

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO ÓLEO DE SOJA + ETANOL A PRESSÃO AMBIENTE (101,3 kPa)

AUTORES:

Patrícia de Souza Castro¹, Hugo Amâncio Medeiros Jr², Iêda Letícia Mendes Silva², Thaísa Trindade de Souza², Osvaldo Chiavone-Filho², Roberta Ceriani³, Antonio J. A. Meirelles¹

INSTITUIÇÃO:

¹Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, R. Monteiro Lobato 80, 13083-862, Campinas-SP, Brasil; ²Departamento de Engenharia Química, UFRN, Av. Senador Salgado Filho S/N, 59066-800, Natal-RN, Brasil; ³Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Av. Albert Einstein 500, 13083-852, Campinas-SP, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO ÓLEO DE SOJA + ETANOL A PRESSÃO AMBIENTE (101,3 kPa)

Abstract

This work reports experimental vapor-liquid equilibrium (VLE) data for system composed by refined soybean oil + ethanol measured by dynamic apparatus (Modified Othmer Ebulliometer) at 101.3 kPa. The study of this system is of special interest in alcohol recovery in biodiesel production and the extraction of vegetable oils by ethanol. The experimental data demonstrated to be thermodynamically consistency by the deviation test using the UNIQUAC model. The deviations in terms of mole fraction were lower than 0.01 and to respect to temperature and pressure lower than 1%. Therefore, the obtained VLE data and adjusted UNIQUAC parameters can be applied for modeling and process analysis purposes, respectively.

Introdução

Nos últimos anos, devido à redução das reservas de petróleo e as consequências ambientais causadas pelos gases de escape dos motores a diesel, o óleo vegetal tem sido considerado uma potencial fonte para a produção de um combustível alternativo aos combustíveis fósseis ^[1-3].

O biodiesel, formado por ésteres de ácidos graxos, é atóxico, biodegradável, e pode ser produzido a partir de fontes biológicas renováveis como os óleos vegetais e gorduras. Outras vantagens do biodiesel em relação ao diesel são: produz menos fumaça, emite menos partículas e CO₂ durante a combustão, possui maior poder calorífico e número de cetano, e proporciona a lubrificação do motor sem o uso de enxofre, além disso, pode ser utilizado como combustível puro ou em misturas com diesel ^[1-5].

O processo normalmente utilizado para a produção de biodiesel é conhecido como transesterificação (alcoólise). Este processo envolve a reação entre algum lipídio (de origem vegetal ou animal) e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (ácido, básico ou bioquímico), obtendo como produtos éster e glicerol. Dentre as possíveis fontes de lipídios para a produção de biodiesel, destacam-se os óleos vegetais ^[1-7].

A razão estequiométrica da reação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerol para obter 3 mols de éster de ácido graxo e 1 mol de glicerol. No entanto, por causa da reversibilidade da reação, um excesso de álcool é normalmente necessário para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado (ésteres) ^[1, 2, 5].

Os álcoois de cadeia curta utilizados na reação de transesterificação são: metanol, etanol, propanol e butanol ^[2, 4, 6]. A escolha do álcool deve ser baseada no custo e na performance do mesmo.

Em relação ao metanol, o etanol apresenta maior poder de solubilização nos óleos vegetais, o carbono extra presente no seu éster aumenta ligeiramente o poder calorífico e o índice de cetano do combustível, e os ésteres etílicos apresentam pontos de névem e derramamento inferiores aos dos ésteres metílicos, o que favorece a partida a frio nos motores ^[1, 4].

O etanol pode ser produzido a partir de recursos agrícolas renováveis, e assim, atingir a independência total de álcoois à base de petróleo ^[1]. Outro aspecto que deve ser considerado é que o etanol apresenta baixa toxicidade, portanto, também pode ser utilizado como solvente de extração de óleos vegetais em substituição do n-hexano atualmente utilizado ^[8-15].

Entretanto, o uso do etanol na produção de biodiesel também apresenta inconveniente, durante a reação de transesterificação (etanólise) com catalisador básico ocorre a formação de emulsão estável, o que dificulta a separação dos ésteres, afetando o rendimento do processo ^[1].

Considerando aspectos ambientais e econômicos, no Brasil o uso do etanol na produção de biodiesel apresenta vantagens quando comparado com o metanol, já que é um dos maiores produtores de etanol no mundo ^[16, 17].

Após a transesterificação dos triacilgliceróis, que pode ocorrer em várias etapas, o produto é composto por uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e mono-, di- e triacilgliceróis. Normalmente espera-se uma conversão superior 98% do conteúdo inicial de glicerídeos ^[5].

A viabilidade da produção de biodiesel está ligada ao custo da matéria-prima, principalmente óleos e gorduras, e ao custo do processo ^[5], em especial nas etapas de separação e purificação dos produtos e co-produtos.

O processo de recuperação do excesso de álcool comumente utilizado na indústria do biodiesel é a destilação ou a evaporação flash ^[5, 17]. O conhecimento sobre o equilíbrio líquido-vapor (ELV) nas condições desses sistemas é fundamental para um correto dimensionamento das unidades operacionais envolvidas na recuperação do álcool, entretanto, dados de equilíbrio líquido-vapor na pressão atmosférica, são escassos na literatura para estas misturas, principalmente devido ao significativo desvio da idealidade e à grande diferença entre os pesos moleculares dos constituintes ^[18]. Artigos anteriores já reportaram alguns dados de ELV de metil éster + metanol e metil éster + etanol ^[18], glicerol + álcool ^[19] e metil éster + glicerol + metanol ^[20], no entanto, não foram encontrados na literatura estudos com dados de ELV para óleo vegetal + etanol à pressão atmosférica.

O principal objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor do sistema pseudo-binário óleo de soja + etanol à pressão atmosférica ($P = 101,3 \text{ kPa}$).

Metodologia

Materiais

Os solventes utilizados neste trabalho foram álcool etílico anidro (Merck) e n-heptano (Tedia), ambos com pureza acima de 99%. O óleo de soja refinado foi adquirido da Bunge Alimentos S. A.. Os reagentes não foram submetidos a tratamentos adicionais.

A composição em ácidos graxos (AGs) do óleo de soja utilizado neste trabalho está apresentada na Tabela 1. A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar – CGC Agilent 6850 Series GC System, após esterificação utilizando o método de Hartman e Lago ^[21]. A análise cromatográfica foi realizada sob as mesmas condições experimentais utilizadas por Lanza et al. ^[22] e Follegati-Romero et al. ^[23]. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados de acordo com o método AOCS Ce 2-66 ^[24] em coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60 m, ϕ int: 0,25 mm, 0,25 μm filme. Temperatura do forno de 110 °C-5 min, 110-215 °C (5 °C/min), 215 °C-24 min; temperatura do detector 280 °C; temperatura do injetor 250 °C; gás de arraste hélio; razão split 1:50; volume injetado 1,0 μL . A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

A provável composição em triacilgliceróis (TAGs) do óleo de soja está apresentada na Tabela 2. A análise da composição em TAGs foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System. Foi utilizada coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl-

methyldopolysiloxane, com 15 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15 µm de filme). As condições foram: injeção split, razão de 1:100; temperatura da coluna 250 °C, programada até 350 °C à razão de 5 °C por minuto; gás de arraste hélio, vazão de 1,0 mL/ min.; temperatura do injetor 360 °C; temperatura do detector 375 °C; volume injetado 1,0 µL; concentração da amostra: 100 mg/5 mL de tetra-hidrofurano. A identificação dos grupos de TAG foi realizada através da comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniossi Filho et al. ^[25]. No cálculo da provável composição em TAG, as quantidades de isômeros *trans* foram computadas como seu respectivo isômero *cis*.

Procedimento Experimental

Os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema óleo de soja + etanol a pressão ambiente (101,3 kPa) foram medidos em um ebuliômetro de Othmer modificado, similar ao utilizado por Oliveira et al. ^[26, 27]. Este equipamento é construído inteiramente em vidro e possui recirculação apenas da fase vapor. As temperaturas das duas fases são medidas com auxílio de termômetros digitais PT100 ($\pm 0,1$ K). O componente puro ou mistura dos dois componentes (cerca de 100 mL) é adicionado no balão refervedor do equipamento. A taxa de aquecimento é controlada por meio de um controlador de voltagem. A mistura é submetida ao aquecimento até alcançar temperatura suficiente para promover a recirculação da fase vapor à taxa constante, que é observada na taxa de condensado reciclada em cerca de 1 a 2 gotas por segundo. A agitação é realizada através de um agitador magnético (FISATOM, mod. 752A), e é mantida constante, garantindo a homogeneização das fases líquida e vapor condensada. Quando o sistema alcança o regime permanente pode ser considerado que o equilíbrio foi atingido nestas condições. Então se obtém a temperatura e pressão de equilíbrio e as amostras das fases líquidas e vapor condensada (aproximadamente 6 mL de cada) são retiradas dos amostradores com auxílio de seringas de vidro para análise.

As composições das fases líquida e vapor condensada foram determinadas através de densimetria a 298,15 K. Os valores de composição foram determinados com auxílio das curvas de calibração de densidade de misturas com composição conhecida, através de interpolação inversa. Devido à restrita solubilidade do etanol em óleo, utilizou-se n-heptano para a diluição instantânea da amostra, evitando a sua separação em duas fases a temperatura ambiente. Portanto, a amostra de cada fase foi imediatamente injetada em um frasco de vidro âmbar com fechamento hermético, pesada em balança analítica com precisão $\pm 1 \times 10^{-5}$ g (Shimadzu) e foi adicionada aproximadamente a mesma massa de n-heptano. A mistura composta pela amostra da fase + n-heptano foi agitada com o auxílio de agitador de tubos até perfeita homogeneização. A densidade desta mistura foi determinada em triplicata com o auxílio de um densímetro digital Anton Paar (mod. 4500) com precisão de $\pm 5 \times 10^{-5}$ g.cm⁻³. Para todas as determinações, realizou-se previamente a verificação da limpeza e da calibração do densímetro com ar e água deionizada, respectivamente. A precisão da repetibilidade das densidades dos compostos puros e da temperatura foi de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g.cm⁻³ e $\pm 0,01$ K, respectivamente.

A composição de óleo de soja e etanol de cada fase foi determinada através de curva de calibração previamente preparada na temperatura de 298,15 K. As curvas de calibração foram elaboradas através de misturas de composição conhecida de óleo de soja e etanol (entre 0 a 100% em massa de óleo na mistura óleo/etanol) e frações mássicas conhecidas de n-heptano (0,47 a 0,53). Tais misturas foram preparadas gravimetricamente para cada sistema ternário. As composições cobriram toda a faixa de concentração estudada. Os dados obtidos foram ajustados com um polinômio de terceira ordem. As funções: densidade – fração mássica de n-heptano e densidade – composição de óleo foram ajustadas para determinar as composições desconhecidas de amostras líquidas do ebuliômetro. Estima-se que, com este procedimento, a precisão nas composições seja melhor que 0,0005 em fração molar.

Modelagem Termodinâmica

A descrição termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema pseudo-binário foi realizada com o auxílio do modelo molecular UNIQUAC^[28] com dois parâmetros ajustáveis para representar as não idealidades da fase líquida e a equação do Virial, truncada no segundo termo, para expressar os desvios da fase vapor, como proposto por Hayden e O'Connell^[29].

O conjunto de dados isobáricos de ELV (pressão - P, temperatura - T, composição molar da fase líquida - x e composição molar da fase vapor - y) foi submetido ao teste dos desvios de consistência termodinâmica, aplicando o princípio de máxima verossimelhança^[30].

Os ajustes do modelo foram realizados tratando-se o sistema óleo de soja + etanol como pseudo-binário. Assim, neste trabalho o óleo de soja foi considerado um componente único (pseudo-componente), representado por um único TAG, de peso molecular e grau de insaturação igual à média ponderada dos TAGs que compõem o óleo original apresentados na Tabela 2.

O cálculo dos valores dos parâmetros de superfície e volume, r e q para o óleo de soja refinado, necessários para o modelo UNIQUAQ, foi realizado de acordo com a metodologia de contribuição de grupos UNIFAC^[31, 32], seguindo o procedimento proposto por Poling, Prausnitz e O'Connell^[33] conforme apresentado na equação (1), onde r_i e q_i são os parâmetros de superfície e volume do modelo UNIQUAQ, $v_k^{(i)}$ é a quantidade de grupos k presentes na molécula i e R_k e Q_k são os parâmetros de superfície e volume do grupo k .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \text{ e } q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1)$$

A estimativa dos parâmetros de interação foi baseada na minimização da função objetivo de composição, conforme a equação 2, usando o princípio da máxima verossimelhança^[30]. As incertezas atribuídas nas variáveis foram baseadas na precisão dos dados experimentais.

$$\text{Função Objetivo} = \min = \frac{\sum (T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}})^2}{\sigma_T} + \frac{\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2}{\sigma_P} + \frac{\sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})^2}{\sigma_x} + \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2}{\sigma_y} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado está apresentada na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta os seus principais triacilgliceróis, suas respectivas massas moleculares, número de carbono e insaturações e a fração molar e mássica presente no óleo de soja utilizado no experimento. A partir dos resultados obtidos das tabelas 1 e 2 foi obtido o TAG que representou o óleo de soja na modelagem termodinâmica. O peso molecular obtido para o óleo de soja refinado foi 870,98 g.mol⁻¹.

Os valores dos parâmetros de superfície e volume, r e q , estimados pelo método UNIFAC para o óleo de soja foram 38,7157 e 31,3470, respectivamente. Para o etanol utilizou-se os valores obtidos a partir do raio de van der Waals, i.e., $r = 2,1055$ e $q = 1,9720$.

A correção da fase vapor em termos de coeficiente de fugacidade foi considerada significativa tendo em vista a ampla faixa de temperatura que resulta em pressões de vapor de etanol mais altas e, por conseguinte, afastamentos do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal. O afastamento do comportamento de solução ideal foi positivo, sendo mais pronunciado para o óleo de soja, componente menos volátil.

Tabela 1: Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado.

Ácido Graxo	Símbolo	Cx:y ^b	M ^a /g.cm ⁻³	Composição molar (100 x)	Composição mássica (100 w)
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,10	0,08
Pentanóico	Pt	C15:0	242,41	0,05	0,04
Palmitico	P	C16:0	256,43	12,14	11,18
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,09	0,08
Margárico	Ma	C17:0	270,45	0,10	0,10
Cis-10-heptadecenóico	Mg	C17:1	268,48	0,05	0,05
Esteárico	S	C18:0	284,49	3,72	3,80
Oléico	O	C18:1	282,47	22,24	22,57
Linoéico	Li	C18:2	280,45	53,95	54,35
Trans linolênico		C18:3 ^c		0,28	0,28
Linolênico	Le	C18:3	278,44	6,27	6,27
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,34	0,38
Eicosenóico	Ga	C20:1	310,52	0,18	0,20
Behênico	Be	C22:0	340,59	0,38	0,47
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65	0,11	0,15
IV ^d			130,20		

^aM = peso molecular, ^bCx:y, onde x = número de carbonos e y = número de duplas ligações. ^cIsômeros trans. ^dÍndice de Iodo em cg I₂/ 100 g, calculado pela composição em ácidos graxos de acordo com o método AOCS Cd 1c-85.

Tabela 2: Provável composição em triacilglicerol (TAG) do óleo de soja refinado.

Principal TAG ^b	Grupo (x:y) ^c	M ^a /g.cm ⁻³	Composição molar (100 x)	Composição mássica (100 w)
POP	50:1	833,37	0,84	0,80
PLiP	50:2	831,35	2,85	2,72
POO	52:2	859,41	4,08	4,03
POLi	52:3	857,39	10,33	10,17
PLiLi	52:4	855,38	15,24	14,97
PLeLi	52:5	853,36	3,36	3,29
SOLi	54:3	885,43	4,96	5,05
OOLi	54:4	883,43	10,84	11,00
OLiLi	54:5	881,41	19,33	19,56
LiLiLi	56:6	879,40	21,10	21,30
LiLiLe	54:7	877,38	6,42	5,46
LiLeLe	54:8	875,35	0,64	0,65

^aM = peso molecular, ^bGrupos de TAG com composição inferior a 0,5% foram ignorados. ^cx = número de carbonos (exceto os carbonos do glicerol) e y = número de duplas ligações.

A Figura 1 apresenta os dados experimentais obtidos e os calculados pelo modelo UNIQUAC, via correlação. Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros do modelo UNIQUAC estimados para o sistema pseudo-binário óleo de soja + etanol, assim como os desvios entre os valores experimentais e calculados das composições das fases líquida e vapor, da temperatura e da pressão.

Tabela 3: Parâmetros estimados^a para o modelo molecular UNIQUAC e desvios médios

Faixa de T/K	P /kPa	a ₁₂ ^b /K	a ₂₁ /K	AAD (x ₁) ^c	ΔT ^d (%)	AAD (y ₁)	ΔP (%)
350-391	101,325	503,9	-90,44	0,00055	0,35	0,00111	0,03

^aIncertezas atribuídas: σ_x = 0,002, σ_y = 0,0001, σ_T = 1,0 K e σ_P = 0,27 kPa; ^bParâmetros binários UNIQUAC:

a_{ij} ≡ (u_{ij} - u_{jj})/R; ^cAAD = (1/N)∑_i^N |exp - calc|_i; ^dΔ = (100/N)∑_i^N |(exp - calc)/exp|_i.

Pode-se notar que o modelo UNIQUAC apresentou uma descrição do ELV bastante satisfatória do sistema em estudo. O conjunto de dados PTxy de ELV foi considerado consistente uma vez que apresentaram valores de desvio absoluto médio nas composições menores que 0,01 em fração molar e desvios percentuais de temperatura e pressão menores que 1 %.

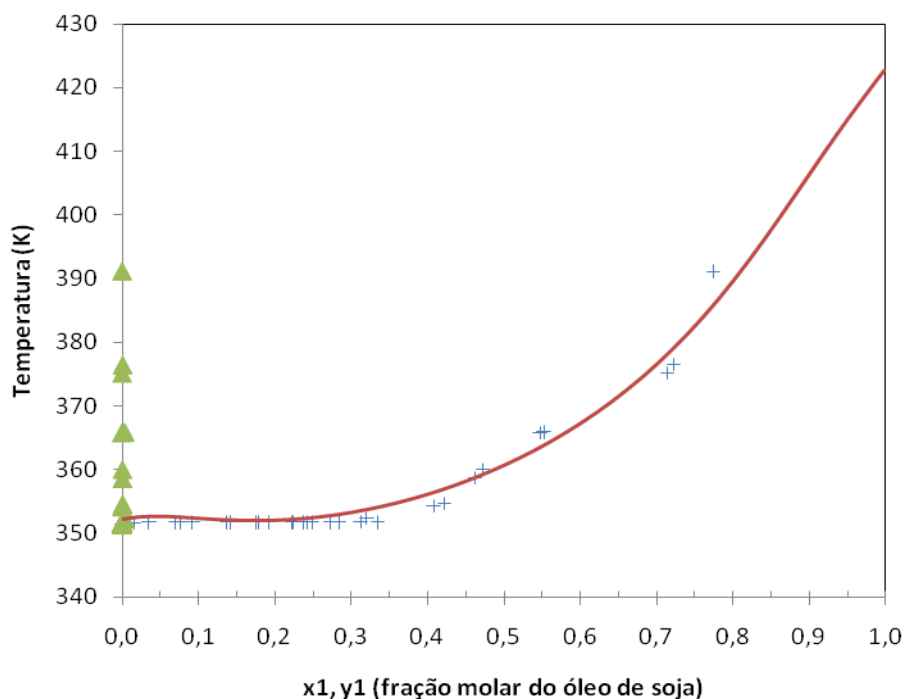


Figura 1: Diagrama T - x,y para o sistema óleo de soja + etanol a 101,3 kPa; ▲ valores experimentais da fase vapor; + valores experimentais da fase líquida; — UNIQUAC T - x_1 .

Conclusões

Os resultados demonstraram a coerência das abordagens experimental e computacional aplicadas. Pode-se inferir que o modelo UNIQUAC representa satisfatoriamente os dados de ELV e que os parâmetros ajustados podem ser utilizados na análise e simulação dos processos de separação destes dois componentes por destilação e esgotamento. Os dados obtidos podem também ser aplicados para o desenvolvimento de outros modelos e correlações termodinâmicas.

Agradecimentos

P. S. Castro agradece ao CNPq pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho (142122/2009-2). Os autores também agradecem à UFRN, ao NUPEG e ao PRH-ANP14 pelo suporte técnico na execução deste trabalho. R. Ceriani agradece ao CNPq (301999/2010-4) pela bolsa individual e à FAPESP (08/56258-8 e 2010/16634-0) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. ENCINAR, J.M., J.F. GONZÁLEZ, and A. RODRIGUEZ-REINARES, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, 88: p. 513-522, 2007.
2. MARCHETTI, J.M., V.U. MIGUEL, and A.F. ERRAZU, Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11: p. 1300-1311, 2007.
3. NOUREDDINI, H., X. GAO, and R.S. PHILKANA, Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*, 96: p. 769-777, 2005.
4. ENCINAR, J.M., et al., Biodiesel Fuels from Vegetables Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy & Fuels*, 16(2): p. 443-450, 2002.
5. MA, F. and M.A. HANNA, Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70: p. 1-15, 1999.
6. BAROUTIAN, S., et al., Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(9): p. 2222-2225, 2008.
7. MEHER, L.C., D.V. SAGAR, and S.N. NAIK, Technical aspects of biodiesel production by transesterifications: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, 2006.

8. RAO, R.K., et al., Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. I. Solubilities of Cottonseed, Peanut, Sesame, and Soybean Oils in Aqueous Ethanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 32(7): p. 420-423, 1955.
9. HRON, R.J. and S.P. KOLTUN, An Aqueous Ethanol Extration Process for Cottonseed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(9): p. 1457-1460, 1984.
10. HRON, R.J., S.P. KOLTUN, and A.V. GRACI, Biorenewable Solvents for Vegetable Oil Extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59(9): p. 674-684, 1982.
11. REGITANO-D'ARCE, M.A.B., *Ensaio de extração de óleo de girassol (Helianthus annuus L.) com álcool etílico*, in ESALQ 1985, Universidade de São Paulo: Piracicaba. p. 110.
12. REGITANO-D'ARCE, M.A.B., *Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, material insaponificável*, in ESALQ. 1991, Universidade de São Paulo: Piracicaba. p. 145.
13. RITTNER, H., Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. *Oléagineux*, 47(jan.): p. 29-42, 1992.
14. FREITAS, S.P. and R.C.A. LAGO, Equilibrium data for the extraction of coffee and sunflower oils with ethanol. *Brazilian Journal of Food Technology*, 10: p. 220-224, 2007.
15. FREITAS, S.P., P.L. MONTEIRO, and R.C.A. LAGO. *Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial*. in 1o. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. 2000. Poços de Caldas.
16. POUSA, G.P.A.G., A.L.F. SANTOS, and P.A.Z. SUAREZ, History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, 35: p. 5393-5398, 2007.
17. MOSER, B.R., Biodiesel production, properties, and feedstocks. *Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*, 45, 2009.
18. OLIVEIRA, M.B., et al., Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and their description with the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(7): p. 3452-3458, 2010.
19. OLIVEIRA, M.B., et al., Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 280: p. 22-29, 2009.
20. ANDREATTA, A.E., et al., Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(15): p. 5157-5164, 2008.
21. HARTMAN, L. and R.C.A. LAGO, Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab. Pract.*, 22: p. 475-476, 1973.
22. LANZA, M., et al., Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Vegetable Oils, Anhydrous Ethanol, and Hexane at (313.15, 318.15, and 328.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54: p. 1850-1859, 2009.
23. FOLLEGATTI-ROMERO, L.A., et al., Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from (298.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(8): p. 2750-2756, 2010.
24. AOCS, *Official Methods and recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. 5 th ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2004.
25. ANTONIOSSI FILHO, N.R., O.L. MENDES, and F.M. LANÇAS, Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Journal Chromatographia*, 40(9-10): p. 557-562, 1995.
26. OLIVEIRA, H.N.M., et al., *Projeto de Ebulliômetros de Circulação da Fase Vapor e testes com Misturas de Dodecano + Tween 20 e Curva de Destilação de Gasolina*, in 2º congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, I.-I.B.d. Petróleo, Editor. 2003, IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo: Rio de Janeiro-RJ, Brazil.
27. OLIVEIRA, H.N.M., A.A.E. NETO, and O. CHIAVONI-FILHO, *Densidade e Curva de Destilação de Gasolina com Ebulliômetro de Circulação da Fase vapor*, in 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, I.-I.B.d. Petróleo, Editor. 2005, IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo: Salvador-BA, Brazil.
28. ABRAMS, D.S. and J.M. PRAUSNITZ, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 21: p. 116-128, 1975.
29. HAYDEN, J.G. and P.O. O'CONNELL, A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 14: p. 209-216, 1975.
30. KEMENY, S., et al., Reduction of Thermodynamic Data by Means of the Multiresponse Maximum Likelihood Principle. *AIChE J.*, 28: p. 20-30, 1982.
31. FREDENSLUND, A., R.L. JONES, and J.M. PRAUSNITZ, Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 21(6): p. 1086-1099, 1975.
32. FREDENSLUND, A., J. GMEHLING, and P. RASMUSSEN, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Amsterdam: Elsevier, 1977. 380.
33. POLING, B.E., J.M. PRAUSNITZ, and J.P. O'CONNELL, *Properties of Gases and Liquids* 5 th ed: McGraw-Hill, 2001. 747.