

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MODELAGEM, SIMULAÇÃO, OTIMIZAÇÃO E**  
**CONTROLE DE PROCESSOS**

**ANDERSON CORREIA DA SILVA**

**BIODIESEL DE GERGELIM (*Sesamum indicum L.*):UM ESTUDO DE EQUILÍBRIO**  
**TERNÁRIO.**

**Maceió**

**2016**

ANDERSON CORREIA DA SILVA

**BIODIESEL DE GERGELIM (*Sesamum indicum L.*):UM ESTUDO DE EQUILÍBRIO  
TERNÁRIO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Profa. Dra. Sandra Helena Vieira

Co-orientadora: Profa. Dra. Dayana de Gusmão Coelho

Maceió

2016

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima**

S586b Silva, Anderson Correia da.  
Biodiesel de gergelim (*Sesamum indicum L.*): um estudo de equilíbrio ternário  
/ Anderson Correia da Silva. – 2016.  
78 f. : il.

Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Coorientadora: Dayana Gusmão Coelho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 63-71.

Anexos: f. 72-78.

1. Biodiesel. 2. Gergelim. 3. Glicerina. 4. Álcool. I. Título.

CDU: 662.756.3

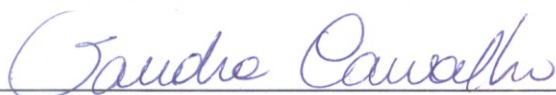
Anderson Correia da Silva

## BIODIESEL DE GERGELIM: UM ESTUDO DE EQUILÍBRIO TERNÁRIO

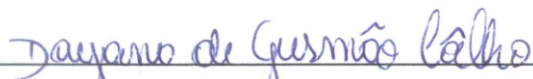
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 25 de Maio de 2016.

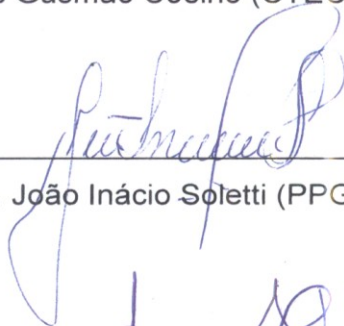
### BANCA EXAMINADORA



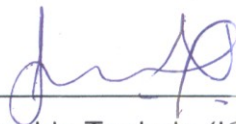
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho (PPGEQ/UFAL – Orientadora)



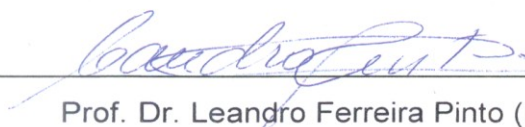
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dayana de Gusmão Coêlho (CTEC/UFAL – Coorientadora)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Josealdo Tonholo (IQB/UFAL)



Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto (PNPD-PPGEQ/UFAL)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a **Deus**, por tudo. Por todas as oportunidades, desafios, vitórias, por me sustentar fisicamente e espiritualmente durante toda a minha trajetória acadêmica, profissional, e me tornar capaz de seguir adiante com meus objetivos.

A minha mãe, **Marilene Maria da Silva**, a minha esposa, **Claude Chirle dos Santos Silva** e a minha amada filha, **Sarah Vitória Correia da Silva**, sou eternamente grato, por sempre contar com vocês ao meu lado, por me dar forças para eu não desistir, e sempre compreensivas nos momentos em que não pude estar presente.

A minha orientadora, **Sandra Helena Vieira Carvalho** e Co-orientadora, **Dayana Gusmão Coelho** por todo incentivo, confiança e por compartilhar conhecimentos, seja na sala de aula ou na bancada do laboratório, pelas oportunidades, as quais me foram concedidas e que contribuíram para o meu crescimento profissional.

E aos professores, **João Inácio Soletti**, **Josealdo Tonholo** e **Leandro Pinto**, por terem contribuído para melhoria deste trabalho.

## RESUMO

O uso de sementes oleaginosas como fonte para produção de biodiesel constitui-se em uma importante matéria prima, e o incentivo da sua produção contribui para o desenvolvimento agrário do país. Nesse sentido, foi realizado um estudo de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários: biodiesel etílico-glicerina- etanol e biodiesel metílico-glicerina-metanol a 313 K e 323 K. Os limites de miscibilidade ou curva binodal para estes sistemas foram obtidos pelo método da determinação do ponto de turbidez. Os dados para a construção das linhas de amarração foram determinados pela preparação de misturas de concentrações conhecidas dos três componentes na região de formação de duas fases. Estas misturas, após agitação, foram mantidas em repouso até a total separação das fases, e em seguida, esperou-se que o equilíbrio fosse atingido. Após, as amostras de ambas as fases, foram coletadas e analisadas em uma balança de secagem, onde foi determinado o percentual de álcool presente na fase rica em glicerina, e o percentual de álcool presente na fase rica em biodiesel. Os outros dois componentes biodiesel e glicerina, foram determinados através da equação encontrada pelos pontos da curva binodal do lado refinado, que é a fase rica em glicerina, e do lado extrato, que é a fase rica em biodiesel, e assim criadas a linhas de amarração as quais chamamos de *tie lines*. Neste trabalho foi avaliado o comportamento da curva binodal via rota etílica e metílica nas temperaturas de 313 K e 323 K , e o estudo de equilíbrio de fases para o sistema biodiesel do óleo de gergelim-glicerina-álcool. Os resultados obtidos apresentaram que o efeito da temperatura não influenciou para a solubilidade dos sistemas estudados, e que as curvas dos sistemas ficaram bem caracterizadas, sendo que, as curvas binodais do sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina apresentou semelhança entre si, porem, houve uma variação na região de imiscibilidade em relação ao sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina, tornando-a menor, apresentando um aumento na solubilidade entre os componentes. O modelo utilizado UNIQUAC forneceu uma boa representação dos dados experimentais, apresentando desvios padrão de 1,47% e 0,90% para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina e 0,49% e 0,21% para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina, assim como também houve pequena variação de solubilidade na variação da temperatura.

Palavras-chave: gergelim, equilíbrio líquido-líquido, biodiesel, glicerina, álcool.

## ABSTRACT

The use of oil seeds as a source for biodiesel production constitutes an important raw material, and the encouragement of their production contributes to the agricultural development of the country. In this sense, there was a liquid-liquid equilibrium study of ternary systems: ethyl-glycerina- biodiesel ethanol and methyl-glycerin-methanol biodiesel to 313 K and 323 K. The miscibility limits or bimodal curve for these systems were obtained by the method determining the turbidity point. Data for the construction of mooring lines were determined by preparing mixtures of known concentrations of the three components in the two-phase forming region. These blends, after stirring were maintained at rest until the total separation of the phases, and then it was expected that the equilibrium was reached. After the samples of both phases were collected and analyzed on a balance of drying, where the alcohol was determined percentage of the glycerin rich phase, and the alcohol percentage in rich phase biodiesel. The other two biodiesel components and glycerin were determined using the equation found by the points of the binodal curve raffinate side, which is the phase rich in glycerine, and side extract, which is rich phase biodiesel, and thus created the lines bollard which called tie lines. This study evaluated the behavior of the bimodal curve via ethylic route and methyl at temperatures of 313 K and 323 K, and the study of phase equilibrium for biodiesel system sesame-glycerine-alcohol oil. The results showed that the effect of temperature is not influenced to the solubility of the systems studied, and the curves of the systems were well characterized, and the binodal curves sesame oil biodiesel system + ethanol + glycerin showed similarity to each other, however, there was a variation in the immiscibility region in relation to biodiesel system sesame oil + glycerine + methanol, making it smaller, an increase in the solubility between components. The model used UNIQUAC provided a good representation of experimental data, showing a standard of 1.47% and 0.90% deviations for biodiesel systems sesame oil + glycerine + ethanol and 0.49% and 0.21% for systems biodiesel sesame oil + glycerine + methanol, and there was also slight variation in solubility temperature variation.

Keywords: sesame, liquid-liquid equilibrium, biodiesel, glycerin, alcohol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Reação de transesterificação de óleo vegetal.....	21
Figura 3.2- Esquema da reação de transesterificação.....	21
Figura 3.3 - Fluxograma etapas operacionais para produção de biodiesel.....	22
Figura 3.4- Leitura do diagrama ternário.....	25
Figura 4.1 - Fluxograma obtenção do biodiesel do óleo de gergelim.....	29
Figura 4.2 - mistura dos três componentes biodiesel de gergelim-glicerina-álcool.....	30
Figura 4.3 - Separação de fases, fase superior rica em biodiesel, fase inferior rica em glicerina.....	31
Figura 5.1-Cromatograma de B100 de gergelim, analisados no método GC- coluna curta.....	34
Figura 5.2 - Transesterificação do óleo da semente de gergelim.....	35
Figura 5.3 Processo de decantação e separação de fases.....	36
Figura 5.4 – Biodiesel de óleo de semente de gergelim.....	37
Figura 5.5-Curva binodal do sistema biodiesel do óleo de gergelim+ glicerina + metanol, a T=313 K.....	38
Figura 5. 6 – Curva binodal do sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a 323 K.....	39
Figura 5.7 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a T=313K e T=323K.....	40
Figura 5.8 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina e biodiesel do óleo de soja + metanol + glicerina.....	41
Figura 5.9 Curva binodal sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina com T=313 K.....	42
Figura 5.10 – Curva binodal, pontos de mistura obtida para o sistema biodiesel de gergelim + Etanol +Glicerina com T=323 K.....	43
Figura 5.11 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina e biodiesel do óleo de chichá + etanol + glicerina.....	44
Figura 5.12 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a T=313 K e T=323 K.....	45



Figura 5.13 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a T=313 K e T=323 K e biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a T=313 K e T=323 K.....	46
Figura 5.14 – Tie-lines do sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a T=313 K.....	48
Figura 5.15 – Tie-lines do sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a T=323K.....	50
Figura 5.16 – Tie-lines do sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a T=313K.....	51
Figura 5.17 – Tie-lines do sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a T=323K.....	53
Figura 5.18 – Correlação de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+etanol + glicerina a 313 K e 323 K.....	54
Figura 5.19 – Correlação de Hand para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+etanol + glicerina a 313 K e 323 K.....	54
Figura 5.20 – Correlação de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+metanol + glicerina a 313 K e 323 K.....	55
Figura 5.21 – Correlação de Hand para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+metanol + glicerina a 313 K e 323 K.....	55
Figura 5.22 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a temperatura 313 K.....	57
Figura 5.23 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ etanol+ glicerina a temperatura 323 K.....	58
Figura 5.24 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ metanol+ glicerina a temperatura 313 K.....	59
Figura 5.25 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ metanol+ glicerina a temperatura 323 K.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Conteúdo de óleo de fontes oleaginosas.....	16
Tabela 3.2 -Propriedades físicas das sementes de gergelim.....	17
Tabela 3.3-Composição média das sementes de gergelim e principais nutrientes.....	18
Tabela 4.1 - Parâmetros $r$ e $q$ do modelo termodinâmico UNIQUAC para o biodiesel metílicos e etílicos utilizados neste trabalho.....	32
Tabela 5.1 - Composição dos ácidos graxos do óleo de gergelim.....	35
Tabela 5.2-Frações mássicas dos componentes da curva binodal a $T=313$ K.....	38
Tabela 5.3-Frações mássicas dos componentes da curva binodal a $T=323$ K.....	39
Tabela 5.4 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal a $T=313$ K.....	42
Tabela 5.5-Frações mássicas dos componentes da curva binodal a $T=323$ K.....	43
Tabela 5.6 - Parâmetros da curva de calibração.....	47
Tabela 5.7 - Fração Mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.....	47
Tabela 5.8 Composição das Fases de Equilíbrio ( <i>tie-lines</i> ).....	48
Tabela 5.9 - Parâmetros das curvas de calibração.....	49
Tabela 5.10 - Fração Mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.....	49
Tabela 5.11- Composição das Fases de Equilíbrio ( <i>tielines</i> ).....	49
Tabela 5.12 - Parâmetros das curvas de calibração.....	50
Tabela 5.13 - Fração mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.....	51
Tabela 5.14 Composição das Fases de Equilíbrio ( <i>tie-lines</i> ).....	51
Tabela 5.15 - Parâmetros das curvas de calibração.....	52
Tabela 5.16 - Fração mássica do ponto de mistura e teor de álcoolna fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.....	52
Tabela 5.17 Composição das Fases de Equilíbrio ( <i>tielines</i> ).....	52
Tabela 5.18- valores de $A$ , $B$ e $R_2$ das correlações de Othmer-Tobias e Hand.....	55
Tabela 5.19 - valores de $A$ , $B$ e $R_2$ das correlações de Othmer-Tobias e Hand.....	56
A Tabela 5.20 apresenta os resultados das linhas de amarração através do modelo UNIQUAC as temperaturas $313$ K e $323$ K , assim como o desvio padrão .....	56
Tabela 5.21 - Linhas de amarração do modelo UNIQUAC a $313$ K e $323$ K para biodiesel metílico de gergelim + metanol + glicerina.....	58

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	14
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	14
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>3.1</b>	<b>Óleos vegetais</b> .....	14
<b>3.2</b>	<b>Gergelim(<i>Sesamum indicum L</i>)</b> .....	16
3.2.1	Composição química das sementes de gergelim.....	18
3.2.2	Óleo de gergelim.....	18
<b>3.3</b>	<b>Biodiesel</b> .....	19
3.3.1	História.....	19
3.3.2	Definição.....	21
3.3.3	Processo de produção de biodiesel.....	22
<b>3.4</b>	<b>Álcoois</b> .....	23
<b>3.5</b>	<b>Equilíbrio Líquido-Líquido</b> .....	23
<b>3.6</b>	<b>Diagrama de fases ternários</b> .....	25
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
<b>4.1</b>	<b>Índice de acidez</b> .....	27
<b>4.2</b>	<b>Caracterização do óleo de gergelim</b> .....	27
<b>4.3</b>	<b>Produção do biodiesel de gergelim</b> .....	28
<b>4.4</b>	<b>Determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido</b> .....	30
<b>4.5</b>	<b>Determinação das <i>tie-lines</i></b> .....	31
<b>4.6</b>	<b>Modelo termodinâmico</b> .....	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	34
<b>5.1</b>	<b>Índice de acidez</b> .....	34
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do óleo de gergelim</b> .....	34
<b>5.3</b>	<b>Processo de obtenção do biodiesel de gergelim</b> .....	35
<b>5.4</b>	<b>Curvas de equilíbrio líquido-líquido</b> .....	37
<b>5.5</b>	<b>Linhas de amaração</b> .....	47
5.5.1	Pontos de mistura.....	47
5.5.2	<i>Tie-lines</i> .....	47
<b>5.6</b>	<b>Consistência termodinâmica</b> .....	53

<b>5.7</b>	<b>Modelo termodinâmico.....</b>	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>SUDESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXO B.....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>73</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo tem se preocupado com diversas questões ambientais, questões estas, que não se limitam apenas na preservação do planeta. Países desenvolvidos tem a missão de cortar suas emissões drasticamente e os países em desenvolvimento, como o Brasil, tem o desafio de combater seu desmatamento e promover o uso de energias limpas, renováveis e sustentáveis sem atrapalhar o seu crescimento. Assim, os óleos vegetais surgiram como uma alternativa para substituição, parcial ou total, ao óleo diesel. Porém, nos motores atuais movidos a diesel não podem ser utilizado o óleo vegetal diretamente como combustível, devido a algumas características como: elevada viscosidade, acidez, água e outras, que podem causar danos nos motores. Foram realizados alguns procedimentos como diluições diretas do óleo vegetal no óleo diesel, craqueamento térmico do óleo vegetal, pirólise dos óleos vegetais e a reação de transesterificação com o objetivo de melhorar essas características dos óleos vegetais. Porém, a transesterificação foi o procedimento mais indicado para esta finalidade, sendo hoje, o mais utilizado, pelo fato de ser simples e fornecer resultados satisfatórios com relação às propriedades encontradas no produto final, conhecido como biodiesel.

Um das oleaginosas que pode ser utilizada para produção de biodiesel é o óleo de gergelim. O uso do óleo de gergelim para produção de biodiesel pode ser uma alternativa bastante atraente, pois toda a produção pode ser comercializada por empresas locais sem a presença de grandes atravessadores como é o caso de produtos destinados à exportação.

Apesar de a semente ser usada na indústria de alimentos, o programa de biodiesel alavancou oferta, e a produção brasileira de gergelim passou a receber um importante estímulo. Em fevereiro de 2010, o ministério do desenvolvimento agrário (MDA) alterou uma regra do selo combustível social, benefício fiscal do programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB) concedido a produtores de biodiesel que comprem matéria-prima da agricultura familiar. Para incentivar a diversificação da produção de oleaginosas, tais como a mamona e o próprio gergelim que quando processado, 50% se torna óleo, o MDA criou um fator de multiplicação nas compras dessas culturas no âmbito do PNPB. Com a medida, um produtor de biodiesel que adquirisse, por exemplo, 10 toneladas de gergelim da agricultura familiar, receberia um benefício fiscal — 9,25% de PIS/Cofins — equivalente à compra de 15 toneladas. A partir dessa mudança, as compras de gergelim pelo PNPB saltaram de apenas 138 toneladas em 2009 para 1,7mil toneladas em 2010,(EMBRAPA,2011).

Cinco cultivares comerciais foram lançadas pela embrapa algodão, e as mais recentes, G4 e BRS Seda, estão disponíveis para o produtor. A G4 tem porte médio (1,55 m), ciclo

médio de 90 dias, sementes de cor creme, com teor de óleo variando de 48% a 50%. Tolerante a doenças como a murcha-de-macrophomina, mancha-angular e cercosporiose, é indicada para cultivo na região Nordeste e Cerrado de Goiás.(EMBRAPA,2014)

A BRS Seda possui porte médio (1,55 m), ciclo de 90 dias, início do florescimento aos 36 dias após a germinação com floração e maturação uniforme. Apresenta sementes de cor branca e teor de óleo superior a 52%. Também é tolerante à murcha-de-macrophomina, mancha-angular e cercosporiose. É indicada para o cultivo na região Nordeste, Cerrados de Goiás e região Norte Fluminense. A pesquisadora da Embrapa Algodão Nair Arriel enfatiza que a escolha correta da cultivar para um determinado ambiente é fundamental para garantir uma boa produtividade. (EMBRAPA,2014).

Neste trabalho foram estudados os processos de produção de biodiesel de gergelim via transesterificação metílica e etílica e a obtenção da curva de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel-glicerina-álcool.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento termodinâmico das relações de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel-glicerina-álcool para o biodiesel do óleo de gergelim.

### **2.2 Específico**

- Produção de biodiesel etílico de gergelim;
- Produção de biodiesel metílico de gergelim;
- Determinar a composição dos ácidos graxos presentes nos óleos selecionados, por cromatografia gasosa;
- Obtenção das curvas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerina-álcool metílico e biodiesel metílico;
- Obtenção das curvas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema glicerina-álcool etílico e biodiesel etílico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão apresentados os aspectos históricos e teóricos para a compreensão do processo de produção do biodiesel e o estudo do equilíbrio líquido-líquido, onde as matérias-primas mais utilizadas no Brasil para fabricação de biodiesel são óleos vegetais (óleo de soja, gergelim, girassol, amendoim, dendê, pinhão-manso, mamona, etc.), gordura animal e óleo residual.

#### 3.1 Óleos Vegetais

Antigas civilizações da Ásia e Europa utilizavam o óleo vegetal de colza em suas lamparinas. Seu uso se intensificou na Europa, após o uso da energia a vapor, quando se percebeu que o óleo vegetal de colza aderiu muito mais as superfícies banhadas por água ou vapor do que qualquer outro lubrificante (PRIMIERY, 2012).

Os óleos vegetais e seus derivados são utilizados como alimentos, cosméticos, tintas, vernizes e lubrificantes, e são conhecidos desde os primórdios da história humana. Sua utilização teve início com o linho e algodão no antigo Egito, passando pela extração de óleo de azeitona pelos gregos e romanos. Até o século XVI, a produção de óleo se limitava a indústria caseira e era considerada uma atividade secundária da agricultura (PRIMIERY, 2012).

O uso do óleo vegetal, como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel, foi proposto no começo de 1980. O estudo mais avançado com o óleo de girassol aconteceu na África do Sul, por causa do embargo do óleo diesel. A primeira Conferência Internacional em Plantas e Óleos Vegetais foi organizada em Fargo, Dakota do Norte, em agosto de 1982 (LIMA, 2011).

No Brasil, são consumidos anualmente cerca de 3,72 milhões de toneladas de óleos vegetais, com 84% utilizados na alimentação e aproximadamente 16% para fins industriais. (GALVÃO *et al.*, 2013),

Segundo IEA (Instituto de Economia Agrícola), do lado da demanda é possível observar que o emprego de óleos vegetais para fins de produção de energia passou de 15% para 24% da demanda total entre 2004/05 e 2013/14, o que reforça a expectativa de aumento acelerado na produção do biocombustível.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (95-98%) e uma mistura de componentes menores (2-5%) de uma vasta série de compostos químicos. Os componentes menores apresentam uma ampla composição qualitativa e quantitativa,



dependendo da espécie vegetal de que foram obtidos. Entretanto, em uma mesma espécie o conteúdo e a composição destes componentes podem variar devido às condições climáticas e agrônomicas, qualidade da matéria-prima, método de extração e procedimentos de refino. (GALVÃO *et al.*,2013)

Os óleos vegetais apresentam um maior número de insaturação na cadeia do que a gordura animal, de modo que se apresentam no estado líquido a temperatura ambiente. A gordura animal, por conter menor percentual de insaturações, pode-se apresentar também no estado sólido à temperatura ambiente. Na Tabela 3.1 são apresentados os teores de óleo de algumas fontes oleaginosas.

Tabela 3.1 - Conteúdo de óleo de fontes oleaginosas

<b>Material oleaginoso</b>	<b>Conteúdo de óleo (%)</b>
Gergelim	50-55
Polpa de palma	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	45-50
Girassol	35-45
Oliva	25-30
Farelo de arroz	20-30
Soja	18-20

Fonte:(CORSO,2008)

O uso de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos tem sido tema de diversos estudos nas últimas décadas, dentre as oleaginosas, surge o cultivo do gergelim (*Sesamum indicum L.*), uma espécie oleaginosa, sendo mais uma alternativa para a obtenção do biodiesel.

### **3.2 Gergelim (*Sesamum indicum L.*)**

O gergelim, *Sesamum indicum L.*, pertencente à família, e é uma planta herbácea anual ou perene dependendo da cultivar e uma das mais antigas oleaginosas conhecidas (BELTRÃO *et al.*, 2010).

O gergelim é uma das oleaginosas mais antigas utilizadas pela humanidade, com registro há mais de 4.300 anos a.C., e atualmente constitui uma das mais importantes culturas oleaginosas da América Central, África Tropical e Ásia Oriental, com produção global ultrapassando 4 milhões de toneladas (ACHOURI *et al.*,2012).

O Brasil ainda se caracteriza como um pequeno produtor com produção de 5000 a 6000 toneladas, obtidas em uma área de 7000 a 9000 hectares e uma produtividade de 640 Kg/ha (FAO, 2012).

O gergelim é rico em sais minerais, como cálcio, ferro, fósforo, potássio, zinco e selênio. Também são encontradas vitaminas A, C, complexo B e niacina. É fonte de proteínas, fibras e lipídios. Tem ômega 3, 6 e 9. (EMBRAPA,2012).

O gergelim apresenta grande adaptação às condições edafoclimáticas da região Nordeste, além de ser uma cultura com grande demanda de mercado interno e externo, apresentando também, preços compensadores para seu cultivo. (MAGALHÃES *et al.*,2010). É uma oleaginosa de fácil cultivo, que apresenta boa adaptação ao período de seca. Esta cultura produz sementes de excelente valor nutricional, utilizadas em doces, biscoitos, bolos, barras alimentícias, além de possibilitar a produção de óleo. (EMBRAPA,2014).

As sementes de gergelim (*Sesamum indicum L*) fornecem óleo muito rico em ácidos graxos insaturados, oleico que variam de 35,9 a 42,3% e linoleico que variam 41,5 a 47,9%. (CAPELLINI, 2014).

A torta restante é rica em proteínas (39,7%) e baixo teor de fibras (4,7%) com elevados teores de vitaminas do grupo B e alta concentração de aminoácidos que contém enxofre, especialmente a metionina (1,48%), sendo esta concentração, de duas a três vezes mais que as encontradas nas tortas de soja, algodão e amendoim, podendo ser destinada à alimentação humana e animal, sem quaisquer restrições. (DANTAS *et al.*,2007).

Conforme EMBRAPA (2006), as sementes, principal produto do gergelim, são pequenas, 1000 sementes pesam de dois a quatro gramas dependendo do cultivar e do ambiente e sua cor varia do branco ao preto. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas propriedades físicas das sementes de gergelim.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas das sementes de gergelim

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Nº de observações</b>	<b>Valor médio</b>
Comprimento(mm)	20	2,80
Largura(mm)	20	1,69
Espessura(mm)	20	0,82
Diâmetro geométrico médio (mm)	20	1,56
Área superficial (mm <sup>2</sup> )	20	7,80
Massa de 100 sementes (g)	60	0,20
Volume de 100 sementes (cm <sup>3</sup> )	60	0,17

Fonte: Adaptado de TUNDE-AKINTUNDE e AKINTUNDE (2004)

### 3.2.1 Composição química das sementes de gergelim

As sementes de gergelim possuem elevado valor nutricional, devido à quantidade significativa de vitaminas, principalmente do complexo B e seus constituintes minerais. (EMBRAPA, 2006).

A composição da semente de gergelim, com os principais nutrientes encontrados pode ser observada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3-Composição média das sementes de gergelim e principais nutrientes

Constituinte	Valores (expressos/100g de sementes)
Energia (kcal)	578,0
Umidade (g)	4,7
Proteínas (g)	19,8
Gordura (g)	51,9
Carboidrato (g)	15,3
Fibra (g)	3,1
Cinzas (g)	5,2
Cálcio (mg)	1200,0
Fósforo (mg)	540,0
Ferro (mg)	9,6
Sódio (mg)	2,0
Potássio (mg)	400,0
Caroteno (mg)	17,0
Vitamina B1 (mg)	1,0
Vitamina B2 (mg)	0,3
Niacina (mg)	5,1

Fonte: Adaptado de FIRMINO;BELTRÃO (1997)

### 3.2.2 Óleo de gergelim

Segundo (QUEIROGA *et al.*, 2008), o óleo de gergelim apresenta flavour característico e agradável e maior estabilidade oxidativa, quando comparado com a maioria dos óleos vegetais, por causa de sua composição em ácidos graxos e pela presença de antioxidantes naturais.

Os altos teores de ácidos graxos insaturados no óleo e de proteína digestiva nos grãos fazem do gergelim um alimento de alta qualidade, para o homem e animais domésticos não ruminantes; o óleo extraído de suas sementes é de excelente qualidade e pode ser utilizado na fabricação de torta, margarina, perfumes, lubrificantes, remédios e sabão (BELTRÃO *et al.*, 2013).

O óleo de gergelim é uma das alternativas que pode ser usado como biocombustível, sendo um óleo vegetal. Ele apresenta diversas vantagens em relação ao diesel como líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (LIMA, 2011). Porém a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, dentre outros (LIMA, 2011).

Para que esses óleos vegetais sejam utilizados sem que ocorram danos aos motores, é necessária a transesterificação a biodiesel, uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo.

### **3.3 Biodiesel**

#### **3.3.1 História**

O biodiesel teve seu início, no final do século XIX, através da criação do motor a diesel, um dos sistemas mecânicos mais importantes da história da humanidade. Um motor de combustão interna a pistões, que explorava de forma controlada os efeitos de uma reação química, foi apresentado pelo engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel em Augsburg, na Alemanha no ano de 1883. O fenômeno natural acontece quando o oxigênio puro e óleo misturam-se causando uma explosão. Em 1897, Rudolf Diesel registrou a patente de seu invento que acabou levando seu nome. Com o objetivo de movimentar uma máquina, diversos outros inventos como bombas e bicos injetores, sistemas de múltiplas engrenagens e outros acessórios foram desenvolvidos (JETBIO, 2010). O motor foi apresentado, oficialmente pela primeira vez, em Paris em uma exposição em 1900, com o apoio de Rudolf Diesel, sob iniciativa do governo Francês (JETBIO, 2010).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel afirmou que o motor a diesel, pode ser alimentado por óleos vegetais e que a utilização dos mesmos, ajudaria no desenvolvimento agrário dos países e que os óleos vegetais com o tempo tornar-se-ia importante, tanto quanto o petróleo e o carvão eram naquela época. (JETBIO, 2010). O motor foi desenvolvido para trabalhar com óleos de origem vegetal, porém o combustível mais utilizado é o produto oleoso obtido na primeira fase do refino do petróleo bruto denominado de “Óleo Diesel”. Durante vários anos desde o lançamento dos motores a diesel, o uso dos óleos vegetais caiu no esquecimento, devido à abundância de petróleo e os baixos custos dos seus derivados. (MOURA, 2010).

No período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), muitos governos tiveram que utilizar o óleo vegetal como combustível de emergência, devido as suas rotas marítimas de abastecimento de petróleo estar fechadas. Porém, ao término da guerra, ainda não existia uma tecnologia adequada nas indústrias de produção de óleo para a utilização desses combustíveis. Contudo, a utilização de óleos vegetais como combustível trouxe uma importante contribuição para o meio científico, aumentando o número de pesquisas sobre o assunto (SILVA FILHO, 2009).

Em 1973 e 1974, os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo era um bem não renovável e, por causa disso, iria acabar um dia. Esse fato fez acontecer a primeira grande crise do petróleo, pois os produtores de petróleo diminuíram a produção e, conseqüentemente, os preços aumentaram em mais de 300%. Nesse período, vários países produziam o biodiesel comercialmente, porém foi somente no início da década de 90 que o processo de industrialização começou efetivamente na Europa (MOURA, 2010).

No Brasil, em 1980, foi obtida no Ceará, a primeira patente de biodiesel (PI – 8007957), e de querosene vegetal de aviação, pelo o professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará (BERNADO, 2012). No final da década de 90, com objetivo de estimular a produção local de óleo de soja como combustíveis, foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com biodiesel de soja oriundo dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA) (MOURA, 2010). A partir deste acontecido o governo brasileiro resolveu incentivar estudos e pesquisas para a produção de biodiesel, criou a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG) para implantação das ações para produção e uso do biodiesel em 2003. Em dezembro de 2004 lançou o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB e no ano seguinte, o governo federal brasileiro sancionou e promulgou a lei 11.097, que autorizou a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira, fixando percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel, comercializado aos consumidores finais, e apresentou um prazo de oito anos para que o percentual fosse atingido, distribuídos da seguinte forma: 2,0% de 2008 a 2012 e 5,0% até 2013. Atualmente a lei 13.033 de 24 de setembro de 2014, permite desde o dia 1º de novembro de 2014 a adição de 7% de biodiesel ao óleo diesel.

À adoção de maior percentual de biodiesel no diesel convencional, veio como um incentivo aos produtores. Até maio deste 2015, o Brasil produziu 1.609 mil m<sup>3</sup> de biodiesel, um acréscimo de 28,4% em relação ao mesmo período de 2014, onde somente em maio, a produção de biodiesel foi de 339 mil m<sup>3</sup>, ou seja, o biodiesel por ser considerado uma “energia mais limpa” e oriunda de fontes renováveis, vem tomando espaço no mercado, com

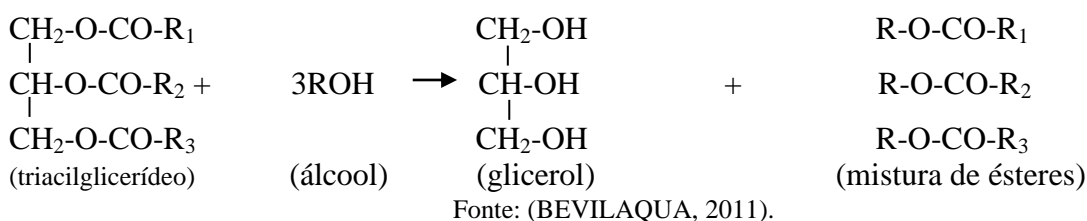
o objetivo de substituir, a princípio parcialmente, a demanda de combustível líquido, mais precisamente o óleo diesel de petróleo.

### 3.3.2 Definição

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução ANP N° 45, Art. 2°, de 25.8.2014.

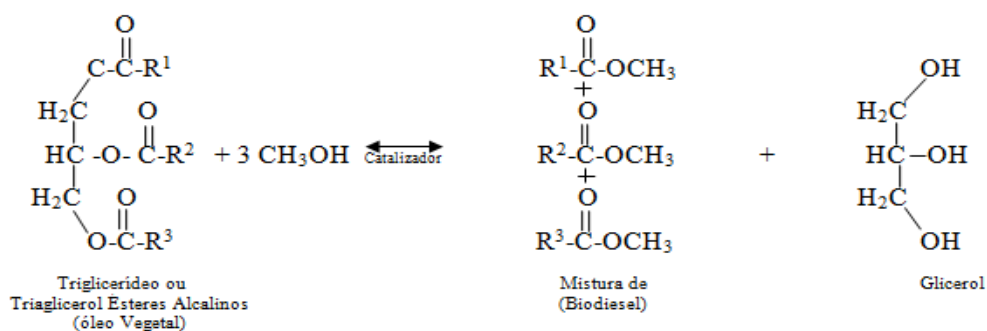
O método mais difundido para a produção de biodiesel é transesterificação, onde moléculas de triacilglicerídios reagem com moléculas de um álcool de cadeia curta e são convertidos em moléculas de ésteres e glicerol, segundo a reação apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Reação de transesterificação de óleo vegetal



A reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas reversíveis. A primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos em diacilglicerídeos, seguida pela conversão dos diacilglicerídeos em monoacilglicerídeos, e finalmente, dos monoacilglicerídios ao glicerol, com geração de uma molécula do éster de cada glicerídeo em cada etapa, como descrito na Figura 3.2.

Figura 3.2-Esquema da reação de transesterificação.



A reação de transesterificação se faz necessária porque o óleo vegetal apresenta características que dificultam seu uso nos motores de combustão interna, tais como: alta viscosidade, baixa volatilidade, pobre atomização, entre outras. A viscosidade é um parâmetro importante do combustível, uma vez que implica em sua capacidade de ser atomizado e injetado no motor, em especial, a baixas temperaturas (VUJICIC *et al.*, 2010).

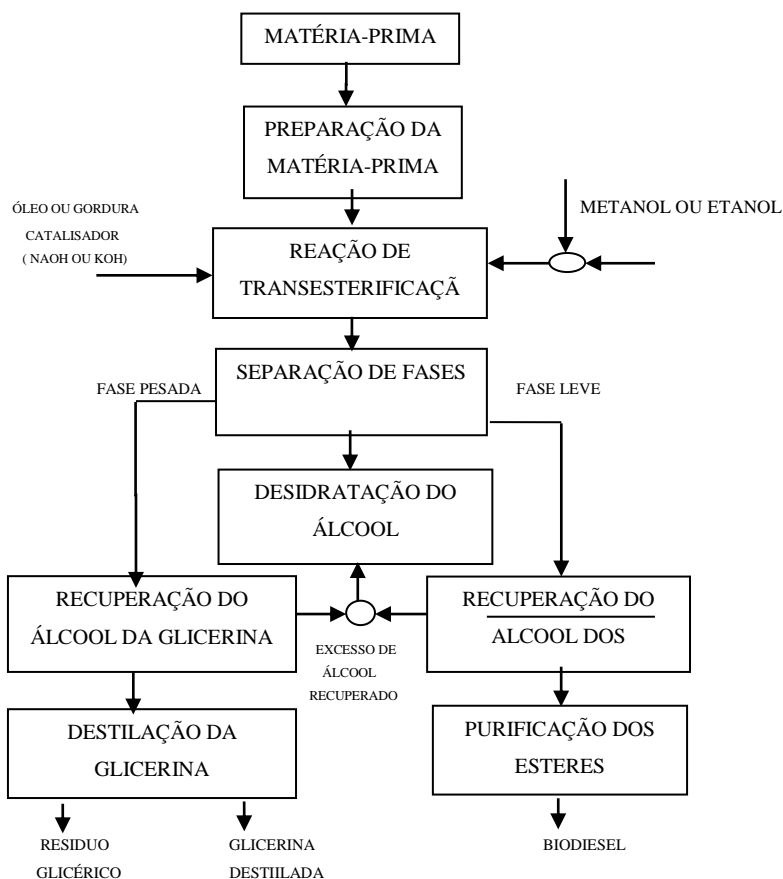
A reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, com ausência total de glicerídeos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerol livre, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.

A denominação mundial da mistura de biodiesel e óleo diesel é dada pela sigla BX, onde X representa a proporção em volume do biodiesel. Por exemplo, 5% de biodiesel adicionado ao óleo diesel corresponde ao B5.(MOURA, 2010)

### 3.3.3 Processo de produção de biodiesel

As etapas operacionais para produção de biodiesel através da transesterificação, desde a preparação da matéria prima ate a obtenção dos produtos finais, estão no fluxograma descrito na Figura 3.3 abaixo:

Figura 3.3 -Fluxograma etapas operacionais para produção de biodiesel.



Fonte: (Parente,2003)

Para que ocorra o processo de transesterificação é necessária à adição de um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, seja ácido ou alcalino, o que torna o processo totalmente isento de petróleo, fazendo com que o biodiesel seja obtido por um processo totalmente agrícola.

### 3.4 Álcoois

Alguns álcoois que podem ser utilizados na produção de biodiesel são: o metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol ou álcool amílico, porém o metanol e etanol são empregados com maior frequência devido às suas propriedades físico-químicas e por possuir menor cadeia carbônica, e uma polaridade maior. Estes podem reagir rapidamente com os triacilglicerídios e dissolver facilmente o catalisador (SOLDI *et al.*, 2009). A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva de óleo vegetal e metanol, Embora apresente maior índice de toxicidade que o etanol, o custo de produção de metanol é mais barato, o que o torna preferencial na produção de biodiesel.

Conhecer as condições de equilíbrio desse sistema é essencial não só para um melhor entendimento do processo de produção de biodiesel. Determinar os dados do equilíbrio líquido- líquido é de fundamental importância uma vez que a etapa de separação dos produtos formados é uma das etapas de maior impacto na qualidade do produto que será comercializado.

### 3.5 - Equilíbrio Líquido-Líquido

Após a reação e purificação do biodiesel é então possível estudar a influência de suas propriedades no processo de separação de fases do biodiesel com os demais produtos da reação. É possível realizar um estudo de equilíbrio líquido-líquido entre os componentes que constituem o sistema ternário. Este tipo de estudo é feito mediante a disposição dos dados de equilíbrio sob a forma de diagramas de fácil visualização (diagramas ternários) (BARBEDO *et al.*, 2010).

Os dados de equilíbrio permitem determinar 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 (OLIVEIRA, 2010).

No ano de 2002, GONÇALVES *et al.*, 2002, utilizando a técnica de titulação potenciométrica e realizando a modelagem termodinâmica dos dados com UNIQUAC e NRTL, apresentaram valores para sistemas compostos por óleo de milho, ácido oleico, etanol



e água a 25 °C. Os autores concluíram que a adição de água reduz a perda de óleo neutro na fase alcoólica e melhora a seletividade do solvente, pois uma quantidade de água na faixa de 4 a 6 % em peso no etanol é apropriada para desacidificação e os valores obtidos pelos modelos experimentais foram inferiores a 1,4 %, possibilitando a simulação de extratores com os solventes utilizados.

Cinco anos depois, MOHSEN-NIA *et al.*, 2007, utilizando a mesma técnica, apresentaram um estudo do equilíbrio de sistemas envolvendo óleo de milho, ácido oleico, etanol/metanol a 30 e 40 °C. Os autores concluíram que o metanol apresenta uma maior seletividade e menor coeficiente de distribuição comparado ao etanol e a modelagem termodinâmica foi realizada com o modelo UNIQUAC, que representou fielmente seu comportamento.

No ano 2010, (LOPES *et al.*, 2010), desenvolveu a curva de equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel metílico de mamona – metanol – glicerina, à temperatura de 30 °C. Os resultados mostraram que apesar das dificuldades de manipulação do metanol, tanto por sua toxicidade, como por sua volatilidade, a curva de equilíbrio líquido-líquido a 30 °C do sistema ternário ficou bem caracterizada.

Passados dois anos, Mesquita *et al.* (2012), obtiveram dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de algodão-etanol-glicerol nas temperaturas 20,40,60°C. As curvas binodais e as “*tie-lines*” foram determinadas através de medições de densidade. Foram determinados os coeficientes de seletividade e de distribuição e os dados experimentais foram correlacionados usando o modelo NRTL. Observou-se que o efeito na faixa de temperatura estudada é desprezível e que o modelo termodinâmico foi capaz de reproduzir bem os dados experimentais

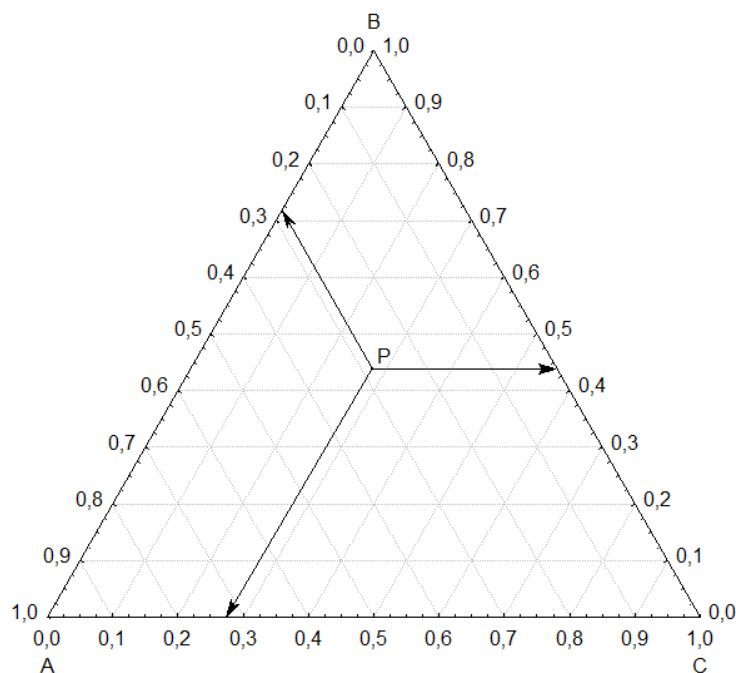
No ano seguinte, Basso *et al.* (2013) estudaram o comportamento do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo água + etanol + biodiesel obtido de três variedades (cambre, nabo forrageiro e óleo de polpa de macaúba). O biodiesel e a água eram quase imiscíveis, o etanol se distribuiu em ambas as fases, mas apresentou uma maior afinidade para a fase rica em água, os modelos utilizados foram, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC os desvios entre os dados experimentais e os valores calculados foram 0,44%, 1,07% e 2,82% respectivamente.

O estudo de uma mistura de três componentes pode ser analisado, verificando o comportamento dos três componentes em solução, e as informações podem ser expostas sob a forma de diagrama ternário.

### 3.6 Diagramas de fase ternários

Aplicando-se a regra de fases de Gibbs para um sistema de três componentes tem-se  $F=5-\pi$ , considerando a temperatura,  $T$  e a pressão  $P$  constantes, tem-se que  $F=3-\pi$ . Se a mistura apresenta uma fase líquida então,  $F=2$  e somente haverá uma região homogênea dentro do triângulo equilátero, neste caso é necessário conhecer duas composições para a caracterização do sistema. Se a mistura apresenta duas fases,  $F=1$ , é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas; e se a mistura apresenta três fases,  $F=0$ , a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio. Estes sistemas de três componentes são representados por diagramas de fases triangulares, ou diagramas ternários, onde a composição é indicada por um ponto em um triângulo equilátero (HACKBART, 2007). A Figura 3.4 apresenta como é feita a leitura destes tipos de diagramas.

Figura 3.4- Leitura do diagrama ternário



Fonte: Autor (2016)

As distâncias, como representada na Figura 3.4, do ponto P aos lados do triângulo correspondem às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de

um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Se os três componentes do sistema se misturam em todas as proporções formando soluções homogêneas, então não há interesse para a extração em fase líquida. Os sistemas de importância nesta extração são aqueles que ocorrem imiscibilidade, assim, para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse está na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema 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. (HACKBART, 2007)

Diagrama de fases é o método gráfico claro e conciso de representação da situação de equilíbrio termodinâmico, e instrumento imprescindível no estudo de equilíbrio líquido-líquido. O diagrama de fases contém informação sobre o número de fases presentes, a composição de cada fase e, para cada composição, a proporção entre as fases, em condições de equilíbrio termodinâmico.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de interesse constituiu-se de biodiesel metílico e etílico produzido a partir do óleo de gergelim no Laboratório de sistema de separação e otimização de processo-LASSOP do programa de Engenharia Química da UFAL, glicerina fabricante NEON com pureza de 99,80%, e álcoois metílico e etílico, fabricante NEON com pureza de 99,85% similar.

Antes de Iniciar o processo de transesterificação foi necessário calcular o índice de acidez do óleo com o objetivo de evitar reações paralelas, pois um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os AG (Ácidos Graxos) e, é por esse motivo que o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração. (ZAMBELLI, 2009)

O índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo e o biodiesel, uma vez que, elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, enquanto que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível (HANNA *et al*, 2011). Já que o biodiesel pode ser obtido através do óleo de gergelim, viu-se então a importância de analisar físico-quimicamente, a acidez de uma amostra de óleo de gergelim, para a produção de biodiesel e, a partir disso, comparar os resultados com os parâmetros pré-estabelecidos pela ANP. (SILVA, 2011).

#### 4.1 Índice de acidez

Foram pesadas três massas de óleo de gergelim (2,07; 2,12; 2,16)g, cada amostra de óleo foi colocada em um erlenmeyer de 250ml, a cada um dos erlenmeyers foi adicionado 50mL da solução éter-álcool (2:1) e 3 gotas do indicador fenolftaleína 1%; em seguida titulado com hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento de coloração rósea.

Os volumes de NaOH gasto para cada uma das amostras foram (0,2; 0,2; 0,2)mL. Para calcular o índice de acidez (IA), O volume de base que foi utilizado no cálculo do índice de acidez (IA) foi à média dos três valores obtidos com a realização da triplicata.

O índice de acidez (I.A.) é obtido a partir da EQ. 4.1:

$$\text{Índice de acidez (mgKOH/g)} = (V \times N \times f \times 56,1)/P \quad (4.1)$$

Onde:

V – volume gasto de hidróxido de sódio (NaOH) na titulação;

N – Normalidade da solução de NaOH;

f – fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH);

P – Massa do óleo.

#### 4.2 Caracterização do óleo de gergelim.

Durante o desenvolvimento do projeto foi necessário caracterizar o óleo de gergelim em termos de composição em ácidos graxos, para determinar a massa molar de triacilglicerídeos.

Para a identificação dos ácidos graxos do óleo de gergelim, o mesmo foi transesterificado para a formação dos ésteres metílicos. Estas amostras de ésteres metílicos foram analisadas por cromatografia gasosa (GC), através de uma adaptação do método prescrito pela norma europeia EN 14103, onde dissolve-se, aproximadamente, 0,050 g em da amostra em 1,0mL de heptano.

Foi empregado um instrumento GC-2010/Shimadzu equipado com um sistema de injeção split/splitless operando a 250 °C, razão de split de 100:1, volume de injeção de amostra de 1,0 µL e detector de ionização em chama (FID) operando a 250°C. Foi empregada uma coluna capilar polar ZB-WAX plus/Phenomenex (Torrance, EUA) com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura e gás hidrogênio, como gás de arraste, com alta pureza (99,95 % LINDE). A programação da temperatura do forno e coluna foi a seguinte: 160 – 225 °C (15 °C/min), 225 – 245 °C (3 °C/min), de modo que, o tempo total de análise foi de 11 min. A composição em ácidos graxos foi calculada com base na identificação dos ácidos graxos por comparação dos tempos

de retenção com duas misturas padrões de ésteres. Foi realizada a integração das áreas dos picos por normalização para quantificar estes ácidos graxos.

### **4.3–Produção do biodiesel de Gergelim**

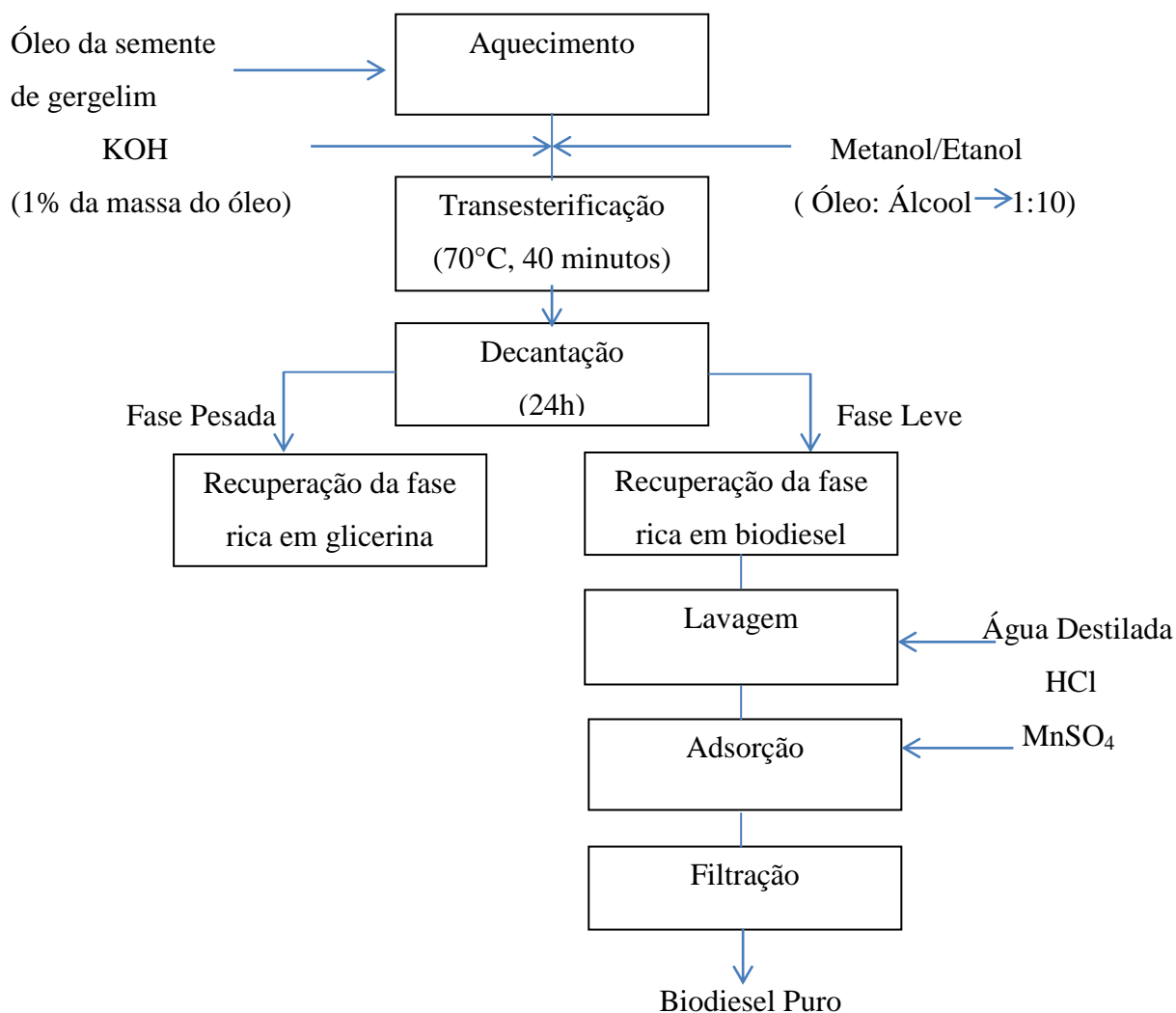
Inicialmente a reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:6(óleo; metanol), seguindo a metodologia aplicada por (ALMEIDA *et al.* 2009). Porém ao iniciar a lavagem com água destilada, o processo emulsificou, impedindo a formação de fases entre os componentes.

Baseado em alguns trabalhos realizados na unidade piloto (LASSOP) como: (LIMA *et al.*,2012),que produziu biodiesel de mamona, (VIEIRA *et al.*,2012),que produziu o biodiesel de soja e (RIBEIRO *et al.*,2012), que produziu biodiesel de coco, é que se aplica toda a metodologia a seguir.

A reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:10 (óleo: Álcool), adicionando 1,0% de catalisador (KOH). O metóxido/etóxido de potássio foi adicionado ao óleo de gergelim para a reação de transesterificação à temperatura de 50°C durante 30 minutos. Após o procedimento reacional, a mistura foi acondicionada em um funil de decantação, com o intuito de promover a separação das fases durante um período de 24h. Na fase mais leve ficaram os ésteres metílicos/etílicos e impurezas, e a fase mais pesada constitui-se de glicerina e impurezas. Num segundo momento o processo de obtenção, procedeu-se com procedimento de lavagem do biodiesel com uma solução de HCl 0,1 N. Em seguida, lavou-se os ésteres metílicos/etílicos com água destilada para remoção de glicerina e impurezas remanescentes. O processo de lavagem do biodiesel foi feito até o pH da água de lavagem ficar próximo de 7. Para adsorção dos traços de umidade e do álcool foi adicionado sulfato de magnésio ao biodiesel, sendo filtrado a vácuo para retirada do sal, obtendo-se assim o biodiesel puro.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da metodologia usada para obtenção do biodiesel desde a matéria prima até a purificação.

Figura 4.1 – Fluxograma obtenção do biodiesel do óleo de gergelim



Fonte: Autor (2016)

A construção da curva binodal para os sistemas ternários foi efetuada com o objetivo de se conhecer a região de transição de fases, através do método titulométrico, em que a transição de fases é indicada pela turvação da mistura, a partir da titulação de um componente em uma mistura binária homogênea. Já as linhas de amarração foram obtidas por evaporação do álcool das fases separadas, para obtenção das frações de álcool em cada fase, seguida de balanço de massa para obtenção das frações dos outros componentes (biodiesel e glicerina) da mistura. Este método foi desenvolvido para o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários, onde foi aplicado ao sistema ternário biodiesel de gergelim– álcool (metanol e etanol) – glicerina.

#### 4.4 - Determinação das curvas de equilíbrio líquido-líquido

Para a obtenção das curvas de equilíbrio líquido-líquido foi utilizado glicerina, álcool (metanol e etanol) e biodiesel metílico e etílico de gergelim, ambos produzidos no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSSOP).

O aparato experimental utilizado consiste em um conjunto de células de equilíbrio vedadas com septos e dispostas em série, conectadas a um banho termostático. As células são providas de agitação através de uma barra magnética em seu interior acionada por um agitador magnético. O procedimento para levantamento das curvas foi realizado da seguinte forma: duas substâncias, dentre as três utilizadas para elaboração dos diagramas de fases (biodiesel de gergelim, álcool e glicerina), foram adicionadas em proporções estabelecidas, sendo pré-requisito para a escolha dessas, a formação de uma mistura homogênea nas proporções utilizadas. Em seguida, a terceira substância foi adicionada até que foi observada uma turbidez da mistura. A fase rica em glicerina os pontos foram determinados pela mistura de álcool e glicerina e titulando com biodiesel, já a fase rica em biodiesel os pontos foram determinados pela mistura álcool e biodiesel titulando com glicerina. As proporções (frações mássicas) das três substâncias determinam um ponto sobre a curva de equilíbrio, esse procedimento foi repetido até a curva de equilíbrio ficar bem caracterizada. As curvas foram obtidas a 313K e 323K para cada sistema ternário (biodiesel metílico – metanol – glicerina e biodiesel etílico – etanol – glicerina).

A Figura 4.2 mostra o turvamento do sistema após a mistura dos dois componentes titulado pelo terceiro componente.

Figura 4.2–mistura dos três componentes biodiesel de gergelim-glicerina-álcool.



#### 4.5 - Determinação das *tie-lines*

Para construção das “*tie-lines*” foram utilizados pontos da área interna da curva de equilíbrio ou da região de duas fases. A composição de cada uma dessas fases determina dois pontos no diagrama ternário, os quais correspondem aos extremos da “*tie-line*”.

Foram escolhidos pontos no interior de cada curva, a partir da composição desses, determinada pelo diagrama, foi pesado cada um dos três componentes, e em seguida adicionados à célula de equilíbrio, sob agitação magnética, acoplada a um banho termostaticado. A mistura foi agitada por um período de aproximadamente 1h. Em seguida, foi iniciado o processo de decantação para separação das duas fases (que ficaram límpidas e transparentes e com interface bem definida). Após a separação, com o auxílio de uma seringa e uma agulha, de cada fase, foi retirada uma alíquota, cada uma foi pesada em balança de secagem a 90°C para evaporação do álcool presente em cada fase. A partir desse procedimento foi possível determinar a quantidade de álcool em cada fase extrato (fase rica em biodiesel) e refinado (fase rica em glicerina), assim, obteve-se um ponto na curva para cada fase analisada e cada par de pontos, determinando assim, as linhas de amarração ou “*tie-line*”. A Figura 4.3 apresenta a mistura após o processo de separação das fases.

Figura 4.3 - Separação de fases, fase superior rica em biodiesel, fase inferior rica em glicerina.



Fonte: Autor (2016)



Para determinar os outros dois componentes, glicerina e biodiesel foram construídas curvas de calibração das frações mássicas dos componentes álcool e biodiesel para fase rica em biodiesel e álcool e glicerina para fase rica em biodiesel.

Os dados de líquido-líquido do sistema ternário foram plotados usando o programa computacional STATISTICA.

#### 4.6 Modelo Termodinâmico

A escolha de um modelo termodinâmico capaz de representar adequadamente o equilíbrio de fases deve ser feita de forma cautelosa, visto que cada um tem adequações específicas, ou seja, os modelos são projetados para uma gama definida de substâncias e misturas.

A modelagem termodinâmica de sistemas que envolva biodiesel demandam modelos robustos para sua realização. A maioria dos trabalhos apresentados na revisão faz uso dos modelos UNIQUAC e NRTL, No trabalho de BASSO *et. al.*, 2013, que apresenta dados de equilíbrio líquido macaúba, etanol e glicerina foram verificados, que o modelo UNIQUAC representou bem os seus dados experimentais, deste modo, o mesmo foi escolhido para representar o equilíbrio de fases dos sistemas abordados.

Para a modelagem termodinâmica, o biodiesel (metílico e etílico) foi considerado como componente simples (pseudo-componente), conforme recomendado por ( ZHOU *et al.*,2006).

Os valores de  $ri$  e  $qi$  do modelo UNIQUAC para os componentes glicerina, metanol e etanol foram reportados do trabalho de Veneral *et al.*, 2013. Para o biodiesel de metanol e etanol e o cálculo desses valores foi obtido a partir das equações (4.1) e (4.2) (Tabela 4.1):

$$ri = \sum_m^c x_m^i \sum_k^c v_k^m R_k \quad (4.1)$$

$$qi = \sum_m^c x_m^i \sum_k^c v_k^m Q_k \quad (4.2)$$

Tabela 4.1 - Parâmetros R e Q do modelo termodinâmico UNIQUAC para o biodiesel metílicos e etílicos utilizados neste trabalho.

Componente	R	Q
Biodiesel Metílico	13,0577	10,7457
Biodiesel Etílico	13,7212	11,2774

Fonte: Veneral *et al.*,2013.

Onde  $v_k^i$  é o número de componentes,  $G$  é o número de grupos  $k$  em uma molécula  $i$ ,  $x_m^i$  é a fração molar da molécula  $m$  no pseudo-componente  $i$ ,  $v_k^m$  é o número de grupos  $k$  em uma molécula  $m$  e  $C$  é o número de componentes em um pseudo-componente  $i$ . Os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  foram reportados de Magnussen *et al.*, 1981. A estimação de parâmetros foi baseada na minimização da seguinte função objetivo:

$$OF(w) = \sum_p^{NP} \sum_n^{NT} \sum_i^{NC_n} \left[ (w_{in}^{p,exp} - w_{in}^{p,calc})^2 \right] \quad (4.3)$$

Onde  $NP$  é o número de fases,  $NT$  é o número de *tie-lines*,  $NC_n$  é o número de componentes ou pseudo-componentes em uma *tie-line*  $n$ ,  $w_{in}^{p,exp}$  é a fração mássica experimental e  $w_{in}^{p,calc}$  é a fração mássica calculada. Os subscritos  $i$  e  $n$  representam a quantidade de componentes (ou pseudo-componentes) e *tie-lines*, respectivamente. O subscrito  $p$  denota a quantidade de fases.

Na minimização da função objetivo, as seguintes equações também se aplicam:

$$\sum_i^{NC_n} x_{i,n}^{p,calc} = 1 \quad n = 1, \dots, NP, \quad (4.4)$$

$$x_i^{p,calc} > 0 \quad i = 1, \dots, NC_n \quad n = 1, \dots, NT \quad p = 1, \dots, NP, \quad (4.5)$$

$$x_{i,n}^{x,calc} \cdot \gamma_{i,n}^{x,calc} = x_{i,n}^{\beta,calc} \cdot \gamma_{i,n}^{\beta,calc} \quad i = 1, \dots, NC_n \quad n = 1, \dots, NT, \quad (4.6)$$

$$w_{i,n}^{p,calc} = \frac{x_{i,n}^{p,calc} \cdot M_i}{\sum_i^{NC_n} x_{i,n}^{p,calc} \cdot M_i} \quad i = 1, \dots, \quad n = 1, \dots, NT \quad p = 1, \dots, NP, \quad (4.7)$$

Onde  $x_{i,n}^{p,calc}$  é a fração molar calculada,  $\gamma_{i,n}^{\alpha,calc}$  e  $\gamma_{i,n}^{\beta,calc}$  o coeficiente de atividade calculado nas fases alfa e beta, respectivamente.  $M_i$  é a massa molar dos componentes/pseudo-componentes  $i$ . Os valores da massa molar dos componentes estudados neste trabalho foram reportados de NIST Chemistry WebBook. Durante o processo de minimização, a fração molar  $x_{i,n}^{p,calc}$  e os parâmetros de interação UNIQUAC ( $a_{ij}$  e  $a_{ji}$ ) são considerados variáveis de decisão. Esses parâmetros de interação foram estimados utilizando a ferramenta solver, incluído na planilha de cálculo Excel para Windows.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

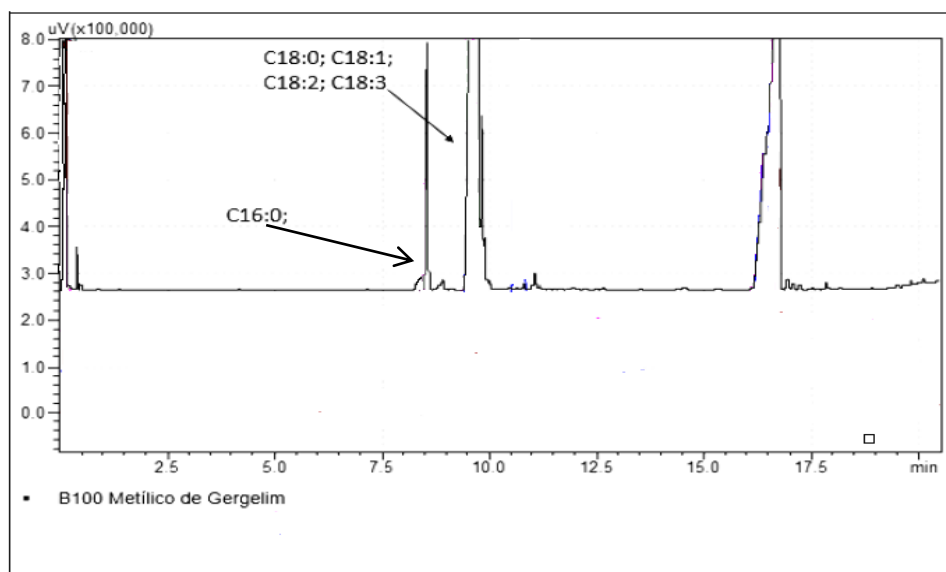
### 5.1 Índice de acidez

O óleo de gergelim foi submetido á uma análise de índice de acidez aplicando a equação 4.1. O resultado da análise indicou um valor de IA = 0,53mg KOH/g ou seja, dentro do que é recomendado pela portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003 na ANP, onde diz que o biodiesel, não pode ter índice maior que 0,80 mg KOH/g.

O resultado do índice de acidez coopera para que durante a reação de transesterificação não ocorra reações paralelas, onde influenciaria negativamente no rendimento do biodiesel.

### 5.2 – Caracterização do óleo de gergelim

A composição em ácidos graxos foi calculada através de cromatografia gasosa com base na identificação dos ácidos graxos por comparação dos tempos de retenção com duas misturas padrões de ésteres. A Figura 5.1 apresenta o cromatograma do biodiesel de gergelim. Figura 5.1-Cromatograma de B100 de gergelim, analisados no método GC- coluna curta.



Fonte: Autor (2016)

Ésteres de ácido graxo: C16 – palmítico C18 - esteárico; C18:1 - oleico, C18:2 – linoleico.

Ao comparar os tempos de retenção dos picos do cromatograma do B100 de óleo de gergelim, Figura 5.1, com o cromatograma da análise de padrões de ésteres metílicos injetados nas mesmas condições instrumentais, foi possível identificar e quantificar os ácidos graxos constituintes do óleo de gergelim, cujos perfis em ácidos graxos estão representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição dos ácidos graxos do óleo de gergelim

Óleo	ACIDOS GRAXOS SATURADOS (% massa)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Gergelim	10,5	2,8	35,8	50,6	0,3

Fonte: Autor (2016).

Os resultados de ácidos graxos encontrados se aproximam dos resultados citados por CAPELLINI, 2014, onde o mesmo falou que as sementes de gergelim (*Sesamum indicum L.*) fornecem óleo muito rico em ácidos graxos insaturados, oleico que variam de 35,9 a 42,3% e linoleico que variam 41,5 a 47,9% e os resultados encontrados foram 35,8% de oleico e 50,6% linoleico.

### 5.3 Processo de obtenção do biodiesel de gergelim

Para obtenção do biodiesel, o óleo passou por uma reação de transesterificação, onde foi adicionado álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. O sistema da reação de transesterificação é apresentado na Figura 5.2 abaixo.

Figura 5.2 - Transesterificação do óleo da semente de gergelim.



Fonte: Autor (2016)

Nessa condição, a temperatura e a rotação de mistura no reator já estavam estabilizadas, assim foi adicionado o catalisador e o álcool ao óleo de gergelim.

Após a reação de transesterificação a mistura seguiu para um funil de decantação para separação de fases. A Figura 5.3 apresenta o balão após 24h de decantação, parte inferior rica em glicerina e parte superior rica em biodiesel.

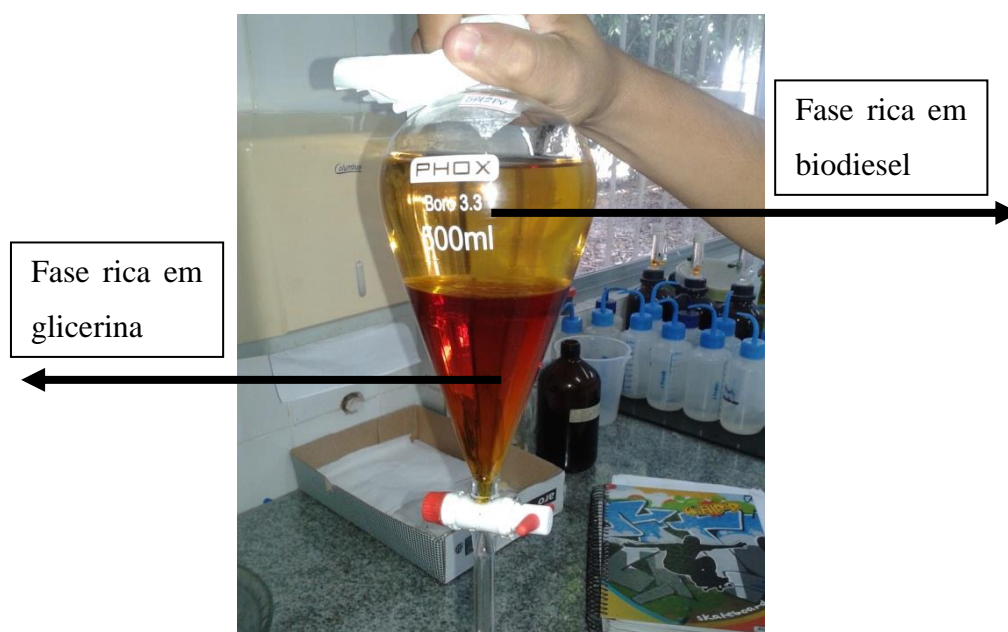
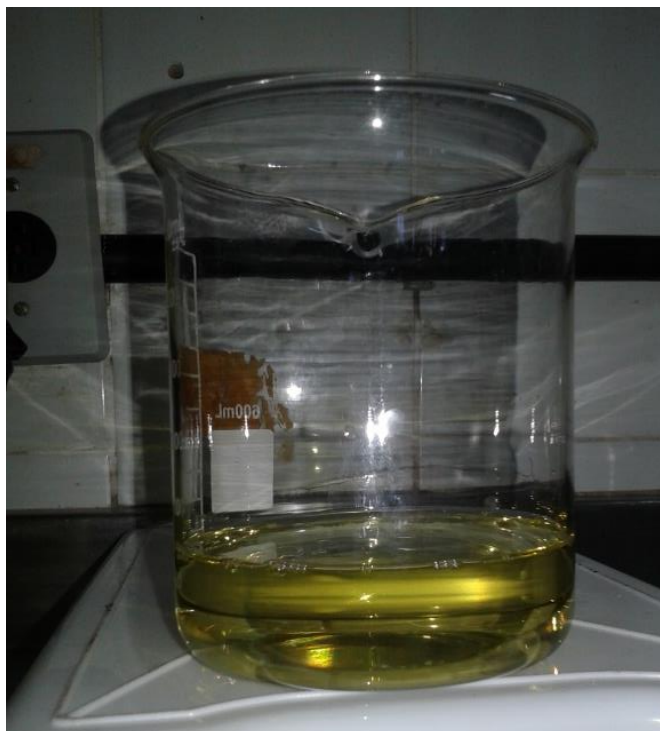


Figura 5.3 Processo de decantação e separação de fases

Fonte: Autor(2016).

Foi retirada a glicerina do balão e o biodiesel lavado com ácido (HCL) e em seguida lavado com água destilada para correção do pH. Inicialmente o biodiesel feito com metanol apresentava um pH de 10,3, após 14 lavagens foi reduzido para um pH 7,3 para biodiesel feito com etanol, inicialmente apresentava um pH 10,6, após 17 lavagens com água destilada o biodiesel foi reduzido a um pH de 7,1. Constituindo a última etapa de purificação foi adicionado sulfato de magnésio para extrair traços de água, em seguida o biodiesel foi filtrado para a remoção do sal. O biodiesel para os dois tipos de álcool apresentou-se límpido conforme se vê na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Biodiesel de óleo de semente de gergelim.



Fonte: Autor (2016).

#### 5.4 - Curvas de Equilíbrio Líquido-Líquido

Foram realizadas quatro curvas de equilíbrio, a temperatura de 313 K e 323 K, e os componentes utilizados foram: biodiesel de gergelim, álcool (Metanol e Etanol) e glicerina, onde inicialmente foram pesados álcool e biodiesel a proporções estabelecidas, e titulado com glicerina, em seguida, foram pesados glicerina e álcool, também a proporções estabelecidas e titulado com biodiesel.

Os resultados encontrados foram transformados em frações mássicas, e colocados no diagrama ternário, para uma comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

A Tabela 5.2 apresenta as frações mássicas dos componentes biodiesel do óleo de gergelim, glicerina e metanol à temperatura de 313K.

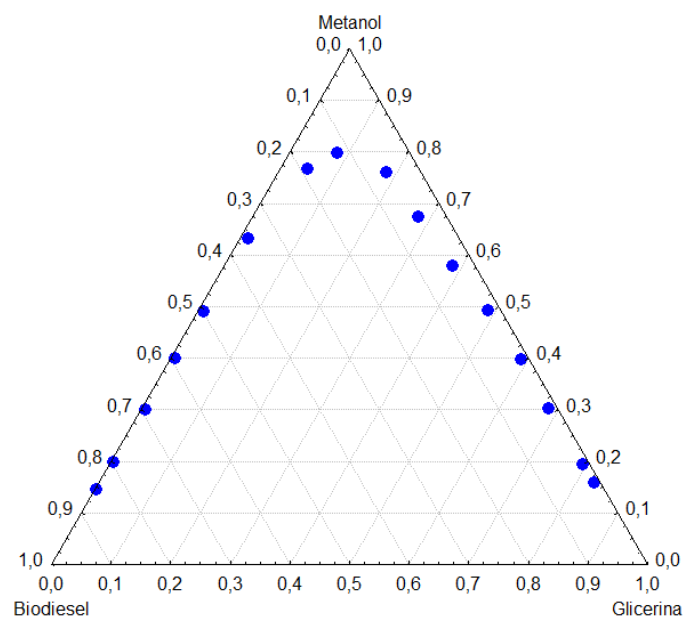
Tabela 5.2-Frações mássicas dos componentes da curva binodal a T=313 K.

$w_b$	$w_g$	$w_m$
0,186	0,048	0,766
0,354	0,015	0,632
0,499	0,012	0,489
0,592	0,009	0,399
0,692	0,007	0,301
0,795	0,005	0,199
0,852	0,003	0,145
0,122	0,081	0,797
0,057	0,183	0,760
0,048	0,280	0,673
0,038	0,384	0,578
0,022	0,487	0,492
0,014	0,590	0,396
0,015	0,684	0,301
0,011	0,790	0,193
0,009	0,833	0,158

Fonte: Autor (2016).

Os pontos foram plotados utilizando o programa computacional STATISTICA, a Figura 5.5 - apresenta a curva de solubilidade obtida.

Figura 5.5-Curva binodal do sistema biodiesel do óleo de gergelim - glicerina - metanol, a T=313 K.



Fonte: Autor (2016).

A Tabela 5.3 Apresenta as frações mássicas dos componentes metanol - biodiesel - glicerina à temperatura de 323K.

Com o objetivo de verificar se a temperatura influenciava na solubilidade entre os componentes, foram encontrados os pontos da curva binodal para o biodiesel do óleo gergelim –metanol- glicerina a T=323 K.

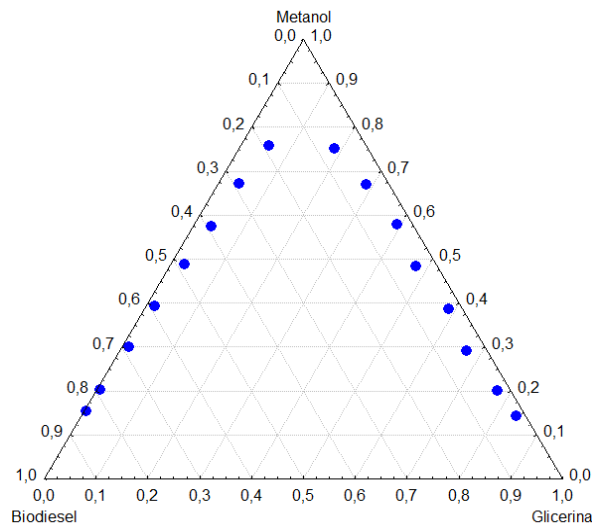
Tabela 5.3 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal a T=323 K.

$w_b$	$w_g$	$w_m$
0,186	0,056	0,757
0,287	0,041	0,672
0,391	0,035	0,574
0,484	0,026	0,489
0,590	0,016	0,393
0,686	0,014	0,299
0,790	0,007	0,203
0,842	0,004	0,153
0,064	0,184	0,751
0,044	0,286	0,669
0,028	0,392	0,580
0,041	0,475	0,484
0,026	0,586	0,387
0,039	0,669	0,292
0,024	0,775	0,200
0,018	0,839	0,142

Fonte: Autor (2016).

Os pontos foram plotados utilizando o programa computacional STATISTICA, a Figura 5.6 apresenta a curva de solubilidade para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina com T=323 K.

Figura 5. 6 - Curva binodal do sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a 323K.

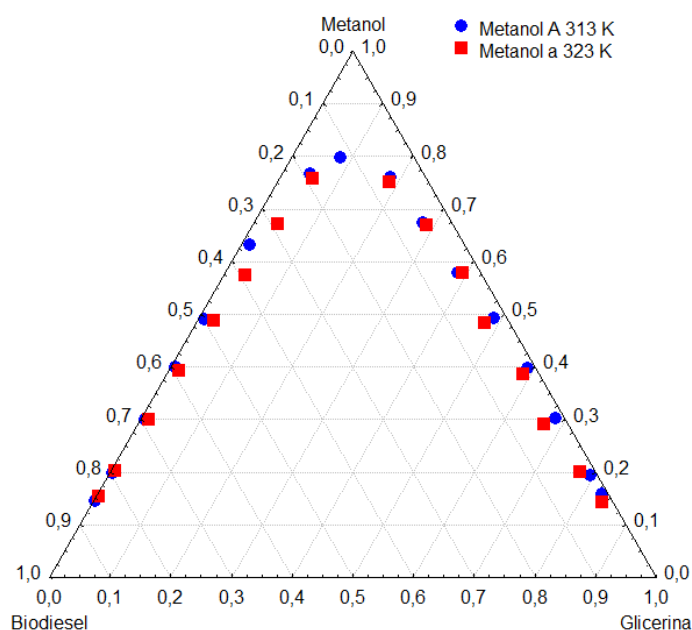


Fonte: Autor (2016).



Para a comparação entre as duas temperaturas estudadas, os dados experimentais foram plotados em um único diagrama ternário, como se pode observar na Figura 5.7, que apresenta as duas curvas binodais do sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina as temperaturas  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .

Figura 5.7 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .



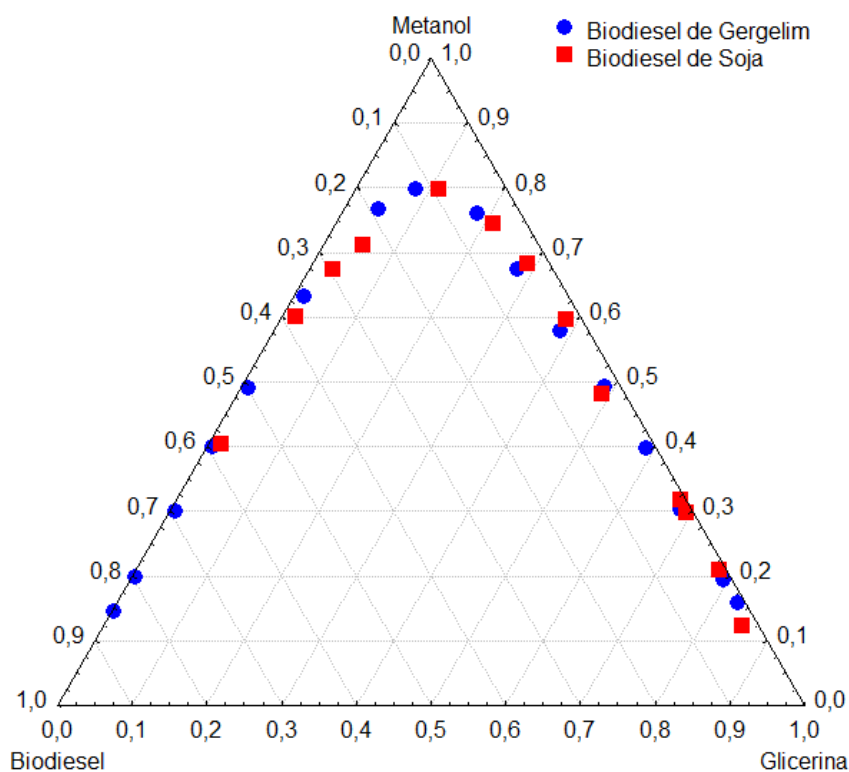
Fonte: Autor (2016).

Comparando as curvas plotadas na Figura 5.7, observa-se que o comportamento da curva de solubilidade dos dois sistemas, se assemelha mesmo a diferentes temperaturas.

Nos diagramas apresentados para o biodiesel de gergelim – metanol-glicerina, Figura 5.7, verifica-se que em todas as temperaturas estudadas, tanto na fase rica em glicerina (lado direito do diagrama) quanto na fase rica em biodiesel os pontos se encontram muito próximos do eixo glicerina-metanol e biodiesel-metanol, o que revela a diminuta solubilidade do biodiesel na fase refinado e glicerina na fase extrato, isto representa uma perda insignificante na decantação, que consiste na etapa de purificação e separação do produto.

As curvas binodais apresentaram um comportamento bem caracterizado, e demarcou uma grande região de duas fases. Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com os dados obtidos por Silva (2011), que realizou experimentos voltados à produção de biodiesel do óleo de soja + metanol + gergelim-Figura 5.8.

Figura 5.8 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina e biodiesel do óleo de soja + metanol + glicerina.



Fonte: Autor (2016).

Comparando as curvas plotadas na figura 5.8 observa-se que o comportamento da curva de solubilidade do sistema biodiesel de gergelim + metanol + glicerina se assemelha a curva de solubilidade biodiesel de soja + metanol + glicerina. A semelhança da curva de solubilidade dos sistemas é um resultado muito importante, principalmente quando se comparado ao biodiesel de soja, sendo este uma referencia quando se trata de produção de biodiesel.

Sabendo que a temperatura não teve efeito na solubilidade entre os componentes, foi realizado mais um estudo com o óleo de gergelim, utilizando o álcool etílico. Nesse estudo, foi produzido biodiesel do óleo de gergelim etílico, com o objetivo de verificar o comportamento da curva binodal e o efeito da temperatura na solubilidade entre os componentes. A Tabela 5.4 apresenta as frações mássicas dos componentes, biodiesel do óleo de gergelim, glicerina e etanol à temperatura de 313 K.

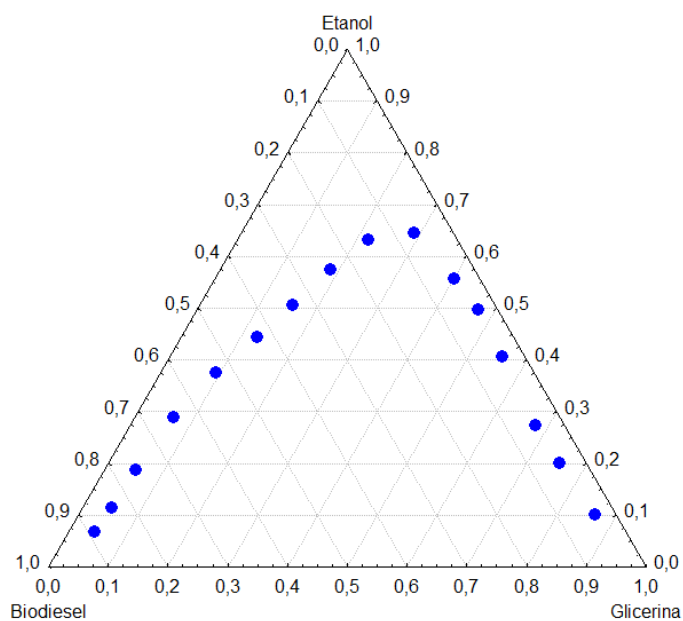
Tabela 5.4 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal a T=313 K

$w_b$	$w_g$	$w_e$
0,066	0,289	0,645
0,148	0,221	0,631
0,241	0,185	0,574
0,338	0,157	0,506
0,428	0,129	0,443
0,533	0,093	0,375
0,646	0,066	0,288
0,760	0,053	0,187
0,837	0,049	0,114
0,889	0,044	0,067
0,043	0,400	0,557
0,032	0,471	0,497
0,038	0,557	0,405
0,048	0,678	0,274
0,044	0,756	0,200
0,034	0,865	0,101

Fonte: Autor (2016).

Os dados encontrados em frações mássicas foram plotados, utilizando o programa computacional STATISTICA, e colocados no diagrama ternário, formando assim, a curva binodal. A Figura 5.9 apresenta os pontos da curva binodal para o sistema do óleo de gergelim, etanol e glicerina.

Figura 5.9 Curva binodal sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina com T=313 K.



Com o objetivo de verificar a influencia da temperatura na solubilidade entre os componentes, foram encontrados os pontos da curva binodal para o biodiesel do óleo de gergelim, etanol e glicerina a  $T=323$  K. A Tabela 5.5 Apresenta as frações mássicas dos componentes biodiesel do óleo de gergelim, glicerina e etanol à temperatura de 323 K.

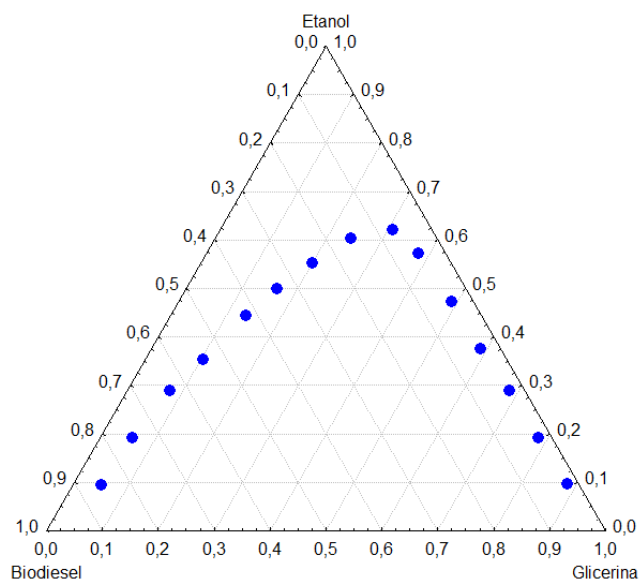
Tabela 5.5-Frações mássicas dos componentes da curva binodal a  $T=323$  K

$w_b$	$w_g$	$w_e$
0,070	0,311	0,620
0,154	0,243	0,603
0,248	0,200	0,553
0,337	0,164	0,499
0,421	0,136	0,443
0,543	0,104	0,353
0,635	0,078	0,288
0,750	0,059	0,191
0,855	0,052	0,093
0,049	0,379	0,572
0,039	0,489	0,473
0,036	0,590	0,375
0,027	0,684	0,289
0,024	0,784	0,192
0,019	0,884	0,097

Fonte: Autor (2016).

Os pontos foram plotados utilizando o programa computacional STATISTICA, a Figura 5.10 apresenta a curva de solubilidade para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina com  $T=323$  K.

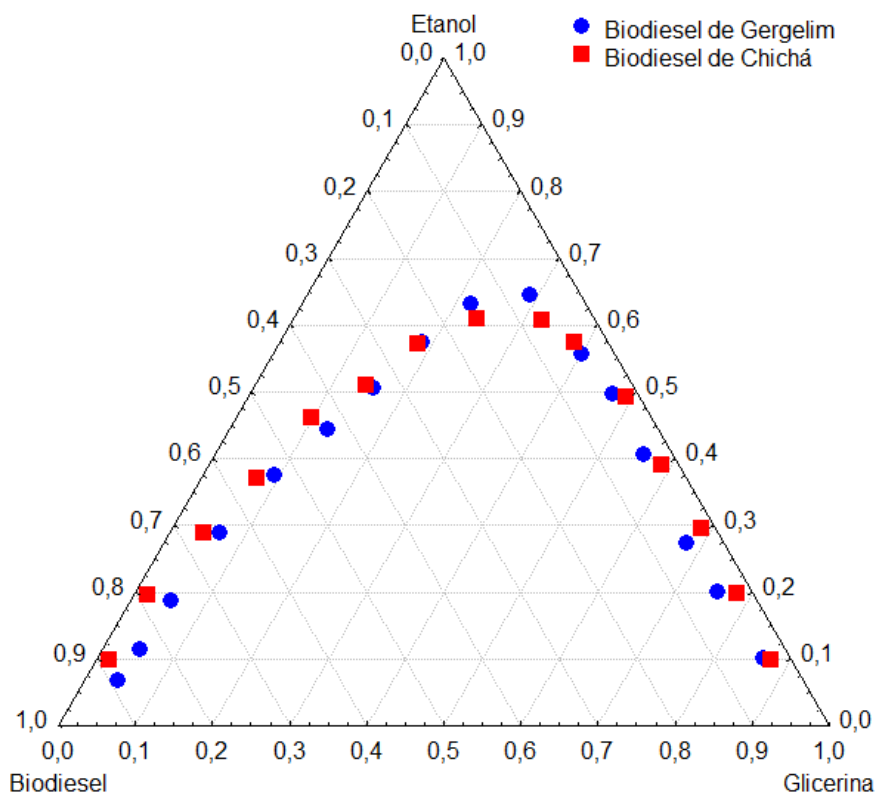
Figura 5.10 – Curva binodal, pontos de mistura obtida para o sistema biodiesel de gergelim - Etanol - Glicerina com  $T=323$  K.



Fonte: Autor (2016).

As curvas binodais apresentaram um comportamento bem caracterizado. Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com os dados obtidos por Pimentel (2014), que realizou experimentos com biodiesel de óleo chichá - etanol - glicerina, Figura 5.11.

Figura 5.11 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina e biodiesel do óleo de chichá - etanol - glicerina.

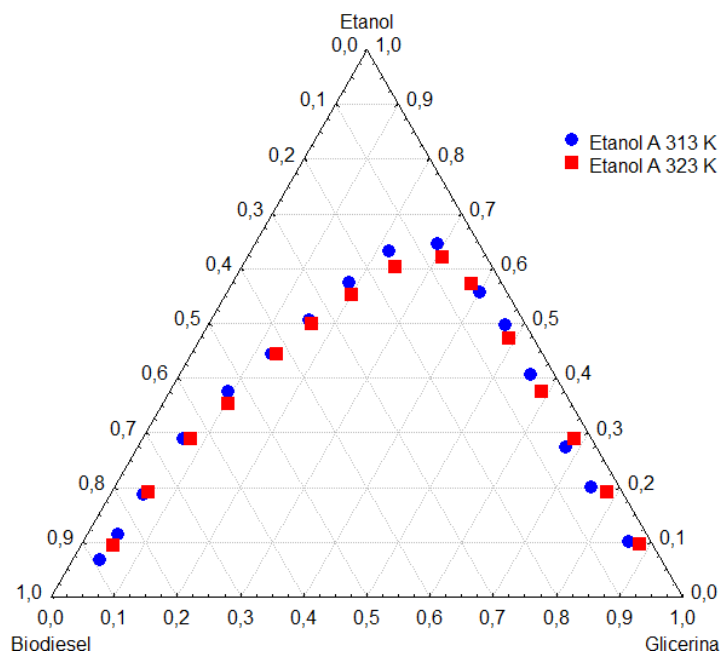


Fonte: Autor (2016).

Comparando as curvas plotadas na Figura 5.11, observa-se que o comportamento da curva de solubilidade do sistema biodiesel de gergelim - etanol - glicerina se assemelha a curva de solubilidade biodiesel de chichá - etanol - glicerina, resultado importante para este trabalho, pois na literatura não foi encontrado ELL do biodiesel de gergelim para comparação.

Para comparação entre as duas temperaturas estudadas, os dados experimentais foram plotados em um único diagrama ternário, como observar-se na Figura 5.12, que apresenta as duas curvas binodais do sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina as temperaturas  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .

Figura 5.12 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .

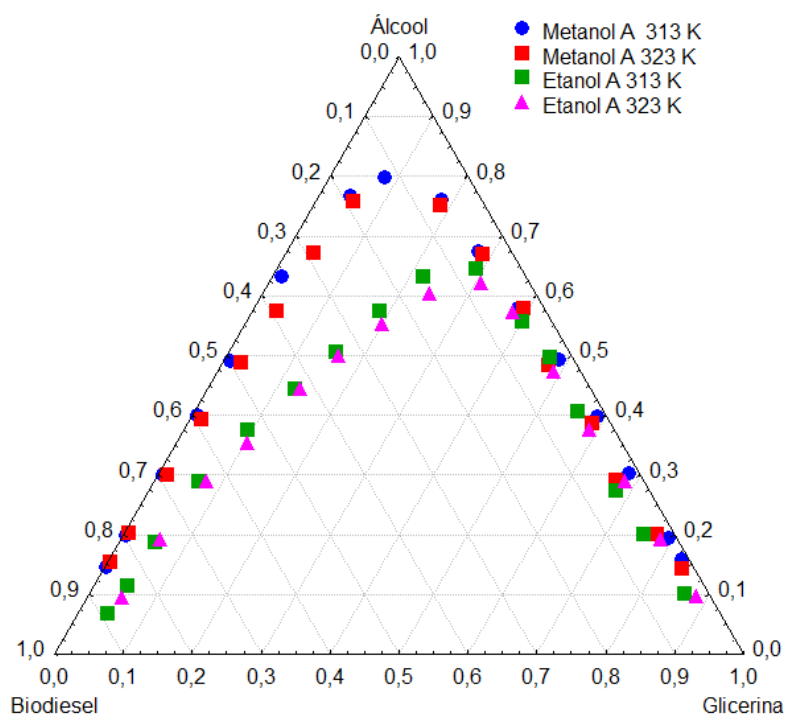


Comparando as curvas plotadas na Figura 5.12, observa-se que o comportamento da curva de solubilidade dos dois sistemas, se assemelha mesmo a diferentes temperaturas.

No sistema biodiesel do óleo de gergelim – etanol- glicerina, observa-se que em todas as temperaturas estudadas, na fase rica em glicerina os pontos se encontram muito próximos do eixo glicerina-etanol, o que revela a diminuta solubilidade do biodiesel nesta fase, já do lado da fase rica em biodiesel os pontos da curva binodal não se encontram tão próximos do eixo, o que indica que neste caso existe um valor de solubilidade do glicerol em biodiesel que deve ser tomado em conta, especialmente se o estudo estiver relacionado com a obtenção de biocombustível para uso em motores automóveis. A maioria dos processos de produção de biodiesel faz uso da transesterificação para a síntese do biocombustível, e visando aumentar o deslocamento reacional, com o objetivo de aumentar a eficiência de conversão, utilizam quantidades grandes de etanol, porém os dados apresentados demonstram que quanto maior a concentração do álcool, maior a solubilidade de glicerina na fase extrato, o que pode acarretar em problemas adicionais nas etapas de purificação e separação.

Para analisar os sistemas estudados, os pontos foram plotados em diagrama ternário. A Figura 5.13 apresenta biodiesel do óleo de gergelim, metanol, glicerina e o biodiesel do óleo de gergelim, etanol e glicerina as  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .

Figura 5.13 - Comparação entre os gráficos ternários do biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$  e biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a  $T=313\text{ K}$  e  $T=323\text{ K}$ .



Fonte: Autor (2016).

De acordo com os diagramas apresentados anteriormente podemos observar que o biodiesel de óleo de gergelim e a glicerina são muito pouco solúveis entre si independentemente da temperatura a que se trabalha, no entanto são ambos completamente solúveis em metanol/etanol.

A curva binodal do sistema biodiesel do óleo de gergelim-etanol-glicerina, apresentou uma variação na região de imiscibilidade em relação ao sistema biodiesel do óleo de gergelim-metanol-glicerina em todas as temperaturas apresentadas conforme mostra a Figura 5.13, tornando-a menor, o que nos mostra um aumento na solubilidade entre os componentes.

Uma análise ao efeito da temperatura nos sistemas apresentados mostra que um aumento de cerca de 10 K na temperatura não traz diferenças significativas nos valores de solubilidade dos componentes, fato que se constata pela quase sobreposição dos pontos a 313 K e 323 K.

Em seguida será apresentado o diagrama ternário referente ao biodiesel de óleo de gergelim - metanol - glicerina e biodiesel de gergelim - etanol - glicerina e as respectivas linhas de equilíbrio para uma temperatura de 313 K e 323 K.

## 5.5 Linhas de amarração

Para construção das “*tie-lines*” foi encontrada a quantidade de álcool na fase refinado e na fase extrato e os componentes biodiesel e glicerina foram determinados através das curvas de calibração criadas pelos pontos da curva binodal, relacionando as frações mássicas dos componentes biodiesel - álcool na fase extrato e glicerina-álcool na fase refinado.

Através dos pontos encontrados na curva de calibração (APENDICE I), foi possível encontrar os parâmetros A, B e  $R^2$  para o sistema biodiesel de gergelim- etanol – glicerina a 313 K Conforme a Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros da curva de calibração

Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
A	B	$R^2$	A	B	$R^2$
-1,278	0,992	0,992	-0,997	0,959	0,998

Fonte: Autor (2016).

### 5.5.1 Pontos de mistura

Foram selecionados pontos abaixo da curva binodal. As massas dos componentes foram pesadas e colocadas em agitação seguido de repouso para a separação das fases extrato e refinado. Após o sistema entrar em equilíbrio, foi medido o teor de álcool presente em cada fase. A Tabela 5.7 apresenta os pontos de mistura e o teor de álcool encontrado na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.

Tabela 5.7 - Fração Mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.

Pontos de Mistura	$W_b$	$W_g$	$W_a$	Álcool Fase Rica em Biodiesel	Álcool Fase Rica em Glicerina
A	0,443	0,442	0,113	0,039	0,162
B	0,377	0,391	0,230	0,109	0,305
C	0,294	0,311	0,394	0,187	0,491
D	0,257	0,248	0,494	0,306	0,628

Fonte: Autor (2016).

### 5.5.2 *Tie-lines*

No ponto as frações mássicas em cada fase foram calculadas pelas duas equações obtidas pelas curvas de calibração. A fração mássica de biodiesel foi obtida na fase rica em



biodiesel através da equação de primeiro grau ( $y=ax +b$ ) obtida da curva de calibração da fração mássica de biodiesel - álcool, o valor da fração mássica de glicerina para esta fase foi encontrado subtraindo de 1 os valores das frações dos outros dois componentes. Na fase rica em glicerina para encontrar a fração mássica da glicerina foi utilizada uma equação de primeiro grau ( $y=ax +b$ ), obtida da curva de calibração da fração mássica da glicerina - álcool e o valor da fração mássica de biodiesel foi encontrado subtraindo de 1 os valores dos outros dois componentes. As *tie-lines* dos pontos B, C e D foram encontradas seguindo o mesmo cálculo descrito para o ponto A. A Tabela 5.8 apresenta as frações mássicas dos pontos de mistura e as quatro linhas de amarração para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a T=313 K.

Tabela 5.8 Composição das Fases de Equilíbrio (*tie-lines*)

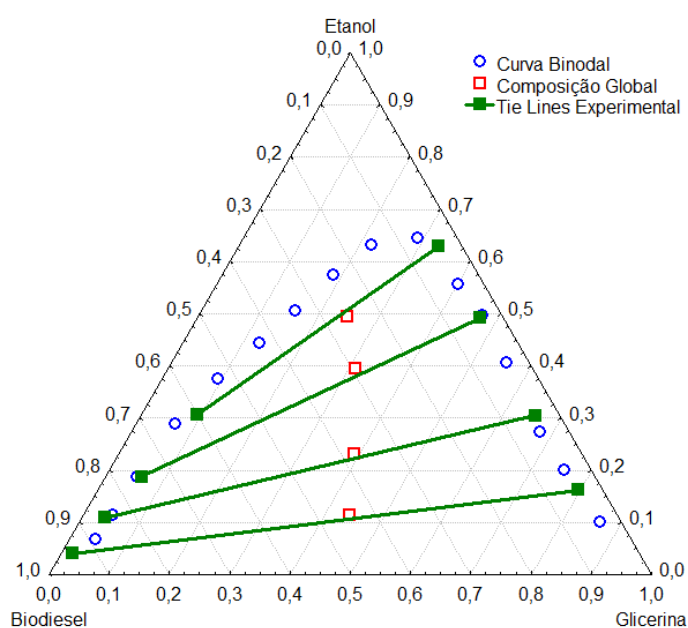
Pontos de Mistura			Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$
0,443	0,442	0,113	0,941	0,018	0,039	0,040	0,797	0,162
0,377	0,391	0,230	0,852	0,038	0,10	0,040	0,654	0,305
0,294	0,311	0,394	0,752	0,060	0,187	0,039	0,469	0,491
0,257	0,248	0,494	0,599	0,093	0,306	0,039	0,331	0,628

Fonte: Autor (2016).

As *tie-lines* do sistema biodiesel de gergelim - etanol - glicerina a T=313 K, foram plotadas no diagrama ternário através do programa computacional STATISTC e apresentados na Figura 5.14.

Figura 5.14 – *Tie-lines* do sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a T=313

K.



Fonte: Autor (2016).

Através dos pontos encontrados na curva de calibração (APENDICE I), foi possível encontrar os parâmetros A, B e  $R^2$  para o sistema biodiesel de gergelim- etanol – glicerina a 323 K Conforme a Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Parâmetros das curvas de calibração

Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
A	B	$R^2$	A	B	$R^2$
-1,368	1,009	0,993	-1,061	0,988	0,999

Fonte: Autor (2016).

Para encontrar os pontos de mistura e “*tie-lines*” seguiu-se o que está descrito nos pontos 5.5.1 e 5.5.2. A Tabela 5.10 apresenta as frações mássicas dos pontos de mistura e a Tabela 5.11 apresenta as *tie-lines* para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a T=323 K.

Tabela 5.10 - Fração Mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina

Pontos de Mistura	$W_b$	$W_g$	$W_a$	Álcool Fase Rica em Biodiesel	Álcool Fase Rica em Glicerina
A	0,406	0,400	0,193	0,139	0,239
B	0,352	0,346	0,301	0,204	0,366
C	0,295	0,314	0,389	0,302	0,463
D	0,249	0,249	0,500	0,368	0,593

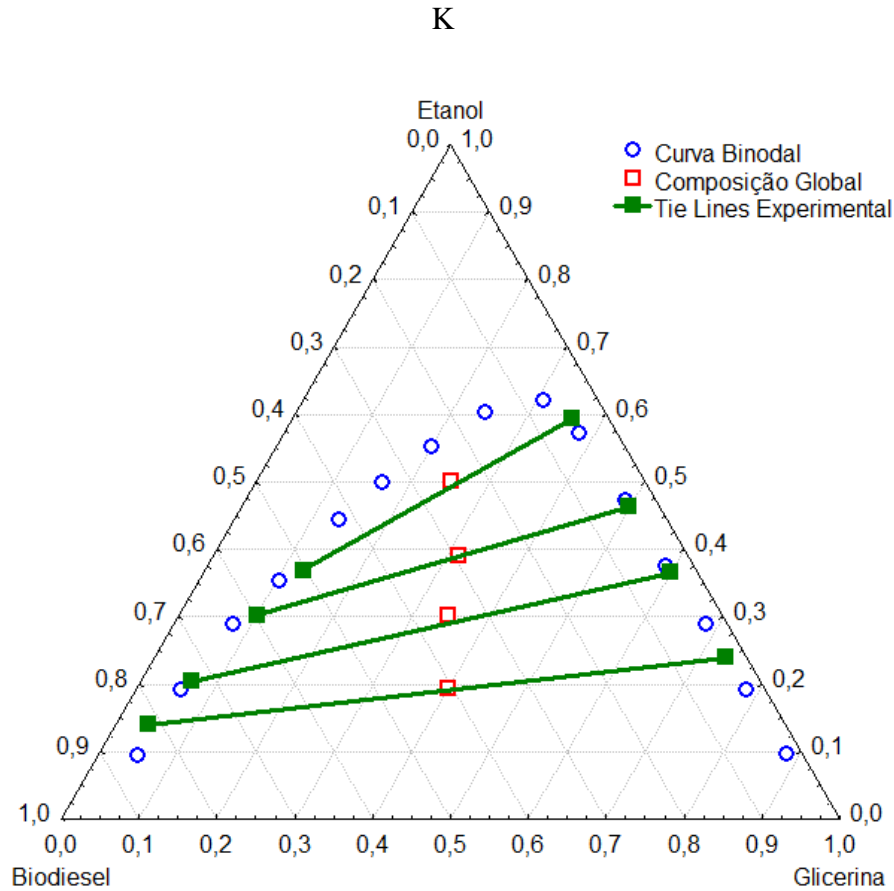
Fonte: Autor (2016).

Tabela 5.11- Composição das Fases de Equilíbrio (*tielines*)

Pontos de Mistura			Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$
0,406	0,400	0,193	0,818	0,041	0,139	0,026	0,734	0,239
0,352	0,346	0,301	0,730	0,065	0,204	0,034	0,599	0,366
0,295	0,314	0,389	0,596	0,101	0,302	0,040	0,496	0,463
0,249	0,250	0,500	0,505	0,126	0,368	0,048	0,358	0,593

Fonte: Autor (2016).

As “*tie-lines*” do sistema biodiesel de gergelim - etanol - glicerina a T=323 K, foram plotadas no diagrama ternário através do programa computacional STATISTICA e apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15 – *Tie-lines* do sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a T=323

Através da curva de calibração para o sistema biodiesel de gergelim- metanol – glicerina a 313 K (APENDICE I), foi possível encontrar os parâmetros A, B e  $R^2$ . Conforme a Tabela 5.12

Tabela 5.12 - Parâmetros das curvas de calibração

Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
A	B	$R^2$	A	B	$R^2$
-1,025	1,000	1	-1,049	0,998	0,999

Fonte: Autor (2016).

Para encontrar os pontos de mistura e “*tie-lines*” seguiu-se o que está descrito nos pontos 5.5.1 e 5.5.2. A Tabela 5.13 apresenta as frações mássicas dos pontos de mistura e a Tabela 5.14 apresenta as *tie-lines* para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a T=313 K.

Tabela 5.13 - Fração mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.

Pontos de Mistura	$W_b$	$W_g$	$W_a$	Fase Rica em Biodiesel	Fase Rica em Glicerina
A	0,452	0,449	0,098	0,021	0,195
B	0,394	0,405	0,199	0,032	0,319
C	0,346	0,348	0,305	0,044	0,451
D	0,293	0,304	0,402	0,066	0,546
E	0,246	0,249	0,504	0,087	0,629

Fonte: Autor (2016).

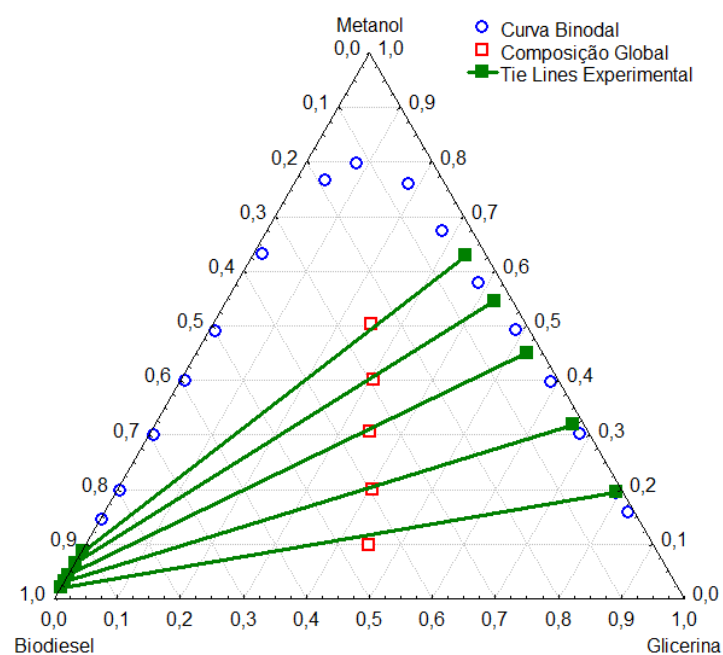
Tabela 5.14 Composição das Fases de Equilíbrio (*tie-lines*)

Pontos de Mistura			Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_m$
0,452	0,449	0,098	0,979	0,000	0,021	0,011	0,793	0,195
0,394	0,405	0,199	0,967	0,000	0,032	0,017	0,663	0,319
0,346	0,348	0,305	0,955	0,000	0,044	0,024	0,525	0,451
0,293	0,304	0,402	0,933	0,001	0,066	0,028	0,425	0,546
0,246	0,249	0,504	0,911	0,001	0,087	0,032	0,338	0,629

Fonte: Autor (2016).

As *tie-lines* do sistema biodiesel de gergelim - metanol - glicerina a  $T=313$  K, foram plotadas no diagrama ternário através do programa computacional STATSTC e apresentados na Figura 5.16.

Figura 5.16 – *Tie-lines* dos sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a  $T=313$ K



Fonte: Autor (2016).

Através da curva de calibração para o sistema biodiesel de gergelim- metanol – glicerina a 323 K (APENDICE I), foi possível encontrar os parâmetros A, B e  $R^2$ . Conforme a Tabela 5.15

Tabela 5.15 - Parâmetros das curvas de calibração

Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
A	B	$R^2$	A	B	$R^2$
-1,070	1,007	0,999	-1,060	0,991	0,999

Fonte: Autor (2016).

Para encontrar os pontos de mistura e *tie-lines* seguiu-se o que está descrito nos pontos 5.5.1 e 5.5.2. A Tabela 5.16 apresenta as frações mássicas dos pontos de mistura e a Tabela 5.17 apresenta as *tie-lines* para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a  $T=323$  K.

Tabela 5.16 - Fração mássica do ponto de mistura e teor de álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina.

Pontos de Mistura	$W_b$	$W_g$	$W_a$	Fase Rica em Biodiesel	Fase Rica em Glicerina
A	0,438	0,452	0,108	0,020	0,202
B	0,396	0,404	0,198	0,037	0,317
C	0,349	0,349	0,301	0,043	0,427
D	0,308	0,293	0,398	0,062	0,541
E	0,244	0,255	0,500	0,079	0,629

Fonte: Autor (2016).

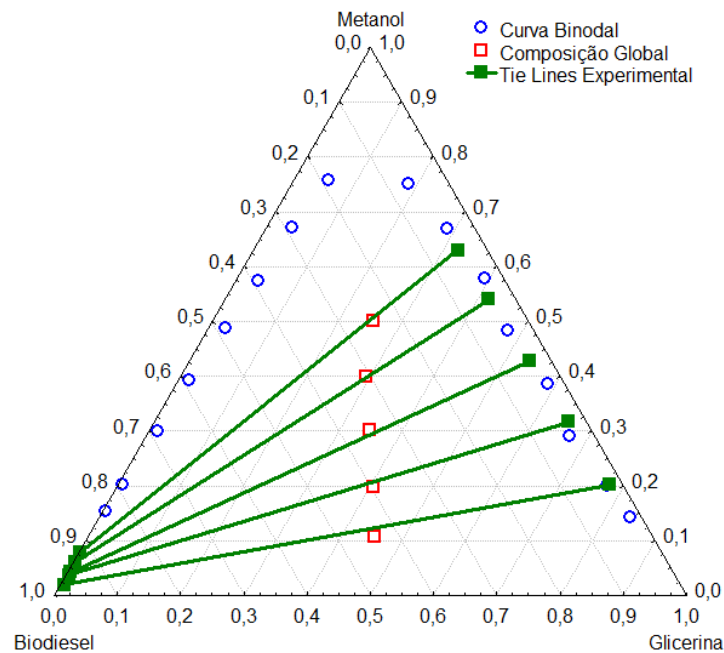
Tabela 5.17 Composição das Fases de Equilíbrio (*tielines*)

Pontos de Mistura			Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina		
$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_e$	$W_b$	$W_g$	$W_m$
0,438	0,452	0,108	0,986	0,006	0,020	0,021	0,776	0,202
0,396	0,404	0,198	0,967	0,005	0,037	0,028	0,654	0,317
0,349	0,349	0,301	0,961	0,004	0,043	0,034	0,537	0,427
0,308	0,293	0,398	0,941	0,003	0,062	0,041	0,417	0,541
0,244	0,255	0,500	0,922	0,002	0,079	0,047	0,323	0,629

Fonte; Autor (2016).

As *tie-lines* do sistema biodiesel de gergelim - metanol - glicerina a  $T=323$  K, foram plotadas no diagrama ternário através do programa computacional STATISTC e apresentados na Figura 5.17.

Figura 5.17 – *Tie-lines* do sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a T=323 K



A inclinação das *tie-lines* mostra que no sistema biodiesel de o óleo de gergelim - metanol - glicerina nas duas temperaturas estudadas apresentou maior solubilidade na fase rica glicerina. As linhas de amarração obtidas, indica pequena quantidade de metanol e glicerina para a fase rica em biodiesel após a separação de fases, sendo uma vantagem no processo produtivo já que na etapa de separação e purificação do biodiesel o metanol e a glicerina seriam facilmente separados, evitando altos custos nesta etapa do processo.

As linhas de amarração obtidas no sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina nas duas temperaturas estudadas, apresentou quantidade de etanol e glicerina que deve ser levada em consideração na fase rica em biodiesel, dificultando a retirada desses componentes na etapa de separação e consequentemente aumentando o custo do processo produtivo.

## 5.6 – Consistência Termodinâmica

A consistência termodinâmica dos dados da linha de amarração pode ser verificada através das correlações de Othmer-Tobias e Hand. A linearidade destas correlações revela o grau de consistência dos dados.

As equações 5.1 e 5.2 apresentam as correlações de Othmer-Tobias e Hand respectivamente.

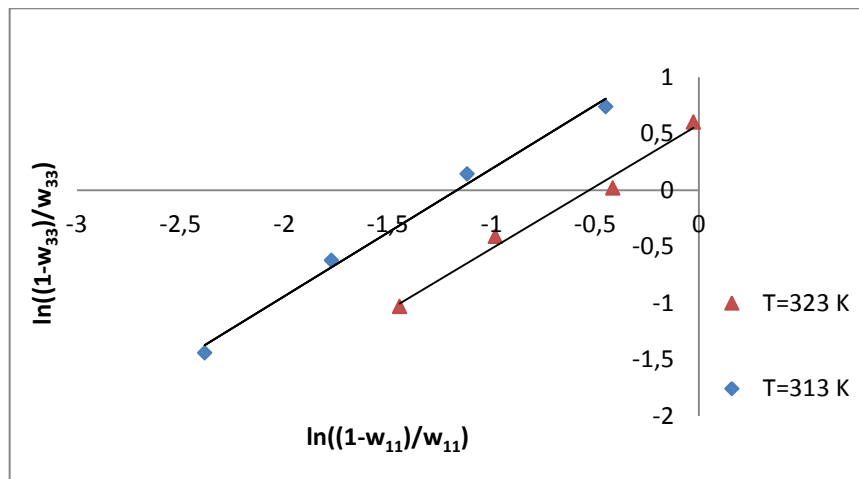
$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (5.1)$$

$$\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) \quad (5.2)$$

Onde  $w_{33}$  é a fração mássica de glicerina na fase rica em glicerina,  $w_{11}$  é a fração mássica de biodiesel na fase rica em biodiesel,  $w_{23}$  é a fração mássica de etanol/metanol na fase rica em biodiesel e  $w_{21}$  é a fração mássica de etanol/metanol na fase rica em glicerina.

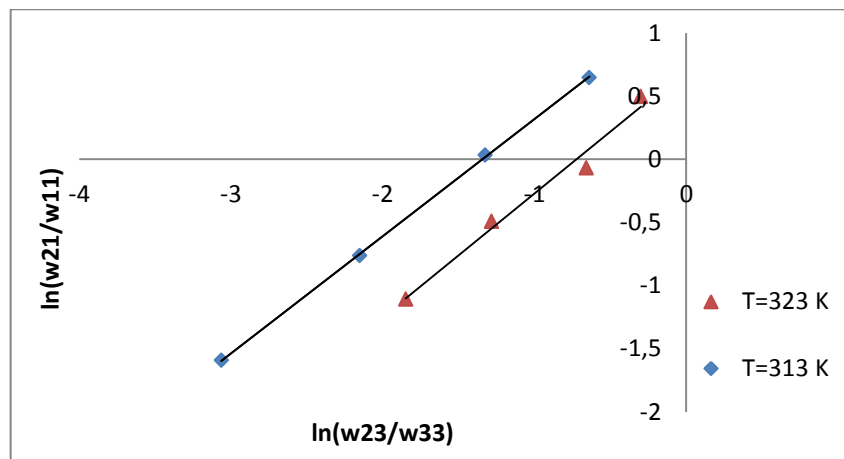
Nas figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 são apresentadas as aplicações das correlações de Othmer-Tobias e Hand, para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina e biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a temperatura de 313 K e 323 K.

Figura 5.18 – Correlação de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a 313 K e 323 K.



Fonte: Autor (2016).

Figura 5.19 – Correlação de Hand para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+etanol + glicerina a 313 K e 323 K.



Fonte: Autor (2016).

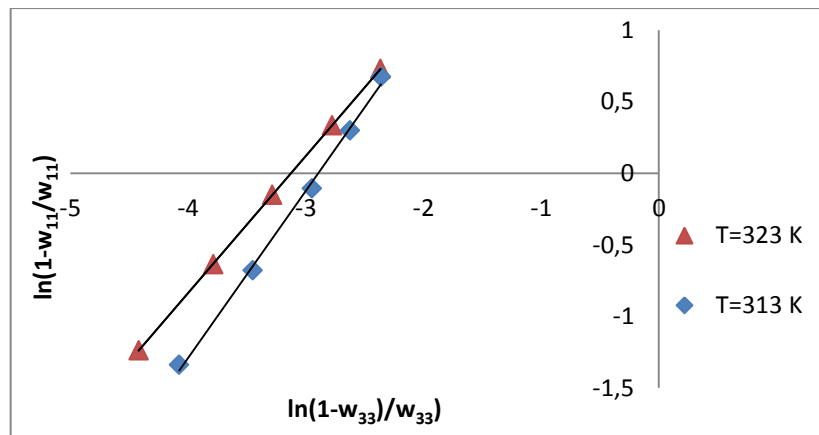
A Tabela 5.18 apresenta os valores dos parâmetros A, B e os coeficientes de correlação R<sup>2</sup> para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a 313 K e 323 K.

Tabela 5.18- valores de A, B e R<sup>2</sup> das correlações de Othmer-Tobias e Hand

Correlação	A	B	R <sup>2</sup>
		<b>313 K</b>	
Othmer-Tobias	1,128	1,317	0,992
Hand	0,927	1,245	0,999
		<b>323 K</b>	
Othmer-Tobias	1,097	0,579	0,984
Hand	0,979	0,707	0,980

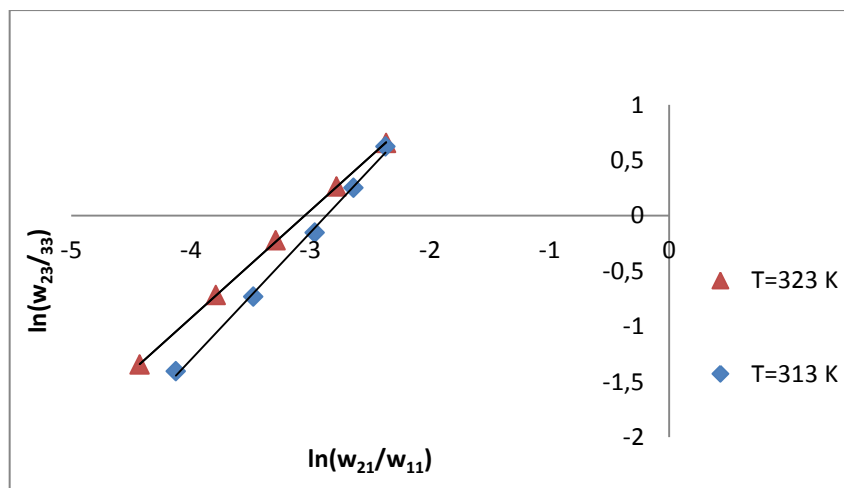
Fonte: Autor (2016).

Figura 5.20 – Correlação de Othmer-Tobias para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ metanol + glicerina a 313 K e 323 K.



Fonte: Autor (2016).

Figura 5.21 – Correlação de Hand para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ metanol + glicerina a 313 K e 323 K.



Fonte: Autor (2016).



A Tabela 5.19 apresenta os valores dos parâmetros A, B e os coeficientes de correlação  $R^2$  para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a 313 K e 323 K.

Tabela 5.19 - valores de A, B e  $R^2$  das correlações de Othmer-Tobias e Hand

Correlação	A	B	R2
<b>313k</b>			
Othmer-Tobias	1,166	3,375	0,997
Hand	1,477	3,288	0,997
<b>323k</b>			
Othmer-Tobias	0,958	2,996	1,000
Hand	0,970	2,957	0,999

Fonte: Autor (2016).

Os coeficientes de correlação  $R^2$ , para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina e biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina nas temperaturas 313 K e 323 K, deram valores aproximados, tanto na correlação de Othmer-Tobias quanto a correlação de hand, sendo os valores de  $R^2$  próximo de 1, demonstrando que os dados obtidos experimentalmente possui boa consistência termodinâmica.

## 5 7 - Modelo Termodinâmico

A predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistemas ternários em estudo foi realizado pelo modelo termodinâmico UNIQUAC, os dados experimentais foram comparados com os dados calculados variando a temperatura de 313 K a 323 K, para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim - etanol – glicerina, e o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina.

A Tabela 5.20 apresenta os resultados das linhas de amarração através do modelo UNIQUAC nas temperaturas 313 K e 323 K , assim como o desvio padrão estimado.

Tabela 5.20 – Linhas de amarração do modelo UNIQUAC a 313 K e 323 K para biodiesel etílico de gergelim, etanol e glicerina.

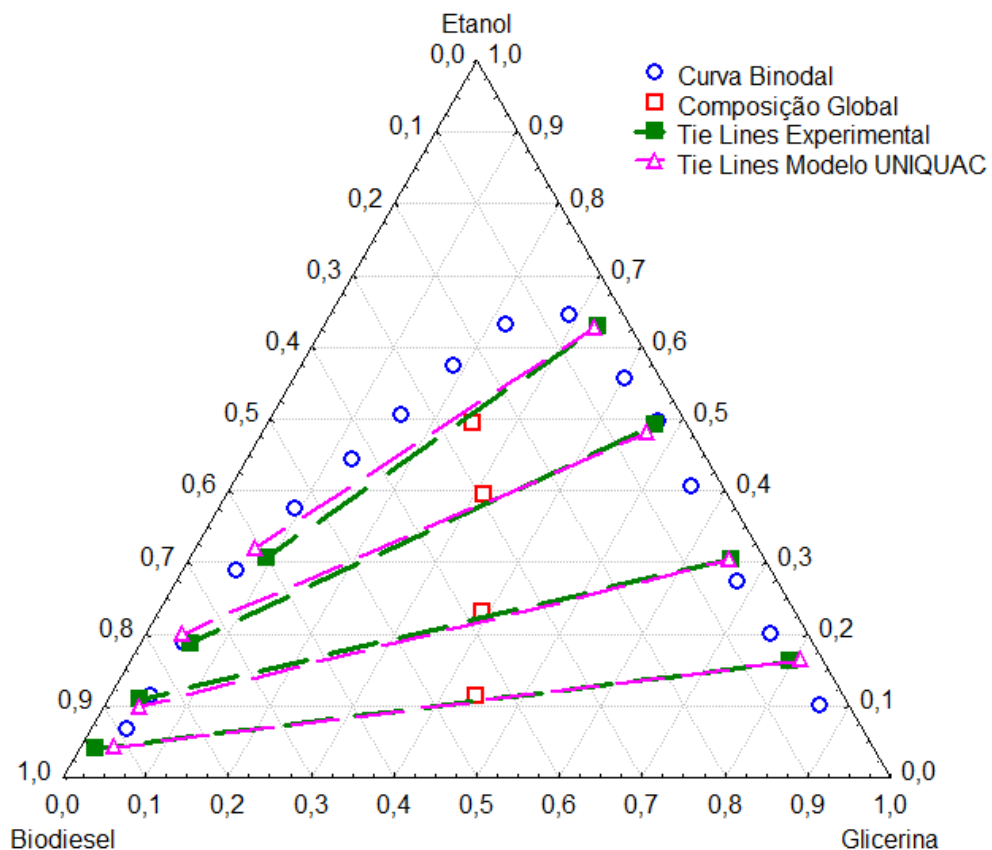
Fase Rica em Biodiesel			Fase Rica em Glicerina			Desvio Padrão estimado
$w_b$	$w_g$	$w_e$	$w_b$	$w_g$	$w_e$	
<b>313 K</b>						
0,915	0,041	0,042	0,026	0,808	0,165	1,43%
0,854	0,043	0,099	0,042	0,650	0,303	
0,753	0,045	0,200	0,053	0,464	0,480	
0,610	0,074	0,322	0,042	0,324	0,618	

323 K					
0,809	0,063	0,127	0,018	0,737	0,244
0,727	0,069	0,202	0,027	0,601	0,368
0,602	0,085	0,312	0,039	0,496	0,463
0,506	0,118	0,376	0,064	0,354	0,582

Fonte: Autor , 2016.

A Figura 5.22 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, assim como os dados calculados pelo o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a 313 K.

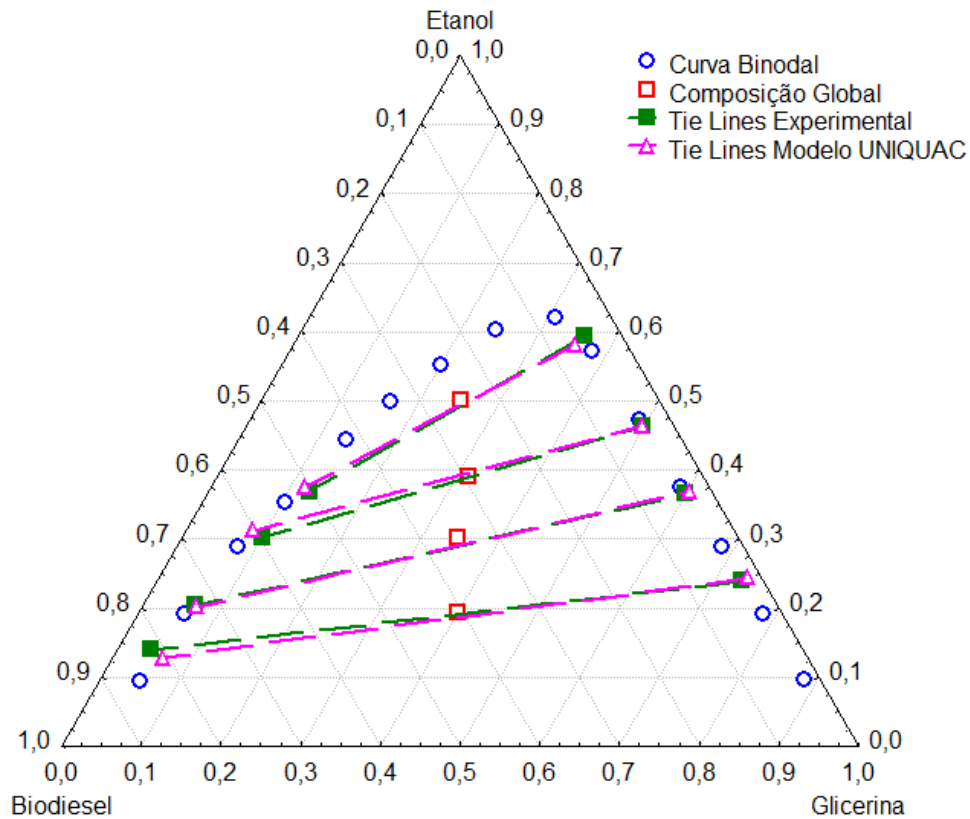
Figura 5.22 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ etanol+ glicerina a temperatura 313 K.



Fonte: Autor (2016)

A Figura 5.23 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, assim como os dados calculados pelo o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina a 323 K.

Figura 5.23 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ etanol+ glicerina a temperatura 323 K.



Fonte: Autor (2016).

A Tabela 5.21 apresenta os resultados das linhas de amarração através do modelo UNIQUAC as temperaturas 313 K e 323 K , assim como o desvio padrão estimado.

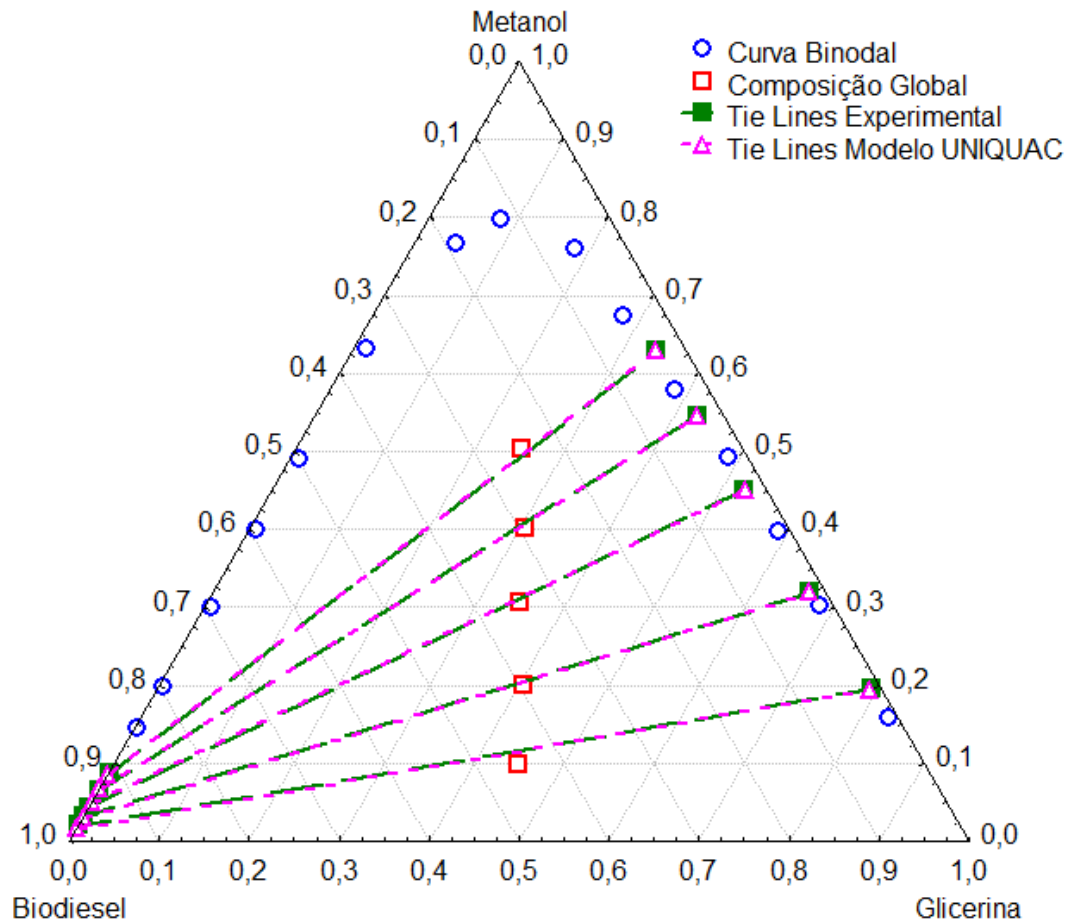
Tabela 5.21 - Linhas de amarração do modelo UNIQUAC a 313 K e 323 K para biodiesel metílico de gergelim - metanol - glicerina

Fase Rica em Biodiesel			Fase rica em Glicerina			Desvio Padrão estimado
$w_b$	$w_g$	$w_e$	$w_b$	$w_g$	$w_e$	
<b>313 k</b>						
0,979	0,000	0,021	0,011	0,793	0,195	0,21%
0,967	0,000	0,032	0,017	0,663	0,319	
0,955	0,000	0,044	0,024	0,525	0,451	
0,933	0,001	0,066	0,028	0,425	0,546	
0,911	0,001	0,087	0,032	0,338	0,629	
<b>323 k</b>						
0,986	0,006	0,020	0,021	0,776	0,202	0,49%
0,967	0,005	0,037	0,028	0,654	0,317	
0,961	0,004	0,043	0,034	0,537	0,427	
0,941	0,003	0,062	0,041	0,417	0,541	
0,922	0,002	0,079	0,047	0,323	0,629	

Fonte: Autor (2016).

A Figura 5.24 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, assim como os dados calculados pelo o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a 313 K.

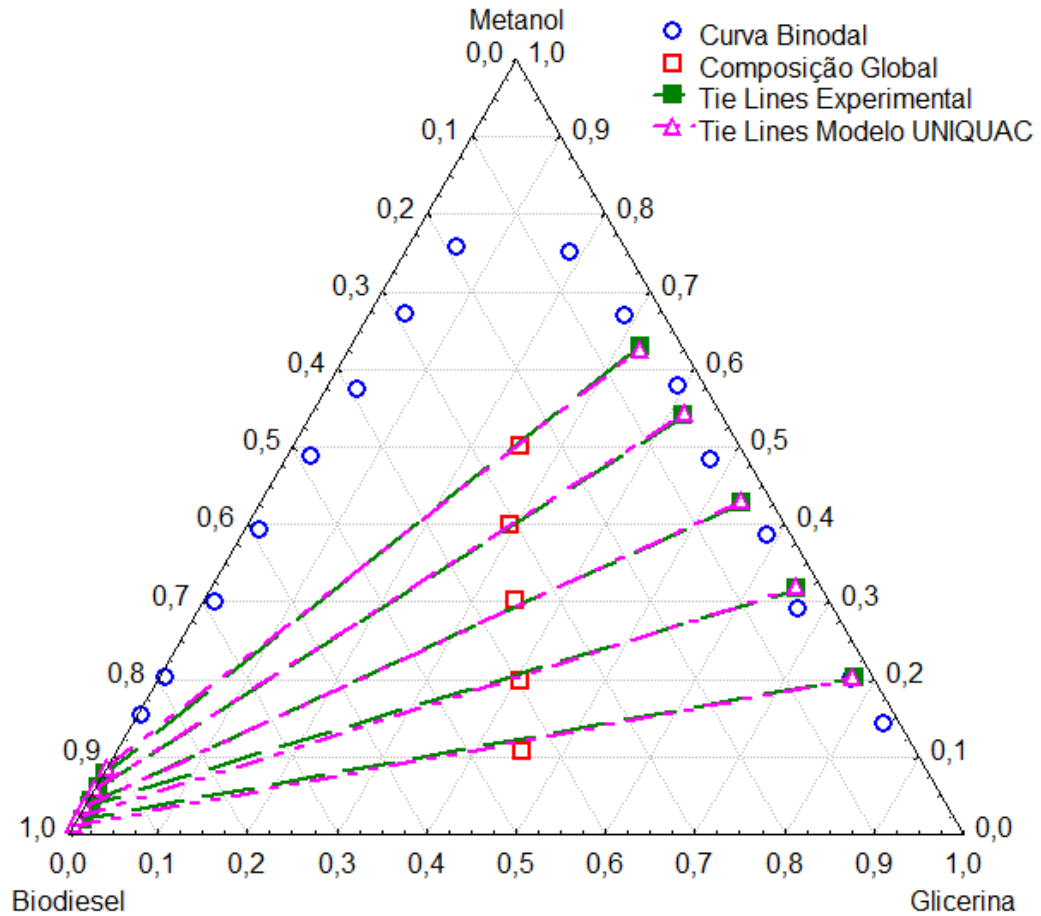
Figura 5.24 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim – metanol - glicerina a temperatura 313 K.



Fonte: Autor (2016).

A Figura 5.25 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, assim como os dados calculados pelo o modelo UNIQUAC, para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina a 323 K.

Figura 5.25 – Comparação dos dados experimentais x Modelo UNIQUAC para o sistema biodiesel do óleo de gergelim+ metanol+ glicerina a temperatura 323 K.



Fonte: Autor (2016).

As Figuras 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 demonstram que os dados calculados pelo modelo termodinâmico UNIQUAC representam bem os dados experimentais, pois o modelo apresentou uma semelhança com os dados experimentais, porem houve uma maior concordância do modelo com os dados experimentais para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina, isso pode ser comprovado através do desvio padrão estimado de 0,21% e 0,49% e contra 0,90% e 1,43% para o sistema biodiesel do óleo de gergelim, etanol e glicerina.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi produzido biodiesel a partir óleo obtido da semente de gergelim (*Sesamum indicum L*). A reação de transesterificação aconteceu via rota etílica e metílica a diferentes temperaturas 313 K e 323 K.

As temperaturas estudadas tanto na rota etílica quanto na rota metílica não tiveram influencia de forma significativa na solubilidade nos sistemas estudados, pois as curvas binodais para os quatros sistemas apresentaram comportamento semelhante, sendo assim considerado desprezível o efeito da temperatura.

As misturas binarias biodiesel - metanol e glicerina - metanol apresentaram-se como pares de substancias miscíveis, em contrapartida a mistura biodiesel - glicerina produzido no sistema via rota metílica se apresentou de forma parcialmente miscível. Já para o sistema produzido via rota etílica, as mistura binarias biodiesel - etanol, glicerina - etanol também apresentaram-se como pares de substancias miscíveis, porem a mistura binaria biodiesel-glicerina indicou um valor de glicerina em biodiesel que deve ser levado em consideração no processo de separação de fases.

No estudo do equilíbrio liquido-liquido as curvas de solubilidade obtidas ficaram bem caracterizada e apresentaram extensas regiões de duas fases, para todos os sistemas estudados. As curvas binodais, para os sistemas estudados, foram comparadas, com os dados obtidos da literatura, onde foi verificado que a solubilidade dos sistemas encontrados na literatura apresentaram semelhança entre os sistemas citados acima, o que torna o óleo da semente de gergelim mais uma alternativa importante para produção de biodiesel.

As linhas de amarração (*tie-lines*) obtidas do sistema biodiesel do óleo de gergelim - metanol – glicerina, apresentaram inclinação bem acentuada indicando ótima separação do biodiesel do metanol e da glicerina, pois o metanol ficou em maior quantidade na fase rica em glicerina, sendo este, um resultado importante, diminuindo os custos durante a etapa de purificação do biodiesel do óleo de gergelim. Para o sistema biodiesel do óleo de gergelim - etanol – glicerina, as linha de amarração ficaram bem acentuadas porem tiveram quantidades consideráveis de etanol e glicerina na fase rica em biodiesel, dificultando a retirada desses componentes na etapa da separação e purificação, aumentando assim os custos de produção do biodiesel de gergelim.

Os dados de equilíbrio foram avaliados através das correlações de Othmer-Tobias e Hand. Os índices de correlação obtidos apresentaram valores acima de 0,98, confirmando a linearidade dos sistemas e uma boa consistência termodinâmica dos dados experimentais.

Foram comparados os dados obtidos experimentalmente com os dados calculados através do modelo UNIQUAC. O modelo utilizado forneceu uma boa representação dos dados experimentais, apresentando desvios padrão de 1,47% e 0,90% para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim - etanol - glicerina e 0,49% e 0,21% para os sistemas biodiesel do óleo de gergelim - metanol - glicerina, assim como também houve pequena variação de solubilidade na variação da temperatura. O modelo UNIQUAC apresentou uma forte influencia na modelagem através da qualidade dos resultados calculados, onde o ajuste proposto representou sucesso, pois apresentou resultados condizentes com o experimental, sendo assim os resultados mostraram que o modelo UNIQUAC é adequado para a modelagem de sistemas que representam a produção e lavagem do biodiesel de gergelim.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

A partir das conclusões obtidas, e juntamente com observações constatadas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se citar as seguintes sugestões para trabalhos futuros nesta área:

- Realizar um estudo de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel do óleo de gergelim-agua-etanol-glicerina.
- Realizar um estudo de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel do óleo de gergelim-agua-metanol-glicerina.
- Considerar outros modelos termodinâmicos e avaliar sua precisão na representatividade dos dados experimentais;
- Estudo cinético buscando o ponto ótimo entre razão óleo álcool, tempo de reação e temperatura;
- Otimização da metodologia através de outros tipos de análises para a quantificação dos componentes de amostra.
- Realizar um estudo de compatibilidade da mistura biodiesel/diesel;

## REFERÊNCIAS

ACHOURI, A.; NAIL, V.; BOYE, J. I. **Sesame protein isolate: Fractionation, secondary structure and functional properties.** Food Res. Int., v. 46, p. 360–369, 2012. acid + dimethyl phthalate) at several temperatures. J. Chem. Thermodynamics, v. 37, p.

ALMEIDA, K.V (UEPB); SOUSA, W.J.B. (UEPB) ; SILVA, A.C. (EMBRAPA) ; FIRMINO, P.T. (EMBRAPA) ; BARROS, A.J.M. (UFCG), **Estudo de biodiesel etílico de gergelim por termogravimetria e análise térmica diferencial.** 2º simpósio nacional de biocombustível. Recife-PE, 2009.

ARCE, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, BARBEDO, S. R.; CHAVES, C. V. L. ; LOPES, F. A.; SOLETTI, J. I.; COUTINHO, J. A. P.; CARVALHO, S. H. V. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel etílico de canola.** Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió - AL, 2010.

BARBEDO, S.R. **Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas FAME/FAEE-Álcool-Glicerol.** Dissertação de mestrado, Universidade departamento de química de Aveiro 2010.

BASSO, R.C.; MIYAKE, F.H.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. **Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K=298,2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, folder radish and macaúba pulp oils.** *Fuel*, v117, p590-597. 2014.

BELTRÃO, N. E. M.; FERREIRA, L. L.; QUEIROZ, N. L.; TAVARES, M. da S.; ROCHA, M. do S.; ALENCAR, R. D.; PORTO, V. C. N. **O gergelim e seu cultivo no semiárido brasileiro.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. 2013.

BELTRÃO, N. E. M.; VALE, L. S.; MARQUES, L. F.; CARDOSO, G. D.; MARACAÇA, P. B. **Época relativa de plantio no consórcio mamona e gergelim.** Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v.5, n.5, p.6-73, 2010.



BERNADO, A.N. **Perfil do desenvolvimento das usinas e oleoginosas mais utilizadas no estado do ceara na produção do biodiesel.** Monografia apresentada a Universidades estadual do Ceará. 2012.

BEVILAQUA, G. **Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea.** Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. Campinas. 2011.

Biodiesel no Mundo. BIODIESELBR. 02 de jan. 2014. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em 23 de setembro de 2015.

Biodiesel no Brasil. BIODIESELBR, 2010.. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em 23 de setembro de 2015.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia.** Biocombustíveis chegam a 17% da matriz de transportes do País em 2014, disponível em

<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2015/07/biocombustiveis-superam-patamar-de-17-entre-os-transportes-do-pais>, acesso em dez/2015.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; RODRIGUES, C. E. C.; "**extração de óleo de gergelim proveniente de torta residual da prensagem utilizando-se solventes alcoólicos**", p. 16224-16231. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014.

ÇEHRELI, S.; ÖZMEN, D.; DRAMUR, U. Liquid-liquid equilibria of water + 1-propanol +CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. **Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils.** Journal Chromatography A., v. 881, p.313-148, 2000.

CORSO, M.P. **Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (Sesamum indicum L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Toledo – PR, 2008.

DANTAS, M.B.; CONCEIÇÃO, M.M.; SANTOS, I.M.G.; FILHO, P.F.A.; SOUZA, A.G.de. **Estudo Térmico e Reológico do Óleo e Biodiesel de Gergelim**. In: Trabalho apresentado no Congresso Nordeste de Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2007.

DOZ, M.B.G.; BONATTI, C.M.; SÓLIMO, H.N. **Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K**. Systems containing 2,2,4-trimethyl pentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethyl pentane, toluene, ethanol, and water. *Fluid Phase Equilibria*, v.205, p.53-67, 2003.

EMBRAPA. **Com demanda maior, produção de gergelim ganha fôlego no país**. 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia.../demanda-gergelim-folego-pais-231211.htm>>, acesso: 01 de junho de 2016.

EMBRAPA. **Práticas adequadas de plantio e manejo na cultura do gergelim**. 2014. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>>, acesso: 25 de setembro de 2015.

EMBRAPA. **Potencial econômico e nutricional do gergelim mobiliza pesquisa**. 2014. Disponível em: <[http:// https://www.embrapa.br/busca-de-noticias//noticia/2202864/potencial-economico-e-nutricional-do-gergelim-mobiliza-pesquisa](http://https://www.embrapa.br/busca-de-noticias//noticia/2202864/potencial-economico-e-nutricional-do-gergelim-mobiliza-pesquisa)>, acesso: 02 de junho de 2016.

EMBRAPA-CNPA. **Cultivo do Algodão Irrigado**. 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/ algodao-Irrigado/>>, acesso: 23 de setembro de 2015.

EMBRAPA-CNPA. **Cultura do gergelim**. 2006. Disponível em: <[http:// sistemasde producao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Gergelim/ Cultivo do Gergelim/importancia.html](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Gergelim/ Cultivo do Gergelim/importancia.html)>, Acesso: 24 de setembro de 2015.

EMBRAPA-CNPA. **Gergelim para alimentação e biodiesel**. 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/>> Acesso: 24 de setembro de 2015.

EMPRAPA-CNPA. **Produção de soja**. 2004. Disponível em: <[http://www.cnpso.embrapa.br/producaosojaPR/ rotacao.html](http://www.cnpso.embrapa.br/producaosojaPR/rotacao.html)>, acesso: 23 de setembro de 2015.

Etanol x Metanol. BIODIESELBR, 2006. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-produção/etanol-metanol.htm>>. Acesso em: 22/02/2015.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology** , v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

FAO, Roma. **Economie sand statisties**. 2008. Disponível em; <http://www.fao.org> .Acesso em 25 setembro de 2015.

FIRMINO, P. T.; BELTRÃO, N. E.M. **Valor protéico das sementes de gergelim (Sesamunindicum L.)**. Cultivar CNPA G-2. Campina Grande: EMBRAPA CNPA, 1997. 4p.

GALVÃO, A.C.; BOSCHI, R.; COELHO, K.A. MACHADO, D.C.; ZUQUI, V.; ROBAZZA, W.S. **Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica**. Sétimo Congresso Brasileiro de Termodinâmica Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Pinhalzinho – Santa Catarina – Brasil, 2013.

GONÇALVES, M.C. **diagramas de fase ternários**. apontamentos complementares às aulas práticas de materiais cerâmicos, Instituto superior técnico-Lisboa-Portugal, 1994.

GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A. J. A, BATISTA, E. “**Liquid–liquid equilibrium data for the system corn oil+oleic+acid+ethanol+water ate 298.15k**”, J. Chem. Eng. v.47, pp. 416 – 420, 2002.

HACKBART, L M. **equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. Dissertação de mestrado ( Programa de Pós-Graduação em Engenharia) Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná , 2007.

História e Biodiesel. BIODIESELBR, 2010. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em 23 de setembro de 2015.

HWANG, L. S. SesameOil In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th ed., v.2, Cap. 12, p.537-576. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005, Acessado em 10 de março de 2010.

LETCHER, T.M.; REDHI, G.G. Phase equilibria for liquid mixtures of (butane nitrile + a carboxylic acid + water) at 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v.193 p. 123–133, 2002.

LIMA, A.K.S. ; MACHADO, A.B. ; CARVALHO, S.H.V.; HENRIQUE, D.C. **Estudos das condições operacionais para o processo de separação de fases na purificação do biodiesel de mamona**.5º encontro de tecnologia química.Maceio-al,2012.

LIMA, J. O. G.;**Biodiesel: Um compromisso com o meio ambiente**.Crateús da Universidade Estadual do Ceará.(2011). Disponível em: <http://www.webartigos.com/artigos/biodiesel-um-compromisso-com-o-meio-ambiente/64790/>.Acesso em 03 de novembro de 2015.

LOPES,F.A.;CHAVES,C.V.L.; BARBEDO,S.R.;SOLETTI,J.I.; CARVALHO,S.H.V. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido para o biodiesel metílico**. Universidade Federal de Alagoas. Congresso brasileiro de mamona, IV simpósio internacional de oleaginosas energéticas centro de tecnologia, Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

MADURO, R. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas-SP,2005.

OLIVEIRA,M.B.; QUEIMADA, A.J.; COUTINHO J.A.P. **Modeling of Biodiesel Multi componente**. Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. American Chemical Society, 2010.

MAGALHÃES,I.D.; COSTA,F.E.; ALVES,G.M.R.; ALMEIDA,A.E.S.; SILVA,S.D.; SOARES,C.S.**Qualidade de sementes de gergelim (sesamum indicum L.) provenientes de plantas adubadas com esterco bovino**. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

MAGNUSSEN, T. ; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, **UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums**. A. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.20, 331–339,1981.

MESQUITA,F.M.R.;BESSA,A.M.;LIMA,D.D.;SANT`ANA,H.B.;AGUIAR,R.S.S.Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + etanol at 293.15, 313.15 and 333.15k. *Fluid phase equilibria*,v.318,p.51-55,2012.

MOURA,B.S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. Dissertação de mestrado ( Departamento de engenharia química) Universidade federal rural do rio de janeiro,2010.

MOHSEN-NIA, M.; DARGAHI, M; "**Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol or Ethanol) at (303.15 and 313.15) K**", J. Chem. Eng. Data, v. 52, pp.910-914, 2007.

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. **Melhor Dosagem e Dose Econômica de TBHQ em Óleos de Milho e Canola**. Dissertação de mestrado (programa em ciencia e tecnologia)Universidade de São Paulo, 2003.

OLIVEIRA, L. B. **Potencial de aproveitamento energéticode lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil**. Tese de doutorado (Programas de pós-graduação de engenharia) Universidade federal do rio de janeiro Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

OZMEN, D.; ÇEHRELI, S.; DRAMUR, U. **Liquid + liquid equilibrium of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures**. J. Chem. Thermodynamics, v. 37, p.837–842, 2005.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num país engraçado**, Unigráfica: Fortaleza, 2003.

PIMENTEL, W.R.O.; FILHO, J.C.G.; SOLETTI, J.I. **Obtenção de dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina**. XX congresso brasileiro de engenharia química. Florianópolis-SC.

PRIMIERY, C. **Avaliação da estabilidade a oxidação de óleo vegetal de crambe ( *Crambe abyssinica* Hochst) como fluido isolante**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, P.J.; **The Properties of Gases and Liquids**, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 2001.

QUEIROGA, V.P.; SILVA, O.R.R.F. **Tecnologias utilizadas no cultivo do gergelim mecanizado**. EMBRAPA-CNPA, Campina Grande. 142p. (Documentos, 203), 2008.

RIBEIRO, A.F.; SOLETTI, J.I.; CARVALHO, S.H.V.; MACHADO, A. **Estudos das condições operacionais para o processo de separação de fases na purificação do biodiesel de coco (*cocos nucifera* L.)**. V encontro de tecnologia química. Maceio-AL, 2012.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, **Rev. Quim. Nova**, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007.

SAYDUT, A, ZAHIR, D. M; KAYA, C. AYLIN, B.K.A. B.; HAMAMCI, C. **Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel**. Bioresource Technology, 2008.

SENA, S.R.C. **Equilíbrio Líquido- Líquido para o biodiesel do óleo da semente de melão (*cucumis melo* L + metanol + glicerina**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SENOL, A. Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v.243, p. 51-56, 2006.

SILVA FILHO, A. A. **Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de micro-ondas**. Dissertação de mestrado(Programa de pós graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

SILVA,D.I.S. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases envolvidos na produção de biodiesel de soja** .Dissertação Mestrado(Programa de pós graduação em Engenharia Química)- Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba,2012.

SILVA, E. P.; SILVA,HANNA, M. G.; ALMEIDA, R.S. ; MONTEIRO, E.A.. ROCHA, T. M. **Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel**, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão, 2011.

SOLDI, R.A.; OLIVEIRA, A. R.S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Soybean oil and beeft allow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 42-48, junho. 2009.

THOMAS, C. G. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo rotocell**. Tese de doutorado (programa de pós graduação em Engenharia Mecânica) Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2003.

TOBIAS,OTHMER. D.F PE (1942) Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. **Ind Eng Chem** 34: 693-696.

TREYBAL,R.E. Mass-tranfer operations.3.ed.Aukland.McGraw-Hill,1981.

TUNDE-AKINTUNDE, T. Y.; AKINTUNDE, B. O. Some physical properties of sesame seed .**Biosystems Engineering** , v. 88, n. 1, p. 127-129, 2004.

VENERAL, J.G.; BENAZZI, T.; MAZUTTI, M.A.; VOLL, F.A.P .; FILHO, L.C.; CORAZZA, M.L.; GUIRARDELLO, R.; OLIVEIRA, J.V. ; J. Termophysical properties of biodiesel and related systems:Low-pressure vapor + liquid equilibrium of methyl/ethyl soybean biodiesel. **Chem. Thermodyn**, accepted for publication 2013.

VIEIRA, W.T; LIMA, A.K.S.; HENRIQUE, D.C.; MACHADO, A.B. ; SOLETTI, J.I.; CARVALHO, S.H.V. **Estudo do efeito de diferentes condições operacionais no processo de purificação do biodiesel de soja.** V encontro de tecnologia química. Maceio-AL,2012.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B.; J. **Chem. Eng.** Data 51 (2006) 1130–1135.

ZAMBELLI, R.A. **Processamento de óleos vegetais.** Relatório referente a prática de Determinação de acidez em óleos. Departamento de tecnologia de alimentos, Universidade federal do Ceará, 2009.



**ANEXOS****ANEXO A**

Dados de Silva(2011) da curva de solubilidade para o sistema biodiesel do oleo de soja + metanol + glicerina.

$w_b$	$w_g$	$w_m$
0,0291	0,4888	0,4821
0,0908	0,1114	0,7978
0,0214	0,8564	0,1223
0,0443	0,2111	0,7446
0,0086	0,7819	0,2100
0,0298	0,2877	0,6826
0,0086	0,6927	0,2986
0,0212	0,3833	0,5955
0,2940	0,0326	0,6734
0,0069	0,6753	0,3178
0,2355	0,0526	0,7119
0,3799	0,0195	0,6005
0,5793	0,0176	0,4031

**ANEXO B**

Dados de Pimentel (2014) da curva de solubilidade para o sistema biodiesel do óleo de chichá+ etanol + glicerina.

$w_b$	$w_g$	$w_m$
0,8850	0,0160	0,0990
0,7870	0,0170	0,1960
0,6660	0,0450	0,2890
0,5560	0,0720	0,3710
0,4420	0,0970	0,4620
0,3460	0,1440	0,5100
0,2460	0,1810	0,5720
0,1530	0,2380	0,6090
0,0680	0,3240	0,6080
0,0260	0,8760	0,0980
0,0210	0,7820	0,1970
0,0180	0,6860	0,2960
0,0230	0,5880	0,3900
0,0170	0,4910	0,4920
0,0420	0,3830	0,5750

## APÊNDICES

### APÊNDICE A

Curvas de calibração na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a  $T=313\text{ K}$ .

Figura 1– Curva de calibração fase rica em biodiesel a  $T=313\text{ k}$

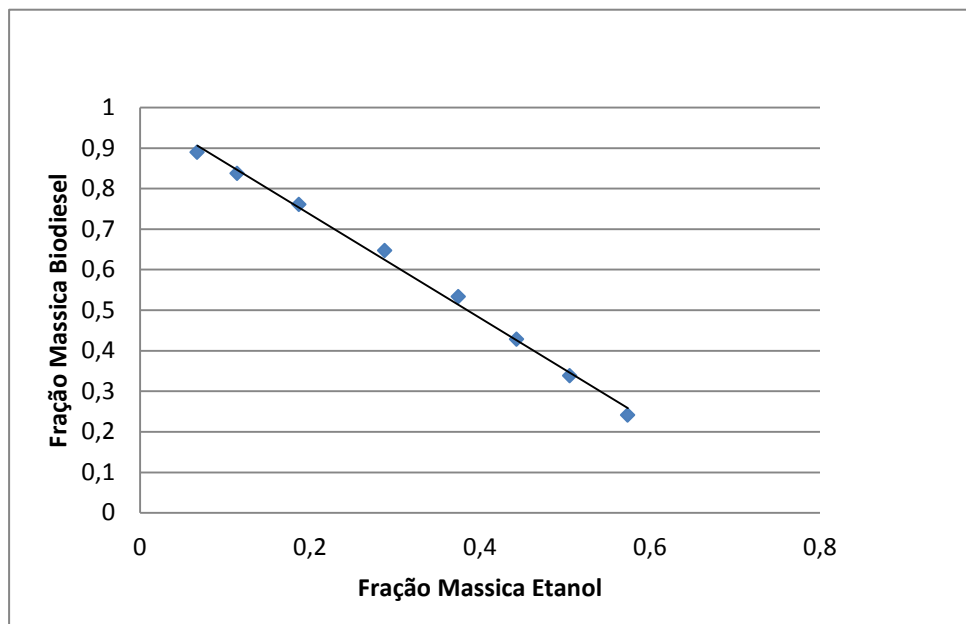
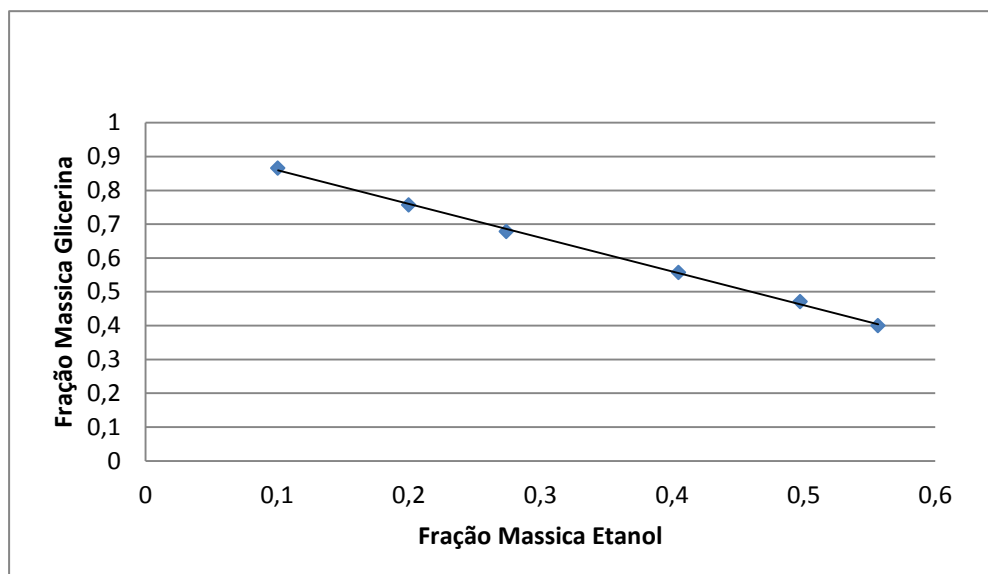


Figura 2 – Curva de calibração fase rica em glicerina a  $T=313\text{ k}$



As Figuras 3, e 4 representam a curvas de calibração na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + etanol + glicerina a  $T=323K$ .

Figura 3 – Curva de calibração fase rica em biodiesel a  $T=323 K$

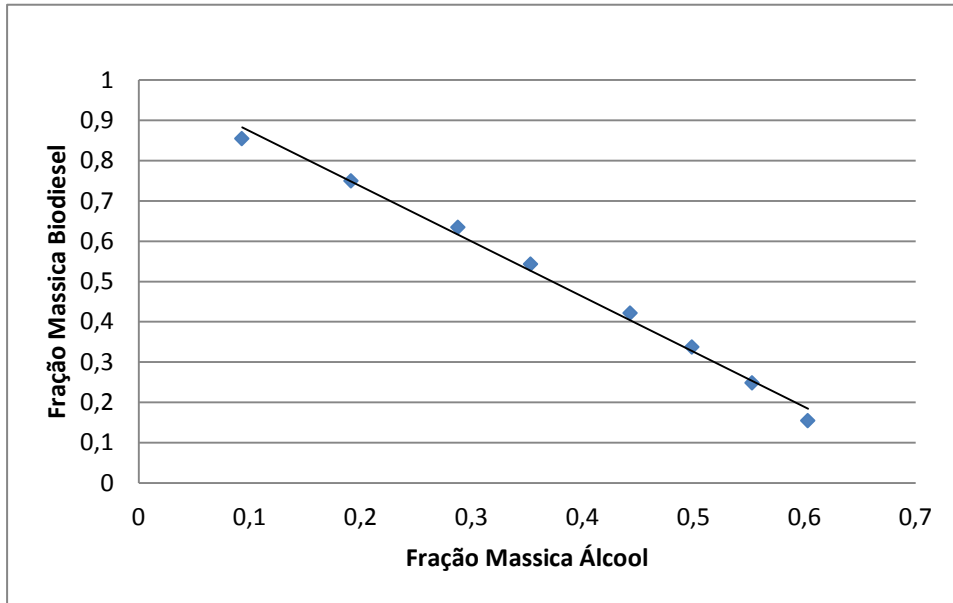
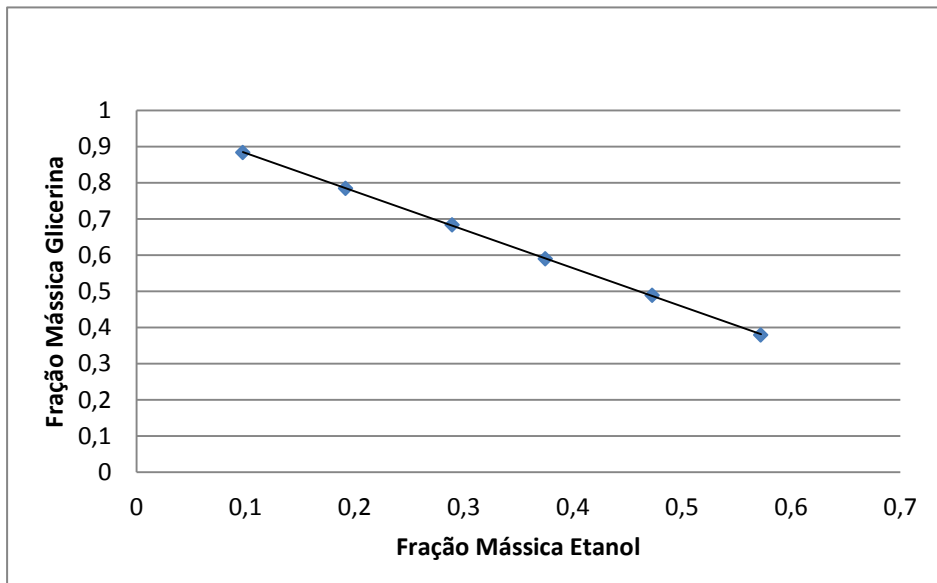


Figura 4 Tabela 4– Curva de calibração fase rica em glicerina a  $T=323 K$



As Figuras 5, e 6 representam a curvas de calibração na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a  $T=313K$ .

Figura 5 – Curva de calibração fase rica em biodiesel a  $T=313 K$

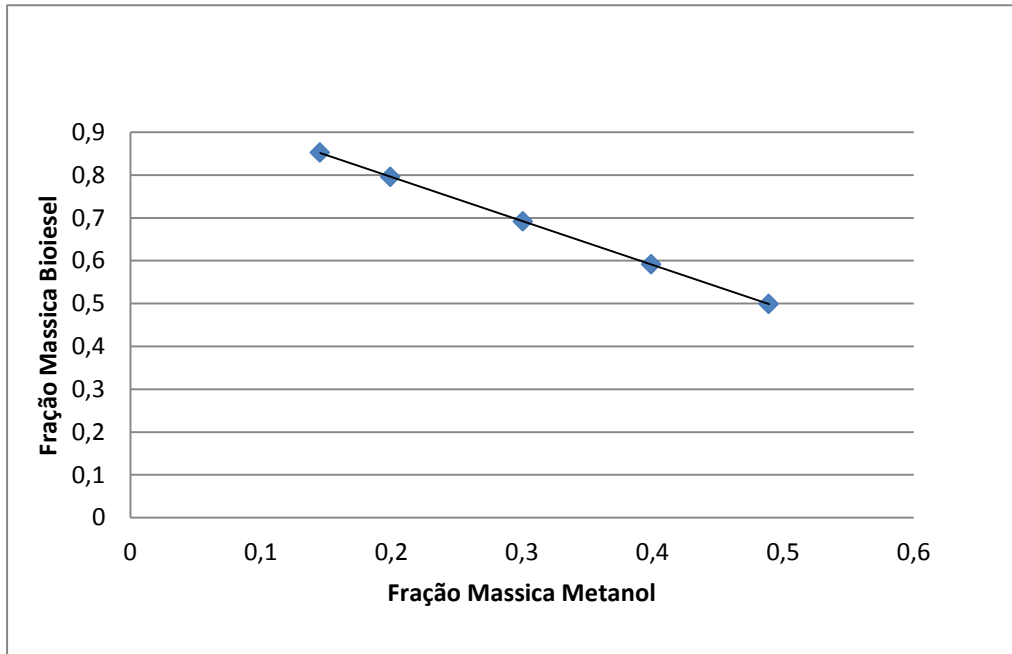
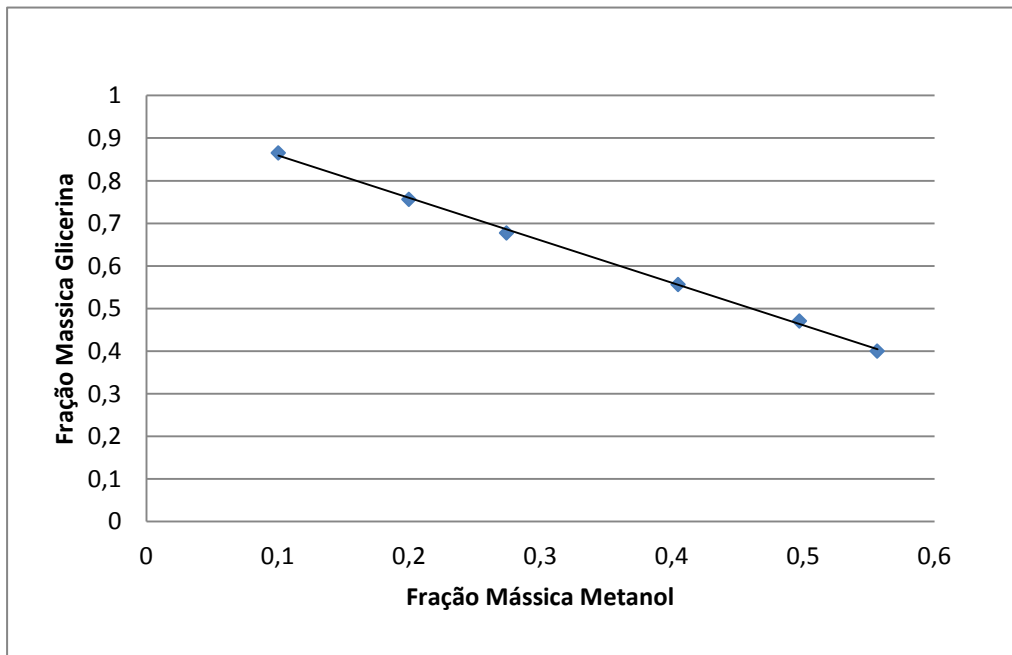


Figura 6 – Curva de calibração fase rica em glicerina a  $T=313 K$



As Figuras 7 e 8 representam a curvas de calibração na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina para o sistema biodiesel do óleo de gergelim + metanol + glicerina a  $T=323\text{K}$ .

Figura 7 – Curva de calibração fase rica em biodiesel a  $T=323\text{ K}$

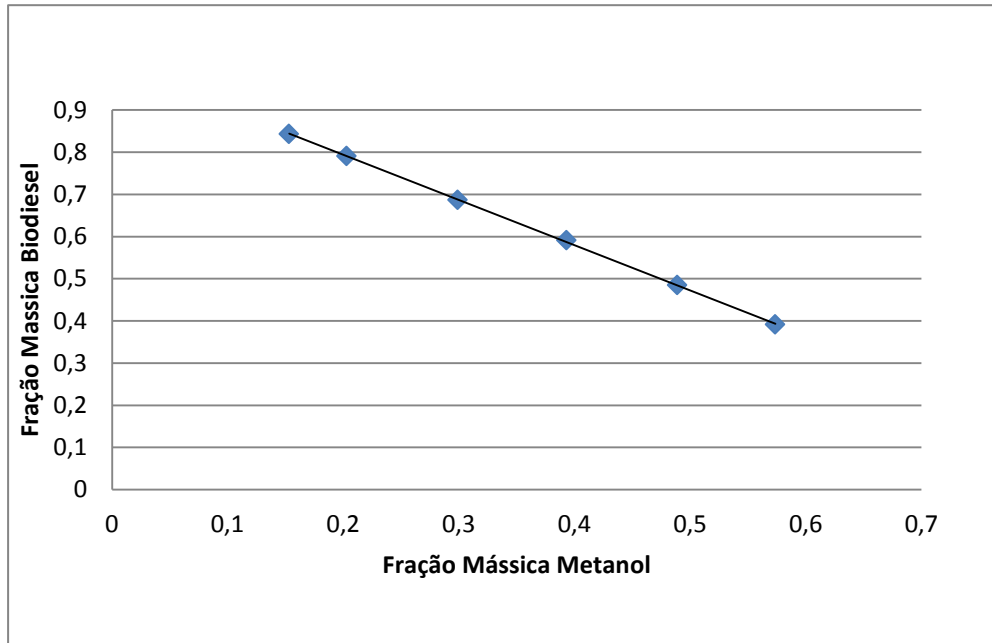
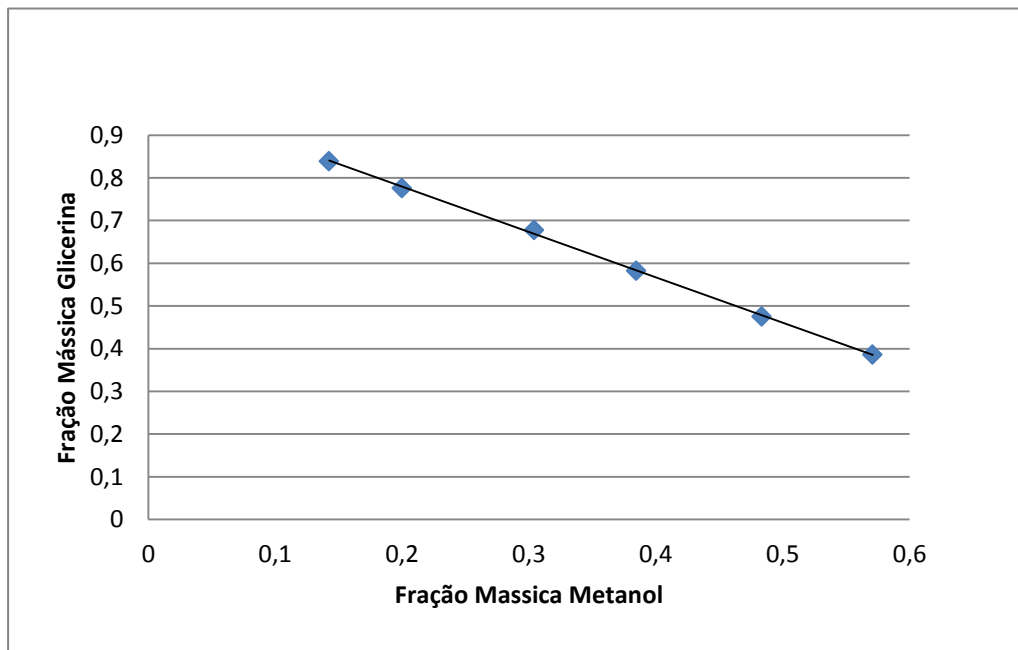


Figura 8 – Curva de calibração fase rica em glicerina a  $T=323\text{ K}$



## APÊNDICE B

Tabela 1 -Parâmetros de interação UNIQUAC entre Biodiesel Etílico de Gergelim (1), Glicerol (2) e Etanol (3) obtidos à T = 313 K.

Par $i-j$	$\Delta U_{ij}/K$	$\Delta U_{ji}/K$	Desvio Padrão
1-2	85.68	581.308	
1-3	-329.778	4601.87	1,43%
2-3	-121.58	-23.50	

Tabela 2 - Parâmetros de interaçãoUNIQUAC entre Biodiesel Etílico de Gergelim (1), Glicerol (2) e Etanol (3) obtidos à T = 323. K.

Par $i-j$	$\Delta U_{ij}/K$	$\Delta U_{ji}/K$	Desvio Padrão
1-2	19.11	1.285.854	
1-3	-21.699	364.90	0,90%
2-3	-111.53	742.97	

Tabela 3. Parâmetros de interaçãoUNIQUAC entre Biodiesel Etílico de Gergelim (1), Glicerol (2) e Metanol (3) obtidos à T = 313. K.

Par $i-j$	$\Delta U_{ij}/K$	$\Delta U_{ji}/K$	Desvio Padrão
1-2	526.82	-104.18	
1-3	427.320	-6.41	0,21%
2-3	28.90	-108.55	

Tabela 4. Parâmetros de interaçãoUNIQUAC entre Biodiesel Etílico de Gergelim (1), Glicerol (2) e Metanol (3) obtidos à T = 323.15 K.

Par $i-j$	$\Delta U_{ij}/K$	$\Delta U_{ji}/K$	Desvio Padrão
1-2	762.59	-151.60	
1-3	193.199	-23.12	0,49%
2-3	-571.09	158.99	