

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DETERMINAÇÃO DE
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS
GRAXOS**

JULIANA ROSEMARA FELISBERTO DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI - Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS – BRASIL

SETEMBRO DE 2010

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

JULIANA ROSEMARA FELISBERTO DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

José Vladimir de Oliveira, D. Sc.
Orientador

Marcio Antonio Mazutti, D. Sc.
Orientador

Lúcio Cardozo Filho, D.Sc.

Vladimir Ferreira Cabral, D.Sc.

Helen Treichel, D.Sc.

Erechim, 23 de setembro de 2010.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

*Dedico este trabalho
aos meus pais, Antonio e Antonia.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e não mediram esforços para eu alcançar meus objetivos.

Aos meus orientadores, professor José Vladimir de Oliveira e professor Marcio Antonio Mazutti, pela confiança depositada, e também pela disponibilidade em me ajudarem e sanarem minhas dúvidas.

Aos demais professores do programa de mestrado em Engenharia de Alimentos, que também contribuíram para a formação profissional.

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica.

Às bolsistas de iniciação científica Marina e Keli, por passarem seus conhecimentos, pelo comprometimento e pela enorme ajuda na parte experimental.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas amizades e contribuições.

À CAPES pelo suporte financeiro e concessão de bolsa.

À URI – Campus de Erechim, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, pelo apoio necessário para a realização desse trabalho.

A todos que contribuíram de alguma forma.

*"O entusiasmo é a maior força da alma. Conserva-o e nunca te faltará
poder para conseguires o que desejas".*

Napoleão Bonaparte

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

Juliana Rosemara Felisberto da Silva

Setembro/2010

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Marcio Antonio Mazutti

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades termofísicas do óleo e do biodiesel metílico de pinhão manso em função da temperatura, bem como realizar o levantamento de dados de equilíbrio de fases, líquido-líquido, do biodiesel metílico e etílico de pinhão manso. O conhecimento das propriedades termofísicas e equilíbrio de fases são necessários para o projeto de equipamentos que envolvam transferência de calor e escoamentos, e no estudo de processos em plantas industriais de alimentos e oleoquímica. Para tal, foram medidas densidade, viscosidade e condutividade térmica do óleo, óleo esterificado e biodiesel metílico de pinhão manso em função da temperatura, e dados de equilíbrio líquido-líquido, envolvendo os constituintes glicerol, água, metanol e etanol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C. Como esperado, a viscosidade e a densidade diminuem consideravelmente com o aumento da temperatura, e a condutividade diminui ligeiramente com o aumento da temperatura. Em relação aos dados de equilíbrio líquido-líquido, houve um pequeno aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. Observou-se uma grande imiscibilidade nos sistemas estudados, facilitando os processos de separação e de purificação do biodiesel. Como esperado, para o caso de sistemas envolvendo biodiesel etílico de pinhão manso, observou-se um aumento na solubilidade entre os componentes, principalmente no

sistema ternário biodiesel + glicerol + etanol. Não houve grandes alterações nos sistemas ternários compostos pelo biodiesel etílico, em comparação aos sistemas estudados com biodiesel metílico; maiores modificações foram observadas nos sistemas com os componentes água e etanol, onde uma maior fração de água e etanol prevaleceu na fase rica em biodiesel.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA AND DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF FATTY ACID ESTERS

Juliana Rosemara Felisberto da Silva

September/2010

Advisors: José Vladimir de Oliveira
 Marcio Antonio Mazutti

This work is aimed at determining the thermophysical properties of *Jatropha curcas* vegetable oil and its fatty acid methyl esters, as well as measuring liquid-liquid phase equilibria of its methyl and ethyl biodiesel. The knowledge of thermophysical properties is of great relevance for the process scale-up and equipment design that involve heat transfer and fluid flow as well for the real processes in chemical and food industries. For this purpose, it was measured density, viscosity and thermal conductivity of the oil, esterefied oil and methyl biodiesel as a function of temperature, and measuring liquid-liquid phase equilibria, involving the constituents glycerol, water, methanol and ethanol, at 30 °C, 45 °C and 60 °C. It was experimentally verified that viscosity and density reduce considerably with increasing temperature and that the conductivity is lightly affected by this variable. With regard to phase equilibrium data, it was experimentally observed a raise in miscibility with temperature increase, with a large immiscibility region for the systems tested, which may turns easier the separation and purification steps of biodiesel. In the case of the systems involving ethyl esters biodiesel, it was noted an enhancement in solubility between main components, especially, for the ternary biodiesel + glycerol + ethanol, which was already expected. In a general sense, no great changes were noticed for the ternaries composed by ethyl biodiesel, compared to the methyl biodiesel systems studied, but major changes were observed for the system with water and ethanol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação e Relevância	1
1.2 Objetivos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biodiesel	4
2.1.1 Obtenção do biodiesel	6
2.2 Pinhão Manso	8
2.3 Propriedades Termofísicas	12
2.3.1 Densidade	12
2.3.2 Viscosidade	13
2.3.3 Condutividade Térmica	13
2.4 Equilíbrio Líquido-Líquido	15
2.4.1 Diagramas de Fases	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Especificações dos Materiais	20
3.2 Caracterização da Matéria-prima	21
3.2.1 Índice de Acidez	21
3.2.2 Determinação da Composição em Ácidos Graxos	22
3.3 Esterificação do Óleo de Pinhão Manso	22
3.4 Produção de Biodiesel de Pinhão Manso	23
3.4.1 Determinação do Conteúdo de Ésteres	24
3.5 Determinação das Propriedades Termofísicas	25
3.5.1 Viscosidade	25
3.5.2 Densidade	26
3.5.3 Condutividade Térmica	26
3.6 Equilíbrio Líquido-Líquido	28
3.6.1 Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido	28
3.6.2 Determinação da curva binodal	29

3.6.3 Procedimento Experimental para Dados de ELL	29
3.6.4 Determinação da composição das fases	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Caracterização da Matéria-prima	33
4.2 Caracterização do Biodiesel	35
4.3 Propriedades Termofísicas	37
4.3.1 Densidade	37
4.3.2 Comportamento Reológico	39
4.3.3 Condutividade Térmica	42
4.4 Equilíbrio Líquido-Líquido – Biodiesel Metílico de Pinhão Manso	44
4.4.1 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Água	44
4.4.2 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol	45
4.4.3 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol + Metanol	47
4.4.5 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Água + Glicerol	55
4.4.6 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol + Água + Metanol	59
4.5 Equilíbrio Líquido-Líquido – Biodiesel Etílico de Pinhão Manso	61
4.5.1 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Água	61
4.5.2 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol	62
4.5.3 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol + Etanol	63
4.5.4 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Água + Etanol	67
4.5.5 Sistema Biodiesel Etílico De Pinhão Manso + Água + Glicerol	71
4.5.6 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol + Água + Etanol	74
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	77
5.1 Conclusões	77
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	77
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema geral da reação de transesterificação _____	6
Figura 2.2 - Esquema da reação de saponificação _____	7
Figura 2.3 - Esquema da reação de esterificação _____	8
Figura 2.4 - Principais oleaginosas existentes no país com potencial para a produção de biodiesel _____	5
Figura 2.5 – Diagrama esquemático de equilíbrio líquido-líquido _____	17
Figura 3.1 – Aparato experimental utilizado para a esterificação e produção de biodiesel _____	24
Figura 3.2 - Vista geral do aparato experimental de equilíbrio líquido-líquido _____	29
Figura 3.3 – Célula de equilíbrio líquido-líquido, contendo o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol em decantação a 60 °C _____	30
Figura 4.1 - Cromatograma do óleo de pinhão manso _____	34
Figura 4.2 - Cromatograma do óleo de soja _____	34
Figura 4.3 – Separação das fases – biodiesel metílico de pinhão manso _____	37
Figura 4.4 – Detalhe da purificação do biodiesel _____	37
Figura 4.5 – Variação da densidade em função da temperatura _____	39
Figura 4.6 – Variação da viscosidade em função da temperatura _____	40
Figura 4.7 – Comportamento reológico dos óleos e biodiesel de pinhão manso a 60 °C _____	41
Figura 4.8 - Comportamento da viscosidade dos óleos e biodiesel de pinhão manso frente à taxa de cisalhamento a 60 °C _____	42
Figura 4.9 - Condutividade dos óleos e biodiesel de pinhão manso em função da temperatura _____	43
Figura 4.10 - Equilíbrio líquido - líquido para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C _____	45

Figura 4.11 - Equilíbrio líquido - líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C	46
Figura 4.12 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 30 °C	48
Figura 4.13 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 45 °C	49
Figura 4.14 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 60 °C	50
Figura 4.15 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 30 °C	52
Figura 4.16 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 45 °C	53
Figura 4.17 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 60 °C	54
Figura 4.18 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 30 °C	56
Figura 4.19 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 45 °C	57
Figura 4.20 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 60 °C	58
Figura 4.21 - Equilíbrio líquido - líquido para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C	61
Figura 4.22 - Equilíbrio líquido - líquido para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C	63
Figura 4.23 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 30 °C	64
Figura 4.24 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 45 °C	65
Figura 4.25 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 60 °C	66

- Figura 4.26 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 30 °C _____ 68
- Figura 4.27 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 45 °C _____ 69
- Figura 4.28 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 60 °C _____ 70
- Figura 4.29 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 30 °C _____ 71
- Figura 4.30 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 45 °C _____ 72
- Figura 4.31 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 60 °C _____ 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do diesel, óleo de pinhão manso, biodiesel metílico de pinhão manso e metanol _____	10
Tabela 2.2 – Ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso _____	10
Tabela 4.1 - Composição em termos de ácidos graxos majoritários do óleo de pinhão manso, em comparação ao óleo de soja _____	34
Tabela 4.2 – Esterificação do óleo de pinhão manso, utilizando metanol e etanol _____	35
Tabela 4.3 – Transesterificação do óleo de pinhão manso esterificado, com metanol e etanol _____	36
Tabela 4.4 - Densidade do óleo, óleo esterificado e biodiesel de pinhão manso em função da temperatura _____	38
Tabela 4.5 - Viscosidade dos óleos e biodiesel em função da temperatura _____	39
Tabela 4.6 - Condutividade do Óleo, óleo esterificado e biodiesel metílico de pinhão manso, nas temperaturas de 20 °C a 60 °C _____	43
Tabela 4.7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C _____	44
Tabela 4.8 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C _____	46
Tabela 4.9 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 30 °C _____	47
Tabela 4.10 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 45 °C _____	48
Tabela 4.11 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 60 °C _____	49
Tabela 4.12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 30 °C _____	52
Tabela 4.13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 45 °C _____	53

Tabela 4.14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 60 °C _____	54
Tabela 4.15 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 30 °C _____	55
Tabela 4.16 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 45 °C _____	56
Tabela 4.17 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 60 °C _____	57
Tabela 4.18 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C _____	59
Tabela 4.19 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C _____	59
Tabela 4.20 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C _____	59
Tabela 4.21 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C _____	60
Tabela 4.22 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 60 °C _____	60
Tabela 4.23 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 60 °C _____	60
Tabela 4.24 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C _____	61
Tabela 4.25 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C _____	62
Tabela 4.26 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 30 °C _____	64
Tabela 4.27 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 45 °C _____	65
Tabela 4.28 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 60 °C _____	66

Tabela 4.29 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 30 °C _____	67
Tabela 4.30 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 45 °C _____	68
Tabela 4.31 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 60 °C _____	69
Tabela 4.32 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 30 °C _____	71
Tabela 4.33 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 45 °C _____	72
Tabela 4.34 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 60 °C _____	73
Tabela 4.35 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C _____	74
Tabela 4.36 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 30 °C _____	74
Tabela 4.37 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C _____	75
Tabela 4.38 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 45 °C _____	75
Tabela 4.39 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 60 °C _____	75
Tabela 4.40 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 60 °C _____	76

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Relevância

O petróleo e seus derivados, base da economia moderna, têm como cenário a possível escassez de suas reservas. Esta fonte energética tem apresentado significativos aumentos de preços nos últimos anos, em função de sua escassez e do aumento progressivo da demanda mundial. Nesse contexto, o biodiesel está se tornando um importante substituto do óleo diesel, destacando-se como um dos biocombustíveis produzidos a partir de fontes renováveis que desponta, no momento, como fonte energética para uso nos meios de transporte, com menor grau de poluição e impacto no processo de aquecimento da Terra (<http://www.biodiesel.gov.br/Documentos.html>).

Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo (ANP, 2010).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, facilidade de separação da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, é obtido a partir de fontes não renováveis e o país não tem auto-suficiência na sua produção.

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas (separação difícil do biodiesel/glicerina) e econômicas (alto custo) torna-se atrativo, sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O Brasil é o maior produtor mundial desse álcool, o qual possui como características favoráveis, baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis (cana de açúcar) (BRANDÃO *et al.*, 2006).

O biodiesel pode ser produzido através de várias oleaginosas, tais como a soja, girassol, canola, dendê, algodão, mamona, e pinhão manso. Atualmente, a soja

é a oleaginosa mais utilizada para a produção desse biocombustível. Dessa forma, parte da produção desse grão é destinada a produção do biodiesel, o que diminui a sua oferta para a produção de alimentos e derivados à base de soja.

O pinhão manso, presente em várias partes do Brasil, surge como uma oleaginosa promissora para a produção de biodiesel. É uma planta com facilidade de adaptação, cultivável em 90% do território nacional, apresenta boa produtividade em terras pouco férteis, sendo a única com ciclo produtivo que se estende por mais de 40 anos (CARNIELLI, 2003), diminuindo assim o custo de produção. A semente de pinhão manso possui de 30 a 40% de óleo (SARIN *et al.*, 2007). Ainda, o pinhão manso não concorre diretamente com a agricultura de alimentos, e a sua composição em termos de ácidos graxos é muito semelhante à do óleo de soja, podendo ser uma alternativa visando à redução da pressão econômica sobre os alimentos.

Estudos estão sendo realizados na área de produção de biodiesel através do óleo de pinhão manso, comprovando ser uma alternativa com rendimentos satisfatórios (MELO, 2007; ARAÚJO *et al.*, 2007; TAPANES *et al.*, 2008; PATIL e DENG, 2009; TIWARI *et al.*, 2007).

Contudo, ainda existe uma escassez de dados sobre as propriedades termofísicas, bem como de dados de equilíbrio líquido-líquido referente ao biodiesel de pinhão manso. Esses dados são fundamentais em processos de separação, onde a etapa de purificação é decisiva para a obtenção de um biodiesel de boa qualidade. Além disso, pode-se fundamentar simulações computacionais, modelagem e projeto de processos de extração e separação que envolva sistemas com biodiesel de pinhão manso.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é a determinação de propriedades termofísicas do biodiesel metílico de pinhão manso, e a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de ésteres metílicos e etílicos de pinhão manso.

Como objetivos específicos, o presente trabalho contempla:

1 – Determinação de propriedades termofísicas do óleo, óleo esterificado e biodiesel de pinhão manso;

2 - Medidas de dados de equilíbrio líquido-líquido binários, envolvendo biodiesel metílico + glicerol e biodiesel metílico + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C;

3 – Medidas de dados de equilíbrio líquido-líquido, envolvendo o biodiesel metílico e etílico de pinhão manso, dos seguintes sistemas:

- Biodiesel metílico (etílico) + glicerol + metanol (etanol), nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C;

- Biodiesel metílico (etílico) + água + metanol (etanol), nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C;

- Biodiesel metílico (etílico) + glicerol + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C;

4 – Medidas de equilíbrio líquido-líquido quaternário, envolvendo biodiesel metílico (etílico), glicerol, água e metanol (etanol), nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica inicia com aspectos relacionados ao biodiesel e suas matérias-primas, contemplando a sua forma mais comum de produção. A seguir, será apresentada uma visão geral sobre as propriedades termofísicas, e sua relação com a indústria na operação de equipamentos. Para finalizar, enfoque será também conferido ao comportamento do equilíbrio de fases líquido-líquido de misturas relacionadas ao meio reacional de produção de biodiesel.

2.1 Biodiesel

O estudo sobre o emprego de fontes renováveis de energia tem sido intensificado nos últimos anos, motivados pelo elevado preço do petróleo, por ele não ser um produto renovável e também pela preocupação com as mudanças climáticas globais. Entre as fontes renováveis, tem recebido grande atenção o uso de óleos vegetais para a produção de biodiesel.

O uso dos óleos vegetais como combustível renovável alternativo que compete com o petróleo foi proposto no começo dos anos 80, principalmente devido aos benefícios ambientais. Os óleos vegetais se constituem em fonte de energia renovável e de grande potencial, com um índice energético próximo do combustível diesel (DEMIRBAS, 2003).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores diesel é muito problemática. Estudos demonstram que a sua combustão direta conduz à carbonização de materiais no bico injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem a formação de depósito, assim como a baixa volatilidade. A alta viscosidade é também razão importante porque os óleos vegetais ou gorduras são

transesterificados a biodiesel, uma vez que altas viscosidades conduzem a problemas no bombeamento e atomização do combustível (ALBUQUERQUE, 2006).

O biodiesel tem despertado grande interesse atualmente devido aos baixos níveis de poluentes emitidos, o que viria a reduzir o impacto ambiental quando de sua adição ao diesel. Dependendo do óleo vegetal utilizado, pode-se obter biodiesel com número de cetano bem superior ao óleo diesel, justificando seu uso como aditivo (Relatório PETROBRAS – Etapa Agribusiness, 2003).

A Figura 2.1 mostra as principais oleaginosas existentes no país e com potencial para a produção de biodiesel.



Figura 2.1 - Principais oleaginosas existentes no país com potencial para a produção de biodiesel (Cartilha Biodiesel – SEBRAE, 2007).

A definição para biodiesel adotada na Lei no 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, é: *"Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de*

outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (www.biodiesel.gov.br).

A introdução do biocombustível no mercado brasileiro iniciou timidamente em 2005, com capacidade produtiva autorizada de 72,7 mil m³. Em 2006, o país triplicou sua produção e, em 2007, atingiu a marca de 2.010,38 mil m³, com mais de 34 empresas operando no setor. Em setembro de 2008, a capacidade produtiva autorizada pela ANP chegou a 61 empreendimentos, com produção anual instalada de 3.036,8 mil m³, comparável à produção dos países maiores produtores de biodiesel – Alemanha (1º) e EUA (2º) (Cartilha Biodiesel – SEBRAE, 2007).

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel encena significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir, em média, 48% menos monóxido de carbono, 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos. Como esses dados referem-se ao biodiesel puro (B100), no caso do Brasil, onde é adicionado 5% de biodiesel ao óleo diesel (B5), essas reduções ocorrem de modo proporcional.

2.1.1 Obtenção do biodiesel

Uma forma de obtenção de biodiesel, e provavelmente a mais utilizada, é o processo conhecido como transesterificação alcoólica (alcoólise), envolvendo óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta, esquematicamente apresentado na Figura 2.2:

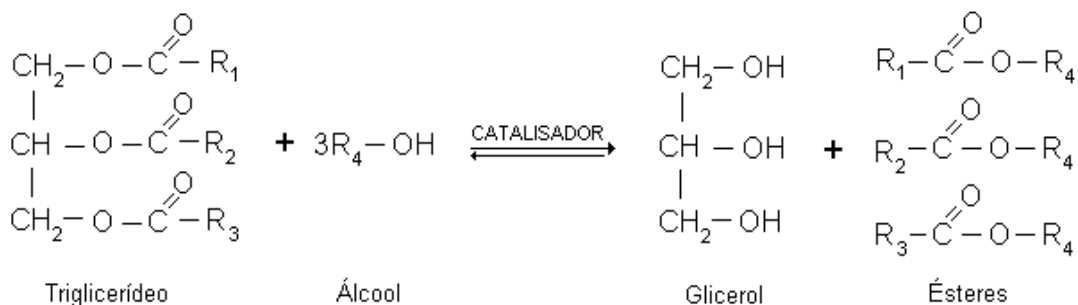


Figura 2.2 - Esquema geral da reação de transesterificação.

Transesterificação é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool, formando ésteres (biodiesel) e glicerina. Um catalisador é utilizado para melhorar o rendimento e a taxa de reação. Pelo fato de a reação ser reversível, é utilizado um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos. Metanol é o álcool mais utilizado, devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA e HANNA, 1999). No Brasil, pode ser também utilizado para a produção de biodiesel o etanol, originário da cana-de-açúcar, que possui grande produção no país, o que torna o biodiesel um combustível menos prejudicial ao meio ambiente.

O processo de produção de biodiesel, utilizando catalisador básico, possui algumas limitações. Com o alto conteúdo de ácidos graxos livres no óleo (acima de 1%), sabão é formado com a utilização de catalisador alcalino e a separação dos produtos é dificultada, além de resultar em um baixo rendimento de biodiesel na reação de transesterificação (GHADGE e RAHEMAN, 2006; BERCHMANS e HIRATA, 2008).

Segundo Gerpen (2005), processos especiais são requeridos se o óleo ou gordura contém quantidades significativas de ácidos graxos livres. Quando um catalisador alcalino é adicionado a essas matérias-primas, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador, formando sabão e água, segundo a Figura 2.3:

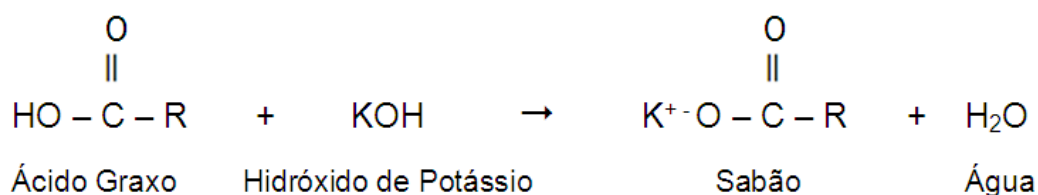


Figura 2.3 - Esquema da reação de saponificação.

Para esses casos, um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico, pode ser usado para esterificar os ácidos graxos livres a ésteres metílicos, de acordo com a Figura 2.4:

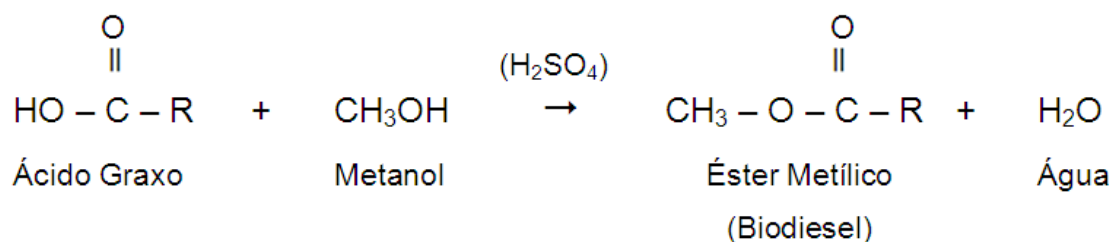


Figura 2.4 - Esquema da reação de esterificação.

2.2 Pinhão Manso

Pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) é um arbusto cultivado em várias partes do mundo. As primeiras aplicações comerciais do pinhão manso foram relatadas de Lisboa, onde o óleo importado de Cabo Verde foi usado para produção do sabão e no uso de lâmpadas (KUMAR e SHARMA, 2008).

A planta já foi utilizada como cerca viva para animais, e em alguns estados é considerada uma erva daninha, por se estabelecer rapidamente. Possui um tempo de vida longo, podendo produzir sementes por quarenta anos. No Brasil, o seu cultivo está mais localizado ao norte, pelo fato de essa planta ser muito sensível a baixas temperaturas.

O uso de óleos vegetais não comestíveis na produção de biodiesel apresenta relevância, tendo em vista a alta demanda de óleos comestíveis como alimento e também pelo seu alto custo para serem usados no momento como combustível (PRAMANIK, 2003). Por se tratar de matéria-prima não comestível, o óleo de pinhão manso apresenta-se, assim, como alternativa interessante em substituição aos óleos comestíveis.

O índice de óleo nas sementes de pinhão manso situa-se entre 30 – 40% (SARIN *et al.*, 2007), apresenta baixo custo de produção, alta produtividade, facilidade de cultivo e de colheita e capacidade de produzir em solos pouco férteis e arenosos. Outro aspecto positivo é a fácil conservação da semente após a colheita, podendo ser armazenada por longos períodos sem os inconvenientes da deterioração do óleo como acontece com as sementes de outras oleaginosas (ARRUDA *et al.*, 2004). Sendo assim, o óleo de pinhão manso apresenta-se como

uma alternativa para substituição ao óleo de soja, na produção de biodiesel, por produzir um combustível semelhante ao diesel fóssil e também pelo fato da soja ser uma “commodity agrícola” e ser comestível.

Estima-se que hoje haja 20 mil hectares cobertos com pinhão-mansão no país, ao custo de dois mil a 2,5 mil reais por unidade de área. A maioria das indústrias que optou por trabalhar com a cultura proporcionou a integração dos agricultores, doando sementes, insumos e assistência técnica (REVISTA GLOBO RURAL, 2008).

A alta concentração de ésteres de forbol presentes nas sementes de pinhão manso foi identificada como o principal agente tóxico responsável pela toxicidade de *Jatropha curcas*. Não é possível destruir esses ésteres pelo calor, pelo fato de serem estáveis, podendo resistir a temperaturas de 160 °C por 30 minutos. No entanto, é possível reduzir sua concentração por tratamentos químicos (AREGHEORE *et al.*, 2003).

No Brasil já existem pesquisas de melhoramento genético para o pinhão manso. A Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, coordena atualmente um programa de pesquisa com ações em todas as áreas da cadeia produtiva do pinhão manso, envolvendo melhoramento genético, biologia avançada, desenvolvimento de sistema de produção, colheita e pós-colheita que visa a qualidade do óleo, detoxificação da torta e estudos socioeconômico-ambientais (EMBRAPA, 2009).

Existem variedades não tóxicas no México que podem ser utilizadas em programas de melhoramento visando à produção de torta como fonte de proteína para rebanhos animais e até para alimentação humana (BECKER *et al.*, 1999).

A Tabela 2.1 apresenta as propriedades do biodiesel de pinhão manso, comparando-as com o diesel, metanol e óleo de pinhão manso, enquanto que a Tabela 2.2 lista os ácidos graxos típicos existentes no óleo de pinhão manso, determinados por análises cromatográficas.

Tabela 2.1 – Propriedades do diesel, óleo de pinhão manso, biodiesel metílico de pinhão manso e metanol.

<i>Propriedades</i>	<i>Diesel</i>	<i>Óleo de Pinhão Manso</i>	<i>Biodiesel Metílico de Pinhão Manso</i>	<i>Metanol</i>
Densidade (kgm ⁻³)	840	918,6	880	790
Capacidade Calorífica (kJ kg ⁻¹)	42,490	39,774	38,45	19,674
Viscosidade (cst)	4,59	49,93	5,65	—
Número de cetano	45 – 55	40 – 45	50	3 – 5
Flash point (°C)	50	240	170	—
Resíduo de Carbono (%)	0,1	64	0,5	0,0

Fonte: Kumar e Sharma, 2008.

Tabela 2.2 – Ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso.

<i>Ácido Graxo</i>	<i>%^a</i>	<i>%^b</i>	<i>%^c</i>
Mirístico (C14:0)	—	0,38	0 - 0,1
Palmítico (C16:0)	14,2	Max.16	14,1 - 15,3
Palmitoléico (C16:1)	1,4	1-3,5	0 - 1,3
Esteárico (C18:0)	6,9	6-7	3,7 – 9,8
Oléico (C18:1)	43,1	42 - 43,5	34,3 - 45,8
Linoléico (C18:2)	34,4	33 - 34,4	29 – 44,2
Linolênico (C18:3)	—	< 0,8	0 - 0,3

^a Sarin *et al.* (2007); ^b Tapanes *et al.* (2008); ^c Berchmans e Hirata (2008).

O óleo de pinhão manso vem sendo bastante estudado atualmente em vários países, visando à produção de biodiesel. Normalmente, esse óleo possui uma acidez elevada, sendo necessário um pré-tratamento para reduzir a acidez,

viabilizando assim a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação com catalisador básico. Patil e Deng (2009) estudaram óleos comestíveis e não comestíveis, com potencial para a produção de biodiesel. O óleo de pinhão manso, que possuía acidez inicial de 28 mg KOH/g, passou por um pré-tratamento (esterificação), tendo sua acidez reduzida para aproximadamente $2 \pm 0,25$ mg KOH/g. O processo subsequente de transesterificação com KOH como catalisador proporcionou a obtenção de rendimentos de 90–95% em ésteres.

Berchmans e Hirata (2008) utilizaram o mesmo procedimento, primeiramente para a esterificação do óleo de pinhão manso, e após a transesterificação para a produção de biodiesel. O alto nível de ácidos graxos livres do óleo, que inicialmente era de 15%, foi reduzido a menos de 1% na etapa de pré-tratamento. Já o rendimento final em ésteres metílicos foi de aproximadamente 90% em duas horas de reação.

Tiwari *et al.* (2007) utilizaram o pré-tratamento (esterificação) para reduzir os ácidos graxos livres do óleo, e após produzir biodiesel por transesterificação. Com a utilização de metanol, foi obtida uma redução dos AGL do óleo de 14% para menos de 1%, e biodiesel com rendimento de 99%.

Melo (2007) realizou uma avaliação do óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel. As condições de reação da esterificação foram: relação molar álcool/óleo de 6/1 e com 0,5% em volume de ácido sulfúrico como catalisador, a 60 °C, com agitação durante uma hora. A transesterificação metílica foi realizada a 60 °C, relação molar álcool/óleo de 6/1, com 0,5 % de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo, sob agitação durante uma hora. Foi obtido, ao final do processo, um biodiesel que atendeu às especificações da ANP, com um teor de ésteres elevado, mostrando a importância do pré-tratamento como a esterificação ácida para a conversão da acidez livre em éster, tendo consequentemente os teores de glicerina e glicerídeos insignificantes.

Ghadge e Raheman (2005) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de mahua (*Madhuca indica*). Segundo os autores, o alto nível (19%) de ácidos graxos livres no óleo pôde ser reduzido a menos de 1% em um pré-tratamento de esterificação utilizando catalisador ácido (1% v/v H₂SO₄) com metanol (0,30–0,35 v/v) a uma temperatura de 60 °C e uma hora de reação. A segunda etapa de produção foi realizada por transesterificação com catalisador básico (0,7% m/m de

KOH) com metanol (0,25 v/v). Este processo gerou um rendimento de 98% de biodiesel. Suas propriedades foram comparadas às do diesel e se encontravam conforme os padrões para o biodiesel.

2.3 Propriedades Termofísicas

O conhecimento das propriedades termofísicas do biodiesel (e suas misturas) desempenha um papel importante na compreensão das interações intermoleculares de biodiesel e dos diferentes óleos utilizados na sua produção. Dados de viscosidade, de densidade e de condutividade térmica são importantes na área de operações unitárias, contribuindo para o processo de modelagem, simulação e otimização de processos e plantas industriais (FEITOSA *et al.*, 2010; BROCK *et al.*, 2008).

É necessário conhecer essas propriedades também no projeto de equipamentos e nos processos que envolvem transferência de calor e de quantidade de movimento, tais como: secagem, refrigeração, congelamento, evaporação e aquecimento. Em especial, quando se deseja conhecer a evolução temporal de um dado processo, os coeficientes fenomenológicos do material devem ser determinados (PARK *et al.*, 2002).

Geralmente, nas determinações experimentais das propriedades termofísicas de compostos puros e de misturas, a maior dificuldade está associada à dependência destas com a temperatura e composição. Assim, dados de propriedades como condutividade térmica, viscosidade e densidade apresentam papel importante no processamento de óleos vegetais, revelando importantes informações sobre os processos físico-químicos dos materiais e, dessa forma, podem ser uma rota adicional para caracterizar o biodiesel (CASTRO *et al.*, 2005).

2.3.1 Densidade

A densidade é o peso de uma unidade de volume de líquido. A gravidade específica é a relação da densidade de um líquido com a densidade da água. A

gravidade específica dos biodieseis varia entre 0,860 e 0,885 kg/m³. O equipamento da injeção de combustível opera sobre um sistema de medida do volume; uma densidade mais elevada para o biodiesel conduz à entrega de uma massa ligeiramente maior de combustível (DEMIRBAS, 2009).

2.3.2 Viscosidade

A viscosidade é uma medida da fricção ou da resistência interna de um óleo ao escoamento. As fricções internas de ésteres metílicos e etílicos são mais baixas do que aquelas de moléculas de triglicerídeos. À medida que a temperatura do óleo aumenta, sua viscosidade diminui e assim o óleo escoa mais facilmente (DEMIRBAS, 2009).

A viscosidade dos óleos aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui com o aumento do grau de insaturação, sendo, portanto, função das dimensões da molécula, aumentando com a hidrogenação (MORETTO e FETT, 1998).

A viscosidade é a propriedade mais importante do biodiesel que afeta o funcionamento do equipamento de injeção, particularmente em baixas temperaturas quando o aumento na viscosidade afeta a fluidez do combustível. O biodiesel apresenta valores de viscosidade próximos do combustível diesel, ao passo que viscosidades elevadas conduzem a problemas no motor (KUSDIANA e SAKA, 2001).

A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos com o processo de transesterificação reduz o peso molecular a um terço do peso do triglicerídeo e reduz a viscosidade em aproximadamente oito vezes (DEMIRBAS, 2009).

2.3.3 Condutividade Térmica

A condutividade térmica (K) é um parâmetro ou coeficiente de transporte, indicador da eficiência de transferência de calor por condução de um dado material.

Essa constante é, portanto, um fator de proporcionalidade, necessário para os cálculos de condução de calor. Depende principalmente da composição do produto, incluindo a presença de espaços vazios e do grau de homogeneidade estrutural. Essa propriedade física pode ser medida diretamente na amostra, utilizando um termopar, podendo ser expressa em $W/m^{\circ}C$.

Ustra (2009) estudou a caracterização reológica e propriedades termofísicas do biodiesel metílico de soja. As medidas de condutividade térmica, viscosidade e densidade foram realizadas no intervalo de temperatura de 10 a 60 $^{\circ}C$, 10 a 80 $^{\circ}C$, e de 10 a 90 $^{\circ}C$, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que a condutividade térmica possui fraca dependência com a temperatura, apresentando um pequeno decréscimo com o aumento desta variável. Observou-se, também, que houve uma pequena variação da densidade do biodiesel de soja com o aumento da temperatura. Já a viscosidade do biodiesel metílico de soja analisado diminuiu acentuadamente com o aumento da temperatura, apresentando comportamento típico de fluido newtoniano.

Santos *et al.* (2005) avaliaram as propriedades reológicas de óleos comerciais (soja, girassol, oliva, canola, milho, arroz e misturas de óleo de soja e óleo de oliva, e óleo de girassol e óleo de oliva), antes e depois de simulações de aquecimento. Os óleos apresentaram comportamento Newtoniano acima da taxa de cisalhamento de $10\ s^{-1}$, e os valores de viscosidade durante o aquecimento e o resfriamento foram similares, indicando que a degradação dos óleos não aconteceu no intervalo de temperatura estudada (10–80 $^{\circ}C$). Após tratamento sob condição de fritura (190 $^{\circ}C$), houve um aumento na viscosidade dos óleos, dependendo do tempo de fritura, provavelmente devido ao aumento de saturação dos componentes do óleo.

Kerschbaum e Rinke (2004) examinaram diferentes amostras de biodiesel provenientes de óleo de fritura e óleo de canola, no intervalo de temperatura de 258 a 303 K (-15 a 30 $^{\circ}C$), e com esses dados foram construídas equações empíricas relacionando a viscosidade em função da temperatura. Foi constatado que as viscosidades de todos os tipos de biodiesel acima da temperatura de 273 K (0 $^{\circ}C$) são quase iguais em uma dada temperatura, com diferenças relativas abaixo de 7% neste intervalo de temperatura. Para temperaturas acima de 273 K, as viscosidades decrescem com o aumento da temperatura, como esperado, e seguem com um

comportamento exponencial acima de 30 °C, sendo o fim do intervalo de medida do equipamento. Acima das temperaturas de 0 °C uma equação exponencial baseada na equação usual de Arrhenius descreveu bem todas as medidas.

Feitosa *et al.* (2010) também observaram a redução da viscosidade e densidade frente ao aumento da temperatura, com biodiesel puro de soja, canola e coco, e misturas de biodiesel de soja + coco e biodiesel de canola + coco, no intervalo de temperatura de 20 °C a 100 °C.

2.4 Equilíbrio Líquido-Líquido

Muitos pares de espécies químicas, quando misturadas em certa composição, acabam não formando uma única fase líquida. Consequentemente, tais sistemas se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes. Se essas fases estão em equilíbrio, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido, que é importante em muitas operações industriais como a extração com solventes (SMITH *et al.*, 2000).

O processo de separação envolve o uso de sistemas compostos de no mínimo três substâncias, e embora a maior parte das fases insolúveis seja quimicamente muito diferente, após o equilíbrio, geralmente os três componentes estão presentes, em quantidades diferenciadas, em ambas as fases (TREYBAL, 1980).

Se os três componentes do sistema se misturam em todas as proporções formando soluções homogêneas, 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).

O conhecimento do equilíbrio de fases, com ou sem reações químicas simultâneas, é claramente importante no projeto e análise de uma grande variedade de operações de processamento químicas, incluindo reatores e unidades de

separação (BURGOS-SOLÓRZANO *et al.*, 2004). Ainda, é importante para se obter um biodiesel de elevada pureza e qualidade, diminuindo o tempo de separação de seus co-produtos, fator muito importante no processo industrial.

2.4.1 Diagramas de Fases

Através dos diagramas de fase é possível identificar e descrever as condições da separação de fase dos líquidos com relação às suas composições e temperaturas envolvidas na mistura em equilíbrio.

Em um sistema formado por dois componentes, as duas substâncias podem combinar-se em certa proporção formando-se uma fase líquida. Os componentes possuem, nesse caso, uma miscibilidade homogênea ou completa. É possível que em outras condições, as duas substâncias não se misturem completamente, o que é a chamada miscibilidade parcial, formando duas fases. As composições das fases em equilíbrio são obtidas do gráfico da temperatura – composição pela intersecção de uma linha de temperatura constante (*tie-line*) com as fronteiras da curva binodal. Quando as substâncias não se misturam em nenhuma proporção, ocorre a imiscibilidade total (CAETANO, 2003).

De acordo com Treybal (1980), os dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser representados em diagramas a temperatura constante, na forma de um triângulo, como ilustrado na Figura 2.5. Nesse tipo de figura, é representada uma mistura ternária, onde o componente C se dissolve completamente em A e B, mas os componentes A e B dissolvem-se de forma limitada e são apresentados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua.

A curva LRPEK é denominada de curva binodal e indica a mudança de solubilidade das fases A e B com a adição de C. Qualquer mistura fora da curva LRPEK será uma solução homogênea. Também, qualquer mistura dentro da curva, como, por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas insolúveis com as composições indicadas em R (rica no componente A) e E (rica no componente B). A linha RE é uma linha de amarração, ou *tie-line*, que deverá passar necessariamente pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. O ponto P, conhecido como

ponto crítico ou *plait point*, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas nos componentes A e B se encontram.

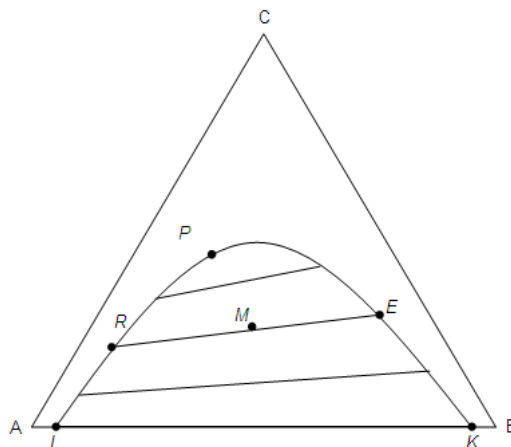


Figura 2.5 – Diagrama esquemático de equilíbrio líquido-líquido.

Há poucos trabalhos reportados na literatura que envolvem óleo ou biodiesel de pinhão manso em estudos relacionados com equilíbrio líquido-líquido. Zhou *et al.* (2006) estudaram a solubilidade de sistemas multicomponentes na produção de biodiesel por transesterificação do óleo de *Jatropha curcas* L. com metanol. Foram estudadas a miscibilidade de biodiesel + metanol + glicerol, óleo + biodiesel + metanol, óleo + glicerol + metanol, e óleo + glicerol + metanol no intervalo de temperatura de 25 a 60 °C. Constatou-se, com esse trabalho, que o metanol é completamente solúvel no biodiesel e glicerol, mas não é completamente solúvel no óleo. Também, que ao aumentar a fração mássica de biodiesel, a solubilidade do metanol na fase óleo + biodiesel aumenta. Quando a quantidade de biodiesel aumenta para 70%, a mistura óleo + metanol + biodiesel se torna uma fase homogênea. O glicerol apresenta uma baixa solubilidade no óleo e no biodiesel e, por essa razão, é facilmente separado do biodiesel.

Liu *et al.* (2009) estudaram a solubilidade para os sistemas de reação na pré-esterificação do óleo de pinhão manso, processo utilizado para reduzir a acidez do óleo e após realizar a transesterificação. A solubilidade da mistura da reação de esterificação foi medida no intervalo de temperatura de 30 °C a 60 °C, com os seguintes sistemas: óleo + ácido oléico + metanol, ácido oléico + metanol + água,

biodiesel metílico de óleo de *Jatropha curcas* L. + metanol + água, e biodiesel + metanol + óleo. Os dados mostraram que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, e que um alto teor de ácidos graxos livres pode aumentar a solubilidade mútua do metanol e do óleo. Os ácidos responsáveis pela acidez do óleo eram quase igualmente distribuídos nas duas fases do sistema. Especialmente quando a fração mássica de água excedeu 25%, o ácido oléico tornou-se quase insolúvel na mistura água + metanol.

Silva *et al.* (2010) avaliaram dados de equilíbrio líquido-líquido, composto por óleo de pinhão manso + ácido oléico + etanol + água, em temperaturas que variaram de 15 °C a 45 °C e com as frações mássicas de água no solvente (etanol + água) de 0,00%, 2,00% e 4,00%. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo NRTL, e para todos os sistemas, o desvio global entre os dados calculados e experimentais foram inferiores a 0,96%, mostrando a boa qualidade descritiva do modelo NRTL.

2.5 Considerações parciais

Na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, procurou-se relatar o estado da arte a respeito da produção de biodiesel utilizando óleo de pinhão manso, enfatizando o processo de esterificação e transesterificação, bem como suas características em processos de separação. Além disso, buscou-se reportar o comportamento dos óleos vegetais e biodiesel, com relação às propriedades termofísicas e reológicas.

A utilização de *Jatropha curcas* apresenta-se como uma alternativa para produção de biodiesel. Segundo a literatura, a planta apresenta boa produtividade e grande quantidade de óleo em suas sementes. Também apresenta semelhança na composição do óleo, se comparado ao óleo de soja, bastante utilizado para a produção desse biocombustível. Dessa forma, o óleo de pinhão manso poderia ser utilizado na produção de biodiesel, aumentando a oferta da soja e seus derivados para alimentação.

Para isso, são necessários vários estudos de viabilidade e rendimento da produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso, e também conhecer o comportamento desse óleo frente aos equipamentos que serão utilizados para a produção de biodiesel em plantas industriais. Este conhecimento ainda é bastante limitado na literatura.

Considerando a carência de dados reportados na literatura na área de processos de separação e estudo de processos acerca do óleo e biodiesel de pinhão manso, surgiu o interesse no estudo das propriedades termofísicas e equilíbrio de fases, envolvendo o óleo e biodiesel de pinhão manso, objetivo deste trabalho. Busca-se, dessa forma, contribuir para o aumento de informações no campo científico sobre esta oleaginosa, investigando sua solubilidade quanto ao aumento da temperatura, e seu comportamento quanto à produção de biodiesel e sua purificação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo constam as especificações dos materiais, uma breve descrição do aparato experimental utilizado para a produção do biodiesel, bem como para o equilíbrio líquido-líquido, e os procedimentos utilizados para as análises subsequentes.

3.1 Especificações dos Materiais

Para análises do óleo e ésteres metílicos e etílicos foram utilizados derivatizante $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ 13-15% (Sigma-Aldrich), heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich), bem como padrões de ácidos graxos. Para as reações de esterificação e transesterificação foram utilizados metanol (Merck, 99,9%), etanol (Merck, 99,9%), hidróxido de sódio (Quimex), sulfato de sódio anidro (Nuclear), n-heptano (Vetec), ácido sulfúrico (Quimex), óleo de pinhão manso, obtido por prensagem a frio e sem tratamento adicional (Biotins Energia – Paraíso de Tocantins, TO). Para o equilíbrio líquido-líquido, foram utilizados, além de metanol e etanol (Merck), glicerina (Nuclear), periodato de sódio (Vetec), Metanol Seccosolv (Merck) e CombiTitrant 5 (Merck).

Os equipamentos utilizados foram: células de equilíbrio líquido-líquido (40 mL); banho termostático digital (Nova Ética); agitador magnético (ARE - VELP); balança analítica eletrônica, precisão de 0,0001g (Shimadzu); estufa a vácuo (Marca Quimis, Modelo Q819V2); pHmetro (Micronal, B474); agulhas de aço inoxidável (modelo raquidiana nº 8, B-D, Brasil); cromatógrafo Gasoso (Shimadzu, 2010); titulador Karl Fischer (DL50 Graphix – Mettler Toledo); densímetro DMA-4500 (Anton Paar); viscosímetro Brookfield (Modelo LVDV-III+); Analisador de propriedades térmicas (Decagon Inc., modelo KD2).

3.2 Caracterização da Matéria-prima

3.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) que é necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em 1 grama de amostra. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos.

O índice de acidez alto tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (ALBUQUERQUE, 2003).

Na análise de acidez, foram pesados 10 gramas de amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL da mistura éter etílico: etanol (1/1 v/v), previamente neutralizada com solução de hidróxido de potássio 0,1N. Após foi adicionado três gotas de fenolftaleína e titulado com solução de hidróxido de potássio 0,1N, até atingir coloração rósea.

O cálculo do índice de acidez foi realizado pela expressão:

$$I.A. = \frac{56,1.a.N}{E} \quad (1)$$

onde a é o volume de solução de hidróxido de potássio utilizado na titulação; N é a normalidade da solução de hidróxido de potássio; E é o peso da amostra em gramas.

Para o cálculo da porcentagem de ácidos livres na amostra (expresso em ácido oléico), foi utilizada a seguinte expressão:

$$\%A = \frac{N.a.M}{10.E} \quad (2)$$

onde M é a peso molecular do ácido correspondente.

3.2.2 Determinação da Composição em Ácidos Graxos

O óleo de pinhão manso foi submetido à análise de composição em ácidos graxos, sendo tratado com BF_3/MeOH , conforme a metodologia da AOCS Ce 2-66 (1990), a fim de derivatizar todos os ácidos graxos em seus correspondentes ésteres metílicos, e posteriormente analisado em duplicata por cromatografia gasosa, de acordo com EN 14103 (2001).

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando o cromatógrafo gasoso (Shimadzu CG – 2010), com injetor automático (Split) e detector de ionização em chama (FID). Utilizou-se coluna capilar Rtx - WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A temperatura inicial da coluna foi 50°C com rampa de aquecimento de 15 °C/min até temperatura de 280 °C. A identificação dos componentes foi acompanhada pela injeção dos padrões autênticos dos ésteres majoritários e pela determinação do tempo de retenção de cada composto, sendo a quantificação realizada por normalização de área.

3.3 Esterificação do Óleo de Pinhão Manso

Devido à alta acidez do óleo de pinhão manso, este foi submetido a um pré - tratamento por esterificação. Esse processo foi baseado no trabalho de Tiwari *et al.* (2007). Foi utilizada uma razão molar óleo:metanol de 1:6, e com 0,5% de catalisador H_2SO_4 em relação ao volume de óleo, sob agitação constante durante 90 minutos, reduzindo a acidez para um nível em que fosse possível a produção de biodiesel por catálise alcalina.

Na esterificação do óleo utilizado para a produção de biodiesel etílico, foi utilizada uma razão molar óleo:etanol de 1:6, 6% de catalisador H_2SO_4 , com um tempo de reação de duas horas.

O aparato experimental consiste em um balão de três bocas conectado a um condensador acoplado a um banho termostático na temperatura de 10 °C. O aquecimento do balão é obtido indiretamente (em banho-maria) na temperatura de 60 °C.

Adicionou-se o óleo de pinhão manso sem tratamento prévio no balão; quando o óleo atingiu a temperatura de 60 °C, foi adicionada a mistura de metanol (ou etanol) e ácido sulfúrico. A mistura reacional composta por óleo, álcool e catalisador foi mantida sob agitação constante até o final da reação. Transcorrido este período de reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de decantação e a mistura foi lavada com água destilada na temperatura de 80 °C, este processo foi repetido até que a fase inferior estivesse límpida. A purificação continuou com a adição de solução saturada de cloreto de sódio e heptano, para melhorar a visualização da separação das fases, e arrastar quaisquer resíduos para serem eliminados. A quantidade adicionada destes últimos foi calculada com base na quantidade de óleo adicionada na reação. Após esta etapa, a fase inferior foi descartada e então foi adicionada ao funil de separação uma espátula de sulfato de sódio anidro para retenção de água, e efetuou-se a filtração. O solvente foi eliminado por evaporação em estufa na temperatura de 70 °C e vácuo de 0,05 mPa. A amostra foi submetida à análise de índice de acidez por titulação com KOH.

3.4 Produção de Biodiesel de Pinhão Manso

Na produção de biodiesel de pinhão manso via transesterificação metílica, foi utilizada uma razão molar óleo:metanol de 1:6, 1% de catalisador NaOH em relação à massa de óleo, sob agitação constante durante 60 minutos. Para a produção do biodiesel, o aparato utilizado foi o mesmo da esterificação (Figura 3.1). Decorrida a reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de decantação, esperou-se alguns instantes e observou-se a formação de duas fases: a superior, rica em biodiesel, e a inferior, rica em glicerol. O glicerol foi eliminado do funil e, a

seguir, foi realizada a etapa de purificação do biodiesel, assim como na etapa de esterificação.



Figura 3.1 – Aparato experimental utilizado para a esterificação e produção de biodiesel.

No caso do biodiesel obtido via transesterificação etílica, foi utilizada uma razão molar óleo:etanol de 1:9, 1,5% de catalisador NaOH em relação à massa de óleo, e um tempo de reação de 90 minutos.

Convém salientar que, para a produção de biodiesel metílico e etílico de pinhão manso, foram testadas várias condições de reação, sendo utilizada para os experimentos as que forneceram melhores resultados, com relação à diminuição da acidez no processo de esterificação, e maior rendimento em ésteres, no caso da transesterificação. Estes resultados serão apresentados no Capítulo 4 – Resultados e Discussão.

3.4.1 Determinação do Conteúdo de Ésteres

Para a determinação do conteúdo de ésteres do biodiesel, as amostras foram pesadas em um balão volumétrico de 10 mL, em seguida completou-se o volume com n-heptano. Após, foi transferida uma quantidade da amostra e do padrão interno (heptadecanoato de metila, C17:0), para um balão volumétrico de 1 mL.

As amostras foram analisadas em duplicata, segundo a norma EN 14103 (2001), utilizando o cromatógrafo gasoso (Shimadzu CG – 2010), com injetor automático (Split) e detector de ionização em chama (FID). Utilizou-se coluna capilar Rtx - WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). A temperatura inicial da coluna foi 50 °C com rampa de aquecimento de 15 °C/min até temperatura de 280 °C.

3.5 Determinação das Propriedades Termofísicas

3.5.1 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo LVDV-III+). O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (Spindles), em que é utilizado um cilindro adequado conforme a viscosidade do fluido. Este equipamento garante precisão dentro de $\pm 1\%$ em qualquer faixa resultante da combinação cilindro/velocidade em uso.

O viscosímetro é acoplado a um banho termostático, permitindo determinar a viscosidade dos óleos em um intervalo de temperatura de 10 °C a 70 °C. O software do viscosímetro fornece além dos valores da viscosidade, os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, que são utilizadas para a caracterização reológica das amostras de óleo.

No viscosímetro de Brookfield são efetuadas leituras de viscosidade a cada temperatura, variando a velocidade de rotação do cilindro (torque), até o limite máximo estabelecido e, ao atingir o valor superior desta variável, medidas são efetuadas com decréscimo desta.

Os valores de viscosidade aqui reportados referem-se aos valores médios, obtidos por triplicata de leitura do equipamento em cada valor de velocidade de rotação especificada.

3.5.2 Densidade

Na análise da densidade dos óleos foi utilizado o densímetro Density Meter DMA-4500 Anton Paar. Esse equipamento opera na faixa de 0 a 3 g/cm³, com precisão de 5 x 10⁻⁵ g/cm³.

As densidades relativas dos óleos foram analisadas em temperaturas na faixa de 10 °C a 90 °C. Após a calibração do equipamento com água deionizada e etanol, preencheu-se a célula do densímetro para determinar a densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento, conforme a temperatura especificada, em g/cm³.

O procedimento de medida para todas as amostras foi realizado em duplicata, tendo sido obtido então um valor de densidade média e seu respectivo desvio padrão (σ).

3.5.3 Condutividade Térmica

Para a determinação da condutividade térmica dos óleos foi utilizado um analisador de propriedades térmicas (Decagon Devices Inc., modelo KD2). Tal equipamento possui precisão de $\pm 5\%$ e velocidade de medida de 1,5 minutos. Para a determinação, foi utilizado um tubo de ensaio adicionado de aproximadamente 20mL de amostra, este foi introduzido em um banho termostático com controle de temperatura. As leituras foram realizadas em triplicata, no intervalo de temperatura de 20 °C a 60 °C.

Para a determinação de tais propriedades monitora-se a distribuição de temperatura provocada pela adição de uma quantidade conhecida de energia. A equação para a condução radial de calor em um meio homogêneo e isotrópico é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3)$$

onde T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t é o tempo (s), α é a difusividade térmica (m^2s^{-1}) e r é a distância radial (m).

Quando uma fonte de calor de natureza elétrica é introduzida no meio cujas propriedades desejam-se mensurar, a elevação da temperatura em relação à temperatura inicial T_0 , a uma distância r da sonda, é dada por:

$$T(t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} E_i \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (4)$$

onde q é a quantidade de calor fornecido por unidade de tempo e por unidade de comprimento (W m^{-1}), k é a condutibilidade térmica do meio ($\text{W}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$) e E_i é uma função exponencial integral. Para elevados valores de t , a seguinte aproximação pode ser considerada:

$$T(t) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} \left[\ln(t) - \gamma - \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha} \right) \right] \quad (5)$$

onde γ é a constante de Euler (0,5772).

Como mostra a Equação (2.3), $\Delta T = T - T_0$ varia linearmente com $\ln(t)$, segundo uma inclinação $m = \frac{q}{4\pi k}$; por conseguinte, a condutividade térmica do meio pode ser calculada com uso do valor de m obtido pela regressão de ΔT em relação à $\ln(t)$. A difusividade térmica também pode ser determinada a partir da Equação 2.3. Uma vez que $\Delta T = 0$ quando $t = t_0$:

$$\ln(t_0) = \gamma + \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha} \right) \quad (6)$$

Desse modo, conhecendo-se t_0 (pela intersecção da curva de regressão com o eixo das abscissas) e um r finito, a difusividade pode ser calculada através da Equação (6). O modelo apresentado nas Equações (3) e (4) assume que o meio é isotrópico e homogêneo, que a temperatura inicial T_0 é uniforme e que a fonte de calor possui extensão infinita; além disso, desconsidera-se a condutividade e a difusividade térmica da própria sonda e dos sensores de temperatura utilizados. Embora essas considerações a rigor não sejam verdadeiras, o método apresentado propicia medidas suficientemente precisas para as propriedades térmicas.

3.6 Equilíbrio Líquido-Líquido

3.6.1 Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados em um aparato experimental, constituído com base na proposta de Stragevitch (1997), o qual consiste em um conjunto de células de equilíbrio, com volume individual aproximado de 40 mL, dispostas em série, conectadas a um banho termostático (Figura 3.2). As células são providas de agitação através de um bastão magnético posicionado em seu interior e acionado por agitadores magnéticos (controlados no nível de agitação moderada). As células são encamisadas, o que permite que a água circule entre as mesmas, mantendo a temperatura constante na célula. Estas possuem dois septos, o que possibilita a retirada de amostras, e sua parte superior é vedada com uma tampa de teflon.



Figura 3.2 - Vista geral do aparato experimental de equilíbrio líquido-líquido.

3.6.2 Determinação da curva binodal

Para a determinação da curva binodal, foi empregado o método de gotejamento. A prática consistiu em adicionar certa quantidade de massa conhecida de biodiesel e glicerol (ou água) em uma célula de equilíbrio, conectada a um banho termostático com a temperatura desejada. Dessa forma formou-se uma solução com turbidez. A seguir, a célula foi vedada com a tampa de teflon, que dispõe de uma entrada para a bureta. Com o auxílio da mesma, gotejou-se o terceiro componente (metanol ou etanol) sob agitação magnética, até a formação de uma única fase transparente. Sabendo a densidade do solvente, calculou-se a massa dos alcoóis utilizados, e com a massa conhecida dos outros componentes, calculou-se suas frações mássicas, construindo, assim, a curva binodal.

3.6.3 Procedimento Experimental para Dados de ELL

O procedimento experimental consiste inicialmente na estabilização da temperatura do banho das células de equilíbrio. As misturas de composição global foram pesadas em balança analítica e adicionadas as células. A mistura foi agitada por um período de aproximadamente 1 hora. Em seguida, iniciou-se o processo de

decantação com duração aproximada de 24 horas, verificando-se após este período a formação de duas fases límpidas e transparentes com interface definida.

A Figura 3.3 mostra a célula de equilíbrio contendo o sistema ternário biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol durante o processo de decantação a 60 °C, onde é possível observar a fase superior, oleosa (rica em biodiesel), e a fase inferior, alcoólica (rica em etanol e água).



Figura 3.3 – Célula de equilíbrio líquido-líquido, contendo o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol em decantação a 60 °C.

3.6.4 Determinação da composição das fases

Quantificação de metanol/etanol

A fração mássica de metanol/etanol presente nas amostras foi determinada por gravimetria, onde as amostras foram colocadas em estufa a vácuo com pressão de 0,05 mPa e temperatura de 70 °C para a evaporação do álcool até peso constante.

Quantificação de glicerol

O teor mássico de glicerol presente na amostra foi determinado através do método de titulação de periodato de sódio (COCKS e VAN REDE, 1966), o qual

consiste na reação do glicerol presente na amostra com periodato de sódio (NaIO_4) em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico.

O procedimento consiste na diluição da amostra previamente pesada em 50 mL de água bidestilada. São adicionadas 5 gotas de azul de bromotimol à amostra, a mesma é acidificada com ácido sulfúrico 0,2N até pH 4. A solução é então neutralizada com NaOH 0,05N até atingir a coloração azul. Paralelamente, a solução branco deve ser preparada contendo 50 mL de água bidestilada, sem a presença da amostra, e o mesmo procedimento adotado para a amostra a ser analisada deve ser aplicado ao branco. Em seguida, 100 mL de solução de periodato de sódio (60g/L) são adicionados à amostra e ao branco e mantidas ao abrigo da luz por 30 min. Após este período, 10 mL de solução de etilenoglicol (1:1 v/v) são adicionadas à mistura que é deixada ao abrigo da luz por mais 20 min. As amostras são, então, diluídas até completar o volume de 300 mL com água bidestilada e tituladas com solução de NaOH 0,125N utilizando pHmetro para determinar pH de 6,5 para o branco e pH de 8,1 para a amostra. O percentual de glicerol contido na amostra é determinado através da equação:

$$\text{Glicerol (\%m/m)} = \frac{9,209N(v_1 - v_2)}{m} \quad (7)$$

onde N é a normalidade da solução de NaOH usado na titulação, v_1 é o volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL), v_2 é o volume gasto de NaOH com o branco (mL), m é a massa de amostra pesada.

As análises foram realizadas em duplicata, onde a média entre esses dois resultados foi representada nas *tie lines*.

Quantificação de água

A porcentagem de água presente no biodiesel foi determinada pelo método de titulação de Karl Fischer. Esse método está baseado na oxidação de SO_2 pelo I_2 em presença de água.

Quantificação de Biodiesel

A quantificação do biodiesel foi realizada por cromatografia gasosa (análises em duplicata), com a ressalva de que apenas algumas amostras foram analisadas com o intuito de validar a estratégia de mensuração do percentual de biodiesel por diferença de massa.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando o cromatógrafo gasoso (Shimadzu CG – 2010) equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar Rtx - WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). A temperatura inicial da coluna foi 50 °C com rampa de aquecimento de 15 °C/min até temperatura de 280 °C.

Para a quantificação de biodiesel por diferença, considerou-se 1 como sendo a fração mássica total, envolvendo todos os componentes dos sistemas binário, ternário ou quaternário. Dessa forma, foram quantificados os outros componentes envolvidos nos sistemas estudados (água, glicerol, metanol, etanol) como descrito anteriormente, e após, diminuído da fração mássica total. O resultado (1 – fração mássica dos outros componentes) foi definido como a quantidade de biodiesel existente em cada fase.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da temperatura nas propriedades termofísicas do biodiesel metílico de pinhão manso. Além disso, foi investigado a solubilidade do biodiesel metílico e etílico de pinhão manso, através do equilíbrio líquido-líquido, em misturas binárias com água e glicerol, e seu comportamento de fases de misturas ternárias e quaternárias.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho, primeiramente focando a produção de biodiesel de pinhão manso. Apresentam-se a seguir os dados de propriedades termofísicas do biodiesel metílico de pinhão manso e de equilíbrio líquido-líquido (em fração mássica), contendo os pontos de mistura e frações de cada componente presente em ambas as fases.

4.1 Caracterização da Matéria-prima

A Tabela 4.1 apresenta a composição em ácidos graxos majoritários do óleo de pinhão manso, obtida pela sua derivatização com BF_3/MetOH conforme AOCS (1990). Foram utilizados dados da composição química em ácidos graxos do óleo de soja refinado, marca Soya® (SILVA, 2009), a fim de verificar semelhanças entre os dois óleos.

Observa-se que o teor de ácidos graxos do óleo de pinhão manso usado neste trabalho apresenta valores coerentes com a literatura, conforme reportado por Berchmans e Hirata (2008), Tapanes *et al.* (2008) e Sarin *et al.* (2007). A semelhança entre o óleo de pinhão manso e o óleo de soja, em relação aos ácidos graxos majoritários, pode ser melhor visualizado pelos cromatogramas (Figuras 4.1 e 4.2).

Tabela 4.1 - Composição em termos de ácidos graxos majoritários do óleo de pinhão manso, em comparação ao óleo de soja.

<i>Componentes</i>	<i>Óleo de Pinhão Manso (%)</i>	<i>Óleo de Soja (%)</i>
C16:0 (palmítico)	13,4 ± 0,04	10,1 ± 0,08
C18:0 (esteárico)	5,8 ± 0,04	3,8 ± 0,01
C18:1 (oléico)	43,5 ± 0,03	27,70 ± 0,02
C18:2 (linoléico)	36,8 ± 0,04	52,70 ± 0,13
C18:3 (linolênico)	0,4 ± 0,002	5,0 ± 0,03

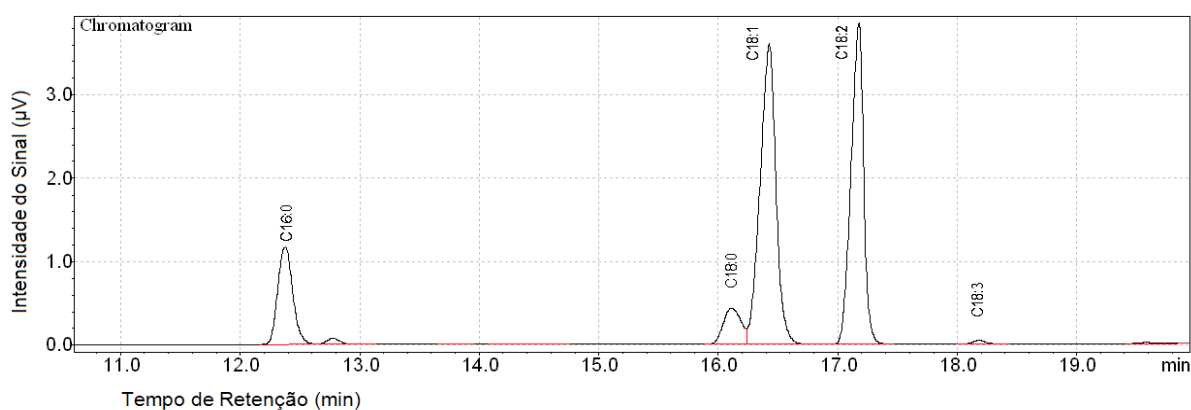


Figura 4.1 - Cromatograma do óleo de pinhão manso. Identificação dos picos: C16:0 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1 (ácido oléico), C18:2 (ácido linoléico), C18:3 (ácido linolênico).

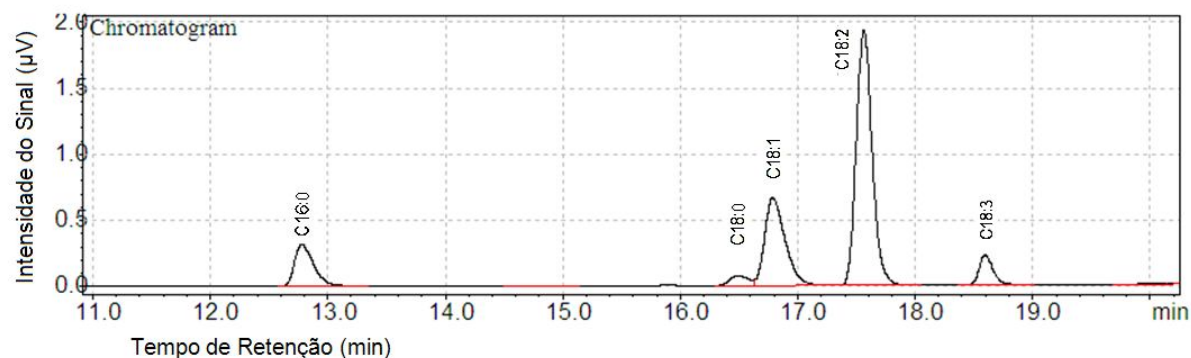


Figura 4.2 - Cromatograma do óleo de soja. Identificação dos picos: C16:0 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1 (ácido oléico), C18:2 (ácido linoléico), C18:3 (ácido linolênico).

O óleo de pinhão manso apresentou um índice de acidez de 8,14 mg KOH/g, e teor de ácidos livres de 4,09%, o que inviabilizou a sua utilização direta para a realização da transesterificação básica, uma vez que seria necessária grande quantidade de catalisador para neutralizar o óleo, além de problemas com a formação de sabão durante a reação.

Após o processo de esterificação dos ácidos graxos livres, o índice de acidez foi reduzido para 0,27 mg KOH/g, mostrando que a metodologia utilizada foi eficiente na redução da acidez do óleo. Já no caso da esterificação do óleo de pinhão manso com etanol, observou-se a redução da acidez, no entanto não foi possível reduzi-la a níveis como o do óleo esterificado com metanol. A menor acidez obtida na esterificação do óleo com etanol foi de 1,7 mg KOH/g.

A Tabela 4.2 apresenta as condições testadas para a esterificação do óleo de pinhão manso, nas rotas metílica e etílica.

Tabela 4.2 – Esterificação do óleo de pinhão manso, utilizando metanol e etanol.

<i>Experimento</i>	<i>Razão molar óleo:metanol</i>	<i>Razão molar óleo:etanol</i>	<i>H₂SO₄ (% v/v)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Acidez (mg KOH/g)</i>
1	1:6	—	0,5	90	0,27 ± 0,07
2	—	1:6	3	120	1,94 ± 0,06
3	—	1:6	6	120	1,66 ± 0,06
4	—	1:9	6	120	1,98 ± 0,04

4.2 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel obtido foi analisado por cromatografia gasosa para determinação do rendimento dos ésteres metílicos e etílicos. Para o biodiesel metílico de pinhão manso, o maior rendimento em ésteres foi de 98%, e para o biodiesel etílico de pinhão manso foi atingido um rendimento de 97%. A Tabela 4.3 apresenta as

condições testadas para a transesterificação do óleo esterificado de pinhão manso, bem como os resultados, partindo da condição que obteve o menor índice de acidez.

Tabela 4.3 – Transesterificação do óleo de pinhão manso esterificado, com metanol e etanol.

<i>Experimento</i>	<i>Razão molar óleo:metanol</i>	<i>Razão molar óleo:etanol</i>	<i>NaOH (% m/m)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
1	1:6	—	0,5	45	83,4 ± 0,5
2	1:6	—	1	60	98,1 ± 0,7
3*	—	1:6	1,75	40	78,3 ± 0,6
4*	—	1:6	1,3	40	67,1 ± 0,7
5	—	1:9	1	90	90,8 ± 0,8
6	—	1:9	1,5	90	96,8 ± 0,7
7	—	1:9	1,5	120	95,5 ± 0,8
8**	—	1:9	1	90	93,4 ± 0,8

* Os experimentos (3) e (4) foram realizados em liquidificador industrial; os demais experimentos ocorreram em balão de três bocas.

** No experimento (8), foi realizada a tentativa de recuperação do biodiesel obtido na condição (3).

Na produção dos biodieseis metílico e etílico de pinhão manso, observou-se a decantação das fases superior, contendo o biodiesel, e inferior, contendo a glicerina. Contudo, na produção do biodiesel metílico, após meia hora já era possível observar as duas fases perfeitamente separadas. No caso do biodiesel etílico, a separação ocorreu apenas após a adição de água destilada a 80 °C (fase de purificação), o que forçou a separação das fases pelo aumento da polaridade entre glicerina/água. Com a produção do biodiesel etílico com uma velocidade de rotação maior (liquidificador industrial), observou-se, depois de algum tempo, a separação das duas fases, o que não foi presenciado na produção do biodiesel em balão de três bocas e com agitador magnético.

A Figura 4.3 mostra a separação das fases do biodiesel metílico de pinhão manso, tendo o biodiesel na fase superior e a glicerina na fase inferior. A Figura 4.4

mostra a purificação do biodiesel, onde a fase inferior deve ficar límpida e transparente.



Figura 4.3 – Separação das fases – biodiesel metílico de pinhão manso.



Figura 4.4 – Detalhe da purificação do biodiesel.

4.3 Propriedades Termofísicas

4.3.1 Densidade

Na Tabela 4.4 constam os valores de densidade para o óleo, óleo esterificado e biodiesel de pinhão manso em função da temperatura.

Tabela 4.4 - Densidade do óleo, óleo esterificado e biodiesel de pinhão manso em função da temperatura.

$T(^{\circ}\text{C})$	Óleo (g/cm^3)	Óleo Esterificado (g/cm^3)	Biodiesel (g/cm^3)
10	$0,9208 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,9190 \pm 0,0$	$0,8849 \pm 7 \times 10^{-6}$
20	$0,9141 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,9122 \pm 7 \times 10^{-6}$	$0,8776 \pm 7 \times 10^{-6}$
30	$0,9073 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,9054 \pm 7 \times 10^{-6}$	$0,8703 \pm 7 \times 10^{-6}$
40	$0,9004 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0,8986 \pm 0,0$	$0,8631 \pm 7 \times 10^{-6}$
50	$0,8938 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,8918 \pm 0,0$	$0,8558 \pm 7 \times 10^{-6}$
60	$0,8870 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,8851 \pm 0,0$	$0,8485 \pm 0,0$
70	$0,8804 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,8783 \pm 7 \times 10^{-6}$	$0,8412 \pm 7 \times 10^{-6}$
80	$0,8735 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0,8716 \pm 7 \times 10^{-6}$	$0,8340 \pm 7 \times 10^{-6}$
90	$0,8671 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0,8650 \pm 0,0$	$0,8267 \pm 0,0$

A Figura 4.5 apresenta os valores de densidade para o óleo sem tratamento, o óleo esterificado e o biodiesel metílico de pinhão manso. Conforme esperado, a densidade diminui à medida que aumenta a temperatura para todos os produtos avaliados. Não houve grande alteração nos dados de densidade do óleo sem tratamento e óleo esterificado. No entanto, a densidade do biodiesel metílico de pinhão manso apresentou diferença considerável em relação ao óleo e ao óleo esterificado de pinhão manso.

Brock *et al.* (2008) encontraram valores de densidade entre $0,875 \text{ g}/\text{cm}^3$, para os óleos refinados de milho e algodão, e $0,883 \text{ g}/\text{cm}^3$, para o óleo refinado de soja. A 25°C , temperatura em foram realizadas as medidas, não foi observada diferença considerável de densidade entre as amostras.

Ustra (2009) encontrou valores de densidade entre $0,889 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $0,831 \text{ g}/\text{cm}^3$, para o biodiesel metílico de soja, nas temperaturas de 10°C a 90°C . Feitosa *et al.* (2010) encontraram densidades entre $0,8853 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 20°C , e $0,8272 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 100°C , também para biodiesel metílico de soja. Tais dados apresentam semelhança se comparados à densidade do biodiesel metílico de pinhão manso obtida neste trabalho.

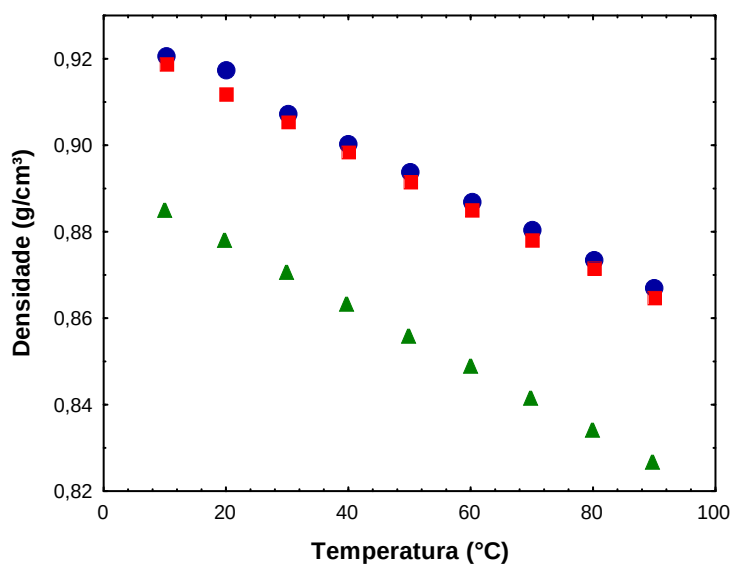


Figura 4.5 – Variação da densidade em função da temperatura: (●) Óleo de Pinhão Manso; (■) Óleo de Pinhão Manso Esterificado; (▲) Biodiesel Metílico de Pinhão Manso.

4.3.2 Comportamento Reológico

A Tabela 4.5 e a Figura 4.6 apresentam os valores de viscosidade do óleo sem tratamento, do óleo esterificado e do biodiesel metílico de pinhão manso.

Tabela 4.5 - Viscosidade dos óleos e biodiesel em função da temperatura.

T (°C)	Óleo (mPa.s)	Óleo Esterificado (mPa.s)	Biodiesel (mPa.s)
10	$111,9 \pm 0,5$	$91,9 \pm 1,0$	$8,06 \pm 0,1$
20	$69,3 \pm 1,0$	$56,2 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,09$
30	$45,3 \pm 0,7$	$37,8 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,06$
40	$31,2 \pm 0,3$	$26,5 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,04$
50	$22,4 \pm 0,2$	$19,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,01$
60	$16,8 \pm 0,1$	$14,6 \pm 0,08$	$2,7 \pm 0,009$
70	$12,8 \pm 0,06$	$11,3 \pm 0,08$	$2,3 \pm 0,02$

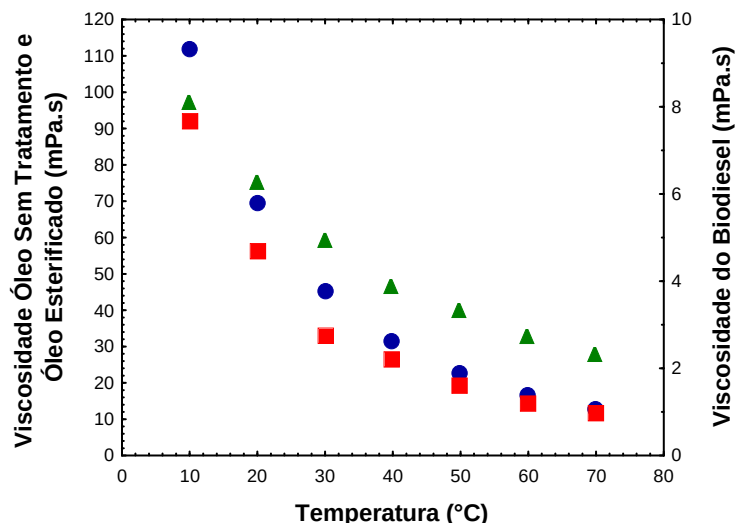


Figura 4.6 – Variação da viscosidade em função da temperatura: No eixo esquerdo: (●) Óleo de Pinhão Manso, (■) Óleo de Pinhão Manso Esterificado; no eixo direito: (▲) Biodiesel Metílico de Pinhão Manso.

Pode-se observar que a viscosidade dos produtos avaliados diminui à medida que aumenta a temperatura. No entanto, a viscosidade do biodiesel é menor que a verificada para o óleo esterificado e do óleo sem tratamento, uma vez que a reação de transesterificação diminui a viscosidade do biodiesel em relação ao óleo, devido ao menor peso molecular dos ésteres em relação ao peso molecular dos triglicerídeos.

Os dados de viscosidade do óleo e biodiesel de pinhão manso foram semelhantes com os valores reportados por Brock *et al.* (2008), Ustra (2009) e Feitosa *et al.* (2010), para óleo de soja refinado e biodiesel metílico de soja.

Santos *et al.* (2005) constataram que a viscosidade dos óleos vegetais diminui com o aumento da temperatura, e atribuiu esse fato a um movimento térmico mais elevado entre moléculas, reduzindo forças intermoleculares, facilitando o fluxo entre elas e reduzindo, assim, a viscosidade.

O comportamento da viscosidade frente ao aumento de temperatura está diretamente relacionado com a composição do biodiesel, por exemplo, com o comprimento da cadeia carbônica, número e posição de insaturações e quantidade de glicerina (FEITOSA *et al.*, 2010).

A Figura 4.7 apresenta a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para o óleo sem tratamento, óleo esterificado e o biodiesel metílico de pinhão manso na temperatura de 60 °C, sendo que resultados similares foram verificados para as demais temperaturas investigadas. Conforme pode ser facilmente visualizado na figura, a tensão de cisalhamento apresenta uma relação linear com a taxa de cisalhamento, sendo que a intersecção das retas passa pela origem, o que caracteriza o perfil de um fluido newtoniano. Sendo assim, a viscosidade do óleo de pinhão manso sem tratamento, esterificado e dos ésteres metílicos de pinhão manso é constante e independente para uma determinada taxa de cisalhamento nas temperaturas consideradas.

Os ésteres metílicos apresentam comportamento típico newtoniano dentro dessas faixas de temperatura, apresentando um comportamento não-newtoniano para temperaturas inferiores a 5 °C, onde ocorre possivelmente o início da formação de micro-cristalização (RODRIGUES *et al.*, 2006; KNOTHE e STEIDLEY, 2005). Abaixo dessa temperatura, os óleos podem ser classificados como fluidos de Bingham (SANTOS *et al.*, 2005).

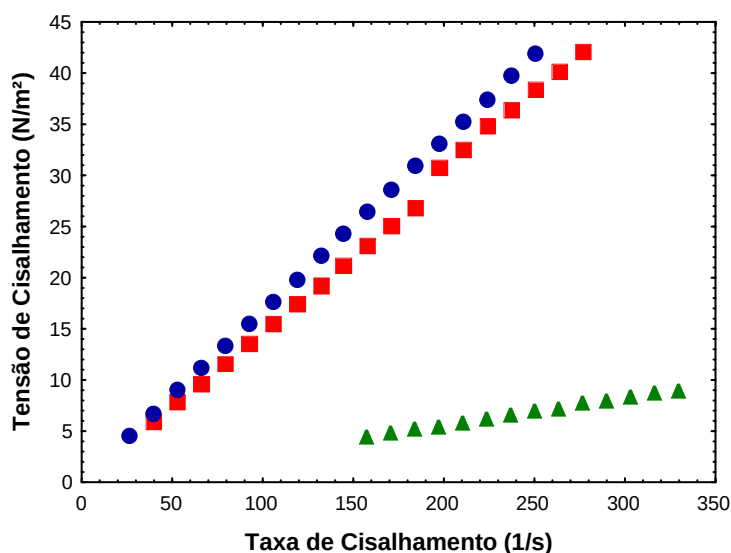


Figura 4.7 – Comportamento reológico dos óleos e biodiesel de pinhão manso a 60 °C: (●) Óleo de Pinhão Manso; (■) Óleo de Pinhão Manso Esterificado; (▲) Biodiesel Metílico de Pinhão Manso.

A Figura 4.8 apresenta a relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, sendo possível observar que há pouca variação, caracterizando um comportamento newtoniano, reforçando os resultados obtidos na figura anterior.

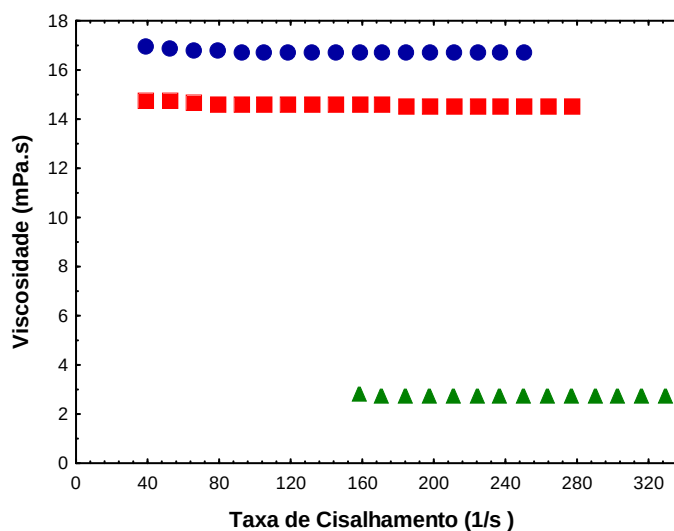


Figura 4.8 - Comportamento da viscosidade dos óleos e biodiesel de pinhão manso frente à taxa de cisalhamento a 60 °C: (●) Óleo de Pinhão Manso; (■) Óleo de Pinhão Manso Esterificado; (▲) Biodiesel Metílico de Pinhão Manso.

4.3.3 Condutividade Térmica

A Tabela 4.4 e a Figura 4.9 mostram a relação dos dados da condutividade térmica com o aumento da temperatura para os óleos e biodiesel metílico de pinhão manso.

Tabela 4.6 - Condutividade do óleo, óleo esterificado e biodiesel metílico de pinhão manso, nas temperaturas de 20 °C a 60 °C.

T (°C)	Óleo ($w/m^{\circ}C$)	Óleo Esterificado ($w/m^{\circ}C$)	Biodiesel ($w/m^{\circ}C$)
20	$0,168 \pm 0,002$	$0,163 \pm 0,006$	$0,15 \pm 0,0$
30	$0,157 \pm 0,006$	$0,153 \pm 0,006$	$0,143 \pm 0,006$
40	$0,162 \pm 0,001$	$0,153 \pm 0,006$	$0,143 \pm 0,01$
50	$0,157 \pm 0,002$	$0,147 \pm 0,006$	$0,147 \pm 0,01$
60	$0,155 \pm 0,009$	$0,150 \pm 0,01$	$0,143 \pm 0,006$

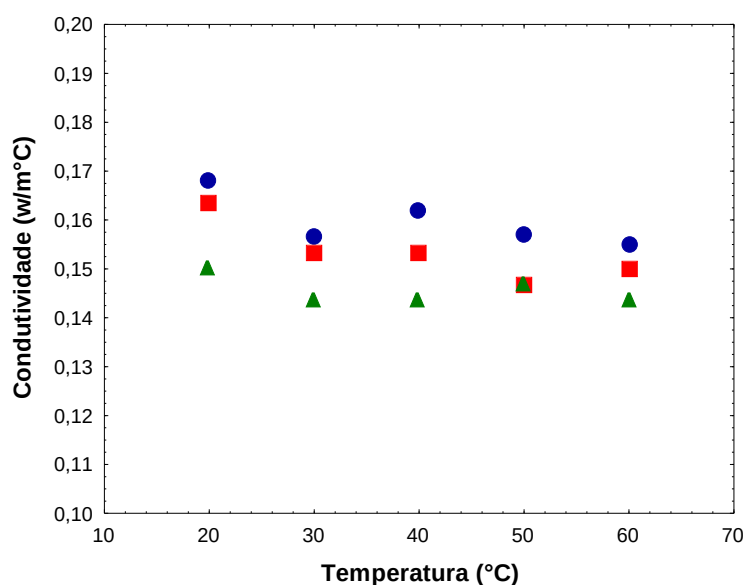


Figura 4.9 - Condutividade dos óleos e biodiesel de pinhão manso em função da temperatura: (●) Óleo de Pinhão Manso; (■) Óleo de Pinhão Manso Esterificado; (▲) Biodiesel Metílico de Pinhão Manso.

Analisando a figura acima, percebe-se que, no geral, a condutividade do óleo de pinhão manso é um pouco maior do que óleo esterificado. Observa-se também que o biodiesel possui menor condutividade que os demais. Há uma diminuição dos valores no intervalo de temperatura investigado, devido à redução das forças de atração associadas com a dilatação térmica (USTRA, 2009). Porém

essa redução é pouco acentuada com as três amostras analisadas, concluindo, assim, que a condutividade é pouco dependente da temperatura para os óleos e o biodiesel de pinhão manso estudados.

Brock *et al.* (2008) encontraram valores de condutividade entre 0,180 W/m°C e 0,156 W/m°C para óleo de soja, no mesmo intervalo de temperatura. Os autores observaram que a condutividade térmica dos diferentes óleos vegetais testados apresentou, de uma maneira geral, comportamento praticamente linear em função da temperatura, e que, no intervalo de temperatura investigado, verificou-se apenas uma ligeira redução dos valores desta propriedade. Ustra (2009) obteve valores de condutividade térmica para biodiesel metílico de soja, na faixa de 0,152 W/m°C a 0,129 W/m°C, nas temperaturas de 20 °C a 60 °C.

4.4 Equilíbrio Líquido-Líquido – Biodiesel Metílico de Pinhão Manso

4.4.1 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Água

A Tabela 4.7 e a Figura 4.10 apresentam as frações mássicas de biodiesel e água nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Tabela 4.7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Temperatura (°C)	Pontos de Mistura		Fase Oleosa		Fase Solvente	
	Biodiesel	Água	Biodiesel	Água	Biodiesel	Água
30	0,5042	0,4958	0,9984	0,0016	0,0283	0,9717
45	0,4972	0,5028	0,9984	0,0016	0,0137	0,9863
60	0,4975	0,5025	0,9986	0,0014	0,0205	0,9795

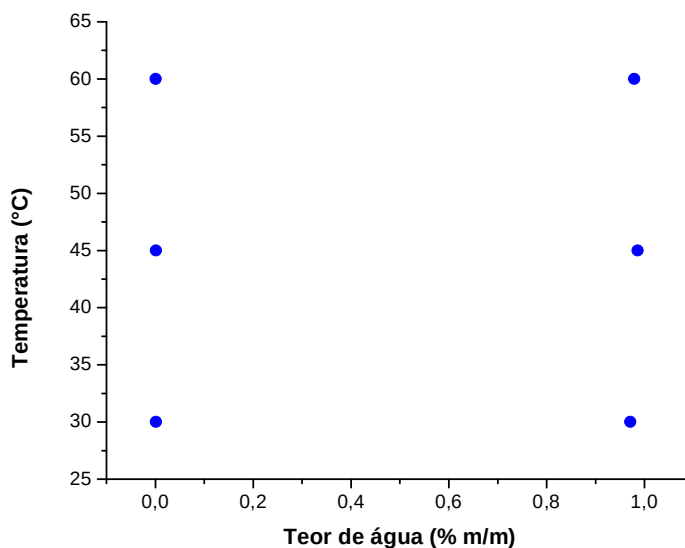


Figura 4.10 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Os resultados de miscibilidade mútua para o sistema água + biodiesel metílico de pinhão manso são apresentados na Figura 4.10, a partir da qual é possível verificar que, no intervalo de temperatura investigado, não há grande variação das composições em equilíbrio líquido-líquido nas fases analisadas. Pode ser observado a baixa miscibilidade mútua da mistura biodiesel - água. Isso pode ser explicado pelo fato de o biodiesel ser uma mistura multicomponente e apresentar um elevado peso molecular, sendo predominantemente uma molécula apolar. A água, por sua vez é polar, apresentando baixa afinidade com o biodiesel. No entanto, pela tabela pode-se observar também que o biodiesel é mais solúvel na fase aquosa do que a água na fase oleosa.

4.4.2 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol

A Tabela 4.8 e a Figura 4.11 apresentam as frações mássicas de biodiesel e glicerol nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Tabela 4.8 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pontos de Mistura</i>		<i>Fase Oleosa</i>		<i>Fase Solvente</i>	
	Biodiesel	Glicerol	Biodiesel	Glicerol	Biodiesel	Glicerol
30	0,5054	0,4946	0,9989	0,0011	0,0085	0,9915
45	0,5091	0,4909	0,9978	0,0022	0,0080	0,9920
60	0,4975	0,5025	0,9982	0,0018	0,0086	0,9914

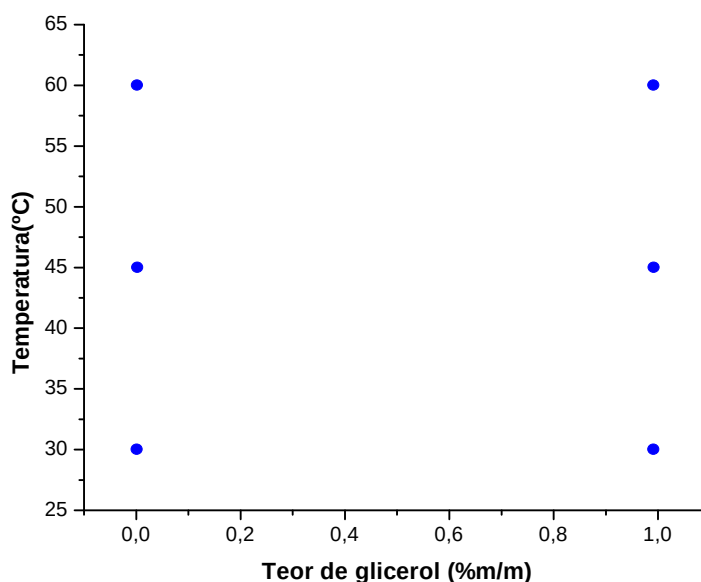


Figura 4.11 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Os resultados de miscibilidade mútua para o sistema glicerol + biodiesel metílico de pinhão manso são apresentados na Figura 4.11, a partir da qual é possível verificar que, no intervalo de temperatura investigado, a exemplo do observado para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água, não há grande variação das composições em equilíbrio líquido-líquido nas fases analisadas. Observa-se através da tabela que há uma maior fração mássica de biodiesel na fase rica em glicerol do que glicerol na fase rica em biodiesel. Vale ainda observar que

este sistema apresenta região de imiscibilidade mútua mais acentuada quando comparada ao sistema biodiesel – água.

4.4.3 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol + Metanol

As Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11, bem como as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, apresentam dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, com as frações mássicas dos componentes existentes em cada fase, respectivamente.

Tabela 4.9 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 30 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol
0,5038	0,4349	0,0613	0,9854	0,0013	0,0133	0,0088	0,8878	0,1034
0,4496	0,3568	0,1936	0,9587	0,0020	0,0393	0,0041	0,6667	0,3292
			(0,9597)*					
0,3761	0,3065	0,3174	0,9415	0,0013	0,0572	0,0026	0,5294	0,4680
0,3152	0,2805	0,4043	0,9251	0,0026	0,0723	0,0029	0,4361	0,5610
0,3001	0,1877	0,5122	0,9178	0,0016	0,0806	0,0325	0,2790	0,6885
			(0,9308)*					
0,2504	0,1293	0,6203	0,8616	0,0025	0,1359	0,0885	0,1805	0,7310
			(0,8750)*					

* Teor de biodiesel referente às análises realizadas por cromatografia gasosa.

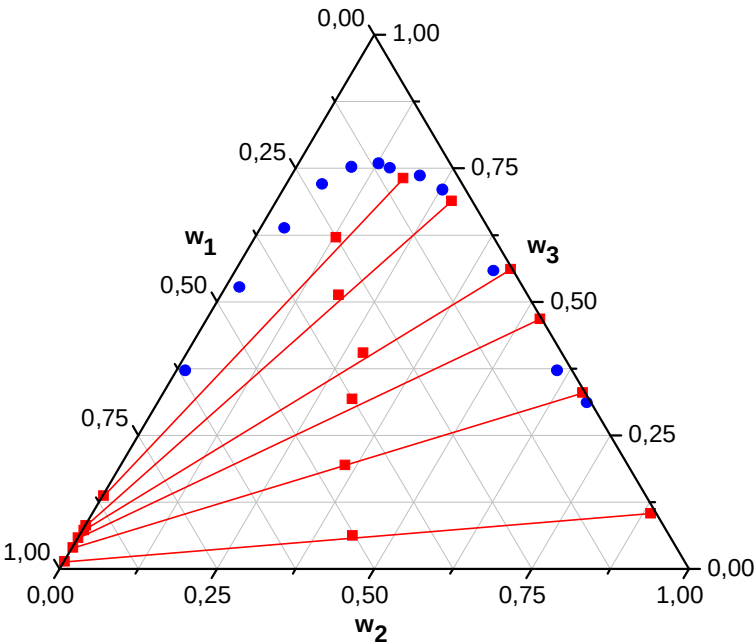


Figura 4.12 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 30 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Tabela 4.10 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 45 °C.

Ponto de Mistura			Fase Oleosa			Fase Solvente		
Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol
0,5073	0,4247	0,0680	0,9793	0,0013	0,0194	0,0041	0,8790	0,1169
			(0,9694)*					
0,4251	0,3726	0,2023	0,9391	0,0013	0,0596	0,0045	0,6959	0,2996
0,3711	0,3309	0,2980	0,9050	0,0036	0,0913	0,0018	0,5704	0,4278
			(0,9158)*					
0,3152	0,2853	0,3995	0,8517	0,0082	0,1402	0,0041	0,4681	0,5278
0,2894	0,1937	0,5169	0,8247	0,0034	0,1719	0,0418	0,2816	0,6766
			(0,8355)*					
0,2584	0,1434	0,5983	0,7555	0,0137	0,2308	0,1003	0,2003	0,6994

* Teor de biodiesel referente às análises realizadas por cromatografia gasosa.

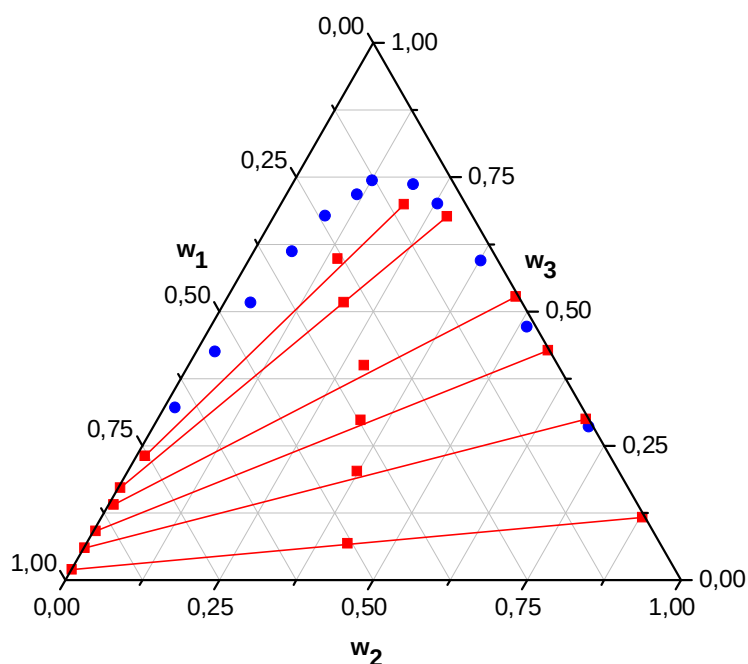


Figura 4.13 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 45 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Tabela 4.11 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + metanol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Metanol
0,4934	0,4344	0,0722	0,9780	0,0011	0,0209	0,0055	0,8817	0,1128
			(0,9634)*					
0,4504	0,3635	0,1861	0,9336	0,0017	0,0647	0,0027	0,7082	0,2891
			(0,9431)*					
0,3643	0,3243	0,3114	0,9095	0,0021	0,0884	0,0032	0,5670	0,4298
0,3075	0,2893	0,4032	0,8833	0,0016	0,1151	0,0028	0,4696	0,5276
			(0,8789)*					
0,2845	0,1905	0,5250	0,8540	0,0012	0,1448	0,0448	0,3063	0,6489
			(0,8520)*					

* Teor de biodiesel referente às análises realizadas por cromatografia gasosa.

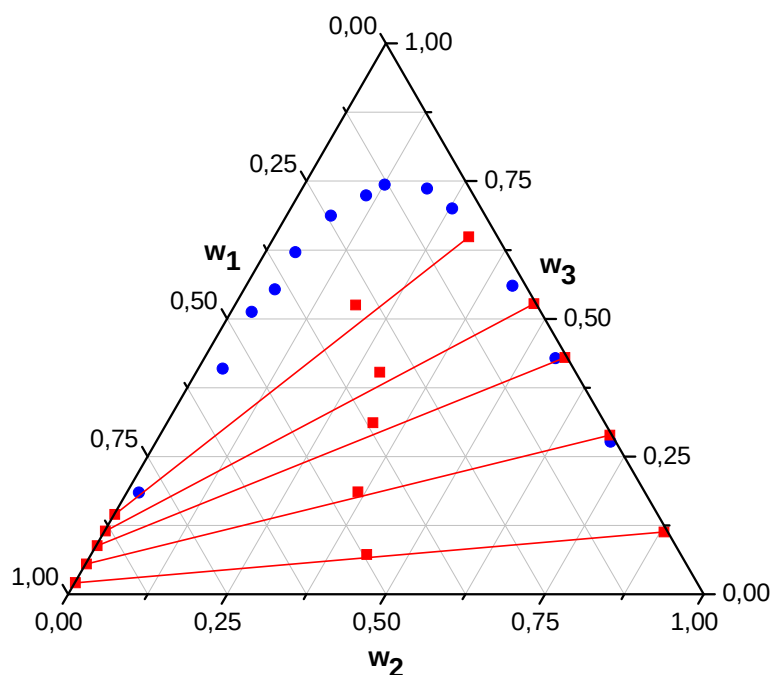


Figura 4.14 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Analisando as Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, observa-se que não há grandes alterações na extensão da região de miscibilidade do referido sistema ternário no intervalo de temperatura investigado. No sistema a 30 °C pode-se observar pelo diagrama que as *tie lines* (linhas de amarração), que ligam a fase oleosa e a fase alcoólica, passam sobre o ponto de mistura. Contudo, verificou-se uma grande dificuldade na quantificação do metanol à medida que se aumentava a temperatura investigada, apesar de a célula ser bem isolada para diminuir os erros experimentais, pelo fato desse solvente ser muito volátil. Esse fato pode ser observado nos desvios das linhas de amarração com os pontos de mistura nas temperaturas de 45 °C e 60 °C, onde as células que possuíam uma maior quantidade de metanol apresentaram um desvio maior. Mesmo diante dessa dificuldade os dados provenientes da titulação da curva binodal representaram bem a região de miscibilidade, atestando a confiabilidade dos dados experimentais.

Observa-se também que o teor de biodiesel encontrado por análise em cromatografia gasosa foi coerente com a quantificação por diferença de massa. O desvio padrão entre os resultados obtidos por cromatografia e por diferença

apresentaram um desvio padrão máximo de 0,01. Dessa forma, adotou-se a quantificação de biodiesel por diferença em todos os sistemas.

Não foi possível analisar a última linha de amarração a 60 °C (composição em fração mássica aproximada de 0,25% (m/m) de biodiesel, 0,12% (m/m) de glicerol, 0,63% (m/m) de metanol), pois não foi possível atingir o equilíbrio da mesma nessa temperatura, mesmo após várias repetições do experimento. Houve a formação de vários equilíbrios locais da fase rica em biodiesel, com movimentação pela célula. Por essa razão, esse sistema apresentou cinco linhas de amarração na temperatura de 60 °C, ao invés de 6, conforme visto nos demais sistemas.

Os dados apresentam conformidade com os de Zhou *et al.* (2006), onde a solubilidade na mistura ternária obteve alterações pouco significativas, com o aumento da temperatura de 298,15 K (25 °C) para 333,15 K (60 °C). A reação de conversão é normalmente muito alta com catalisadores como NaOH e KOH. O produto final pode ser considerado uma mistura ternária de biodiesel, glicerol e metanol. A solubilidade indica que a separação da glicerina pode ser realizada *in situ* nas condições da reação, que é benéfica para simplificar o processo e reduzir o custo.

Comparando a solubilidade do sistema com biodiesel obtido de óleo de mamona (França *et al.*, 2009), observou-se que a solubilidade do biodiesel de mamona é muito maior se comparada com o biodiesel metílico de pinhão manso. Isto pode ser explicado pela composição do biodiesel de mamona, o qual é composto por 90% de ricinoleato de metila. Esse éster tem um grupo hidroxila e forma pontes de hidrogênio com álcool e glicerol, o que aumenta a sua solubilidade.

4.4.4 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Água + Metanol

A miscibilidade do sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, estão apresentadas nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14, e nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, respectivamente. Os dados de equilíbrio líquido-líquido de cada componente estão representados em frações mássicas.

Tabela 4.12 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 30 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol
0,4082	0,3914	0,2004	0,9597	0,0043	0,0360	0,0018	0,6672	0,3310
0,3150	0,3400	0,3450	0,9454	0,0054	0,0492	0,0019	0,5219	0,4762
0,2508	0,2471	0,5021	0,9448	0,0055	0,0497	0,0048	0,3219	0,6733
0,2154	0,2007	0,5839	0,9435	0,0053	0,0512	0,0089	0,2580	0,7331
0,1420	0,1473	0,7107	0,9304	0,0055	0,0641	0,0153	0,1775	0,8072

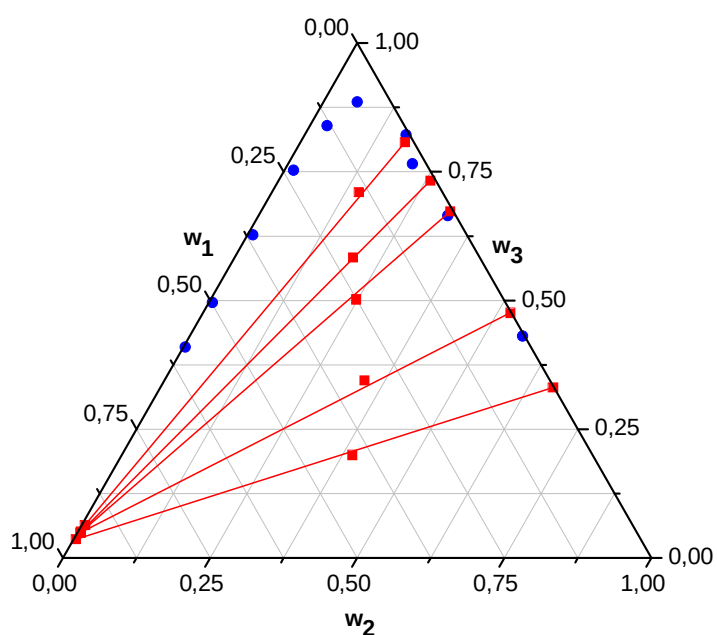


Figura 4.15 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 30 °C: (■) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Tabela 4.13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 45 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol
0,4023	0,3986	0,1991	0,9573	0,0057	0,0370	0,0016	0,6629	0,3355
0,3358	0,3312	0,3330	0,9332	0,0092	0,0576	0,0060	0,5184	0,4756
0,2493	0,2491	0,5016	0,9324	0,0079	0,0597	0,0025	0,3343	0,6632
0,2107	0,2047	0,5846	0,9299	0,0061	0,0640	0,0086	0,2674	0,7240
0,1320	0,1425	0,7255	0,8812	0,0066	0,1122	0,0265	0,1509	0,8226

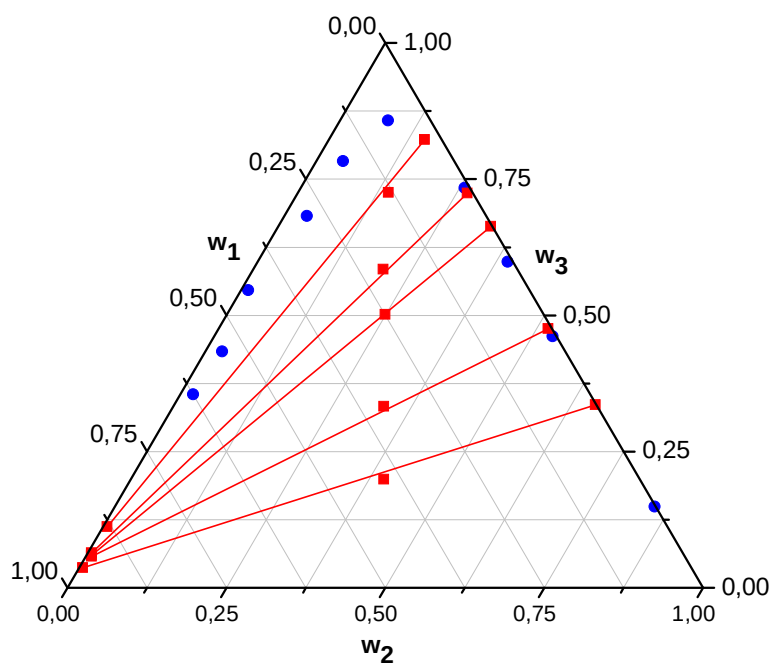


Figura 4.16 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 45 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Tabela 4.14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol	Biodiesel	Água	Metanol
0,3977	0,4017	0,2006	0,9615	0,0039	0,0346	0,0051	0,6654	0,3295
0,3361	0,3250	0,3389	0,9557	0,0052	0,0391	0,0026	0,5036	0,4938
0,2480	0,2547	0,4973	0,9374	0,0071	0,0555	0,0106	0,3135	0,6759
0,2096	0,2024	0,5880	0,9187	0,0080	0,0733	0,0101	0,2557	0,7342
0,1649	0,1557	0,6794	0,8957	0,0084	0,0959	0,0230	0,1850	0,7920

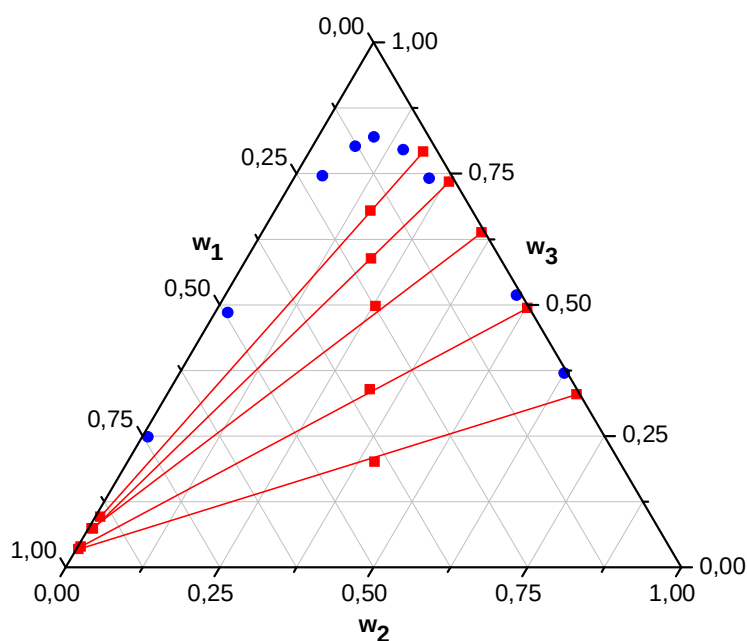


Figura 4.17 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + água (2) + metanol (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (●) Curva binodal.

Para este sistema ternário, observou-se um aumento na solubilidade entre os componentes com o aumento da temperatura. A região homogênea nesse sistema é muito pequena, significando que o biodiesel e água são praticamente insolúveis. Esse fato facilita o processo de produção do biodiesel de pinhão manso,

no que diz respeito ao processo de esterificação (pré-tratamento) e a sua purificação, no processo de transesterificação.

Pelo comportamento das curvas binodais deste sistema, verifica-se ser semelhante ao primeiro sistema com glicerol. Contudo, para o sistema contendo água, observou-se experimentalmente uma menor região de homogeneidade, revelando, possivelmente, a ocorrência de interações intermoleculares mais intensas do par glicerol – metanol (dois alcoóis), comparadas a água – metanol.

O trabalho de Liu *et al.* (2009) mostrou dados semelhantes. Os autores encontraram uma pequena região homogênea, somente quando a fração mássica de metanol foi maior que 87%, comprovando a pouca solubilidade do biodiesel e água.

4.4.5 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Água + Glicerol

As Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17, e os diagramas ternários, Figuras 4.18, 4.19 e 4.20, apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário em questão, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, respectivamente.

Tabela 4.15 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 30 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3678	0,2479	0,3843	0,9923	0,0056	0,0021	0,0018	0,3959	0,6023
0,3326	0,3426	0,3248	0,9945	0,0041	0,0014	0,0051	0,4962	0,4987
0,2574	0,4951	0,2475	0,9929	0,0050	0,0021	0,0011	0,6539	0,3450
0,1987	0,6029	0,1984	0,9954	0,0026	0,0020	0,0035	0,7465	0,2500
0,1424	0,7202	0,1374	0,9871	0,0108	0,0021	0,0088	0,8395	0,1517

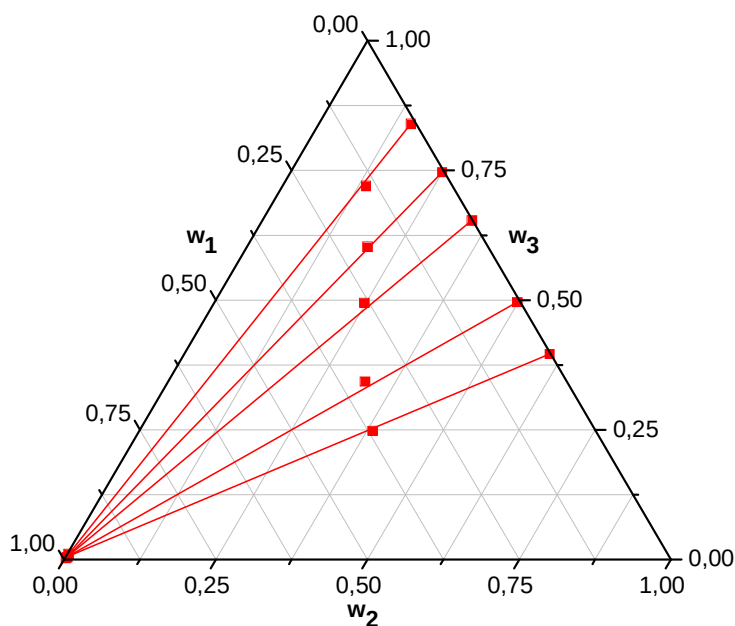


Figura 4.18 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 30 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura.

Tabela 4.16 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 45°C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3830	0,2404	0,3766	0,9966	0,0020	0,0014	0,0044	0,4044	0,5912
0,3306	0,3360	0,3334	0,9952	0,0034	0,0014	0,0074	0,5069	0,4857
0,2508	0,5007	0,2485	0,9942	0,0044	0,0014	0,0096	0,6677	0,3227
0,1998	0,5965	0,2037	0,9941	0,0045	0,0014	0,0060	0,7374	0,2596
0,1483	0,7106	0,1411	0,9953	0,0036	0,0011	0,0091	0,8367	0,1542

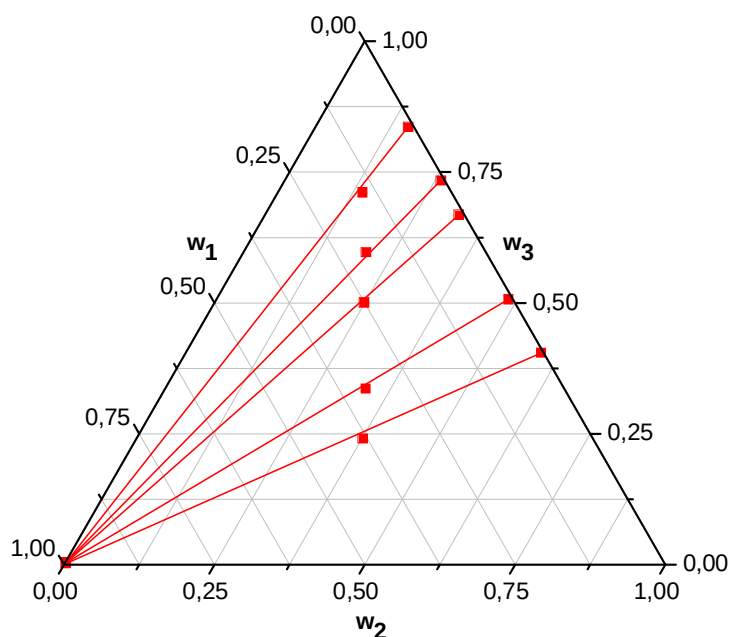


Figura 4.19 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 45 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura.

Tabela 4.17 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + água + glicerol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3843	0,2375	0,3782	0,9956	0,0030	0,0014	0,0052	0,3777	0,6171
0,3349	0,3406	0,3245	0,9934	0,0052	0,0014	0,0063	0,5171	0,4766
0,2488	0,5009	0,2503	0,9942	0,0037	0,0021	0,0012	0,6563	0,3425
0,2152	0,5909	0,1939	0,9940	0,0046	0,0014	0,0034	0,7599	0,2367
0,1406	0,7184	0,1410	0,9944	0,0042	0,0014	0,0077	0,8360	0,1563

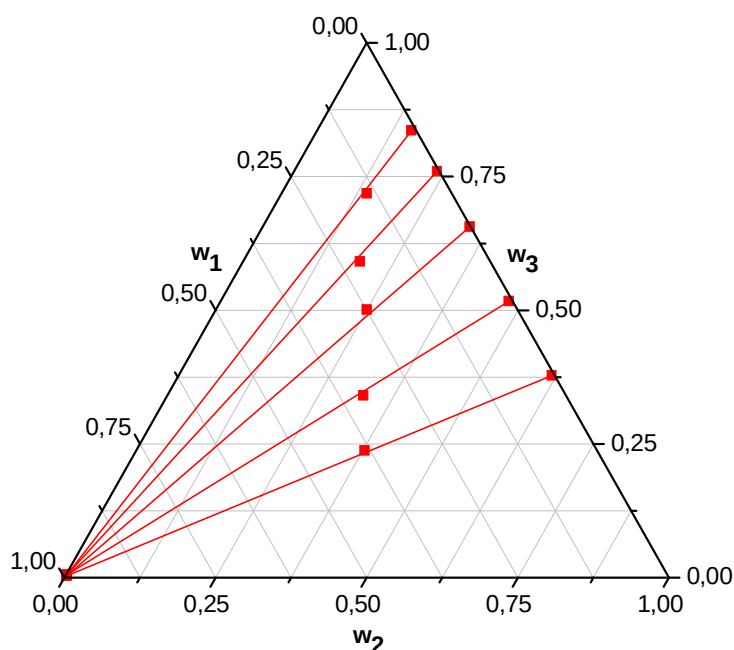


Figura 4.20 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura.

Analisando as figuras, observa-se a grande extensão da região de imiscibilidade, onde o biodiesel + glicerol e biodiesel + água são parcialmente imiscíveis. Nesse sistema a curva binodal não é apresentada, visto a tamanha dificuldade em sua determinação, causada pela mínima região de solubilidade entre os três componentes.

Do ponto de vista experimental, é importante ressaltar que a ampla região de imiscibilidade ocorre devido ao fato do biodiesel ser uma molécula predominantemente apolar, o que não favorece a sua solubilidade em glicerol e em água. Esta situação, com ampla região de imiscibilidade, já era esperada, tendo em vista os resultados apresentados pelos sistemas binários biodiesel + água e biodiesel + glicerol.

4.4.6 Sistema Biodiesel Metílico de Pinhão Manso + Glicerol + Água + Metanol

Nas Tabelas 4.18 a 4.23 constam os pontos de mistura e dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Tabela 4.18 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Metanol</i>
0,7715	0,1265	0,0413	0,0607
0,7381	0,0694	0,0916	0,1009
0,7206	0,1664	0,0329	0,0801

Tabela 4.19 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Metanol</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Metanol</i>
0,9836	0,0013	0,0055	0,0096	0,0182	0,6061	0,1987	0,1770
0,9809	0,0016	0,0057	0,0118	0,0116	0,2811	0,3556	0,3517
0,9772	0,0020	0,0050	0,0158	0,0234	0,6459	0,1362	0,1945

Tabela 4.20 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Metanol</i>
0,7645	0,1280	0,0453	0,0622
0,7472	0,0667	0,0918	0,0943
0,7252	0,1636	0,0290	0,0822

Tabela 4.21 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
Biodiesel	Glicerol	Água	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Água	Metanol
0,9814	0,0014	0,0046	0,0126	0,0139	0,6097	0,2032	0,1732
0,9785	0,0007	0,0031	0,0177	0,0066	0,2793	0,3836	0,3305
0,9751	0,0013	0,0040	0,0196	0,0116	0,6308	0,1117	0,2459

Tabela 4.22 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 60 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Metanol</i>
0,7639	0,1338	0,0439	0,0584
0,7433	0,0692	0,0929	0,0946
0,7253	0,1624	0,0340	0,0783

Tabela 4.23 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 60 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
Biodiesel	Glicerol	Água	Metanol	Biodiesel	Glicerol	Água	Metanol
0,9818	0,0014	0,0055	0,0113	0,0113	0,6253	0,1987	0,1647
0,9797	0,0011	0,0057	0,0135	0,0534	0,3092	0,3556	0,2818
0,9764	0,0014	0,0050	0,0172	0,0144	0,6208	0,1362	0,2286

Analisando os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário acima, observa-se que não há grandes alterações na composição das fases com o aumento da temperatura. Apesar das composições globais apresentarem baixas frações mássicas de água, glicerol e metanol, houve uma perfeita separação de fases, mostrando que mesmo em pequenas quantidades é possível a separação desses compostos do biodiesel.

4.5 Equilíbrio Líquido-Líquido – Biodiesel Etílico de Pinhão Manso

4.5.1 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Água

A Tabela 4.24 e a Figura 4.21 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, com as frações mássicas de cada componente.

Tabela 4.24 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pontos de Mistura</i>		<i>Fase Oleosa</i>		<i>Fase Aquosa</i>	
	Biodiesel	Água	Biodiesel	Água	Biodiesel	Água
30	0,5131	0,4869	0,9934	0,0066	0,0236	0,9764
45	0,5084	0,4916	0,9949	0,0051	0,0249	0,9751
60	0,5085	0,4915	0,9910	0,0090	0,0099	0,9901

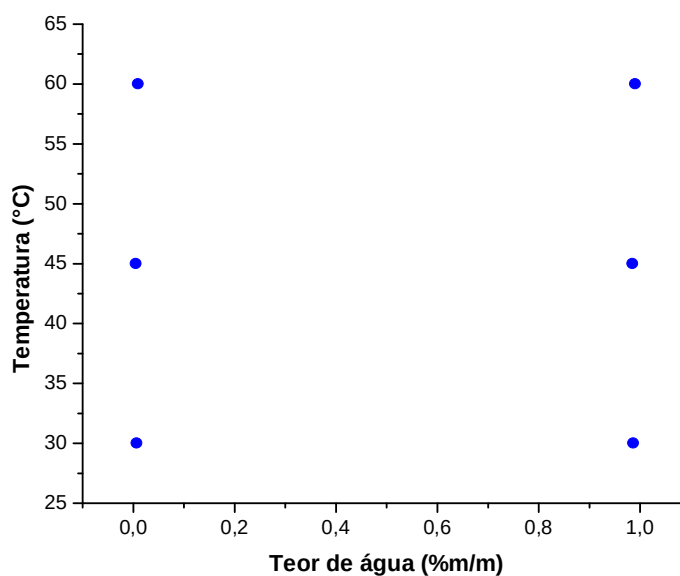


Figura 4.21 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso + água, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Para este sistema binário, biodiesel etílico de pinhão manso + água, não houve grandes modificações nas frações mássicas dos componentes das fases com o aumento da temperatura. Houve um predomínio maior de biodiesel na fase aquosa do que água na fase oleosa. Entretanto, se os dados forem comparados com o binário biodiesel metílico de pinhão manso + água, observa-se que foi quantificada uma fração maior de água na fase oleosa, o que pode implicar em dificuldades de separação e na etapa “polimento” do biodiesel.

4.5.2 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol

A Tabela 4.25 e a Figura 4.22 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, com as frações mássicas de cada componente.

Tabela 4.25 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pontos de Mistura</i>		<i>Fase Oleosa</i>		<i>Fase Solvente</i>	
	Biodiesel	Glicerol	Biodiesel	Glicerol	Biodiesel	Glicerol
30	0,7005	0,2995	0,9986	0,0014	0,0080	0,9920
45	0,7069	0,2931	0,9986	0,0014	0,0078	0,9922
60	0,6872	0,3128	0,9958	0,0042	0,0059	0,9941

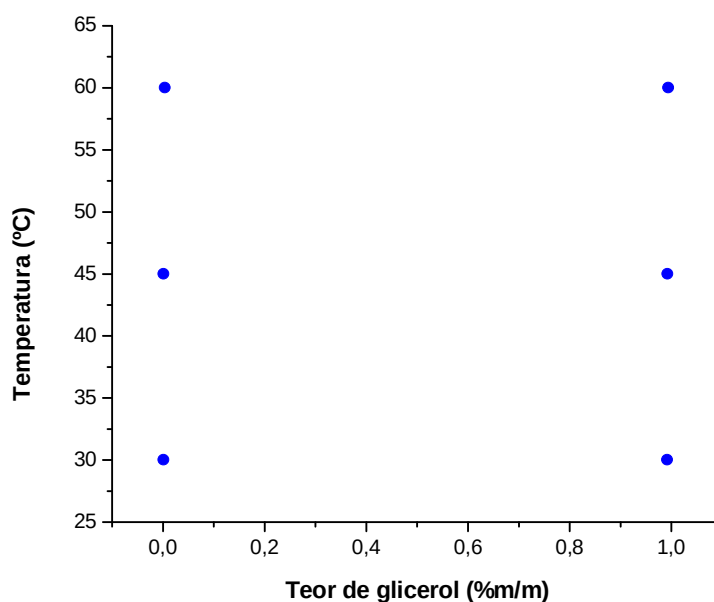


Figura 4.22 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

Os resultados de miscibilidade mútua para o sistema glicerol + biodiesel etílico de pinhão manso estão apresentados na figura acima. A exemplo do observado para o sistema biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol, não há variação considerável das composições em equilíbrio líquido-líquido nas fases analisadas, tendo, em geral, uma maior fração de biodiesel na fase rica em glicerol do que glicerol na fase rica em biodiesel. Verifica-se, a exemplo dos sistemas binários anteriores, que uma menor miscibilidade ocorre com a presença de glicerol, quando comparado ao sistema biodiesel – água.

4.5.3 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol + Etanol

As Tabelas 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol, nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C, e as Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam os diagramas de equilíbrio para esse sistema, respectivamente.

Tabela 4.26 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 30 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol
0,4439	0,4192	0,1369	0,9252	0,0019	0,0729	0,0037	0,7932	0,2031
0,3820	0,3856	0,2324	0,8887	0,0018	0,1095	0,0069	0,6691	0,3240
0,3347	0,3302	0,3351	0,9050	0,0013	0,1517	0,0059	0,5433	0,4508
0,2881	0,2777	0,4342	0,7830	0,0098	0,2072	0,0057	0,4436	0,5507

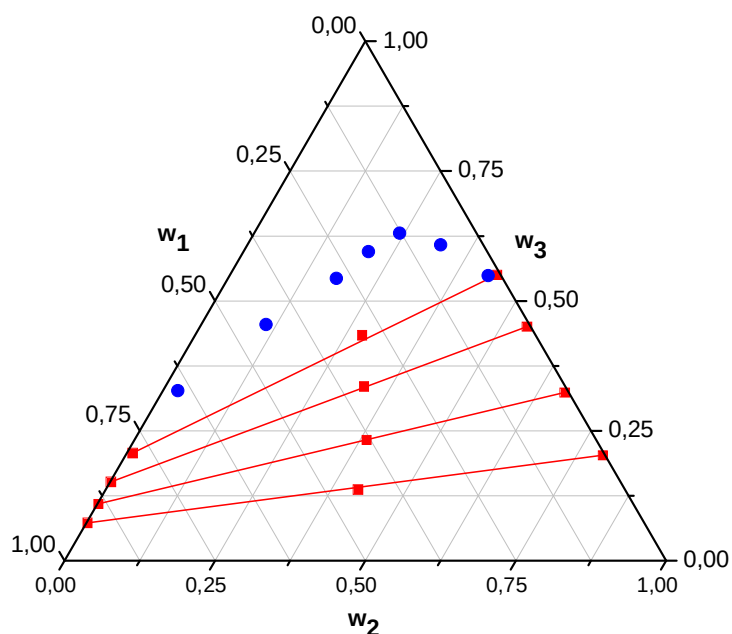


Figura 4.23 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 30 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Tabela 4.27 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 45 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol
0,4299	0,4247	0,1454	0,9270	0,0038	0,0692	0,0093	0,7878	0,2029
0,3750	0,3926	0,2324	0,8897	0,0025	0,1078	0,0076	0,6861	0,3063
0,3313	0,3371	0,3316	0,8422	0,0017	0,1561	0,0170	0,5520	0,4310
0,2893	0,2780	0,4327	0,7725	0,0021	0,2254	0,0387	0,4343	0,5270

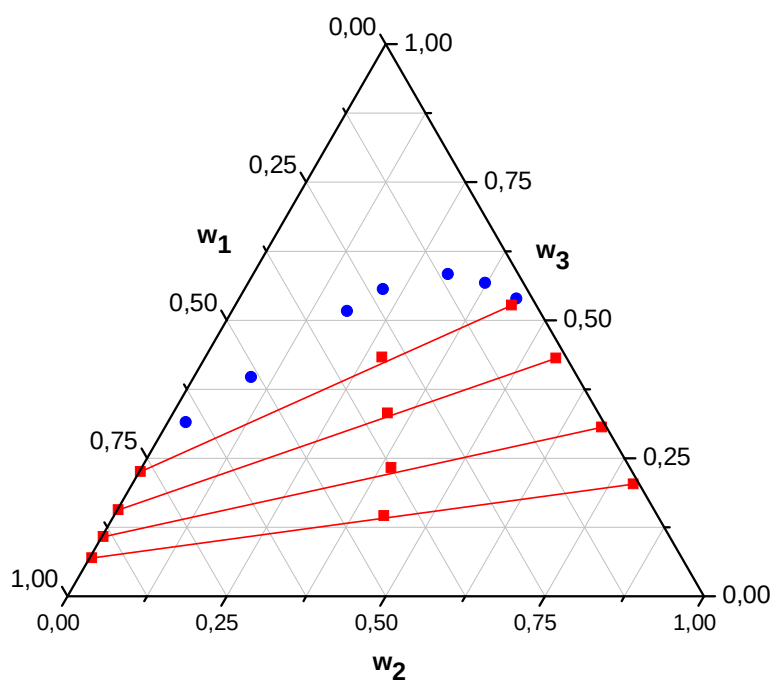


Figura 4.24 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 45°C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (●) Curva binodal.

Tabela 4.28 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Etanol
0,4261	0,4311	0,1428	0,9151	0,0077	0,0772	0,0245	0,8000	0,1755
0,3779	0,3827	0,2394	0,8706	0,0048	0,1246	0,0159	0,6799	0,3042
0,3282	0,3392	0,3326	0,8201	0,0054	0,1745	0,0208	0,5635	0,4157
0,2801	0,2865	0,4334	0,7302	0,0135	0,2563	0,0235	0,4586	0,5179

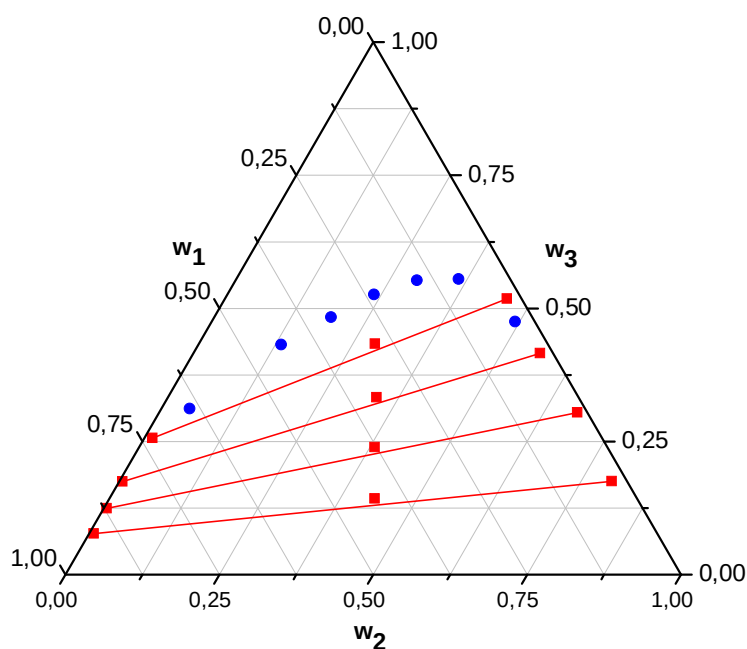


Figura 4.25 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (●) Curva binodal.

Com relação aos dados para o ternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + etanol, observa-se que a solubilidade entre os três componentes aumenta com a temperatura, como esperado. Percebe-se claramente que a solubilidade dos componentes desse sistema é maior, se comparado com o ternário biodiesel

metílico de pinhão manso + glicerol + metanol (Figuras 4.12, 4.13 e 4.14). Isso explica a dificuldade de separação de fases, na produção do biodiesel etílico.

Solubilidade semelhante foi encontrada por Liu *et al.* (2008) e Ardila *et al.* (2010), que estudaram o comportamento do sistema composto por biodiesel etílico de soja + glicerol + etanol. Observou-se que em dados medidos com uma pequena diferença de temperatura (10 °C), havia pouca diferença na região de solubilidade. Quando foram medidos dados com uma diferença maior de temperatura, maiores diferenças na solubilidade entre os componentes foram observadas. Este tipo de comportamento também foi verificado para o sistema com biodiesel etílico de pinhão manso.

4.5.4 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Água + Etanol

As Tabelas 4.29, 4.30 e 4.31 contêm os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol nas seguintes temperaturas: 30 °C, 45 °C e 60 °C, enquanto que as Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 demonstram graficamente os dados, respectivamente.

Tabela 4.29 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 30 °C.

Ponto de Mistura			Fase Oleosa			Fase Solvente		
Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol
0,2078	0,1997	0,5925	0,8890	0,0084	0,1026	0,0307	0,2507	0,7186
0,2558	0,2501	0,4941	0,9148	0,0092	0,0760	0,0114	0,3437	0,6449
0,3030	0,3019	0,3951	0,9344	0,0086	0,0568	0,0043	0,4493	0,5464
0,3517	0,3483	0,3000	0,9379	0,0075	0,0546	0,0005	0,5583	0,4412
0,4051	0,3962	0,1987	0,9537	0,0105	0,0358	0,0004	0,6901	0,3095

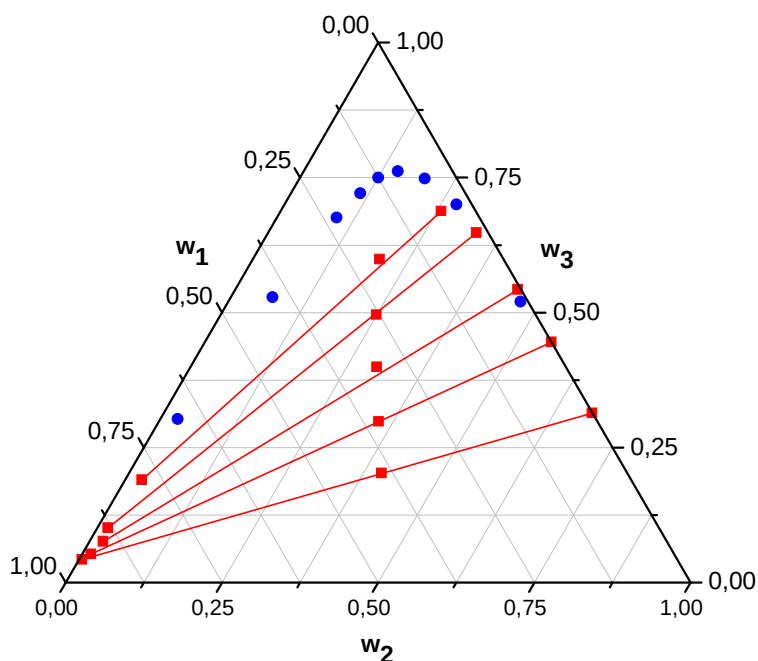


Figura 4.26 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 30 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (●) Curva binodal.

Tabela 4.30 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 45 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol
0,2024	0,1974	0,6002	0,8475	0,0179	0,1346	0,0448	0,2348	0,7204
0,2548	0,2492	0,4960	0,8825	0,0170	0,1005	0,0120	0,3440	0,6440
0,3060	0,2976	0,3964	0,9236	0,0150	0,0614	0,0041	0,4434	0,5525
0,3527	0,3488	0,2985	0,9451	0,0145	0,0404	0,0002	0,5504	0,4494
0,4047	0,3957	0,1996	0,9573	0,0091	0,0336	0,0004	0,9573	0,3183

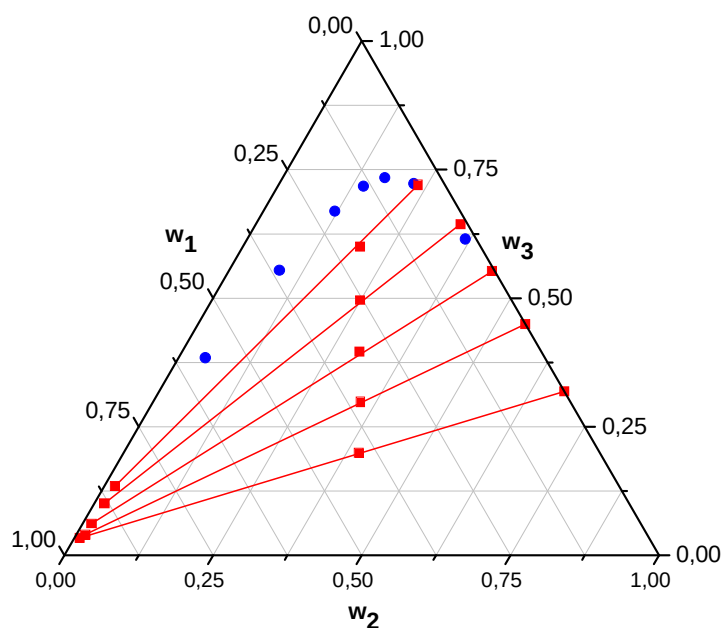


Figura 4.27 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 45 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (●) Curva binodal.

Tabela 4.31 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol	Biodiesel	Água	Etanol
0,1981	0,2034	0,5985	0,7830	0,0269	0,1901	0,0552	0,2575	0,6873
0,2549	0,2496	0,4955	0,8818	0,0167	0,1015	0,0187	0,3337	0,6476
0,3025	0,2986	0,3989	0,9021	0,0224	0,0755	0,0053	0,4525	0,5422
0,3499	0,3523	0,2978	0,9332	0,0143	0,0525	0,0001	0,5547	0,4452
0,3933	0,4041	0,2026	0,9524	0,0050	0,0426	0,0006	0,6854	0,3140

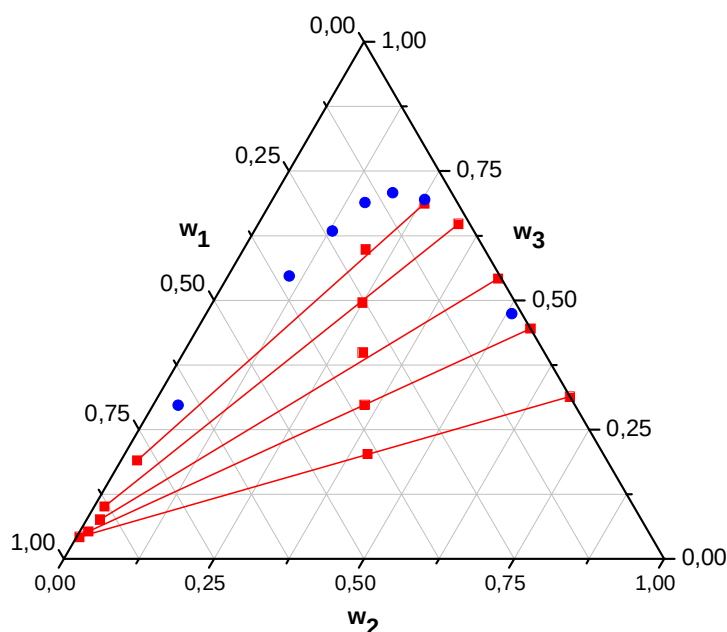


Figura 4.28 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + água (2) + etanol (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de amarração e ponto de mistura, (•) Curva binodal.

Nota-se pelas figuras dos sistemas ternários, através da curva binodal, um leve aumento na solubilidade com o aumento da temperatura. No entanto, ainda assim há uma grande região de imiscibilidade nesse sistema. Correlacionando-o com o sistema envolvendo biodiesel metílico de pinhão manso + água + metanol (Figuras 4.15, 4.16 e 4.17), percebe-se o aumento da solubilidade do biodiesel etílico com os outros componentes. Através das tabelas, pode-se verificar o aumento da fração mássica de água e etanol na fase rica em biodiesel. Já na fase rica em solvente não são observadas grandes modificações nas frações dos componentes da fase. Também, o sistema ternário biodiesel etílico de pinhão manso + água + etanol apresenta menor região de homogeneidade comparado a sistema contendo glicerol ao invés de água, cabendo, possivelmente, a hipótese anteriormente formulada.

4.5.5 Sistema Biodiesel Etílico De Pinhão Manso + Água + Glicerol

As tabelas a seguir (4.32, 4.33 e 4.34), bem como as Figuras 4.29, 4.30 e 4.31, apresentam os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol, a 30 °C, 45 °C e 60 °C, respectivamente.

Tabela 4.32 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 30 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3850	0,2251	0,3899	0,9921	0,0065	0,0014	0,0142	0,3740	0,6118
0,3414	0,3397	0,3189	0,9941	0,0045	0,0014	0,0116	0,5235	0,4649
0,2557	0,4982	0,2461	0,9935	0,0051	0,0014	0,0201	0,6598	0,3201
0,1992	0,5995	0,2013	0,9940	0,0046	0,0014	0,0158	0,7520	0,2322
0,1414	0,7145	0,1441	0,9860	0,0126	0,0014	0,0074	0,8444	0,1482

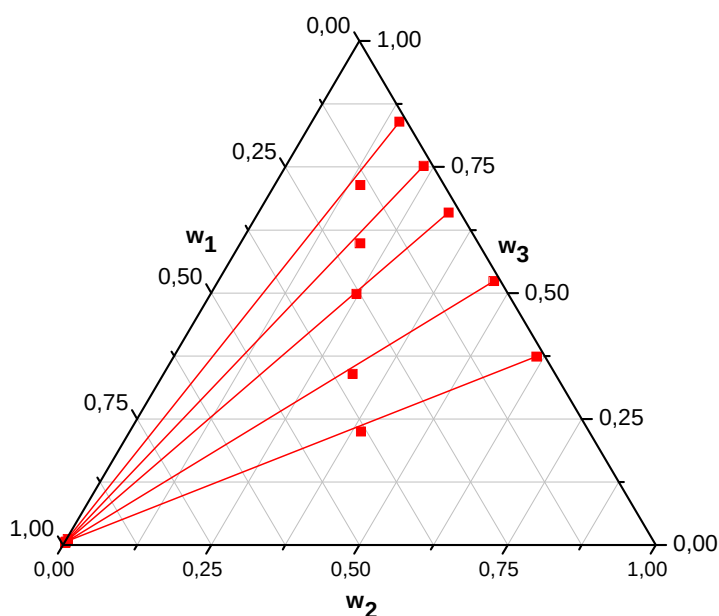


Figura 4.29 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 30 °C: (—■—) Linhas de Amarração e ponto de mistura.

Tabela 4.33 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 45 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3802	0,2357	0,3841	0,9892	0,0067	0,0041	0,0074	0,3631	0,6295
0,3363	0,3302	0,3335	0,9939	0,0047	0,0014	0,0054	0,4999	0,4947
0,2510	0,4987	0,2503	0,9928	0,0058	0,0014	0,0039	0,6701	0,3260
0,2078	0,6004	0,1918	0,9943	0,0043	0,0014	0,0045	0,7580	0,2375
0,1454	0,7095	0,1451	0,9946	0,0040	0,0014	0,0043	0,8402	0,1555

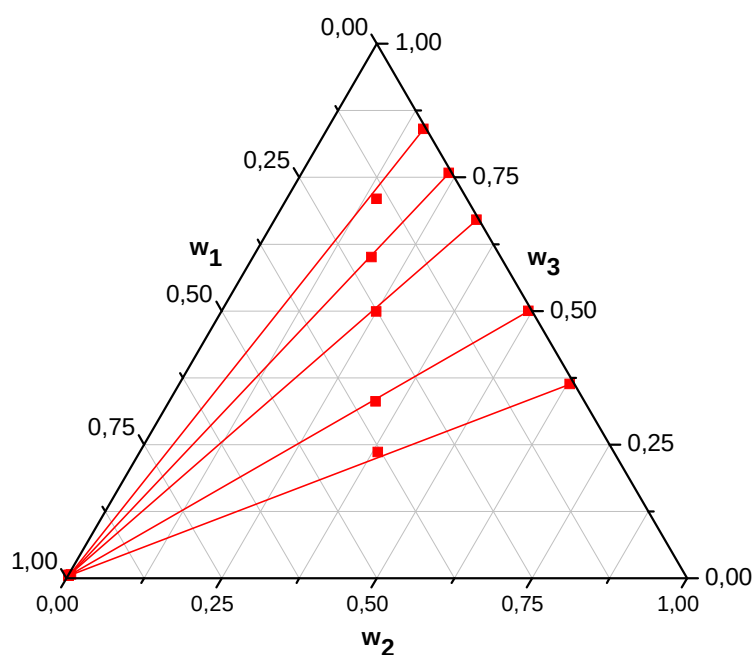


Figura 4.30 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 45 °C: (—■—) Linhas de Amarração e ponto de mistura.

Tabela 4.34 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + água + glicerol a 60 °C.

<i>Ponto de Mistura</i>			<i>Fase Oleosa</i>			<i>Fase Solvente</i>		
Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol	Biodiesel	Água	Glicerol
0,3851	0,2290	0,3859	0,9924	0,0062	0,0014	0,0027	0,3786	0,6187
0,3352	0,3350	0,3298	0,9961	0,0025	0,0014	0,0053	0,5077	0,4870
0,2515	0,5000	0,2485	0,9957	0,0030	0,0013	0,0092	0,6568	0,3340
0,2057	0,5872	0,2071	0,9949	0,0037	0,0014	0,0120	0,7337	0,2543
0,1364	0,7145	0,1491	0,9953	0,0034	0,0013	0,0030	0,8187	0,1783

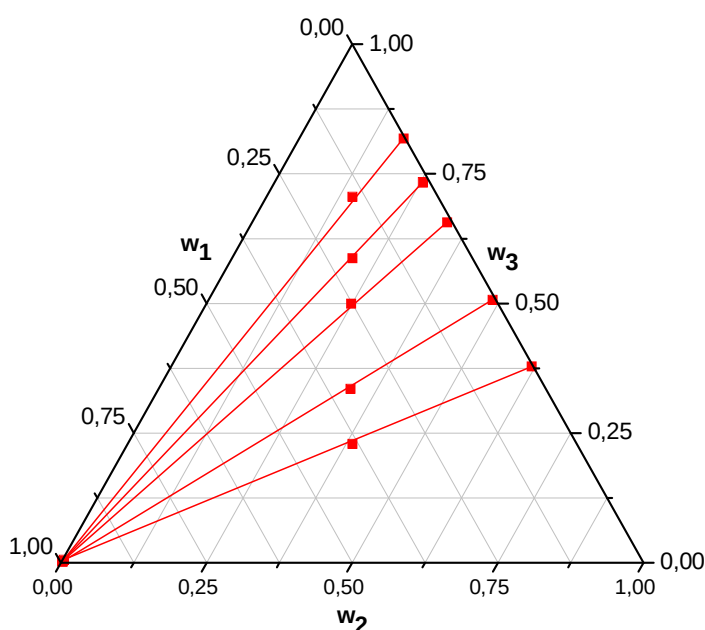


Figura 4.31 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso (1) + glicerol (2) + água (3) a 60 °C: (—■—) Linhas de Amarração e ponto de mistura.

Com relação a esse sistema, observa-se que os três componentes são, praticamente, insolúveis. Pode-se dizer que não houve mudanças expressivas nas constituições das fases com o aumento da temperatura. O mesmo vale se comparados os dados do ternário etílico com o metílico. Isso se deve ao fato de o

biodiesel ser uma molécula apolar, o que dificulta sua solubilidade com água e glicerol, moléculas polares.

4.5.6 Sistema Biodiesel Etílico de Pinhão Manso + Glicerol + Água + Etanol

As Tabelas 4.35 a 4.40 apresentam os pontos de mistura e dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol, a 30 °C, 45 °C e 60 °C, respectivamente.

Tabela 4.35 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel metílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 30 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0,7680	0,1319	0,0405	0,0596
0,7928	0,0768	0,0970	0,0334
0,7159	0,1603	0,0400	0,0838

Tabela 4.36 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 30 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0,9462	0,0040	0,0061	0,0437	0,0374	0,6331	0,1920	0,1375
0,9580	0,0079	0,0066	0,0275	0,0144	0,4135	0,4850	0,0871
0,9305	0,0078	0,0076	0,0541	0,0296	0,6335	0,1526	0,1842

Tabela 4.37 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + metanol a 45 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0,7642	0,1397	0,0396	0,0565
0,7883	0,0766	0,0995	0,0356
0,7205	0,1593	0,0371	0,0831

Tabela 4.38 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 45 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>	<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0,9502	0,0013	0,0029	0,0456	0,0460	0,6497	0,1811	0,1232
0,9583	0,0013	0,0051	0,0353	0,0267	0,3711	0,4844	0,1178
0,9395	0,0020	0,0063	0,0522	0,0496	0,6259	0,1611	0,1634

Tabela 4.39 – Pontos de mistura para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 60 °C.

<i>Biodiesel</i>	<i>Glicerol</i>	<i>Água</i>	<i>Etanol</i>
0,7754	0,1240	0,0453	0,0553
0,7979	0,0741	0,0953	0,0327
0,7394	0,1502	0,0323	0,0781

Tabela 4.40 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema quaternário biodiesel etílico de pinhão manso + glicerol + água + etanol a 60 °C.

<i>Fase Oleosa</i>				<i>Fase Solvente</i>			
Biodiesel	Glicerol	Água	Etanol	Biodiesel	Glicerol	Água	Etanol
0,9354	0,0052	0,0090	0,0504	0,0291	0,6073	0,2292	0,1344
0,9650	0,0034	0,0081	0,0235	0,0030	0,4110	0,5016	0,0844
0,9397	0,0026	0,0058	0,0519	0,0056	0,7161	0,1386	0,1397

Observa-se que, a exemplo do quaternário envolvendo biodiesel metílico de pinhão manso, que não houve diferença expressiva da composição das fases com o aumento da temperatura. Porém a fração mássica de etanol e de água na fase oleosa é geralmente superior comparada ao quaternário com biodiesel metílico de pinhão manso, tendo sido utilizadas as mesmas quantidades de cada componente na célula de equilíbrio, para os dois sistemas quaternários citados.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados referentes às propriedades termofísicas do óleo e biodiesel metílico de pinhão manso, e dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel metílico e etílico de pinhão manso.

Verificou-se a diminuição das propriedades termofísicas com o aumento da temperatura. Observou-se um comportamento típico de fluido newtoniano para o óleo e biodiesel de pinhão manso, nas temperaturas analisadas. Tal fato já era esperado, visto que é um comportamento comumente reportado na literatura para outros óleos e biodiesel.

Quanto aos dados de equilíbrio líquido-líquido, houve uma correlação entre as frações mássicas de cada componente distribuídas em ambas as fases. A metodologia experimental empregada para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido mostrou-se confiável. Isso pôde ser comprovado através da coerência entre os dados binários e ternários envolvendo os mesmos componentes. Também se verificou a tendência em aumentar a região de miscibilidade com o aumento da temperatura, já previsto pela literatura especializada.

5.2 Sugestões para 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:

- Aumentar a escala de produção de biodiesel de pinhão manso, por rota metílica e etílica, empregando colunas de destilação reativa, o que diminuiria o investimento inicial, juntamente com uma redução do consumo de energia;

- Estudar as variáveis que influenciam no processo de produção de biodiesel de pinhão manso: quantidade e tipo de catalisador empregado, tempo de reação, agitação. Avaliar o processo de purificação do biodiesel;
- Realizar a Modelagem Termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos, buscando descrever o comportamento de fases destes sistemas em equilíbrio;
- Realizar o Teste de Estabilidade de Fases, juntamente com a Modelagem Termodinâmica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2006.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Bicombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 16/08/2010.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. **Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas* L.)**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/13.pdf>>. Acesso em: 16/08/2010.

ARDILA, Y. C., PINTO, G. M. F., MACHADO, A. B., MACIEL, M. R. W. **Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 55, p. 4592–4596, 2010.

AREGHEORE, E. M.; BECKER, K.; MAKAR, H.P.S. **Detoxification Of A Toxic Variety Of *Jatropha Curcas* Using Heat And Chemical Treatments, And Preliminary Nutritional Evaluation With Rats**. South Pacific Journal of Natural Science, v. 21, P. 50-56, 2003.

ARRUDA, F. P., BELTRÃO, N. E. M., ANDRADE, A. P., PEREIRA, W. E., SEVERINO, L. S. **Cultivo de pinhão manso (*Jatropha Curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino**. Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibras, Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, 2004.

BECKER K., MAKAR H. P. S., FOIDL N., OLIVER G., SCHMOOK B., BHANDARE T. N., PANDEY J. B., SUJATHA M.. **Studies on Propagation of non-toxic variety of *Jatropha curcas***. Stuttgart, Germany, 1999.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids.** Bioresource Technology, v. 99, p. 1716–1721, 2008.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol.** Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Biodiesel10.pdf>>.

Acesso em: 16/08/2010.

BROCK, J., NOGUEIRA, M. R., ZAKRZEWSKI, C., CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. **Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, p. 564-570, 2008.

BURGOS-SOLÓRZANO, G. I.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. **Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium.** Fluid Phase Equilibria, v. 219, p. 245–255, 2004.

CAETANO, M. **Biodiesel, a hora da verdade.** Revista globo rural, nº 267, janeiro de 2008.

CAETANO, T. **Estudo da miscibilidade do etanol com componentes do diesel e biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro.** Boletim Nº 1413, Ano 29, 2003. Disponível em: <<http://www.ufmg.br/boletim/bol1413/quarta.shtml>>. Acesso em: 15/10/2010.

Cartilha Biodiesel SEBRAE, 2007. Disponível em:

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 18/07/2010.

CASTRO, M. P. P.; ANDRADE, A. A.; FRANCO, R. W. A.; MIRANDA, P. C. M. L.; STHEL, M.; VARGAS, H.; CONSTANTINO, R.; BAESSO, M. L. **Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques**. Chemical Physics Letters, v. 411, p. 18–22, 2005.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**. Energy Conversion and Management, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. **Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions**. Biomass and Bioenergy, v. 33, p. 113–118, 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<http://www.embrapa.br>>. Acesso em: 06/09/2010.

FEITOSA, F. X.; RODRIGUES, M. L.; VELOSO, C. B.; CAVALCANTE, Jr., C. L.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; SANT'ANA, H. B. **Viscosities and Densities of Binary Mixtures of Coconut + Colza and Coconut + Soybean Biodiesel at Various Temperatures**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 55, p. 3909–3914, 2010.

FRANÇA, B. B.; PINTO, F. M.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. **Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 54, p. 2359–2364, 2009.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097– 1107, 2005.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. **Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids**. Biomass and Bioenergy, v. 28, p. 601–605, 2005.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol-Água-solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica**. Dissertação (Mestrado

em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G. **Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels**. Fuel, v. 83, p. 287–291, 2004.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components**. Fuel, v. 84, p. 1059–1065, 2005.

KUMAR, A., SHARMA, S. **An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review**. Industrial Crops and Products v. 28, p. 1–10, 2008).

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol**. Fuel, v.80, p.693-698, 2001.

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

LIU, Y.; LU, H.; LIU, C.; LIANG, B. **Solubility Measurement for the Reaction Systems in Pre-Esterification of High Acid Value *Jatropha curcas* L. Oil**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 54, p.1421–1425, 2009.

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

MELO, J. C. **Otimização da produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ce 2-66), 4th ed., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1990.

PARK, K. J.; ITO, A. P.; LEITE, J. T. C. **Influência da granulometria, do diâmetro e do comprimento de amostras de grãos triturados de soja na determinação de coeficientes simultâneos de transferência.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 2, p. 136-142, 2002.

PATIL, P. D.; DENG, S. **Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils.** Fuel, v. 88, p. 1302–1306, 2009.

PORTAL DO BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 12/06/2010.

PRAMANIK, K. **Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine.** Renewable Energy, v. 28, p. 239–248, 2003.

RODRIGUES, J.A.; CARDOSO, F.P.; LACHTER, E. R.; ESTEVÃO, L.R.M.; LIMA, E; NASCIMENTO, R.S.V. **Correlating Chemical Structure and Physical Properties of Vegetable Oil Esters.** Journal of The American Oil Chemists' Society, v.83, nº4, p. 353-357, 2006.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils.** Journal of Food Engineering, v. 67, p. 401–405, 2005.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. ***Jatropha*–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Ásia.** Fuel, v. 86, p. 1365–1371, 2007.

SILVA, C. **Produção Contínua de Biodiesel por Transesterificação não Catalítica de Óleo de Soja.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2009.

SILVA, C. A. S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; MEIRELLES, J. A.; BATISTA, E. A. C. **Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K.** Journal of Chemical & Engineering Data, v.55, p. 2416-2423, 2010.

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

STANDARD UNE-EN 14103. **Fat and oil oil derivatives: Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.** Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2001.

STANDARD UNE-EN 14105: **Determinación de los contenidos de glycerol libre y total y de mono-, di-, e triglicéridos.** Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2003.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1997.

TAPANES, N. C. Om.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, O. A. C. A. **Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction.** Fuel, v. 87, 2286–2295, 2008.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. **Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process.** Biomass and Bioenergy, v. 31, p. 569–575, 2007.

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

USTRA, M. K. **Caracterização Reológica e Levantamento de Propriedades Termofísicas de Ésteres Metílicos de Óleos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada, Erechim – RS, 2009.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. **Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 51, p. 1130-1135, 2006.