

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DAYANE FONTELES ALBUQUERQUE

**CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA
SISTEMAS TERNÁRIOS DE HIDROCARBONETOS**

MACEIÓ – AL
2022

DAYANE FONTELES ALBUQUERQUE

**CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA
SISTEMAS TERNÁRIOS DE HIDROCARBONETOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como parte do requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dayana Gusmão Coêlho.

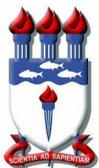
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Livia Maria de Oliveira Ribeiro

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- A345c Albuquerque, Dayane Fonteles.
Correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de hidrocarbonetos / Dayane Fonteles Albuquerque. – 2022.
47 f. il. : figs. ; tabs. color.
- Orientadora: Dayana Gusmão Coêlho.
Co-orientadora: Livia Maria de Oliveira Ribeiro.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.
- Bibliografia: f. 32-34.
Apêndices: f. 35-44
Anexos: f. 45-47
1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Termodinâmica. 3. Biocombustíveis. 4. Biodiesel. I. Título.

CDU: 66.067.8



DAYANE FONTELES ALBUQUERQUE

***CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA
SISTEMAS TERNÁRIOS DE HIDROCARBONETOS***

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente

 DAYANA DE GUSMAO COELHO
Data: 22/07/2022 19:42:55-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof(a). Dr(a). Dayana de Gusmão Coêlho (orientadora)

Documento assinado digitalmente

 LIVIA MARIA DE OLIVEIRA RIBEIRO
Data: 25/07/2022 10:41:18-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof(a). Dr(a). Lívia Maria de Oliveira Ribeiro (Coorientador)

Documento assinado digitalmente

 WAGNER ROBERTO DE OLIVEIRA PIMENTEL
Data: 22/07/2022 22:31:35-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Documento assinado digitalmente

 RODOLFO JUNQUEIRA BRANDAO
Data: 23/07/2022 22:07:45-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

MACEIÓ – AL

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer a mim mesma, porque quem teve o trabalho de fazer isso e quem sofreu nesse curso foi eu, ninguém mais. E segundo, gostaria de agradecer aos meus pais, Kleyber e Cláudia, que sempre me apoiaram em toda a minha jornada. Gostaria também de agradecer aos meus padrinhos, Adriana e Neudson, meus segundos pais, que sempre seguraram minha mão e me deram forças para buscar meus sonhos. E por último e não menos importante, eu gostaria de agradecer a minha orientadora, Dayana, que teve tanta paciência e dedicação comigo, me ajudando tanto a finalizar essa etapa da minha vida.

RESUMO

Em 2015, os combustíveis fósseis eram responsáveis por mais de 85% da geração de energia do mundo, resultando em uma grande baixa na disponibilidade de seus reservatórios devido a desenfreada exploração afim de suprir a demanda. Esse alto consumo ocorre mesmo com seu uso sendo associado a diversos problemas ambientais, principalmente devido à alta emissão de dióxido de carbono, sendo esse um dos principais gases que intensificam o efeito estufa. Atualmente, o mundo passa por uma transição energética tendo como um dos protagonistas os biocombustíveis, que se fazem presentes com a intenção suprir a demanda que deveria ser suprida por combustíveis fósseis, porém, produzindo e sendo consumido de forma mais limpa por serem menos tóxicos, renováveis e biodegradáveis. O biodiesel é um biocombustível largamente empregado para esse fim, obtido principalmente através da reação de transesterificação de óleos de origem vegetal e animal. No entanto, o estudo dos produtos gerados dessa reação, biodiesel e glicerina, é de fundamental importância para simulação e otimização do processo, prepondo o estudo do sistema ternário formado a partir do equilíbrio líquido-líquido onde as fases extrato e refinado coexistem no equilíbrio. Dessa forma, a validação dos dados experimentais através de análise de correlação se faz necessária. Além disso, é de suma importância que se encontrem os dados disponíveis na literatura e que possuam uma boa correlação para que sejam utilizados para compor banco de dados em simuladores de processos industriais. Neste trabalho, sugere-se uma correlação termodinâmica para diagramas ternários biodiesel-glicerina-álcool utilizando a comparação com as críticas feitas por Carniti as correlações de Othmer-Tobias e Hand, testando sua sensibilidade ao erro para validação da equação obtida. Ao final obteve-se boas variações de R^2 para o biodiesel de amendoim, num entanto não foi observado boas variações para o biodiesel de pinhão-manso, semente de algodão, resíduo de frango e semente de catolé.

Palavras-Chave: Equilíbrio líquido-líquido. Correlação termodinâmica. Modelagem. Biocombustíveis. Biodiesel.

ABSTRACT

In 2015, fossil fuels were responsible for more than 85% of the world's energy generation, resulting in a large drop in the availability of its reservoirs due to unbridled exploitation in order to supply its demand. This high consumption occurs even with its use being associated with several environmental problems, mainly due to the high emission of carbon dioxide, which is one of the main gases that intensify the greenhouse effect. Currently, the world is going through an energy transition with biofuels as one of the protagonists, which are present with the intention of meeting the demand that should be supplied by fossil fuels, however, producing and being consumed in a cleaner way because they are less toxic, renewable and biodegradable. Biodiesel is a biofuel widely used for this purpose, obtained mainly through the transesterification reaction of oils of vegetable and animal origin. However, the study of the products generated from this reaction, biodiesel and glycerin, it's important for the simulation and optimization of the process, proposing the study of the ternary system formed from the liquid-liquid equilibrium where the extract and raffinate phases coexist in equilibrium. Thus, the validation of experimental data through correlation analysis is necessary. In this work, it's suggest a thermodynamic correlation for ternary biodiesel-glycerin-alcohol diagrams using the comparison with the criticisms made by Carniti to the Othmer-Tobias and Hand correlations, testing their sensitivity to error for validation of the equation obtained. In the end, good variations of R^2 were obtained for peanut biodiesel, however good variations were not observed for jatropa, cottonseed, chicken residue and catolé seed biodiesel.

Keywords: Liquid-liquid balance. Thermodynamic correlation. Modeling. Biofuels. Biodiesel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	8
2.1. Geral	8
2.2. Específico	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. Biocombustíveis	9
3.1.1. Produção de Biocombustíveis	9
3.2. Equilíbrio Líquido-Líquido	10
3.3. Sistemas Ternários e o Diagrama de Fases	11
3.4. Correlação de Equilíbrio Líquido-Líquido	14
4. METODOLOGIA	17
4.1 Modelo de Correlação	17
4.2 Análise de Sensibilidade ao Erro	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
5.1 Modelo de Correlação	19
5.2 Análise de Sensibilidade	21
6. CONCLUSÃO	31
REFERÊNCIAS	32
APÊNDICE A	35
APÊNDICE B	37
APÊNDICE C	39
APÊNDICE D	41
APÊNDICE E	43
ANEXO A	45

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel se caracteriza como um combustível biodegradável que substitui total ou parcialmente o diesel, ou seja, pode ser misturado a ele. Podendo ser aplicado em motores de caminhões, tratores, camionetas, automóveis e motores de máquinas que geram energia. Ele é produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, ou seja, fontes renováveis de energia. No Brasil, atualmente, diversas fontes oleaginosas podem ser usadas para produzir o biodiesel, sendo elas a mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Além de gorduras animais tais como o sebo bovino e gordura suína. (MME, 2009)

Nesse contexto, tem-se o mercado energético passando por uma fase de transição, onde se deseja retirar a dependência das fontes de combustíveis fósseis e encontrar fontes alternativas, economicamente e ambientalmente viáveis, menos geradoras de poluentes e de fácil inserção na indústria energética. Tendo, dessa forma, um grande foco nos biocombustíveis e, dentro destes, encontra-se o biodiesel, vindo a fim de propor uma nova saída nessa corrida.

O biodiesel é um éster produzido através de uma reação de transesterificação, onde um éster reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador formando biodiesel e glicerina. A etapa de purificação e separação do biodiesel do glicerol é determinante na qualidade do produto. Nesse sentido, o estudo do equilíbrio de fases dos compostos envolvidos no sistema é imprescindível para otimização do processo de obtenção do biodiesel e para tanto é necessária a validação dos dados experimentais que pode ser realizada através de correlações termodinâmicas. Diante disso, as correlações matemáticas agem como ferramenta auxiliadora de previsão e confirmação de dados experimentais. Uma das mais utilizadas correlações criadas é a de Othmer-Tobias e Hand, nesta temos a construção de uma equação feita a partir da construção de uma linha que se correlacionava bem com os dados quando estes fossem plotados em um gráfico. No entanto, existem diversas falhas em suas análises, como a sensibilidade ao erro. Neste trabalho busca-se desenvolver uma correlação matemática que ofereça uma boa descrição dos dados do equilíbrio líquido-líquido formado após a reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, possuindo boa sensibilidade ao erro ao ser aplicado a diferentes sistemas, ou que possua uma maior sensibilidade que as correlações de Othmer-Tobias e Hand.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Desenvolver modelo de correlação termodinâmica para prever a validação dos dados experimentais do sistema de equilíbrio biodiesel-glicerina-álcool.

2.2. Específico

- Realizar a análise de sistemas de equilíbrio líquido-líquido através das linhas de amarração ou *tie-lines*;
- Obtenção dos dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido na literatura;
- Desenvolver modelo com base no equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários;
- Aplicar o modelo para prever o equilíbrio líquido-líquido de hidrocarbonetos;
- Comparar o modelo proposto com as críticas feitas por Carniti as correlações de Othmer-Tobias e Hand.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão do estudo da acerca da inserção dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, a importância dos conceitos do equilíbrio líquido-líquido, e a apresentação de um modelo de correlação termodinâmica para sistemas ternários de hidrocarbonetos utilizando dados experimentais da literatura.

3.1. Biocombustíveis

As fontes energéticas de combustíveis fósseis se caracterizam como a maior supridora de energia do mundo, no entanto suas reservas são finitas e com o seu intenso uso o esgotamento fica cada vez mais próximo. (PIGHINELLI, 2007) Com isso, os biocombustíveis vêm ganhando cada vez mais relevância no cenário energético mundial pois, além do fim dos reservatórios de petróleo no mundo, também existem as preocupações climáticas. Dentro desse cenário, em 2004, criou-se o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), uma parceria entre a ABIOVE e a ANFAVEA, Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais e Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, respectivamente, possuindo como objetivo central o incentivo à produção de combustíveis alternativos derivados de óleos vegetais (JARDINE, 2009).

O biodiesel ganhou essa atenção pois, dentre todos os candidatos a combustível obtidos a partir de fontes renováveis e viáveis para uso em motores de ignição por compressão, era a alternativa mais atrativa. Como o óleo usado como matéria-prima para a produção de biodiesel possui uma viscosidade maior do que o diesel, ele é submetido a reações químicas a fim de diminuir essa sua característica e trazendo-os a valores próximos a viscosidade do diesel comum (FRANÇA, 2008).

3.1.1. Produção de Biocombustíveis

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de diversas fontes oleaginosas através de uma reação de transesterificação, sendo sua utilização em sua forma pura ou misturado com o diesel comum. Em ambas as situações as vantagens são diversas já que o

biodiesel reduz a produção de poluentes – quando comparado a outros combustíveis –, tem um balanço energético positivo e, quando usado em mistura com o diesel normal, melhora a condição dele (JARDINE, 2009).

O biodiesel é obtido através de uma reação, denominada reação de transesterificação, que transforma um álcool e um éster em outro álcool e outro éster. O éster utilizado como matéria prima são óleos vegetais, de uma gama variada de óleos podendo ser óleo de girassol, de gergelim, de amendoim, dentre outros. O álcool age como um solvente e, além desses, utiliza-se um catalisador – que pode ser ácido ou básico – para otimizar a reação. Ao final tem-se um glicerol e o novo éster, este último será o biodiesel.

Muitos estudos se desenvolvem a fim de se obter a melhor rota para obtenção do biodiesel, principalmente na busca pela matéria-prima que promova o melhor balanço energético, essa é a razão entre o somatório da energia do biocombustível e o total de energia fóssil investida em todo em seu processo de síntese. Por exemplo, biodiesel produzido a partir da mamona não possui um bom balanço energético e, dessa forma, não é economicamente viável (URQUIAGA, 2005).

3.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

Ao final de uma reação de transesterificação obtém-se glicerol e ésteres, além disso, como geralmente se utiliza álcool em excesso na reação a presença desses três componentes finais – glicerol, éster e álcool – é comum. Ou seja, um sistema ternário. Como todos encontram-se em estado líquido teremos um sistema com quatro graus de liberdade diferentes. (REIZNAUTT, 2013).

Quando se tem um sistema em equilíbrio líquido-líquido, tem-se um sistema com potencial químico (μ_i), pressão (p) e temperatura (t) iguais em todas as fases (π) presentes. Tal suposição foi provada pelo químico Josiah Willard Gibbs, sendo descrito por:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad \text{Equação 1 (HACKBART, 2007)}$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\pi \quad \text{Equação 2 (HACKBART, 2007)}$$

$$\mu^1 = \mu^2 = \dots = \mu^\pi \quad \text{Equação 3 (HACKBART, 2007)}$$

· · ·

· · ·

· · ·

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \dots = \mu_n^\pi$$

Onde o sistema sempre terá n+2 variáveis, onde apenas n+1 são independentes e os graus de liberdade seguirá essa mesma regra, sendo n o número de componentes na fase em questão. (HACKBART, 2007) E, a fim de mostrar como essas fases estão relacionadas, Gibbs determinou a seguinte equação:

$$VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad \text{Equação 4 (HACKBART, 2007)}$$

Além disso, para um sistema estando em equilíbrio as relações serão em total de $(\pi - 1)(n+2)$ com as $\pi(n+1)$ variáveis. E, além disso, o número dos graus de liberdade, será dada pela regra das fases de Gibbs:

$$F = n + 2 - \pi \quad \text{Equação 5 (HACKBART, 2007)}$$

Além disso, tem-se que analisar o sistema também por seu potencial químico que se caracteriza por ser um tipo de energia potencial que – durante a reação – é liberada. E, como esta não pode ser quantificada, analisa-se o potencial químico através de uma equação que relaciona a fugacidade (\hat{f}) do sistema com o coeficiente de atividade (γ) – Equação 6 – e, além disso, o coeficiente de atividade também irá se relacionar com a Energia Parcial Molar em Excesso de Gibbs – Equação 7. (HACKBART, 2007)

Sendo assim, tem-se a equação 6:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o} \quad \text{Equação 6 (HACKBART, 2007)}$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \text{Equação 7 (HACKBART, 2007)}$$

Onde \hat{f}_i vai ser a fugacidade da espécie em solução, f_i^o a fugacidade da espécie pura em um estado de referência e \bar{G}_i^E a Energia Parcial Molar em Excesso de Gibbs.

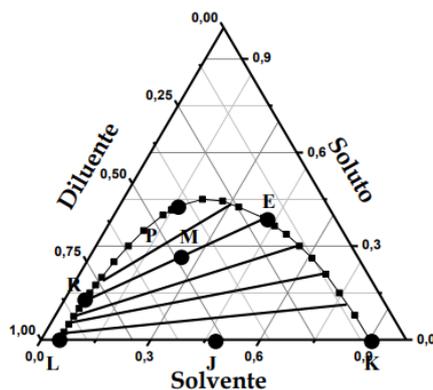
3.3 Sistemas Ternários e o Diagrama de Fases

Esses sistemas ternários são também estudados com o auxílio de um diagrama de fases, que são diagramas triangulares de forma equilátera onde cada lado do triângulo é usado para representar os componentes de forma binária e os vértices cada componente em seu estado puro.

Intuitivamente, sabe-se que o meio do triângulo representará o sistema ternário, ou seja, com os três componentes coexistindo. (REIZNAUTT, 2013).

A Figura 1 é um exemplo de um sistema ternário representado por um diagrama de fases de diluente, soluto e solvente.

Figura 1 – Diagrama de Fases de Sistema Ternário em Equilíbrio Líquido-Líquido do tipo 1.



Fonte: SOUZA, 2018.

Através da Figura 1 é possível observar diversos pontos demarcados nos lados do triângulo, estes representam a composição daquelas substâncias em sua mistura binária – com dois componentes – e são unidos por linhas retas denominadas *tie-lines*. Além disso, a linha semicircular dentro do triângulo representa a curva binodal do sistema, essa separará as fases homogêneas e heterogêneas do sistema ternário que representa. O ponto M determina o ponto onde essa mistura de três fases se separa em duas fases, uma com concentração maior de diluente – o ponto R – e o outro com uma maior concentração de solvente – o ponto E. Além disso, tem-se o ponto P, o ponto crítico do sistema. Quando este encontra-se em equilíbrio, o Ponto P determina quem é soluto e quem é solvente no sistema. (SOUZA, 2018)

O estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido é importante pois ao final da reação é necessário separar os componentes a fim de se obter o biodiesel e isso é relevante não só pelo estudo do processo em si, mas as melhorias a serem feitas neste como um todo, qual o melhor método a ser utilizado para a separação dessas fases através de processos que podem envolver a destilação, extração líquido-líquido e adsorção. (SOUZA, 2018)

Não só o exemplo da Figura 1 se caracteriza como diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido, existem quatro tipos de curvas binodais em diagramas de sistemas ternários, estes

separados pela quantidade de pares miscíveis possíveis de serem encontrados, sendo eles dos tipos: I – é formado um par de líquidos que são parcialmente miscíveis, II – é formado dois pares de líquidos que são parcialmente miscíveis, III – é formado três pares de líquidos que são parcialmente miscíveis e o IV – são formadas fases sólidas. (TREYBAL, 1951 e 1968)

As Figuras de 2 à 5 mostram os outros tipos de diagramas ternários presentes na literatura.

Figura 2 – Diagrama Ternário do Tipo 2

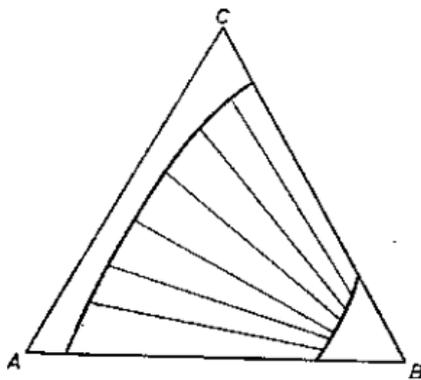
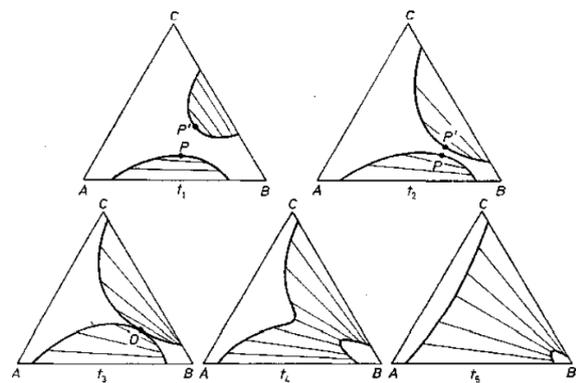


Figura 3 – Outros exemplos de Diagramas Ternários do Tipo



2

Fonte: TREYBAL, 1951 e 1968

Figura 4 – Outros casos de Diagrama Ternário do Tipo 3

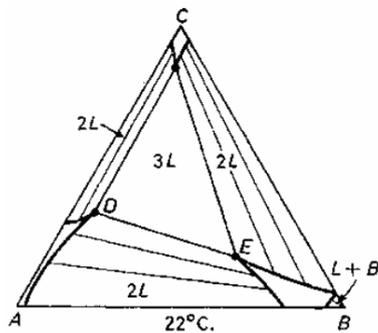
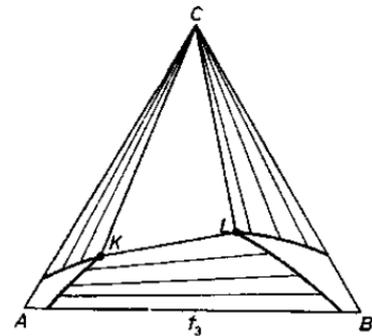


Figura 5 – Diagrama Ternário do Tipo 4



Fonte: TREYBAL, 1951 e 1968

O Diagrama do Tipo 1 – representado pela Figura 1 – representam o Equilíbrio Líquido-Líquido na obtenção de biodiesel, já que existe miscibilidade entre os pares a temperatura constante, parcial ou não.

Além disso, Mesquita et al. (2012), em estudo, observou que sistemas possui efeitos desprezíveis para diferentes temperaturas, sendo elas incluídas em seu estudo sendo 20°C, 40°C e 60°C. Sendo assim, em diagramas ternários para Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) têm-se muito a influência da temperatura no comportamento de suas curvas, no entanto, para o ELL para obtenção do biodiesel, quando trabalhado com temperaturas de até 60°C, não se observa influência da temperatura no comportamento das curvas.

3.4 Correlação de Equilíbrio Líquido-Líquido

Além de testes e experimentos para obtenção de dados é necessário desenvolver algo que correlacionem estes e possa auxiliar no estudo do comportamento do processo em si sem que haja a necessidade de realizar novos experimentos. Diante disso, tem-se a correlação matemática para modelagem que irão descrever o processo e ajudarão a visualizar causas e efeitos de alterações de condições do sistema e como isso afetará em seu resultado, além de buscar confiabilidade nos dados encontrados (FRANCO, 2021).

Muitos estudos sobre a obtenção e extração do biodiesel utiliza modelos termodinâmicos tais como NRTL e UNIQUAC para análise de dados experimentais, no entanto também pode ser utilizado correlações empíricas para tal, como o de Othmer-Tobias e Hand.

Merzougui *et al* (2015), utilizou dados do Equilíbrio Líquido-Líquido de trinta sistemas ternários relevantes para a produção de biodiesel, modelando-os através de equações de NRTL e UNIQUAC e o Backtracking Search Optimization. Com NRTL oferecendo a melhor performance para modelagem de dados de ELL.

BASSO *et al* (2012), obteve dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) para sistemas compostos por glicerol + etanol + ésteres etílicos de ácidos graxos destilados de óleo de crambe, onde os dados experimentais medidos para esses sistemas foram usados para ajustar os parâmetros de interação binária entre seus componentes para o modelo NRTL tratando a mistura de éster como um único éster etílico, com a massa molar média da mistura de ésteres. Os desvios médios relacionados à composição da fração de massa entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo do NRTL foram inferiores a 0,82%.

Como dados de equilíbrio ternário não podem ser julgados por sua consistência termodinâmica em relação aos testes derivados das equações de Gibbs-Duhem. Quando se tem um sistemas com fases α e β , só é possível obter a razão dos coeficientes de atividade para as duas fases, dessa forma, se recorre para testes empíricos, usados para criticar dados (CARNITI, 1978).

Sendo assim, as correlações de Othmer-Tobias e Hand são dadas com esse intuito pelas Equações 8 e 9, respectivamente:

$$\ln\left(\frac{1-w_3''}{w_3''}\right) = a + b \times \left(\frac{1-w_1'}{w_1'}\right) \quad \text{Equação 8 (PINHEIRO, 2013)}$$

$$\ln\left(\frac{w_2''}{w_3''}\right) = A + B \times \ln\left(\frac{1-w_1'}{w_1'}\right) \quad \text{Equação 9 (PINHEIRO, 2013)}$$

Sendo a e b parâmetros de Othmer-Tobias e A e B parâmetros de Hand. Tendo um Equilíbrio Líquido-Líquido de Biodiesel-Glicerina-Álcool, w_1' será a fração mássica de biodiesel em fase rica em biodiesel, w_3'' a fração mássica de glicerina em fase rica em glicerina, w_2'' a fração mássica de álcool em fase rica em glicerina e, por fim, w_2' a fração mássica de álcool em fase rica em biodiesel (SENA, 2014).

É importante citar que em seus testes Othmer-Tobias (1940), utilizou dados de sistemas ternários tais quais: Metanol, Água e Butanol; Ácido Acético, água e Clorofórmio; Etanol, Água e Benzeno; Ácido Acético, Água e Tolueno; Acetona, Água e Furfura; Acetona, Água e Metil-Isobutilcetona; Acetona, Água e e Monoclorobenzeno.

Já Csernica *et al* (2011), utilizou a correlação de Othmer-Tobias para prever o ponto crítico de um diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido em um sistema contendo metanol + glicerina + biodiesel comercial comprado de uma distribuidora de combustíveis, a temperatura de 20°C. Obtendo em ponto crítico 60.2% de biodiesel, 39.1% de metanol e 0.7% glicerina.

Mesquita *et al* (2011), realizou análises em equilíbrio líquido-líquido em um sistema contendo biodiesel de soja + glicerol + etanol e biodiesel de girassol + glicerol + etanol, tendo a confiabilidade dos dados da suas *tie-lines* obtidas experimentalmente verificadas através da correlação de Othmer Tobias. Os estudos apontaram que o etanol é um bom solvente de extração para o misturas contendo biodiesel de óleo soja e de óleo de semente de girassol,

obtendo-se resultados satisfatórios dos desvios quadráticos médios com cerca de 1,9% para os sistemas estudados.

Sendo assim, como método de validação de uma equação obtida, e como sua prova termodinâmica em tal caso não é viável, utiliza-se validação estatística, esta irá oferecer garantias de que ela pode seguramente representar os dados, sua susceptibilidade ao erro, bem como uma análise mais clara de tudo. Tendo como uso para tal o coeficiente de correlação linear R^2 , onde este é usado para determinar as relações entre variáveis e isso é definido através de um grau de correlação, que pode ir de $R^2 = -1$ a $R^2 = 1$, sendo o último um valor desejado, ou seja, quanto mais próximo de 1, melhor se comporta a equação.

Carniti, 1978, afirma que, mesmo tendo sido extensamente analisadas para diversos sistemas e com números de coeficientes de correlações lineares superiores a 0.99, as correlações de Othmer-Tobias e Hand demonstram pouca sensibilidade a erros aleatórios e sistemáticos, com o de Othmer-Tobias mais tolerante para erros sistemáticos. Sendo assim, a necessidade de uma nova correlação, que possua maior sensibilidade a erros e que descreva os dados do equilíbrio líquido-líquido se faz necessário.

4. METODOLOGIA

A proposta da pesquisa é baseada em um estudo de caso de equilíbrio ternário de hidrocarbonetos através do desenvolvimento de modelo matemático de correlação. Para tal, desenvolveu-se as seguintes etapas: desenvolvimento do modelo de correlação, avaliação da consistência termodinâmica, análise de sensibilidade ao erro aplicado a dados experimentais e comparação com as correlações de Othmer-Tobias e Hand.

4.1 Modelo de Correlação

A proposta de um novo modelo de correlação dos dados nasce da necessidade de um modelo empírico que melhor descreva os dados experimentais devido a falhas apresentadas nas correlações de Othmer-Tobias e Hand. Ademais, no ELL de um sistema ternário, em sua fase de imiscibilidade encontra-se a fase extrato e a fase refinado, no qual os três componentes coexistirão em ambas, sendo assim deseja-se um modelo que represente o comportamento de cada componente, em cada uma das fases, de modo majoritário.

Carniti *et al.* (1978), considera que, quando um dos componentes é constantemente afetado por um erro e , ele deve demonstrar sensibilidade ao erro através dos seus valores de coeficiente de correlação linear R^2 . Em seu estudo, foi observado que valores de erros aleatórios pouco influenciavam os valores de R^2 dos sistemas, determinando assim que as correlações de Othmer-Tobias e Hand não possuem sensibilidade ao erro. Além disso, Carniti *et al.* (1978) considerou que, para Hand, com a Equação 9, os parâmetros sofreriam um erro tal qual $w'_i = w_i + e$, onde $e = w_i \times p$. Utilizando parâmetros de p de 0,01 a 0,64, fazendo modificações em um componente em uma ou em ambas as fases.

4.2 Análise de Sensibilidade ao Erro

Para análise da sensibilidade ao erro da correlação obtida foi usado dados na literatura, detalhados na Tabela 1, anexada ao Apêndice A. Sendo estes de biodiesel obtidos a partir do óleo de gergelim, óleo de amendoim e óleo de semente de algodão.

Utilizou-se o mesmo método utilizado por Carniti *et al.* (1978), onde $w'_i = w_i + e$, onde $e = w_i \times p$, onde w_i representará biodiesel em fase extrato ou glicerina em fase refinado. Com p sendo números aleatórios escolhidos, sendo eles $p=0,02;0,035;0,052;0,06$.

Após isso, os valores de correlação linear R^2 obtidos após a aplicação do erro, foi plotado em gráfico para análise apresentando a variação de w'_i

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Modelo de Correlação

Bachman 1940, após plotar dados de diferentes sistemas ternários chegou a Equação 10.

$$a_1 + k \times b_2 = m \times a_1 \times b_2 \quad \text{Equação 10 (BACHMAN, 1940)}$$

Sendo assim, Othmer-Tobias (1940), utilizando a Equação de Bachman, considerou que nas extremidades da linha de base do plot triangular dos dados irá se satisfazer quando $a_1 = 1$ e $b_2 = 1$. Sendo assim, temos:

$$1 + k \times 1 = m \times 1 \times 1 \quad \text{Equação 11 (OTHMER, 1942)}$$

$$-k = 1 - m \quad \text{Equação 12 (OTHMER, 1942)}$$

Substituindo a Equação 12 na Equação 10, eles obtiveram:

$$a_1 = m \times a_1 \times b_2 + (1 - m) \times b_2 \quad \text{Equação 13 (OTHMER, 1942)}$$

Subtraiu-se ($a_1 \times b_2$) em ambos os lados e obteve:

$$a_1 \times (1 - b_2) = b_2 \times (1 - m) \times (1 - a_1) \quad \text{Equação 13 (OTHMER, 1942)}$$

Nas deduções de Othmer-Tobias, observa-se um erro no sinal na equação obtida pelo mesmo, ele considera que:

$$(1 - m) = \frac{\frac{1-a_1}{a_1}}{\frac{1-b_2}{b_2}} \quad \text{Equação 14 (OTHMER, 1942)}$$

Logo a equação correta seria:

$$(1 - m) = \frac{\frac{1-b_2}{b_2}}{\frac{1-a_1}{a_1}} \quad \text{Equação 15 (Autor, 2022)}$$

Othmer-Tobias considerou que:

$$a_1 + b_1 + c_1 = 1 \quad \text{Equação 16}$$

$$a_2 + b_2 + c_2 = 1 \quad \text{Equação 17}$$

Com isso, substituindo as Equações 16 e 17 na Equação 15, temos:

$$(1 - m) = \frac{\frac{a_2+c_2}{b_2}}{\frac{b_1+c_1}{a_1}} \quad \text{Equação 18 (Autor, 2022)}$$

Ficando com:

$$\frac{a_j+c_j}{b_j} = (1 - m) \frac{b_i+c_i}{a_i} \quad \text{Equação 19 (Autor, 2022)}$$

Com i representado a fase extrato e j a fase refinado.

Para a construção de uma nova correlação, foi considerado a Equação 20, com base na Equação 10 obtida por *Bachman*, 1940:

$$a_1 = -k \times b_2 \quad \text{Equação 20}$$

Sendo k uma constante, podendo ser substituída por $(1-m)$, ficamos com:

$$\frac{a_1}{b_2} = (1 - m) \quad \text{Equação 21}$$

Ou

$$(1 - m) = \frac{\frac{1}{b_2}}{\frac{1}{a_1}} \quad \text{Equação 22}$$

Ou

$$\frac{1}{a_1} \times (1 - m) = \frac{1}{b_2} \quad \text{Equação 23}$$

Substituindo as Equações 16 e 17 na Equação 22, fica-se com:

$$\frac{a_2+b_2+c_2}{b_2} = (1 - m) \frac{a_1+b_1+c_1}{a_1} \quad \text{Equação 24}$$

A Equação 23 é a equação proposta para representar os dados do ELL considerando todos os componentes em fase extrato e refinado. Onde a_2 , b_2 , c_2 representa glicerina, biodiesel e álcool, respectivamente, para a fase refinado. E, a_1 , b_1 , c_1 representam biodiesel, glicerina e álcool na fase extrato, respectivamente. Com m sendo uma constante.

Com isso, e sabendo que dados de um equilíbrio líquido-líquido para um sistema de mais de uma fase não pode ser provado por sua consistência termodinâmica em testes teóricos,

tendo-se como uma base a crítica proposta por *Carniti* (1978) no teste da sensibilidade da Equação 23 ao erro.

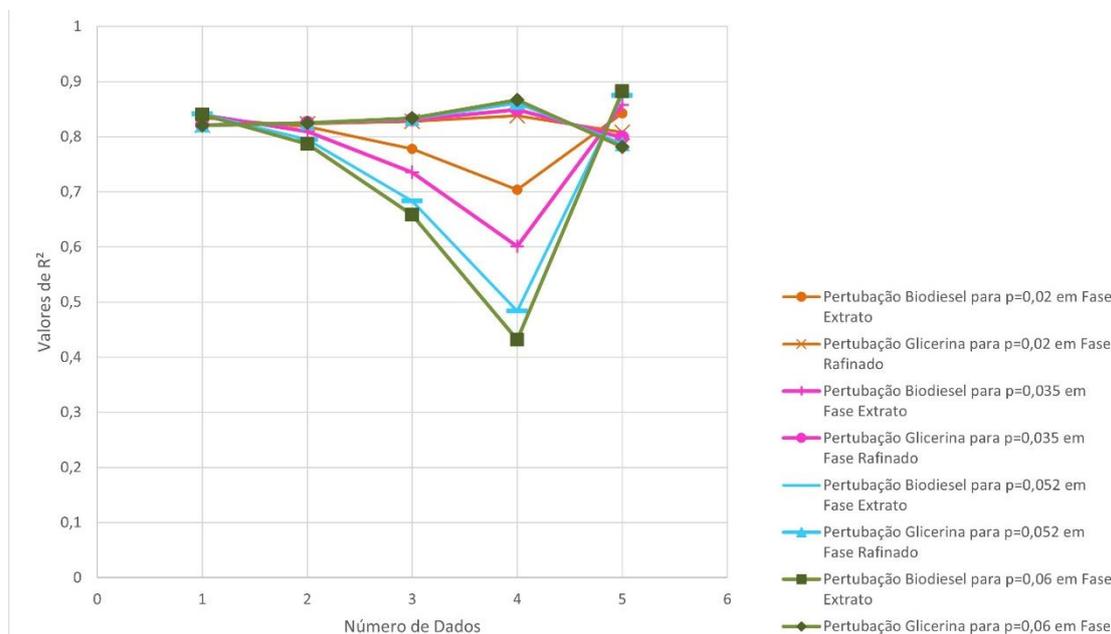
5.2 Análise de Sensibilidade

Os dados experimentais da Tabela 1 foram plotados em Gráfico no Excel e expostos a uma perturbação isolada em cada valor experimental obtido assim como proposto, com $x'_i = x_i + e$, onde $e = x_i \times p$, seguindo a Equação 24. Onde: $y = \frac{a_2+b_2+c_2}{b_2}$ e $x = \frac{a_1+b_1+c_1}{a_1}$.

Para este, foi obtido uma linha de tendência dos pontos afim de se chegar ao coeficiente de correlação linear R^2 do mesmo. Sendo assim foi construída a Tabela 2 – Anexo I.

Com os valores escolhidos para p sendo: $p = 0,02$, $p = 0,035$, $p = 0,052$ e $p = 0,06$. O Gráfico 1 mostra as perturbações feitas para o Biodiesel de Amendoim, em todos os valores de p citados anteriormente, conforme mostra legenda do gráfico, ou seja, perturbações em fase extrato e perturbações em fase refinado. Esses dados encontram-se detalhados no Anexo A, que corresponde as perturbações feitas nos dados da Tabela 1.

Gráfico 1 - Valores de R^2 para perturbações feitas para Biodiesel de Amendoim com modelo proposto

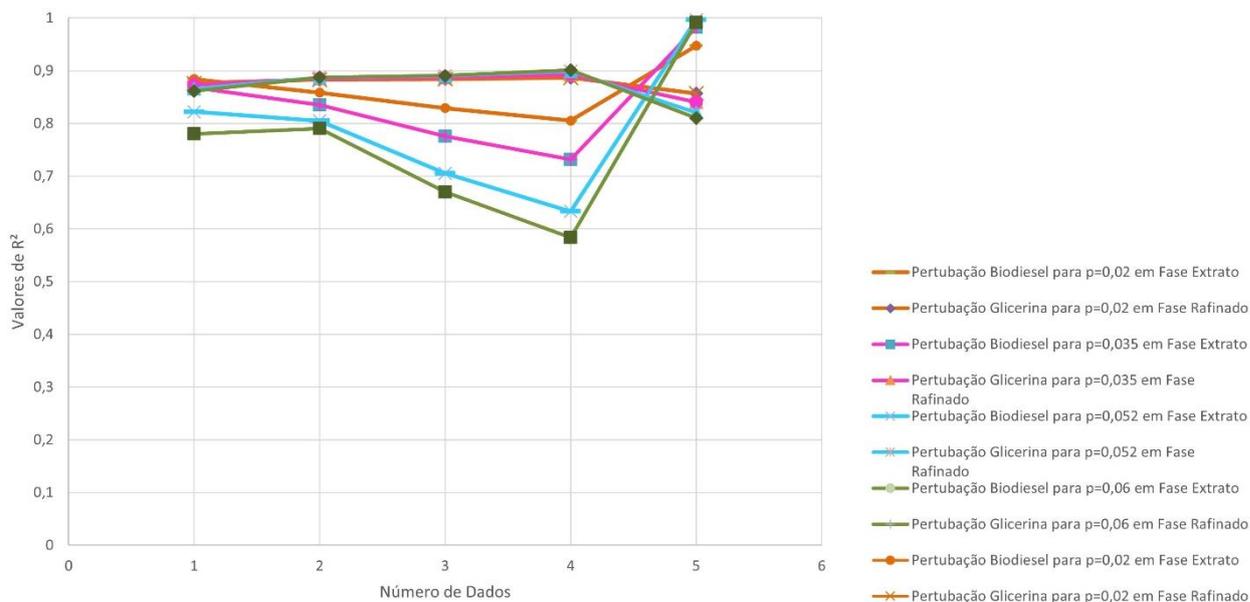


Fonte: Autor, 2022

É fácil notar a grande variação de p para todas as perturbações realizadas, demonstrando uma boa sensibilidade ao erro que o dado foi exposto.

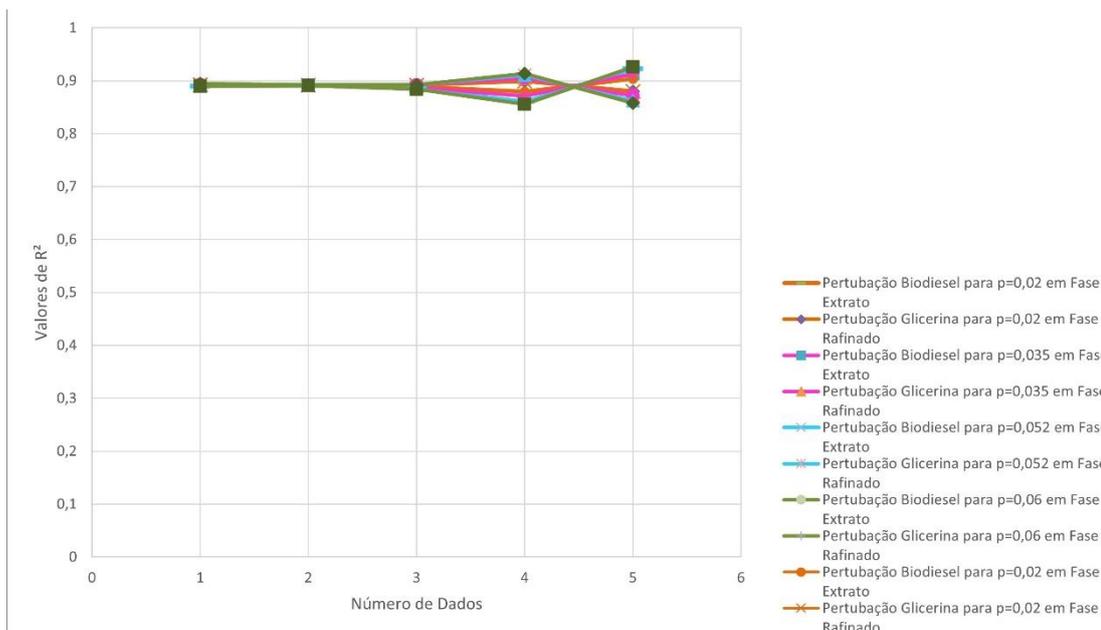
Com isso, o mesmo foi feito para os dados do Biodiesel de Amendoim, porém utilizando a correlação de Othmer-Tobias – Gráfico 2 – e para a correlação de Hand – Gráfico 3. Tais valores de R^2 também se encontram expostos no Apêndice A, na Tabela 6, Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9.

Gráfico 2 - Valores de R^2 para perturbações feitas para Biodiesel de Amendoim com modelo de Othmer-Tobias



Fonte: Autor, 2022

Gráfico 3 - Valores de R^2 para perturbações feitas para Biodiesel de Amendoim para Modelo de Hand

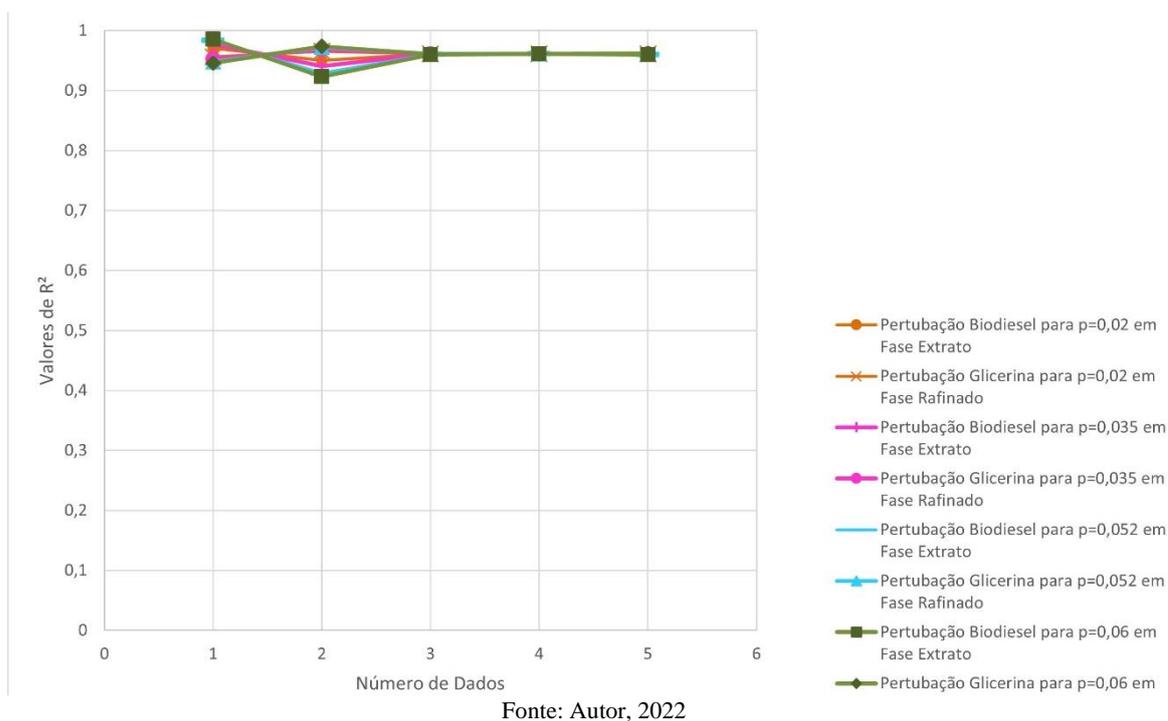


Fonte: Autor, 2022

É possível notar que, para as correlações de Othmer-Tobias, expostas no Gráfico 2, R^2 também sofre variação significativa, no entanto, para Hand, expostas no Gráfico 3, a variação é mínima e mostra que o mesmo não foi tão sensível ao erro.

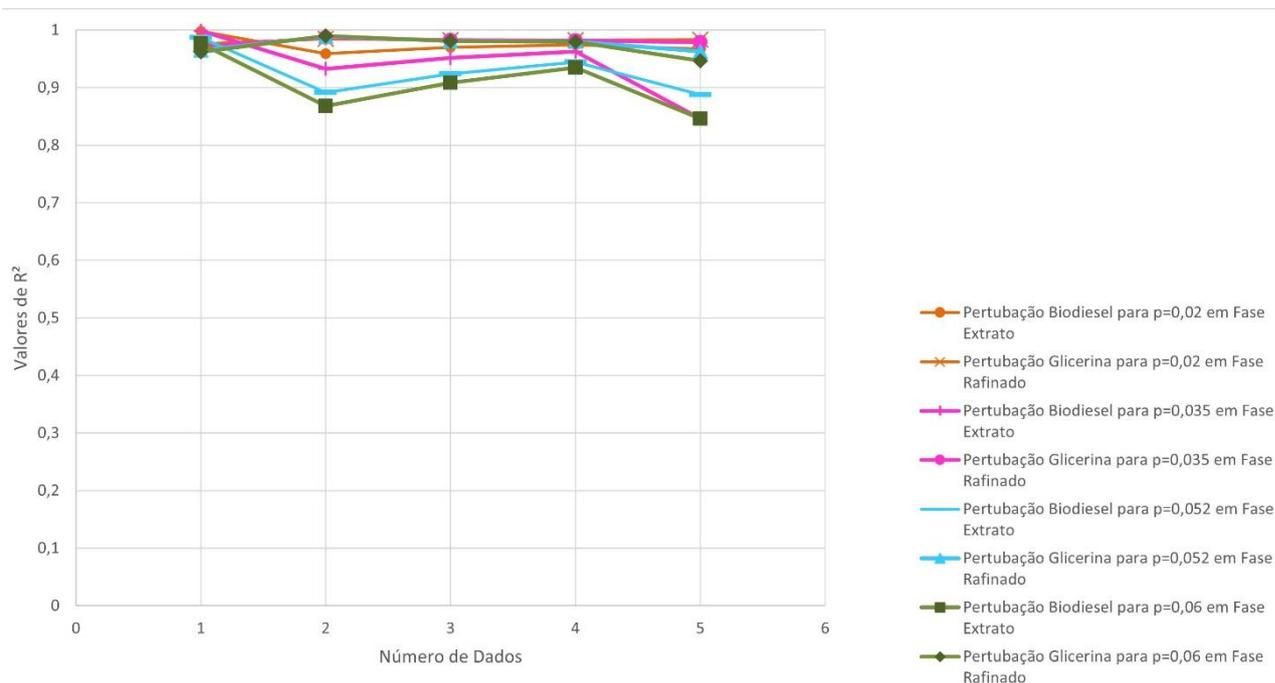
O Gráfico 4 abaixo mostra os dados plotados correspondentes ao Apêndice B que consiste nas perturbações feitas nos dados da Tabela 2, localizada no Anexo A, para Biodiesel obtido a partir de semente de Pinhão-Manso:

Gráfico 4 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Pinhão-Manso para modelo proposto



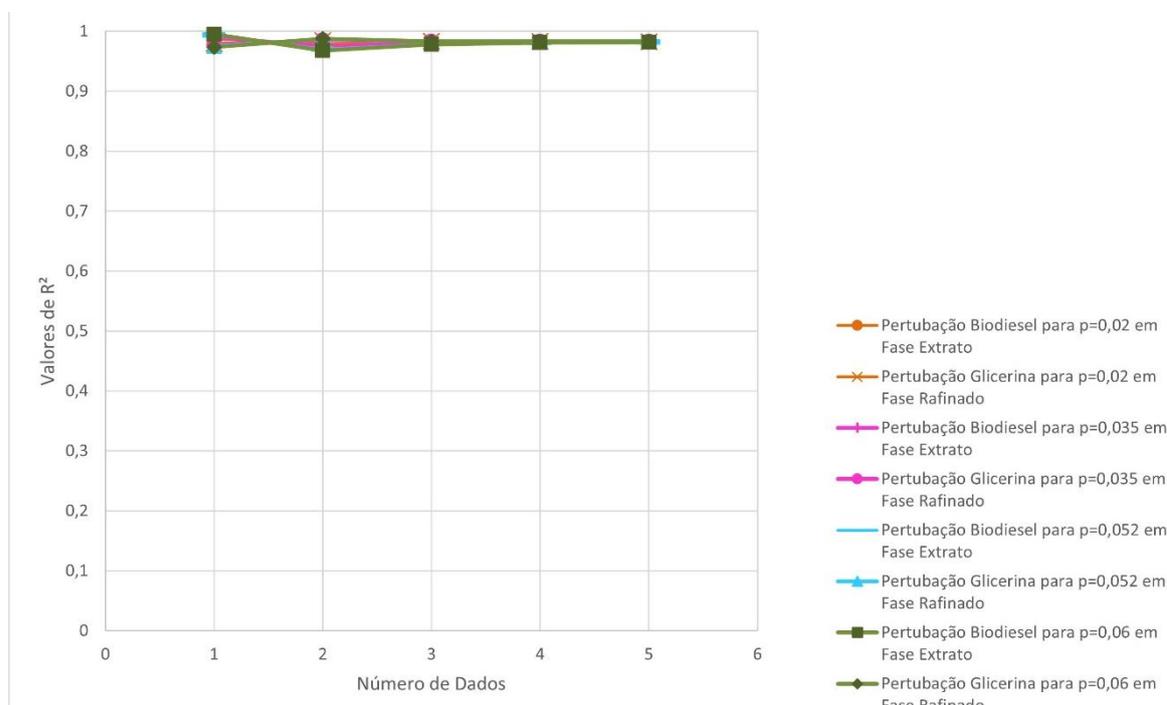
Os mesmos dados da Tabela 2 foram expostos ao erro, dessa com R^2 obtido a partir de ajustes feitos com a correlação de Othmer-Tobias. Já no Gráfico 6, foi utilizado as correlações de Hand. Os dados dos Gráficos 5 e 6 se encontram detalhados no Apêndice B.

Gráfico 5 - Valores de R² para perturbações em Biodiesel de Pinhão-Manso para modelo de Othmer-Tobias



Fonte: Autor, 2022

Gráfico 6 - Valores de R² para perturbações em Biodiesel de Pinhão-Manso para modelo de Hand



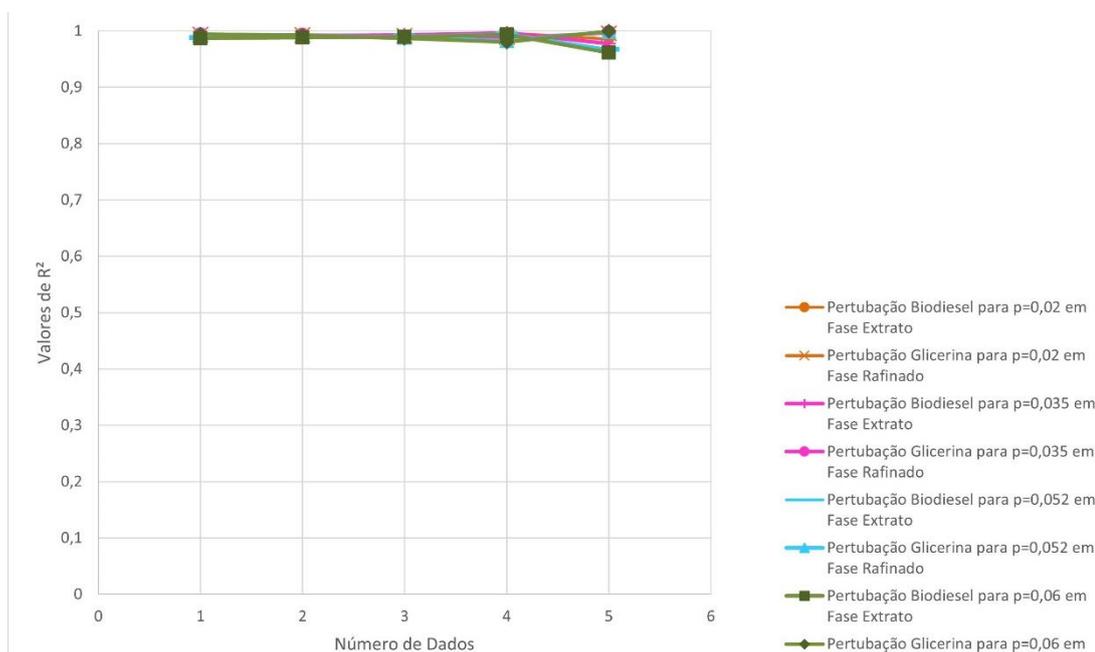
Fonte: Autor, 2022

É possível notar no Gráfico 5 que, para o Biodiesel de Pinhão-Manso, o modelo de Othmer-Tobias obteve maior sensibilidade ao erro, apresentando maior variação de R². Já a correlação proposta, bem como a de Hand, expostas no Gráfico 4 e Gráfico 6, respectivamente,

apresentaram pouca variação de R^2 , demonstrando pouca sensibilidade ao erro. Diferente do Biodiesel de Amendoim, para o modelo proposto, o Biodiesel de Pinhão-Manso, não demonstrou a mesma sensibilidade ao erro.

Ademais, tem-se o Gráfico 7, que mostra os dados plotados correspondentes ao Apêndice C que consiste nas perturbações feitas nos dados da Tabela 3, no Anexo A, para o Biodiesel de Semente de Algodão.

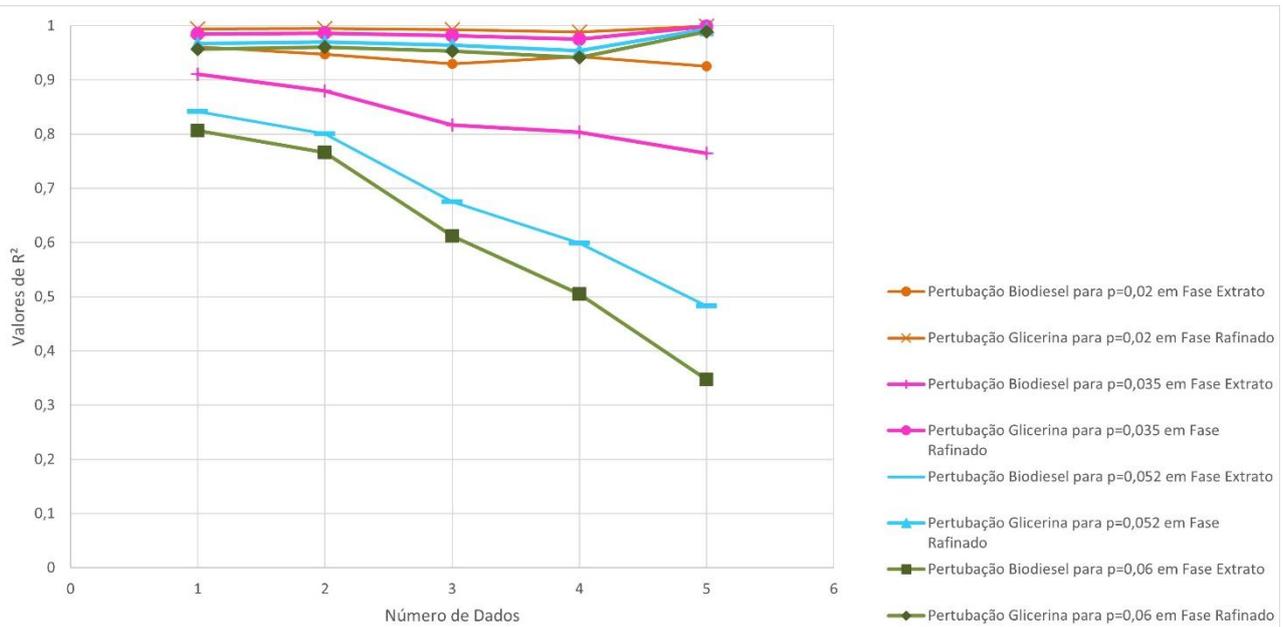
Gráfico 7 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Algodão



Fonte: Autor, 2022

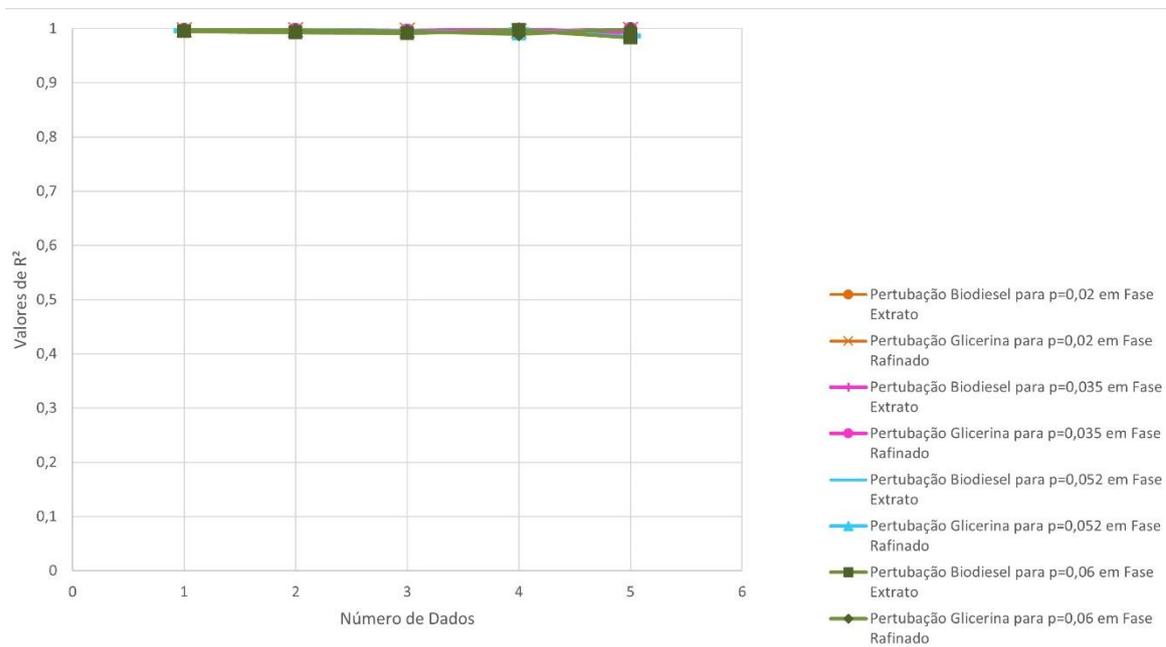
No Gráfico 7, semelhante ao Biodiesel de Pinhão-Manso, o Biodiesel de Semente de Algodão, praticamente, não sofreu alterações em seu R^2 , demonstrando pouquíssima sensibilidade ao erro. Abaixo, os Gráficos 8 e 9, mostram o R^2 dos dados de Biodiesel de Semente de Algodão quando submetidos as correlações de Othmer-Tobias e Hand, respectivamente. Ambos os dados dos Gráficos 8 e 9 encontram-se expostos no Apêndice C.

Gráfico 8 - Valores de R² para perturbações em Biodiesel de Semente de Algodão para modelo de Othmer-Tobias



Fonte: Autor, 2022

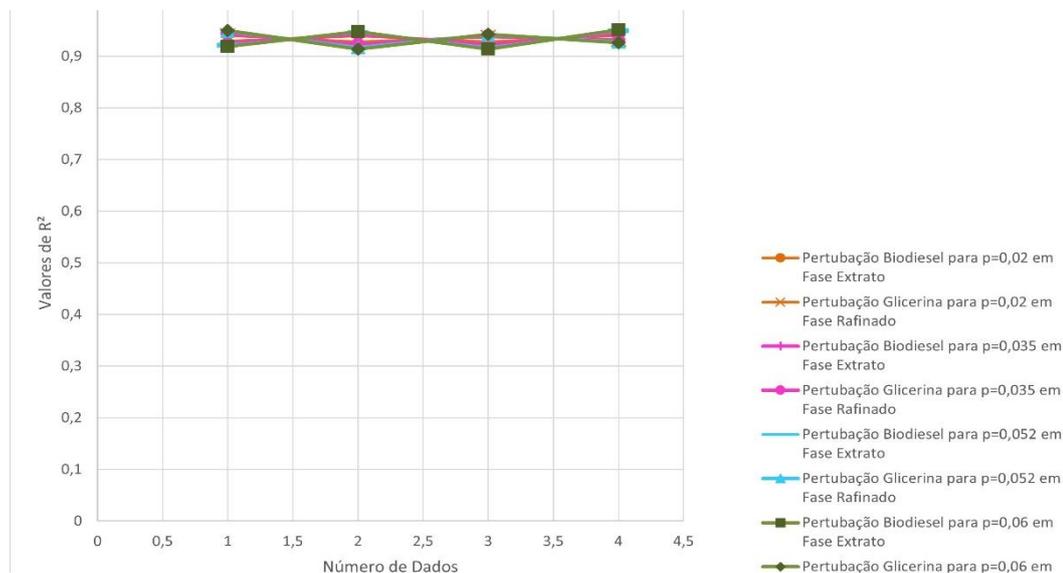
Gráfico 9 - Valores de R² para perturbações em Biodiesel de Algodão para modelo de Hand



Fonte: Autor, 2022

Como mostra o Gráfico 8, a correlação de Othmer-Tobias apresentou grande sensibilidade ao erro para os dados de Biodiesel de Semente de Algodão. Já para o modelo de Hand, como mostra o Gráfico 9, a variação de R² foi mínima, mostrando que a correlação não teve tanta sensibilidade ao erro.

Gráfico 10 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Resíduo de Frango para modelo proposto

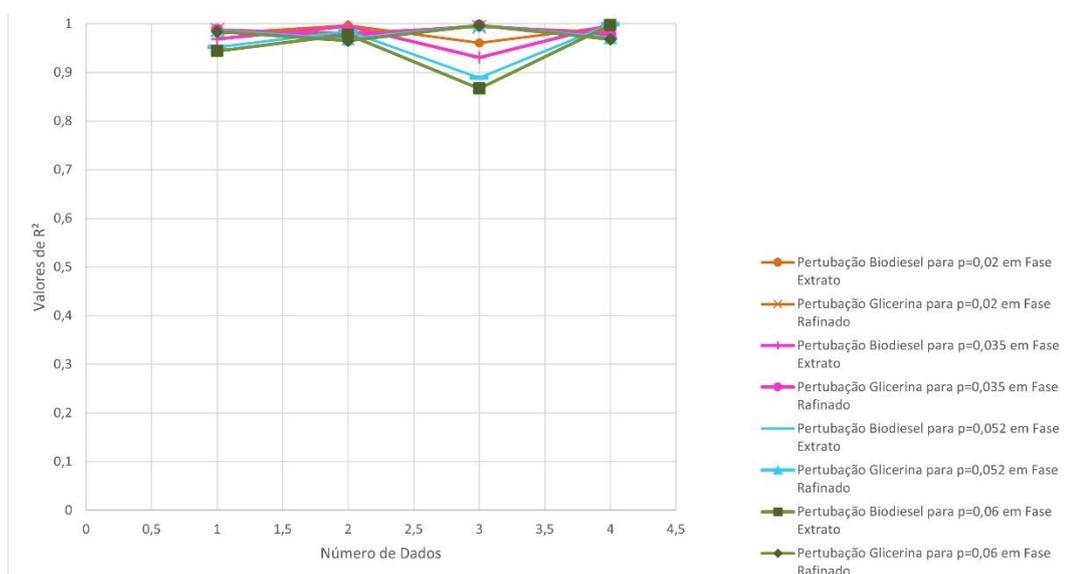


Autor, 2022.

O Gráfico 10 acima mostra as variações de R^2 dos dados de Biodiesel de Resíduo de Frango, detalhados na Tabela 4, no Anexo A, quando estes são expostos aos erros. É possível notar uma maior variação de R^2 em comparação ao Biodiesel de Pinhão-Manso e Biodiesel de Semente de Algodão. Os Gráficos 11 e 12 abaixo mostram as variações de R^2 quando expostas ao erro utilizando as correlações de Othmer-Tobias e Hand, respectivamente.

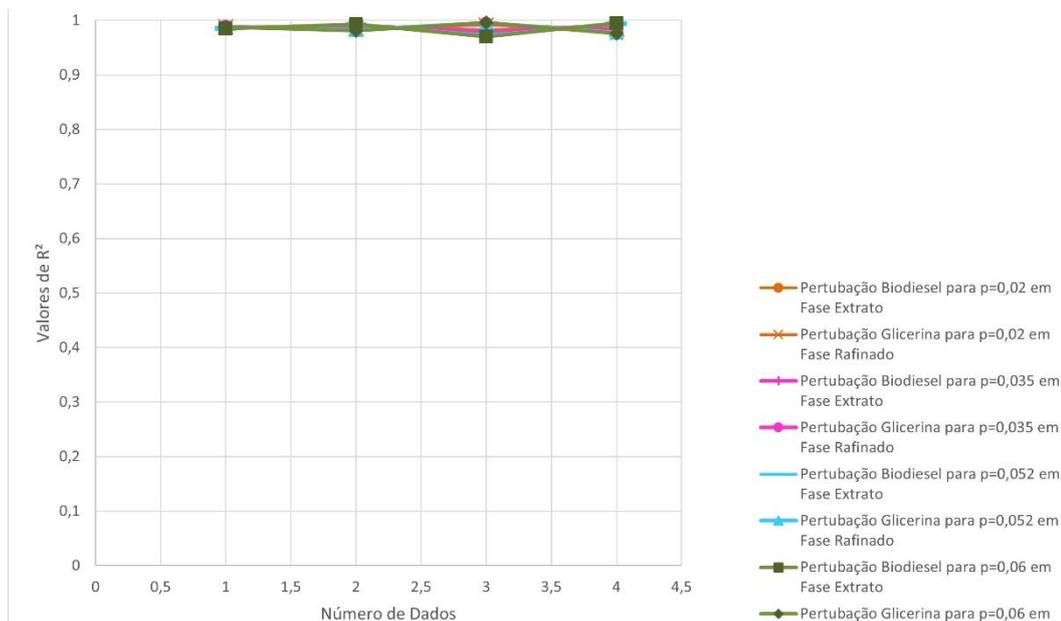
Dados do Gráfico 11 e Gráfico 12 encontram-se detalhados no Apêndice D.

Gráfico 11 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Resíduo de Frango para modelo de Othmer-Tobias



Autor, 2022.

Gráfico 12 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Resíduo de Frango para modelo de Hand

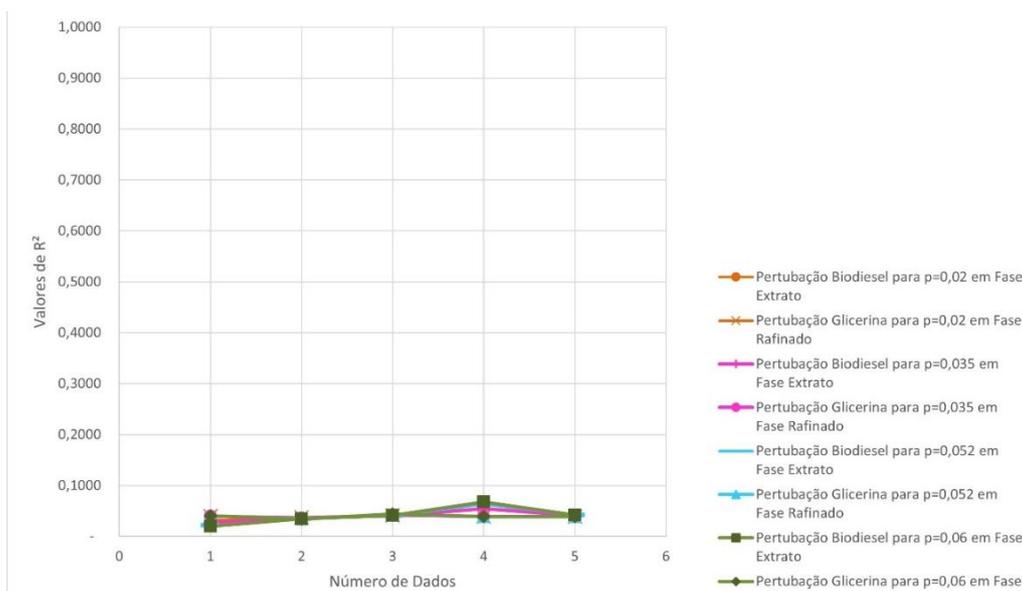


Autor, 2022.

A correlação de Othmer-Tobias, apresentada no Gráfico 11, mostrou maior sensibilidade ao erro quando comparada com o modelo proposto, no entanto, o modelo proposto, mostrado no Gráfico 10, teve maior sensibilidade ao erro do que a correlação de Hand exposta no Gráfico 12.

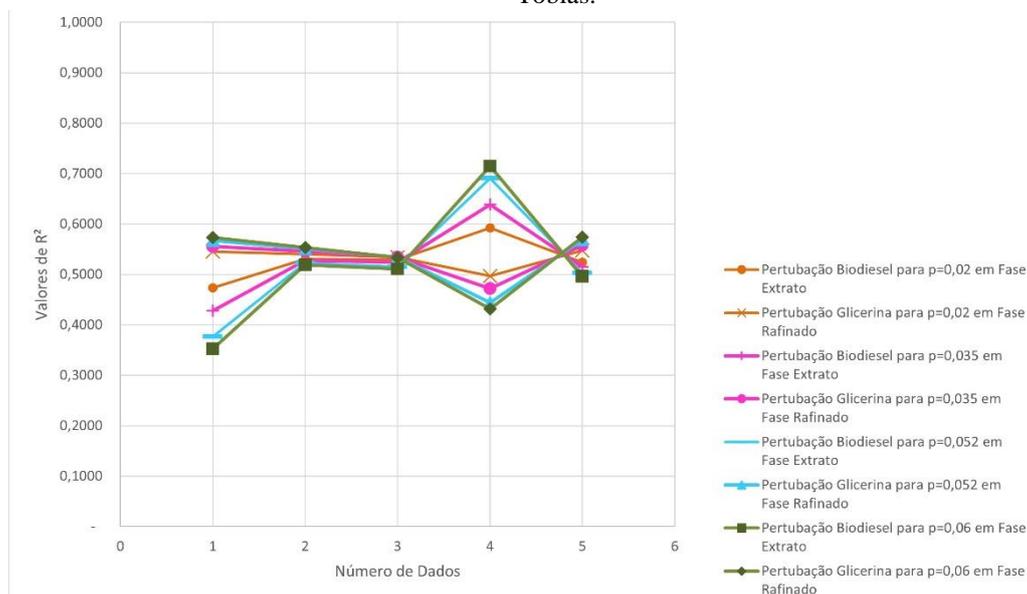
O Gráfico 13 abaixo mostra os dados plotados da correspondentes ao Apêndice E que consiste nas perturbações feitas nos dados da Tabela 5. Neste, é possível notar que, além de uma baixa variação de R^2 , também apresentou valores extremamente baixos do mesmo, com $R^2 < 0,1$. O Gráfico 14 e o Gráfico 15 mostra esses mesmos dados do Biodiesel de Semente de Catolé quando expostos ao erro, dessa vez utilizando os modelos de Othmer-Tobias e Hand, respectivamente, como mostra abaixo.

Gráfico 13 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Semente de Catolé para modelo proposto



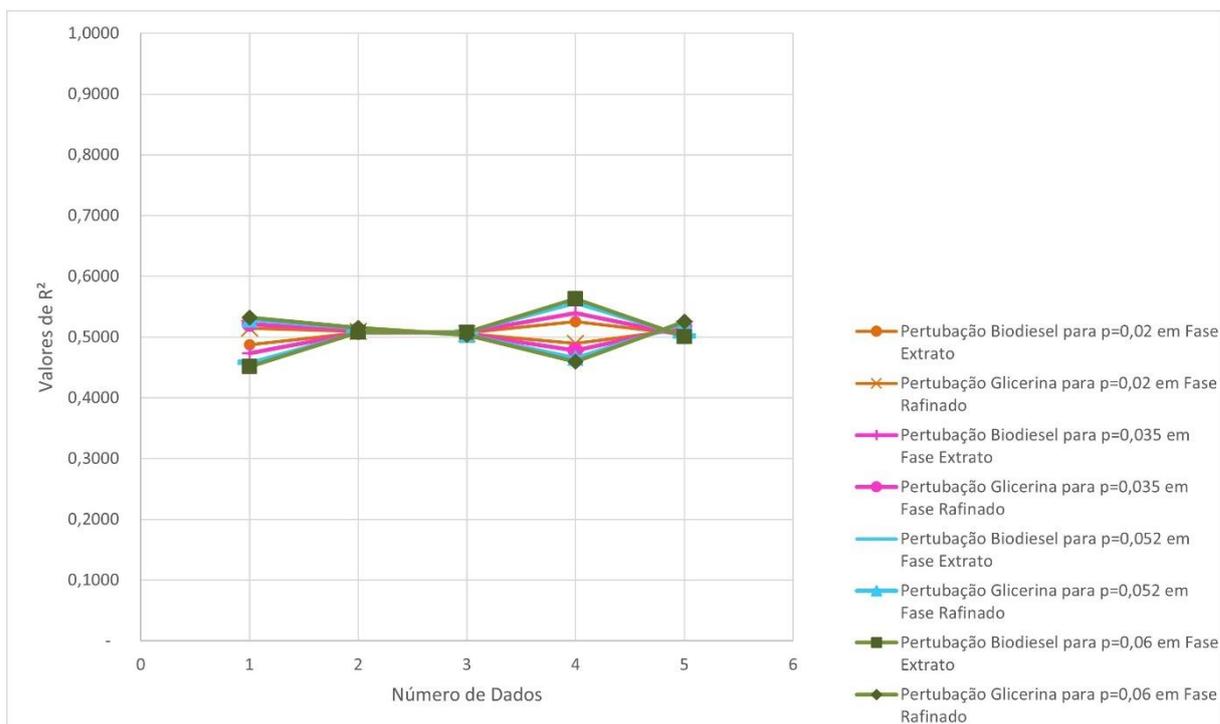
Fonte: Autor, 2022

Gráfico 14 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Semente de Catolé para modelo de Othmer-Tobias.



Fonte: Autor, 2022

Gráfico 15 - Valores de R^2 para perturbações em Biodiesel de Semente de Catolé para modelo de Hand.



Fonte: Autor, 2022

Mesmo que para as correlações de Othmer-Tobias e Hand os valores de R^2 tenham sido maiores do que os encontrados com o modelo proposto, tais valores ainda são significativamente baixos, mostrando baixa confiabilidade dos dados.

Os dados do Gráfico 14 e do Gráfico 15 também encontram-se detalhados no Apêndice E.

5. CONCLUSÃO

A constante busca por ferramentas que facilitem o estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido é importante pois essas irão otimizar o entendimento do processo quando aplicados a larga escala, em processos industriais, por exemplo. Muito se busca diferentes fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, tendo a em vista a larga necessidade energética no cenário mundial, bem como os baixos impactos ambientais que ele traz na sua queima. Com isso, as correlações matemáticas sempre serão exploradas e estudados para fins de estudo e previsão de dados.

Neste estudo foi desenvolvido uma correlação matemática que pudesse descrever dados do equilíbrio líquido-líquido para produção de biodiesel, utilizando-se de testes de erro para comprovar sua boa aplicação, propondo uma equação que considerasse todos os componentes – biodiesel, glicerina e álcool – presentes em ambas as fases, mesmo que em quantidades pequenas. Sendo assim, observou-se que, com a correlação obtida, pode-se prever bem os dados para o biodiesel obtido a partir de óleo de amendoim, demonstrando uma satisfatória sensibilidade ao erro a partir das perturbações feitas. O mesmo não pode ser dito para o biodiesel de pinhão-manso, semente de algodão, resíduo de frango e semente de catolé. Os valores de correlações destes tiveram quase nenhuma alteração, ou seja, não tiveram sensibilidade ao erro, assim como nas correlações clássicas. Sendo a correlação de Othmer-Tobias mais sensível ao erro em todos os casos. Porém, o modelo proposto apresentou maior sensibilidade ao erro do que a correlação de Hand, demonstrando uma maior variação de R^2 .

Além disso, os dados para biodiesel de semente de catolé mostraram valores inviáveis de R^2 , mostrando a possibilidade de que o experimento não tenha sido satisfatoriamente feito ou que o mesmo não constitui uma boa matéria-prima para obtenção de biodiesel.

Para trabalhos futuros, tendo em vista que é possível obter biodiesel de diversas outras oleaginosas, e neste estudo foram realizados testes em apenas cinco destas, sugere-se o estudo da obtenção do biodiesel para outras fontes de matéria-prima, com análise da correlação obtido. Além disso, seria interessante também um estudo que verificasse se a temperatura possui influência ou não na correlação obtida e na sua sensibilidade ao erro.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR nº 14.787 Espaço Confinado – Prevenção de acidentes, procedimentos e medidas de proteção. São Paulo: ABNT. 2001.

BACHMAN, I., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 38 (1940)

BASSO, Rodrigo Corrêa; MEIRELLES, Antônio José de Almeida; BATISTA, Eduardo Augusto Caldas. **Liquid–liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethylic biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K= (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling.** *Fluid Phase Equilibria*, Volume 333, 2012, pag. 55-62.

BRAGA, DE ; CANTARELLI-LOPES, GABRIELA ; DE, GUSMÃO ; SOLETTI, JOÃO . **Liquid-liquid equilibrium for systems composed by biodiesel from Catolé oil (*Syagrus cearensis*) - methanol and glycerol.** *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly JCR* , v. 15, p. 21-21, 2019.

CARNITI, P., CORI, L. and RAGAINI, V. **A Critical Analysis of the Hand and Othmer-Tobias Correlations.** 1978. *Fluid Phase Equilibria*, 2: 39-47.

COÊLHO, D. G.; Delcolle, R. ; CARVALHO, S. H. V ; Soletti, J. I. . **Estudo do equilíbrio líquido-líquido em sistemas biodiesel de pinhão manso-álcool (metanol/etanol)-glicerina: modelagem matemática.** In: VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica, 2015, Aracaju. VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica, 2015.

CRESMASCO, Marco Aurélio. **Vale a Pena Estudar Engenharia Química.** 3ª Edição. São Paulo: Blücher, 2015.

CSERNICA, Stephen N. and HSU, James T. **Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel-Glycerol-Methanol.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 2, 1012–1016.

FRANCO, Ivan Carlos. **Modelagem e Simulação de Processos Químicos.** *The Journal of Engineering and Exact Sciences.* – JCEC, Vol. 7, No 4. 15 de Junho de 2021.

FRANÇA, Bruno Bôscaro. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Biodiesel de Mamona + Glicerina + Álcool**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2008.

HACKBART, Luciana Meireles. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenolágua-Solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica**. Tese (Mestrado) – Curso de Engenharia de Processos Químicos e Térmicos da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

JARDINE, José Gilberto et al. **Considerações sobre Biodiesel como Biocombustível Alternativo ao Diesel**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Informática Agropecuária. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Campinas, SP. 2009.

MERZOUGUI, A., BONILLA-PETRICIOLET, A., HASSEINE, A., LAIADI, D., LABED, N.. **Modeling of liquid-liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization**. Fluid Phase Equilibria, Volume 388, 2015, pag. 84-92.

MESQUITA, Francisca M. R.; BESSA, Aline M.M.; LIMA, Daniel D.; SANT'ANA, Hosiberto B. de; SANTIAGO-AGUIAR. **Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15 K**. Fluid Phase Equilibria, Volume 318, 2012, pag. 51-55.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Secretária de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Biodiesel. Brasília, 2009.

OTHMER, Donald F. and TOBIAS, Philip E.. **The Line Correlation**. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 34, No. 6. 1942.

PIGHINELLI, Anna Letícia Montenegro Turtelli. **Extração Mecânica de Óleos de Amendoim e de Girassol para Produção de Biodiesel Via Catálise Básica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

RAMOS, L.P. et al. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química. Vol. 3, No 5, p. 385-405. 22 de outubro de 2011.

REIZNAUTT, Quelen Bulow. **Físico-Química Experimental: Uma Proposta para Abordar Equilíbrio de Fases em Sistemas Ternários**. Quim. Nova, Vol. 36, No. 9, 1447-1452, 2013. 01 de Julho de 2013.

SENA, Suzana Rayanne de Castro. **Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema de Biodiesel de Óleo de Semente de Melão (*Cucumis melo L.*) + Metanol + Glicerina**. Tese (Mestrado) – Curso de Engenharia de Processos Químicos e Térmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.

SILVA, Isabelle Maria de Lima. **Simulação da produção de biodiesel de rejeitos de frango em regime estacionário**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas. Orientador: Dayana de Gusmão Coêlho.

SOUZA, Renata Cristina Oliveira de. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Ternários Contendo Líquido Iônico (Butirato de 2-Hidroxiethylamônio) + Etanol + Acetato (Acetato de Butila, Acetato de Pentila e Acetato de Hexila) a 25°C**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Belém, 2018.

TOLEDO, I. E. P. ; Pinto, L. F. ; Meili, L. ; Coêlho, D. G. ; CARVALHO, S. H. V ; Soletti, J. I. . **Experimental investigation for the liquid-liquid equilibrium of the system peanut oil biodiesel + glycerol + ethanol**. In: IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada e V Escola de Termodinâmica, 2017, Porto Alegre. IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada e V Escola de Termodinâmica, 2017.

TREYBAL, Robert E. **Liquid Extraction – Chemical Engineering Series**. New York University. 1ª ed. New York: McGraw-Hill,1951.

TREYBAL, Robert E. **Extracción en Fase Líquida**. 2ª ed. México: McGraw-Hill,1968.

URQUIAGA, Segundo. **Produção de biocombustíveis: A questão do balanço energético**. Revista de Política Agrícola. Ano XIV - Nº 1 - Jan./Fev/Mar. 2005.

APÊNDICE A

PERTURBAÇÕES NO SISTEMA BIODIESEL DE

AMENDOIM/GLICERINA/ETANOL

Tabela 6 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,02$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,8347	0,8842	0,8905	0,8213	0,8765	0,8922
2	0,818	0,8583	0,8913	0,8235	0,8829	0,8915
3	0,7777	0,8291	0,8891	0,8276	0,8841	0,8919
4	0,7035	0,8051	0,8797	0,8378	0,8867	0,899
5	0,8426	0,9472	0,9037	0,8079	0,8568	0,8801

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 7 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,035$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,8394	0,8683	0,89	0,821	0,8730	0,893
2	0,8091	0,8351	0,8913	0,825	0,8853	0,8918
3	0,7354	0,7760	0,8874	0,831	0,8873	0,8922
4	0,601	0,7315	0,8708	0,849	0,8926	0,9047
5	0,8580	0,9827	0,9127	0,798	0,8400	0,8717

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 8 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,052$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,841	0,8219	0,8895	0,821	0,8661	0,8938
2	0,795	0,8049	0,8912	0,825	0,887	0,892
3	0,683	0,7055	0,8851	0,833	0,8898	0,8923
4	0,484	0,6331	0,8606	0,862	0,8987	0,9109
5	0,875	0,9967	0,9222	0,787	0,8201	0,8622

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 9 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,06$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,84	0,7803	0,8892	0,82	0,8616	0,8942
2	0,787	0,7903	0,8912	0,825	0,8874	0,8921
3	0,658	0,6704	0,8839	0,834	0,8905	0,8922
4	0,432	0,5835	0,8557	0,867	0,9013	0,9137
5	0,882	0,9915	0,9264	0,782	0,8105	0,8577

Fonte: Autor, 2022.

APÊNDICE B

**PERTURBAÇÕES NO SISTEMA BIODIESEL DE PINHÃO-
MANSO/GLICERINAMETANOL**

Tabela 10 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,02$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,971	0,9982	0,9876	0,9562	0,9760	0,9798
2	0,95	0,9589	0,9783	0,9656	0,9850	0,9845
3	0,961	0,9700	0,9816	0,9612	0,9825	0,9831
4	0,961	0,9745	0,9822	0,9614	0,9822	0,9829
5	0,961	0,9669	0,9824	0,9615	0,9831	0,9828

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 11 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,035$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,977	0,9989	0,9907	0,952	0,9711	0,9776
2	0,941	0,9323	0,9747	0,969	0,9870	0,9857
3	0,961	0,9518	0,9806	0,961	0,9823	0,9833
4	0,961	0,9626	0,9818	0,961	0,9818	0,983
5	0,961	0,8458	0,9822	0,962	0,9788	0,9829

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 12 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,052$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,983	0,9870	0,9937	0,948	0,9649	0,9749
2	0,929	0,8916	0,9702	0,972	0,9890	0,987
3	0,96	0,9238	0,9792	0,961	0,9814	0,9834
4	0,961	0,9445	0,9812	0,961	0,9806	0,9831
5	0,96	0,8877	0,982	0,962	0,9629	0,983

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 13 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,06$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,985	0,9768	0,9948	0,946	0,9618	0,9737
2	0,923	0,8684	0,9679	0,973	0,9899	0,9876
3	0,96	0,9085	0,9784	0,961	0,9808	0,9835
4	0,961	0,9348	0,9809	0,961	0,9799	0,9831
5	0,96	0,8458	0,9818	0,962	0,9464	0,9831

Fonte: Autor, 2022.

APÊNDICE C

PERTURBAÇÕES NO SISTEMA BIODIESEL DE SEMENTE DE

ALGODÃO/GLICERINA/ETANOL

Tabela 14 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,02$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,991	0,9615	0,9972	0,9933	0,9941	0,9979
2	0,9921	0,9472	0,9968	0,9926	0,9947	0,9979
3	0,9936	0,9298	0,9972	0,9913	0,9925	0,9973
4	0,9963	0,9426	0,9996	0,9893	0,9882	0,9958
5	0,9852	0,9255	0,9945	0,9955	0,9997	0,9988

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 15 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,035$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTMHER	R² - HAND
1	0,99	0,9104	0,9965	0,994	0,9845	0,9979
2	0,991	0,8795	0,9956	0,993	0,9859	0,9979
3	0,993	0,8170	0,9957	0,99	0,9820	0,9967
4	0,997	0,8034	0,9996	0,986	0,9750	0,994
5	0,978	0,7645	0,9911	0,997	0,9983	0,9994

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 16 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,052$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,988	0,8420	0,9955	0,994	0,9670	0,9978
2	0,989	0,8007	0,9939	0,992	0,9699	0,9977
3	0,991	0,6749	0,993	0,988	0,9639	0,9957
4	0,995	0,5989	0,9981	0,982	0,9539	0,9915
5	0,967	0,4826	0,986	0,999	0,9932	0,9997

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 17 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,06$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,987	0,8065	0,995	0,994	0,9565	0,9977
2	0,988	0,7663	0,9929	0,992	0,9602	0,9975
3	0,989	0,6120	0,9914	0,987	0,9533	0,9951
4	0,994	0,5050	0,9969	0,98	0,9417	0,9902
5	0,961	0,3471	0,9832	0,999	0,9893	0,9997

Fonte: Autor, 2022.

APÊNDICE D

PERTURBAÇÕES NO SISTEMA BODIESEL DE RESÍDUO DE

FRANGO/GLICERINA/ETANOL

Tabela 14 – Valores de R^2 para perturbações feitas com $p = 0,02$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R^2	R^2 - OTHMER	R^2 - HAND	R^2	R^2 - OTMHER	R^2 - HAND
1	0,9293	0,9797	0,9871	0,9401	0,9879	0,9882
2	0,939	0,9967	0,9898	0,9276	0,9814	0,9858
3	0,9279	0,9606	0,9827	0,9372	0,9934	0,9916
4	0,9402	0,9946	0,9904	0,9317	0,9823	0,9843

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 15 – Valores de R^2 para perturbações feitas com $p = 0,035$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R^2	R^2 - OTHMER	R^2 - HAND	R^2	R^2 - OTMHER	R^2 - HAND
1	0,925	0,9685	0,9863	0,944	0,9872	0,9882
2	0,942	0,9950	0,9912	0,923	0,9760	0,9842
3	0,923	0,9308	0,9784	0,939	0,9959	0,9937
4	0,944	0,9981	0,9922	0,93	0,9775	0,9814

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 16 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,052$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,921	0,9520	0,9852	0,948	0,9854	0,988
2	0,946	0,9851	0,9924	0,917	0,9689	0,9824
3	0,917	0,8890	0,9731	0,942	0,9968	0,9955
4	0,949	0,9989	0,994	0,927	0,9712	0,9777

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 17 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,06$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,919	0,9434	0,9847	0,95	0,9843	0,9878
2	0,947	0,9776	0,993	0,914	0,9652	0,9815
3	0,913	0,8671	0,9704	0,943	0,9967	0,9961
4	0,951	0,9975	0,9948	0,926	0,9678	0,9758

Fonte: Autor, 2022.

APÊNDICE E

PERTURBAÇÕES NO SISTEMA BIODIESEL DE SEMENTE DE

CATOLÉ/GLICERINA/ETANOL

Tabela 14 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,02$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTHMER	R² - HAND
1	0,0319	0,4732	0,4876	0,0397	0,5453	0,5146
2	0,0376	0,5310	0,5072	0,0375	0,5405	0,5096
3	0,04	0,5291	0,5072	0,0411	0,5343	0,5055
4	0,0635	0,5925	0,5255	0,0393	0,4972	0,4898
5	0,0403	0,5243	0,5045	0,0393	0,5473	0,5129

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 15 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,035$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R²	R² - OTHMER	R² - HAND	R²	R² - OTHMER	R² - HAND
1	0,0269	0,4277	0,4738	0,04	0,5553	0,521
2	0,0364	0,5277	0,5074	0,036	0,5458	0,5118
3	0,0404	0,5237	0,5076	0,042	0,5346	0,5048
4	0,0549	0,6384	0,5397	0,039	0,4718	0,478
5	0,041	0,5154		0,039	0,5577	

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 16 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,052$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,022	0,3763	0,4583	0,04	0,5672	0,5284
2	0,035	0,5223	0,5079	0,035	0,5512	0,5142
3	0,041	0,5153	0,5079	0,044	0,5341	0,5038
4	0,064	0,6906	0,5555	0,039	0,4440	0,4651
5	0,042	0,5029	0,5014	0,039	0,5688	0,5229

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 17 – Valores de R² para perturbações feitas com $p = 0,06$

Pontos	Modificando Biodiesel – Fase Extrato			Modificando Glicerina – Fase Refinado		
	R ²	R ² - OTHMER	R ² - HAND	R ²	R ² - OTMHER	R ² - HAND
1	0,02	0,3524	0,4512	0,04	0,5731	0,532
2	0,034	0,5192	0,5079	0,034	0,5535	0,5154
3	0,041	0,5106	0,5079	0,044	0,5337	0,5033
4	0,068	0,7148	0,5628	0,039	0,4313	0,4593
5	0,042	0,4961	0,5006	0,039	0,5738	0,5253

Fonte: Autor, 2022.

ANEXO A

Tabela 1 – Dados obtidos do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema biodiesel de amendoim, glicerina e etanol.

Pontos	FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
	BIODIESEL	GLICERINA	ÁLCOOL	GLICERINA	BIODIESEL	ÁLCOOL
	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
1	0,931235515	0,02776	0,041	0,8823643	-0,0223	0,1399
2	0,896502651	0,0192	0,0843	0,7357464	-0,0019	0,2662
3	0,849146021	0,01555	0,1353	0,5734568	0,02054	0,406
4	0,811519115	0,01718	0,1713	0,4586467	0,03645	0,5049
5	0,7988	0,0191	0,182	0,544	0,0132	0,4427

Fonte: Tôledo, 2017.

Tabela 2 – Dados obtidos do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema biodiesel de pinhão-manso, glicerina e metanol.

Pontos	FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
	BIODIESEL	GLICERINA	ÁLCOOL	GLICERINA	BIODIESEL	ÁLCOOL
	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
1	0,7568	0,0183	0,2248	0,4805	0,0143	0,5052
2	0,7294	0,0174	0,2531	0,3503	0,0175	0,6322
3	0,8176	0,0191	0,1632	0,6056	0,012	0,3823
4	0,8575	0,0182	0,1242	0,7375	0,0093	0,2531
5	0,9305	0,0219	0,0476	0,9309	0,0248	0,0443

Fonte: Côelho, 2015.

Tabela 3 – Dados obtidos do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema biodiesel de semente de algodão, glicerol e etanol.

Pontos	FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
	BIODIESEL	GLICERINA	ÁLCOOL	GLICERINA	BIODIESEL	ÁLCOOL
	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
1	0,9095	0,0218	0,0687	0,8652	0,0245	0,1103
2	0,8932	0,0217	0,0851	0,8157	0,0243	0,1600
3	0,8728	0,0216	0,1056	0,7515	0,0237	0,2248
4	0,8555	0,0215	0,1230	0,6986	0,023	0,2784
5	0,8394	0,0215	0,1391	0,6323	0,0218	0,3459

Fonte: Mesquita, 2011.

Tabela 4 – Dados obtidos do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema biodiesel de resíduo de frango, glicerol e etanol.

Pontos	FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
	BIODIESEL	GLICERINA	ÁLCOOL	GLICERINA	BIODIESEL	ÁLCOOL
	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
1	0,852	0,003	0,145	0,597	0	0,415
2	0,891	0	0,117	0,709	0	0,338
3	0,792	0,02	0,188	0,479	0,024	0,497
4	0,698	0,047	0,255	0,39644	0,057	0,569

Fonte: Braga, 2019.

Tabela 5 – Dados obtidos do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema biodiesel de semente de catolé, glicerol e etanol.

Pontos	FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
	BIODIESEL	GLICERINA	ÁLCOOL	GLICERINA	BIODIESEL	ÁLCOOL
	a ₁	b ₁	c ₁	a ₂	b ₂	c ₂
1	0,64872	0,0629	0,3011	0,3225	0,0747	0,6028
2	0,7681	0,0474	0,1845	0,4907	0,0578	0,4515
3	0,7164	0,0474	0,2362	0,4397	0,0549	0,5054
4	0,6144	0,0694	0,3163	0,4401	0,0699	0,49
5	0,8406	0,0786	0,0808	0,563	0,07	0,3674

Fonte: Silva, 2019.