos com a modelagem foram comparados com os dados experimentais; o modelo apresentou boa concordância, obtendo um desvio médio quadrático global de 1,79. Os resultados, em fração mássica e fração molar, podem ser visualizados nas tabelas de 23 a 34 e nas figuras de 25 a 32.

Tabela 23 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4358	0,1307	0,4335	0,8940	0,0916	0,0144	0,0105	0,1773	0,8122
0,3923	0,2120	0,3957	0,8606	0,1204	0,0190	0,0084	0,2866	0,7050
0,3433	0,3120	0,3447	0,8343	0,1446	0,0210	0,0057	0,4231	0,5711
0,2959	0,4061	0,2980	0,8155	0,1639	0,0207	0,0032	0,5502	0,4466
0,2510	0,4952	0,2537	0,8010	0,1804	0,0186	0,0015	0,6606	0,3379

Tabela 24 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1454	0,3967	0,458	0,5041	0,4701	0,0258	0,0025	0,3846	0,6129
0,1097	0,5397	0,3506	0,4268	0,5434	0,0299	0,0017	0,5379	0,4604
0,0803	0,6643	0,2554	0,3763	0,5937	0,03	1,00E-03	0,6797	0,3193
0,0599	0,7488	0,1912	0,3438	0,6287	0,0276	5,00E-04	0,7794	0,2201
0,0451	0,8104	0,1445	0,3202	0,6563	0,0235	2,00E-04	0,8487	0,1511

Tabela 25 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 30°C

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	1,58
2	1,69
3	1,82
4	0,88
5	1,27
Desvio médio quadrático	1,49

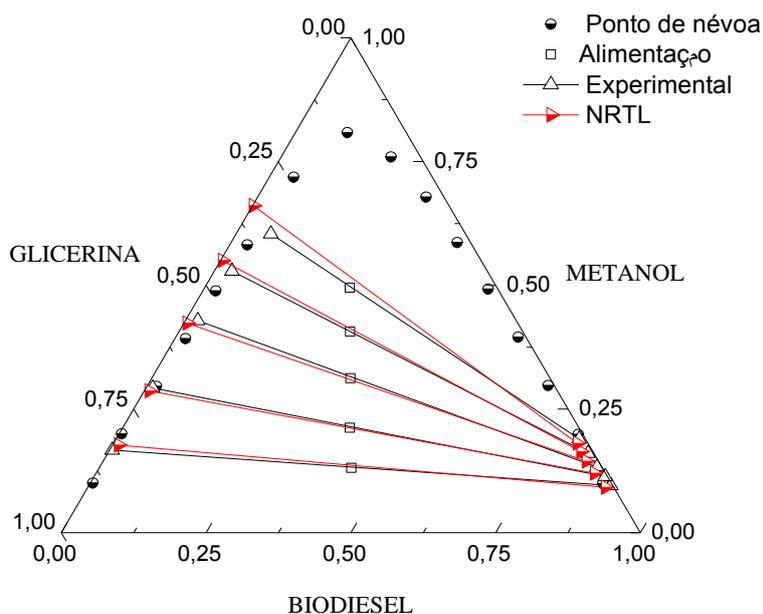


Figura 25 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 30°C.

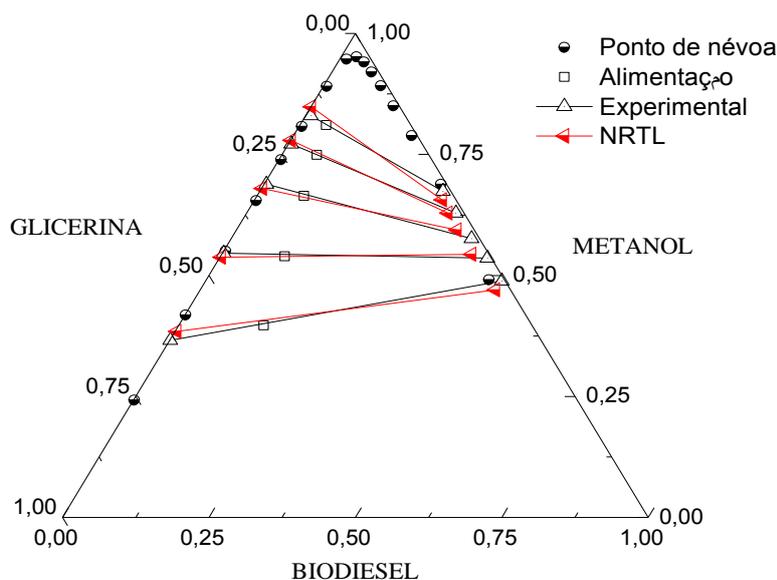


Figura 26 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 30°C.

Tabela 26 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4389	0,1211	0,4400	0,9111	0,0770	0,0119	0,0142	0,1675	0,8184
0,3957	0,2111	0,3932	0,8774	0,1059	0,0168	0,0112	0,2883	0,7006
0,3411	0,3168	0,3421	0,8537	0,1277	0,0186	0,0074	0,4246	0,5680
0,3041	0,3944	0,3015	0,8403	0,1412	0,0185	0,0048	0,5240	0,4712
0,2554	0,4882	0,2564	0,8292	0,1536	0,0172	0,0027	0,6185	0,3788

Tabela 27 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1496	0,3756	0,4749	0,5522	0,42492	0,02288	0,00343	0,36903	0,62754
0,1111	0,5394	0,3496	0,46324	0,5087	0,02805	0,0023	0,54056	0,45713
0,0792	0,6693	0,2515	0,4114	0,56017	0,02843	0,00131	0,68149	0,3172
0,0627	0,7403	0,1969	0,38469	0,58854	0,02677	0,00076	0,76109	0,23815
0,0463	0,8063	0,1474	0,36341	0,61272	0,02387	0,00039	0,82399	0,17562

Tabela 28 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 50°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	1,28
2	1,19
3	0,97
4	1,07
5	1,37
Desvio médio quadrático	1,18

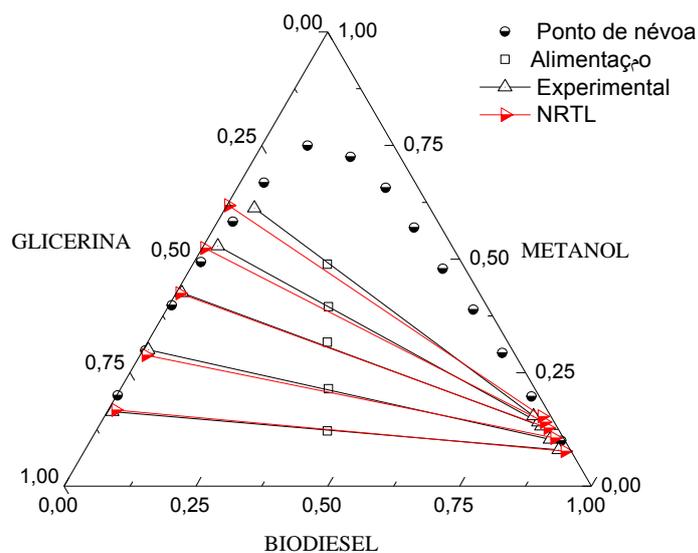


Figura 27 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 50°C.

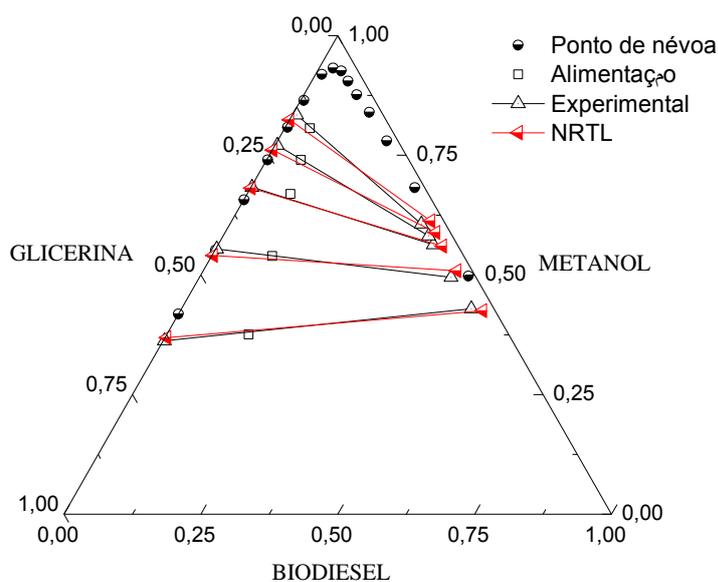


Figura 28 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 50°C.

Tabela 29 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,3907	0,2184	0,3909	0,8120	0,1803	0,0077	0,0633	0,2802	0,6564
0,3554	0,2917	0,3529	0,7790	0,2135	0,0075	0,0568	0,3467	0,5965
0,3110	0,3754	0,3136	0,7416	0,2510	0,0075	0,0493	0,4450	0,5057
0,2743	0,4541	0,2715	0,7168	0,2758	0,0075	0,0423	0,5473	0,4104
0,2305	0,5362	0,2332	0,7087	0,2838	0,0075	0,0334	0,6652	0,3014

Tabela 30 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,0448	0,2282	0,727	0,315	0,6365	0,0484	0,0048	0,1925	0,8027
0,0407	0,3042	0,6551	0,2739	0,6833	0,0429	0,0044	0,2451	0,7505
0,0353	0,3879	0,5768	0,2357	0,726	0,0384	0,004	0,3295	0,6665
0,0311	0,4693	0,4995	0,2141	0,7498	0,0361	0,0036	0,4268	0,5696
0,0259	0,549	0,425	0,2077	0,7569	0,0354	0,003	0,5519	0,4451

Tabela 31 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 30°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	2,26
2	0,78
3	0,62
4	0,88
5	2,34
Desvio médio quadrático	1,57

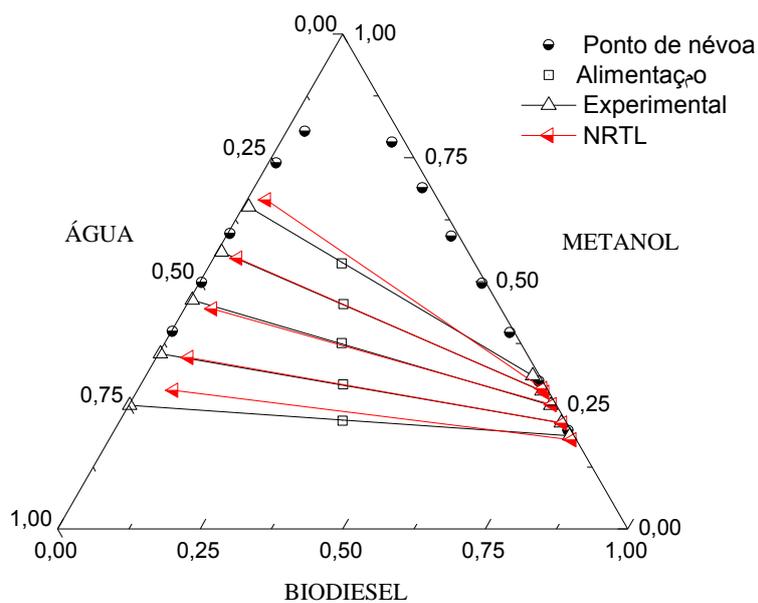


Figura 29 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 30°C.

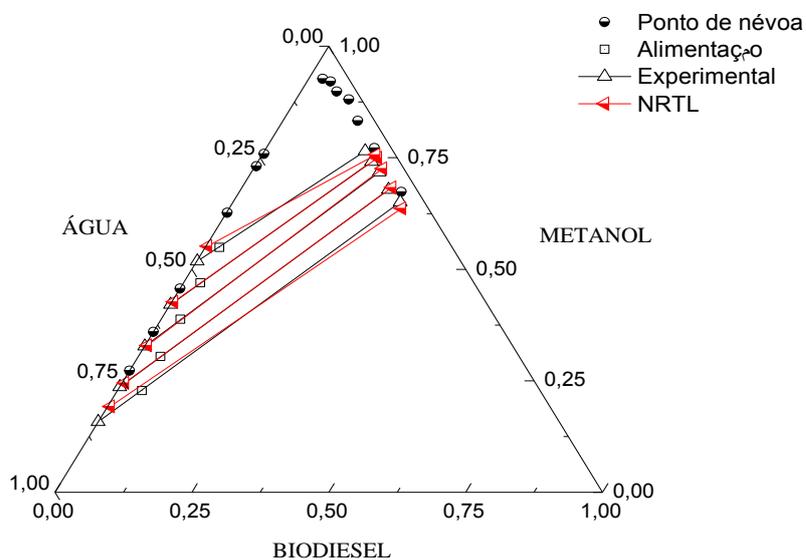


Figura 30 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 30°C.

Tabela 32 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,4390	0,1245	0,4366	0,8870	0,1031	0,0099	0,1108	0,1824	0,7068
0,2962	0,4047	0,2991	0,8483	0,1424	0,0093	0,0963	0,2577	0,6460
0,3453	0,3064	0,3483	0,8130	0,1780	0,0091	0,0850	0,3390	0,5760
0,3897	0,2179	0,3924	0,7781	0,2129	0,0090	0,0729	0,4497	0,4774
0,2517	0,4952	0,2531	0,7574	0,2336	0,0090	0,0585	0,5883	0,3532

Tabela 33 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em água		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,0508	0,1310	0,8182	0,4467	0,4725	0,0808	0,0084	0,1256	0,8660
0,0336	0,4174	0,5491	0,3697	0,5646	0,0658	0,0075	0,1817	0,8109
0,0393	0,3177	0,6429	0,3152	0,6279	0,0570	0,0068	0,2468	0,7464
0,0446	0,2272	0,7282	0,2719	0,6771	0,0510	0,0061	0,3439	0,6500
0,0284	0,5088	0,4628	0,2500	0,7019	0,0481	0,0053	0,4809	0,5139

Tabela 34 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 50°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	3,74
2	0,60
3	2,36
4	3,36
5	1,62
Desvio médio quadrático	2,60

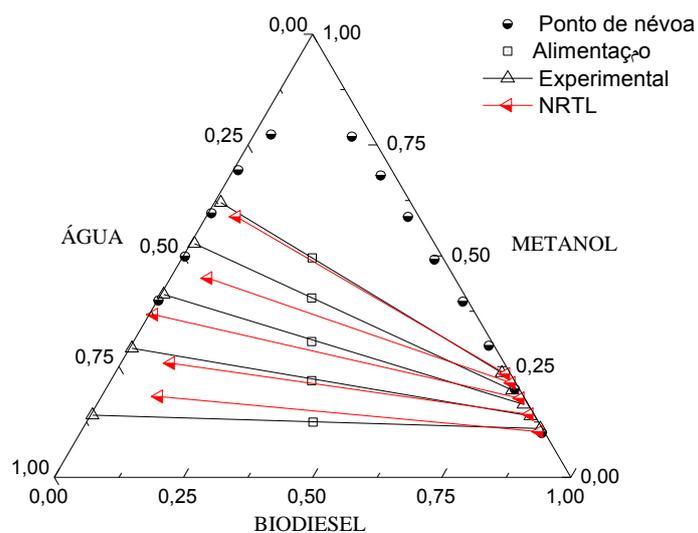


Figura 31 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 50°C.

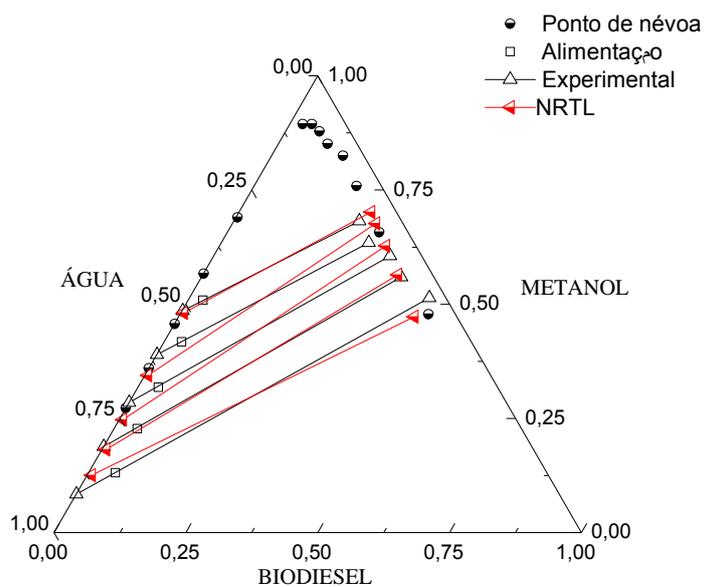


Figura 32 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 50°C.

4.4.2 Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC também apresentou boa concordância com os dados experimentais, obtendo um desvio médio quadrático global de 2,40; os resultados, em fração mássica e fração molar, podem ser visualizados nas tabelas 35 a 46 e nas figuras 33 a 40.

Tabela 35 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,4358	0,1307	0,4335	0,9026	0,0843	0,0131	0,0151	0,1917	0,7932
0,3923	0,2120	0,3957	0,8685	0,1164	0,0151	0,0232	0,2902	0,6866
0,3433	0,3120	0,3447	0,8372	0,1467	0,0161	0,0272	0,4071	0,5658
0,2959	0,4061	0,2980	0,8153	0,1692	0,0156	0,0179	0,5279	0,4542
0,2510	0,4952	0,2537	0,8024	0,1838	0,0138	0,0053	0,6464	0,3483

Tabela 36 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,1454	0,3967	0,458	0,5275	0,4483	0,0243	0,0035	0,4084	0,5881
0,1097	0,5397	0,3506	0,4396	0,5362	0,0242	0,0048	0,5458	0,4494
0,0803	0,6643	0,2554	0,3766	0,6005	0,023	0,00492	0,6707	0,3244
0,0599	0,7488	0,1912	0,3391	0,6404	0,0205	0,0029	0,7674	0,2298
0,0451	0,8104	0,1445	0,3185	0,6641	0,0174	0,0008	0,8415	0,1578

Tabela 37 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 30°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	3,2176
2	1,0558
3	2,0247
4	0,9694
5	0,7525
Desvio médio quadrático	1,8479

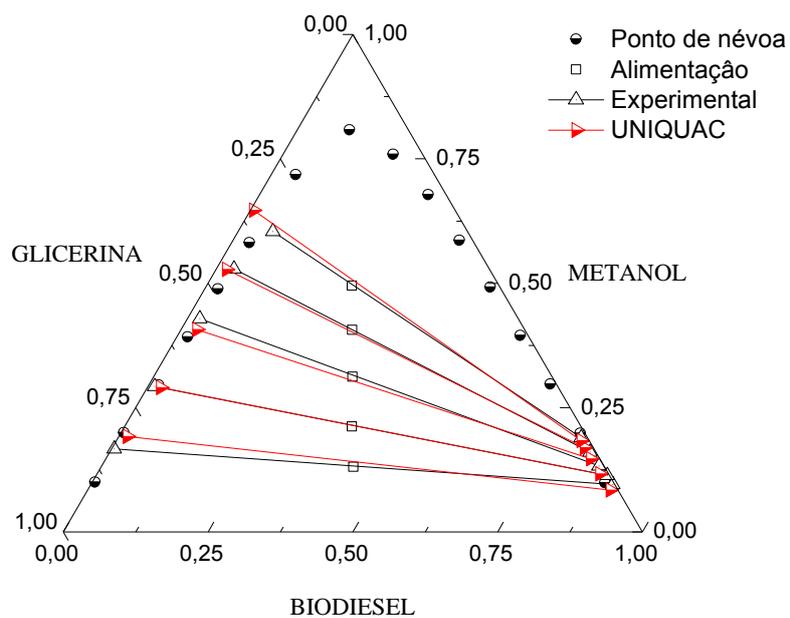


Figura 33 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 30°C.

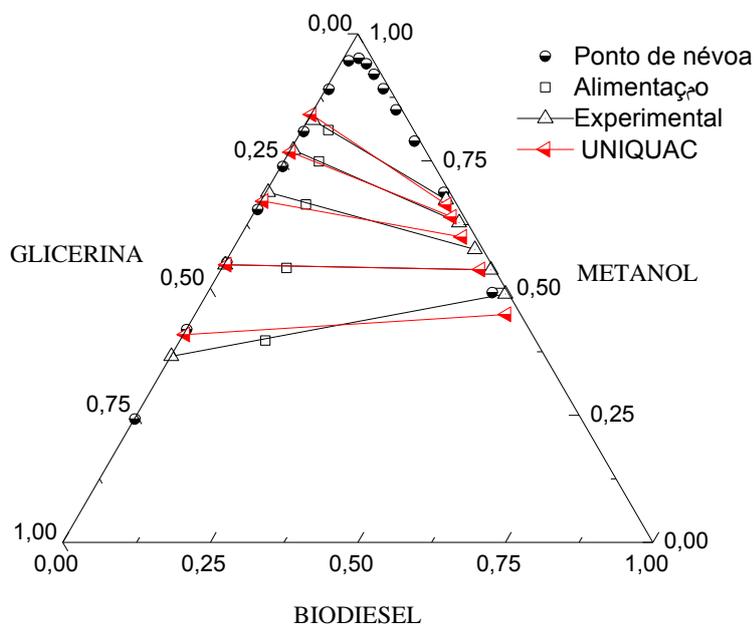


Figura 34 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 30°C.

Tabela 38 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,4389	0,1211	0,4400	0,9129	0,0734	0,0137	0,0140	0,1754	0,8107
0,3957	0,2111	0,3932	0,8771	0,1073	0,0156	0,0210	0,2827	0,6963
0,3411	0,3168	0,3421	0,8469	0,1368	0,0163	0,0230	0,4022	0,5748
0,3041	0,3944	0,3015	0,8303	0,1540	0,0157	0,0171	0,4951	0,4878
0,2554	0,4882	0,2564	0,8185	0,1671	0,0144	0,0079	0,5930	0,3992

Tabela 39 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + glicerina (3) 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,1496	0,3756	0,4749	0,5621	0,4112	0,0268	0,0033	0,3821	0,6146
0,1111	0,5394	0,3496	0,4608	0,5132	0,0260	0,0044	0,5361	0,4595
0,0792	0,6693	0,2515	0,3951	0,5809	0,0240	0,0042	0,6650	0,3308
0,0627	0,7403	0,1969	0,3640	0,6142	0,0218	0,0028	0,7426	0,2546
0,0463	0,8063	0,1474	0,3432	0,6377	0,0191	0,0012	0,8093	0,1896

Tabela 40 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com glicerina a 50°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	2,01
2	1,46
3	1,46
4	2,35
5	2,36
Desvio médio quadrático	1,97

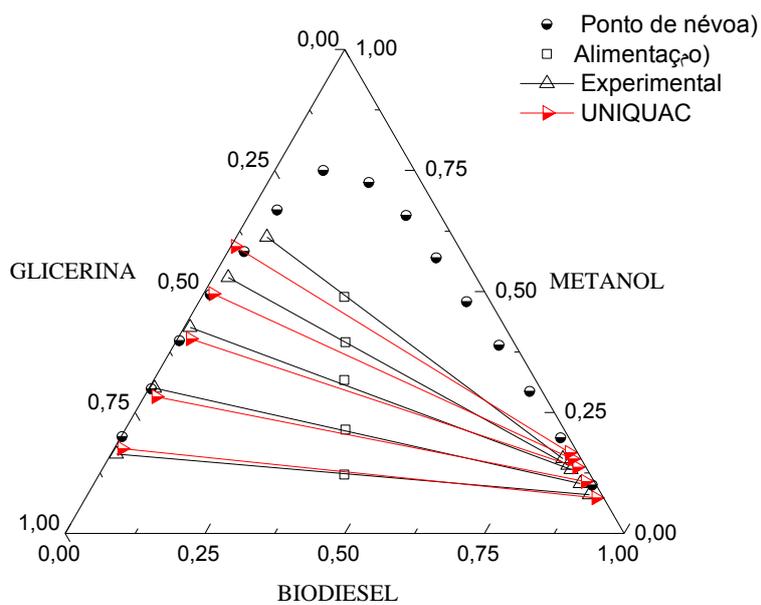


Figura 35 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com glicerina a 50°C.

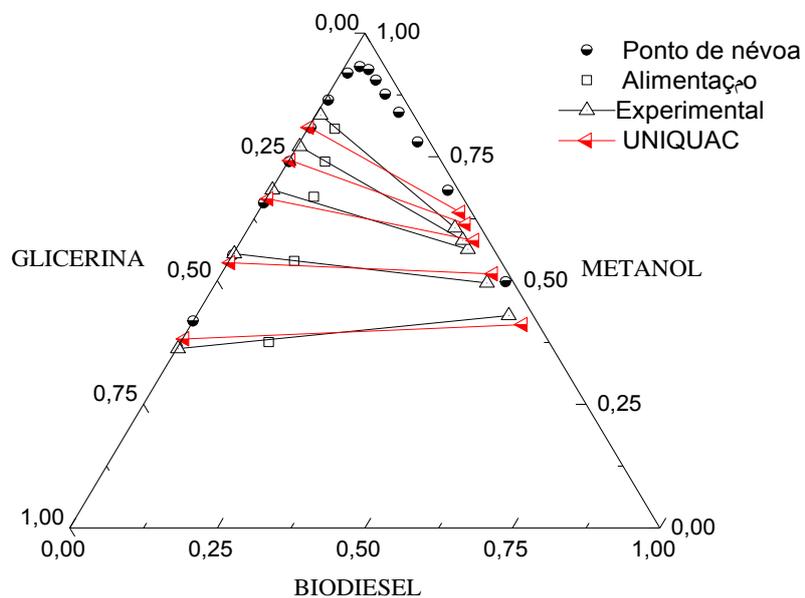


Figura 36 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com glicerina a 50°C.

Tabela 41 - Dados em fração mássica obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,3907	0,2184	0,3909	0,8174	0,1747	0,0079	0,0093	0,3112	0,6795
0,3554	0,2917	0,3529	0,7861	0,2058	0,0081	0,0150	0,3822	0,6028
0,3110	0,3754	0,3136	0,7521	0,2396	0,0083	0,0279	0,4812	0,4909
0,2743	0,4541	0,2715	0,7316	0,2601	0,0083	0,0407	0,5763	0,3830
0,2305	0,5362	0,2332	0,7243	0,2675	0,0082	0,0341	0,6822	0,2836

Tabela 42 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 30°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,0448	0,2282	0,7270	0,3224	0,6272	0,0504	0,0007	0,2045	0,7949
0,0407	0,3042	0,6551	0,2817	0,6712	0,0471	0,0011	0,2624	0,7365
0,0353	0,3879	0,5768	0,2452	0,7111	0,0438	0,0023	0,3543	0,6434
0,0311	0,4693	0,4995	0,2262	0,7322	0,0416	0,0035	0,4565	0,5400
0,0259	0,5490	0,4250	0,2200	0,7395	0,0405	0,0032	0,5729	0,4239

Tabela 43 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 30°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	2,96
2	1,64
3	1,70
4	2,34
5	3,72
Desvio médio quadrático	2,59

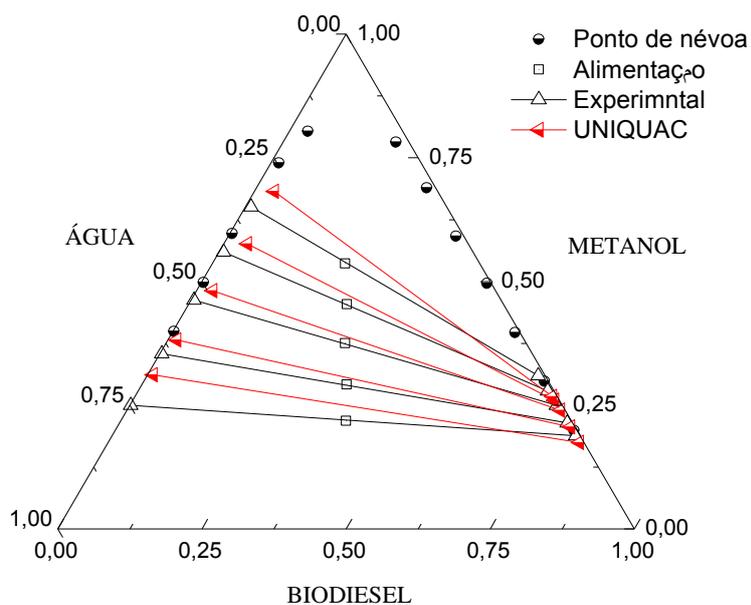


Figura 37 - Dados em fração mássica, experimental e modelados para o sistema com água a 30°C.

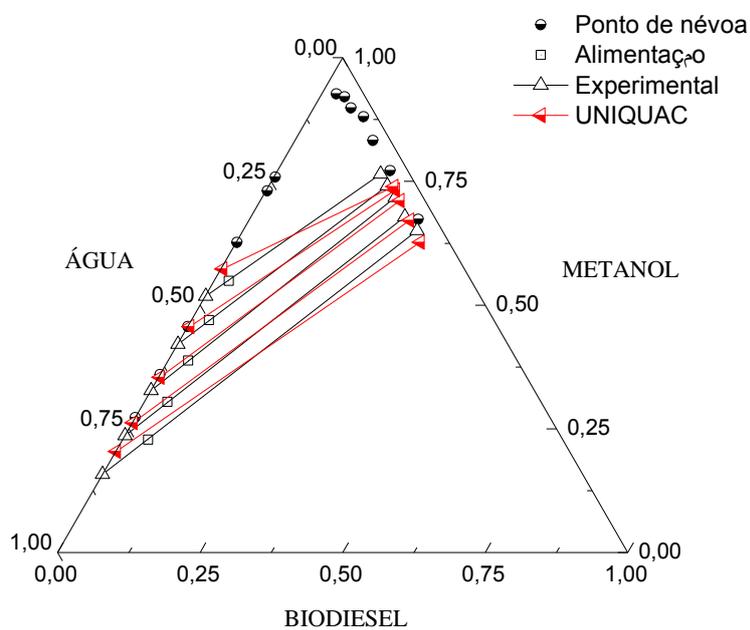


Figura 38 - Dados em fração molar, experimental e modelados para o sistema com água a 30°C.

Tabela 44 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,4390	0,1245	0,4366	0,8870	0,1040	0,0090	0,0034	0,1861	0,8104
0,2962	0,4047	0,2991	0,8471	0,1436	0,0094	0,0060	0,2648	0,7292
0,3453	0,3064	0,3483	0,8103	0,1800	0,0097	0,0102	0,3465	0,6433
0,3897	0,2179	0,3924	0,7721	0,2179	0,0100	0,0197	0,4528	0,5275
0,2517	0,4952	0,2531	0,7446	0,2454	0,0100	0,0319	0,5824	0,3857

Tabela 45 - Dados em fração molar obtidos com a modelagem para o sistema biodiesel de castanha (1) + metanol (2) + água (4) a 50°C.

Alimentação			Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄	W ₁	W ₂	W ₄
0,0508	0,1310	0,8182	0,4481	0,4783	0,0737	0,0002	0,1143	0,8855
0,0336	0,4174	0,5491	0,3674	0,5668	0,0658	0,0004	0,1694	0,8302
0,0393	0,3177	0,6429	0,3109	0,6289	0,0602	0,0008	0,2321	0,7671
0,0446	0,2272	0,7282	0,2647	0,6800	0,0553	0,0016	0,3249	0,6736
0,0284	0,5088	0,4628	0,2371	0,7114	0,0515	0,0028	0,4577	0,5396

Tabela 46 - Desvios médios de cada linha de amarração para o sistema com água a 50°C.

Linha de amarração	Desvio médio (%)
1	2,85
2	1,24
3	3,31
4	4,36
5	2,29
Desvio médio quadrático	2,99

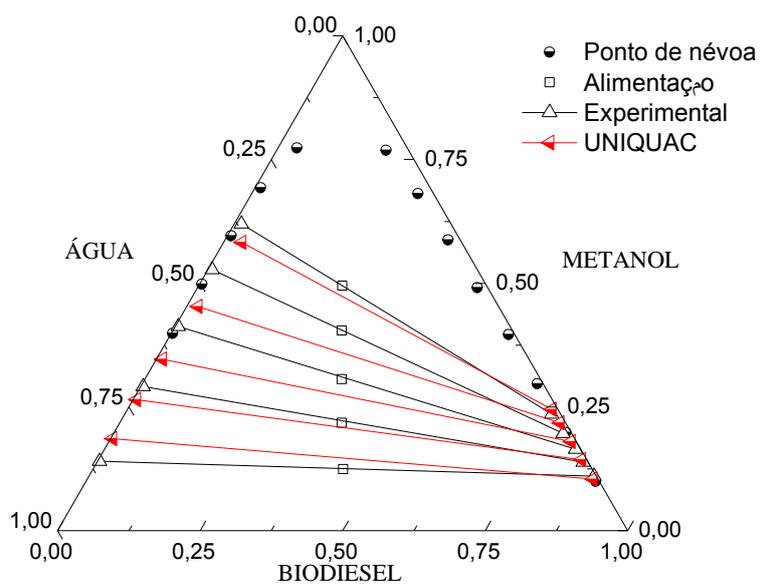


Figura 39 - Dados experimentais e modelados em fração mássica para o sistema com água a 50°C.

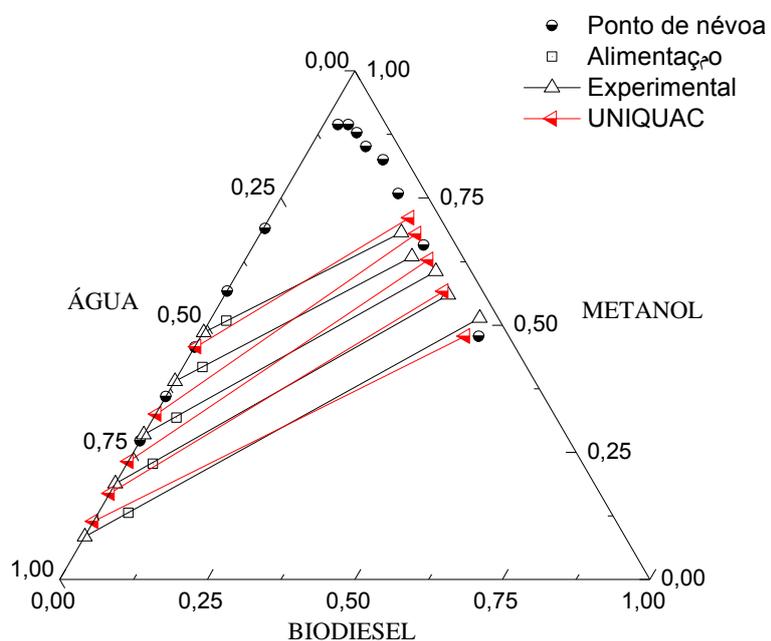


Figura 40 - Dados experimentais e modelados em fração molar para o sistema com água a 50°C.

4.4.3 Comparativo entre os desvios globais com outros trabalhos

Para verificar a tendência dos desvios médios obtidos foi feita uma comparação com desvios médios de trabalhos anteriores que fizeram uso dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC; esta comparação pode ser visualizada nas tabelas 47, 48 e 49.

Tabela 47 - Desvios médios para os sistemas.

Sistemas	UNIQUAC	NRTL
biodiesel + metanol + glicerina 30°C	1,85	1,49
biodiesel + metanol + glicerina 50°C	1,97	1,19
biodiesel + metanol + água 30°C	2,59	1,57
biodiesel + metanol + água 50°C	2,99	2,60

Tabela 48 - Desvios médios para sistemas ternários de Ardila, (2009).

Sistemas	UNIQUAC	NRTL
BIOS + etanol + glicerina	1,24	1,41
BIOM + etanol + glicerina	2,65	1,50
BIOS + etanol + água	3,46	0,41
BIOM + etanol + água	4,54	3,72
BIOS + glicerina + água	4,19	2,26
BIOM + glicerina + água	2,36	2,28

BIOS: biodiesel de soja; BIOM: biodiesel de mamona.

Tabela 49 - Desvios médios para sistemas ternários de Machado (2010).

Sistemas	UNIQUEAC	NRTL
BIOM + água + glicerina	4,10	4,25
BIOM + etanol + glicerina	4,47	4,02
BIOM + etanol + água	4,75	5,22
BIOS + água + glicerina	2,00	3,19
BIOS + etanol + glicerina	2,92	1,84
BIOS + etanol + água	6,07	6,90

BIOM: biodiesel de mamona, BIOS: biodiesel de soja

Apesar de não poder ser feita uma comparação direta com os desvios dos outros trabalhos, por se tratar de biodiesel de matérias-primas diferentes, os desvios obtidos neste trabalho são comparáveis e até melhores do que os obtidos nos trabalhos citados.

5 CONCLUSÕES

O óleo de castanha do Brasil apresentou relativa facilidade em transesterificar-se com metanol, alcançando uma conversão em ésteres metílicos de 97% sem a necessidade de uma segunda transesterificação; os resultados físico-químicos apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP, com exceção do teor de água, o qual pode ser corrigido com o aumento do tempo de extração da água do biodiesel na estufa a 105°C.

As curvas binodais construídas com o método do *cloud point* mostraram que, nas temperaturas de 30°C e 50°C, não há uma variação significativa na solubilidade dos componentes estudados, e que a região de imiscibilidade cobre a maior parte do diagrama. A comparação dos sistemas com água mostrou que, a estas temperaturas, a variação de solubilidade é muito pouca, não apresentando, portanto, problemas quanto à separação deste componente do biodiesel; para o sistema com glicerina houve uma variação muito pequena na solubilidade, confirmando que a separação deste componente do biodiesel para sistemas contendo ésteres metílicos pode ser feita com facilidade a estas temperaturas.

As *tie lines* obtidas apresentaram boa concordância com a curva binodal mostrando que os seus extremos seguem a tendência da curva e as linhas de amarração passam através da alimentação. Os dados também foram correlacionados com a equação de Othmer-Tobias para verificar a consistência dos dados e, também apresentaram ótimos resultados com $R^2 = 0,99$ para todos os sistemas analisados.

Os dados experimentais obtidos foram correlacionados com os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC; os dois modelos apresentaram boa concordância com esses dados, com uma melhor representação para os sistemas com glicerina, os quais obtiveram um menor desvio quadrático, com destaque para o modelo NRTL. Para os dois sistemas com água, o modelo NRTL conseguiu representar melhor os dados que o modelo UNIQUAC. No geral, o modelo NRTL forneceu uma melhor representação dos dados experimentais, assim como demonstrado em Ardila (2010) e Andrade (2010).

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, E. F. **Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + etanol + cloreto de sódio**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia. Curitiba, 2010.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **Official methods recommended practices of the AOCS**. Champaign: AOCS, 2009
- ARDILA, Y. C. **Sistema de Extração Líquido-Líquido para Purificação de Biodiesel**. 2009. 197 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.
- BARBEDO, S. R. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários de FAME/FAEE-Álcool-Glicerol**. 2010. 75f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Aveiro, 2010.
- BARBEIRO, L. S. S. **Sistema de amostragem para quantificar a produção de sementes de *Bertholletia excelsa* H.B.K (castanha do Brasil) na região de Oriximiná – PA**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Curitiba, 2012.
- BASSO, R. C. *et al.* **LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step**. *Bioresource Technology*, V.131, p.468-475, 2013.
- BELINATO, G. **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010.
- BELL, J. C. *et al.* **Ternary Liquid-Liquid Equilibrium of Biodiesel Compounds for Systems Consisting of a Methyl Ester + Glycerin + Water**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 4, p. 1001–1004, 11 abr. 2013.
- BERMAN, C. **Energia no Brasil: para quê e para quem?**. São Paulo: Livraria da Física: FASE, 2^oed, 2001, p 14,15,76.
- BOROS, L. A. D. **Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio**. 2005. 100f Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2005.
- BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. **Castanha-do-Brasil**. Brasília, DF, 2010. (Série Cartilhas Temáticas).
- BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. **Biodiesel**. Brasília, DF, 2006. 27p. (Série Cartilhas Temáticas).
- BUENO, J; FERNANDEZ, E. F; PIRES, A. **Política Energética para o Brasil**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2006, p 325.

CABALLERO D. M. Y. **Método da minimização da energia de Gibbs para a modelagem do equilíbrio químico e de fases no processo reacional do biodiesel**. 2012. 165f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2012.

CARVALHO, S. A. E. S. **Equilíbrio Líquido-Líquido na Produção de Biodiesel**. 2007. 121 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

CATALUÑA, R; VENTURI, V. **Obtenção do 2-etóxi-2-metilpropano grau analítico a partir do produto comercial**. Química Nova, , v. 33, n. 3, p. 743-746, 2010.

CORTEZ, L. A. B. et al. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 2008.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

DENADAI, S. M. S. **Estudo nutricional *in vivo* e *in vitro*, com ênfase em proteínas antinutricionais e tóxicas, de amêndoas e sapucaia (*Lecythis pisonis*, Camb.)**. 2006. 148f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Pós Graduação em Ciências da Saúde, Campo Grande, 2006.

DUAILIBE, A. K. **Combustíveis no Brasil: desafios e perspectivas**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012. p 87, 88, 94.

ENRÍQUEZ, G. E. V. **DESAFIOS DA SUSTENTABILIDADE DA AMAZÔNIA: Biodiversidade, cadeias produtivas e comunidades extrativistas integradas**. 2008. 460f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Centro de Desenvolvimento Sustentável, Brasília, 2008.

FARIA, L. J. G; COSTA, C. M. L. **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém: Programa Pobreza e Meio Ambiente na Amazônia, 1998. 302 p. (Série POEMA).

FERREIRA, H. S; LEITE, J. R. M. **BIO COMBUSTÍVEIS Fonte de Energia Sustentável?**. São Paulo: Saraiva, 2010. p 24, 26-28, 53, 55-57.

FRANÇA, B. B. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. 2008. 74f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2008.

FREITAS, S. P. *et al.* **Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol**. Ciência & Tecnologia de Alimentos, , n.27, p. 14-17, ago. 2007.

FILOCREÃO, A. S. M. **A castanha-do-Brasil no desenvolvimento sustentável da Amazônia**. Belém: NAEA, 2008. 16p.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de Óleos Vegetais**. 2006. 136f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2006.

GENTIL, L. V. **202 perguntas e respostas sobre biocombustíveis**. Brasília: SENAC-DF, 2011. p 38 e 117.

GITIRANA, L. L. **Avaliação do processo de extração líquido-líquido com a adição de sais para recuperação e purificação de ácidos orgânicos**. 2007. 230f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.

GOMIS-YAGÜES *et al.* **The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol-1-propanol-water**. *Fluid Phase Equilibria*. v 149, n 1-2, p. 139-145, 1998.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenolágua- solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. 2007. 120f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Paraná, 2007.

HAMONND, A. L.; METZ, W. D.; MAUGH II, T. H. **O futuro energético do mundo**. Rio de Janeiro: Zahar, 1975.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4 ed. São Paulo: IMESP, 2004. p. 593-624.

ISMAIL K. A. R. *et al.* **Os combustíveis alternativos líquidos e gasosos**. Campinas: Editora do Autor, 2010. p 79, 80 e 123.

KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. **LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1)+ethanol(2)+glycerol (water)(3)**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 354, p. 147-155, set. 2013.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. p 5, 6, 32, 46, 48, 83.

LANZA, M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise**. 2008. 263f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2008.

LEITE, F. M. N. **Fungos aflatoxigênicos na castanha-do-brasil sob as condições da floresta e de armazenagem comunitária no Acre**. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Acre, Programa de Pós-graduação em Agronomia, Rio Branco, 2008.

LIMA, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 2008. 185f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. v. 32, n. 6, p. 1596-1608. 14 de julho de 2009.

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. 2010. 180f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas nicotina + água + extratante**. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2005.

MAZUTTI, M. A. et al. **Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel**. The Journal of Chemical Thermodynamics. v. 58, p. 83-94, 2013.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química Inorgânica, João Pessoa, 2010.

MENDES, R. A. **A cadeia produtiva do biodiesel da mamona no Ceará**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.

MESQUITA, F. M. R. et al. **Liquid À Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures**. v. 56, p. 4061–4067, 2011.

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

MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. São Paulo: Editora Blucher, 2^oed, 2007.

OLIVEIRA, F. I. **Certificação da Castanha-do-brasil e o desenvolvimento sustentável: análise de programas de certificação e de sua aplicação em empreendimentos castanheiros amazônicos**. 2011. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Centro de Desenvolvimento Sustentável, Brasília, 2011.

PINTO, R. T. P. **Extração salina para concentração de ácido cítrico: dados de equilíbrio e simulação do processo**. 2003. 192f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2003.

POLING, B. E, PRAUSNITZ, J. M, O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. New York: McGraw-Hill, 2004.

PRAUSNITZ, J. M; LICHTENTHALER, R. N; GOMES DE AZEVEDO, E. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. New Jersey: Prentice-Hall, 2nd Ed, 1986.

PRIAMO, W. L. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido desistemas óleo de farelo de arroz, ácido graxo, etanol, hexano**. 2008. 172f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2008.

REIS, L. B; FADIGAS, E. A. A; CARVALHO, C. E. **Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Manole, 2005, p 1, 38, 39, 58, 59,156,180, 255.

ROCHA, E. G. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água**. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado) –

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2012.

ROSADO, A. F. S. **Equilíbrio de fases em sistemas de biocombustíveis**. 2008. 61f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2008.

ROSTAMI, M. *et al.* **Liquid–Liquid equilibria in biodiesel production**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 90, p. 147-154, 2012.

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

SANTOS, G. R. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos**. 1999. 169f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1999.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio Grande do Norte, 2010.

SANTOS, O. V. **Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos**. 2012. 214f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, São Paulo, 2012.

SCHLESINGER, S. **A lenha nova para a velha fornalha: a febre dos agrocombustíveis**. Rio de Janeiro: Fase, 2008. p 5, 43.

SHANLEY, P; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, Imazon, 2005. p 62.

SHARMA, Y. C; SINGH, B; UPADHYAY, S.N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review**. Fuel. v 87, n 12, p. 2355–2373, 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 64f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2005.

SILVA, J. R. F. *et al.* **Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for Jatropha curcas biodiesel**. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 58, p. 467–475, 2013.

SÍLVIO Junior, S. V. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011.

SMITH, J. M, VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 7^o Ed, 2005.

SOUZA, W. P; FERREIRA, L. A. **Os sistemas agrários com castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) na região sul do estado do Amapá**. Amazônia: Ci. e Desenvolvimento, Belém, v. 2, n. 3, p. 217-246, 2006.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração de Aromáticos**. 1992. 74f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1992.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos**. 1997. 398f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1997.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. **Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, , v.14, n. 1, p. 41 - 52, 1997.

TERRON, L. R. **Termodinâmica Química Aplicada**. 1. ed. Barueri: Manole, 2009. v. 3, 836 p.

TOLMASQUIM, M. T. **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. p 131-136, 140, 156.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. Industrial and Engineering Chemistry. v 46, n 1, p 91-99, 1954.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3rd ed. São Paulo: McGraw-Hill Book Company, 1981.

VIANNA, R. F. **Efeitos da adição de eletrólito no equilíbrio líquido-líquido**. 1991. 206f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1991.

VILHENA, M. R. **Ciência, tecnologia e desenvolvimento na economia da castanha-do-brasil**. 2004. 159f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Pós-Graduação em Política Científica e Tecnológica, Campinas, 2004.

VOLPATO, C. E. S. *et al.* **Desempenho de motor diesel quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (b 100)**. Ciências Agrotecnologia Lavras, v. 33, n. 4, p. 1125-1130, 2009.

WISNIEWSKI Junior, A. **Caracterização de biodiesel e controle de qualidade**. Sergipe: Universidade Federal de Sergipe, 2011. 33f. Minicurso ministrado na Semana Acadêmica de Engenharia Química e Química Industrial no período de 11-15 de abril. 2011.

WORLDWATCH INSTITUTE. **Biofuels for transport: global potential and implications for sustainable energy and agriculture**. London: Earthscan, 2007.

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 and Engineering Data, v. 51, n. 3 p. 1130–1135, 2006.

ANEXOS

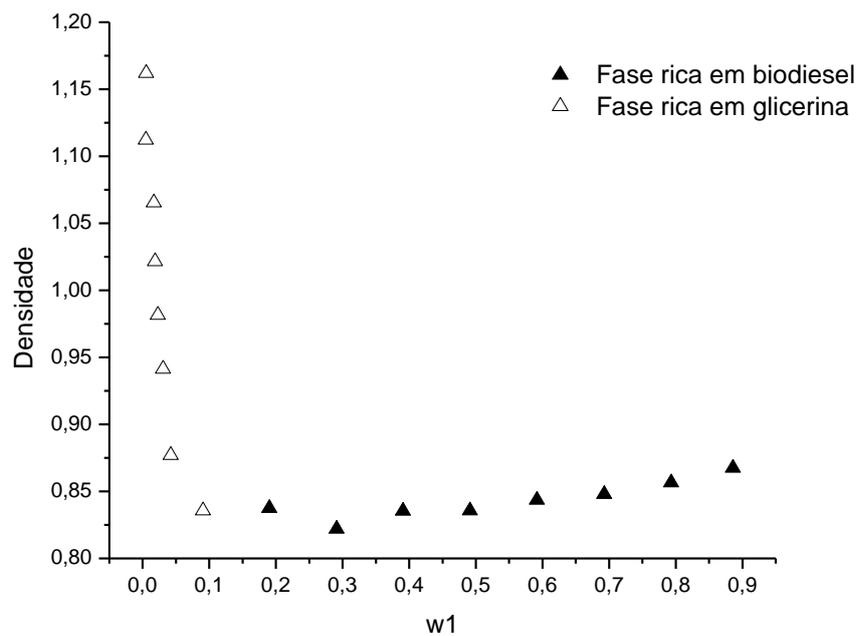
ANEXO A - Especificações brasileiras para o biodiesel RESOLUÇÃO ANP Nº 07 de 19/3/2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	- EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-	-	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555	-	EN 14109
			15553	-	EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15556	-	-
			15553	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
			-	6890 (6)	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8)	-
			-	-	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342	6584 (8)	-
			15344	-	- EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

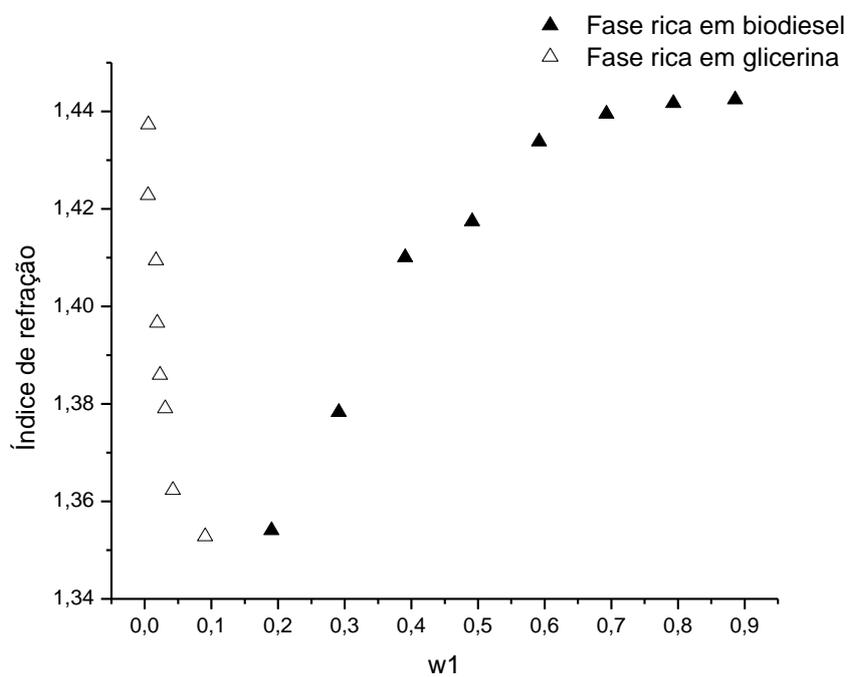
Fonte: ANP

Nota:

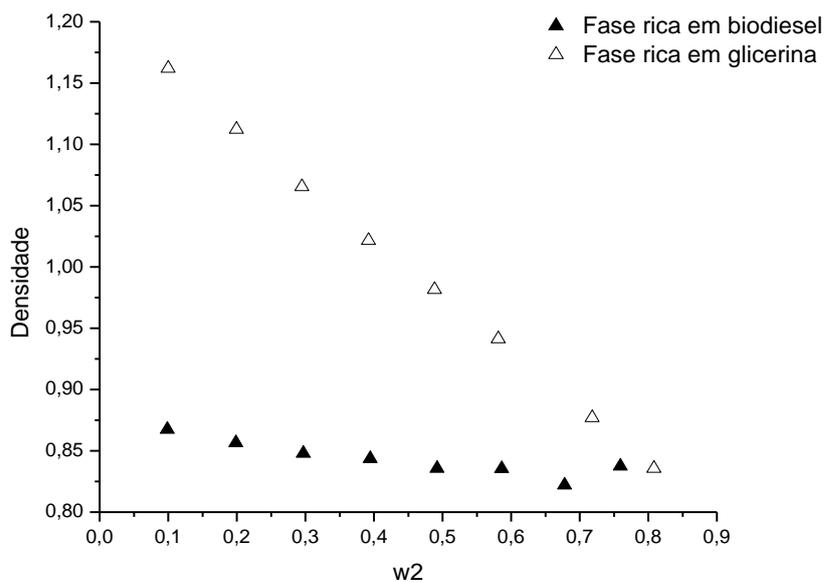
- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.



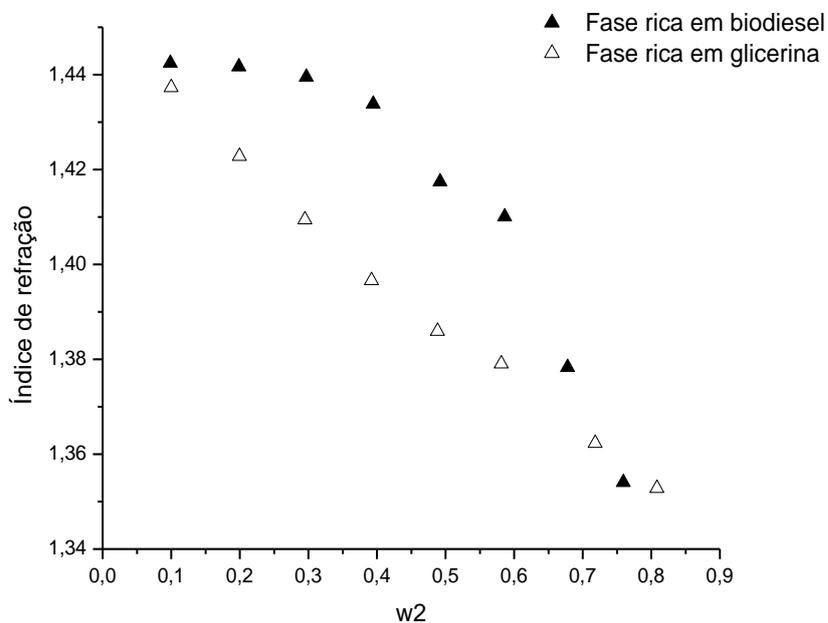
ANEXO B - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de biodiesel.



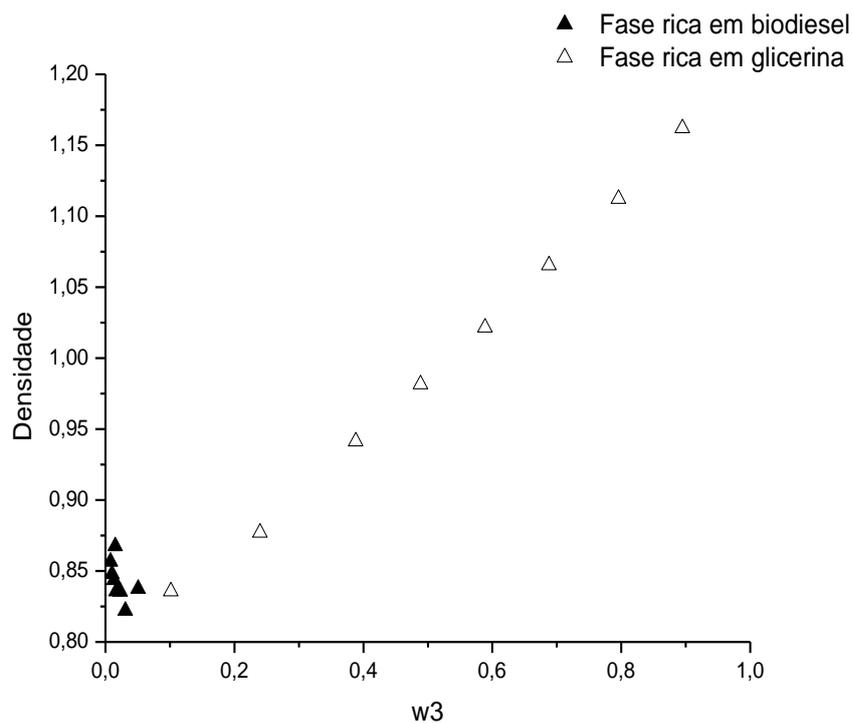
ANEXO C - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de biodiesel.



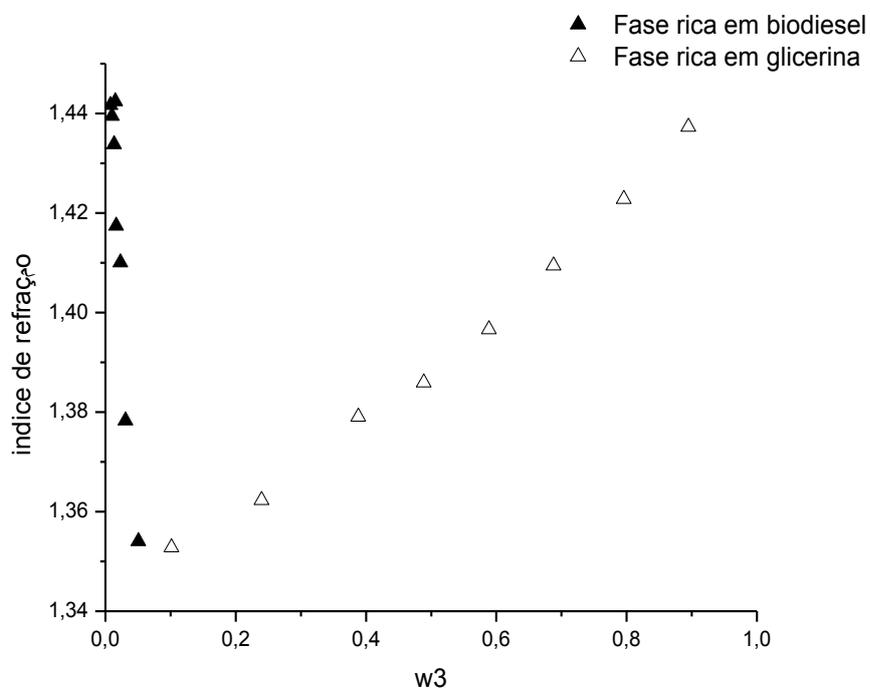
ANEXO D - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de metanol.



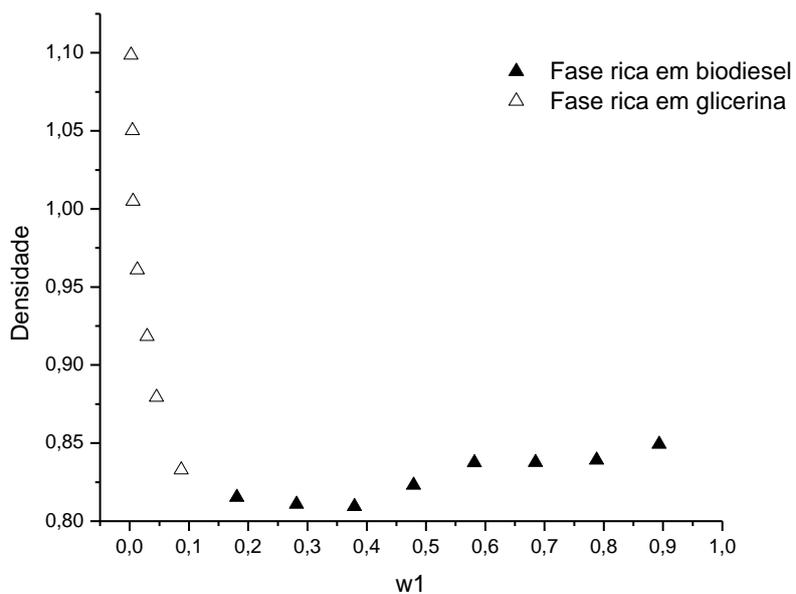
ANEXO E - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de metanol.



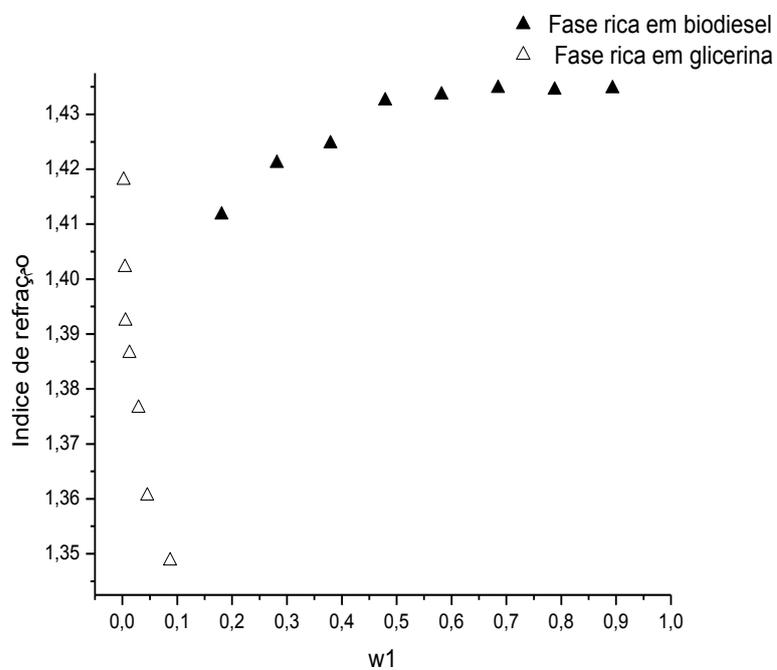
ANEXO F - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de glicerina.



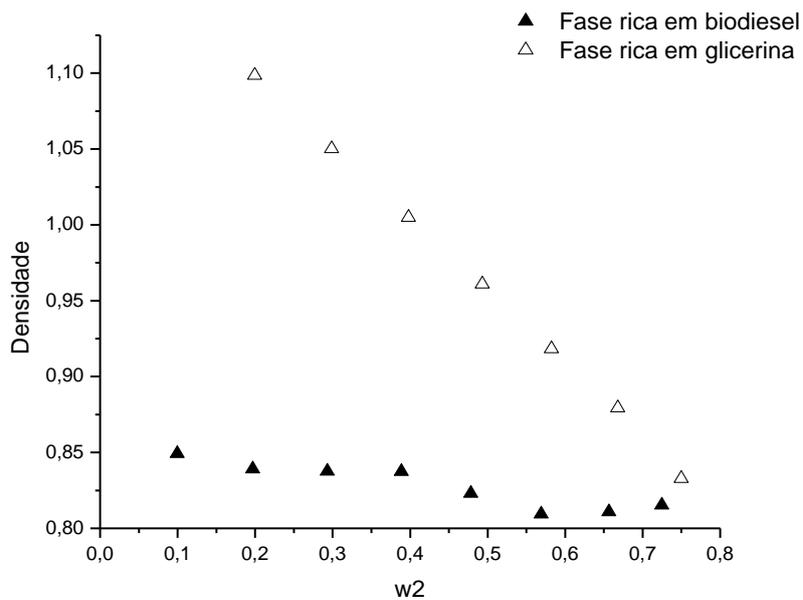
ANEXO G - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 30°C em função da fração mássica de glicerina.



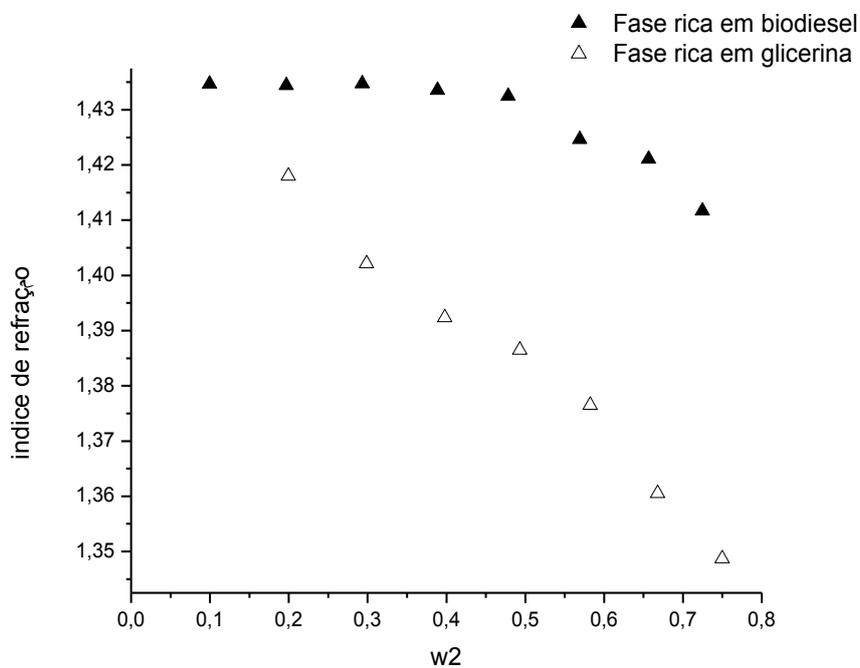
ANEXO H - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração mássica de biodiesel.



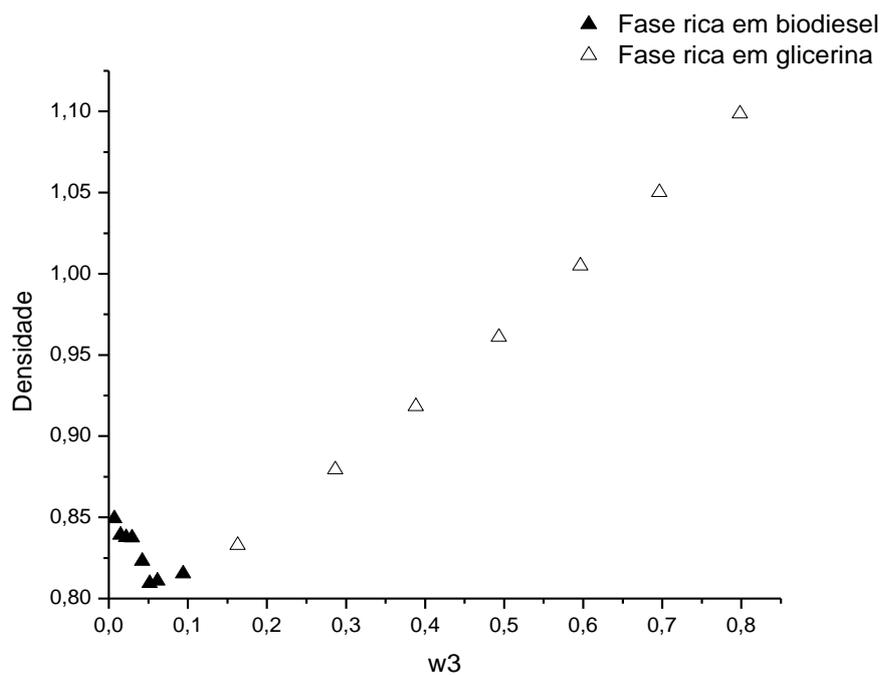
ANEXO I - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração mássica de biodiesel.



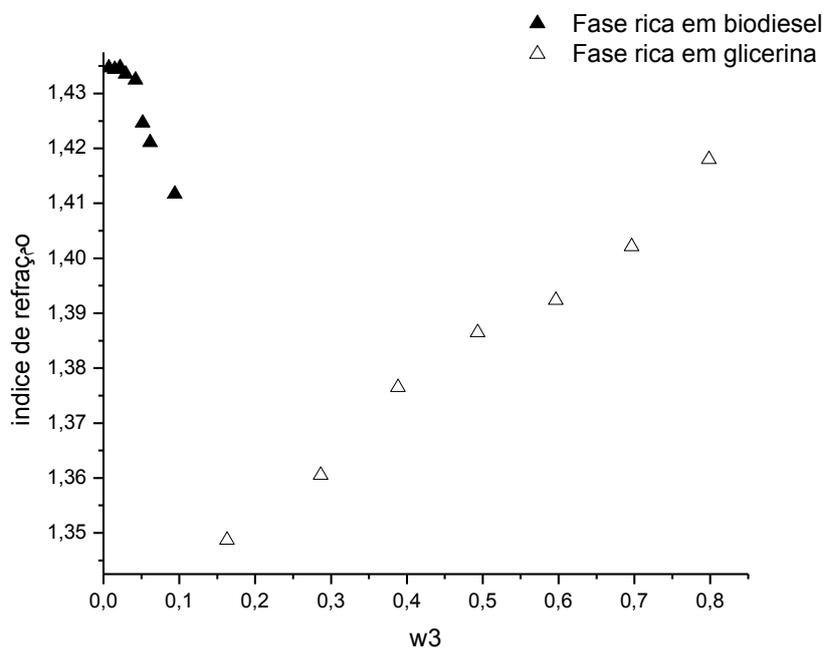
ANEXO J - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração mássica de metanol.



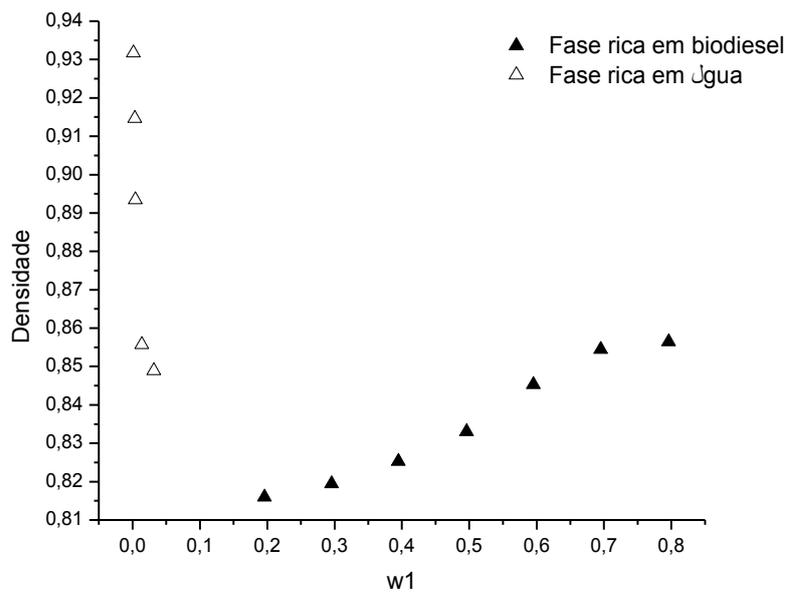
ANEXO K - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração mássica de metanol.



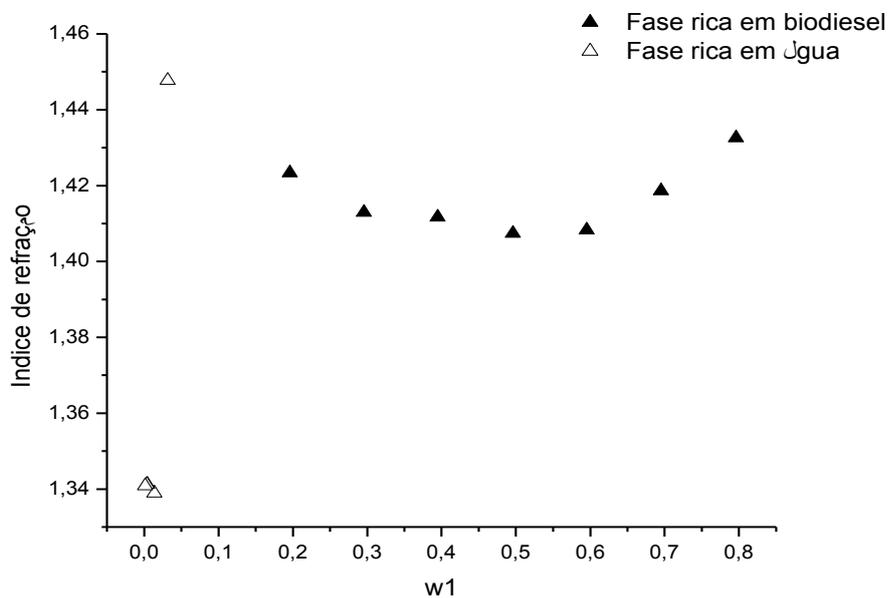
ANEXO L - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração de glicerina.



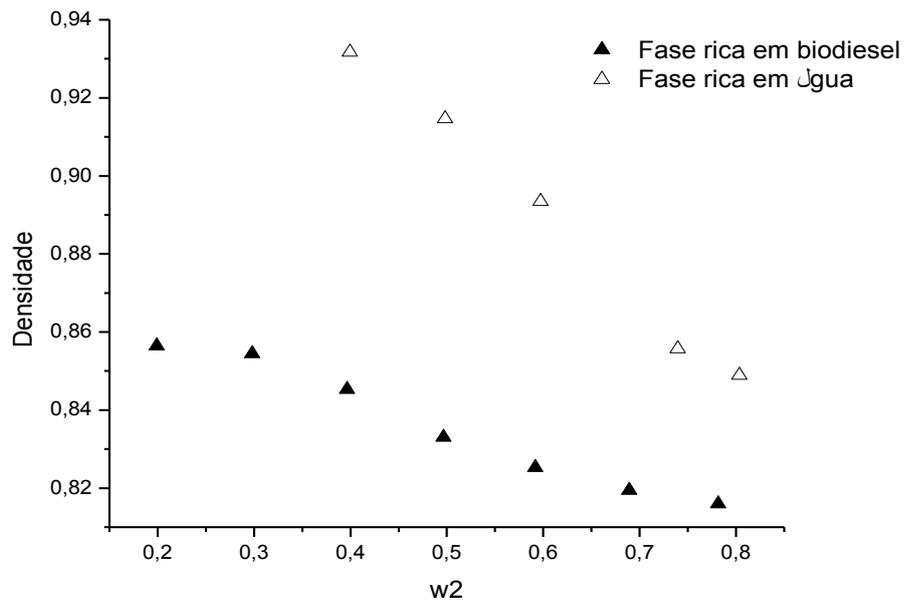
ANEXO M - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + glicerina a 50°C em função da fração de glicerina.



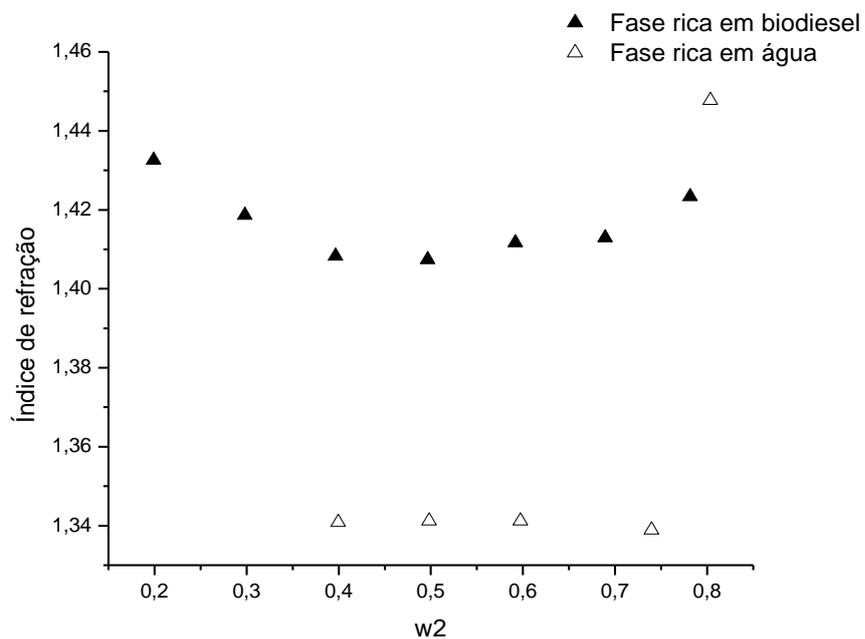
ANEXO N - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de biodiesel



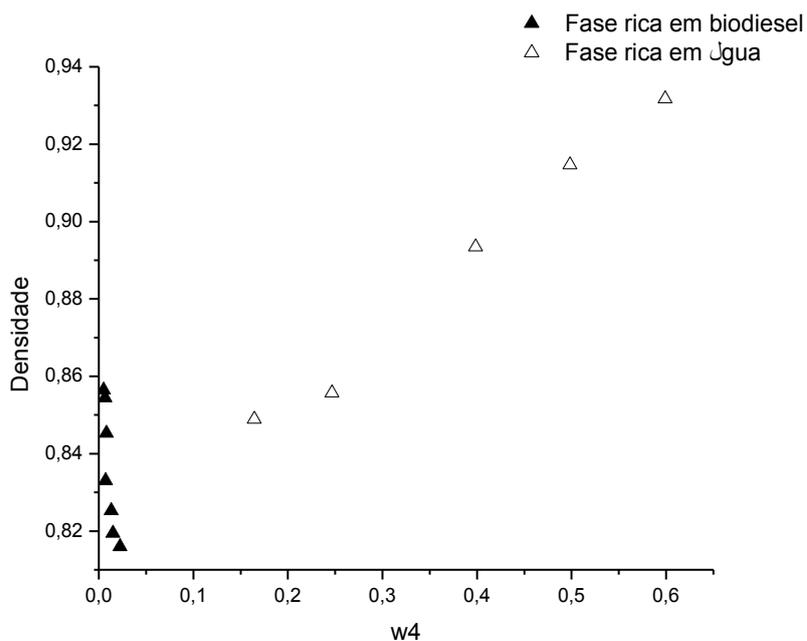
ANEXO O - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de biodiesel.



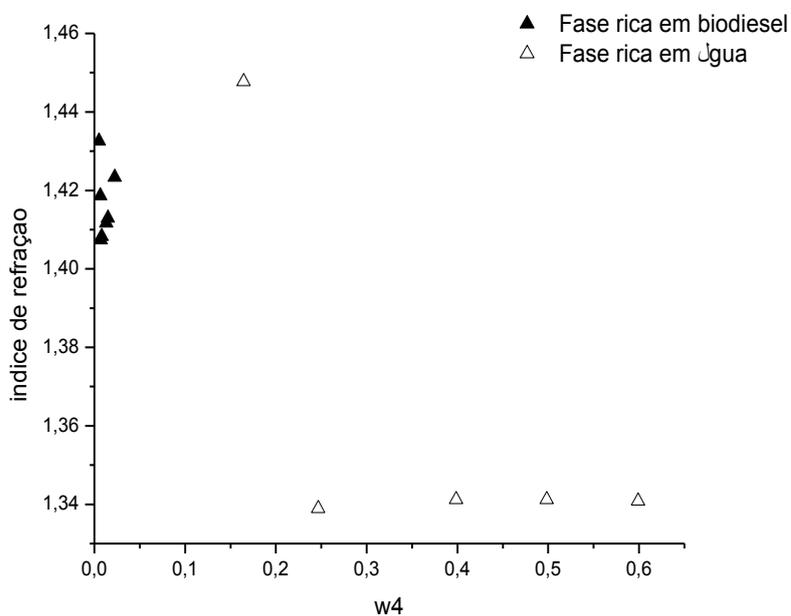
ANEXO P - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de metanol.



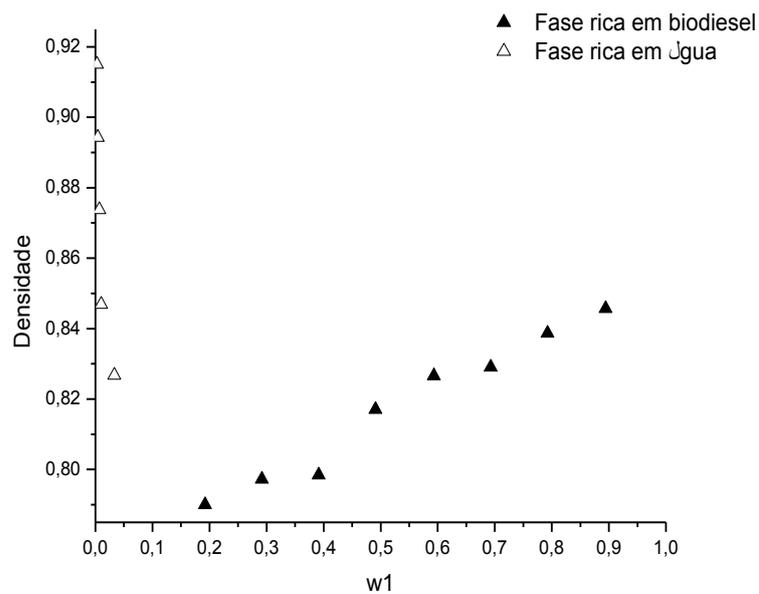
ANEXO Q - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de metanol.



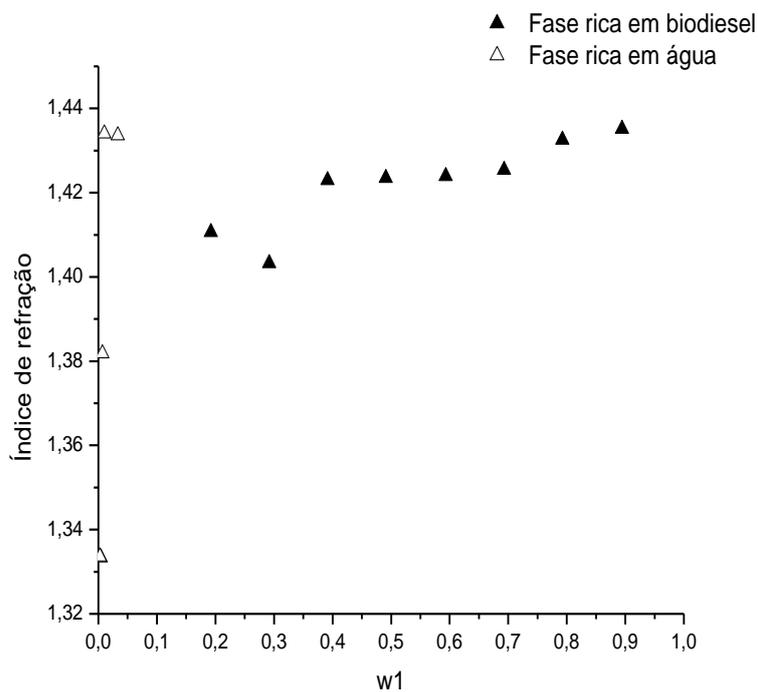
ANEXO R - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de água.



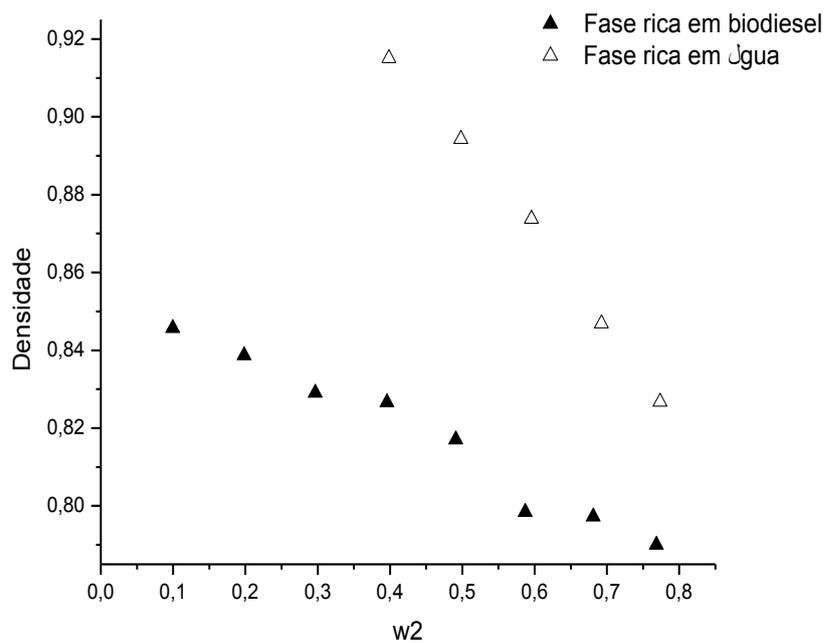
ANEXO S - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 30°C em função da fração mássica de água.



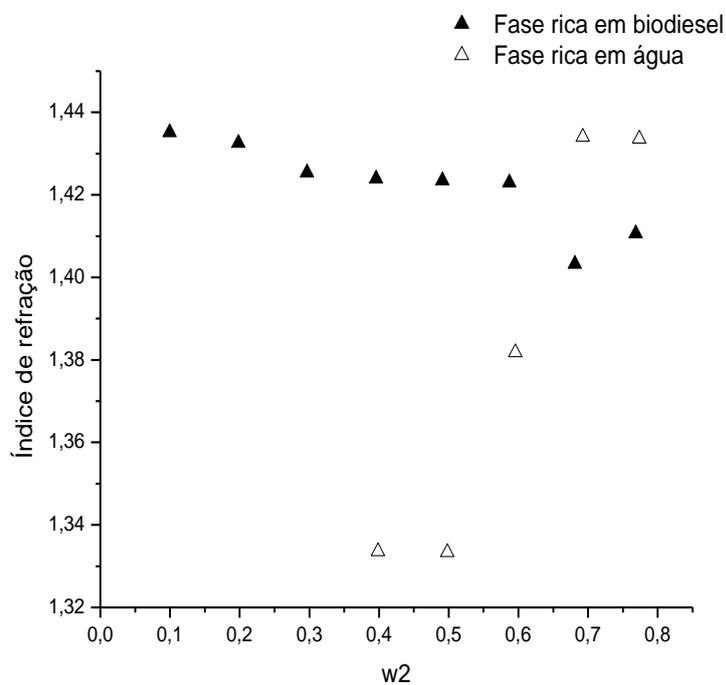
ANEXO T - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração mássica de biodiesel.



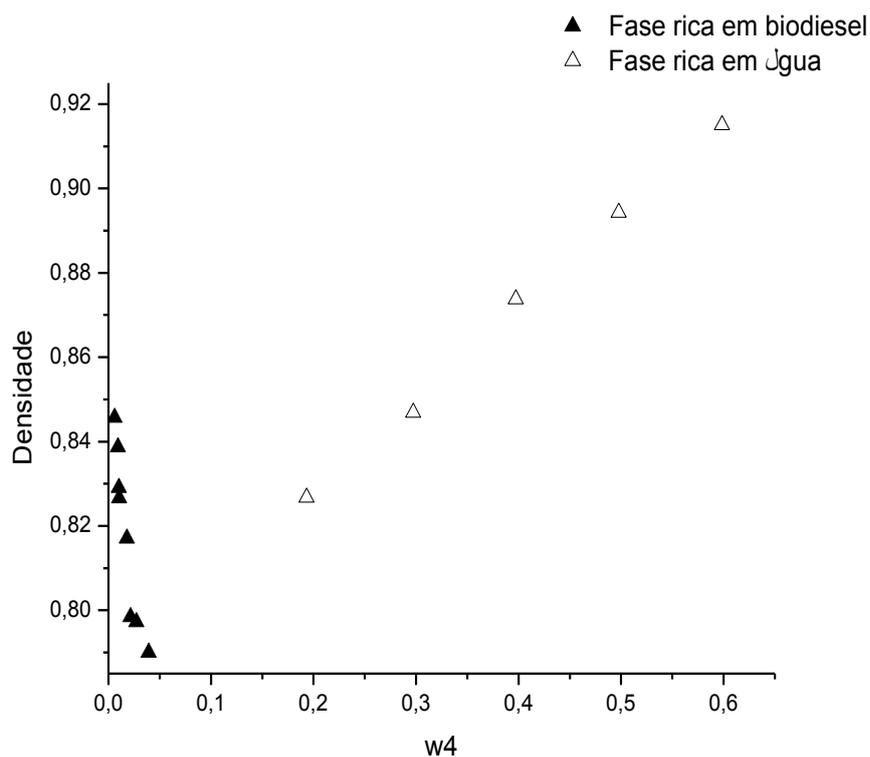
ANEXO U - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração mássica de biodiesel.



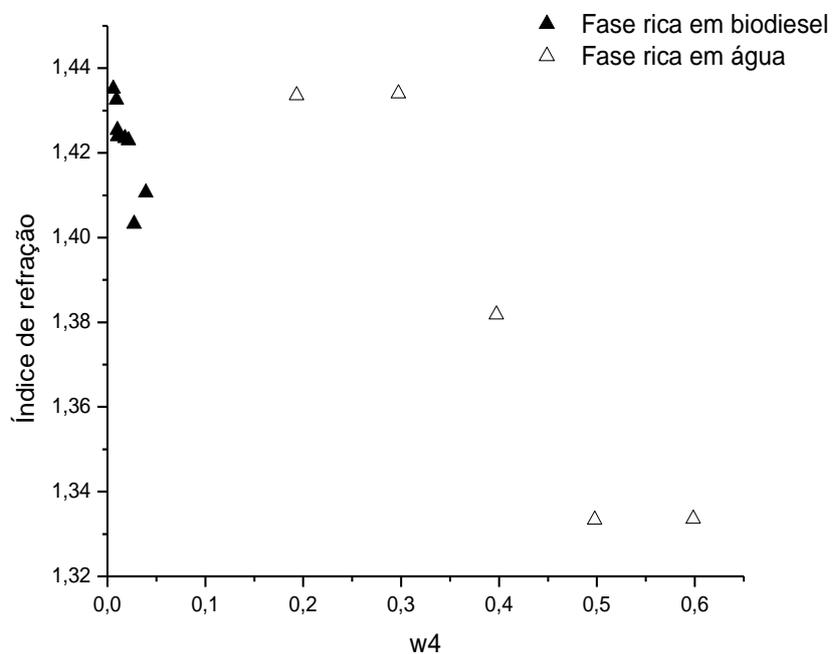
ANEXO V - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração mássica de metanol.



ANEXO W - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração mássica de metanol.



ANEXO X - Densidade do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração de água.



ANEXO Y - Índice de refração do ponto de névoa do sistema biodiesel + metanol + água a 50°C em função da fração de água.