



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ISYA CRISTINI FÉLIX DE ARAÚJO JORGE

EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO
BIODIESEL DE MAMONA-ETANOL-GLICERINA
UTILIZANDO A VISCOSIDADE COMO PARÂMETRO PARA A
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS FASES

Maceió
2011

ISYA CRISTINI FÉLIX DE ARAÚJO JORGE

**EQUILIBRIO DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO
BIODIESEL DE MAMONA-ETANOL-GLICERINA
UTILIZANDO A VISCOSIDADE COMO PARÂMETRO PARA A
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS FASES**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

**Maceió
2011**

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- J82e Jorge, Isya Cristini Félix de Araújo.
Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases / Isya Cristini Félix de Araújo Jorge. – 2011.
56 f.; il., tabs., graf.
- Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.
Co-Orientador: João Inácio Soletti.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2011.
- Bibliografia: f. 51-54.
Apêndices: f. 55-56.
1. Biodiesel – Equilíbrio de fases. 2. Mamona. 3. Etanol. 4. Glicerina.
I. Título.

CDU: 662.756.3

ISYA CRISTINI FÉLIX DE ARAÚJO JORGE

EQUILIBRIO DE FASES DO SISTEMA TERNÁRIO
BIODIESEL DE MAMONA-GLICERINA-ETANOL
UTILIZANDO A VISCOSIDADE COMO PARÂMETRO PARA A
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS FASES

Dissertação defendida em 27 de junho de 2011, e julgada pela comissão examinadora,
para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

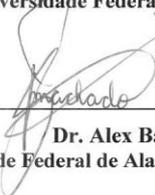
BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a Sandra Helena Vieira de Carvalho – Orientadora
Universidade Federal de Alagoas – UFAL - AL



Prof. Dr. João Inácio Soletti – Orientador
Universidade Federal de Alagoas – UFAL - AL



Dr. Alex Barreto Machado
Universidade Federal de Alagoas – PNP/PPGEQ/UFAL - AL



Prof. Dr. Cláudio Dariva
Universidade Tiradentes – UNIT - SE

*“Devemos gerar coragem igual ao tamanho
das dificuldades que enfrentamos.”*

Dalai Lama

*Dedico com muito carinho e muita saudade,
a minha Mãe e Vovó Flora, mulheres que deixaram
nesta vida exemplos de amor e sabedoria.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

A Mainha (Damares Félix) e Vovó Flora, tudo que conquistei devo a vocês.

A minha Família, em especial ao meu Avô (José Francisco), meus Irmãos (Eli, Jeane e Isac) e meu Pai (Isac), sei que posso contar sempre com vocês.

Ao meu esposo Cyro pelo incentivo e paciência.

Aos meus presentes de Deus, Cyrinho e Julinha, pelas descobertas e alegrias diárias, vocês são a razão da minha vida.

Aos professores Sandra Helena Vieira Carvalho e João Inácio Solleti, pelo incentivo e disposição em ajudar sempre.

Aos meus colegas de mestrado em especial, Soraia Cruz e Arioston Júnior, por proporcionarem momentos divertidos nesta caminhada e por se fazerem presentes nos momentos mais difíceis.

A todos os colegas do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), sempre dispostos a ajudar e compartilhar experiência.

A todos os professores do mestrado, que cada um a sua maneira estiveram presentes em minha vida.

*Agradeço a todos vocês, por terem doado algum tempo de suas vidas para contribuírem positivamente na minha. **Muito obrigada!***

RESUMO

Biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal e pode ser obtido a partir da reação de transesterificação. Este processo consiste em reagir o óleo vegetal com álcool seguida por uma etapa de purificação. O foco deste trabalho foi à obtenção das curvas binodais e a determinação das linhas de amarração para o sistema ternário biodiesel de mamona- etanol-glicerina, visando obter resultados de equilíbrio líquido-líquido que possam auxiliar a etapa de purificação do produto final da reação de transesterificação. As curvas binodais foram determinadas a temperatura de 30 °C, 45 °C e 60 °C, e as linhas de amarração foram obtidas para o sistema a 30 °C. Os parâmetros utilizados para a determinação das linhas de amarração foram a viscosidade e a densidade, ao invés da cromatografia gasosa, tradicionalmente utilizada para determinação da composição das fases. A determinação das linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, através da viscosidade da fase rica em glicerina e da fase rica em biodiesel, apresentaram resultados satisfatórios, fornecendo dados bem caracterizados do sistema. No entanto, quando da utilização da densidade das fases, os resultados não apresentaram coerência com os dados observados na literatura.

Palavras-chave: Biodiesel. Mamona. Equilíbrio de fases.

ABSTRACT

Biodiesel is a fuel derived from renewable sources as vegetable oils and animal fat and can be obtained from transesterification reaction. This process involves reacting vegetable oil with alcohol in the presence of a catalyst, followed by a purification step. The focus of this study was to determine the binodal curve and the tie lines for ternary mixtures of biodiesel from castor oil-ethanol-glycerin. The liquid-liquid equilibrium data will assist the purifying of the final product from transesterification reaction. The binodal curves were determined at 30 °C, 45 °C and 60 °C, and the tie lines were obtained for the system at 30 °C. The parameters used to determine the tie lines were the viscosity and density, instead of gas chromatography, traditionally used to determine the composition of the phases. The tie lines to the system of castor oil biodiesel - ethanol - glycerin at 30 °C obtained from the viscosity of the rich phase in biodiesel and the rich phase in glycerin, showed satisfactory results, providing data of phases composition. However, when using the density, the results were inconsistent with the observed data in the literature.

Keywords: Biodiesel. Castor. Phase equilibrium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Biodiesel	14
3.2. Biodiesel de mamona	17
3.3. Propriedades físico-químicas do óleo de mamona e do biodiesel de mamona	18
3.4. Equilíbrio líquido-líquido	19
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	22
4.1. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona	23
4.2. Índice de acidez	26
4.3. Viscosidade cinemática	26
4.4. Massa específica.....	27
4.5. Obtenção dos ésteres etílicos de mamona	28
4.6. Rendimento em ésteres etílico de mamona	30
4.7. Determinação das curvas binodais do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, 45 °C e 60 °C.....	31
4.8. Determinação das linhas de amarração (<i>tie-lines</i>) do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona	35
5.2. Índice de acidez	36
5.3. Massa específica	36
5.4. Viscosidade cinemática	37
5.5. Rendimento em ésteres etílico do óleo de mamona	38
5.6. Determinação das curvas binodais do sistema ternário biodiesel de mamona- etanol-glicerina a 30 °C, 45 °C e 60 °C.....	39
5.7. Determinação das linhas de amarração (<i>tie-lines</i>) do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina	41
6. CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE A	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Matriz Energética Brasileira 2009	14
Figura 3.2. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis na transesterificação de triglicerídeos	15
Figura 3.3. Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa)	16
Figura 3.4. (a) Mamona (b) Semente de mamona	17
Figura 3.5. Estrutura do ácido ricinoléico	18
Figura 3.6. Tipos de sistemas ternários	21
Figura 3.7. Diagrama ternário	22
Figura 4.1. Cromatógrafo gasoso	25
Figura 4.2. Titulador automático	26
Figura 4.3. Viscosímetro de vidro imerso em um banho termostatizado	27
Figura 4.4. Densímetro digital e amostra imersa no banho de gelo	27
Figura 4.5. Unidade piloto de transesterificação	28
Figura 4.6. Sistema para determinação da curva binodal	31
Figura 4.7. (a) Solução de biodiesel + etanol durante a titulação com glicerina. (b) Solução turva	33
Figura 4.8. (a) Retirada da amostra da fase superior (b) Retirada da amostra da fase inferior	33
Figura 4.9. Retirada da amostra da fase inferior com auxílio de uma seringa	35
Figura 5.1. Cromatograma de composição de ácidos graxos do óleo de mamona	35
Figura 5.2. Cromatograma para os ésteres etílicos de mamona obtidos neste estudo	38
Figura 5.3. Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C ..	39
Figura 5.4. Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 45 °C ..	40
Figura 5.5. Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 60 °C ..	41
Figura 5.6. Curvas binodais para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C (●), 45°C (■), 60°C (✱)	42

Figura 5.7. Curva da viscosidade em função da fração mássica de glicerina	44
Figura 5.8. Curva da viscosidade em função da fração mássica de biodiesel	45
Figura 5.9. Curva da viscosidade em função da fração mássica de etanol na fase rica em glicerina	45
Figura 5.10. Curva da viscosidade em função da fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel.....	46
Figura 5.11. Linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, obtidas através da viscosidade	47
Figura 5.12. Comparação entre as linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C (•) obtidas neste estudo e os obtidos a 25 °C (♦) [ARDILA, 2009].	48
Figura 5.15. Linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, obtidas através da densidade	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona	17
Tabela 4.1. Reagentes utilizados	24
Tabela 5.1. Composição dos ácidos graxos para óleo de mamona.....	35
Tabela 5.2. Índice de acidez expresso em mg KOH/g amostra	36
Tabela 5.3. Resultados da massa específica do óleo e do biodiesel de mamona	37
Tabela 5.4. Resultados da viscosidade do óleo e do biodiesel de mamona.....	37
Tabela 5.5. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.....	39
Tabela 5.6. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 45 °C.....	40
Tabela 5.7. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 60 °C.....	41
Tabela 5.8. Fração mássica dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina do sistema a 30 °C e os resultados das viscosidades.....	43
Tabela 5.9. Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30°C.....	43
Tabela 5.10. Viscosidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina dos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.....	44
Tabela 5.11. Frações mássicas dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina, referente aos pontos da curva binodal a 30 °C em função da viscosidade	46
Tabela 5.12. Fração mássica dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina do sistema a 30 °C e os resultados das densidades.....	50
Tabela 5.13. Densidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina dos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.....	50
Tabela 5.14. Frações mássicas dos componentes na fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina referente aos pontos da curva binodal a 30 °C em função da densidade	51

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com a redução da poluição ao meio ambiente e da busca pelo desenvolvimento sustentável, assim como, uma possível escassez futura de petróleo, alternativas para produção de energia estão sendo pesquisadas e desenvolvidas.

A utilização de biocombustível é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental por ser uma fonte renovável de energia e no âmbito social por proporcionar às famílias que vivem da agricultura uma nova opção de plantio gerando trabalho e renda.

De acordo com a Lei nº 11.097/2005, biodiesel é definido como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil” e sua participação é incrementada em bases econômicas, sociais e ambientais [Ministério de Minas e Energia, 2010].

O biodiesel pode ser produzido a partir da transesterificação de triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal. Neste processo, a purificação é uma etapa importante e complexa, devido às diversas variáveis que influenciam neste procedimento. Minimizar o tempo em que os coprodutos do biodiesel possam ser separados significa melhorar a eficiência econômica do processo produtivo [SANTOS *et al*, 2007]. Portanto, desenvolver um estudo de equilíbrio das fases que constitui o sistema ternário (biodiesel-etanol-glicerina) é imprescindível para otimização do processo de separação e purificação do biodiesel.

Geralmente a composição das fases de um sistema é determinada através de cromatografia gasosa. Neste estudo foi proposta a determinação da composição das fases sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C através dos parâmetros físicos viscosidade e densidade com análises rápidas e de fácil execução.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL) do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização do óleo de mamona utilizado nos experimentos. Obtenção de biodiesel de mamona a partir da reação de transesterificação etílica alcalina e caracterização do biodiesel de mamona obtido;
- Obtenção das curvas binodais do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, 45 °C e 60 °C.
- Obtenção das linhas de amarração (*tie lines*) do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade e densidade como parâmetros para a determinação da composição das fases.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, os tipos de processos utilizados para obtenção do biodiesel, bem como características do óleo de mamona para obtenção do biodiesel e suas propriedades físico-químicas. Serão abordados também conceitos a cerca do equilíbrio líquido-líquido de fases.

3.1. BIODIESEL

O biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira (**Figura 3.1.**) pelo Governo Federal, a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) em 13 de Janeiro de 2005. A nomenclatura referente ao percentual de biodiesel no diesel é denominada mundialmente de BXX, onde o a sigla XX representa a percentagem em V/V do biodiesel à mistura [BILICH E SILVA, 2006], sendo que no seu estado puro, o biodiesel recebe a denominação de B100.

A Resolução Nº 6 do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, de 16 de setembro de 2009, estabeleceu em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de janeiro de 2010.

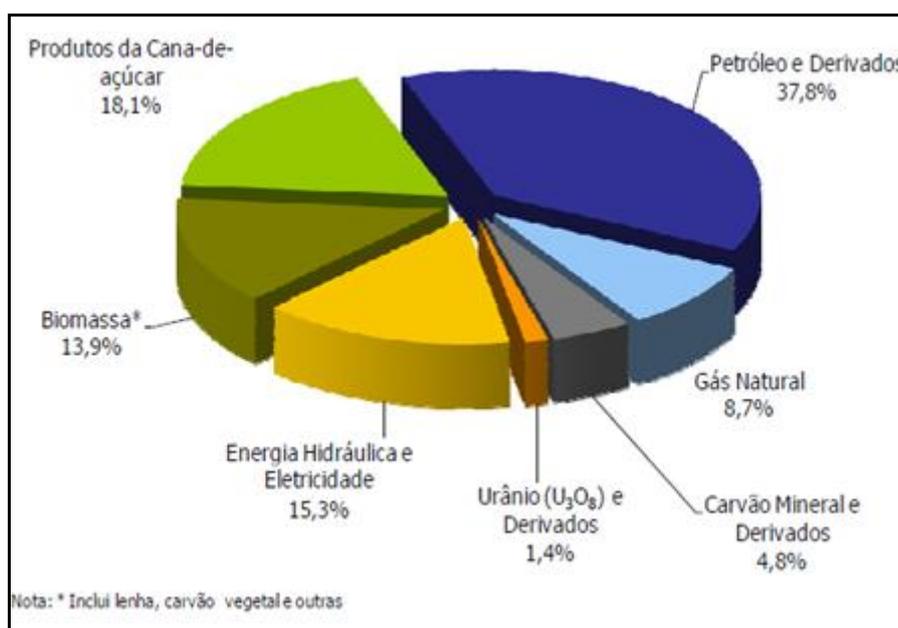


Figura 3.1. Matriz Energética Brasileira 2009. Fonte: MME, 2011.

O biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, onde triacilglicerídeo reage com álcool, normalmente de cadeia curta produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O processo total da transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados como intermediários (**Figura 3.2**).

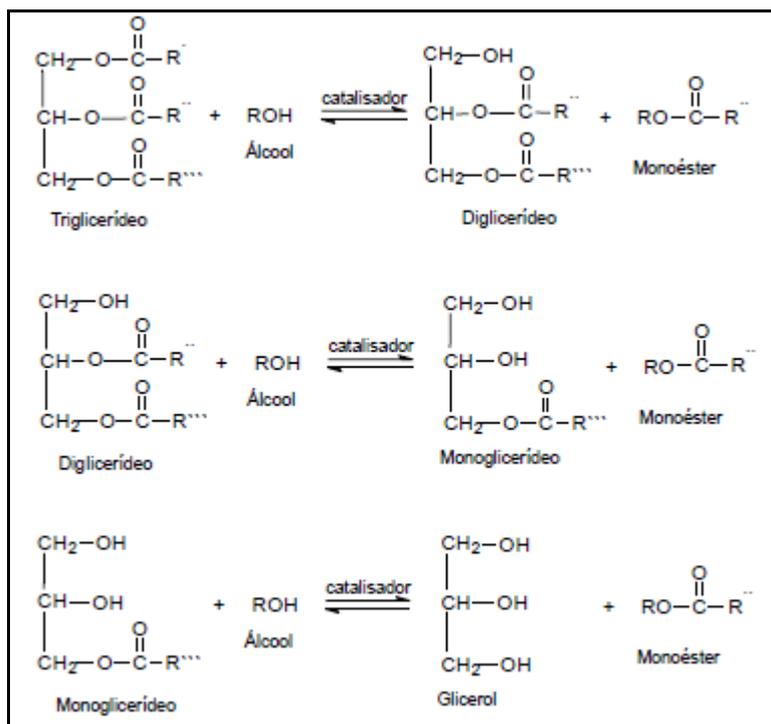


Figura 3.2. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis na transesterificação de triglicerídeos.
 Fonte: FANGRUI, M. e HANNA, M.A, 1999.

Para completar a estequiometria da reação de transesterificação é necessária uma proporção de 3:1 de álcool em relação ao triacilglicerídeo, podendo utilizar-se proporções superiores de forma a obter elevada produção de ésteres. O excesso de álcool faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação [SILVA *et al.*, 2006].

Dos álcoois de cadeia curta o metanol é o mais utilizado, entretanto este reagente é oriundo de matéria prima não renovável (petróleo) e também possui uma toxicidade muito elevada. O uso de etanol é uma boa opção, pois além de ser obtido da biomassa, o Brasil produz grandes quantidades desta matéria-prima [NETO *et al.*, 2006].

A produção de biodiesel via reação de transesterificação pode ser realizada tanto via catalise homogênea ou heterogênea. Na catalise homogênea podem-se destacar os

processos de catálise básica (NaOH e KOH) e catálise ácida (com ácidos fortes inorgânicos). No processo catalítico homogêneo, a massa catalítica permanece dissolvida no meio reacional, devendo ser removida após a síntese, entretanto esse catalisador não é utilizado novamente, sendo material de descarte e possivelmente mais um agente de poluição do meio ambiente [SOUZA *et al.* 2010]. De forma a minimizar os problemas encontrados nos processos homogêneos, tentativas de usar catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação tem sido realizadas. Estes catalisadores geralmente simplificam os processos de separação e purificação dos produtos formados durante a reação de transesterificação e podem ser facilmente separados ao final da reação [SANTOS *et al.*, 2007]. A reação de transesterificação ocorre de maneira mais rápida em presença de um catalisador alcalino do que em presença de um catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos [FERRARI *et al.*, 2005]

Outro processo para produção de biodiesel é através da reação de esterificação, (**Figura 3.3**), ocorre entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em presença de um catalisador (ácido), resultando em um éster de ácidos graxos e água.

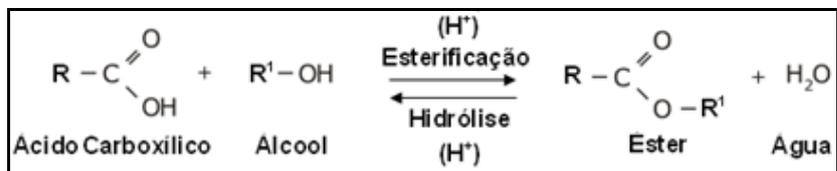


Figura 3.3. Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa). Fonte: SILVA, 2008.

A obtenção de biodiesel através da reação de esterificação torna-se atrativa no momento que matérias-primas contendo elevados teores de ácidos graxos livres podem ser utilizadas, como por exemplo, borras industriais, óleos vegetais com elevado teor de acidez, etc.

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizada a reação de transesterificação em presença de catalisador alcalino (NaOH) e etanol como agente alcóolico.

3.2. BIODIESEL DE MAMONA

A mamona (**Figura 3.4 a**) é cientificamente denominada *Ricinus communis L.*, pertence à família das euphorbiáceas. No Brasil, a mamona é conhecida sob as denominações de mamoneira, rícino, carrapateira, bafureira, baga e palma-criste. A mamona é de fácil cultivo e resistente à escassez de água, por isso é ideal para o extenso e semiárido nordeste brasileiro. O óleo é o mais importante constituinte da semente de mamona (**Figura 3.4 b**) e a composição típica em ácidos graxos pode ser observada na **Tabela 3.1**.



Figura 3.4. (a) Mamona (b) Semente de mamona.
Fonte: PLANTABIO, 2008.

Tabela 3.1. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona

Ácidos Graxos	Nº. de carbonos	Concentração (%)
Ricínoléo	C 18:1 (9)	84-91
Palmítico	C 16:0	0,9-1,5
Estearico	C 18:0	1,4-2,1
Oléico	C 18:1	3,1-5,9
Linoléico	C 18:2	2,9-6,5

Fonte: MOSHKIN, 1986.

O óleo de mamona, contém entre 85 a 90% de ácido ricínoléo (**Figura 3.5**) do total de ácidos graxos, apresentando comportamento de um álcool devido à presença de um grupamento hidroxila (OH) no carbono 12 [MENEGHETTI *et al*, 2004], tornando a solubilidade desse óleo em álcoois de cadeia curta relativamente alta.

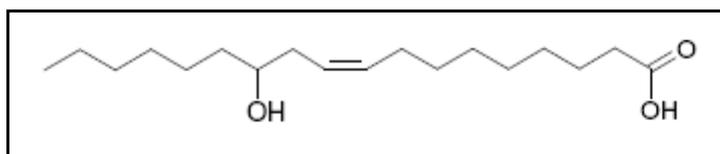


Figura 3.5. Estrutura do ácido ricinoléico.

Fonte: MENEGHETTI *et al*, 2004

A viscosidade é um problema evidente do biodiesel de mamona, pois apresenta valores elevados quando comparado ao diesel. Todavia, o uso do biodiesel de mamona em misturas com o óleo mineral constitui um artifício para corrigir tal distorção. Além disso, estudos mostram que a lubricidade do biodiesel de mamona é maior, que dos biodieseis produzidos a partir de outras matérias primas [PARENTE, 2003].

Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, a degradação do óleo durante o armazenamento e o desempenho como combustível irá determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima para ser adotada na produção comercial de biodiesel.

3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE MAMONA E DO BIODIESEL ETÍLICO DE MAMONA

A determinação das propriedades físico-químicas do óleo de mamona, antes da realização da reação de transesterificação é imprescindível, pois as características do óleo influenciarão na qualidade final do biodiesel produzido e a Resolução ANP Nº 7, de 19/3/2008 especifica as características físico-químicas para que o biodiesel possa ser utilizado comercialmente (**Apêndice A**).

A composição de ácidos graxos e seus respectivos ésteres representam dados importantes nas propriedades físicas e químicas de óleos vegetais, e conseqüentemente, nas suas aplicações. Geralmente, a composição de misturas de ácidos graxos é determinada por métodos que empregam a técnica de cromatografia em fase gasosa, tornando-se necessário geralmente a derivatização para a obtenção de ésteres de estrutura menor e possíveis de serem analisados por esta técnica [SOUZA *et al.*, 2006].

O índice de acidez é definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra. Este índice revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer a hidrólise do triacilglicerídeos levando ao aparecimento de ácidos graxos livres [MORETTO E FETT, 1989]. Para obtenção de um resultado satisfatório

da reação transesterificação, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, uma vez que durante o processo de transesterificação, os ácidos podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, diminuindo a eficiência da conversão. É indicado para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3% [FERRARI *et al.*, 2005].

A viscosidade expressa à 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 lubrificidade do biodiesel [Biodieselbr, 2007]. A viscosidade aumenta com o comprimento dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação, é, portanto função das dimensões da molécula e de sua orientação, ou seja, aumenta com a hidrogenação [MORETTO E FETT, 1989].

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular, ou seja, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a massa específica. No entanto, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas como, por exemplo, o álcool também poderá influenciar na massa específica do biodiesel. Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior massa específica. [LÔBO *et al.*, 2009].

3.4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) [SMITH *et al.*, 1996]. Os estudos desenvolvidos sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, à temperatura e pressão constantes, formarão ou não duas fases e quais são suas composições quando estas estão em equilíbrio [SANTIAGO, 2005].

Nas aplicações da engenharia química, a função termodinâmica de interesse principal para resolver o problema de equilíbrio de fases é a energia livre de Gibbs, a qual pode ser usada para descrever o equilíbrio em condições de temperatura e pressão

constantes [JESUS, 2007], onde a energia livre de Gibbs total (G^t) atinge seu valor mínimo no equilíbrio.

Ao misturar duas ou mais substâncias, define-se dG^t como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros.

- Se $dG \leq 0$, forma-se uma solução monofásica estável;
- Se $dG \geq 0$, a solução homogênea é instável e o sistema é obrigado a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs.

J. Willard Gibbs mostrou que o equilíbrio entre as fases exige a igualdade de todos os potenciais, incluindo-se não apenas pressão (P) e temperatura (T), mas também os potenciais químicos (μ) de cada componente em cada fase. Potencial químico é a taxa de variação da energia livre de Gibbs, com respeito à variação do número de moles de um componente em uma mistura a temperatura e pressão fixas. Como o potencial químico não tem equivalência no mundo físico real por ser uma quantidade não mensurável no tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases existem funções auxiliares, como o coeficiente de fugacidade e o coeficiente de atividade, que podem ser identificadas com a realidade física [MACHADO, 2007]. Assim, o potencial químico pode ser substituído pela fugacidade $f_1' = f_1'' = f_2'''$.

Em sistemas multifásicos m equilíbrio, o número de variáveis independentes que devem ser especificadas arbitrariamente para estabelecer o seu estado intensivo é dado pela regra das fases de Gibbs:

$$F = 2 - \pi + N$$

Onde: π é o número de fases, N é o número de espécies químicas, e F é o grau de liberdade do sistema.

Dentre as diversas etapas para obtenção do biodiesel, a purificação destaca-se como determinante para viabilidade do processo, bem como, a obtenção de um produto final de boa qualidade. Conhecer o equilíbrio de fases nestes sistemas é essencial para uma melhor compreensão do processo e melhoria da taxa de reação, a seletividade do produto desejado e o processo de separação para a mistura do produto [NEGI *et al.*, 2006].

As coordenadas triangulares são usadas extensivamente na literatura para descrever graficamente as concentrações em sistemas ternários. Em geral, existem quatro tipos de sistemas (**Figura 3.6**).

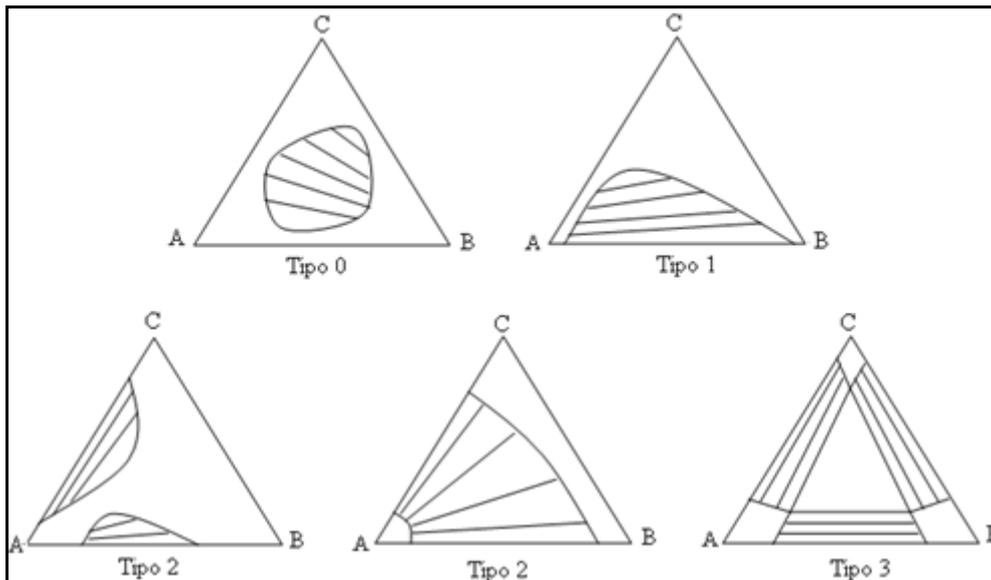


Figura 3.6. Tipos de sistemas ternários.

O sistema Tipo 0 possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário parcialmente miscível. No sistema Tipo 1, ocorre a formação de duas fases separadas por uma superfície onde os pontos interfacial das fases são chamadas linha de amarração, podendo ter três pares binários ou não. No sistema Tipo 2, os pares A-B e A-C são parcialmente miscíveis, e que o componente B dissolve em alguma proporção no componente C, na temperatura determinada no experimento. No caso do sistema 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, 2010].

A **Figura 3.7** apresenta em detalhes o diagrama do Tipo 1, onde A representa o soluto, B o portador, C o solvente, E o extrato, R o refinado, P o ponto crítico e K um ponto intermediário no localizado da curva. Cada vértice do triângulo representa um componente puro da solução e os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado [TREYBAL, 1981].

No ponto P, chamado de ponto crítico ou ponto de entrelaçamento, as duas fases se tornam uma. A curva binodal é a curva FRPEG e separa a região de duas fases (abaixo da curva) da região homogênea (acima da curva). As composições das fases são representadas por pontos na curva FRP (extrato) e por pontos na curva PEG (refinado). A reta RE é chamada de linha de amarração ou *tie line* e representa duas fases em equilíbrio. A linha de amarração FG é o caso em que o soluto está infinitamente diluído na mistura de (B) e (C). O ponto crítico P é uma linha de amarração em que as

composições de ambas as fases em equilíbrio são iguais. Há um número infinito de linhas de amarração que unem duas fases em equilíbrio. Raramente são paralelas, geralmente, a sua inclinação muda lentamente em uma direção [TREYBAL, 1981].

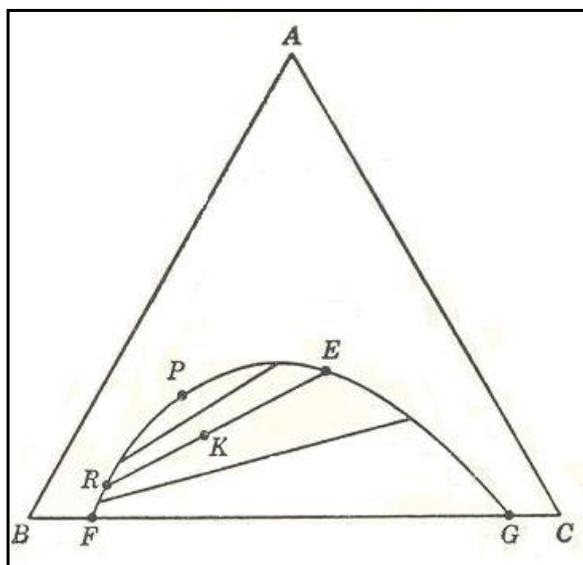


Figura 3.7. Diagrama ternário.
Fonte: TREYBAL, 1981.

A obtenção dos dados experimentais pode ser feita pelo método de titulação, onde a transição de fase é indicada pelo aparecimento da turvação, quando o sistema muda de uma fase para duas, a partir da titulação de outro composto [MACEDO, 1984]. Esta técnica que dá origem a curva binodal, trata-se em síntese de um método visual, também chamado de *cloud point method*, que apresenta resultados relativamente seguros, mas que pode apresentar certo erro experimental quando um dos compostos apresenta baixa composição no ponto de equilíbrio [CLARKE, 1974].

Encontram-se disponíveis na literatura alguns dados experimentais do comportamento de fases no processo de produção de biodiesel [CERCE *et al.*, 2005].

FRANÇA (2008) levantou dados de solubilidade para o sistema contendo biodiesel de mamona, glicerina e álcool foram levantados nas temperaturas de 25 °C (metanol), 25 °C e 60 °C (etanol), onde o tipo de álcool exerceu influência na solubilidade da fase rica em glicerina para os sistemas estudados, bem como, foi observado um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. Os dados para determinação das linhas de amarração do sistema foram obtidos através da densidade.

ARDILA (2009) determinou dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para o sistema ternário do tipo: biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 25 °C, sendo verificado que a distribuição do etanol é quase similar nas duas fases.

MACHADO (2010) concluiu que a solubilidade dos componentes etanol-glicerina-água na fase biodiesel é mais elevada quando comparada ao sistema ternário envolvendo biodiesel de soja trazendo como conseqüências maiores cuidados durante as etapas de lavagem e que as solubilidades dos pares binários biodiesel de mamona-glicerina e biodiesel de mamona-etanol são maiores quando comparadas aos mesmos pares binários envolvendo o biodiesel de soja. O autor explica que este fato pode ser pela presença do grupo hidroxila da molécula de ricinoleato, conferindo maior polaridade aumentando a distribuição desses componentes na fase rica em biodiesel.

Algumas pesquisas utilizam a cromatografia gasosa para determinação das linhas de amarração de sistemas ternários. No presente trabalho a determinação das linhas de amarração do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C foi realizada por análise da densidade e viscosidade da fase rica em glicerina e da fase rica em biodiesel. Para uma melhor avaliação dos resultados deste trabalho os dados obtidos foram comparados com os valores experimentais apresentados por ARDILA (2009) que em sua pesquisa utilizou cromatografia gasosa.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi feita uma caracterização do óleo de mamona, através das seguintes análises: composição em ácidos graxos, índice de acidez, viscosidade cinemática e massa específica.

Numa segunda etapa, foi obtido o biodiesel etílico de mamona, seguido da caracterização do mesmo através das seguintes análises: rendimento em ésteres etílico de mamona, índice de acidez, viscosidade e massa específica.

Foram determinadas as curvas binodais do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, 45 °C e 60 °C e as linhas de amarração referentes às curvas obtidas. A **Tabela 4.1** apresenta os reagentes utilizados.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados

Reagente	Marca	Massa molar	Densidade	Pureza
Glicerina P.A.	FMaia	92,09 g/mol	1,2570 (g/mL a 25°C)	Mín. 99,5%
Etanol anidro absoluto P.A.	Qhemis	46,07 g/mol	0,788-0,792 (g/mL a 20°C)	Mín. 99,3%
Hidróxido de sódio P.A.	Synth	40 g/mol	-----	Mín. 97%
Hidróxido de potássio P.A.	Synth	56,1 g/mol	-----	Mín. 85%
Ácido sulfúrico	FMaia	98,08 g/mol	1,84 (g/mL a 25°C)	Mín. 95%
Ácido clorídrico	VETEC	36,4 g/mol	1,09 g/cm ³ (g/cm ³ a 20°C)	-----
Tolueno	FMaia	92,14 g/mol	0,867 (g/mL a 20°C)	Mín. 92,14%
Propanol				
Éter etílico	FMaia	74,12 g/mol	-----	Mín. 98%
Sulfato de magnésio P.A.	Synth	246,48 g/mol	-----	Mín. 98%
Cloreto de sódio	FMaia	58,44 g/mol	-----	Mín. 99,5%

4.1. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE MAMONA

A metodologia utilizada neste trabalho foi a derivatização das amostras utilizando o método de transesterificação com ácido sulfúrico. Para este procedimento, foi pesado 0,5 gramas de óleo de mamona em um balão de vidro sendo adicionados 10 mL de etanol anidro e em seguida foi acrescentado 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado. O balão foi conectado a um condensador, mantendo o sistema a uma temperatura de 70 °C durante duas horas. Após 5 minutos com o sistema já resfriado, o condensador foi lavado com 2 mL de éter etílico para remoção de resíduos da reação que possam ter acumulado no condensador.

Para separação dos ésteres gerados durante a etapa de digestão, a amostra foi transferida para um funil de separação contendo 10 mL de solução aquosa de NaCl a 20%, sendo adicionado 10 mL de éter etílico. Esse procedimento promove a separação das fases no interior do funil: fase ésteres superior e fase aquosa inferior. Esse procedimento foi realizado mais duas vezes, sendo lavada a fase dos ésteres com água em abundância para correção do pH. Com o pH ajustado (pH=7), foi adicionado a amostra sulfato de sódio anidro para retirada da umidade. A amostra foi filtrada e o solvente em excesso foi evaporado em banho-maria (temperatura em torno de 35 °C - 40 °C), para posterior análise por cromatografia gasosa.

A composição em ácidos graxos foi determinada em um cromatógrafo gasoso da marca VARIAN de modelo 3400 CX (**Figura 4.1**), com coluna cromatográfica capilar Stabilwax com comprimento de 30 m e 0,25 mm de diâmetro. A temperatura do injetor utilizada foi de 240 °C e a temperatura do detector de 250 °C. O volume de amostra injetado foi de 0,5 µL e a análise foi realizada em duplicata.



Figura 4.1. Cromatógrafo gasoso

4.2. ÍNDICE DE ACIDEZ

Para esta análise foi utilizando o titulador automático da marca KEM AT- 500N, (**Figura 4.2**). O procedimento adotado para determinação do índice de acidez esta de acordo com a norma ASTM 664.

Foi dissolvido aproximadamente 5 gramas da amostra em 125 mL de uma mistura de tolueno (50%) e 2 - propanol (49,5%), contendo uma pequena quantidade de água (0,5%). Esta solução foi titulada com hidróxido de potássio, sendo as leituras apresentadas no painel do equipamento.



Figura 4.2. Titulador automático

4.3. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a Resolução ANP N° 07/2008, com temperatura controlada a 40 °C. Para uma melhor precisão, o experimento foi realizado em triplicata utilizando um viscosímetro de Ostwald (**Figura 4.3**). Foi adicionado cerca de 8 mL de amostra no viscosímetro, e determinado o tempo de escoamento desta amostra entre dois pontos (em segundos) através de um capilar. Para o óleo e biodiesel foram utilizados viscosímetros com constantes de 300 e de 150, respectivamente.

A viscosidade é dada através da equação (4.1).

$$\text{Viscosidade (cst)} = T \times C \quad (4.1)$$

Sendo:

T = tempo de escoamento entre marcas A e B (segundos)

C = constante do viscosímetro



Figura 4.3. Viscosímetro de vidro imerso em um banho termostatizado.

4. 4. MASSA ESPECÍFICA

A massa específica para amostra de óleo de mamona e para o biodiesel de mamona foi determinada segundo a norma ASTM-D 4052, utilizando um densímetro digital da Antor Paar (**Figura 4.4**), modelo DMA 35 n. Com auxílio de um banho de gelo a amostra foi mantida a 20° C (temperatura de acordo com a norma), sendo em seguida realizadas as leituras diretamente no visor do equipamento. O procedimento foi repetido em triplicata, sendo feita a média aritmética dos valores obtidos.



Figura 4.4. Densímetro digital e amostra imersa no banho de gelo.

4.5. OBTENÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE MAMONA

O biodiesel de mamona foi obtido através da reação de transesterificação utilizando etanol como agente alcoólico e hidróxido de sódio como catalisador.

A unidade piloto utilizada para obtenção do biodiesel de mamona é composta por um reator de vidro com capacidade de 2L, encamisado e conectado a um banho termostaticado da marca TECNAL, modelo TE-184 para o controle de temperatura. A agitação foi promovida por meio de um agitador mecânico da marca TECNAL, modelo TE 2003/02, a uma rotação fixa de 400 rpm. A **Figura 4.5** apresenta a unidade piloto utilizada para a produção do biodiesel.



Figura 4.5. Unidade piloto de transesterificação.

Para a reação de transesterificação, as seguintes condições foram mantidas: razão estequiométrica 1:10, ou seja, 1 mol de óleo para 10 mols de álcool; quantidade de catalisador (NaOH) referente a 1,5 % da massa de óleo pesada; temperatura da reação de 70 °C; velocidade da agitação de 400 rpm; e tempo total de reação de 120 min. Inicialmente, foi adicionado o óleo no reator. Em seguida, a mistura álcool/catalisador foi adicionada, sendo este momento considerado como tempo zero da reação.

As quantidades de etanol e hidróxido de sódio (NaOH) utilizados na reação foram determinados a partir dos seguintes cálculos.

- **Massa de álcool:**

Considere $n = n^\circ$ de mols, $m =$ massa (gramas), $MM = g/mol$

$$n = \frac{m(\text{óleo})}{MM(\text{óleo})}$$

$$n = \frac{800 \text{ g}}{925,52 \text{ g}}$$

$$n = 0,8644 \text{ mols de óleo de mamona}$$

$$n = \frac{0,8644 \text{ mols de óleo de mamona}}{1 \text{ mol de óleo de mamona}} \times 10 \text{ mols de etanol}$$

$$n_{\text{etanol}} = 8,644 \text{ mols de etanol}$$

$$m_{\text{etanol}} = n_{\text{etanol}} \times MM_{\text{etanol}}$$

$$m_{\text{etanol}} = 8,644 \times 46,07 = 398,23 \text{ g de etanol}$$

Sendo 925,52 a massa molar do óleo de mamona. 46,07 a massa molar do etanol.

- **Massa de catalisador:**

$$m = 1,5\% \times 800 \text{ g de óleo de mamona}$$

$$m = 12 \text{ g de NaOH}$$

Assim sendo, durante a produção de biodiesel foram utilizados 800g do óleo de mamona, aproximadamente 398,23g de etanol e 12g de NaOH.

Após a etapa de reação, foi necessário realizar as etapas de separação e purificação do biodiesel produzido. Para isso, foi adicionado água acidificada (razão molar 1:1000). Tal procedimento se faz necessário para purificar o produto da reação corrigindo o pH do biodiesel que se encontra extremamente básico, aproximadamente 10; eliminar o excesso de álcool do meio; remover a glicerina produzida durante a reação de transesterificação; e, por fim, eliminar traços de catalisador contidos no biodiesel. Como o pH continuou acima de 7, foi realizada uma nova lavagem com água destilada. Esta etapa foi repetida até que o pH atingisse valores próximos a neutralidade, ou seja, pH 7. Após as lavagens, todo o biodiesel foi submetido a um processo de secagem utilizando sulfato de magnésio ($MgSO_4$) como agente dessecante. Essa etapa consiste em adicionar o agente dessecante diretamente ao biodiesel, removendo, assim, sua umidade. O agente dessecante foi removido do biodiesel através de filtração simples.

4.6. RENDIMENTO EM ÉSTERES ETÍLICO DE MAMONA

Os produtos obtidos da reação de esterificação e transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa, empregando-se um equipamento VARIAN CP – 3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de *split* de 80:1 e volume de amostra de 1µL. Foi utilizada uma coluna capilar apolar VF–1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250 °C e o injetor a 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260°C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste. Foram pesados 0,15g da amostra do biodiesel de mamona purificado, livre de umidade e adicionado 1mL da solução padrão (tricaprilina + hexano). Com o auxílio de uma seringa de vidro de 10µL, foi injetado 1µL da amostra no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. Os ésteres etílicos de ácidos graxos foram quantificados usando o método de padrão interno, conforme a **Equação 4.2**. As análises foram realizadas em duplicata.

O rendimento (% de ésteres de ácidos graxos) foi calculado pela equação (4.2):

$$\%R = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_S \times F}{A_{\text{tricaprilina}} \times m_S} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo:

$m_{\text{tricaprilina}}$ é o peso do padrão interno (0,10g); A_S é a soma das áreas dos picos dos ésteres contidos na amostra; F é o fator de resposta (1,2); $A_{\text{tricaprilina}}$ é a área do pico do padrão interno e m_S é o peso da amostra.

4.7. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS BINODAIS A 30 °C, 45 °C E 60 °C.

Para este estudo foi utilizada uma célula de equilíbrio líquido-líquido encamisada (**Figura 4.6**), com agitação magnética, sendo a temperatura da mistura controlada por circulação de água de um banho termostatizado.



Figura 4.6. Sistema para determinação da curva binodal.

Numa primeira etapa foi determinada a curva binodal para a fase rica em biodiesel. Com o banho termostatizado regulado na temperatura desejada do experimento na temperatura desejada (30 °C, 45 °C ou 60 °C), foi adicionado biodiesel e álcool na célula de equilíbrio em proporções mássicas, formando 10 gramas. Para o primeiro ponto foi utilizado 1 grama de biodiesel e 9 gramas de álcool etílico, para o segundo ponto foi utilizado 2 gramas de biodiesel e 8 de álcool etílico, e assim os demais pontos foram obtidos variando a massa de cada componente em 1 g.

Em seguida foi adicionado glicerina, gota a gota, até a solução passar de límpida (**Figura 4.7 a**) a turva (**Figura 4.7 b**), caracterizando o ponto de separação de fases. Após um período de repouso foi observado a separação de fases

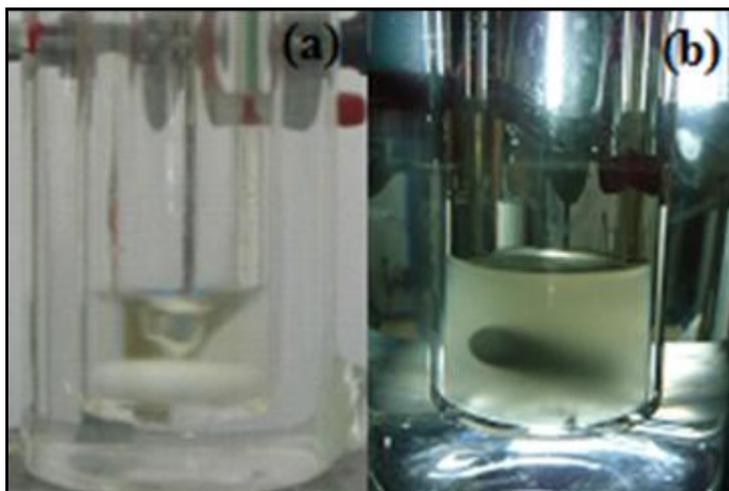


Figura 4.7. (a) Solução de biodiesel + álcool etílico durante a titulação com glicerina. (b) Solução turva.

Foram obtidos 9 pontos referentes a curva binodal para fase rica em biodiesel.

Numa segunda etapa, partindo da curva da fase rica em biodiesel, foram obtidos pontos da curva binodal para a fase rica em glicerina. Foi adicionados álcool e glicerina em proporções mássicas definidas a partir da tendência da curva da fase rica em biodiesel. Em seguida adicionou-se biodiesel de mamona, gota a gota, até a solução ficar turva, caracterizando o ponto de separação de fases. Com base nos resultados obtidos as curvas binodais foram plotadas utilizando o programa *SigmaPlot 10.0*.

4.8. DETERMINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO (*TIE-LINES*) DO SISTEMA TERNÁRIO BODIESEL DE MAMONA-ETANOL-GLICERINA

As linhas de amarração do sistema foram determinadas a partir dos dados referentes à curva binodal obtida a 30 °C, sendo a composição das fases obtidas por análise da densidade e viscosidade.

Para ambas as análises, foram selecionados pontos sob curva binodal e pontos abaixo da curva com o objetivo de formação de fases para análise de densidade e viscosidade de cada uma delas. Os pontos selecionados sob a curva e abaixo da curva foram preparados em amostras de 70 g.

Cada amostra foi cuidadosamente pesada e logo em seguida agitada, para representar, da melhor forma possível, os pontos desejados. Após a agitação as amostras se mostravam turvas, e após certo tempo havia a separação espontânea de fases. Após

separação das fases, foram realizadas leituras (em duplicata) da densidade utilizando o densímetro DMA 35N Petrol Density Meter da Anton Paar.

A viscosidade foi determinada segundo procedimento descrito na **Seção 4.3, Capítulo 4**, entretanto a análise foi realizada a 30 °C (temperatura utilizada para determinação da curva binodal) e o viscosímetro utilizado foi da marca SCHOTT (constante 100 para amostra da fase rica em biodiesel e 300 para fase rica em glicerina). As amostras foram coletadas com auxílio de uma pipeta de 10 mL (**Figura 4.8 a e Figura 4.8 b**).



Figura 4.8. (a) Retirada da amostra da fase superior (b) Retirada da amostra da fase inferior.

Vale ressaltar que o procedimento de retirada da amostra da fase inferior com a utilização da pipeta não perturbou o sistema, pois os resultados obtidos para este procedimento foram os mesmos quando utilizado uma seringa (**Figura 4.9**).



Figura 4.9. Retirada da amostra da fase inferior com auxílio de uma seringa.

Como os pontos dentro da curva formam fase de forma clara e em quantidades consideráveis, a densidade e a viscosidade das duas fases formadas foram medidas. Os

pontos sob a curva levam mais tempo para formar fase e uma delas é quase imperceptível quantitativamente. Logo, para os pontos sob a curva, apenas a viscosidade e a densidade da fase em maior quantidade foi considerada.

A partir dos valores da viscosidade foi obtida uma regressão polinomial utilizando *software Excel*, com a finalidade de obtenção da composição da mistura em função da viscosidade. Quando da impossibilidade da obtenção de uma única equação representativa da curva binodal, foi realizada divisão em duas seções: fase rica em biodiesel e fase rica em glicerina. Portanto, a composição de cada fase foi obtida substituindo o valor da viscosidade. Para os valores da densidade observados abaixo da curva e sob a curva, as linhas de amarração foram definidas por interpolação dos resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE MAMONA

A **Figura 5.1** apresenta o cromatograma resultante da caracterização do óleo de mamona, onde os ácidos graxos foram determinados segundo metodologia descrita na Seção 4.1 do Capítulo 4.

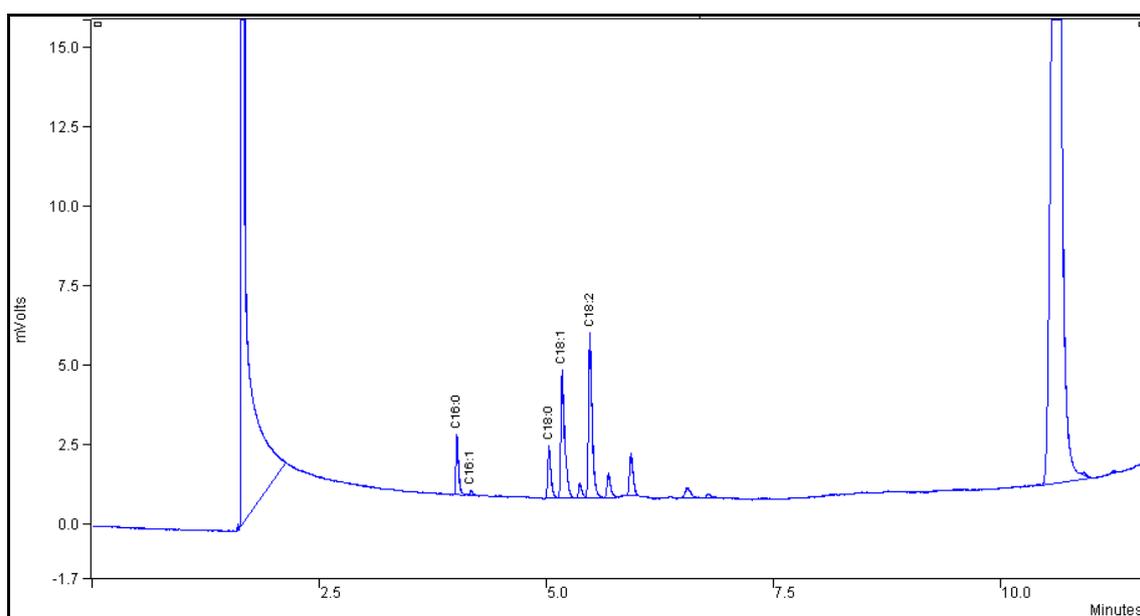


Figura 5.1. Cromatograma de composição de ácidos graxos do óleo de mamona.

O cromatograma apresenta os picos referentes aos ácidos graxos presentes no óleo de mamona, sendo identificados nesta análise o ácido palmítico, esteárico, oléico, linoléico e ricinoléico nas proporções apresentadas na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1. Composição dos ácidos graxos para óleo de mamona.

Ácido Graxo	Nº de carbono	Composição
Palmítico	C 16:0	0,1 %
Esteárico	C 18:0	1,4%
Oléico	C 18:1	4,2%
Linoléico	C 18:2	5,0%
Ricinoléico	C 18:1 (9)	89,3%

Foi observada a grande porcentagem do ácido ricinoléico, presente no óleo de mamona, cerca de 90%, conferindo a este óleo características atípicas como alta viscosidade em largas faixas de temperatura, estabilidade oxidativa, pouca solidificação em baixas temperaturas e total solubilidade em alcoóis de baixa massa molar [SAVY FILHO *et al.*, 1999].

5.2. ÍNDICE DE ACIDEZ

A **Tabela 5.2** apresenta os resultados obtidos dos índices de acidez para o óleo e biodiesel de mamona, cujo procedimento encontra-se descrito na Seção 4.2 do Capítulo 4.

Tabela 5.2. Índice de acidez do óleo e biodiesel de mamona expresso em mg KOH/g amostra.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de mamona	1,4	-----
Biodiesel de mamona	0,6	0,5

O biodiesel de mamona apresentou acidez acima do limite de 0,5 mg KOH/g amostra, especificado pela ANP para qualquer biodiesel. Este resultado pode ser devido a elevada acidez do óleo.

5.3. MASSA ESPECÍFICA

A **Tabela 5.3** apresenta os resultados da massa específica para o óleo e biodiesel de mamona, determinada a temperatura de 20 °C, cujo procedimento está descrito na Seção 4.4 do Capítulo 4.

Tabela 5.3. Resultados da massa específica do óleo e biodiesel de mamona 20 °C.

Amostra	Massa específica (g/cm ³)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de mamona	0,960	-----
Biodiesel de mamona	0,912	0,850-0,900

A massa específica do biodiesel de mamona encontra-se fora da faixa estabelecida pela ANP de 0,85 a 0,90 g/cm³ para qualquer biodiesel, porém este pequeno acréscimo não é passível de grandes danos à qualidade final do biodiesel.

Estudos mostram que as misturas diesel/biodiesel preparadas com frações volumétricas de até 20% de biodiesel de mamona apresentam resultados da massa específica dentro dos valores especificados para o óleo diesel mineral.

5.4. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A **Tabela 5.4** apresenta os valores das viscosidades para o óleo de mamona e do seu respectivo biodiesel, determinada a temperatura de 40 °C, cujo procedimento está descrito na seção 4.5 do capítulo 4.

Tabela 5.4. Resultado da viscosidade do óleo e biodiesel de mamona 40 °C.

Amostra	Viscosidade (cst)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de mamona	225,8	-----
Biodiesel de mamona	16,5	3-6

Foi observado que após a conversão do óleo em biodiesel houve uma redução da viscosidade devido à reação de transesterificação transformar os triglicerídeos em

moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. A mistura do biodiesel de mamona ao biodiesel produzido a partir de outra oleaginosa pode manter a viscosidade final do combustível adequado ao motor.

De acordo com a literatura pesquisada, misturas com percentual de aditivção de até 40% de biodiesel de mamona mostraram-se dentro do limite estabelecido para o óleo diesel mineral [MAIA *et al*, 2006].

5.5. RENDIMENTO EM ÉSTERES ETÍLICOS DE MAMONA

A **Figura 5.2** apresenta o resultado da cromatografia gasosa para os ésteres etílicos de mamona obtidos da reação de transesterificação, conforme descrito na seção 4.6 do capítulo 4.

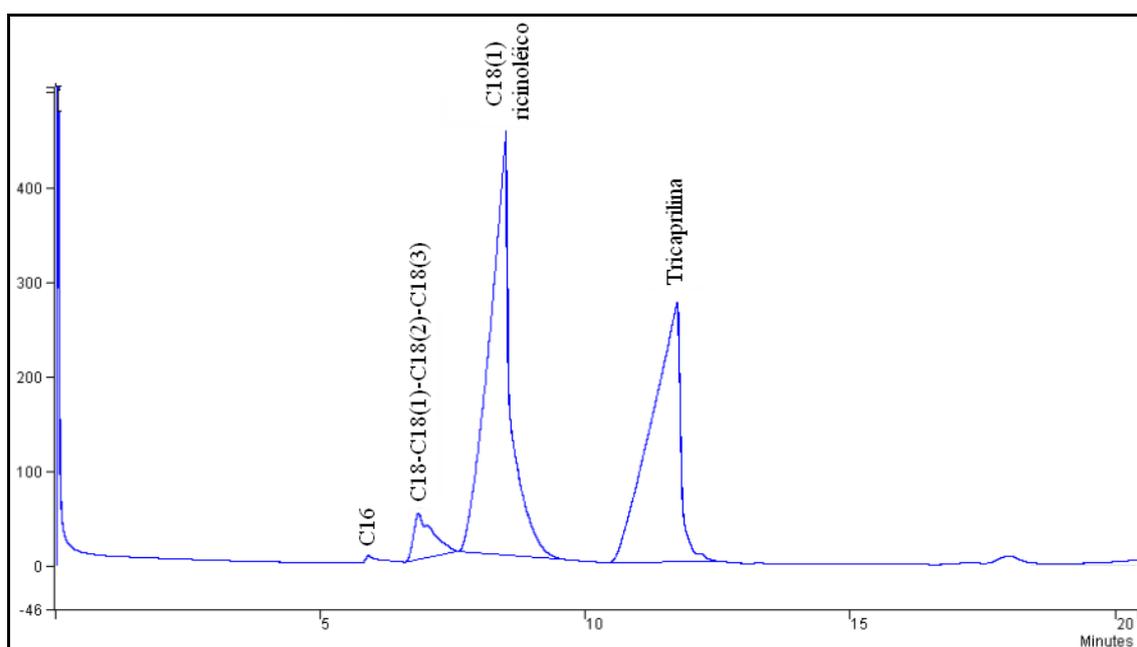


Figura 5.2. Cromatograma para os ésteres etílicos de mamona obtidos neste estudo.

De acordo com a metodologia desenvolvida pelo GCAR (Laboratório de Catálise e Reatividade), a análise cromatográfica apresentou um rendimento de 97% em ésteres etílico de mamona (biodiesel). Observa-se no cromatograma os picos (tempo entre 5 e 10 minutos) referentes aos ésteres etílicos formados.

Segundo a Resolução da ANP 07/08, o teor de ésteres etílicos em porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% massa, a ser determinada através do método cromatográfico.

5.6. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS BINODAIS A 30° C, 45 °C E 60 °C.

A **Tabela 5.5** apresenta a composição dos pontos do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina para construção da curva binodal a 30 °C, referente à **Figura 5.3**.

Tabela 5.5. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona - etanol - glicerina a 30 °C.

Pontos da curva binodal	Biodiesel	Etanol	Glicerina
1	0,050	0,416	0,534
2	0,101	0,401	0,498
3	0,176	0,398	0,426
4	0,254	0,375	0,371
5	0,350	0,353	0,296
6	0,478	0,317	0,205
7	0,588	0,269	0,142
8	0,715	0,187	0,098
9	0,819	0,104	0,077
10	0,929	0	0,070
11	0,040	0,388	0,571
12	0,021	0,334	0,645
13	0,015	0,249	0,736
14	0,016	0,150	0,834

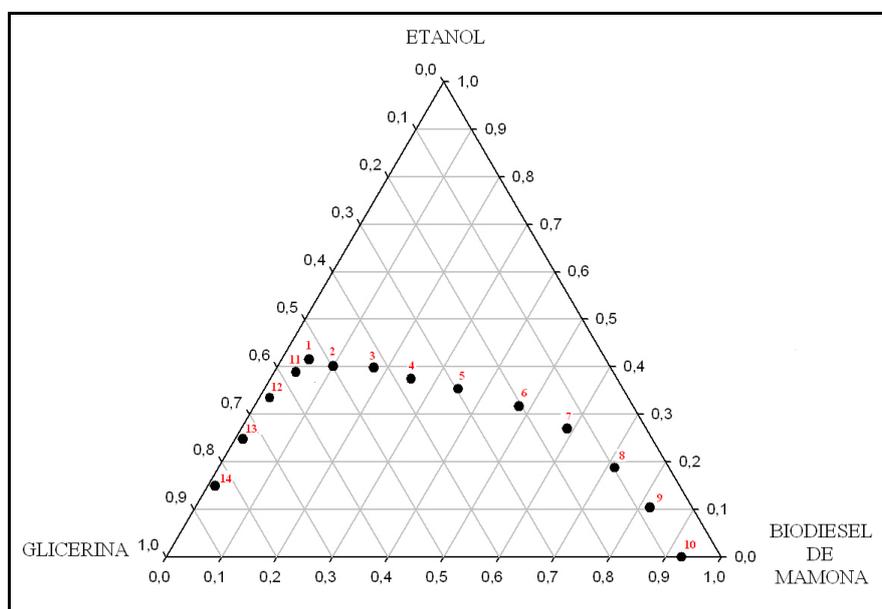


Figura 5.3. Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.

A curva binodal a 30 °C mostrou um comportamento bem caracterizado dos pontos, exceto para o ponto 1 que apresentou um leve afastamento da tendência da curva. Este afastamento pode ter sido ocasionado pela dificuldade da observação do início da turvação do sistema, devido ao ponto 1 ser possivelmente o ponto crítico da binodal, conforme metodologia descrita na subseção 4.7.1, do Capítulo 4.

A **Tabela 5.6** apresenta a composição de cada componente do sistema ternário biodiesel de mamona, etanol e glicerina para construção da curva binodal a 45 °C, referente à **Figura 5.4**.

Tabela 5.6. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 45 °C.

Pontos da curva binodal	Biodiesel	Etanol	Glicerina
1	0,050	0,417	0,532
2	0,111	0,425	0,463
3	0,179	0,418	0,401
4	0,274	0,411	0,314
5	0,389	0,388	0,222
6	0,506	0,334	0,159
7	0,635	0,272	0,093
8	0,739	0,187	0,073
9	0,835	0,098	0,066
10	0,932	0,043	0,024
11	0,032	0,387	0,580
12	0,050	0,417	0,532
13	0,111	0,425	0,463
14	0,179	0,418	0,401

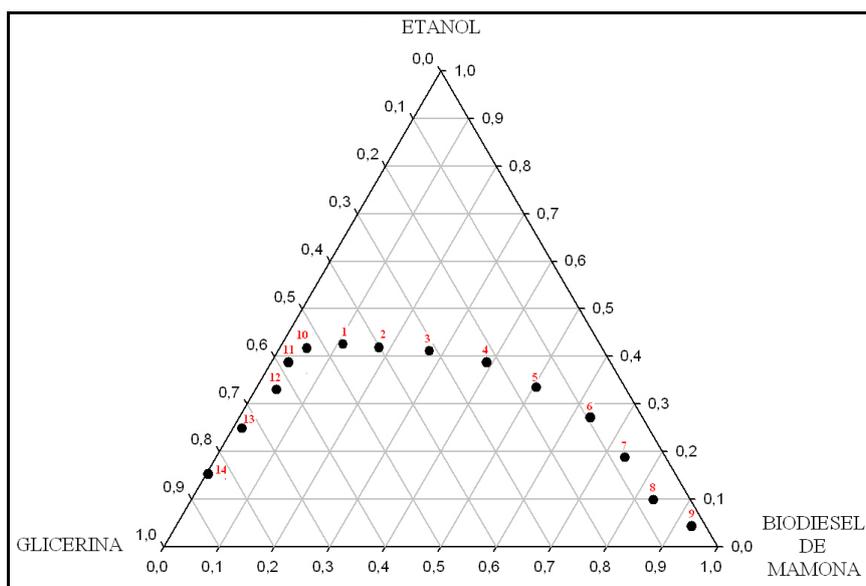


Figura 5.4. Curva binodal para sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 45 °C.

A curva binodal a 45°C seguiu uma tendência bem caracterizada dos pontos.

A **Tabela 5.7** apresenta a fração mássica de cada componente do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina para construção da curva binodal a 60°C, referente à **Figura 5.5**.

Tabela 5.7. Fração mássica dos componentes da curva binodal do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 60 °C.

Pontos da curva binodal	Biodiesel	Etanol	Glicerina
1	0,053	0,444	0,503
2	0,110	0,426	0,462
3	0,171	0,389	0,439
4	0,261	0,386	0,352
5	0,374	0,371	0,255
6	0,489	0,328	0,183
7	0,608	0,264	0,128
8	0,713	0,178	0,109
9	0,811	0,093	0,096
10	0,063	0,373	0,564
11	0,037	0,293	0,670
12	0,018	0,161	0,819

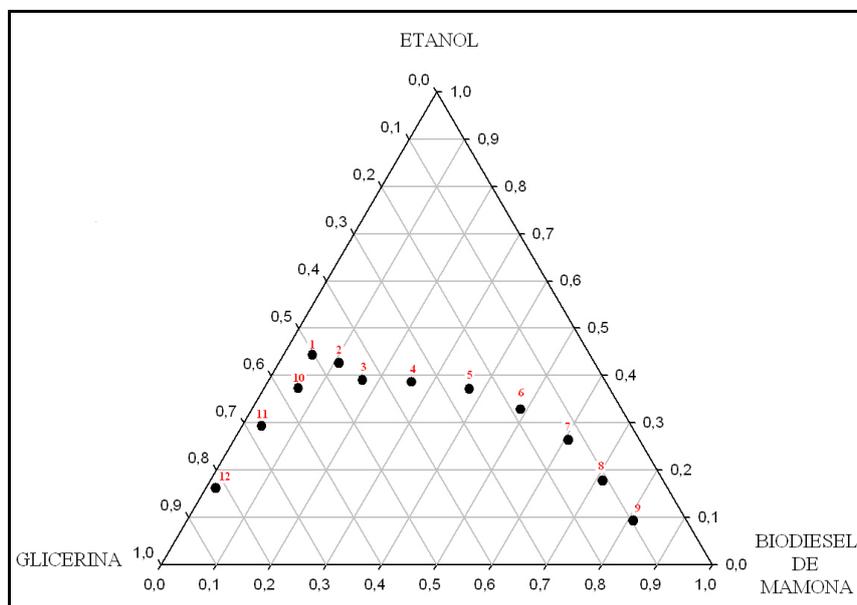


Figura 5.5. Curva binodal para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 60 °C.

A curva de binodal a 60°C apresentou o ponto 1 e 2 com significativo afastamento da tendência da curva. Este afastamento pode ter sido ocasionado pela

dificuldade da observação do ponto de turvação, o mesmo apresentado na curva a 30°C devido o ponto 1 ser possivelmente o ponto crítico da binodal

A **Figura 5.6** apresenta as curvas de binodal para as três temperaturas estudadas.

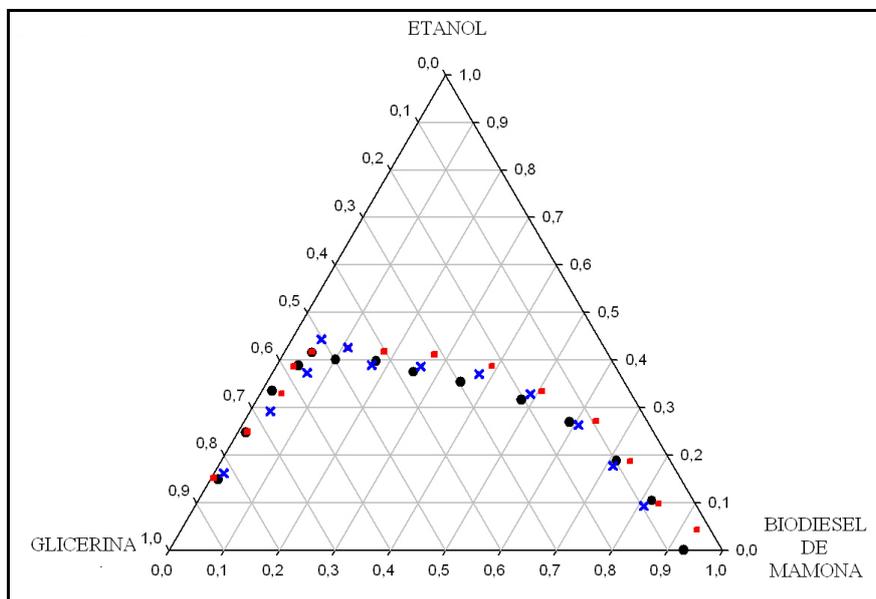


Figura 5.6. Curvas binodais para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina 30 °C (●), 45 °C (■), 60 °C (✕).

Observa-se que para as três temperaturas (30 °C, 45 °C e 60 °C) o comportamento das curvas binodais foi bastante semelhante. Verifica-se que não houve influência significativa da temperatura no comportamento das curvas binodais.

Devido à semelhança das curvas a diferentes temperaturas, foram determinadas as linhas de amarração apenas a temperatura de 30 °C.

5.7. DETERMINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO (*TIE-LINES*) DO SISTEMA TERNÁRIO BIODIESEL DE MAMONA-ETANOL-GLICERINA

Numa primeira etapa foram analisadas as viscosidades e as densidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina sob a curva binodal com resultados apresentados na **Tabela 5.8**.

Tabela 5.8. Fração mássica dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina do sistema a 30 °C e os resultados das viscosidades.

Fase rica em biodiesel			
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Viscosidade (cst)
0,478	0,317	0,205	8,04
0,588	0,269	0,142	11,66
0,715	0,187	0,098	15,48
0,819	0,104	0,077	20,67
0,929	0	0,070	21,73

Fase rica em glicerina			
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Viscosidade (cst)
0,0402	0,3882	0,5715	17,65
0,0209	0,3343	0,6446	24,99
0,0152	0,2490	0,7357	42,94
0,0156	0,1500	0,8343	101,56
0	0	1	328,00

Numa segunda etapa foram selecionados aleatoriamente pontos da região de separação de fases (área abaixo da curva) e analisadas as viscosidades e as densidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina cuja composição é apresentada na **Tabela 5.9.**

Tabela 5.9. Fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.

Pontos abaixo da curva	Biodiesel	Etanol	Glicerina
A	0,053	0,443	0,503
B	0,110	0,426	0,463
C	0,170	0,389	0,439
D	0,261	0,386	0,352

Para cada um dos pontos, após a separação de fases, foi analisada a viscosidade da fase rica em biodiesel e rica em glicerina do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C e os resultados podem ser observados na **Tabela 5.10.**

Tabela 5.10. Viscosidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina dos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.

Pontos abaixo da curva	Viscosidade (cst)	
	Fase rica em biodiesel	Fase rica em glicerina
A	11,89	41,80
B	13,82	59,75
C	17,17	95,88
D	20,45	139,30

Para minimização do erro na determinação da composição de cada fase, referente aos pontos abaixo da curva binodal, foi obtida uma correlação entre a viscosidade e a fração mássica de cada componente, para cada uma das fases.

As **Figuras 5.7 e 5.8** apresentam as curvas da viscosidade em função da fração mássica da glicerina e biodiesel, respectivamente a temperatura de 30 °C. Foi obtido um polinômio de 6ª e 4ª ordem, considerando a composição da glicerina e biodiesel, respectivamente. As **Equações 5.1 e 5.2** apresentam as correlações entre a viscosidade e a fração mássica de glicerina e biodiesel, respectivamente, válida para temperatura de 30 °C.

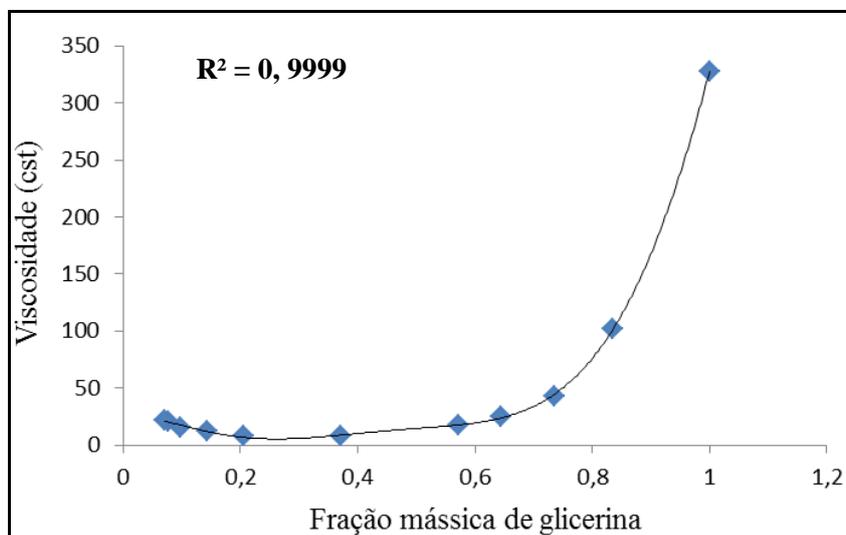


Figura 5.7. Curva da viscosidade em função da fração mássica de glicerina.

$$y_{\gamma} = -5424,1x_g^6 + 17536x_g^5 - 19460x_g^4 + 9373,6x_g^3 - 1725,2x_g^2 + 0,7033x_g + 26,67 \quad (5.1)$$

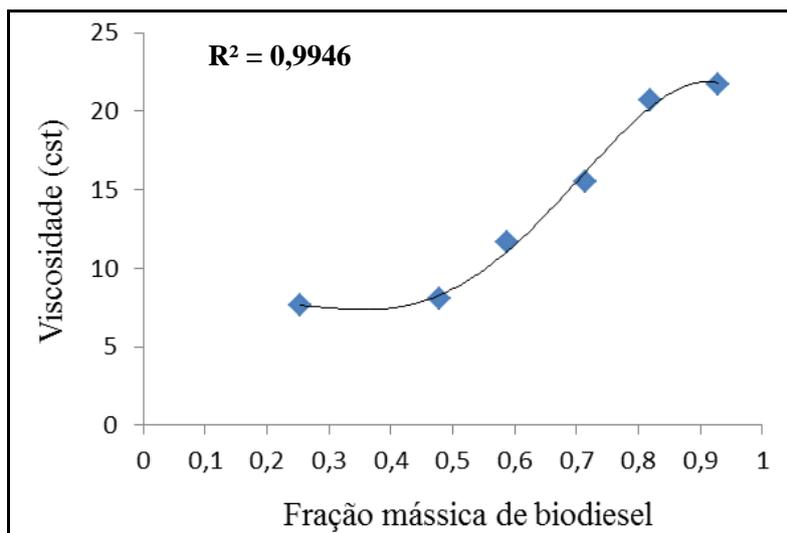


Figura 5.8. Curva da viscosidade em função da fração mássica de biodiesel.

$$y_{\gamma} = -5424,1x_b^6 + 17536x_b^5 - 19460x_b^4 + 9373,6x_b^3 - 1725,2x_b^2 + 0,7033x_b + 26,67 \quad (5.2)$$

As **Figuras 5.9** e **5.10** apresentam a curva da viscosidade em função da fração mássica de etanol na fase rica em glicerina e na fase rica em biodiesel, respectivamente. Foi obtido um polinômio de 5ª e 3ª ordem, considerando a composição de etanol em cada fase, respectivamente. As **Equações 5.3** e **5.4** apresentam as correlações entre a viscosidade e a fração mássica para o álcool considerando a fase rica em glicerina e a fase rica em biodiesel, respectivamente, válida para temperatura de 30 °C.

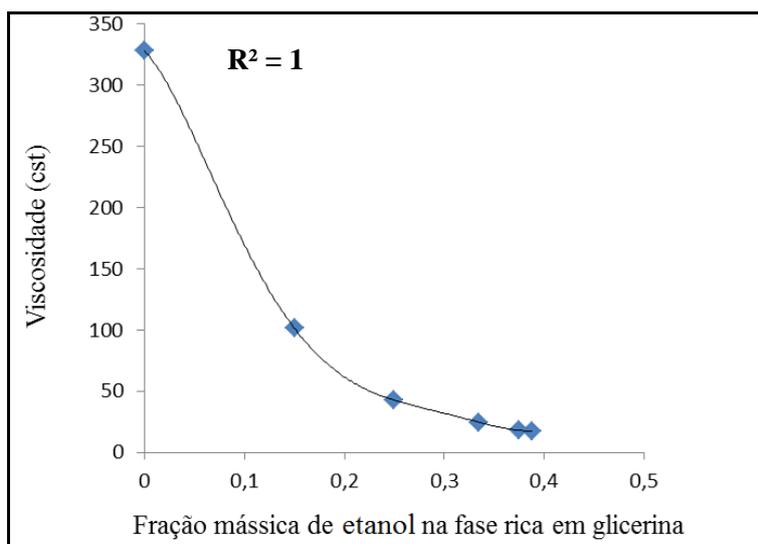


Figura 5.9. Curva da viscosidade em função da fração mássica de etanol na fase rica em glicerina.

$$Y_{\gamma} = -5424,1x_e^6 + 17536x_e^5 - 19460x_e^4 + 9373,6x_e^3 - 1725,2x_e^2 + 0,7033x_e + 26,67 \quad (5.3)$$

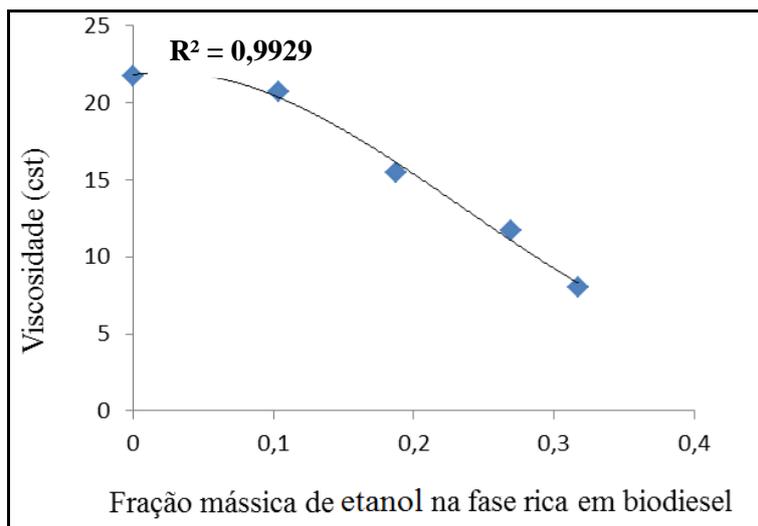


Figura 5.10. Curva da viscosidade em função da fração mássica de etanol na fase rica em biodiesel.

$$y_{\gamma} = -5424,1x_e^6 + 17536x_e^5 - 19460x_e^4 + 9373,6x_e^3 - 1725,2x_e^2 + 0,7033x_e + 26,67 \quad (5.4)$$

Em todos os casos, os coeficientes de correlação (R^2) das curvas com os pontos experimentais foram superiores a 0,99, comparando a excelente representatividade da curva.

A partir das equações geradas foram obtidos os valores da fração mássica de cada componente do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina da curva binodal a 30 °C em função da viscosidade, apresentados na **Tabela 5.11**. A partir destes resultados foram determinadas as linhas de amarração do sistema, **Figura 5.11**.

Tabela 5.11. Frações mássicas dos componentes na fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina, referente aos pontos da curva binodal a 30 °C em função da viscosidade.

Fase rica em biodiesel			Fase rica em glicerina		
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,609	0,256	0,134	0,019	0,253	0,256
0,659	0,225	0,116	0,025	0,203	0,225
0,737	0,169	0,093	0,016	0,155	0,169
0,820	0,100	0,080	0,005	0,119	0,100

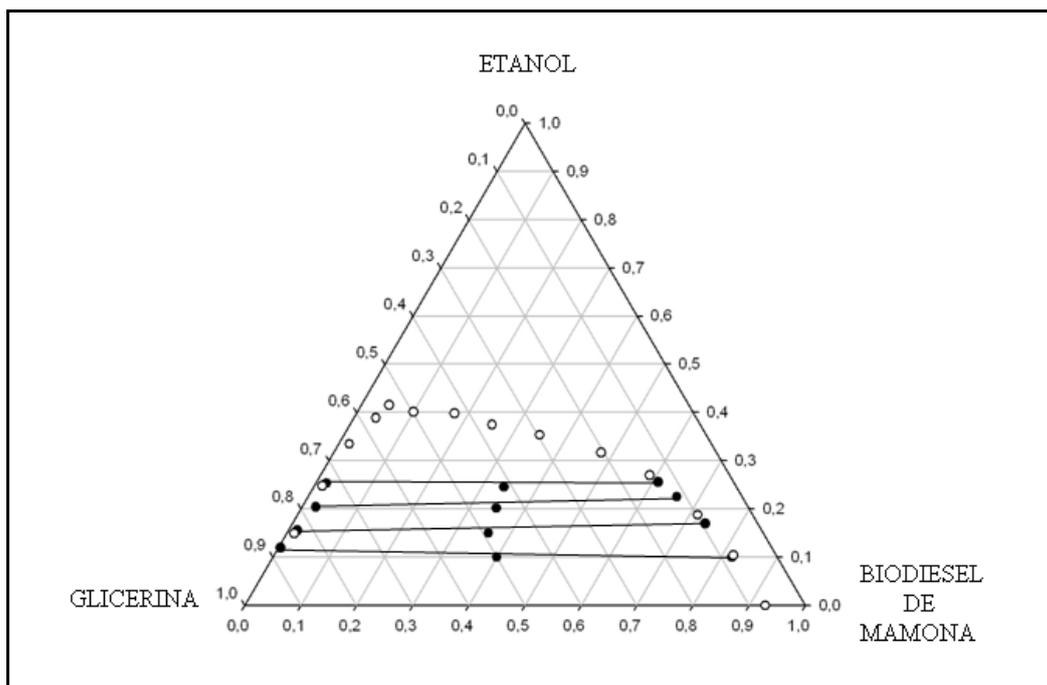


Figura 5.11. Linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, obtidas através da viscosidade.

A determinação das linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C utilizando a viscosidade forneceu dados bem caracterizados do sistema. O ângulo de inclinação das linhas de amarração varia de acordo com a distribuição do álcool na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina. A distribuição de etanol para ambas as fases são praticamente a mesma (**Tabela 5.11**), pois as linhas de amarração seguem um comportamento aproximadamente paralelo ao eixo horizontal.

As Figuras **5.12**, **5.13** e **5.14** definem comparativamente as linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona - etanol - glicerina 30 °C obtidas pela determinação das viscosidades das fases, com os obtidos por ARDILA (2009) que determinou as linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 25 °C com análise da composição das fases por cromatografia.

Apesar dos sistemas terem sido desenvolvidos a 30 °C e a 25 °C, esta comparação foi baseada no fato de que o comportamento das curvas binodais obtidas neste estudo não mudaram significativamente com a variação de temperatura, como observado na **Figura 5.6**.

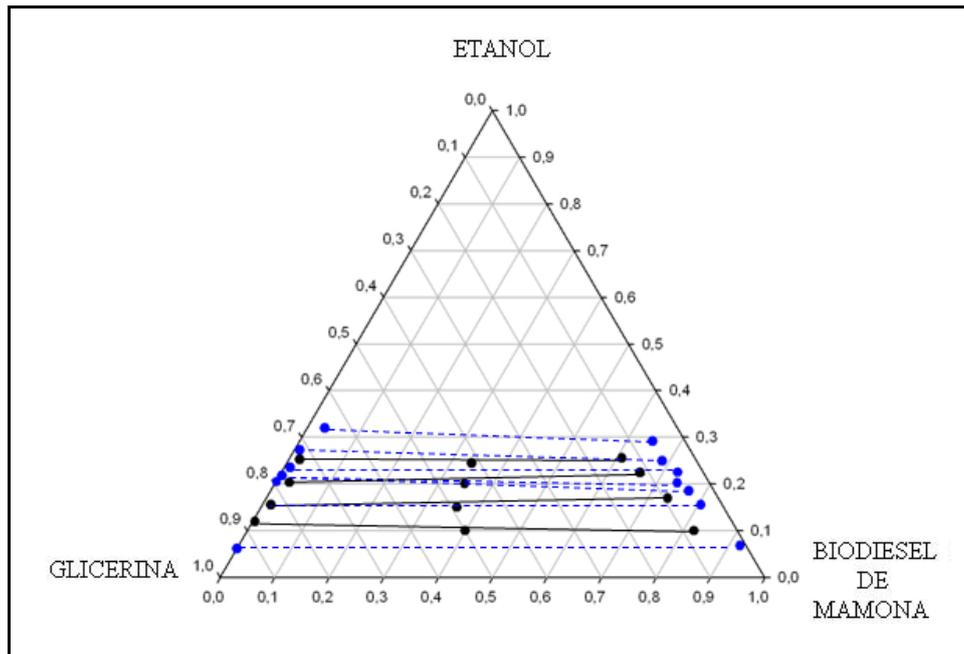


Figura 5.12. Comparação entre as linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C (•) obtidas neste estudo e os obtidos a 25 °C (•) [ARDILA, 2009].

Através da **Figura 5.12**, foi observado que há uma boa concordância entre os resultados obtidos neste estudo com relação aos dados obtidos no trabalho de ARDILA (2009). Havendo uma pequena variação da região de miscibilidade.

A **Tabela 5.12** apresenta a fração mássica dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina do sistema a 30 °C e os resultados obtidos das densidades de cada fase.

Tabela 5.12. Fração mássica dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina do sistema a 30 °C e os resultados das densidades.

Fase biodiesel			
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Densidade (g/cm ³)
0,478	0,317	0,205	0,894
0,588	0,269	0,142	0,898
0,715	0,187	0,098	0,899
0,819	0,104	0,076	0,912
Fase glicerina			
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Densidade (g/cm ³)
0,021	0,334	0,645	1,011
0,015	0,249	0,736	1,087
0,016	0,150	0,834	1,119

Reportando-se a **Tabela 5.9** referente à fração mássica dos componentes nos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema (área abaixo da curva) biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, foram obtidas as densidades para fase rica em biodiesel e glicerina (**Tabela 5.13**).

Tabela 5.13. Densidades da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina dos pontos selecionados na região de separação de fases do sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.

Pontos abaixo da curva	Densidade (g/cm ³)	
	Fase rica em biodiesel	Fase rica em glicerina
A	0,902	1,009
B	0,905	1,078
C	0,911	1,106
D	0,912	1,101

Neste caso, para determinação das frações mássicas (**Tabela 5.14**) dos componentes na fase rica em biodiesel e na fase rica em glicerina sob a curva em função da densidade, foi realizada interpolação dos dados. Por fim, foram traçadas as linhas de amarração (**Figura 5.15**).

Tabela 5.14 Frações mássicas dos componentes na fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina, referente aos pontos da curva binodal a 30 °C em função da densidade.

Fase biodiesel			Fase glicerina		
Biodiesel	Etanol	Glicerina	Biodiesel	Etanol	Glicerina
0,8439	0,0812	0,0748	0,0072	0,3745	0,6182
0,8619	0,0617	0,0672	0,0118	0,3060	0,6821
0,8956	0,0370	0,0708	0,0095	0,2426	0,7477
0,9181	0,0176	0,0748	0,0070	0,1886	0,8042

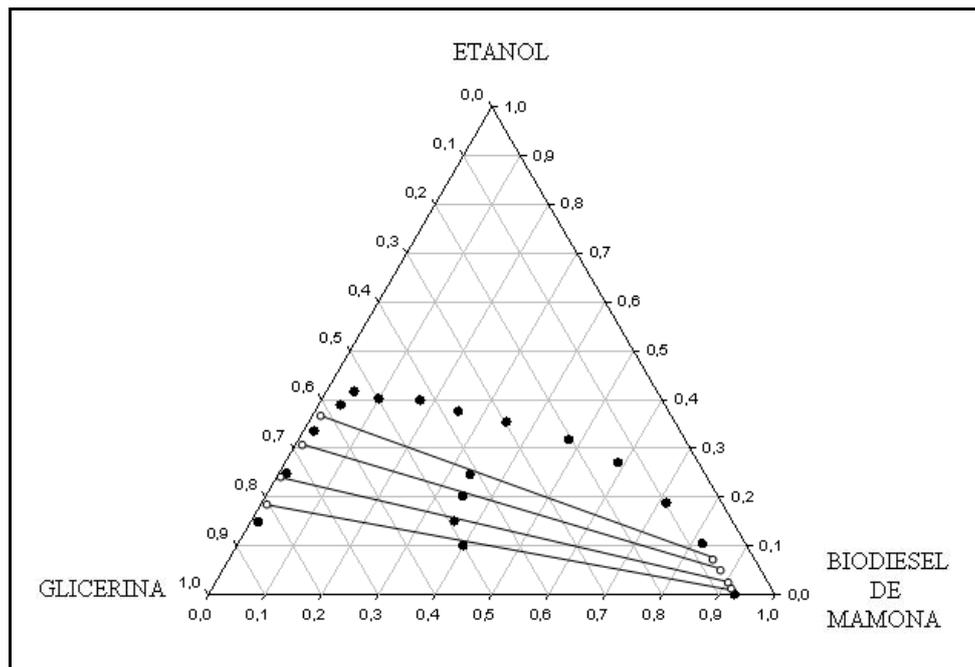


Figura 5.15. Linhas de amarração para o sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C, obtidas através da densidade.

Na **Figura 5.15** foi observado que as linhas de amarração do sistema seguem uma tendência diferente em relação ao comportamento das linhas de amarração obtidas pela viscosidade e por cromatografia gasosa (**Figura 5.12**). Estes resultados podem ser devido a pouca sensibilidade do equipamento utilizado (**Figura 4.4**) que ocasionou variações da ordem da incerteza experimental.

6. CONCLUSÕES

A determinação do equilíbrio líquido-líquido do sistema biodiesel de mamona - etanol-glicerina é fundamental para otimização da etapa de purificação, uma vez que esta etapa é uma das limitantes do processo de obtenção do biodiesel pela dificuldade de separação das fases dos componentes produzidos na reação de transesterificação. Este trabalho propôs a construção da curva binodal e das linhas de amarração para determinar o equilíbrio líquido-líquido sistema biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C.

Atualmente as linhas de amarração são determinadas a partir de análise cromatográfica. Esta metodologia utiliza equipamento de alto custo e necessita de infraestrutura, manutenção e análise dispendiosa.

A metodologia de análise proposta neste trabalho baseado na propriedade física viscosidade da fase rica em biodiesel e da fase rica em glicerina mostrou uma alternativa viável, sendo de baixo custo e análises de rápida execução.

A determinação do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina a 30 °C utilizando a viscosidade foi satisfatória obtendo-se resultados que possibilitaram uma boa representação das linhas de amarração. Foi verificado também que o procedimento desta metodologia é simples quando comparada a técnica que utiliza a cromatografia gasosa, otimizando o estudo de equilíbrio de fases. Foi observado que a composição de etanol para ambas as fases são muito semelhantes, pois as linhas de amarração sofrem apenas leve inclinação. Os resultados obtidos utilizando esta metodologia mostraram comportamento semelhante aos dados obtidos por cromatografia gasosa apresentado na literatura [ARDILA, 2009].

A análise por densidade para determinação das linhas de amarração do sistema, não apresentou resultados significativos. Este fato pode ser devido a pouca sensibilidade do equipamento utilizado que ocasionou variações da ordem da incerteza experimental.

REFERÊNCIAS

ARDILA, Yurany Camacho. Sistemas de extração líquido- líquido para processos de purificação de biodiesel. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2009.

BILICH, F.; SILVA, R.; Análise Produção de Biodiesel Utilizando Multicritério, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel; artigos técnico-científicos, vol.1, p 18, 2006.

Brasil pode ficar sem o óleo. Disponível em: www.plantabio.com.br. Acesso em: 08 de abril, 2010.

CERCE, T.; PETER, S.; WEIDER, E. Biodiesel-Transesterification of biological oils with liquid catalysts: Thermodynamic Properties of Oil – Methanol – Amine Mixtures. Industrial Engineering Chemical Research. 2005, v.44, p.9535.

CLARKE, J.R. Tie lines in phase diagrams for ternary liquidsystems. Journal Chemical Education, 1974. V.51, p.255.

FAGUNDES, F. P; BEZERRA; J. P.; GARCIA, M. A.; MEDEIROS, A. C. R.; Borges, M. R.; GARCIA, R. B; COSTA, M.; Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja- Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. Química Nova, V.28, n.1, 19-23, 2005.

FRANÇA, Bruno Bôscar. Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 2359–2364

MA, F.; HANNA M. Biodiesel Production: A Review. Bioresource Technology, vol. 70 p.1,15, 1999.

JESUS, Lorena B. Aplicação de "Simulated Annealing" para Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. Tradução do original: The Biodiesel Handbook, Editora Edgard Blucher, São Paulo-SP, 2006.

LIMA NETO, A.F., SANTOS, L.S.S., MOURA, C.V.R., 2006, "Biodiesel de mamona obtido por via etélica". Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, p. 96-99, 2006.

LOBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luís Costa ; da CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova (Online), v. 32, p. 1596/6-1608, 2009.

LOPES, A. Potencialidades do Biodiesel no Brasil. Unesp, São Paulo. Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

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

MACEDO, M. E. R. A.; Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 1984.

MACHADO, A. B. Estudos do processo de extração líquido-líquido para a purificação do ácido acrílico. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2007.

MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, Cláudio Vicente; STRAGEVITCH, L.. Estudo da Adição do Biodiesel de Mamona ao Óleo Diesel Mineral sobre a Massa Específica e Viscosidade Cinemática. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnicos e Científicos, Brasília, 2006. V. I, p. 272-276.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENDONÇA, D.R.; SILVA, E. C.; LIMA, SILVA, G. E.; ABREU, F. R. e ; MENEGHETTI, M. R. ; CARVALHO, S. H. V. ; SOLETTI, J. I. Obtenção de Biodiesel a partir do Óleo de Mamona: Estudo Comparativo, entre diferentes catalisadores, na reação de transesterificação empregando-se metanol e etanol. Anais do I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande, 2004.

LEI BRASILEIRA Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso em: 25 de março, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Resenha Energética Brasileira: Resultados Preliminares de 2008. Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso em: 02 jun. 2010.

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

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.

OLIVEIRA, Flavia Carneiro da Cunha; SUAREZ, Paulo Anselmo Z ; SANTOS, W. L. P. dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química Nova na Escola*, v. 28, p. 3-8, 2008.

Padrão de qualidade para biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em 8 de abril, 2010.

PARENTE, E. J. S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003.

RESOLUÇÃO Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. ANP – Agência Nacional do Petróleo. Estabelece Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 06 de março, 2010.

RESOLUÇÃO Nº 6, DE 16 DE SETEMBRO DE 2009 - DOU 26.10.2009 – CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 06 de março, 2011.

SANTIAGO, Rílvia Saraiva. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Contendo Hidrocarbonetos Aromáticos, Alifáticos e Sulfolano. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.

SANTOS, L. S. S.; CALAND, L.B.; MOURA, E.M. Síntese do biodiesel de babaçu utilizando catalisador heterogêneo. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Água de Lindóia.

SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A.; VASCONCELOS, E. C.; FINKLER, C. L. L. ; LINZMAIR, T. C. M. ; ANDRADE, E. P. Decantação Contínua da Mistura Biodiesel-Glicerina: Modelagem Dinâmica. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

SAVY FILHO, A.; PAULO, E. M.; MARTINS, A. L. M.; GERIN, M. A. N. Variedades de mamona do Instituto Agronômico. Campinas: Instituto Agronômico, 1999. 12 p. (Boletim Técnico, 183).

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

SILVA, E.C.; SILVA, G.E.; MACEDO, C.C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI M.R.; SUAREZ, P.A.Z. . Emprego de Complexos de Ti e Zr como Catalisadores na Transesterificação de Oleo de Soja e Metanol. In: I Congresso da Rede Brasileira em Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Artigos técnico-científicos do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2006, v. II, p. 295-298.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª ed. 2007, LTC.

SOUZA, Cláudia M. G. de, M. de Fátima P. S. Mota, SHOKO Ota, Antonio G. Ferreira, Elisângela Boffo. Cálculos estatísticos de incerteza na determinação da concentração de óleos graxos por técnicas de espectrometria de ressonância magnética nuclear. ENQUALAB-2006 – Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia. Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP. São Paulo, Brasil, 2006.

SOUZA, J. K. D; ATHAYDE-FILHO, P. F.; SILVA, D. I. O. ; LIRA, B. F.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para Transesterificação. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 2010, João Pessoa - PB, p. 60-65.

TREYBAL, R. E., Operaciones de Transferencia de Massa, Mc Graw Hill, 2ª edição, 1991.

Tudo sobre a Mamona. Disponível em: www.biodieselbr.com . Acesso em: 08 de abril. 2010.

APÊNDICE A – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)