



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO CORREIA GOMES FILHO

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE
CHICHÁ (*Sterculia striata*) E DO EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-
LÍQUIDO PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL + ÁLCOOL +
GLICERINA

MACEIÓ

2013

JOÃO CORREIA GOMES FILHO

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE
CHICHÁ (*Sterculia striata*) E DO EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-
LÍQUIDO PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL + ÁLCOOL +
GLICERINA**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Co-orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

**MACEIÓ
2013**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

- G633e Gomes Filho, João Correia.
Estudo da produção de biodiesel etílico de chicha (*Sterculea striata*) e do equilíbrio de fases líquido-líquido para o sistema contendo biodiesel + álcool + glicerina / João Correia Gomes Filho. – 2013.
66 f. : il.
- Orientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.
Co-orientador: João Inácio Soletti.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.
- Bibliografia: f. 62-66.
1. Biodiesel. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. *Sterculea striata*. 4. Equilíbrio de fases. I. Título.

CDU: 662.7:544.344

João Correia Gomes Filho

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE CHICHÁ (*Sterculia striata*) E DO EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA CONTENDO BIODIESEL + ÁLCOOL + GLICERINA

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

Aprovada em: Maceió, 25 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA

Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel
(PPGEQ/UFAL - Orientador)

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

Sandra Helena Vieira de Carvalho

Prof^ª. Dr^ª. Sandra Helena Vieira de Carvalho
(PPGEQ/UFAL)

Janaína Heberle Bortoluzzi

Prof^ª. Dr^ª. Janaína Heberle Bortoluzzi
(IQB/UFAL)



Dedico esta dissertação de mestrado especialmente à minha mãe, Maria do Socorro Sabino, aos meus irmãos, Janaina Dorta, Péricles Peck Dorta Júnior e Joane Marie Correia Gomes, à minha noiva Kelly Barros e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela oportunidade de dar mais um passo importante na minha carreira profissional.

Ao Professor Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel pela orientação e ao Professor Dr. João Inácio Soletti pela co-orientação.

Ao Professor Dr. Alex Machado pela colaboração em todas as fases deste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Felipe Barbosa Bispo por fazer parte da realização e desenvolvimento desse projeto.

Aos amigos de turma, Alexsandro Andrade, Juliana Nunes, Carla Viviane pelo companheirismo e por tornar mais agradável as aulas e práticas de todo o mestrado e em especial a Amanda Santana Peiter pela colaboração na fase final desse trabalho.

A todos os colegas do LASSOP, em especial Bruno Permínio, Arthur Barbosa e Victor Pugliesi.

Á Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

Embora o interesse por óleos vegetais como matéria-prima para produção de bicompostíveis não seja um assunto recente, tomou grande impulso pela necessidade de se dispor de fontes de energia alternativas ao uso do petróleo e derivados, havendo uma busca por novas fontes de óleo vegetal. O chichá (*Sterculia striata*) é uma árvore de grande porte, de 8 a 25 metros de altura, encontrada na Mata Atlântica brasileira, com crescimento rápido, resistente a baixas temperaturas e diferentes altitudes. As sementes são cilíndricas e achatadas com uma pele preta que se desprende à medida que vai secando. Apresenta, na sua amêndoa até 42% de óleo, sendo uma candidata potencial para a obtenção de óleo no Brasil. Nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando tornar a produção de biodiesel, via rota etílica, técnica e economicamente viável. Neste sentido, muito têm sido realizado no tocante aos aspectos reacionais deste processo. Entretanto, pouco se tem pesquisado objetivando resolver os problemas relacionados às etapas de separação e purificação. Conhecer o comportamento de fases dos sistemas é vital para o projeto, operação e controle destas unidades. Este trabalho teve como objetivos: 1) estudar o processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo de chichá; 2) realizar o estudo experimental e teórico do equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo substâncias representativas do equilíbrio de fases presentes na produção de biodiesel do chichá. Espera-se que os resultados experimentais obtidos neste trabalho possam vir a auxiliar o setor de produção de biodiesel, fornecendo a estes, dados de produção do biodiesel e dados do equilíbrio de fases. Os resultados encontrados mostraram que o chichá possui aproximadamente 40% de óleo em sua semente, a produção de biodiesel de chichá alcançou 99 % de rendimento em ésteres utilizando tempo de reação de 0,5 horas, razão molar óleo/álcool 1/10, 1,5% da massa do óleo em massa de catalisador e temperatura de 30 °C. Os dados do (ELL) para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina e suas *tie-lines* mostraram um comportamento muito característico, não tendo variação significativa nas temperaturas estudadas.

Palavras-Chave: Biodiesel. Equilíbrio líquido-líquido. *Sterculia striata*.

ABSTRACT

Although the interest in vegetable oils as feedstock for biofuel production is not a recent issue, this took great impetus by the need to have alternative energy sources to the use of oil and oil products, with a search for new sources of vegetable oil. The chichá (*sterculia striata*) is a large tree that measures 8-25 meters high, it is found in the Brazilian Atlantic Forest and it has fast growing, resistance to low temperatures and different altitudes. The seeds are cylindrical and flat with a black fur that comes off as dries. It has up to 42% almond oil, being a potential candidate for obtaining oil in Brazil. In recent years, many researches have been developed in order to make the production of biodiesel, by ethylic route, technically and economically viable. In this point, much has been done with respect to reactional aspects of this process. However, little researches have been done in order to solve problems related to separation and purification steps. Knowing the phase behavior of the systems is vital for the design, operation and control of these units. This study aimed to: 1) study the process of obtaining biodiesel from chichá oil, 2) perform experimental and theoretical study of the liquid-liquid equilibrium (LLE) involving representative substances of the phase equilibrium present in the chichá biodiesel production. It is expected that the experimental results obtained in this study may come to assist the industry of biodiesel production, providing biodiesel production data and phase equilibrium data to these ones. The results showed that the chichá has about 40% oil in its seed, the chichá biodiesel production reached 99% yield in esters using time ration of 0,5 hours, molar ratio oil/alcohol 1/10, 1,5 % oil mass in mass of catalyst and temperature of 30 °C. The data (LLE) for the ternary system chichá biodiesel + ethanol + glycerol and its tie-lines showed a very characteristic behavior, having no significant variation in studied temperatures.

Keywords: Biodiesel. Liquid-liquid equilibrium. *Sterculia striata*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fruto da <i>Esterculia Striata</i>	18
Figura 2 - Sementes da <i>Esterculia Striata</i>	18
Figura 3 - Ácidos graxos característicos das espécies <i>Malvaceae</i> e <i>Sterculiaceae</i>	19
Figura 4 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).	20
Figura 5 - Equação geral de transesterificação de triacilglicerídeos.	21
Figura 6 - Etapas da reação de transesterificação.	22
Figura 7 - Diagrama de fases ternário.	26
Figura 8 - Coordenadas triangulares de sistemas ternários.	27
Figura 9 - Prensa hidráulica utilizada para extração de óleo de chichá.	28
Figura 10 - Viscosímetro e banho termostático utilizados nas análises de viscosidade cinemática.	29
Figura 11 - Densímetro digital utilizado nas análises de densidade.	30
Figura 12 - Titulador automático utilizado na determinação do índice de acidez.	31
Figura 13 - Sistema reacional sob refluxo para determinação do índice de saponificação.	32
Figura 14 - Célula de equilíbrio.	38
Figura 15 - Solução límpida à esquerda e solução turva à direita.	39
Figura 16 - Sistema em equilíbrio de fases (fase superior rica em biodiesel e fase inferior rica em glicerina).	40
Figura 17 - Gráfico da relação entre porcentagem de extração de óleo e tempo.	42
Figura 18 - Diagrama de Pareto.	44
Figura 19 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30 °C.	47
Figura 20 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 45 °C.	48
Figura 21 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 60 °C.	49
Figura 22 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + álcool + glicerina 30, 45 e 60 °C.	49
Figura 23 - Gráfico de calibração para determinação das <i>tie-lines</i> da fase rica em biodiesel de chichá a 30 °C.	50
Figura 24 - Gráfico de calibração para determinação das <i>tie-lines</i> da fase rica em glicerina a 30 °C.	51

Figura 25 - <i>Tie - lines</i> para cura binodal a 30 °C.....	52
Figura 26 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá a 45 °C.....	53
Figura 27 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em glicerina a 45 °C	53
Figura 28 - <i>Tie – lines</i> para cura binodal a 45 °C.....	55
Figura 29 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá a 60 °C.....	55
Figura 30 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em glicerina a 60 °C	56
Figura 31 - <i>Tie-lines</i> para cura binodal a 60 °C.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis selecionadas para o estudo da produção do biodiesel.....	35
Tabela 2 - Planejamento fatorial completo 2 ⁴	35
Tabela 3 - Resultados das extrações de óleo de chichá obtidos por extração mecânica por 2 horas.....	41
Tabela 4 - Rendimento das extrações de óleo de chichá nas massas de 100, 200, 300 e 400 gramas de semente, por tempo de extração.....	42
Tabela 5 - Resultados da caracterização do óleo de chichá.....	43
Tabela 6 - Matriz de planejamento e rendimento.....	44
Tabela 7 - Resultados da caracterização do biodiesel de chichá.....	45
Tabela 8 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30 °C.....	46
Tabela 9 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 45 °C.....	47
Tabela10 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 60 °C.....	48
Tabela11 - Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 30 °C.....	51
Tabela12 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina 30 °C.....	52
Tabela13 - Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 45 °C.....	54
Tabela 14 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva binodal na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina a 45 °C.....	54
Tabela15 - Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 60 °C.....	56
Tabela16 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva binodal na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina a 60 °C.....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Biodiesel	15
3.1.1	Matérias primas para produção de biodiesel	16
3.1.1	Chichá (<i>sterculia striata</i>).....	17
3.2	Métodos para produção de biodiesel	19
3.2.1	Craqueamento térmico.....	19
3.2.2	Reação de esterificação	20
3.2.3	Reação de transesterificação	20
3.3	Planejamento experimental	22
3.4	Equilíbrio líquido-líquido	23
3.4.1	Diagrama de fases ternário	25
4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Extração do óleo de chichá.....	28
4.2	Caracterização do óleo de chichá e biodiesel produzido a partir do mesmo.....	28
4.2.1	Viscosidade cinemática	29
4.2.2	Massa específica	30
4.2.3	Índice de acidez.....	31
4.2.4	Índice de saponificação	31
4.2.5	Ponto de congelamento.....	33
4.2.6	Umidade.....	33
4.3	Produção do biodiesel de chichá	34
4.4	Obtenção das curvas de equilíbrio.....	37
4.5	Determinação das linhas de amarração (<i>tie-lines</i>)	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Extração do óleo de chichá.....	41
5.2	Caracterização do óleo de chichá.....	42

5.3	Produção do biodiesel de chichá	43
5.4	Caracterização do biodiesel	45
5.5	Obtenção das curvas de equilíbrio.....	46
5.6	Determinação das linhas de amarração (tie-lines)	50
6	CONCLUSÃO	58
	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	59
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

A utilização de óleo vegetal para produção do biodiesel como fonte alternativa de energia renovável e de qualidade produzem também ganhos ecológicos e sociais que devem ser considerados nos custos e benefícios da sua produção. O biodiesel vem sendo alvo de estudos e discussões que tentam viabilizar a sua cadeia produtiva. A legislação em vigor no Brasil prevê um aumento progressivo no percentual de biodiesel obrigatório no diesel, isto torna necessário buscar novas alternativas de oleaginosas para a produção de óleo visando à produção de biodiesel que não competem com oleaginosas usadas no setor alimentício.

O Brasil tem um grande potencial para produção de óleos vegetais, o país é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, algumas se destacam pelo alto teor de óleo ou por serem muito favoráveis à produção de biodiesel. Podem ser citados, além da soja, os óleos provenientes de: amendoim, coco, girassol, canola e mamona (VARGAS; SCHUCHARDT; SERCHELI, 1998). Baseado nisto, será realizado um estudo da produção de biodiesel a partir do óleo do Chichá (*Sterculia striata*). O chichá é uma espécie da família das *Sterculiaceae* (ARAÚJO et al., 2009). Essa espécie produz uma semente com casca fina e quebradiça de cor negra que tem em seu interior uma amêndoa oleosa, seus frutos são cápsulas lenhosas e alongadas. O óleo de chichá é fonte de ácidos graxos saturados e monoinsaturados. O principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico e o principal ácido graxo insaturado é o ácido oleico (SILVA, 2011). Esta planta é facilmente cultivável na região nordeste e sua semente é composta de aproximadamente 40% de óleo, o que a coloca como uma opção a ser estudada como possível fonte alternativa de óleo para produção de energia. (DUARTE et al., 2009).

A produção de biodiesel pode ser realizada por vários métodos, mas três principais vêm sendo estudados. Estes métodos são: craqueamento térmico (processo que consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura em altas temperaturas) (LIMA et al., 2004), reação de esterificação (processo baseado na reação química reversível de um ácido carboxílico, que reage com um álcool produzindo éster e água) (SOLOMONS; FRYHLE, 2002), e transesterificação (reação que ocorre entre um éster e um álcool, muito comum nas produções que utilizam óleos refinados, seu rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres) (KNOTHE; VANGERPEN; KRAHL, 2005). Algumas vezes a produção necessita da utilização de mais de um método.

A aplicação do planejamento experimental com o intuito de estudar o efeito conjunto das variáveis de um sistema, sobre a variável de interesse é muito relevante para a otimização de reações. Existem varias técnicas de planejamento experimental, uma das mais usadas é o planejamento fatorial.

Nas unidades industriais de produção de biodiesel, as etapas de purificação são responsáveis pela qualidade do combustível obtido, sendo decisivas na certificação do biocombustível para sua comercialização (NEGI et al., 2006). Para a correta realização do projeto e determinação das condições de operação destes equipamentos de separação, faz-se necessário conhecer o comportamento do equilíbrio de fases do sistema reacional, mais especificamente, o equilíbrio líquido-líquido, o qual é relevante na determinação da solubilidade dos compostos da mistura reacional.

Apesar de haver publicações sobre a extração do óleo de chichá e sobre a produção de biodiesel a partir deste óleo, não há ainda na literatura informações sobre o comportamento de fases, dados experimentais e modelos termodinâmicos para o ELL deste sistema reacional nas condições de interesse.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as variáveis de processo da produção de biodiesel do óleo de chichá e os aspectos experimentais e teóricos envolvidos no comportamento de fases do equilíbrio líquido-líquido formado pelo sistema: Biodiesel + Glicerina + Etanol.

2.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo deste trabalho seja alcançado algumas etapas devem ser desenvolvidas, tais como:

Estudar a extração do óleo da semente de chichá;

Estudar as variáveis do processo de obtenção do biodiesel do óleo de chichá;

Aplicar a técnica de planejamento fatorial completo na análise das variáveis envolvidas no processo de obtenção do biodiesel;

Obter os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30, 45 e 60 °C.

Obter as linhas de amarração (*tie-lines*) referente às curvas obtidas de 30, 45 e 60 °C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

Grande parte da energia consumida no mundo é proveniente de petróleo, carvão mineral e gás natural. Esses combustíveis fósseis são fontes de energia com recursos limitados, e com certeza de esgotamento no futuro. Assim, buscar uma fonte alternativa de energia é de vital importância (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 2004).

Há muito tempo o Brasil tem dedicado esforços na busca de alternativas energéticas economicamente viáveis, ambientalmente aceitáveis e que se apresentem disponíveis em grande quantidade para a substituição da matriz energética proveniente do petróleo (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Nesse caminho de substituição de fontes de energia de origem fóssil, por fontes de origem renovável, estão à implantação no país de unidades industrial produtoras de biodiesel.

A procura por combustíveis renováveis tem sido bastante intensificada, de forma que o biodiesel surge como alternativa para substituir os derivados de petróleo, visando reduzir emissão de poluentes na atmosfera. Através do seu efeito multiplicador o biodiesel representará no mercado futuro uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e coprodutos da produção dos ésteres (ARAUJO; CARVALHO; DE SOUZA, 2009).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL, ANP, 2012) o biodiesel é definido como: combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

O biodiesel é definido quimicamente como sendo um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, de ocorrência natural, produzido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 2004). Biodiesel é um termo genérico que se refere aos vários mono-ésteres de ácidos graxos que podem ser usados como combustível diesel (JUNG; KITTELSON; ZACHARIAH, 2006). As propriedades físicas do biodiesel são muito semelhantes às propriedades do diesel derivado do petróleo (BABU; DEVARADJANE, 2003), porém o biodiesel possui uma grande vantagem socioambiental por ser de fonte renovável, não tóxico e biodegradável (SCHRÖDER; SÜDEKUM, 1999).

Mesmo sendo de origem vegetal o biodiesel pode ser utilizado como uma mistura em qualquer proporção com o diesel de petróleo. Diesel e biodiesel podem ser misturado em motores de ignição-compressão, promovendo pequenas ou até mesmo nenhuma modificação (ÇETINKAYA; KARAOSMANOGLU, 2004).

Apesar das propriedades do biodiesel possibilitar a substituição total ou parcial do diesel, biodiesel e diesel possuem composições bem diferentes. O óleo diesel é um combustível obtido a partir do refino do petróleo por destilação fracionada em temperaturas entre 150 e 400 °C e é constituído basicamente por hidrocarbonetos com baixas concentrações de átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. A cadeia de hidrocarbonetos que forma o diesel varia e pode chegar a até vinte e oito átomos de carbono. O biodiesel é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, quando proveniente de craqueamento (SUAREZ et al., 2007).

A produção de um biodiesel de qualidade deve ser feita seguindo especificações industriais restritas. Internacionalmente segue-se ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel foi aprovação no Clean Air Act de 1990 e autorizado pela Agencia Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição (SALVADOR et al., 2009).

Mundialmente usa-se uma nomenclatura muito simples e apropriada para identificar a concentração do biodiesel nas misturas. Nas misturas a concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B2, B5 e B10 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 2%, 5% e 10% de biodiesel adicionado ao diesel, logo o biodiesel puro é conhecido com B100 (FANGRUI; MILFORD, 1999).

3.1.1 Matérias primas para produção de biodiesel

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de matérias primas de origem vegetal, como: soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-manso, babaçu, entre outras. E matérias primas de origem animal, como: sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango. Os óleos e gorduras residuais, resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria prima (PARENTE, 2003).

A preocupação com a degradação ambiental gerada pela queima de combustíveis fósseis, o declínio das reservas destes combustíveis no mundo e os recorrentes aumentos do preço do petróleo, contribuem para exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis

alternativos (SALVADOR et al., 2009). Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana (PARENTE, 2003).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do TAG (triacilgliceróis) e seus ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Cada espécie de oleaginosa possui uma composição química do óleo vegetal, as composições são expressas pela relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na cadeia (MORETTO; FETT, 1998).

O Brasil tem um grande potencial para produção de óleos vegetais, o país é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, algumas se destacam pelo alto teor de óleo ou por serem muito favoráveis à produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de: soja (90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa oleaginosa), amendoim (contém mais óleo que proteína. Algumas variedades dessa cultura chegam a produzir 50% de óleo para produção de biodiesel), coco (possui teor de óleo em torno de 60%), girassol (uma das quatro maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal), canola (principal matéria prima para a produção de biodiesel na Europa, seu teor de óleo gira em torno 45%) e mamona (Já foi a principal fonte de ácidos graxos para produção de biodiesel no Brasil) (VARGAS; SCHUCHARDT; SERCHELI, 1998).

3.1.2 Chichá (*sterculia striata*)

O chichá é uma espécie da família *Sterculiaceae*. Seus frutos são cápsulas lenhosas, alongadas, que surgem nas extremidades dos ramos e, quando maduros, abrem-se e deixam aparecer às amêndoas, alongadas de coloração escura, esta planta é nativa do cerrado, distribuída principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Bahia, Piauí, Maranhão e Distrito Federal (SILVA et al., 2001).

A espécie *Sterculia striata* é uma árvore que tem grande porte, 8 a 14m de altura. As flores são pequenas e avermelhadas, florescem durante os meses de dezembro a março. O fruto Figura 1, tem coloração castanha alaranjada e surge nas extremidades dos ramos, amadurecendo no período de junho a setembro. As sementes Figura 2 podem variar de 9 a 20 unidades por fruto (LORENZI, 2002). A semente é ovoide, possui em média 2,0 cm de comprimento e é composta de uma fina casca quebradiça de cor negra. Em seu interior se

encontra uma amêndoa branco-amarelada oleosa. Seu óleo possui grandes quantidades de ácidos graxos ciclopropenóicos, presentes também no óleo de algodão (PAWLOWSKY; NIXON; SINNHUBER, 1972).

Figura 1 - Fruto da Esterculia Striata.



Fonte: naturezadivina.org, 2012.

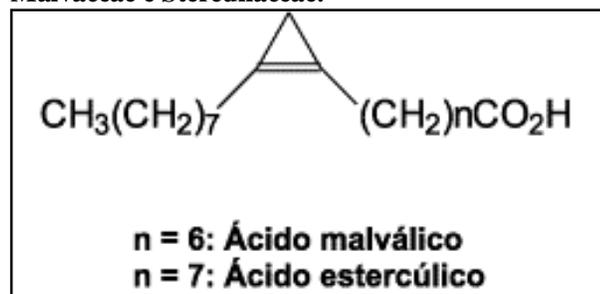
Figura 2 - Sementes da Esterculia Striata.



Fonte: Autor, 2012.

A noz de chichá é consumida pelo homem crua, cozida ou torrada e pela fauna, ao natural (ALMEIDA et al., 1998). As sementes de espécies das famílias *Sterculaceae*, *Malvaceae*, *Filiceae* e *Bombacaceae* possuem na sua constituição, ácidos graxos ciclopropenóicos. Os ácidos esterculíco (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e malvático (ácido 8,9- metileno-heptadec-8-enóico) são os mais comumente encontrados Figura 3 (SONNTAG, 1982).

Figura 3 - Ácidos graxos característicos das espécies Malvaceae e Sterculiaceae.



Fonte: CHAVES et al., 2004.

A amêndoa de chichá possui ácidos graxos monoinsaturados e saturados. O principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico. O principal ácido graxo insaturado é o ácido oleico. Na amêndoa de chichá estão presentes os ácidos graxos essenciais: linoléico e linolênico. (SILVA, 2011)

3.1 Métodos para produção de biodiesel

Três principais métodos vêm sendo estudados ou pelo menos citados como forma de obtenção de biodiesel. Estes métodos são: craqueamento térmico, reação de esterificação e reação de transesterificação. Algumas vezes a produção necessita da utilização de mais de um método.

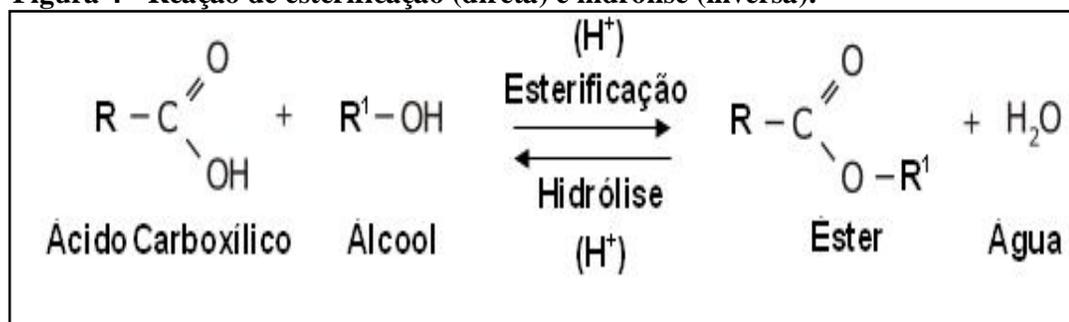
3.1.2 Craqueamento térmico

A obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras pode ocorrer através do processo de craqueamento térmico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura em altas temperaturas, que pode ocorrer na presença de catalisadores. Esse processo quando é feito com o emprego de catalisadores é chamado térmico-catalítico. Os catalisadores alteram a velocidade da reação, permitem a igualdade de temperatura e agem com maior poder de transformação, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional e de compostos oxigenados, com propriedades físico-químicas muito próximas às do combustível fóssil (LIMA et al., 2004).

3.1.2 Reação de Esterificação

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação Figura 4 consiste na reação química reversível de um ácido carboxílico que reage com um álcool produzindo éster e água (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ou catalisador. O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, e a formação apenas de água como subproduto (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008.).

Figura 4 - Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).



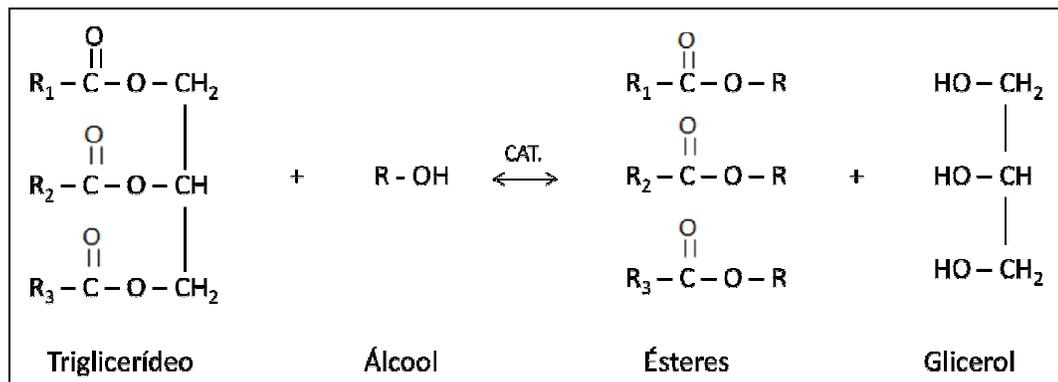
Fonte: SILVA, 2008.

3.1.2 Reação de transesterificação

A transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores Figura 5. Quando ela ocorre entre óleos e gorduras vegetais ou animais (triacilglicerídeos) e alcoóis são produzidos misturas de monoésteres alquílicos (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2005). Seu rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Através da otimização de parâmetros como: temperatura, agitação, concentração de catalisador em relação à massa de óleo e principalmente a razão molar álcool/óleo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

Pelo fato da reversibilidade da reação, um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio para a direita a favor dos produtos. A reação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas (FANGRUI; MILFORD, 1999).

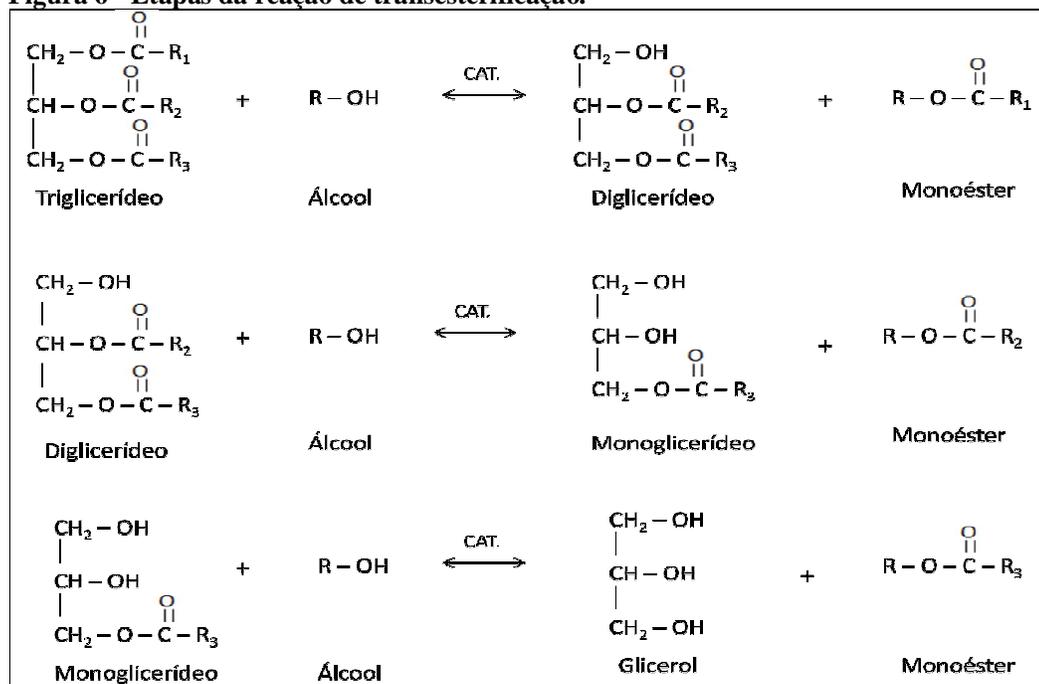
Figura 5 - Equação geral de transesterificação de triacilglicerídeos.



Fonte: Autor, 2012.

A Figura 6 apresenta a reação transesterificação de um triacilglicerídeo com um álcool. Essa reação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis. Na etapa (1) o triacilglicerídeo reage com uma molécula de álcool formando um diacilglicerídeo e a primeira molécula de éster, que são liberados na mistura reacional. Na etapa (2) o diacilglicerídeo formado na primeira etapa reage com outra molécula de álcool formando uma molécula de monoacilglicerídeo e uma segunda molécula de éster. Após isso, ocorre a etapa (3) da transesterificação, que é a reação do monoacilglicerídeo (formado na etapa (2)) com mais uma molécula de álcool. Esta reação produz uma molécula de éster e uma molécula de glicerol. Os diacilglicerídeos e os monoacilglicerídeos são considerados produtos intermediários. Os ésteres, que é o biodiesel, e o glicerol são os produtos principais. Depois da transesterificação de triacilglicerídeos, os produtos podem ser uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador, triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e acilglicerídeos (MENDONÇA, 2008).

Figura 6 - Etapas da reação de transesterificação.



Fonte: Autor, 2012.

3.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental é utilizado com o intuito de estudar o efeito conjunto das variáveis de um sistema, sobre a variável de interesse. Existem varias técnicas de planejamento experimental, uma das mais usadas é o planejamento fatorial, onde estão envolvidos N variáveis ou fatores, cada um deles presente em diferentes níveis. No caso mais simples cada fator N está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com N fatores em dois níveis, são feitas 2^N observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial 2^N (NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002).

Na execução do planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis que serão estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes níveis dessas variáveis. Os experimentos são realizados para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. O planejamento fatorial pode ser representado por k^N , onde "N" é o número de fatores "k" é o número de níveis escolhidos. Isso só acontece quando todos os fatores possuem o mesmo k (VIEIRA 1999).

Fatores ou variáveis independentes são características que podem ser variadas no sistema; por exemplo, concentração de reagentes, massa, tempo de reação, temperatura, etc.

Nível é o grau ou faixa de variação que um fator sofrerá;

Resposta ou variável dependente é a variável de interesse e que sofre o efeito dos diferentes fatores.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis apresentam 2 níveis, os sinais (+) e (-) são para representar os níveis superiores e inferiores. A escolha dos níveis é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos, esta codificação de variáveis auxilia os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move de um nível para outro e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interações (BRITO et al., 2003).

A aplicação do planejamento experimental segue uma ordem lógica:

1. Reconhecimento e definição do problema;
2. Escolha das variáveis (fatores de influência);
3. Escolha adequada da variável de resposta;
4. Delineamento dos experimentos, tamanho da amostra (número de réplicas);
5. Execução dos experimentos;
6. Análise dos resultados e
7. Elaboração das conclusões e recomendações a partir da análise dos resultados

(MONTGOMERY, 1991).

3.1 Equilíbrio líquido-líquido

O estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) é muito importante para a indústria química tanto para planejamento quanto para projeto e análise de várias operações. A modelagem e a simulação de processos de separação também estão intrinsecamente relacionadas aos métodos termodinâmicos usados para o cálculo do equilíbrio de fases, cujo objetivo principal é determinar corretamente o número e o tipo de fases presentes, além da distribuição dos componentes entre estas fases no estado de equilíbrio termodinâmico (BURGOS-SOLÓRZANO; BRENNECKE; STADTHERR, 2004).

As pesquisas desenvolvidas sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, à pressão e temperatura fixas, poderão formar duas fases e quais são suas composições quando estas estão em equilíbrio (SANTIAGO, 2005).

O conhecimento do equilíbrio de fases de sistemas contendo a mistura reacional do biodiesel é essencial para o entendimento do seu processo de separação, aumento da taxa de reação e da seletividade do produto desejado (NEGI et al., 2006).

Alguns pares de líquidos puros, se misturados em proporções adequadas a determinadas temperaturas e pressões, não formam uma única fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas que possuem composições diferentes. Isto acontece porque o estado bifásico se encontra mais estável que o estado monofásico. Se as duas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

O critério geral de equilíbrio de fases sugere que, na mesma temperatura e pressão a condição de equilíbrio entre várias fases, está satisfeita quando as espécies químicas presentes no sistema apresentam o mesmo potencial químico (μ) em todas as fases. Desta forma, para π fases e n espécies químicas (LEVINE, 1995):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

Assumindo que as fases em um sistema aquoso bifásico estão em equilíbrio, à predição da formação de duas fases e a predição do estado de equilíbrio (composição, densidade, etc.) podem ser feitas igualando-se os potenciais químicos dos componentes.

Outra forma do critério geral de equilíbrio de fases é obtida ao se introduzir a fugacidade (\hat{f}) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000):

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (2)$$

Este critério estabelece que para haver o equilíbrio em fases múltiplas, nas mesmas temperatura T e pressão P , a fugacidade de cada componente deve ser igual em todas as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

Em um sistema multicomponente e multifásico, o número de variáveis necessárias que definem o estado de equilíbrio é determinado pela Regra de Fases de Gibbs, em que F pode ser alternativamente interpretado com o número de graus termodinâmicos de liberdade e definido como o número de parâmetros intensivos que podem ter uma variação independente (CALLEN, 1985).

$$F = 2 - \pi + n \quad (3)$$

Onde:

π = número de fases

n = número de espécies químicas independentes que compõem o sistema.

Em um sistema aquoso que possua duas fases ($\pi = 2$), o número de variáveis que serão especificadas, será igual ao número de espécies químicas independentes presentes no sistema.

De forma geral, o problema do equilíbrio de fases líquido-líquido é formulado em função da energia livre de Gibbs de duas formas distintas: minimização direta da energia livre de Gibbs ou resolução do sistema de equações de isofugacidade sujeita as restrições do balanço de massa. A temperatura e pressão constantes, e composição global especificada, a minimização da energia livre de Gibbs é condição necessária e suficiente para a determinação da condição de equilíbrio do sistema. Por outro lado, a resolução do sistema de equações de isofugacidade é condição necessária, mas não suficiente para o equilíbrio, visto que, não se pode distinguir entre as soluções qual delas corresponde ao mínimo global e, portanto definir a condição termodinamicamente estável (FERRARI, 2008).

A energia de Gibbs é uma função de: composição, temperatura e pressão. A composição normalmente é dada em mols, como mostra a equação (4).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

Sendo:

i = Espécie no sistema;

G =Energia de Gibbs

n = Numero de mols;

V = Volume;

P = Pressão;

S = Entropia;

T = Temperatura e

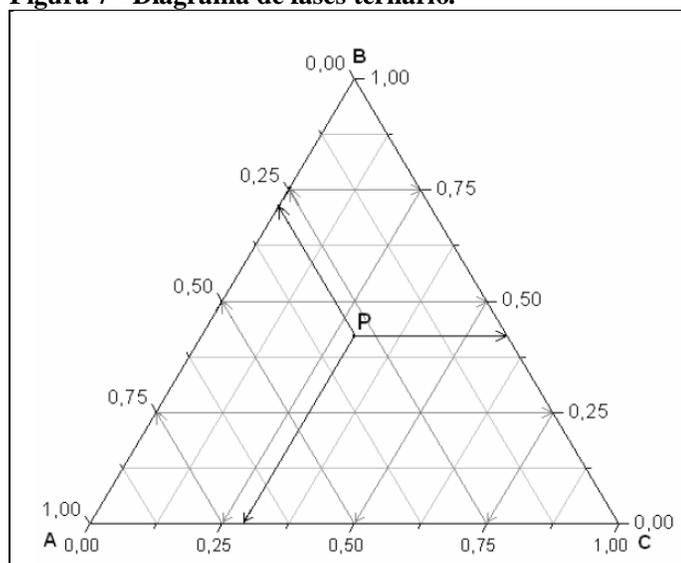
μ = Potencial químico.

3.1.2 Diagrama de fases ternário

Sistemas de três componentes são representados por diagramas ternários (Figura 7), as composições são indicadas por um ponto em um triângulo equilátero. A leitura desse ponto é feita da seguinte forma:

As distâncias entre o ponto P e os lados do triângulo são correspondentes às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Nos vértices dos triângulos estão os componentes puros e em cada um dos lados estão representadas as misturas binárias entre os componentes que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Figura 7 - Diagrama de fases ternário.



Fonte: HACKBART, 2007

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, os casos mais comuns de representação de equilíbrio ternário são:

Tipo 0: possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível, não ocorrendo formação de fases quando se tem apenas duas espécies.

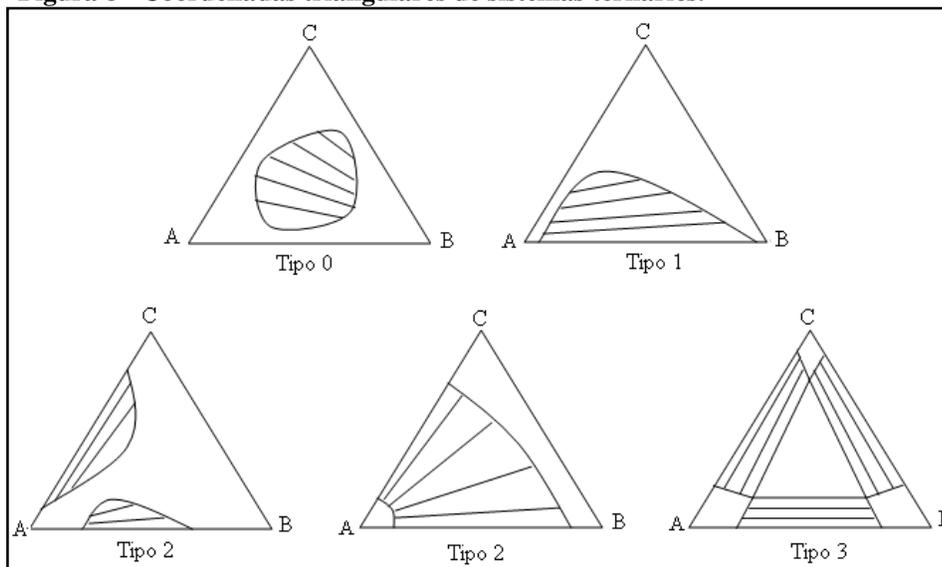
Tipo 1: ocorre a formação de duas fases separadas por uma superfície onde os pontos interfaciais das fases são chamadas linha de amarração, as linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio o sistema pode ter três pares binários ou não. O par A-B é parcialmente miscível e os componentes A e B são dissolvidos em alguma proporção em C. Esse tipo é muito comum para o equilíbrio entre biodiesel (A), glicerina (B) e álcool (C).

Tipo 2: os pares A-B e A-C são parcialmente miscíveis e o componente B dissolve em alguma proporção no componente C, na temperatura determinada no experimento, isso explica a não formação de fase entre B e C.

Tipo 3: o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área (MACHADO, 2007).

Os quatro tipos estão representados na Figura 8.

Figura 8 - Coordenadas triangulares de sistemas ternários.



Fonte: ARAÚJO, 2011.

Existem dois métodos experimentais distintos para obtenção dos dados de ELL: método de análise e método de titulação ou índice de refração. O método de titulação é o mais usado por ser de fácil realização. Neste método a transição de fase é indicada pelo desaparecimento ou aparecimento da turvação, de modo geral quando o sistema muda de uma para duas fases se torna turvo quando ocorre o contrário há o desaparecimento da turvação, a partir da titulação de outro composto, que dá origem a curva binodal, trata-se em síntese de um método visual, que apresenta resultados relativamente seguros, mas que pode apresentar certo erro experimental quando um dos compostos apresenta baixa composição no ponto de equilíbrio (MACEDO, 1984).

4 METODOLOGIA

3.1 Extração do óleo de chichá

As sementes de chichá, colhidas na cidade de Maceió- AL em setembro de 2011, foram secadas em estufa por 120 horas a uma temperatura entre 60 e 70°C. Decorrido esse período, foram descascadas para facilitar o processo de extração do óleo. Na extração, foi utilizada uma prensa modelo TE-098 da Tecnal (Figura 9).

Figura 9 - Prensa hidráulica utilizada para extração de óleo de chichá.



Fonte: Autor, 2012.

As amostras utilizadas foram de 100, 200, 300 e 400 g de semente descascada e a pressão de extração foi mantida em 495 kgf/cm². Cada extração durou 3 horas. Adaptado de (MANGAS et al., 2011).

Após a extração, o óleo foi submetido a um tratamento através dos processos de filtração e secagem. Na filtração a vácuo, utilizou-se papel filtro com porosidade de 2,0 micras como meio filtrante, com o objetivo de reter os resíduos sólidos em suspensão. A secagem foi realizada a 60°C utilizando sulfato de magnésio (MgSO₄) P.A. como agente secante.

3.2 Caracterização do óleo de chichá e biodiesel produzido a partir do mesmo

A caracterização do óleo de chichá foi realizada segundo normas pré-estabelecidas, as propriedades avaliadas foram:

- Viscosidade cinemática;
- Massa específica;
- Índice de acidez;
- Índice de saponificação;
- Ponto de congelamento;
- Umidade.

3.2.2 Viscosidade cinemática

Expressa a resistência oferecida ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado do sistema de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel, alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. (BIODIESELBR, 2007).

Procedimento:

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D445 (2006), utilizando um viscosímetro de Ostwald. Foram adicionados com o auxílio de uma pipeta, cerca de 8 mL de amostra no capilar do viscosímetro. A temperatura do procedimento (40°C) foi controlada através de um banho termostático como mostra a Figura 10. Para calcular a viscosidade, foi medido o tempo de escoamento da amostra e introduzido na equação 5.

Figura 10 - Viscosímetro e banho termostático utilizados nas análises de viscosidade cinemática.



Fonte: Autor, 2012.

Cálculos:

$$\text{Viscosidade} = T \times C \quad (5)$$

Sendo:

T = tempo de escoamento (segundos)

C = constante do viscosímetro (mm^2/s^2)

O valor da constante do viscosímetro utilizado foi 0, 2272 mm^2/s^2 .

3.2.3 Massa específica

Densidade absoluta ou massa específica é uma característica própria de cada material, por isso é classificada como sendo uma propriedade específica. O termo densidade absoluta é geralmente atribuído para representar a razão entre a massa e o volume de objetos sólidos (ocos ou maciços) e massa específica é definido para representar a razão entre a massa e o volume de líquidos e substâncias.

Procedimento:

A determinação da massa específica foi feita segundo a norma ASTM D4052 (2011), utilizando um densímetro digital da AntorPaar (Figura 11), modelo DMA 35 n. A amostra foi resfriada em banho termostático até atingir a temperatura de 20°C e em seguida, foi inserida no densímetro. Realizaram-se leituras diretamente no visor do equipamento. Para maior precisão nos resultados, o experimento foi realizado em triplicata.

Figura 11 - Densímetro digital utilizado nas análises de densidade.



Fonte: Autor, 2012.

3.2.4 Índice de acidez

O índice de acidez está relacionado ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra de óleo. A sua determinação fornece um dado muito importante na avaliação do estado de conservação do óleo, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer à hidrólise do triacilglicerídeo levando ao aparecimento de ácidos graxos livres. No biodiesel o monitoramento da acidez é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. (MORETTO; FETT, 1989).

Procedimento:

O índice de acidez foi determinado por meio de um titulador automático- KEM AT-500N (Figura 12). O procedimento está de acordo com a norma ASTM D664 (2011).

Foram dissolvidos aproximadamente 5 gramas da amostra em 125 mL de uma mistura de isopropanol (50%) e 2 - propanol (49,5%) contendo uma pequena quantidade de água (0,5%). Esta solução foi titulada com hidróxido de potássio. O resultado foi indicado no visor do titulador.

Para uma maior precisão do resultado, mediu-se o índice de acidez em triplicata.

Figura 12 - Titulador automático utilizado na determinação do índice de acidez.



Fonte: Autor, 2012.

3.2.5 Índice de saponificação

O índice de saponificação (*I.S.*) é definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de 1 grama da amostra (óleo ou gordura).

Procedimento:

O procedimento é descrito de modo simplificado a seguir e está de acordo com a norma ASTM D5558 (2011).

Pesou-se 5g de óleo em três balões de fundo chato de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 50 mL da solução alcoólica a 4% de KOH. Em outro balão, inseriram-se apenas os 50 ml de solução alcoólica, para determinar a prova em branco.

Os balões de fundo chato foram conectados a um sistema de refluxo, sob uma temperatura em torno de 70°C, mantendo-os por um período de 1 hora. Passado este período os frascos foram desconectados dos seus respectivos condensadores. O sistema reacional descrito está de acordo com a Figura 13.

Após o esfriamento dos frascos foi adicionado 1 mL de fenolftaleína 1% em cada um dos frascos. Usou-se como titulante uma solução de ácido clorídrico 0,5 Molar, previamente padronizada. Sob uma agitação vigorosa, a titulação se deu até o desaparecimento da cor rósea.

Figura 13 - Sistema reacional sob refluxo para determinação do índice de saponificação.



Fonte: Autor, 2012.

Cálculos:

Para o cálculo do índice de saponificação, é utilizada a equação (6):

$$I.S. = \frac{(V - V_b) \times f \times 28,05}{m} \quad (6)$$

Sendo:

V_B = Volume (mL) gasto na titulação do branco;

V = volume (mL) gasto na titulação da amostra;

f = Fator da solução de HCl 0,5 Molar;

m = massa (g) da amostra.

O índice de saponificação serve para estimar o peso molecular médio (P_m) do óleo, através da Equação 7. Um equivalente químico de triacilglicerídeo equivale a 3 equivalentes de KOH ($P_m = 56$).

$$P_m = \frac{3 \times 56 \times 1000}{I.S.} \quad (7)$$

3.2.6 Ponto de congelamento

O ponto de congelamento de uma amostra é determinado pela temperatura de formação dos primeiros cristais.

Procedimento:

Para a determinação do ponto de congelamento uma quantidade do óleo de aproximadamente 10g foi colocada em um tubo de ensaio e, em seguida, foi introduzido um termômetro preciso. A amostra foi resfriada, com o auxílio de um banho termostático até 0 °C.

3.2.7 Umidade

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. Na realidade, não é somente a água a ser removida, mas outras substâncias que se volatilizam nessas condições.

Presente na matéria prima a umidade pode promover a desativação de catalisadores básicos e, posteriormente, forma ácidos graxos livres (CANDEIA, 2008).

O aquecimento direto da amostra a 105°C é o processo mais usual, o resíduo obtido no aquecimento direto é chamado de resíduo seco.

Procedimento:

De 2 a 10 g da amostra foram pesadas em cápsula de porcelana, previamente tarada. Essas amostras foram aquecidas durante 3 horas em 105 °C. Em seguida, esperou resfriar em

dessecador até a temperatura ambiente e pesou-se novamente. Esta operação de aquecimento e resfriamento foi repetida até obter peso constante.

Cálculos:

$$Umidade = \frac{(100 \times n)}{m} \quad (8)$$

Sendo:

n = Perda de massa em gramas;

m = Massa em gramas da amostra.

Para o biodiesel de chichá foram determinados, utilizando a mesma metodologia utilizada para analisar o óleo de chichá, os seguintes parâmetros:

- o Viscosidade;
- o Densidade;
- o Índice de acidez;
- o Umidade.

3.3 Produção do biodiesel de chichá

Para produção de biodiesel foi usada a técnica do planejamento fatorial completo, que busca avaliar a influencia de cada variável estudada.

O objetivo do planejamento experimental é usar princípios estatísticos para extrair do sistema em estudo, o máximo de informação, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica. O principal aspecto a ser definido no planejamento é que tipo de informação deve ser buscado, isto é, ao final dos experimentos o que se quer saber. Dependendo do que se queira, algumas técnicas serão mais vantajosas, enquanto outras serão simplesmente inócuas (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Procedimento:

Para a execução do estudo das variáveis, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^4 . Neste planejamento foram consideradas quatro variáveis quantitativas (temperatura, quantidade de álcool, quantidade de catalisador e tempo), resultando em 16 experimentos distintos, que foram realizados em duplicata totalizando 32 reações. Os níveis e as variáveis estão expostos na Tabela 1. O intervalo das variáveis foi escolhido através de estudos

preliminares. Os valores utilizados foram: temperatura a 30 e 70°C; razão de número de mols óleo/álcool 1:6 e 1:10; quantidade de catalisador de 0,5 e 1,5% da massa de óleo e tempo de reação 0,5 e 2 h. A Tabela 2 apresenta a matriz de experimentos para o planejamento experimental. Nesta tabela, o nível -1 representa o limite inferior, enquanto que o nível +1 representa o limite superior de cada variável. Além disso, X1 representa a temperatura; X2 a razão molar óleo/álcool; X3 a quantidade de catalisador em relação à massa de óleo e X4 o tempo de reação.

Tabela 1 - Variáveis selecionadas para o estudo da produção do biodiesel.

Níveis	Variáveis			
	X1	X2	X3	X4
-1	30°C	1:6	0,5%	0,5h
+1	70°C	1:10	1,5%	2,0h

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 2 – Planejamento fatorial completo 2⁴.

Ensaio	Temperatura	Razão óleo/álcool	Massa de catalisador	Tempo de reação
1	1(70 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	1(2,0 h)
2	-1(30 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	1(2,0 h)
3	1(70 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	1(2,0 h)
4	-1(30 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	1(2,0 h)
5	1(70 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)
6	-1(30 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)
7	1(70 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)
8	-1(30 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)
9	1(70 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)
10	-1(30 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)
11	1(70 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)
12	-1(30 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)
13	1(70 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)
14	-1(30 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)
15	1(70 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)
16	-1(30 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)

Fonte: Autor, 2012.

Foram realizados experimentos de maneira aleatória, logo a numeração não corresponde à ordem em que são realizados os experimentos e, em cada experimento, será produzido biodiesel etílico de chichá.

O cálculo da quantidade de etanol e hidróxido de sódio depende das condições operacionais dos ensaios apresentados na Tabela 2.

As reações de transesterificação para a produção do biodiesel de chichá, por catálise homogênea, foram realizadas em unidade piloto. Para esta reação, o catalisador foi o hidróxido de sódio (NaOH) P.A. e o álcool foi o etanol anidro (CH₃CH₂OH) P.A.

O óleo de chichá foi adicionado ao reator com agitação magnética e com banho termostaticado. A agitação foi mantida constante em torno de 250 rpm e a temperatura foi controlada em 30 ou 70°C, de acordo com as condições de estudo. Após o óleo atingir a temperatura desejada, foi adicionado ao reator à mistura de álcool e catalisador, nas quantidades e temperatura de estudo, estabelecendo esse momento como o início da reação. Passado o tempo pré-estabelecido de reação, a amostra é retirada do reator e é levada a centrifuga para separação das fases biodiesel e glicerina (NUNES et al., 2009).

Os objetivos da purificação são diminuir o pH que, inicialmente, está entre 10 e 11 para o pH entre 5 e 7, especificado pela ANP; retirar a glicerina formada, induzindo a separação de fases e por fim, retirar as impurezas do óleo. Conhecido com lavagem do biodiesel, o procedimento consiste em fazer lavagens sucessivas até chegar às especificações pré-estabelecidas.

Procedimento:

Pesagem do biodiesel de chichá;

Adição de 1/4 dessa massa de ácido sulfúrico diluído 1:1000 (pH = 2);

Centrifugação e descarte da parte inferior da separação;

Determinação do pH do biodiesel (líquido sobrenadante). Se pH >7 adiciona-se água destilada (pH = 5) equivalente a 1/4 da massa inicial do biodiesel. Caso o pH continue maior que 7 será feita nova lavagem com água destilada e assim sucessivamente até atingir o pH na faixa entre 5 e 7.

O ácido sulfúrico diluído é utilizado apenas na primeira lavagem. As lavagens seguintes são feitas com água destilada. Após as lavagens, a amostra de biodiesel deve estar livre do solvente água e para este fim, é usado como agente dessecante o sulfato de magnésio. Ao se adicionar o ácido sulfúrico, houve uma separação de fases na qual a parte mais leve era constituída de ésteres etílicos e a porção mais densa era constituída de glicerina e água.

Ao término do processo de lavagem, o pH do biodiesel apresenta um valor bastante próximo do referente à água destilada, este é o indicativo de que o catalisador presente no biodiesel já foi removido (PEITER; CARVALHO; SOLETTI, 2010).

A determinação do rendimento em biodiesel foi realizada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo VARIAN a gás, modelo CP-3800 com detector de ionização em chama e uma coluna apolar de 2,3 m. A temperatura do detector foi mantida a 250 °C e a do

injetor em 240 °C. A temperatura do forno é programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O padrão interno utilizado foi o trioctanoato de glicerila (0,008 g de tricaprilina), o Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), é o gás de arraste.

As amostras analisadas são preparadas a partir da mistura de 1 mL de solução padrão (tricaprilina em hexano) com cerca de 0,15 g do biodiesel. Utilizando uma seringa de vidro de 10 µL, injetasse 1 µL da amostra no equipamento. Para uma maior precisão nos resultados as análises foram feitas em duplicata.

O rendimento em ésteres é calculado através da equação 9:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_s \times f \times 100}{A_{\text{tricaprilina}} \times m_s} \quad (9)$$

Onde:

$m_{\text{tricaprilina}}$ é o peso do padrão interno;

A_s é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra;

f é o fator de resposta;

$A_{\text{tricaprilina}}$ é a área do pico referente ao padrão interno;

m_s é o peso da amostra.

O fator resposta foi encontrado pela análise cromatográfica de uma amostra com 100% de rendimento em biodiesel de chichá. Essa amostra foi obtida a través da realização do ensaio 10 (Tabela 2) em duas reações sucessivas. Tomou-se o resultado da primeira reação como massa de óleo para a realização da segunda reação, mantendo os parâmetros usados na primeira, mas com a massa de biodiesel da primeira servindo como massa de óleo para segunda. Para garantir que a reação obteve 100% em rendimento de biodiesel de chichá, analisou-se o resultado da segunda reação através de análise de RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear).

Através dos dados experimentais obtidos, foram calculados os efeitos de cada variável isolada bem como as interações entre elas, com o uso do software STATISTICA 7.0.

3.4 Obtenção das curvas de equilíbrio

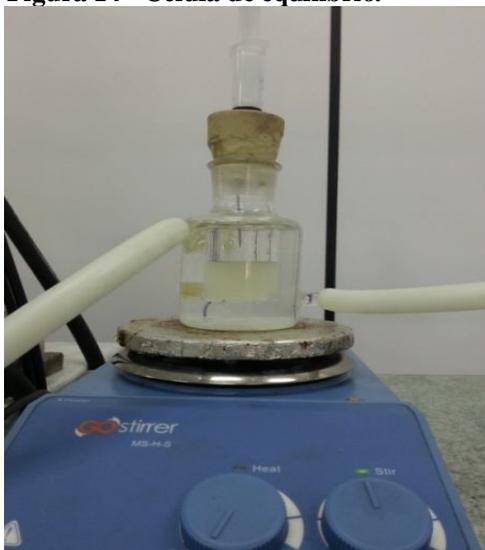
Para adequar a condição operacional de obtenção do biodiesel e aperfeiçoar a etapa de purificação, é importante à obtenção de dados termodinâmicos, para elaboração das curvas de equilíbrio, líquido-líquido do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina.

Foram traçadas as curvas binodais a 30, 45 e 60 °C, utilizando proporções mássicas do biodiesel obtido da reação de transesterificação.

Neste estudo foi utilizada uma célula de equilíbrio líquido - líquido encamisada com agitação magnética, com a temperatura da mistura controlada por circulação de água com auxílio de um banho termostático conforme a Figura 14.

Numa primeira etapa foi determinada a curva binodal para a fase rica em biodiesel. Com o banho termostático regulado na temperatura desejada do experimento, foi adicionado biodiesel e álcool na célula de equilíbrio em proporções mássicas de 10 gramas, por exemplo, para o primeiro ponto utiliza se 1 grama de biodiesel e 9 gramas de álcool etílico, para o segundo ponto 2 gramas de biodiesel e 8 de álcool etílico, e assim os demais pontos são realizados variando a massa de cada componente de 1 em 1 gramas.

Figura 14 - Célula de equilíbrio.



Fonte: Autor, 2012.

Em seguida adiciona-se glicerina, gota a gota, até a solução passar de límpida a turva (Figura 15), caracterizando o ponto de separação de fases. Após um período de repouso observa-se a separação de fases.

Figura 15 - Solução límpida à esquerda e solução turva à direita.



Fonte: Autor, 2012.

Numa segunda etapa, partindo da curva da fase rica em biodiesel, determinam-se pontos da curva binodal para a fase rica em glicerina. Adiciona-se álcool e glicerina em proporções mássicas definidas a partir da tendência da curva. Em seguida adiciona-se biodiesel de chichá, gota a gota, até a solução ficar turva, caracterizando o ponto de separação de fases (ARAÚJO, 2011). Com base nos resultados obtidos foram traçadas as curvas ternárias com o programa computacional *Origin 8.1*.

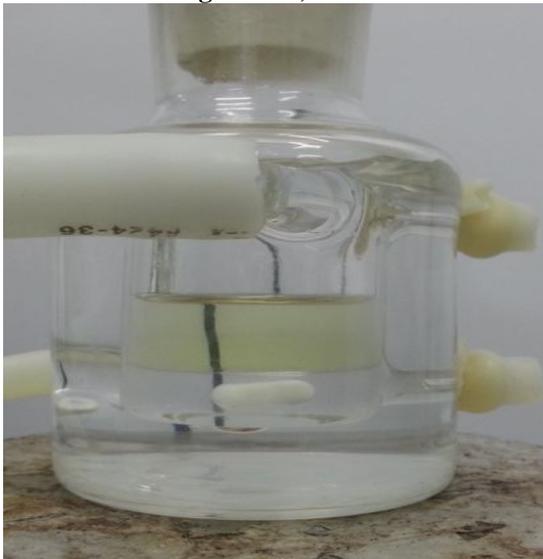
3.5 Determinação das linhas de amarração (*tie-lines*)

As linhas de amarração do sistema são determinadas a partir dos dados obtidos para as curvas binodais do biodiesel de chichá a 30, 45 e 60 °C.

O método que forma as linhas de amarração ou *tie-lines* se baseia na análise quantitativa das fases formadas a partir do equilíbrio estabelecido após o período de separação dos compostos que formam a mistura.

Para construção das *tie-lines* foram utilizados pontos abaixo da curva de equilíbrio, que formam duas fases quando em repouso (Figura 16), onde cada fase corresponde aos extremos das *tie-lines*.

Figura 16 - Sistema em equilíbrio de fases (fase superior rica em biodiesel e fase inferior rica em glicerina).



Fonte: Autor, 2012.

Analisou-se a porcentagem de álcool presente em cada fase utilizando a estufa, que funciona através da secagem do álcool em uma determinada temperatura, no caso 80°C, até que a massa permaneça constante, indicando que todo o álcool foi evaporado. Conhecendo a massa de álcool em um ponto da região de equilíbrio de fases utilizou-se um gráfico de calibração para cada fase do equilíbrio para determinação dos extremos das *tie-lines*.

Os gráficos de calibração são feitos a partir dos pontos da curva binodal, na fase rica em biodiesel traça-se um gráfico da fração de biodiesel versus a fração de álcool e na fase rica em glicerina traça-se um gráfico da fração de glicerina versus a fração de álcool. Os pontos extremos das *tie-lines* são determinados pela fração mássica de álcool encontrada experimentalmente, pela fração mássica do componente rico da fase, encontrada através do gráfico de calibração e pela fração componente restante, encontrada pela diferença: $1 - (\text{fração mássica de álcool} + \text{fração mássica do componente rico da fase})$ (PEITER; CARVALHO; SOLETTI, 2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração do óleo de chichá

Segundo Mangas et al. (2010) a extração mecânica a uma pressão a 495 kgf/cm² por duas horas, seguida de uma extração química utilizando hexano com solvente possibilita um extração de até 42% em massa de óleo. A Tabela 5 mostra o resultado das extrações de óleo de chichá.

Tabela 3 - Resultados das extrações de óleo de chichá obtidos por extração mecânica por 2 horas.

Extração	Massa de Semente (g)	Massa de Óleo (g)	Massa de óleo (%)
1	100	32,5	32,5
2	100	33,2	33,2
3	200	69,1	34,5
4	200	69,0	34,6
5	300	104,2	34,7
6	300	105,3	35,1
7	400	131,6	26,3
8	400	132,4	26,5

Fonte: Autor, 2012.

Nas condições utilizadas: pressão de 495 kgf/cm² e massas de 100, 200, 300 e 400 gramas, as extrações utilizando 100, 200 e 300 gramas de semente se mostraram mais eficientes. Isso se deve pela ocorrência de uma melhor compactação das sementes, volumes muito grande de semente são de difícil compactação e reduzem o rendimento da prensa utilizada.

Utilizando o resultado (39,7% em massa de óleo) de uma extração de 24 horas, com 300 gramas de semente, a uma pressão de 495 kgf/cm², como a quantidade máxima de óleo (100%) que se pode extrair da semente da chichá através de prensagem, foi elaborada a Tabela 4, que mostra o rendimento de cada massa de semente (porcentagem de óleo extraída em relação à porcentagem adotada como máxima) pelo tempo. E com os dados desta tabela foi traçado um gráfico de rendimento pelo tempo de extração para as quatro massas estudadas (Figura 17).

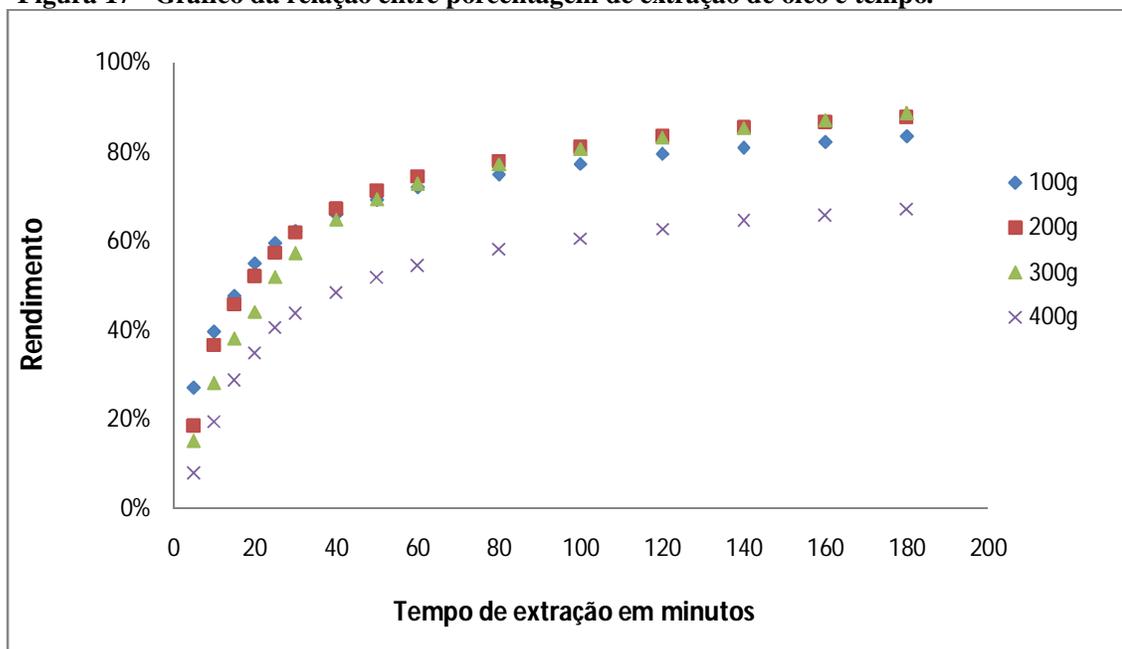
A Figura 17 mostra que em apenas uma hora de extração já foi extraído quase 80% do óleo que pode ser extraído pelo método de prensagem, não sendo viáveis extrações muito longas.

Tabela 4 - Rendimento das extrações de óleo de chichá nas massas de 100, 200, 300 e 400 gramas de semente, por tempo de extração.

Tempo (Min)	Rendimento (%)			
	100 g	200 g	300 g	400 g
5	27,1	18,5	15,2	8,0
10	39,8	36,7	28,2	19,5
5	47,7	45,8	38,1	28,7
20	55,0	52,1	44,2	35,0
25	59,6	57,3	52,0	40,5
30	62,3	61,9	57,4	43,7
40	66,1	67,3	64,9	48,5
50	69,3	71,3	69,4	51,8
60	72,1	74,6	72,8	54,5
80	74,9	78,0	77,2	58,1
100	77,3	81,0	80,7	60,6
120	79,6	83,6	83,2	62,7
140	81,0	85,5	85,4	64,6
160	82,2	86,8	87,1	65,8
180	83,5	87,8	88,8	67,1

Fonte: Autor, 2012.

Figura 17 - Gráfico da relação entre porcentagem de extração de óleo e tempo.



Fonte: Autor, 2012.

4.2 Caracterização do óleo de chichá

A Tabela 5 mostra os resultados da caracterização do óleo de chichá e a comparação com alguns resultados encontrados na literatura.

O resultado da caracterização do óleo de chichá ainda é muito divergente na literatura e órgãos importantes como a ANVISA, ainda não possui publicação sobre esse óleo.

Tabela 5 - Resultados da caracterização do óleo de chichá.

Propriedades	Resultado	Literatura
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	53,66 ± 0,04	16,14*_ 65,82**
Massa específica (g/cm ³)	0,924± 0,001	0,860*_ 0,924**
Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	2,57 ± 0,14	0,81***_ 8,05*
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	195,6 ± 2,1	175***
Umidade (%)	0,023 ± 0,01	-
Ponto de congelamento (°C)	< 0	-
Peso molecular médio (g/mol)	858,5 ± 0,9	-

Fonte: *MANGAS et al., 2011; **SALDANHA et al., 2009; ***CHAVES et al., 2004.

Os valores encontrados estão na faixa dos valores citados na literatura, porem a literatura possui uma grande divergência nos resultados, isso pode ser atribuído ao fato do óleo de chichá não ser um óleo comercial e não possuir um processo de tratamento padrão, a caracterização pode apresentar uma variação significativa dependendo do tratamento que óleo foi submetido.

4.3 Produção do biodiesel de chichá

Os rendimentos em porcentagem de biodiesel de chicha e suas respectivas médias obtidas experimentalmente em cada reação estão dispostos na Tabela 7.

As reações 6 e 10 apresentaram um alto rendimento, já as reações 8 e 15 apresentaram rendimentos muito baixos.

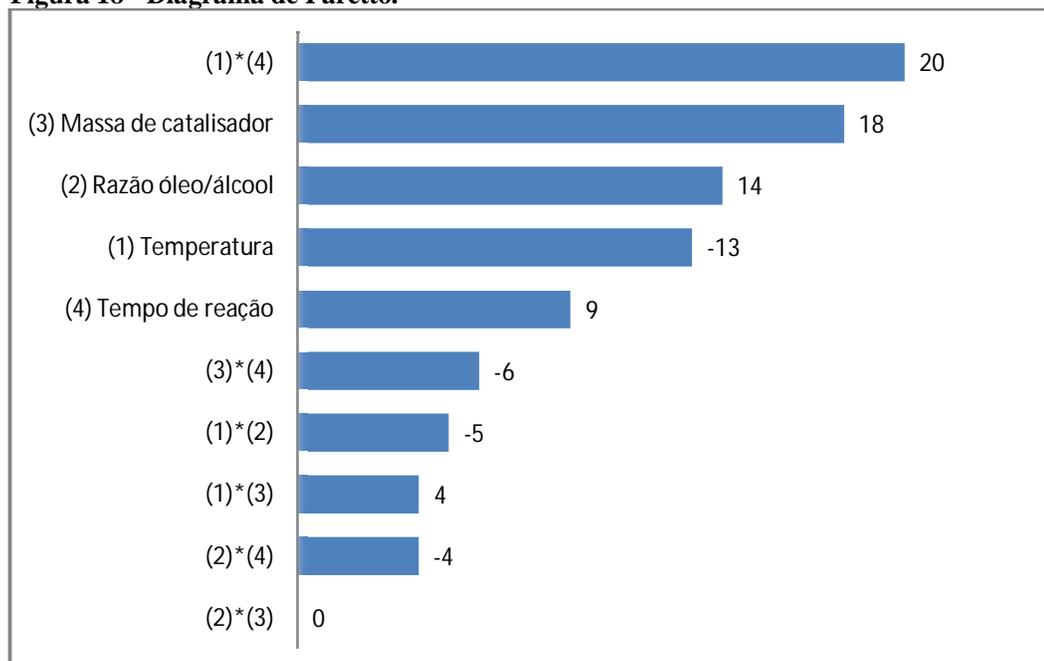
Com os resultados dos rendimentos reacionais, foram calculados os efeitos principais e de interação de dois fatores com o programa *SATATISTIC 7.0*. Os resultados dos efeitos estão explicitados no diagrama de Pareto, Figura 18.

Tabela 6 - Matriz de planejamento e rendimento.

Ensaios	Temperatura	Razão óleo/álcool	Massa de catalisador	Tempo de reação	Rendimento		Média
1	1(70 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	1(2,0 h)	90%	85, %	87,5%
2	-1(30 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	1(2,0 h)	79%	75, %	77,0 %
3	1(70 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	1(2,0 h)	84%	84%	84,0%
4	-1(30 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	1(2,0 h)	74%	80%	77,0%
5	1(70 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)	54%	71%	63,0%
6	-1(30 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)	97%	92%	94,5%
7	1(70 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)	77%	83%	80,0%
8	-1(30 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	1(2,0 h)	40%	42%	41,0%
9	1(70 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)	81%	84%	82,5%
10	-1(30 °C)	1(1:10)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)	99%	98%	98,5%
11	1(70 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)	44%	49%	46,5%
12	-1(30 °C)	-1(1:6)	1(1,5 %)	-1(0,5 h)	88%	80%	84,0%
13	1(70 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)	45%	38%	41,5%
14	-1(30 °C)	1(1:10)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)	75%	76%	75,5%
15	1(70 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)	30%	25%	27,5%
16	-1(30 °C)	-1(1:6)	-1(0,5 %)	-1(0,5 h)	75%	68%	71,5%

Fonte: Autor, 2012.

De acordo com os resultados encontrados para os valores dos efeitos, percebemos que todos os efeitos principais possuem resultados significativos e que apenas a interação entre temperatura e tempo de reação é significativa para os efeitos combinados.

Figura 18 - Diagrama de Pareto.

Fonte: Autor, 2012.

O rendimento da reação diminuiu em média 13 %, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30 °C) para o seu nível superior (70 °C), isso pode ser resultado da evaporação do álcool durante a reação, já que devido ao pequeno volume de reação o reator possuía grandes espaços vazios;

O rendimento da reação aumenta em média 14%, quando é utilizada a razão óleo/álcool 1/10 (nível superior) ao invés de 1/6 (nível inferior); isso se deve ao deslocamento do equilíbrio para o lado dos produtos, pois o excesso de reagente garante um equilíbrio favorável para os produtos;

O rendimento da reação aumenta 18%, em média, quando a massa de catalisador passa do nível inferior (0.5% da massa de óleo) para o nível superior (1.5% da massa de óleo), esse fato pode também se deve ao deslocamento do equilíbrio da reação.

O rendimento da reação aumenta 9%, em média, quando o tempo de reação passa de seu nível inferior (0,5 horas) para seu nível superior (2 horas), mesmo sendo catalisada a velocidade da reação de transesterificação para produção de biodiesel de chichá é pequena, isso pode ser explicado pela dificuldade de quebra das cadeias de ácidos graxos cíclicos (malvático e estercúlico) presente no óleo de chichá.

O rendimento da reação aumenta 20%, em média, quando a temperatura passa de seu nível superior (70 °C) para seu nível inferior (30 °C) e quando o tempo de reação passa de 0,5 horas (nível inferior) para 2,0 horas (nível superior).

4.4 Caracterização do biodiesel

Tabela 7 - Resultados da caracterização do biodiesel de chichá.

Propriedades	Resultado	Literatura	ANP**
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	6.02 ± 0,03	5,39*	3,0-6,0
Massa específica (g/cm ³)	0,932 ± 0,001	0,890*	0,850-0,900
Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	0,005 ± 0,001	0,01*	<0,5
Umidade (%)	0,019 ± 0,01	-	<0,05

Fonte: *MANGAS et al., 2011; **BRASIL, ANP, 2008.

O biodiesel de chichá apresentou viscosidade, acidez e umidade dentro dos valores especificados pela ANP para qualquer biodiesel.

A massa específica do biodiesel de chichá encontra-se fora da faixa estabelecida pela ANP.

A conversão do óleo de chichá em biodiesel resultou em uma redução da viscosidade devido à transesterificação transformar os triacilglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.

4.5 Obtenção das curvas de equilíbrio

A composição dos componentes em frações mássicas do sistema ternário, biodiesel de chichá + etanol + glicerina para construção da curva binodal a 30 °C estão dispostos na Tabela 8.

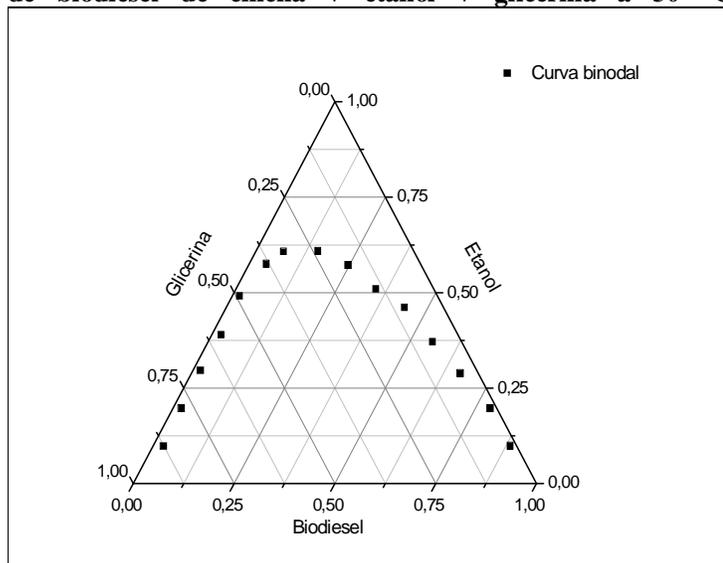
Tabela 8 – Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30 °C.

Biodiesel	Álcool	Glicerina
0,885	0,099	0,016
0,787	0,196	0,017
0,666	0,289	0,045
0,556	0,371	0,072
0,442	0,462	0,097
0,346	0,510	0,144
0,246	0,572	0,181
0,153	0,609	0,238
0,068	0,608	0,324
0,026	0,098	0,876
0,021	0,197	0,782
0,018	0,296	0,686
0,023	0,390	0,588
0,017	0,492	0,491
0,042	0,575	0,383

Fonte: Autor, 2012.

De posse dos dados obtidos experimentalmente foi colocado em gráfico a curva binodal (Figura 19) do sistema ternário a 30 °C utilizando o programa *Origin 8.1*.

Figura 19 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30 °C



Fonte: Autor, 2012.

A composição dos componentes do sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina para construção da curva binodal a 45 °C estão dispostos na Tabela 9.

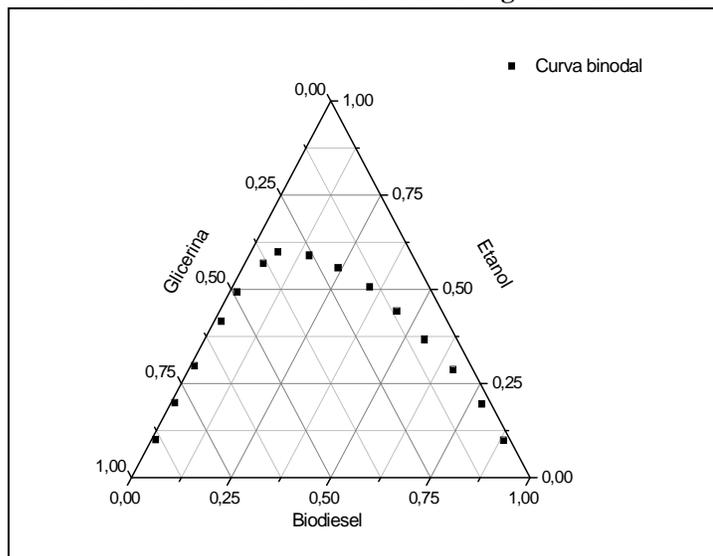
Tabela 9 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 45 °C.

Biodiesel	Álcool	Glicerina
0,884	0,099	0,017
0,781	0,195	0,023
0,664	0,287	0,050
0,551	0,367	0,082
0,445	0,442	0,114
0,344	0,506	0,149
0,240	0,558	0,203
0,150	0,590	0,260
0,068	0,599	0,333
0,010	0,102	0,889
0,009	0,199	0,792
0,010	0,297	0,693
0,017	0,416	0,567
0,017	0,493	0,490
0,045	0,570	0,385

Fonte: Autor, 2012.

A curva binodal para o sistema ternário esta explicitada na Figura 20.

Figura 20 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 45 °C



Fonte: Autor, 2012.

A curva binodal a 45 °C também mostrou um comportamento bem característico dos pontos, não tendo nenhum ponto com apreciável desvio de tendência da curva.

A Tabela 10 mostra a composição dos componentes do sistema ternário para construção da curva binodal a 60 °C.

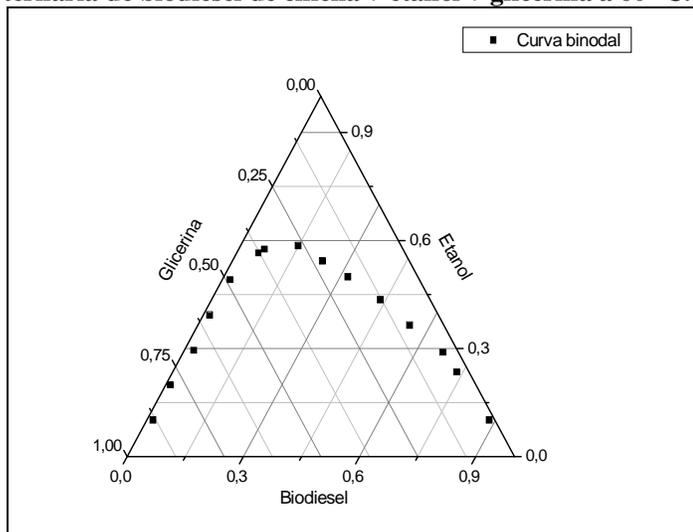
Tabela 10 - Frações mássicas dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 60 °C.

Biodiesel	Álcool	Glicerina
0,885	0,103	0,013
0,734	0,235	0,031
0,670	0,290	0,040
0,547	0,365	0,087
0,436	0,436	0,128
0,321	0,499	0,180
0,232	0,543	0,225
0,148	0,586	0,266
0,066	0,576	0,358
0,015	0,101	0,883
0,011	0,200	0,789
0,024	0,295	0,681
0,016	0,394	0,590
0,019	0,491	0,489
0,056	0,565	0,378
0,148	0,586	0,266

Fonte: Autor, 2012.

A Figura 21 apresenta a curva binodal a 60 °C

Figura 21 - Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 60 °C.

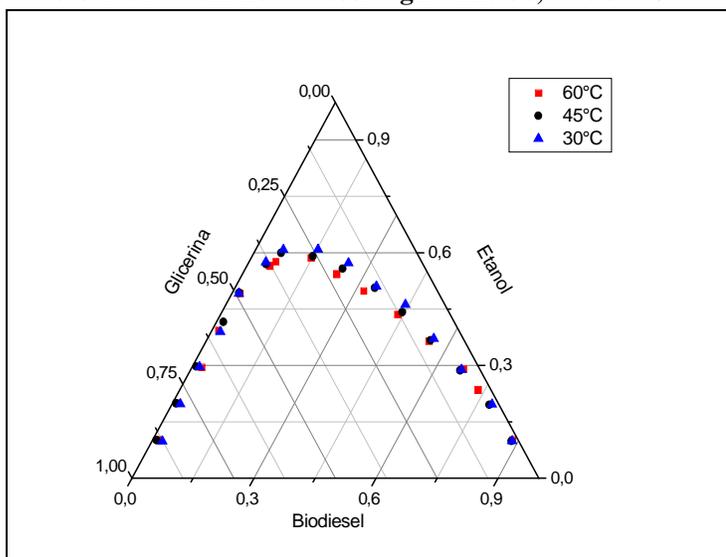


Fonte: Autor, 2012.

Assim como as curvas anteriores a curva binodal a 60 °C possui uma distribuição bem característica dos pontos, com um leve desvio de tendência do terceiro ponto da esquerda para direita da curva.

A Figura 22 mostra as três curvas sobrepostas no diagrama ternário.

Figura 22- Curva binodal obtida para uma mistura ternária de biodiesel de chichá + álcool + glicerina 30, 45 e 60 °C.



Fonte: Autor, 2012.

Para as três temperaturas estudadas o comportamento das curvas binodais se mostra muito semelhante. Verifica-se que a 30 °C ocorre um leve aumento da região de imiscibilidade (abaixo da curva), o que indica favorecimento na separação de fases do

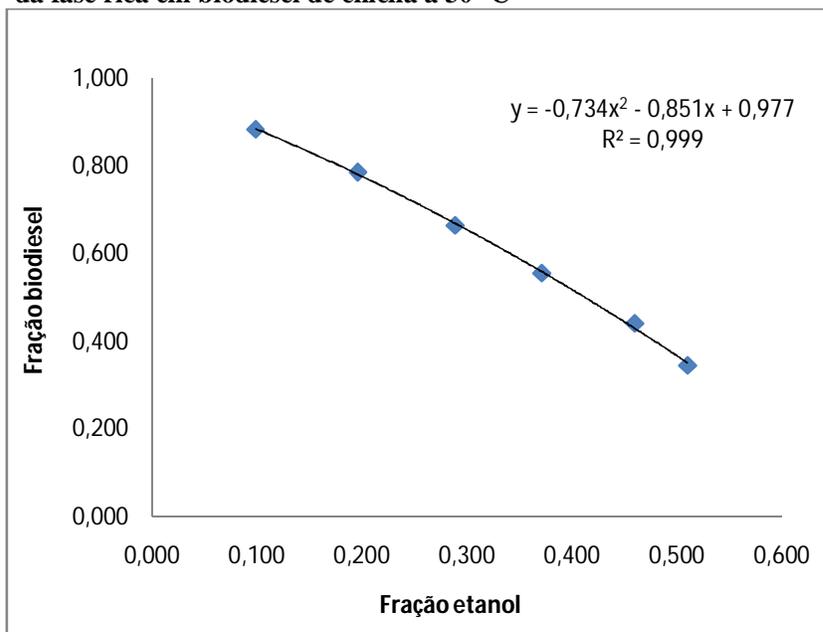
processo de produção de biodiesel de chichá nesta condição. A temperatura de 60 °C mostra uma pequena redução na região de imiscibilidade, neste caso dificultando a separação de fases para essa condição.

4.6 Determinação das linhas de amarração (*tie-lines*)

Numa primeira etapa foram analisados os pontos de separação de fases do sistema em estudo para construção de gráficos de calibração entre: biodiesel e álcool para fase rica em biodiesel e glicerina e álcool para fase rica em glicerina. Para os gráficos de calibração foram seleccionados os pontos que possuíam maior fração mássica de biodiesel para fase rica em biodiesel e maior fração de glicerina para fase rica em glicerina.

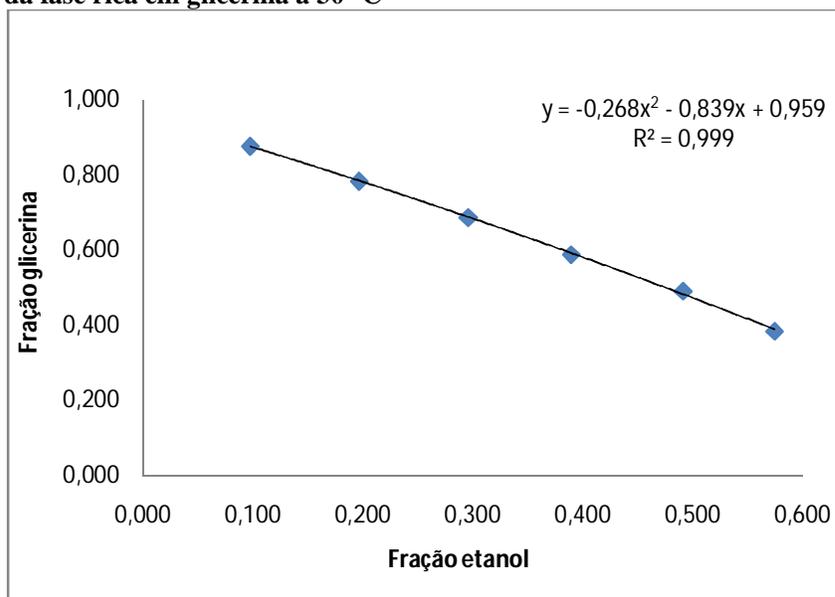
As Figuras 23 e 24 mostram respectivamente, os gráficos de calibração entre as frações mássicas, de biodiesel e etanol e glicerina e etanol.

Figura 23 - Gráfico de calibração para determinação das *tie-lines* da fase rica em biodiesel de chichá a 30 °C



Fonte: Autor, 2012.

Figura 24 - Gráfico de calibração para determinação das *tie-lines* da fase rica em glicerina a 30 °C



Fonte: Autor, 2012.

Os dois gráficos apresentaram um bom ajuste, já que os R^2 foram iguais a 0,999.

A tabela 11 mostra as frações mássicas dos pontos escolhidos abaixo da curva binodal a 30 °C.

Tabela 11 – Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 30 °C.

Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,2999	0,3986	0,3016
0,3491	0,2985	0,3524
0,3972	0,2035	0,3993
0,4510	0,0995	0,4496

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados das frações de álcool obtidos experimentalmente e com as equações obtidas nos gráficos, foram encontrados os pontos extremos das *tie-lines*. A Tabela 12 mostra os pontos que geraram as *tie-lines*.

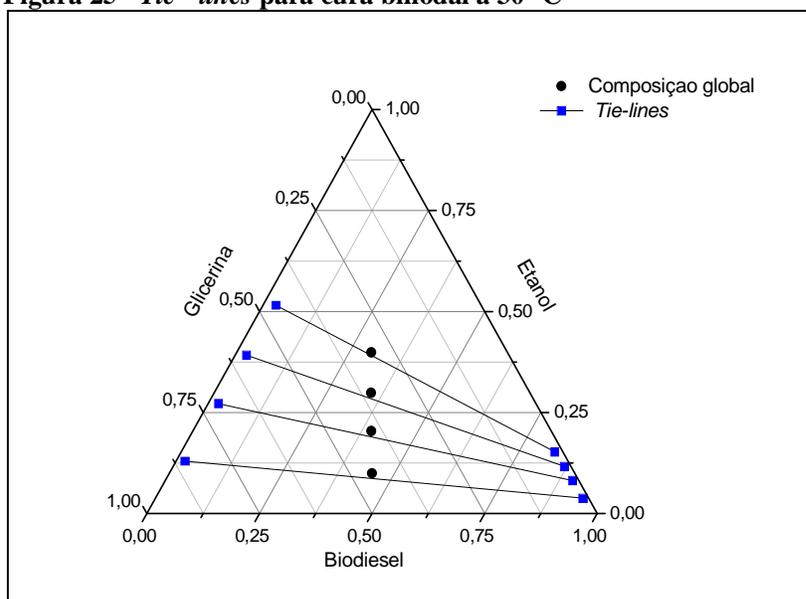
Tabela 12 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina 30 °C.

Fase rica em glicerina			Fase rica em biodiesel		
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,0280	0,5159	0,4561	0,8292	0,1530	0,0178
0,0254	0,3920	0,5826	0,8687	0,1164	0,0149
0,0229	0,2719	0,7052	0,9055	0,0814	0,0131
0,0199	0,1297	0,8504	0,9500	0,0379	0,0121

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados da Tabela 12, foram plotadas as *tie-lines* no diagrama ternário, como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Tie - lines para cura binodal a 30 °C



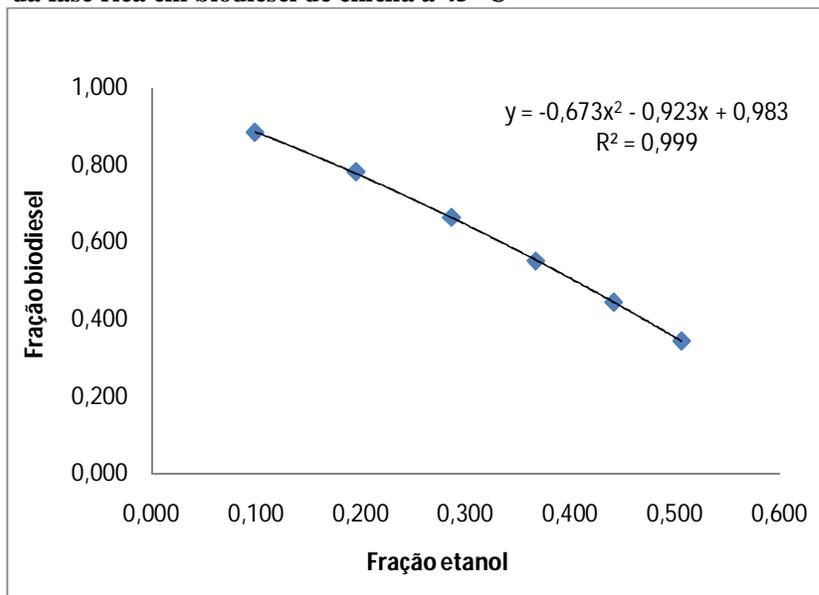
Fonte: Autor, 2012.

As *tie-lines* apresentaram uma inclinação bem característica para sistemas contendo biodiesel + álcool + glicerina, já que normalmente glicerina e álcool possuem uma maior afinidade em relação a biodiesel e álcool.

Os pontos de composição global deveriam estar sobre as *tie-lines*, mas devido à volatilidade do álcool, os valores encontrados para as extremidades das *tie-lines* apresentam uma perda de álcool o que faz a curva ficar um pouco abaixo da composição global.

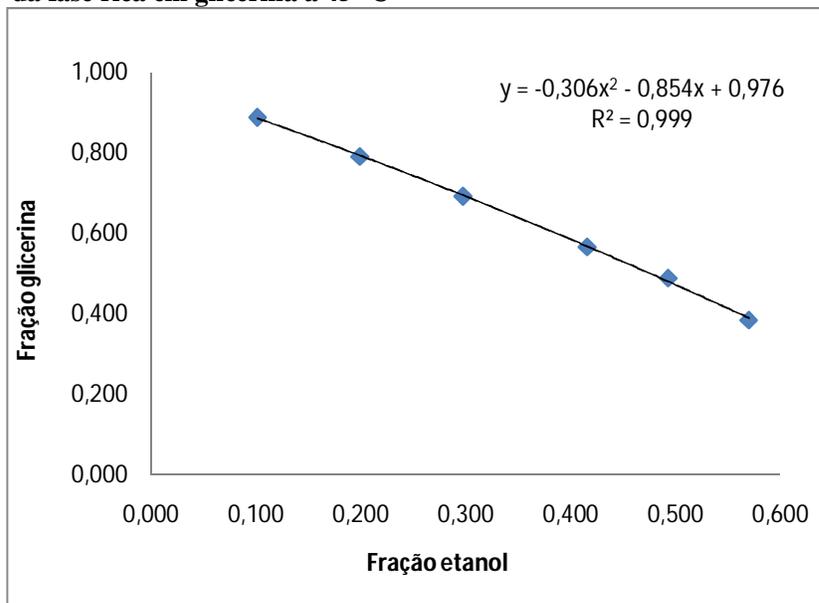
As Figuras 26 e 27 mostram respectivamente, os gráficos de calibração entre as frações mássicas, de biodiesel e etanol e glicerina e etanol.

Figura 26 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá a 45 °C



Fonte: Autor, 2012.

Figura 27 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em glicerina a 45 °C



Fonte: Autor, 2012.

A Tabela 13 mostra as frações mássicas dos pontos escolhidos abaixo da curva binodal a 45 °C.

Tabela 13 - Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 45 °C.

Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,3045	0,3963	0,2992
0,3488	0,3047	0,3465
0,4000	0,1978	0,4022
0,4545	0,1013	0,4442

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados das frações de álcool obtidos experimentalmente e com as equações obtidas nos gráficos, foram encontrados os pontos extremos das *tie-lines*. A tabela 14 mostra os pontos que geraram as *tie-lines*.

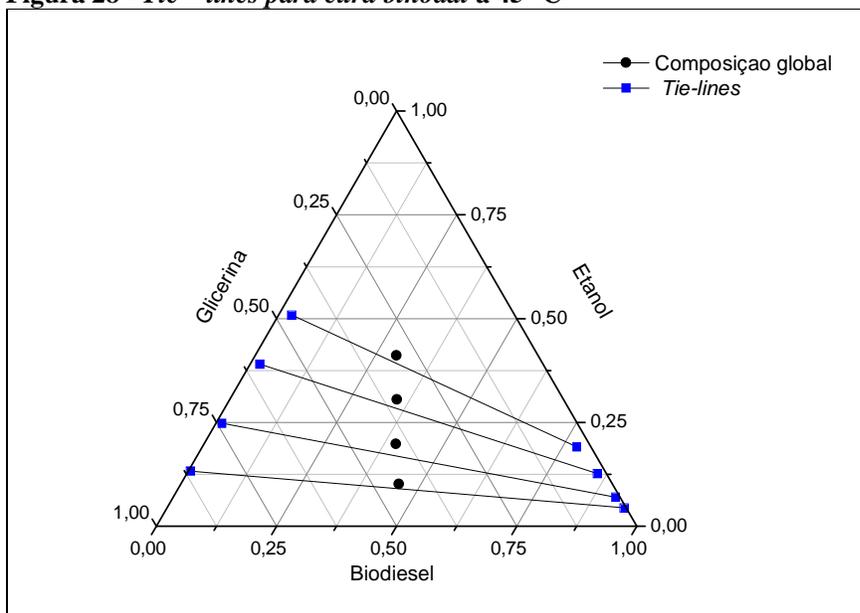
Tabela 14 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva binodal na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina a 45 °C.

Fase rica em glicerina			Fase rica em biodiesel		
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,0269	0,4947	0,4784	0,7941	0,1785	0,0274
0,0206	0,3905	0,5889	0,8546	0,1268	0,0186
0,0120	0,2484	0,7396	0,9211	0,0701	0,0088
0,0050	0,1324	0,8626	0,9513	0,0443	0,0044

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados da Tabela 14 foram colocadas no diagrama ternário as *tie-lines*, como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Tie - lines para cura binodal a 45 °C

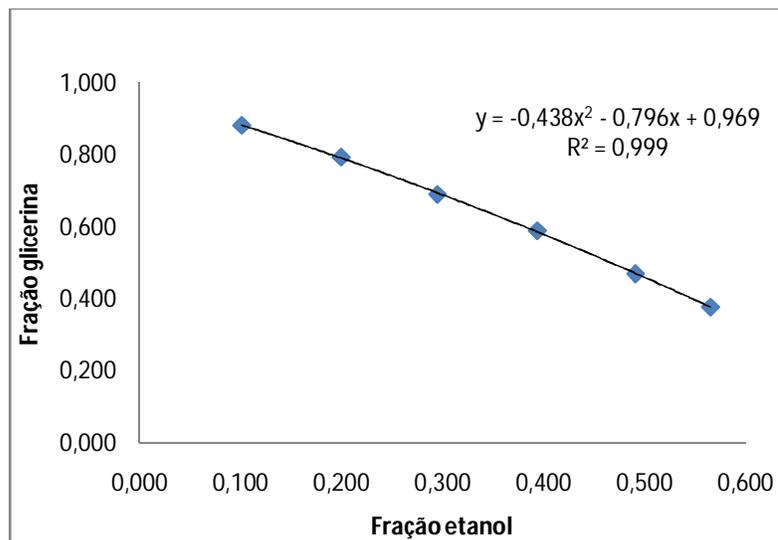


Fonte: Autor, 2012.

As *tie-lines* para a curva binodal a 45 °C também apresentaram um comportamento bem característico com um pouco mais de erro experimental devido ao aumento da temperatura.

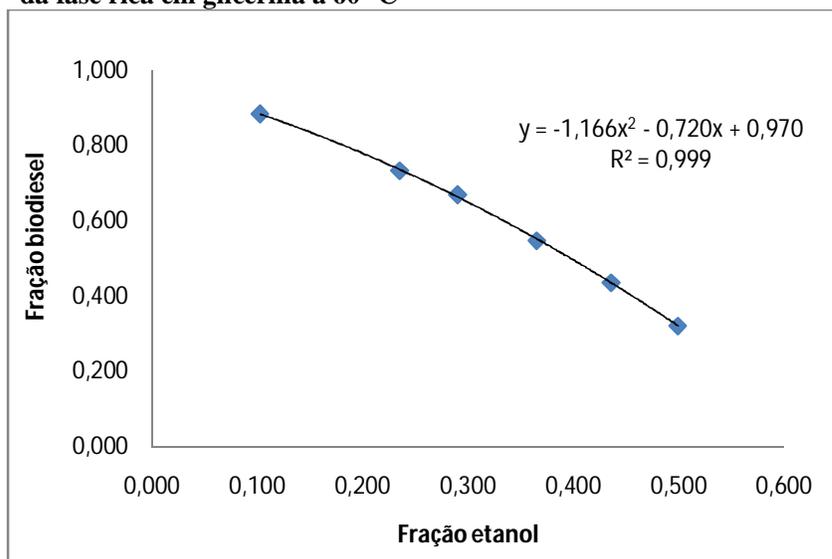
As Figuras 29 e 30 mostram respectivamente, os gráficos de calibração entre as frações mássicas, de biodiesel e etanol e glicerina e etanol.

Figura 29 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em biodiesel de chichá a 60 °C



Fonte: Autor, 2012.

Figura 30 - Gráfico de calibração para determinação das tie-lines da fase rica em glicerina a 60 °C



Fonte: Autor, 2012.

A Tabela 15 mostra as frações mássicas dos pontos escolhidos abaixo da curva binodal a 45 °C.

Tabela 15 - Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de equilíbrio de fases do sistema biodiesel de chichá + álcool + glicerina a 60 °C.

Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,4408	0,1010	0,4582
0,3965	0,2032	0,4003
0,3587	0,2933	0,3480
0,2968	0,3900	0,3132

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados das frações de álcool obtidos experimentalmente e com as equações obtidas nos gráficos, foram encontrados os pontos extremos das tie-lines. A tabela 16 mostra os pontos que geraram as *tie-lines*.

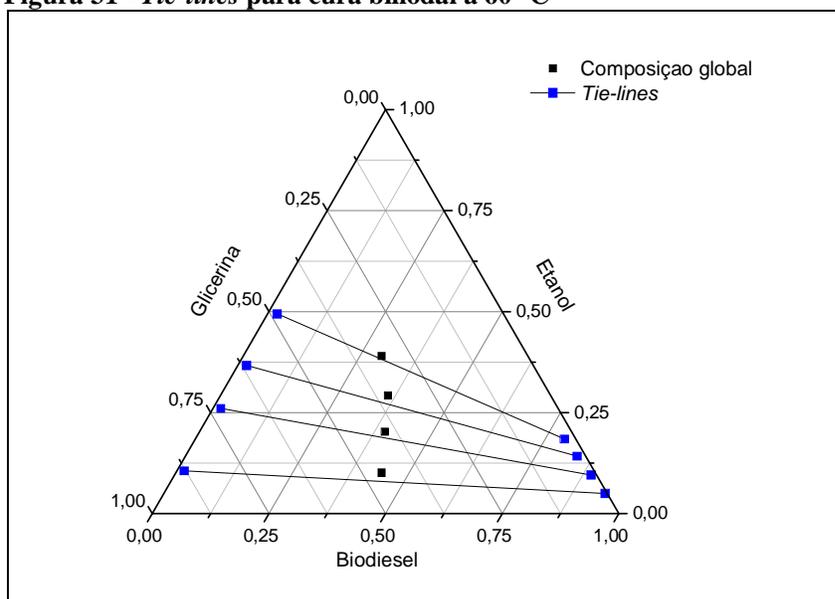
Tabela 16 - Resultado das frações mássicas dos componentes sob a curva binodal na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina a 60 °C.

Fase rica em glicerina			Fase rica em biodiesel		
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,0146	0,1059	0,8795	0,9451	0,0500	0,0049
0,0166	0,2606	0,7228	0,8929	0,0956	0,0115
0,0180	0,3672	0,6148	0,8398	0,1420	0,0182
0,0197	0,4953	0,4850	0,7906	0,1850	0,0244

Fonte: Autor, 2012.

Com os dados da Tabela 16 foram colocadas no diagrama ternário as *tie-lines* para curva binodal a 60 °C, como mostra a Figura 31.

Figura 31 - Tie-lines para cura binodal a 60 °C



Fonte: Autor, 2012.

As três curvas apresentaram *tie-lines* praticamente iguais com mudanças apenas por erros experimentais, a temperatura não teve interferência significativa nos resultados.

6 CONCLUSÃO

- A etapa de extração do óleo de chichá confirmou os estudos encontrados na literatura, mostrando que a semente possui 39,7 % de óleo na massa de semente e um perfil característico de extração.
- A etapa de produção de biodiesel de chichá mostrou que o óleo de chichá pode ser convertido com alto rendimento em biodiesel (99 %), utilizando métodos comumente usados para outros óleos.
- A etapa de caracterização do óleo e do biodiesel de chichá foi realizada de forma satisfatória, apesar de alguns parâmetros como densidade do biodiesel estar um pouco acima dos valores estabelecidos pela ANP. Ainda se faz necessária a caracterização da composição dos ésteres presente no biodiesel de chichá
- As curvas binodais obtidas para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30, 45 e 60 °C apresentaram comportamento muito semelhante e uma tendência bem definida dos pontos. Assim, para as essas temperaturas não foi observado mudança significativa no sistema.
- A determinação das linhas de amarração (*tie-lines*) do sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina a 30, 45 e 60 °C utilizando como método a análise quantitativa, foi satisfatória, chegando a resultados com boa representação.
- Evidenciou-se que a quantidade de etanol é diferença em cada fase do equilíbrio ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina, pois as linhas de amarração sofrem uma considerável inclinação para a fase rica em glicerina, mostrando que essa fase tem uma maior afinidade com o etanol em relação ao biodiesel de chichá.

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Obter a caracterização dos ácidos graxos do biodiesel de chichá para obter um maior entendimento sobre o mesmo;
- Obter os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário biodiesel de chichá + etanol + glicerina através de outras metodologias;
- Desenvolver modelagem computacional do equilíbrio de fase do sistema estudado.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. *Cerrado: espécies vegetais úteis*. Planaltina: Embrapa, p. 339, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4052**: Density and relative density of liquids by digital density meter, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D445**: Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity), 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5558**: Standard test method for determination of the saponification value of fats and oils, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D664**: Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration of the saponification value of fats and oils, 2011.
- ARAÚJO, I. C. F. J. *Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases*. 2011. 58 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- ARAUJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; DE SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco bruto (*Cocos nucifera* L.). In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 20., São Paulo, 2009.
- ARAÚJO, A. M. M.; GOMES, A. F.; SALDANHA, K. A. S.; DUARTE, I. C. N.; MATIAS, L. G. O.; SOUZA, L. D. Caracterização físico-química do biodiesel feito com a *Sterculia striata* pela via etílica utilizando iodo sublimado como catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 49., Porto Alegre – RS, 2009.
- BABU, A. K.; DEVARADJANE, G. Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: An overview. *SAE Tech. Pap. Ser.*, p.767, 2003.
- BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2 ed., Ed. Unicamp, p. 60–131, 1996.
- BIODIESELBR. KNOTHE, G. *Misturas e oleaginosas*. 10 ed, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 10 fev. 2012.
- BRASIL. ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº N° 14, DE 11.5.2012 - *DOU* 18.5.2012. Brasília, 2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 12 jan. 2013.
- BRITO, E. S.; PINTO, G. A. S.; BRUNO, L. M.; AZEREDO, H. M. C. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: A determinação dos

valores de Ph e temperatura ótimos para a atividade enzimática. *Embrapa Agroindústria Tropical*, 2003.

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, n. 2, p. 245-255, 2004.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1985.

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias*. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2008.

CHAVES, M. H., BARBOSA, A. S., MOITA, N. J. M., PIMENTEL, S. A., LAGO, J. H. G. Chemical characterization of the *Sterculia striata* St. hil.etnaud almond oil. *Quím. Nova*, v. 27, p. 404–408, 2004.

ÇETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. *Energy & Fuels*, v. 18, n. 6, p.1888 – 1895, 2004.

DUARTE, I. C. N.; ARAÚJO, A. M. M.; SALDANHA, K. A. S.; FIGUEREDO, A. L.; SOUZA, L. D.; MATIAS, L. G. O.; SOARES, A. Extração e análise de teor de água e sedimento do óleo da chicha (*Sterculia striata*). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCMBUSTÍVEIS, 2., Recife- PE, 2009.

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

FERRARI, J. C. *Equilíbrio de Fases líquido-líquido do Sistema Reacional do Biodiesel Metílico de Soja: Dados Experimentais e Modelagem*. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) - Departamento de Ciências Agrárias, Erechim, RS, 2008.

HACKBART, L. M. *Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol – Água – Solvente: Obtenção da Modelagem Termodinâmica*. 2007. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos.) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

JUNG, H.; KITTELSON, D. B.; ZACHARIAH, M. R. Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 4949-4955, 2006.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Peoria, Illinois, U.S.A., 2005.

LEVINE, I. N. *Physical chemistry*. 4 ed., New York: McGraw-Hill, 1995.

LIMA, D. G. ; SOARES, V. C. D. ; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal. Appl. Pyrolysis.*, v. 71, p. 987-996, 2004.

LORENZI, H. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. 4 ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

MACEDO, M. E. R. A. *Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases*. 1984. 454 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1984.

MACHADO, A. B. *Estudos do processo de extração líquido-líquido para a purificação do ácido acrílico*. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

MANGAS, M. B. P.; ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SANTOS, R. B.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* (chicha) oil. *Industrial Crops and Products*, 2011.

MENDONÇA, D. R. *Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de transesterificação: obtenção de biodiesel*. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2008.

MONTGOMERY, D. D. *Design and Analysis of Experiments*. 3. ed. Ed. Jonh Wiley., 1991.

MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e gorduras Vegetais: Processos e análises*. 2. ed. Universidades Federais de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. Ed.: Livraria Varela. São Paulo, 150 p, 1998.

NATUREZADIVINA. *Chicá-do-Cerrado*. Disponível em:
<<http://naturezadivina.org/textos/chicha-do-cerrado/>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMACKER, R. Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 45, p. 3693-3696, 2006.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 1. ed. Campinas: Ed., v. 1., p. 300, 1995.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. *Quim. Nova*, v. 25, 2002.

NUNES, J. C.; PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo do processo de produção para o biodiesel de girassol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z. ; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química e sociedade*, n. 28, p. 3-8, 2008.

PARENTE, E. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado*. Tecbio, Fortaleza-CE, 65p, 2003.

PAWLOWSKY, N. E.; NIXON, J. E.; SINNHUBER, R. O. Assay of cyclopropenoid lipids by nuclear magnetic resonance. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 49, n. 6, p. 387-392, 1972.

PEITER, A. S.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. *Estudo de equilíbrio de fases líquido-líquido para o biodiesel etílico de mamona*. 2010. 10 f. Monografia (Graduação em engenharia química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SALDANHA, K. A. S; DUARTE, I. C. N.; ARAÚJO, A. M. M; FIGUEREDO, A. L.; SOUZA, L. D.; MATIAS, L. G. O; SOARES, A. Analise das propriedades fluidodinâmicas do óleo de chichá (*Sterculia striata*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 49., Porto Alegre-RS, 2009.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHARES, S. *Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática*. 2009. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos e Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SANTIAGO, R. S. *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Contendo Hidrocarbonetos Aromáticos, Alifáticos e Sulfolano*. 2005. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.. Transesterification of vegetable oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 2004.

SCHRÖDER, A.; SÜDEKUM, K. H. *Glycerol as a by-product of biodiesel production in diets for ruminants*. In: INTERNATIONAL RAPESEED CONGRESS, 10., 1999, Canberra. Gosford, Australia: Regional Institute, 1999.

SILVA, A. G. M. Composição química e antinutrientes presentes nas amêndoas cruas e torradas de chicha (*Sterculia striata* A. St. Hill & Naudin). *Rev. Nutr.*, Campinas, v. 24, n. 2, p. 305-314, mar./abr., 2011.

SILVA, D. B.; SILVA, J. A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. *Frutas do cerrado*. Brasília: Embrapa; 2001.

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

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.

SOLOMONS G.; FRYHLE, C. *Química orgânica*. 7 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002.

SONNTAG, N. O. V. *Bailey's Industrial oil and fats products*. Swern, 4 ed., John Wiley: New York, v. 1, cap. 1, p. 40, 1982.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. The importance of Química Nova and Journal of The Brazilian Chemical Society for the development of chemistry in Brazil. *Journal Brazilian Chemists Society*, v. 9, n. 1, p. 199, 1998.

VIEIRA, S. *Estatística experimental*. 2 ed. São Paulo, Atlas, 1999.