



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos
ExTrAE – Laboratório de Extração, Termodinâmica
Aplicada e Equilíbrio



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS REACIONAIS DE ETANÓLISE E GLICERÓLISE

M.Sc. Marcelo Lanza

Engenheiro de Alimentos (URI – Campus de Erechim, RS – 2001)

Mestre em Engenharia de Alimentos (URI – Campus de Erechim, RS – 2004)

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador (DEA/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Co-orientador (DQA/IQ/UNICAMP)

Tese submetida à comissão examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

Campinas, SP - Brasil

Outubro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

M297e Lanza, Marcelo
Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise / Marcelo Lanza. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Ronei Jesus Poppi
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Espectroscopia no infravermelho próximo. 3. Biodiesel. 4. Etanolise. 5. Glicerólise. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Poppi, Ronei Jesus. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Liquid-liquid equilibrium of ethanolysis and glycerolysis reactional systems

Palavras-chave em inglês (Keywords): Liquid-liquid equilibrium, Near infrared spectroscopy, Biodiesel, Ethanolysis, Glycerolysis

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
José Vladimir de Oliveira
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Martín Aznar
Renato Grimaldi

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles – Orientador
DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira – Membro Titular
URI – Campus de Erechim, RS

Prof.^a Dr.^a Christianne Elisabete da Costa Rodrigues – Membro Titular
DEA/FZEA/USP – Pirassununga, SP

Prof. Dr. Martín Aznar – Membro Titular
DPQ/FEQ/UNICAMP

Dr. Renato Grimaldi – Membro Titular
DTA/FEA/UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Cintia Bernardo Gonçalves – Membro Suplente
DTA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu – Membro Suplente
DTF/FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista – Membro Suplente
DEA/FEA/UNICAMP

Dedico este trabalho:

*À minha mãe, Lisete, e ao meu pai, Aristeu, que
não mediram esforços e enfrentaram todos os
obstáculos para que eu concretizasse mais
este sonho na vida, sem nunca deixar
de inundar-me com amor e carinho.
Aos meus irmãos, André e César,
pela força, amor e alegria.*

*Mesmo distantes, vocês sempre me fortaleceram
emanando forças positivas, assim, pude aqui
chegar sem nunca pensar em desistir.*

Do fundo do coração: Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

- A Deus!
- Ao Prof. Tom Zé, com quem tive o privilégio de desenvolver este trabalho e que esteve sempre presente nos momentos difíceis, empenhando toda dedicação, compreensão e paciência para comigo. Agradeço-lhe por acreditar na minha capacidade, pela orientação, ensinamentos, amizade e reflexões que foram de extrema importância tanto para minha formação pessoal como acadêmica. Expresso aqui os meus sinceros agradecimentos e profunda admiração.
- Ao Prof. Ronei, que através desta co-orientação repassou conhecimentos sobre química analítica para que eu pudesse desenvolver este trabalho. Sem dúvida, sem a quimiometria, o desenvolvimento desta tese teria sido muito mais árduo e trabalhoso. Agradeço aos demais colegas do LAQQA (Lab. de Quimiometria em Química Analítica), em especial, a Waldomiro Borges Neto pelos ensinamentos repassados a mim. Meus sinceros agradecimentos!
- Ao Prof. Eduardo, pela ajuda, generosidade, amizade, paciência, por todo aprendizado que me proporcionou e pelas grandes contribuições ao meu trabalho. Agradeço-lhe pelas várias vezes em que deixou de lado suas atividades acadêmicas para sanar minhas dúvidas.
- Aos membros da comissão examinadora, por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho e pelas sugestões e correções realizados na versão preliminar desta tese.
- Às professoras da USP – Pirassununga/SP, Chris e Cintia, pelos primeiros ensinamentos e hospitalidade despendida ainda quando éramos colegas e a pouco havia chegado ao laboratório.
- Aos meus familiares, mesmo estando lá no sul sempre me incentivaram a continuar esta caminhada. Aos meus avós, exemplos de humildade e amor.

- Aos colegas do ExTrAE, pelos ótimos momentos vividos em nosso ambiente de trabalho. Para os que passaram ou os que ainda estão por aqui, só posso agradecer-lhes: Irede, Klicia, Simone, Roberta, Helena, Thiago, Fábio, Guilherme, Follegatti, César, Mariana Spirito, Bárbara, Mariana da Costa, Natália, Hugo, Clere, Ana Alice, Elaine, Carolzinha, Érica Cren, Érika Reipert, Raul, Lucinewton.
- À minha grande amiga e colega Losi, desde a graduação até o doutorado a amizade de sempre. Minha eterna admiração e agradecimento.
- Ao amigo Wagner, grande colega, companheiro de pesquisa e de laboratório há muito tempo. Gostaria de agradecer pela amizade e parceria!
- À grande aluna e amiga Luciana, pelo empenho e dedicação na Iniciação Científica. Sem dúvida, um exemplo de responsabilidade e inteligência.
- Aos amigos Otávio, Lucielen, Cláudio, Dani, Camila, Gustavo Stoeber, Thiago, Nelisa e Gustavo e a pequena gremista Marina, Raquel, Leila, Machadinho e Bia, Tati e Hélio, Letícia, Alê, Valter. E a todos os meus amigos conterrâneos de Caiçara/RS.
- Aos ex-colegas de mestrado, de graduação, de Erechim/RS e de outras andanças. A amizade não tem fronteiras.
- Aos grandes colegas do Departamento de Eng. de Alimentos (DEA).
- À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro e concessão da bolsa.
- Ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) e à FEA pela oportunidade concedida. Ao Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA, em especial ao Dr. Renato. À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta tese.

“Morro seco mas não me entrego”

*Lema do 1° Corpo de Lanceiros Negros,
o mais valente batalhão das Tropas
Farroupilhas, formado apenas por
escravos libertos.*

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
RESUMO.....	XXV
ABSTRACT.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 Aspectos Gerais Sobre Óleos Vegetais.....	9
3.2 Aspectos Sobre as Reações de Etanolise e Glicerólise.....	12
3.2.1 Produção de Biodiesel.....	13
3.2.2 Produção de Monoacilgliceróis.....	20
3.2.3 Utilização de Solventes em Reações Químicas.....	23
3.3 Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido.....	25
3.4 Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido.....	30
3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais.....	39
4.2 Métodos de Caracterização dos Compostos Graxos.....	40
4.3 Métodos Experimentais e Analíticos.....	43
4.3.1 Determinação de Curvas de Solubilidade – Binodal.....	43
4.3.2 Experimentos de Equilíbrio Líquido-Líquido.....	48
4.3.3 Experimentos de Equilíbrio para o Sistema Óleo de Algodão Neutro + Ácido Linoléico Comercial + Etanol Anidro a 25 °C.....	50

4.3.3.1	Quantificação da Composição das Fases em Equilíbrio pelo Método Analítico Convencional.....	51
4.3.3.1.1	Determinação da Fração de Ácidos Graxos Livres	52
4.3.3.1.2	Determinação da Fração de Solvente	53
4.3.3.1.3	Determinação da Fração de Óleo.....	53
4.3.4	Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada (Método NIR)	53
4.3.5	Descrição do Método Para Produção do Biodiesel.....	57
4.4	Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases	59
4.5	Modelagem Termodinâmica	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	Caracterização dos Compostos Graxos	63
5.2	Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Contendo Óleo Vegetal + Etanol + Hexano a 25 °C	72
5.2.1	Validação do Método NIR: Sistema Óleo de Algodão Neutro + Ácido Linoléico Comercial + Etanol Anidro a 25 °C	72
5.2.2	Sistema Óleo de Algodão Neutro + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C	79
5.2.3	Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C	82
5.2.4	Sistema Óleo de Soja Degomado + Ácido Linoléico + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C.....	88
5.2.5	Sistema Óleo de Canola Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C	95
5.2.6	Sistema Óleo de Milho Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C	98
5.2.7	Sistema Óleo de Mamona Refinado + Etanol Anidro a 25 °C.....	104
5.2.8	Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a 25 °C	105
5.3	Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Óleo + Etanol + Hexano a (40, 45 e 55) °C	107

5.3.1 Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (40 e 55) °C.....	108
5.3.2 Sistema Óleo de Canola Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (40 e 55) °C.....	118
5.3.3 Sistema Óleo de Palma Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (45 e 55) °C.....	125
5.3.4 Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a (40, 45 e 55) °C ...	132
5.4 Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Ternários Contendo Óleo de Soja Refinado, Biodiesel Etílico, Glicerol e Etanol Anidro a (25 e 40) °C	135
5.4.1 Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Biodiesel Etílico a (25 e 40) °C	136
5.4.2 Sistema Biodiesel Etílico + Glicerol + Etanol Anidro a (25 e 40) °C.	142
5.4.3 Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a (25 e 40) °C.....	147
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
ANEXO 1. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO, QUIMIOMETRIA, CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E REGRESSÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS) ...	175
ANEXO 2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA.....	213

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Composição de óleos vegetais quanto à presença de insaturações.....	10
Figura 2. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool	14
Figura 3. Reação de transesterificação de triacilglicerol com glicerol (glicerólise)	22
Figura 4. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para um sistema composto por três líquidos, com 1 e 2 parcialmente solúveis (coordenadas retangulares).....	26
Figura 5. Curva binodal expressa em fração mássica e em coordenadas triangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, realizada por gotejamentos sucessivos.....	44
Figura 6. Curva binodal expressa em fração mássica e em coordenadas triangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, realizada por gotejamentos individuais.	46
Figura 7. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio.....	49
Figura 8. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a 25 °C	73
Figura 9. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,5)$ °C.....	77
Figura 10. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C.....	79
Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	81
Figura 12. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C	83
Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	85

Figura 14. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C	89
Figura 15. Dados de equilíbrio para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C determinados por duas diferentes calibrações	91
Figura 16. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C	93
Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido para os sistemas contendo óleo de soja refinado ou óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C	94
Figura 18. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C	96
Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C	97
Figura 20. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C	99
Figura 21. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C	100
Figura 22. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 40 °C	110
Figura 23. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (40,0 ± 0,1) °C	112
Figura 24. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C	114
Figura 25. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,1 ± 0,1) °C	115
Figura 26. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25, 40 e 55) °C	118

Figura 27. Curvas binodais para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 40 °C.....	119
Figura 28. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (40,1 ± 0,1) °C.....	121
Figura 29. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C.....	122
Figura 30. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,0 ± 0,1) °C.....	123
Figura 31. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25, 40 e 55) °C.....	125
Figura 32. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 45 °C.....	126
Figura 33. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (45,0 ± 0,1) °C.....	127
Figura 34. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C.....	129
Figura 35. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,1 ± 0,1) °C.....	130
Figura 36. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (45 e 55) °C.....	132
Figura 37. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a 25 °C.....	137
Figura 38. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a (25,1 ± 0,1) °C.....	138
Figura 39. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a 40 °C.....	139

Figura 40. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.....	141
Figura 41. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a 25 °C.....	142
Figura 42. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C	144
Figura 43. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a 40 °C.....	145
Figura 44. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C	147
Figura 45. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C	150

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual mássica em ácidos graxos de óleos vegetais.	10
Tabela 2. Reações de transesterificação utilizando diversos tipos de processos.	17
Tabela 3. Composição em ácidos graxos para os óleos vegetais utilizados.....	64
Tabela 4. Composição em ácidos graxos para as <i>tie lines</i> 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e para o óleo de soja refinado.	65
Tabela 5. Composição em ácidos graxos para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica e para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado.	65
Tabela 6. Composição em ésteres etílicos para o biodiesel produzido e a composição para o óleo de soja refinado, que deve ser interpretada em ácidos graxos, utilizado para produzir o biodiesel.	66
Tabela 7. Composição provável em triacilgliceróis para os óleos vegetais utilizados.	68
Tabela 8. Composição provável em triacilgliceróis para as <i>tie lines</i> 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e para o óleo de soja refinado.....	69
Tabela 9. Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica e para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado.	70
Tabela 10. Massa molar média, teor de acidez e índice de iodo para todos os óleos vegetais utilizados.	71
Tabela 11. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a (25,0 ± 0,1) °C utilizando o método analítico convencional e o método NIR..	75

Tabela 12. Quantificação das composições das fases para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C utilizando o método analítico convencional e o método NIR.....	76
Tabela 13. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o método convencional.	78
Tabela 14. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o método NIR.....	78
Tabela 15. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.	80
Tabela 16. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.	80
Tabela 17. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	82
Tabela 18. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	84
Tabela 19. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.	85
Tabela 20. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	88
Tabela 21. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	90
Tabela 22. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	92

Tabela 23. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	92
Tabela 24. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	94
Tabela 25. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	96
Tabela 26. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.	97
Tabela 27. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	98
Tabela 28. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	99
Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.	100
Tabela 30. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	101
Tabela 31. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.....	103
Tabela 32. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C.	106
Tabela 33. Desvios médios nas composições das fases para os sistemas determinados a 25 °C.	107
Tabela 34. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) nas temperaturas de (35, 40, 45 e 50) °C.....	109

Tabela 35. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	111
Tabela 36. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	111
Tabela 37. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	113
Tabela 38. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $55 ^\circ\text{C}$	114
Tabela 39. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	115
Tabela 40. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	116
Tabela 41. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	120
Tabela 42. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	120
Tabela 43. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	121
Tabela 44. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$...	122
Tabela 45. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	123
Tabela 46. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	124

Tabela 47. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C.....	126
Tabela 48. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C.	127
Tabela 49. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C.....	128
Tabela 50. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)$ °C.....	129
Tabela 51. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)$ °C.	130
Tabela 52. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)$ °C.....	131
Tabela 53. Parâmetros NRTL ajustados a diferentes temperaturas.....	133
Tabela 54. Desvios médios nas composições das fases para sistemas a diferentes temperaturas.	133
Tabela 55. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.	137
Tabela 56. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.....	138
Tabela 57. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.	139
Tabela 58. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.	140

Tabela 59. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.....	140
Tabela 60. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.	141
Tabela 61. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.	143
Tabela 62. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.	144
Tabela 63. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.	145
Tabela 64. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.	146
Tabela 65. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.	146
Tabela 66. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.	147
Tabela 67. Parâmetros NRTL ajustados nas temperaturas de (25 e 40) °C.	148
Tabela 68. Desvios médios nas composições das fases para sistemas a 25 °C e 40 °C.	148
Tabela 69. Desvios médios nas composições das fases para diferentes sistemas a 25 °C utilizando dois valores diferentes para o parâmetro de interação óleo de soja refinado - etanol anidro.	149

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS REACIONAIS DE ETANÓLISE E GLICERÓLISE

Autor: Marcelo Lanza

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles (DEA/FEA/UNICAMP)

Co-orientador: Ronei Jesus Poppi (DQA/IQ/UNICAMP)

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de interesse na produção de biodiesel via rota etílica e a correlação destes dados empregando o modelo NRTL. A técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo aliada a métodos quimiométricos (neste trabalho, esta união foi chamada de “método NIR”) foram utilizados para quantificação das composições das fases em equilíbrio. Inicialmente, com a proposta de validar o método NIR, dados de equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro foram determinados a 25 °C pelo método convencional, baseado na titulação ácido-base e evaporação do solvente, e pelo método NIR. O erro relativo entre as composições determinadas por ambos os métodos analíticos foi de 2,07 %. Posteriormente, diagramas de equilíbrio foram determinados para sistemas contendo óleo vegetal + etanol anidro + hexano a 25 °C, sendo os seguintes óleos vegetais investigados: óleo de algodão neutro, óleo de soja refinado, óleo de soja degomado, óleo de canola refinado e óleo de milho refinado. Ademais, foram determinados sistemas contendo óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C, óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C e óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a (45 e 55) °C. Os seguintes sistemas foram também determinados: óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a (25 e 40) °C e biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a (25 e 40) °C. Todos os sistemas apresentaram desvios no balanço de massa global menores que 0,5 % e desvios na correlação empregando o modelo NRTL menores que 1,5 % os quais indicaram a boa qualidade dos dados experimentais e o bom desempenho do método NIR.

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF ETHANOLYSIS AND GLYCEROLYSIS REACTIONAL SYSTEMS

Author: Marcelo Lanza

Adviser: Antonio José de Almeida Meirelles (DEA/FEA/UNICAMP)

Co-adviser: Ronei Jesus Poppi (DQA/IQ/UNICAMP)

ABSTRACT

The objective of this work was to determine liquid-liquid equilibrium data for systems of interest in biodiesel production via ethylic route and their correlation using the NRTL model. The instrumental technique of near infrared spectroscopy allied to chemometric methods (in this work, this union was called of “NIR method”) were used for quantification of the phase compositions in equilibrium. Initially, with the purpose of validating the NIR method, equilibrium data for the system pretreated cottonseed oil + commercial linoleic acid + anhydrous ethanol were determined at 25 °C by conventional method, based on acid-base titration and solvent evaporation, and by NIR method. The relative error between the phase compositions determined by both analytical methods was 2.07 %. Subsequently, equilibrium diagrams were determined for systems containing vegetable oil + anhydrous ethanol + hexane at 25 °C, being the following vegetables oils investigated: pretreated cottonseed oil, refined soybean oil, degummed soybean oil, refined canola oil, and refined corn oil. Furthermore, were determined systems containing refined soybean oil + anhydrous ethanol + hexane at (40 and 55) °C, refined canola oil + anhydrous ethanol + hexane at (40 and 55) °C, and refined palm oil + anhydrous ethanol + hexane at (45 and 55) °C. The following systems also were determined: refined soybean oil + anhydrous ethanol + ethylic biodiesel at (25 and 40) °C, and ethylic biodiesel + glycerol + anhydrous ethanol at (25 and 40) °C. All systems presented overall mass balance deviations lower than 0.5 % and deviations in correlation using the NRTL model lower than 1.5 %, which indicated the good quality of the experimental data and the good performance of the NIR method.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. As preocupações ambientais, acentuadas com os riscos do aquecimento global, e a constante elevação dos preços do petróleo vêm incentivando o uso de fontes alternativas de energia economicamente viáveis, ambientalmente menos ofensivas e, principalmente, renováveis. Em particular, a inserção de bioetanol e biodiesel na matriz energética mundial vem despertando grande interesse e inúmeros debates (POUSA et al., 2007).

No caso brasileiro, a experiência do setor sucro-alcooleiro de compartilhar a produção de alimentos (açúcar) e bioenergia (etanol e eletricidade gerada a partir do bagaço de cana) foi extremamente bem sucedida e poderá agora servir de exemplo para o desenvolvimento do setor de óleos e gorduras e de outras parcelas da agroindústria brasileira, que deverão se diversificar com base no binômio “Alimentos e Energia”. Um exemplo recente são os frigoríficos nacionais que iniciaram a produção de biodiesel a partir de sebo bovino. Em um prazo mais longo é provável que esta diversificação se aprofunde na direção de produtos de maior valor agregado, como nutracêuticos, insumos químicos variados e bioprodutos em geral (MEIRELLES e PASTORE, 2007). De fato, vários pesquisadores vêm sugerindo o conceito de biorefinaria como a perspectiva futura de um setor agroindustrial que produza simultaneamente alimentos, bioenergia e bioprodutos de alto valor agregado (FERNANDO et al., 2007, 2006).

Neste contexto, a área de biodiesel vem ganhando enorme interesse por motivos científicos, políticos, sociais e econômicos. No contexto nacional, pode-se destacar a iniciativa de incentivo e desenvolvimento à produção de biodiesel por órgãos de pesquisa e por programas federais. Segundo Ramos e Wilhelm (2005), uma vez alcançado o sucesso, estes programas não somente irão diminuir a dependência do Brasil pelos derivados do petróleo, mas também criar um mercado para agronegócios, abrindo novos postos de empregos em diversos pontos do país, melhorando suas reservas de matriz energética e contribuindo

com o governo brasileiro para implantar importantes ações a favor do desenvolvimento social.

Em se tratando de estudos envolvendo aspectos econômicos do biodiesel no cenário nacional, pode-se encontrar informações relevantes nos trabalhos de POUSA et al. (2007), BARROS et al. (2006), SUAREZ et al. (2006), PINTO et al. (2005). Outra vantagem para a produção de biodiesel no Brasil é o fato de que ele pode ser produzido a partir do óleo de várias plantas oleaginosas com diferentes índices de produtividade e adaptação ao mosaico regional do país (POUSA et al., 2007).

Biodiesel é definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, de plantas ou animais, com álcoois de cadeia curta - metanol ou etanol - na presença de catalisadores homogêneos (hidróxidos e metóxidos de sódio ou potássio, H_2SO_4) ou heterogêneos (enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos e resinas de troca iônica). Nesta reação há ainda a formação de glicerol como subproduto. A estequiometria requer 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool para gerar 3 mols de etil/metil éster e 1 mol de glicerol (DEMIRBAS, 2008).

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens em relação aos derivados do petróleo, como ser renovável, apresentar menor emissão de gases poluentes, ser isento de enxofre e compostos carcinogênicos, possuir uma combustão mais limpa e potencial de viabilidade econômica futura (RANGANATHAN et al., 2008).

Atualmente, a reação de transesterificação destes óleos na técnica convencional em escala industrial utiliza catalisadores homogêneos básicos, como os hidróxidos alcalinos, ou ácidos, como o ácido sulfúrico, por serem relativamente baratos e muito reativos. Embora a transesterificação via catálise alcalina homogênea resulte em altos níveis de rendimento em ésteres, em reações com tempo de duração baixo, sua utilização na presença de óleos vegetais produz sabões metálicos pela neutralização de ácidos graxos livres do óleo e pela saponificação dos triacilgliceróis. Isto pode ocasionar inúmeras outras desvantagens: alto consumo de energia, difícil recuperação do glicerol, necessidade de remoção do catalisador do produto e tratamento da água de

lavagem do catalisador. Todos estes processos de remoção e tratamentos finais trazem um custo extra para o produto final (DI SERIO et al., 2006; LOTERO et al., 2005).

A priori, para minimizar problemas do processo via catálise homogênea, um grande número de estudos utilizando sistemas com catálise heterogênea vem sendo reportado na literatura científica, incluindo enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos e resinas de troca iônica (LIU et al., 2008a; MOREIRA et al., 2007; SUPPES et al., 2004; SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2007). Estes catalisadores podem simplificar o pós-tratamento dos produtos (separação e purificação), já que, sendo facilmente separados do sistema no final da reação, poderiam ser reutilizados. Além disso, possuem uma grande vantagem pelo fato de não produzirem sabões metálicos, mas o rendimento é ainda desfavorável quando comparados aos catalisadores homogêneos.

No mesmo sentido, a transesterificação catalisada por enzimas (HO HA et al., 2007; YAGIZ et al., 2007, NOUREDDINI et al., 2005; SHAH et al., 2004) requer o uso de meio orgânico e também pode minimizar os problemas do pós-tratamento dos produtos. Os biocatalisadores possuem a vantagem da especificidade pelos substratos (óleo e etanol) sob condições amenas de operação e exibem coeficientes de difusão relativamente altos em meio solvente (OLIVEIRA et al., 2005; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2001; ISO et al., 2001).

Um sistema típico para produção de biodiesel utilizando catalisador enzimático é composto por óleo vegetal + etanol + hexano (OLIVEIRA et al., 2005; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2001). Na área de pesquisa, o desenvolvimento de processos alternativos para produção de biodiesel vem sendo cientificamente estudado (MORIN et al., 2007; TIWARI et al., 2007; MARCHETTI et al., 2007; LEE et al., 2002; CRABBE et al., 2001; ISO et al., 2001; ALCANTARA et al., 2000).

Por outro lado, a rota clássica de obtenção de glicerol comercial é como subproduto da hidrólise de óleos e gorduras para obtenção de ácidos graxos. Com a ascensão do biodiesel, o aumento da oferta de glicerol vem ocorrendo rapidamente e com ele a preocupação das indústrias de biodiesel em dar um destino a este excesso (FERNANDO et al., 2007). Esta preocupação em gerar

novas aplicações para o glicerol remanescente acabou gerando uma nova área a ser explorada, a “gliceroquímica”.

A partir de 1° de julho de 2008 foi estipulado que todo o óleo diesel comercializado no Brasil deverá conter, obrigatoriamente, 3 % (v/v) de biodiesel (B3). Esta regra foi estabelecida pela Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2 % (v/v) para 3 % (v/v) o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2008a).

Em média, de cada 1.000 litros de biodiesel produzidos são gerados 100 litros de glicerol o que significa, devido ao aumento da produção de biodiesel no Brasil e a obrigatoriedade do B3, um volume de glicerina disponível ao final de 2008 de aproximadamente 120 mil toneladas (REVISTA PESQUISA FAPESP, 2008). O problema é que o mercado brasileiro consome apenas 40 mil toneladas de glicerina por ano, três vezes abaixo da oferta. Em 2013, quando a porcentagem (v/v) subir para 5 % de biodiesel, o excedente de glicerina deverá ser de 250 mil toneladas (REVISTA PESQUISA FAPESP, 2008).

Em especial, os monoacilgliceróis, formados por uma molécula de ácido graxo esterificada com uma molécula de glicerol, são os emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e cosméticos. A produção mundial de emulsificantes é estimada entre (200.000 a 250.000) toneladas métricas por ano, sendo os monoacilgliceróis puros ou em misturas com diacilgliceróis, responsáveis por aproximadamente 75 % da produção total (DAMSTRUP et al., 2005).

Atualmente, a produção de monoacilgliceróis em escala industrial é realizada pela transesterificação de óleos vegetais e glicerol (glicerólise), empregando-se catalisadores alcalinos (NaOH ou KOH) ou Sn metálico e altas temperaturas (220 - 260 °C). O rendimento em monoacilgliceróis geralmente é baixo (30 - 40 %) e os produtos resultantes são de baixa qualidade (DAMSTRUP et al., 2005). O emprego de biocatalisadores e solventes alternativos para produção de monoacilgliceróis, via glicerólise enzimática de óleos vegetais (DAMSTRUP et al., 2005; KAEWTHONG e H-KITTIKUN, 2004; RENDÓN et al.,

2001; ELFMAN-BÖRJESSON e HÄRRÖD, 1999; NOUREDDINI e MEDIKONDURU, 1997), representam uma boa alternativa para novos métodos de produção dos monoacilgliceróis. Porém, as discussões anteriores deixam clara a complexidade do comportamento das fases líquidas durante os processos reacionais de etanólise e glicerólise, afetando os rendimentos e o tempo destas reações, e influenciando a possibilidade de purificação dos produtos e recuperação de subprodutos e reagentes em excesso.

O conhecimento dos diagramas de equilíbrio ao longo desses dois processos reacionais em uma ampla faixa de temperatura, com presença ou ausência de solvente, pode possibilitar o desenvolvimento de novas estratégias de produção e purificação mais econômicas, ambientalmente menos agressivas e sustentáveis.

Em alguns trabalhos encontrados na literatura científica, estudou-se o comportamento de fases em temperaturas menores, envolvendo compostos do sistema de produção de biodiesel e monoacilgliceróis, e reafirmaram a necessidade de fornecer informações a respeito da complexa solubilidade dos componentes envolvidos nas reações de etanólise/metanólise e glicerólise (LANZA et al., 2008; TIZVAR et al., 2008; LIU et al., 2008b; ZHOU e BOOCOOCK, 2006a, 2006b; ZHOU et al., 2006; NEGI et al., 2006; ČERČE et al., 2005).

Diante disso, devido à complexa solubilidade entre os componentes envolvidos em cada reação, o conhecimento do comportamento de fases dos sistemas reacionais em várias temperaturas é de fundamental importância, uma vez que se pode, por exemplo, estimar as composições das fases em equilíbrio e prever a ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente reacional. Estas informações podem ser utilizadas para prever o caminho da reação e estabelecer, a priori, condições de operação de equipamentos e do sistema com quantidades otimizadas dos reagentes e temperaturas nas quais as reações de etanólise e glicerólise devam ser processadas.

Em relação à etanólise, poderá também se aprimorar o processo de separação e purificação, através da manipulação de variáveis como temperatura e composição, tornando-o mais eficaz que o processo utilizado hoje, baseado

principalmente na utilização de água para extrair glicerol, e contribuindo para o desenvolvimento tecnológico de um processo otimizado.

Outro fator relevante é a determinação de dados termodinâmicos de equilíbrio que são fundamentais para a simulação computacional dos processos envolvidos (ZHANG et al., 2003), contribuindo assim para um aperfeiçoamento do investimento industrial no que tange o projeto de equipamentos e otimização de processos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas reacionais de etanolise e glicerólise, os quais envolvem óleos vegetais, etanol, glicerol, biodiesel etílico e solventes orgânicos, em temperaturas entre (25 e 55) °C, e a correlação destes dados empregando o modelo termodinâmico NRTL (*non-random, two-liquid*). O objetivo global do projeto foi alcançado mediante a execução das seguintes etapas, que podem ser visualizadas como objetivos específicos:

a) Determinação experimental de curvas de solubilidade (binodais)

O objetivo desta etapa foi determinar a curva de solubilidade para o respectivo sistema em estudo a fim de fornecer informações preliminares para a posterior determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido. A curva binodal serviu como ferramenta de auxílio para a aplicação da técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Após determinada a curva binodal para o respectivo sistema em estudo, este foi posteriormente considerado para determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido pelo método mais refinado.

b) Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido

Esta etapa objetivou a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido empregando-se o método mais refinado, obtendo-se a curva binodal e as linhas de amarração. Esta etapa requer métodos mais apurados para a determinação quantitativa das composições das fases em equilíbrio, os quais são fundamentais para realizar a modelagem termodinâmica. No caso deste trabalho, a técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) aliada a métodos quimiométricos como a calibração multivariada (neste trabalho, esta união foi chamada de “método NIR”) foram empregados na quantificação das composições das fases em equilíbrio.

Inicialmente, com a proposta de validar a metodologia analítica quantitativa baseada no método NIR, dados de equilíbrio para o sistema composto por óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro foram determinados a $(25,0 \pm 0,1)$ °C por um método convencional, baseado na titulação ácido-base e evaporação do solvente, e pelo método NIR. Posteriormente, dados sobre os seguintes sistemas de equilíbrio foram determinados:

- Óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C;
- Óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a $(40,0 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a $(55,1 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C;
- Óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a $(40,1 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a $(55,0 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de soja degomado + ácido linoléico + etanol anidro + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C;
- Óleo de milho refinado + etanol anidro + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C;
- Óleo de algodão neutro + + etanol anidro + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C;
- Óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a $(45,0 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a $(55,1 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a $(25,1 \pm 0,1)$ °C;
- Óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a $(40,0 \pm 0,1)$ °C;
- Biodiesel etílico de óleo de soja + glicerol + etanol anidro a $(25,1 \pm 0,1)$ °C;
- Biodiesel etílico de óleo de soja + glicerol + etanol anidro a $(40,0 \pm 0,1)$ °C;

c) Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido

Com os dados de equilíbrio líquido-líquido foi então realizada a modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL (*non-random, two-liquid*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos Gerais Sobre Óleos Vegetais

Óleos e gorduras são ésteres de ácidos carboxílicos esterificados com o glicerol, denominados triacilgliceróis e comumente chamados de triglicerídeos. A natureza física destes compostos é definida pelo comprimento da cadeia, pelo grau de insaturação e pela distribuição dos radicais. Os triacilgliceróis são os principais componentes de qualquer gordura animal e vegetal (MORETTO e FETT, 1998).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, presentes em menor quantidade, todos os óleos contêm uma pequena quantidade de mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas. Segundo Moretto e Fett (1998), nos óleos vegetais brutos, esses componentes minoritários representam menos que 5 % da sua composição, e nos óleos vegetais refinados, menos que 2 %. Portanto, os óleos vegetais refinados podem ser representados hipoteticamente, para fins de cálculo, como uma mistura de triacilgliceróis. A maior fonte de óleos vegetais são sementes oleaginosas como soja, algodão, amendoim, girassol, milho, buriti, babaçu, mamona e colza, e de polpa de frutos como palma. Algumas destas espécies são de ocorrência nativa (buriti, babaçu, mamona), outras são de cultivo de ciclo curto (soja, amendoim) e outras ainda de ciclo longo ou perene (palma) (O'BRIEN, 2004).

A Tabela 1 apresenta a composição percentual mássica em ácidos graxos de alguns dos óleos mais conhecidos. Para uma melhor visualização das diferenças de composição destes óleos, a Figura 1 traz a composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados.

Como se pode observar, o óleo de babaçu é altamente saturado, ao contrário dos óleos de algodão, soja e milho, nos quais os ácidos poliinsaturados predominam.

Tabela 1. Composição percentual mássica em ácidos graxos de óleos vegetais.

Ácido graxo	Óleos vegetais (100w em ácidos graxos) ^a							
	Babaçu	Palma	Mamona ^b	Oliva	Canola	Algodão	Soja	Milho
Caprílico C8:0	4-7							
Cáprico C10:0	3-8							
Láurico C12:0	44-46	0,1-1,0				0-0,2	0-0,1	
Mirístico C14:0	15-20	0,9-1,5		0-0,1	0,07	0,6-1,0	0-0,2	
Palmitico C16:0	6-9	41,8-46,8	1,4 ± 0,2	7,5-20	4,72	21,4-26,4	9,7-13,3	6,0-8,0
Palmitoléico C16:1		0,1-0,3		0,3-3,5	0,25	0-1,2	0-0,2	
Estearico C18:0	3-6	4,2-5,1	0,9 ± 0,2	0,5-5,0	2,55	2,1-3,3	3,0-5,4	1,0
Oléico C18:1	12-18	37,3-40,8	3,8 ± 0,2	55-83	62,56	14,7-21,7	17,7-28,5	25,0-31,0
Ricínoléico ^c C18:1			88,7 ± 1,4					
Linoléico C18:2	1-3	9,1-11,0	4,9 ± 0,2	3,5-21	20,13	46,7-58,3	49,8-57,1	58,0-64,0
Linolênico C18:3		0-0,6	0,3 ± 0,1	0-1,5	7,49	0-0,4	5,5-9,5	0,8-0,9
Araquídico C20:0		0,2-0,7		0-0,8	0,62	0,2-0,5	0,1-0,6	0,5
Gadoléico C20:1					1,04	0-0,1	0-0,3	
Gadolênico C20:2						0-0,1	0-0,1	
Behênico C22:0				0-0,2	0,28	0-0,6	0,3-0,7	
Erúcico C22:1						0-0,3	0-0,3	
Docosadienóico C22:2						0-0,1		
Lignocérico C24:0				0-1,0	0,17	0-0,1	0-0,4	
Nervônico C24:1					0,12			

^a FIRESTONE (1999), BASIRON (1996); ^b SCHNEIDER (2003); ^c O ácido ricínoléico, o qual compõem o triacilglicerol majoritário do óleo de mamona, possui uma hidroxila (OH) no 12º carbono da cadeia hidrocarbonada (WEISS, 1983, apud FREIRE, 2006; MOSHKIN, 1986, apud FREIRE, 2006).

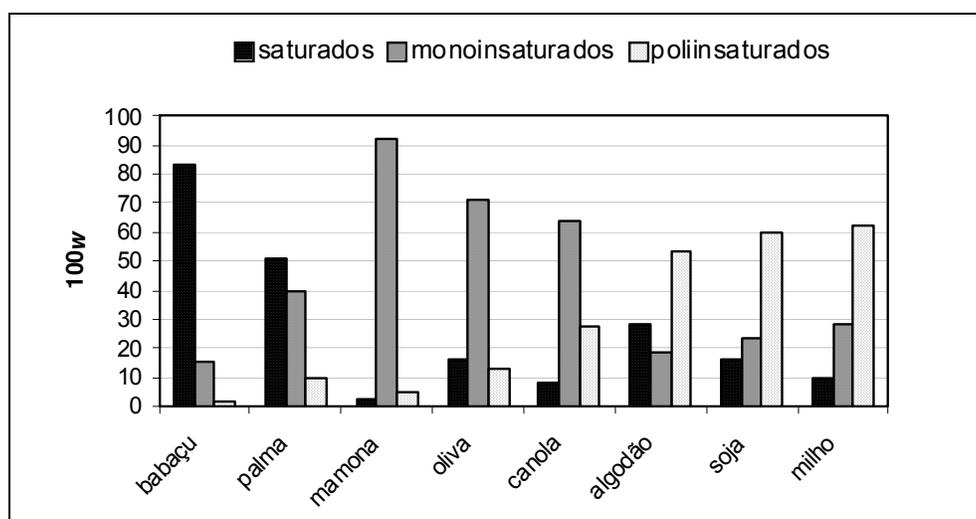


Figura 1. Composição de óleos vegetais quanto à presença de insaturações.

O óleo de mamona, por sua vez, possui uma peculiaridade em relação aos outros óleos, devido a presença de uma hidroxila (OH) no carbono de posição 12 da cadeia hidrocarbonada do ácido ricinoléico que compõe o triacilglicerol majoritário deste óleo.

Como pode ser observado na Tabela 1 e na Figura 1, a composição e estrutura dos óleos vegetais fornecem as características físicas e químicas destes óleos. Características como solubilidade, ponto de fusão, viscosidade e outras são determinadas de acordo com a composição e estrutura de cada óleo. A solubilidade do óleo de mamona em álcool, por exemplo, difere drasticamente dos demais óleos pela presença de uma hidroxila (OH) no 12º carbono do ácido ricinoléico, o qual compõe o triacilglicerol majoritário do óleo de mamona (WEISS, 1983, apud FREIRE, 2006; MOSHKIN, 1986 apud FREIRE, 2006).

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais se podem extrair óleos para diversos fins. O óleo de soja ocupa uma posição de destaque por apresentar uma produção média anual de cerca de 5 milhões de toneladas, vigorando sobre os demais por ser o óleo com maior produção e consumo nacional. Suas aplicações são vastas: empregado como óleo comestível, na indústria cosmética, na indústria química, como matéria-prima para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como lecitina, ácidos graxos insaturados, glicerol, esteróis e outros (ABIOVE, 2008).

O óleo de mamona encontra-se entre os mais versáteis produtos da natureza e tem uma característica muito relevante em relação a outros óleos: é constituído por aproximadamente (84 e 91) % de triricinoleína, a qual lhe confere solubilidade em álcool (FREIRE, 2006). Com a vantagem de ser renovável e barato, sua utilidade só se compara à do petróleo. Mais de 400 subprodutos são derivados do óleo, incluindo tintas, vernizes, óleo secativo, solventes, *nylon*, óleos lubrificantes, fluidos hidráulicos, plastificantes, graxas especiais, espumas, cosméticos, resinas alquídicas, ceras, emulsificantes, próteses (FREIRE et al., 2006, apud FREIRE, 2006) e subprodutos para indústria de alimentos, como ésteres de óleo de mamona, para a fabricação de corantes e ácidos graxos conjugados, dentre outros (SANTOS et al., 2001).

O óleo de palma é o óleo mais exportado (17,46 milhões de ton) e o segundo mais produzido (23,45 milhões de ton), apenas perdendo para o da soja. O dendezeiro é o vegetal que mais produz óleo por unidade de área cultivada. Um hectare de sua exploração comercial em moldes modernos produz de (3.500 a 8.000) Kg de óleo de palma ou azeite de dendê. Em contraponto, a soja produz cerca de (400 a 600) Kg de óleo por hectare. As indústrias de transformação, especialmente aquelas que produzem gorduras hidrogenadas (que entram na composição de alimentos, como biscoitos, pães, cremes, inclusive sucedâneos da manteiga de cacau), preferem usar o óleo de dendê (MESQUITA, 2002).

O óleo de milho bruto, em geral, contém de (3 a 6) % de ácidos graxos livres, conteúdo de fósforo de (300 a 1.000) ppm e índice de iodo de (110 a 125) gramas de iodo/100 gramas de óleo. Contêm ainda pigmentos, como xantofilas e carotenos, além de ceras como álcool de miricila e ácido tetracosanóico (STRECKER et al., 1990). A alta estabilidade do óleo de milho se deve à presença de antioxidantes naturais, como tocoferóis, ácido ferúlico e ubiquinonas, pela sua composição em ácidos graxos, pela posição 2 dos triacilgliceróis estar ocupada pelos ácidos graxos insaturados, e pela ausência de clorofila (STRECKER et al., 1990).

Diante disso, a escolha dos óleos vegetais para produção de biodiesel pode estar baseada em fatores como a composição e estrutura diferenciada entre estes óleos, levando-se em consideração o grau de insaturação destes e o comprimento da cadeia, mais longa ou mais curta. A produção nacional e disponibilidade comercial dos óleos a serem utilizados também são fatores importantíssimos a serem levados em consideração.

3.2 Aspectos Sobre as Reações de Etanolise e Glicerólise

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse na transformação química e biotecnológica de óleos e gorduras e na busca por métodos de processamento alternativos para produção de compostos de maior valor agregado e uso potencial na indústria de alimentos, farmacêutica e oleoquímica.

Recentemente, pesquisas sobre desacidificação por extração líquido-líquido (GONÇALVES et al., 2007; RODRIGUES et al., 2006a, 2005a) e reações utilizando solventes alternativos (MORIN et al., 2007; MARCHETTI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2005; ENCINAR et al., 2001; RENDÓN et al., 2001) tem ampliado a importância de uma seleção de solventes apropriada para o bom desenvolvimento de tais processos.

Em especial, biotransformação ascende como uma das técnicas mais promissoras para prover o avanço na área de oleoquímicos. O termo biotransformação pode ser aplicado a uma modificação específica ou interconversão de estruturas químicas desenvolvidas por enzimas contidas em células ou por enzimas isoladas. As duas rotas de transformação de óleos e gorduras estudadas termodinamicamente neste trabalho, etanolise para produção de etil ésteres (biodiesel) e glicerólise para produção de monoacilgliceróis, são técnicas vistas como promissoras para o desenvolvimento de uma série de áreas específicas relacionadas à produção destes compostos.

3.2.1 Produção de Biodiesel

A produção de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel), como descrito anteriormente, é realizada pela transesterificação alcoólica (alcoólise) de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta, como etanol e metanol.

As reações convencionais mais encontradas na literatura empregam catalisadores homogêneos básicos, como os hidróxidos alcalinos, ou ácidos, como ácido sulfúrico, para acelerar a reação. Na reação há ainda a formação de glicerol como subproduto e a estequiometria requer 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool para gerar 3 mols de etil/metil éster e 1 mol de glicerol (DEMIRBAS, 2008).

Na Figura 2 é representada a equação geral considerando a conversão completa (Figura 2a) da reação de transesterificação de triacilglicerol (óleos vegetais) com álcool (etanol ou metanol) e as reações consecutivas e reversíveis (Figura 2b) do mecanismo da reação até a obtenção de biodiesel (etil/metil ésteres). A primeira etapa é a conversão de triacilglicerol para diacilglicerol, a qual

é seguida pela conversão de diacilglicerol para monoacilglicerol e de monoacilglicerol para glicerol, rendendo uma molécula de etil/metil éster de cada glicerídeo em cada etapa. A ligação do grupo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ no caso do etanol, ou $\text{CH}_3\text{-}$ no caso do metanol, ao radical acila dos glicerídeos parciais em cada etapa gera a molécula etil/metil éster correspondente (FUKUDA et al., 2001).

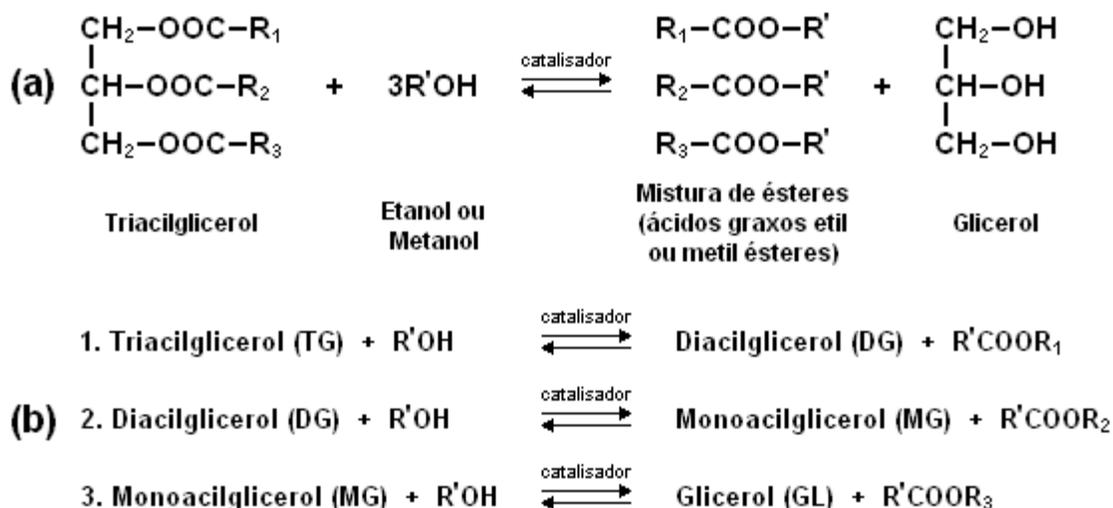


Figura 2. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool: (a) Equação geral; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R1, R2, R3 e R' representam grupos acil (FUKUDA et al., 2001).

Em se tratando da reação para produção de biodiesel, Nouredini et al. (2005) realizaram a transesterificação enzimática de óleo de soja com metanol e etanol. Nove lipases foram testadas inicialmente e a lipase PS, da *Pseudomonas cepacia*, resultou no mais alto rendimento em acil-ésteres. As condições ótimas para o processamento de 10 g de óleo de soja foram: 35 °C, relação molar óleo/metanol 1:7,5, 0,5 g de água e 475 mg de lipase para as reações com metanol, e 35 °C, relação molar óleo/etanol 1:15,2, 0,3 g de água e 475 mg de lipase para as reações com etanol. Os rendimentos em metil e etil ésteres para ambos os casos giraram em torno de 67 e 65 mol%, respectivamente, com 1 hora de reação.

Shah et al. (2004) estudaram a produção de biodiesel através da transesterificação de “*Jatropha oil*” (pinhão manso) e etanol anidro a 40 °C, catalisada por lipase. No referido trabalho, três diferentes lipases (*Chromobacterium viscosum*, *Candida rugosa* e *Porcine pancreas*) foram selecionadas para a reação de transesterificação de *Jatropha oil* em um sistema livre de solvente. Pelos resultados obtidos, somente a lipase de *Chromobacterium viscosum* apresentou rendimentos em biodiesel apreciáveis. A imobilização da lipase (*Chromobacterium viscosum*) em Celite-545 realçou o rendimento em biodiesel para 71 %, de um rendimento anteriormente obtido de 62 % utilizando uma preparação de lipases livres, com ambos os processos conduzidos em 8 horas a 40 °C. Adição de água no sistema com enzimas livres (1 %, m/V) e com enzimas imobilizadas (0,5 %, m/V) elevou os rendimentos para 73 % e 92 %, respectivamente. De acordo com o trabalho, a lipase de *Chromobacterium viscosum* pode ser utilizada para etanólise de óleos vegetais. Pode ser observado ainda que a imobilização de lipases e a otimização das condições de transesterificação resultou em rendimento adequado de biodiesel.

Soumanou e Bornscheuer (2003) utilizaram óleo de girassol e metanol para produzir metil ésteres utilizando lipases comerciais imobilizadas e solventes orgânicos como hexano, heptano e éter de petróleo. Os pesquisadores avaliaram diferentes tipos de enzimas, o efeito dos solventes na taxa de metanólise e conversões finais e o comportamento da reação sem a utilização de solventes. A conversão foi definida como a relação de concentração entre óleo transformado por óleo inicial x 100. As maiores conversões giraram em torno de 90 % utilizando solventes e para os sistemas sem solvente as conversões foram de aproximadamente 80 %. Os pesquisadores ressaltam que a solubilidade do óleo vegetal com o metanol é drasticamente aumentada com a utilização dos solventes e devido a isso o trabalho das enzimas é facilitado. Novamente, apesar dos bons rendimentos, as reações são prolongadas e devem ser cuidadosamente conduzidas.

Encinar et al. (2002) realizaram um estudo da reação de transesterificação de óleo de “*Cynara cardunculus L.*” e etanol anidro, utilizando hidróxido de sódio e

hidróxido de potássio como catalisadores. As variáveis operacionais utilizadas foram a temperatura (25 – 75 °C), o tipo de catalisador (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio), concentração dos catalisadores (0,25-1,5 wt %), e a relação molar etanol/óleo (3:1 – 15:1). Os resultados indicaram que para as temperaturas de (25, 50 e 75) °C o rendimento em etil ésteres foi de aproximadamente 90 % para qualquer destas temperaturas em um tempo de 120 min de reação, com concentração de hidróxido de sódio igual a 1 % e relação molar óleo/etanol de 1:9.

Iso et al. (2001) realizaram a transesterificação de triacilgliceróis com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol e lipases imobilizadas como catalisadores. Quando se utilizou metanol e etanol como reagentes foi adicionado ao sistema 1,4-dioxano como solvente. Porém, quando se utilizou 1-propanol ou 1-butanol como reagente, nenhum outro solvente foi adicionado. Os resultados mostraram que quando se utilizou o 1,4-dioxano os rendimentos foram maiores, girando em torno de 90 % de conversão em metil e etil ésteres. Segundo os pesquisadores, com o aumento da quantidade de 1,4-dioxano a atividade enzimática das lipases aumentava e conseqüentemente os rendimentos eram maiores. Apesar dos bons resultados encontrados, os pesquisadores ressaltaram que o tempo de reação para a obtenção dos maiores rendimentos foi bastante elevado.

No mesmo âmbito, inúmeros trabalhos vêm sendo publicados estudando-se a produção de biodiesel, desde a reação até a etapa de purificação. Na Tabela 2, podem ser observados alguns trabalhos em que propõem diversas alternativas para processar a reação de produção de biodiesel. Discutem-se, na sua maioria, os seguintes fatores: uso de catalisador homogêneo ou heterogêneo, razão molar óleo:álcool, temperatura, tipo de álcool, principalmente etanol ou metanol, e tipo de óleo vegetal.

A Tabela 2 destaca a preferência pela rota metílica, principalmente nos trabalhos de pesquisadores estrangeiros, uma vez que o metanol possui uma maior solubilidade nos óleos vegetais e maior reatividade do que o etanol. No entanto, no caso dos estudos nacionais, a maioria dos trabalhos utiliza o etanol, ainda que no mercado industrial brasileiro venha ocorrendo o contrário, já que a

maioria das indústrias ainda está utilizando metanol para produzir biodiesel (REVISTA PESQUISA FAPESP, 2007; AGROIND, 2007).

Tabela 2. Reações de transesterificação utilizando diversos tipos de processos.

Óleo	Álcool	Catalisador	Razão Molar óleo:álcool	Temp (°C)	Conversão (%)	Ref.
Soja	Etanol	NaOH, KOH	1:6 e 1:12	30 - 70	85 - 97,2	a
Mamona	Etanol Metanol	KOH, NaOH, KOCH ₃ , NaOCH ₃ , H ₂ SO ₄ e HCl	1:6	60 e 80	40 - 90	b
Tucum	Etanol Metanol	NaOH	1:4 e 1:10	60	90 e 92	c
Andiroba, Babassu, Cumarú, Pequi, Soja, Palma	Etanol Propanol Butanol	H ₂ SO ₄ e complexos de Sn, Pb e Zn	1:4	60	0,6 - 37,1	d
Canola	Etanol Metanol	Heteropoliácidos Keggin	1:1,2 e 1:6	60 - 85	5 - 94	e
Trioleína	Metanol	Óxidos (TiVO ₄ , FeVO ₄ , CeVO ₄ , Co ₂ VO ₇)	1:9	150- 200	43 - 88	f
Soja	Metanol	MgO	1:12	180	72 - 90	g
Soja	Metanol	CaO, K ₂ CO ₃ /γ- Al ₂ O ₃ , KF/ γ-Al ₂ O ₃	1:3; 1:6 e 1:12	65	37 - 98	h
Soja e Mamona	Metanol	Ca(OH) ₂ , silicato de sódio	1:6 e 1:19	100 - 120	70 - 99	i
Palma	Etanol	Lipolase, Lipase AK, PS, G, CALB L e PPL	1:9 e 1:18	40 e 58	2,5 - 99,4	j
Soja	Etanol	Lipases comerciais	1:3; 1:6,5; 1:10	35 - 65	0,3 - 95,6	k
Soja	Metanol	Zeólita NaX, KX, CsX, NaO _x /NaX e ETS-10	1:6	60 e 100	6,8 - 92	l
Milho, Soja, Palma, Óleo de Palmiste e Babaçu	Metanol	Resina de troca iônica (Amberlist 15, 31, 35 e 36)	1:120; 1:300; 1:400; 1:600 e 1:800	60	20 - 88	m
Trioleína	Etanol	Resina de troca iônica (Diaion PK e PA)	1:3; 1:6; 1:10 e 1:20	50	75 - 90	n

^a KUCEK et al. (2007); ^b MENEGHETTI et al. (2006); ^c LIMA et al. (2008); ^d ABREU et al. (2004); ^e MORIN et al. (2007); ^f OKU (2005); ^g DI SERIO et al. (2006); ^h LIU et al. (2008a); ⁱ PORTNOFF et al. (2006); ^j MOREIRA et al. (2007); ^k OLIVEIRA et al. (2005); ^l SUPPES et al. (2004); ^m REIS et al. (2005); ⁿ SHIBASAKI-KITAKAWA et al. (2007).

De fato, a produção de biodiesel no Brasil foi planejada para utilizar etanol, por se tratar de um álcool renovável, menos tóxico, barato e de alta disponibilidade

no mercado nacional, com o Brasil sendo, ao lado dos EUA, o maior produtor mundial (AGARWAL, 2007). Entretanto, pelo etanol ser menos reativo do que metanol existem problemas tecnológicos que dificultam o uso imediato em grandes escalas. Além disso, como as etapas de purificação do biodiesel eventualmente envolvem lavagem do combustível com água, o etanol residual no biodiesel é mais difícil de ser recuperado e purificado no caso da rota etílica, já que etanol forma ponto azeotrópico com água, o que não ocorre com metanol.

O estado de São Paulo destaca-se por ser o maior produtor de etanol do Brasil, possuir a maior concentração de usinas alcooleiras e possuir a maior concentração de indústrias de equipamentos para usinas (por exemplo, na região das cidades de Piracicaba e Sertãozinho) e o maior parque fabril de indústrias de processos de bases tecnológicas (CARVALHO, 2007). Assim, com a enorme quantidade de usinas de etanol no estado de São Paulo, a integração da produção de álcool etílico e da produção de biodiesel deverá nortear o futuro destes dois ramos, contribuindo para o aprimoramento destes processos e para o desenvolvimento de uma cadeia agroindustrial etanol-biodiesel, que poderá resultar na produção destes na mesma usina.

De acordo com os trabalhos citados na Tabela 2, existem várias dificuldades com respeito aos processos de separação e purificação para a produção de biodiesel. A técnica mais utilizada, destacada como convencional em escala industrial por aqueles trabalhos, utiliza catalisadores homogêneos, ácidos, como ácido sulfúrico, ou básicos, como os hidróxidos alcalinos (NaOH ou KOH), por serem relativamente baratos e muito reativos. Entretanto, sua utilização na presença de óleos vegetais pode produzir sabões metálicos pela neutralização de ácidos graxos livres do óleo e pela saponificação dos triacilgliceróis. Essa formação de subprodutos indesejáveis, cuja remoção é difícil, dificulta as etapas de separação e purificação, ocasionando baixos rendimentos e obtenção de produtos de qualidade baixa (vide trabalhos referenciados na Tabela 2).

Segundo os trabalhos e de acordo com a Figura 2, a reação prevê a conversão dos triacilgliceróis em etil/metil ésteres envolvendo três reações consecutivas, com mono- e di-acilgliceróis como compostos intermediários. No

processo de transesterificação, duas fases líquidas são formadas. A fase inferior consiste, principalmente, de glicerol e um catalisador básico, produtos intermediários e pode conter água e sabões metálicos (provenientes de ácidos graxos livres residuais no óleo). O glicerol formado como subproduto requer lavagem extensiva e purificação para eliminar traços de outros compostos. A fase superior contém, principalmente, éster metílico ou etílico que, após a remoção de um excesso de álcool e a lavagem com água, é utilizado como biodiesel.

Embora a transesterificação via catálise alcalina homogênea resulta em altos níveis de rendimento em ésteres, e em reações com tempo de duração baixo, o processo tem inúmeras desvantagens: alto consumo de energia, a difícil recuperação do glicerol, a remoção do catalisador do produto e o tratamento da água de lavagem do catalisador. Todos estes processos de remoção e tratamento trazem um custo extra para o produto final.

A priori, para minimizar problemas do processo via catálise homogênea, um grande número de estudos com catálise heterogênea vem sendo reportado na literatura científica, incluindo enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos, resinas de troca iônica, alguns dos quais podem ser observados na Tabela 2. Estes catalisadores podem simplificar o pós-tratamento dos produtos (separação e purificação), já que sendo facilmente separados do sistema no final da reação, poderiam ser reutilizados. Além disso, possuem uma grande vantagem pelo fato de não produzirem sabões metálicos. Entretanto, o rendimento é ainda desfavorável quando comparados aos catalisadores homogêneos.

Um dos processos interessantes apresentados na Tabela 2, mas ainda em fase de pesquisa, é conduzir as reações de etanolise e de glicerólise, em temperaturas de (70 a 250) °C em sistema catalítico ou não-catalítico. No caso da etanolise, estas temperaturas estão acima das que geralmente são encontradas na literatura científica e na produção industrial, (30 a 70) °C (PINTO et al., 2005). Já no caso da glicerólise, estas temperaturas estão abaixo do que geralmente são encontradas na literatura científica e na produção industrial, (220 a 260) °C.

No entanto, alguns pesquisadores estudaram a produção de biodiesel em temperaturas altas, entre (100 e 200) °C, com alguns experimentos conduzidos

até 300 °C, e encontraram bons valores de rendimento (PORTNOFF et al., 2006; DI SERIO et al., 2006; OKU, 2005; FURUTA et al., 2004; DASARI et al., 2003). No entanto, estes pesquisadores utilizaram metanol como álcool e nenhum trabalho foi encontrado com etanol.

Outra importante variável que afeta a formação do biodiesel é a razão molar óleo:álcool. Um excesso de álcool aumenta a conversão em éster, deslocando o equilíbrio químico em direção à produção de biodiesel. Entretanto, a maior razão molar óleo:álcool interfere na separação do glicerol, pois, por consequência, a quantidade dissolvida de glicerol em etanol aumenta. Um excesso de álcool parece favorecer a conversão de di- para monoacilgliceróis, mas também há uma pequena recombinação de ésteres e glicerol para monoacilgliceróis, já que suas concentrações continuam crescendo durante o curso da reação, ao contrário do que ocorre com reações conduzidas em baixas proporções molares. Estudos indicam que quando o glicerol permanece em solução, este contribui para deslocar o equilíbrio de volta para a geração de acilgliceróis, diminuindo a produção de ésteres. Uma maneira de melhorar a reação seria, então, remover o glicerol assim que fosse formado e promover sucessivas transesterificações até atingir a completa conversão em etil/metil ésteres. Essa etapa adicional no processo permitiria o emprego de menor razão molar óleo:álcool (PINTO et al., 2005).

Desta forma, persistem ainda diversas dificuldades na produção de biodiesel, em particular na rota etílica, de forma que o processo industrial está longe de uma versão otimizada. As principais alternativas sugeridas na literatura recorrem à catálise heterogênea ou à biocatálise, mas até o momento não são ainda capazes de gerar rendimentos de reação compatíveis com os requeridos para o emprego industrial.

3.2.2 Produção de Monoacilgliceróis

Os monoacilgliceróis são os emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos. A produção mundial de emulsificantes é estimada entre (200.000 a 250.000) toneladas métricas por ano, sendo os

monoacilgliceróis puros, ou em misturas com diacilgliceróis, responsáveis por aproximadamente 75 % da produção total (DAMSTRUP et al., 2005).

Os monoacilgliceróis são constituídos por uma molécula de ácido graxo esterificada com uma molécula de glicerol. Os grupos hidroxila livres do glicerol fornecem características hidrofílicas, enquanto a cadeia acila do ácido graxo fornece características lipofílicas (BOYLE, 1997).

Em indústrias farmacêuticas, os monoacilgliceróis são usados como ligantes em comprimidos e como emolientes para drogas liberadas lentamente no organismo. Na indústria de alimentos, os monoacilgliceróis servem para estabilizar emulsões em molhos e confeitos, além de funcionarem como tensoativos em emulsões, espumas e suspensões. Os monoacilgliceróis são também utilizados para modificar amido ou produtos contendo proteína via formação de um complexo com amilose ou proteínas, ou para modificar características físicas de gorduras pelo controle do polimorfismo. Desta forma, sua aplicação é dependente não somente de suas propriedades surfactantes, mas também de suas características físicas, tais como comportamento cristalino, solubilidade em óleos e gorduras e interações com a água (DAMSTRUP et al., 2005).

Atualmente, a produção de monoacilgliceróis em escala industrial é realizada por glicerólise (transesterificação) a partir de glicerol e triacilgliceróis (óleos vegetais), empregando-se altas temperaturas (220 – 260 °C) para aumentar a solubilidade do glicerol no óleo. Catalisadores alcalinos como NaOH, KOH e Sn metálico, são usados para acelerar o processo. No final da reação (cerca de 4 horas), o catalisador é neutralizado e a mistura reacional é resfriada rapidamente. Esta etapa é crucial para minimizar a reversão da reação, uma vez que o glicerol se separa em uma camada pesada pela redução da temperatura. O produto resultante é uma mistura de mono-, di- e triacilgliceróis, bem como ácidos graxos livres e seus sabões metálicos. O rendimento em monoacilgliceróis é geralmente baixo (30 – 40 %) e o produto da reação é destilado em destilador molecular para atingir concentrações de monoacilgliceróis em torno de 90 %. Devido à presença de catalisadores alcalinos e às altas temperaturas envolvidas na reação, os produtos resultantes são de coloração escura e de baixa qualidade, por apresentar

ácidos graxos livres e sabões metálicos que podem conferir odores e *flavors* indesejáveis em alimentos (DAMSTRUP et al., 2005).

Na Figura 3 é representada a equação geral considerando a conversão completa (Figura 3a) da reação de transesterificação de triacilglicerol (óleo vegetal) com glicerol e as reações consecutivas e reversíveis (Figura 3b) do mecanismo da reação até a obtenção de monoacilglicerol. A primeira etapa é a conversão de triacilglicerol para diacilglicerol e monoacilglicerol, devido à presença de uma molécula de glicerol, a qual é seguida de segunda etapa pela conversão do diacilglicerol para monoacilglicerol pela presença de uma segunda molécula de glicerol, rendendo uma molécula de monoacilglicerol na primeira etapa e duas moléculas na segunda etapa.

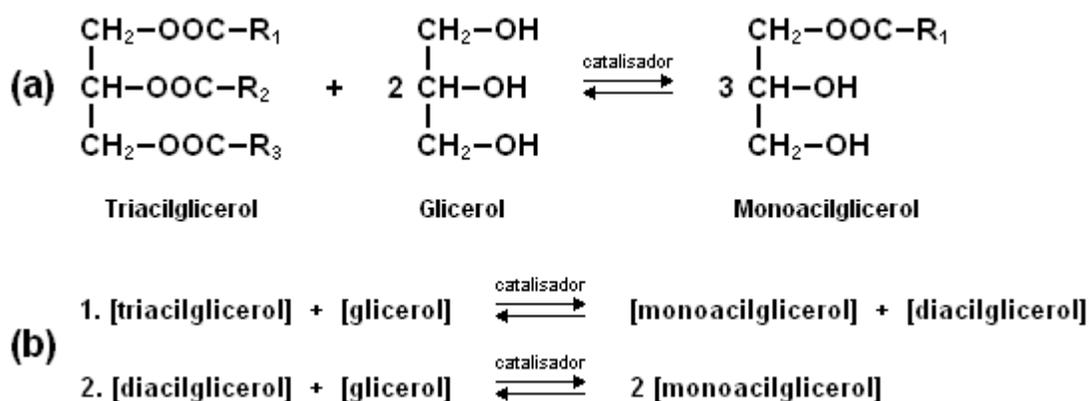


Figura 3. Reação de transesterificação de triacilglicerol com glicerol (glicerólise): (a) Equação geral; (b) Reações consecutivas e reversíveis. R1, R2, R3 representam grupos acil (RENDÓN et al., 2001).

O emprego de biocatalisadores em solventes alternativos, como solventes orgânicos (hexano, iso-octano, dietil éter) ou alcoóis (2-metil-2-butanol), para a transformação dos óleos vegetais também tem gerado diversos trabalhos científicos nos últimos anos. Propostas para produção de monoacilgliceróis via glicerólise enzimática de óleos vegetais encontradas na literatura (DAMSTRUP et al., 2005; KAEWTHONG e H-KITTIKUN, 2004; RENDÓN et al., 2001) representam uma boa alternativa para novos métodos de produção dos monoacilgliceróis.

3.2.3 Utilização de Solventes em Reações Químicas

De acordo com as discussões anteriores, o uso de solventes nas reações de etanolise e glicerólise representa uma boa alternativa para prover condições reacionais favoráveis em que o equilíbrio químico seja deslocado na direção de formação dos produtos. Para isso ocorrer devem ser selecionados solventes que sejam eficazes em solubilizar o óleo vegetal com o segundo reagente (etanol ou glicerol). A grande dúvida está justamente na seleção destes solventes e quais critérios de seleção devem ser adotados para optar entre um ou outro solvente.

A escolha do solvente para a extração de compostos de outra solução líquida está baseada em alguns fatores, como a seletividade, o coeficiente de distribuição, a solubilidade no óleo, custo, disponibilidade, toxidez, inflamabilidade e a recuperabilidade do mesmo. Além disso, o solvente deve possuir propriedades físicas como densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e reatividade química adequadas ao processo (TREYBAL, 1980).

Embora no presente caso a intenção inicial seja facilitar a solubilidade dos reagentes para melhorar o processo reacional, alguns dos fatores acima citados, como custo, disponibilidade e recuperabilidade, devem ser preservados.

Por outro lado, a característica essencial do solvente no presente caso é garantir a máxima solubilidade possível entre os reagentes, preservando a proporção adequada dos mesmos (no caso do biodiesel, por exemplo, um excesso de etanol em relação à estequiometria reacional), seja ao evitar a formação de uma segunda fase, seja ao evitar que a formação desta segunda fase extraia quantidade apreciável de qualquer um dos reagentes (no caso do biodiesel, por exemplo, evitar que uma eventual fase rica em glicerol extraia quantidades importantes de etanol).

Vale ainda considerar que as etapas posteriores de purificação do principal produto reacional (biodiesel) podem ser melhoradas se o solvente que facilita a reação na etapa inicial seja capaz de auxiliar a extração de excedentes de reagentes e do catalisador que contaminam o produto nas etapas de purificação. Isto pode, eventualmente, ser alcançado por mudanças de temperatura, se tais

mudanças melhorarem a capacidade de extração e seletividade do solvente, apresentando um comportamento similar ao já proposto por Treybal (1980) para extração líquido-líquido.

Alguns trabalhos encontrados na literatura discutem o efeito de solventes orgânicos nas reações de sínteses biocatalíticas, apresentando algumas regras para a seleção de solventes nestes tipos de reações e trazendo alguns dados relevantes para inúmeras aplicações.

Laane et al. (1987) apresentam dados de coeficiente de solubilidade para diversos solventes orgânicos com alta potencialidade de aplicação em reações catalíticas. O trabalho destes pesquisadores está baseado no coeficiente de partição ($\log P$), como uma medida quantitativa da polaridade dos solventes que denota a hidrofobicidade dos mesmos. São listados mais de 100 solventes orgânicos com seus respectivos coeficientes de polaridade que, de acordo com os pesquisadores, concentram-se em três grupos: polares, intermediários e apolares, divididos assim de acordo com a faixa em que seus coeficientes se encontram. Segundo os pesquisadores, de um modo geral, os solventes que se encontram na faixa apolar são mais indicados para reações biocatalíticas por prover maior atividade catalítica, principalmente se houver certa quantidade de água no meio reacional.

Porém, deve-se ter cuidado ao utilizar estas informações, pois segundo Janssen et al. (1993a) os componentes do sistema reacional que se utilizará e os produtos que se espera obter devem ser analisados rigorosamente para se escolher o solvente adequado que solubilizará o meio reacional e proverá uma atividade catalítica maior. Estes pesquisadores também apresentaram dados de coeficiente de solubilidade para diversos solventes orgânicos com aplicação em reações catalíticas em termos de $\log P$ e estudaram especificamente a reação de esterificação de glicerol e ácido decanóico (ácido cáprico) na presença de lipase para a obtenção de monoacilgliceróis. Os pesquisadores procuraram verificar a influência da diferença de polaridade entre solventes nos rendimentos finais da reação. Para esta reação, a utilização de solventes polares forneceu uma conversão maior em monoacilgliceróis e à medida que se utilizava solventes mais

apolares a obtenção de triacilgliceróis foi favorecida. Outros trabalhos discutindo e apresentando alguns dados de polaridade e os efeitos em reações biocatalíticas também são encontrados na literatura, como os trabalhos de Janssen et al. (1993b), Bruce e Daugulis (1991), Valivety et al. (1991) e Halling (1990).

Diante disso, a utilização de solventes orgânicos que possam aumentar a solubilidade do sistema reacional é uma boa alternativa para realizar as reações de etanolise e glicerólise de óleos vegetais. Porém, o tipo de solvente requerido para que as quantidades deste sejam otimizadas é desconhecido, a priori, e por isso um estudo rigoroso englobando estes tipos de sistemas reacionais através de técnicas de determinação de dados de equilíbrio de fases é de fundamental importância e de grande valia, tanto no sentido científico como em um sentido de aplicação prática.

3.3 Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido

Geralmente, o equilíbrio de fases líquido-líquido (ou separação de fases) de um sistema ocorre somente dentro de certa faixa de temperatura, limitado pelas temperaturas consolutas superior e inferior; para cada temperatura existe uma faixa de composição na qual a separação é possível.

Determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido a baixa pressão envolve normalmente sistemas compostos por no mínimo três componentes.

Em um sistema ternário à temperatura constante, segundo o diagrama em coordenadas cartesianas apresentado na Figura 4, cada vértice do trapézio (na verdade, a Figura 4 representa um triângulo retângulo com uma quebra de escala em $y = 0,30$) representa um componente puro, como indicado em sistemas do tipo 1 (TREYBAL, 1951). Segundo Treybal (1951), um sistema do tipo 1 é representado pela formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis. O componente 3, solvente, se dissolve completamente em 1, diluente, e 2, soluto, mas os componentes 1 e 2 dissolvem-se de forma limitada (parcialmente solúveis) e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de

solubilidade mútua. Deste modo, a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias soluto/diluyente e solvente/diluyente, respectivamente, e a hipotenusa do triângulo retângulo, a mistura binária soluto/solvente. Conseqüentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária.

O ponto L representa a solubilidade do componente 2 em 1 e o ponto K a solubilidade do componente 1 em 2. O componente 3 é o principal composto distribuído entre as fases.

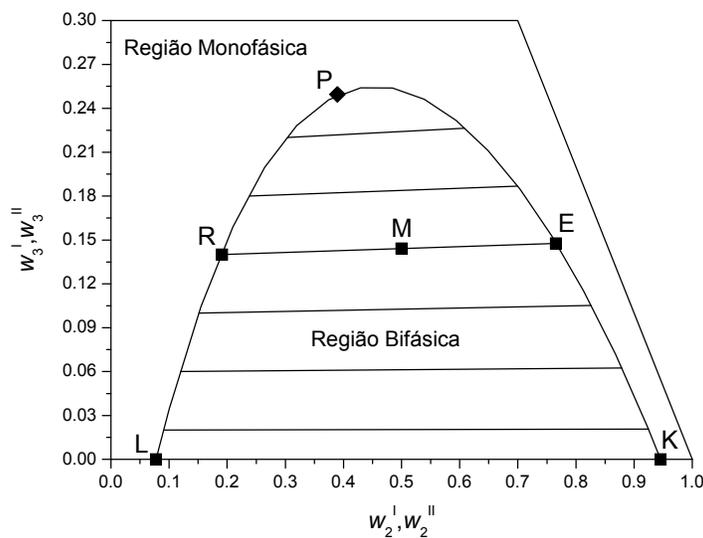


Figura 4. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para um sistema composto por três líquidos, com 1 e 2 parcialmente solúveis (coordenadas retangulares).

A curva LRPEK é a curva binodal e representa a mudança da solubilidade das fases I (curva LRP) e II (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura ternária acima desta curva será uma solução homogênea ou monofásica. Em contrapartida, qualquer mistura abaixo da curva como, por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio (solução heterogênea ou bifásica), com as composições indicadas em R (rica no componente 1) e E (rica no componente 2). A linha RE é uma linha de amarração, ou “*tie-line*”, e deve necessariamente passar pelo ponto M, que representa a mistura como um todo

(global). Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática.

O ponto P, conhecido como ponto crítico ou “*plait point*”, representa o último ponto das linhas de amarração e é o ponto para o qual as curvas de solubilidade das fases ricas no componente 1 e 2 convergem.

Na verdade, a Figura 4 representa um triângulo retângulo com uma quebra de escala (em $y = 0,30$), pois a abscissa, a ordenada e a hipotenusa representam as misturas binárias diluente(1)/soluto(2), diluente(1)/solvente(3), e soluto(2)/solvente(3), respectivamente, e os dados de equilíbrio apresentados como exemplo estão localizados em uma região com baixa fração mássica de solvente (3). Assim, caso fossem representados dados desta magnitude em um gráfico sem quebra (com a escala do eixo y de 0 até 1), a região bifásica apresentar-se-ia no diagrama em uma faixa muito pequena e a visualização desta e das respectivas linhas de amarração seria prejudicada e de difícil avaliação.

Neste trabalho, os dados de equilíbrio líquido-líquido geralmente estão localizados em uma região com baixa fração mássica de solvente (3) e por isso todos os diagramas foram representados semelhantemente ao mostrado na Figura 4.

Um sistema do tipo triacilglicerol + etanol/glicerol + solvente orgânico utilizando óleo vegetal como fonte de triacilgliceróis é, a princípio, um sistema multicomponente, pois o diluente (óleo) é uma mistura de triacilgliceróis. Esse sistema pode ser tratado como um sistema pseudo-ternário se o óleo for representado por um pseudo-componente equivalente ao óleo. Isso é possível através da determinação da composição do óleo. O óleo é então representado por um único triacilglicerol com uma massa molar média calculada a partir da sua composição em triacilgliceróis.

Esse procedimento exige como hipótese complementar que os diversos triacilgliceróis se comportem de forma aproximadamente igual na distribuição entre as duas fases. Isto é, a composição relativa dos triacilgliceróis entre si devem ser aproximadamente iguais nas duas fases, permitindo substituí-los por pseudo-componentes com massas molares praticamente iguais nas duas fases.

Esse artifício já foi utilizado por Batista et al. (1999a) para modelar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos compostos por óleo de canola/ácido oléico comercial e diferentes solventes (metanol, etanol, isopropanol), utilizando as equações NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG. No ajuste desses modelos aos dados de equilíbrio, o óleo de canola foi substituído por um triacilglicerol equivalente de massa molar média igual ao do óleo. O mesmo tratamento foi dado ao ácido oléico comercial. Desta forma, o sistema ficou composto por um triacilglicerol equivalente, um ácido graxo equivalente e um solvente. Os resultados obtidos foram excelentes, com baixíssimos desvios entre os valores de composição experimentais e os calculados. O mesmo procedimento foi utilizado, também com sucesso, para os óleos de milho, arroz e palma (RODRIGUES et al., 2004 e 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES et al., 2002).

Com respeito ao estudo de solubilidade envolvendo sistemas reacionais de etanólise, Zhou et al. (2006) apresentam resultados de solubilidade de sistemas multicomponentes da produção de biodiesel por transesterificação de óleo *Jatropha curcas L.* (pinhão manso) com metanol. Segundo os pesquisadores, os reagentes (óleo e metanol) e os produtos (metil ésteres de ácidos graxos e glicerol) possuem solubilidade mútua parcial no processo reacional. No trabalho, o óleo *Jatropha curcas L.* foi transesterificado para metil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) deste óleo.

As solubilidades entre biodiesel + metanol + glicerol, óleo + biodiesel + metanol, óleo + glicerol + metanol, e óleo + biodiesel + glicerol foram estudadas na faixa de temperatura de (25 a 60) °C. Metanol é completamente solúvel em biodiesel e glicerol, mas não é solúvel no óleo. Com um aumento na fração mássica de biodiesel, a solubilidade de metanol na fase óleo + biodiesel aumentou.

A reação de transesterificação foi realizada na fase metanol, e como resultado, a reação apresentou um período de indução. Quando o conteúdo de biodiesel aumentou para 70 %, a mistura óleo + metanol + biodiesel tornou-se uma única fase homogênea. Glicerol apresentou baixa solubilidade no óleo e no biodiesel e, assim foi facilmente separado do produto final de biodiesel.

Um estudo desenvolvido por Čerče et al. (2005) mostrou dados de solubilidade envolvendo a reação de metanólise e resultados da reação de transesterificação entre óleos vegetais e metanol na presença de catalisadores como N,N-dimetiltrimetilenodiamina (DMTMD) e 4-metilpiperidina (4-MP), em temperaturas entre (20 e 100) °C. Neste trabalho estudou-se o comportamento de fases entre metanol, diferentes óleos, catalisadores, metil ésteres e glicerol.

Segundo os pesquisadores, o conhecimento deste comportamento de fases é a chave para conduzir e definir condições ótimas do processo, bem como a recuperação de produtos. Foram estudados sistemas binários de solubilidade entre óleos vegetais e metanol e sistemas ternários entre óleos vegetais, metil éster e metanol e glicerol, metanol e metil éster. Na maioria dos resultados, as conversões em metil éster apresentaram valores em torno de (50 a 60) % para todas as temperaturas.

Os pesquisadores concluíram que a separação do glicerol e metil éster é controlada pela temperatura, devido ao comportamento apresentado por estes nos sistemas em equilíbrio. Outro fator importante destacado em termos de reação é que a conversão foi quase sempre independente da temperatura na faixa investigada, indicando que a reação é controlada pela transferência de massa. Vale mencionar que esta publicação de dados de equilíbrio com metanol vem reforçar a relevância de estudos de equilíbrio associados à produção de biodiesel.

Outros pesquisadores apresentaram na literatura científica estudos sobre o comportamento de fases envolvendo compostos do sistema de produção de biodiesel e monoacilgliceróis em temperaturas variando de (25 a 70) °C e reafirmaram a necessidade de fornecer informações a respeito da complexa solubilidade dos componentes envolvidos nas reações de etanólise/metanólise e glicerólise (LANZA et al., 2008; TIZVAR et al., 2008; LIU et al., 2008b; ZHOU e BOOCOOCK, 2006a, 2006b; ZHOU et al., 2006; NEGI et al., 2006).

O conhecimento do comportamento de fases através do estudo do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas reacionais de etanólise e glicerólise pode contribuir para o desenvolvimento tecnológico destes processos através dos seguintes aspectos: prever a ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente

reacional, estimar as composições das fases em equilíbrio, prever o caminho da reação, otimizar as quantidades relativas dos reagentes; definir as temperaturas nas quais a reação deve ser processada; estipular as condições de operação dos equipamentos; aprimorar o processo de separação e purificação.

Outra importante contribuição no estudo do comportamento de fases é a determinação de dados termodinâmicos de equilíbrio que são fundamentais para a simulação computacional dos processos envolvidos (ZHANG et al., 2003), contribuindo assim para um menor gasto de investimento industrial no que tange ao projeto de equipamentos.

3.4 Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido

Um tratamento termodinâmico de equilíbrio de fases é necessário para correlacionar e prever dados experimentais de misturas binárias, ternárias e multicomponentes, viabilizando assim um projeto mais adequado e flexível de equipamentos empregados em processos e na definição de suas variáveis operacionais.

A modelagem, a simulação, o projeto e as condições de operação de equipamentos de uma planta industrial requerem o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema. A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e bastante cara. Entretanto, o uso de modelos que permitam prever estes comportamentos é extremamente interessante.

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados. Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, temos as expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^N \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^N \quad (2)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (3)$$

onde “i” representa cada componente e os sobrescritos I, II, ..., π representam as fases em equilíbrio.

A Equação 3 é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão (P) e temperatura (T), o potencial químico (μ_i) de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases.

Para o cálculo da composição das fases em equilíbrio parte-se da condição de equilíbrio termodinâmico para cada componente “i” na mistura através do critério de iso-atividade ($a_i^I = a_i^{II}$) e conseqüentemente iso-fugacidade.

De acordo com as igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio, em um processo isotérmico, em um sistema com duas fases em equilíbrio, obtém-se a relação de igualdade entre as fugacidades (iso-fugacidade):

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (4)$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (5)$$

onde x_i é a fração molar do componente “i”, \hat{f}_i é a fugacidade do componente “i” na mistura, f_i^0 é a fugacidade do componente “i” puro.

Da definição do coeficiente de atividade (Equação 5), tem-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} \quad (6)$$

Supondo-se o sistema em uma temperatura onde todas as espécies envolvidas no sistema estejam no estado líquido quando puras ($f_i^0 = 1$), a Equação (6) torna-se:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (7)$$

onde os sobrescritos I e II se referem às fases em equilíbrio.

A Equação 7 é válida para duas fases líquidas relacionando a igualdade das atividades de cada componente presente em cada fase líquida. Deve se notar que a Equação 7 é igual à Equação 4.

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar os coeficientes de atividade à composição e temperatura da mistura e para modelar o equilíbrio de fases. No entanto, modelo e Equação (7) são termos independentes. Pode-se calcular os coeficientes de atividade sem que o sistema esteja em equilíbrio de fases.

Todas estas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que os principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido são as equações NRTL e UNIQUAC, cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE), possui uma vasta experiência na determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido envolvendo óleos vegetais e, conseqüentemente, a modelagem termodinâmica dos dados utilizando as equações NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Estudos acerca do processamento de óleos vegetais e, em particular, o desenvolvimento do processo de desacidificação por extração líquido-líquido, vêm sendo realizados com êxito no laboratório, apresentando um considerável conjunto de publicações (RODRIGUES et al., 2007, 2006a, 2006b, 2005a, 2005b, 2004, 2003; GONÇALVES et al., 2007, 2002; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; BATISTA et al., 1999a; ANTONIASSI et al., 1998).

Da mesma forma, a experiência acumulada em cálculos de equilíbrio de fases para sistemas graxos e outros sistemas é também considerável no grupo de pesquisa do Laboratório ExTrAE: CERIANI et al. (2007), CERIANI e MEIRELLES

(2004), BATISTA et al. (1999b, 1998, 1997). Tais trabalhos anteriores auxiliaram tanto na experiência já acumulada, como dos programas computacionais desenvolvidos ou já disponíveis no grupo de pesquisa.

Desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), a equação NRTL (*non-random, two-liquid*) é aplicável para sistemas parcialmente miscíveis e está baseada no conceito de composição local. Este conceito foi introduzido por Wilson (1964) e estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma dada molécula não é igual à composição global devido às forças intermoleculares (AZNAR, 2007).

Cabe ressaltar que a equação NRTL original foi formulada em fração molar, mas em virtude da grande diferença das massas molares dos compostos envolvidos (como no caso de sistemas graxos/álcoois de cadeia curta) e a fim de permitir um ajuste mais refinado e preciso do modelo aos dados experimentais, é aconselhável empregar como unidade de composição a fração mássica (STRAGEVITCH, 1997; RODRIGUES et al., 2004). Neste caso a atividade pode ser descrita por:

$$a_i = \gamma_i^x x_i = \gamma_i^w w_i \quad (8)$$

sendo

$$\gamma_i^w = \frac{\gamma_i^x}{\bar{M}_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{w_j}{\bar{M}_j} \right)} \quad (9)$$

onde γ_i^w e γ_i^x são os coeficientes de fugacidade do componente i expressos em fração mássica e molar, respectivamente, w é a fração mássica, \bar{M} é a massa molar e os subscritos i e j representam os componentes presentes na mistura.

O modelo NRTL, utilizando fração mássica como unidade de composição, para misturas multicomponentes adquire a forma apresentada abaixo no cálculo dos coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i^w = \left(\frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} \frac{G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_{j=1}^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c \tau_{kj} \frac{G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_{k=1}^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \right) / \bar{M}_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{w_j}{M_j} \right) \quad (10)$$

sendo

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (11)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (13)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0ij} + A_{1ij} T \quad (14)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; w é a fração mássica dos componentes da mistura; \bar{M} é a massa molar dos componentes ou pseudo-componentes da mistura; Δg_{ij} e τ_{ij} representam as interações energéticas entre os componentes i e j , enquanto α_{ij} é o parâmetro de não-aleatoriedade, e T é a temperatura absoluta; A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} e A_{1ji} são os parâmetros de interação energética. Assim, somando o α_{ij} existem cinco parâmetros ajustáveis para cada par de componentes. Estes parâmetros podem ser estimados com dados experimentais via programa computacional.

Quando os dados estão na mesma temperatura e o número de pontos é pequeno, o modelo NRTL estendido reduz-se ao modelo NRTL original, e deste modo, os termos A_{1ij} e A_{1ji} da Equação (14) são excluídos. Assim, a Equação (13) pode ser reescrita como:

$$\tau_{ij} = \frac{A_{0ij}}{T} \quad (15)$$

O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-aleatoriedade da mistura, ou seja, que os componentes da mistura não se distribuem uniformemente, mas que seguem um padrão ditado pela composição local. Quando α_{ij} é zero, a mistura é completamente aleatória (PEREIRA e AZNAR, 2006).

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, NRTL não oferece muita vantagem sobre outros modelos, como Van Laar ou Margules - três sufixos, mas para sistemas fortemente não ideais (como no caso de sistemas graxos/álcoois de cadeia curta) esta equação pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os três parâmetros.

Vale notar que a equação NRTL dispõe de três parâmetros ajustáveis para cada par de componentes presentes no sistema, em vez de dois parâmetros, como o modelo UNIQUAC, por exemplo (RODRIGUES et al., 2004).

3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

Uma técnica instrumental que pode apresentar grande aplicabilidade na quantificação analítica dos componentes em cada fase, em experimentos de equilíbrio líquido-líquido, é a espectroscopia no infravermelho próximo.

A espectroscopia no infravermelho próximo não obtém uma informação direta do resultado, por isso não pode ser considerado um método analítico direto e sim uma técnica instrumental, a qual permite obter uma grande quantidade de dados qualitativos (espectros, curvas, picos), os quais podem ser transformados, através de métodos quimiométricos, em resultados quantitativos das várias espécies presentes. A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química (BARTHUS e POPPI, 2002).

Por isso, neste trabalho, a união entre a espectroscopia no infravermelho próximo e os métodos quimiométricos utilizados como calibração multivariada foi chamada de “método NIR”, pois através destes, as composições das fases puderam ser determinadas quantitativamente.

A aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo vem sendo bastante explorada, devido a sua rapidez nas medidas, aplicação de métodos quimiométricos, possibilidade de realizar medidas não destrutivas e sem pré-tratamento das amostras, acarretando em baixo custo por análise efetuada, já que não necessita de reagentes. Outras vantagens são que o infravermelho possui sistemas ópticos facilmente disponíveis, detectores eficientes, simplicidade relativa na instrumentação e quase todos os compostos orgânicos absorvem na região do infravermelho.

Trabalhos de pesquisa utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo envolvendo óleos vegetais e biodiesel podem ser encontrados na literatura (LANZA et al., 2008; TREVISAN et al., 2008; BAPTISTA et al., 2008; FELIZARDO et al., 2007; GONZAGA et al., 2007; PIMENTEL et al., 2006). Entretanto, vale destacar que apenas o trabalho de Lanza et al. (2008) quantificou composições das fases em dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas graxos através da espectroscopia no infravermelho próximo.

O trabalho de Lanza et al. (2008), intitulado "*Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K*" é decorrente da primeira parte desta tese e foi publicado no volume 53, páginas 5 a 15, de 2008 no periódico "*Journal of Chemical & Engineering Data*". O artigo apresenta a validação do método NIR através da determinação de dados de equilíbrio para o sistema contendo óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C, e para os sistemas contendo óleo vegetal + etanol anidro + hexano a 25 °C, sendo os seguintes óleos vegetais: óleo de soja refinado, óleo de soja degomado, óleo do canola refinado, óleo de milho refinado e óleo de algodão neutro.

Para as determinações quantitativas em conjunto com a espectroscopia no infravermelho próximo faz-se necessária a aplicação de uma calibração do equipamento, através de calibração multivariada e técnicas de quimiometria relacionando os espectros obtidos e a composição dos sistemas a serem estudados (BARTHUS e POPPI, 2002).

Inicialmente, é realizada uma calibração envolvendo o sistema selecionado para estudo e a aplicação da calibração multivariada a fim de obter um modelo

que expresse a quantificação dos componentes. A calibração é realizada utilizando-se valores de absorvância de todos os comprimentos de onda de padrões de calibração com composições conhecidas do sistema estudado, variando-se estas em uma ampla faixa. Depois de realizada esta calibração, os modelos de calibração podem ser gerados, por exemplo, utilizando esta calibração multivariada e a regressão dos mínimos quadrados parciais, PLS, do inglês, "*Partial Least Squares*". Assim, o equipamento pode ser utilizado para a determinação direta dos valores das frações mássicas dos componentes de amostras com composições desconhecidas.

Uma descrição mais detalhada sobre espectroscopia no infravermelho próximo pode ser encontrada no "ANEXO 1. Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Quimiometria, Calibração Multivariada e Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (pág. 175)". Neste anexo são abordados fundamentos, definições e características sobre espectroscopia no infravermelho próximo, quimiometria, calibração multivariada e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os solventes utilizados neste trabalho foram etanol anidro (Merck) com pureza de 99,9 %, hexano (Merck) com pureza maior que 96 % e glicerol (Merck) com pureza de 99,5 %.

O óleo de soja refinado, óleo de canola refinado e o óleo de milho refinado (Cargill, Mairinque/SP) foram adquiridos no comércio local. O óleo de palma refinado foi gentilmente cedido pela empresa Agropalma, localizada no município de Belém/PA.

O óleo de soja degomado foi gentilmente cedido pela empresa Cargill, localizada no município de Mairinque/SP, e este foi apenas submetido ao processo de degomagem, ainda na refinaria, após a extração do óleo, esgotamento do solvente e retirada apenas das gomas.

O óleo de algodão neutro foi gentilmente cedido pela empresa Maeda, localizada em Itumbiara/GO, e foi submetido a um tratamento primário de desacidificação ainda na refinaria e deve ser qualificado como um óleo semi-processado. Este tratamento de desacidificação sempre é realizado na indústria e visa remover o gossipol (composto tóxico contido na semente do algodão). Outro reagente graxo utilizado neste trabalho foi o ácido linoléico comercial com pureza entre (60 a 74) % (Fluka, Sigma-Aldrich, Alemanha).

Outro óleo de soja refinado foi também utilizado em experimentos de um projeto de iniciação científica intitulado “Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional de Glicerólise”. Este projeto foi financiado pela FAPESP (Processo 06/03545-4) sob orientação do Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles e co-orientação do doutorando e foi desenvolvido pela bolsista Luciana Tiemi Tanaka, aluna regular, à época, do curso de graduação em Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

O projeto estava associado a uma parte do trabalho de doutorado do aluno e foi desenvolvido sob seu acompanhamento e participação permanente, tanto no treinamento da bolsista de iniciação científica, como na determinação dos dados

experimentais propriamente ditos. O objetivo principal do projeto foi a investigação de diversos solventes para a reação de glicerólise via determinação de curvas de solubilidade. Após a determinação de curvas de solubilidade selecionaram-se dois sistemas para estudo do equilíbrio líquido-líquido, utilizando o método NIR para a quantificação das composições das fases em equilíbrio.

Assim, dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados a 25 °C para os sistemas óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol e óleo de soja refinado + mistura de etanol anidro e glicerol (95 % de etanol + 5 % de glicerol) + hexano e os resultados detalhados serão apresentados no “ANEXO 2. Resultados Experimentais Obtidos no Projeto de Iniciação Científica.” Estes dados de equilíbrio foram posteriormente utilizados para a realização de uma modelagem termodinâmica nesta tese de doutorado utilizando o modelo NRTL. Este óleo de soja refinado (Cargill, Mairinque/SP) foi adquirido no comércio local e vale destacar que este óleo é de um lote diferente do óleo de soja utilizado nos experimentos da tese de doutorado, pois foi adquirido posteriormente. Por isso, todas as caracterizações deste óleo serão apresentadas nesta tese.

Um terceiro óleo de soja refinado da marca Liza (Cargill, Mairinque/SP), foi adquirido no comércio local com o objetivo de utilizá-lo como reagente para a produção de um biodiesel etílico, o qual foi utilizado posteriormente para determinação de dados experimentais de equilíbrio. Este biodiesel foi produzido neste trabalho e no próprio laboratório ExTrAE, devido à enorme dificuldade de se encontrar este produto sendo vendido comercialmente no Brasil. Embora se produza biodiesel de óleo de soja no mercado nacional, o biodiesel disponível é principalmente de metanol. No caso deste trabalho a investigação se concentra na produção de biodiesel com base em etanol.

4.2 Métodos de Caracterização dos Compostos Graxos

Todos os reagentes graxos utilizados neste trabalho foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos para determinar a composição em ácidos graxos, de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS

(1988). Anteriormente à análise cromatográfica as amostras graxas foram preparadas na forma de ésteres metílicos dos ácidos graxos seguindo o método de Hartman e Lago (1973).

Os reagentes graxos foram submetidos às condições cromatográficas utilizando um cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, sob as seguintes condições experimentais: coluna capilar DB-23 Agilent (50 % cyanopropyl) – methylpolysiloxane (60mx0,25mmx0,25 µm); fluxo da coluna de 1,0 mL/min; velocidade linear de 24 cm/s; temp. do detector de 280 °C; temp. do injetor de 250 °C; temperatura do forno de 110 °C por 5 minutos, (110 e 215) °C (5 °C/min), 215 °C por 24 min; Hélio como gás de arraste; vol. injetado de 1,0 µL. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com padrões cromatográficos da Nu Check Prep. (Elysian, USA). Tais análises foram realizadas pelo “Laboratório de Tecnologia de Óleos e Gorduras” da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP e serão apresentados no item “5.1 - Caracterização dos Compostos Graxos (pág. 63)”.

As composições em ácidos graxos para o óleo de algodão neutro e o ácido linoléico comercial foram extraídos de Rodrigues et al. (2005b) porque estes reagentes foram os mesmos utilizados naquele trabalho. As correspondentes condições cromatográficas podem ser encontradas naquele trabalho.

Adicionalmente, a modelagem termodinâmica desenvolvida no presente trabalho considera o sistema óleo vegetal + etanol + hexano como sendo um sistema pseudo-ternário, considerando o óleo como um único triacilglicerol equivalente com a massa molar média do óleo. A princípio, para checar a validade desta aproximação, um ponto de mistura com uma composição global para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C foi selecionado e os correspondentes dados de equilíbrio líquido-líquido foram medidos duas vezes. Após as análises das fases pelo método NIR, amostras de ambas as fases foram evaporadas em uma estufa a vácuo (pressão = 75,0 mmHg, temperatura = 50 °C) até a completa remoção dos solventes, etanol e hexano. Os resíduos de ambas as fases foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos, de acordo com o procedimento já descrito anteriormente.

A composição provável em triacilgliceróis dos óleos vegetais pode ser estimada a partir da composição molar em ácidos graxos destes óleos e suas respectivas massas molares, baseando-se no método estatístico sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995). Este método estatístico se baseia nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual”. A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. A princípio para se calcular a composição provável em triacilgliceróis as frações dos isômeros “trans” devem ser somadas aos seus respectivos isômeros “cis”.

Este método, frente a outros métodos estatísticos e a métodos cromatográficos para a determinação da composição em triacilgliceróis, demonstrou ser eficiente, proporcionando resultados bastante satisfatórios, tendo sido empregado em diversos trabalhos (CERIANI e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES et al., 2007, 2006b, 2005a, 2005b, 2004, 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES et al., 2002, BATISTA et al., 1999a, 1999b).

Para a utilização do método, é necessário se conhecer o teor de triacilgliceróis trisaturados (triacilgliceróis formados pela esterificação de glicerol e três ácidos graxos saturados). Esta informação está disponível na literatura científica para a maioria dos óleos utilizados neste trabalho (O'BRIEN, 2004). O teor de triacilgliceróis trisaturados para o óleo de soja refinado, óleo de soja degomado e óleo de algodão é igual a 0,1 %, para o óleo de canola é igual a 0,4 % e para o óleo de milho igual a 0,3 %. No caso de óleo de palma refinado, Jacobsberg e Ho (1976) apresentam o valor dos triacilgliceróis trisaturados como 7,9 %.

Todos os óleos vegetais utilizados (algodão neutro, milho refinado, canola refinado, soja refinado, soja degomado e palma refinado) foram submetidos à determinação do teor de ácidos graxos livres (acidez). Estes teores foram determinados por titulação de acordo com o método oficial 2201 da IUPAC (1979), utilizando-se uma bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715, Suíça). Para esta determinação foi ainda necessário estimar as massas molares médias dos ácidos graxos que compõem cada um dos óleos.

Adicionalmente, foi calculado o índice de iodo dos óleos vegetais a partir das suas composições em ácidos graxos, de acordo com o método oficial Cd 1c-85 recomendado pela AOCS (1998).

O biodiesel etílico de óleo de soja refinado produzido neste trabalho foi caracterizado pela sua composição em ésteres etílicos de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1988) e seus respectivos resultados serão apresentados posteriormente. Este biodiesel foi também submetido à determinação do teor de ácidos graxos livres de acordo com o método oficial 2201 da IUPAC (1979).

Adicionalmente, para avaliar a pureza em ésteres etílicos do biodiesel, o teor de glicerídeos parciais foi determinado com o auxílio da técnica instrumental de cromatografia de exclusão por tamanho (*HPSEC*, do inglês “*High-Performance Size-Exclusion Chromatography*”). Para avaliar a qualidade do biodiesel produzido, a técnica instrumental de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) foi utilizada com o objetivo de verificar a presença ou ausência de glicerol livre no biodiesel e assim qualificar a classe orgânica, etil éster, deste biodiesel. A técnica de RMN ^1H já foi utilizada em alguns trabalhos na literatura científica e demonstrou ser satisfatória na determinação de glicerol livre em biodiesel (REDA et al., 2008).

A *HPSEC* foi realizada pelo “Laboratório de Tecnologia de Óleos e Gorduras” da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, e a ressonância (RMN ^1H) foi realizada pelo “Instituto de Química” da UNICAMP.

4.3 Métodos Experimentais e Analíticos

4.3.1 Determinação de Curvas de Solubilidade – Binodal

A determinação de curvas de solubilidade foi realizada através de um método de gotejamento adaptado neste trabalho e que será descrito neste item.

Inicialmente, a determinação da curva binodal estava baseada no procedimento apresentado por Bamberger et al. (1985) e por Chumpitaz (2002), o qual será apresentado neste item de uma forma resumida.

Certa quantidade de diluente (óleo) era colocada na célula de equilíbrio a certa temperatura e com o auxílio de uma bureta automática gotejava-se o segundo componente (etanol) sob forte agitação magnética. Anotava-se o volume de etanol que provocou o início de turbidez no interior da célula (região de duas fases ou “*cloud point*”). Com o valor da densidade do segundo componente (etanol), a 25 °C obteve-se a respectiva massa. A seguir adicionava-se gota a gota o solvente (hexano) até ficar novamente transparente. Anotava-se a quantidade de solvente adicionada com a qual se obtinha a transparência (região de 1 fase) e repetia-se o procedimento desde o início como descrito anteriormente. A repetição do método fornecia um valor médio de solubilidade para cada ponto determinado. Por este procedimento foi determinado o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e o resultado é apresentado na Figura 5.

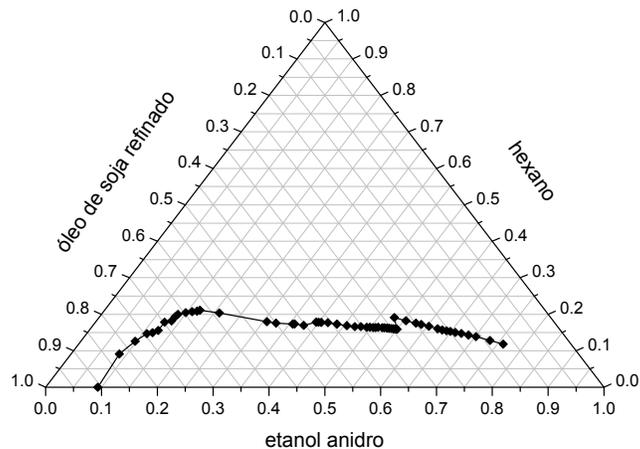


Figura 5. Curva binodal expressa em fração mássica e em coordenadas triangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, realizada por gotejamentos sucessivos.

Como pode ser observado na Figura 5, este procedimento apresentou imprecisão na determinação direta da linha binodal, apresentando ondulações facilmente perceptíveis, além do tempo de duração bastante elevado. Este

comportamento se deve às seguidas adições do etanol e do hexano para determinar a linha que separa as regiões monofásica e bifásica, induzindo a uma maior propagação de erros, além das dificuldades normais de detecção visual da transição entre uma e outra região.

Outro ponto negativo está na difícil finalização da curva de solubilidade, pois não foi possível chegar até o final da curva fechando assim toda a linha binodal; o tempo necessário para isto seria bastante elevado, além de ser um procedimento trabalhoso. Devido a estes erros a curva foi descartada, pois não se teria uma precisão muito grande nas curvas determinadas e na seleção dos padrões de calibração e validação que será descrita posteriormente.

Diante disso, o procedimento testado foi então modificado para que a determinação destas curvas de solubilidade pudesse fornecer um comportamento com melhor qualidade. O procedimento modificado consiste na determinação da curva por gotejamento em misturas binárias com composições fixas e individuais.

Para a determinação direta da curva de solubilidade através de gotejamento em temperaturas de 25 °C e mais elevadas (40, 45 e 55 °C) fez-se necessária a utilização de células de equilíbrio líquido-líquido com aproximadamente 50 mL, iguais às utilizadas nos experimentos de equilíbrio e que serão detalhadas posteriormente, conectadas em um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-55, USA) para controle da temperatura.

As células são encamisadas para garantir um controle mais efetivo da temperatura e vedadas com tampa de teflon, a qual possui duas entradas; uma entrada serve para a colocação de termômetro digital (Alla, modelo – 50 °C a + 200 °C, França) no interior da mistura e a outra entrada é para a conexão com a haste da bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715, Herisan, Suíça) contendo o solvente.

Inicialmente prepararam-se células de vidro contendo dois componentes (diluyente + soluto) em composições mássicas globais de (20 a 80) % de soluto, geralmente. Composições nas quais obrigatoriamente duas fases devem ser formadas. Composições que formaram uma só fase não foram gotejadas, geralmente em frações mássicas mais ricas e mais pobres em soluto.

Utilizando uma bureta automática, o solvente foi adicionado lentamente dentro da célula de vidro contendo a mistura (diluyente + soluto) previamente preparada, sob forte agitação com o auxílio de uma barra magnética (peixinho) e um agitador magnético (Ika Werke, modelo RH-KT/C, Alemanha) até o aparecimento de uma única fase líquida homogênea. Com a densidade do solvente calculou-se a quantidade de massa introduzida e com a quantidade inicialmente adicionada dos componentes pôde-se calcular e determinar a curva de solubilidade do sistema em estudo. Na Figura 6 é apresentado o resultado obtido para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

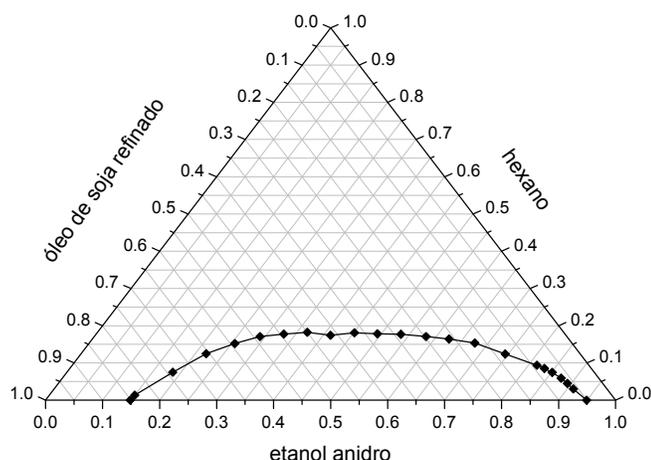


Figura 6. Curva binodal expressa em fração mássica e em coordenadas triangulares para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, realizada por gotejamentos individuais.

Como pode ser observado na Figura 6, trata-se de uma curva binodal de boa qualidade e que permitiu extrair informações, principalmente para a utilização como ferramenta de auxílio na aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo.

Para os dois pontos da linha base onde se tem apenas diluyente e soluto, os quais também foram determinados para o sistema apresentado na Figura 6, o

procedimento consiste em gotejar o soluto, com o auxílio da bureta automática, diretamente no diluente colocado dentro da célula de vidro, com temperatura controlada e sob forte agitação.

No primeiro ponto, rico em diluente, goteja-se o soluto até a turbidez do sistema ou região bifásica. Uma pequena correção é realizada descontando do volume adicionado a quantidade de uma gota, a qual representa, teoricamente, o excesso de soluto que transitou de uma para duas fases. Para o outro ponto da linha base, rico em soluto, continuava-se gotejar o soluto no diluente até a completa solubilização do sistema (região de uma fase).

Este procedimento por gotejamento individual demonstrou ser muito eficaz e por isso foi adotado para a determinação das demais curvas binodais dos sistemas similares estudados. Trata-se de um procedimento simples, muito rápido e que não requer análises apuradas.

Para sistemas acima de 25 °C, curvas binodais puderam ser também determinadas utilizando-se o método NIR com os modelos de calibração gerados a 25 °C. Para esta determinação foi realizado primeiramente o experimento de equilíbrio líquido-líquido para um determinado sistema, na temperatura desejada, por exemplo, 40 °C, e as frações mássicas dos componentes nas fases foram quantificadas com os modelos gerados a 25 °C para aquele sistema. Assim, uma curva binodal era obtida, porém com uma precisão relativamente baixa, mas que servia eficientemente para o propósito de selecionar os padrões de calibração e validação.

Esta ferramenta será melhor descrita no Capítulo 5 - “resultados e discussões (pág. 63)”. Entretanto, para o sistema contendo óleo de palma refinado isto não pode ser realizado, pois o mesmo só poderia ser utilizado no estado líquido em temperaturas acima de 45 °C, devido ao seu ponto de fusão estar entre (33 e 40) °C. Diante disso, uma curva binodal para o sistema óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a 45 °C teve que ser determinada por gotejamento.

4.3.2 Experimentos de Equilíbrio Líquido-Líquido

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados utilizando células de equilíbrio de vidro com 50 mL de volume interno, similares aquelas utilizadas por Silva et al. (1997). As células são encamisadas, com saída e entrada para conexão com o banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-55, USA) e apresentam duas pequenas aberturas transversais, superior e inferior, vedadas por septos de silicone para a retirada das amostras. As células são vedadas com rolha de teflon esmerilhada com abertura para encaixe de termômetro. Termômetros digitais (Alla, modelo – 50 °C a + 200 °C, França), com variação de 0,1 °C, foram utilizados com intuito de monitorar a temperatura da mistura no interior da célula. Estes termômetros foram previamente calibrados com auxílio de termômetro padrão em uma faixa de temperatura entre (20 a 60) °C.

A composição global da mistura foi previamente determinada, sendo cada componente pesado em balança analítica (Precisa, modelo XT220A, Suécia), com precisão de 0,0001 g, e colocados diretamente na célula de equilíbrio. A quantidade alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir que a mistura estivesse localizada na região bifásica e, de preferência, que o volume das fases fosse praticamente igual, a fim de que a interface estivesse próxima à metade da célula, facilitando a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis à separação de fases.

As células foram conectadas ao banho termostático e a temperatura foi regulada de acordo com o valor desejado para o experimento. A mistura foi agitada vigorosamente com o auxílio de uma barra magnética e um agitador magnético (Ika Werke, modelo RH-KT/C, Alemanha) por pelo menos 30 minutos. Após este tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Isto levou à formação de duas fases claras e transparentes com uma interface bem definida.

Após o estabelecimento do equilíbrio e completa separação de fases, que em geral envolveu um tempo de espera de (20 a 24) horas, retiraram-se as amostras das duas fases e procedeu-se às medidas dos espectros utilizando o

espectrômetro de infravermelho próximo (Thermo Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR Esp, USA), para posterior análise quantitativa.

A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da célula de equilíbrio utilizada neste trabalho, conectada ao banho termostático para controle da temperatura do experimento.

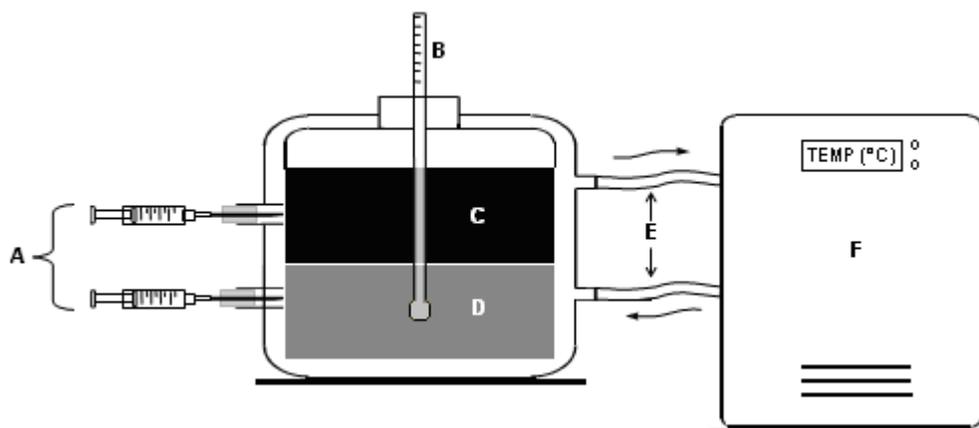


Figura 7. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio. A: retirada de amostras das fases; B: Termômetro digital; C: Fase leve (alcoólica); D: Fase pesada oleosa); E: Circulação de água; F: Banho termostático.

Em se tratando de experimentos de equilíbrio acima de 25 °C, como nas temperaturas trabalhadas (40, 45 e 55) °C, a retirada das amostras ao final do experimento é de fundamental importância, uma vez que esta deve ser realizada cuidadosamente para evitar a ocorrência de evaporação da amostra, o que acarretaria em erros apreciáveis de quantificação. Outro cuidado necessário foi garantir que a amostra retirada no experimento permanecesse solubilizada e aquecida. Esta etapa pôde ser conduzida utilizando-se uma seringa pré-aquecida para retirar a amostra. Esta amostra foi rapidamente conduzida ao espectrômetro de infravermelho próximo e seus espectros foram coletados para impedir o turvamento da amostra, característica do aparecimento de duas fases.

Puderam-se observar em alguns casos que os espectros de infravermelho próximo de misturas heterogêneas (misturas líquidas turvas) eram extremamente

suscetíveis a erros e apresentaram espectros de má qualidade, ou seja, os espectros destas amostras não reproduziram realmente a verdadeira mistura homogênea retirada do experimento e que se desejava medir. A diminuição da precisão da medida analítica, tanto no sentido qualitativo como quantitativo, aumentou os erros de quantificação das amostras. Porém, teve-se o cuidado de tentar manter todas as amostras aquecidas e homogêneas durante todo o processo, desde a retirada até a medida do espectro. No caso de amostras que apresentaram heterogeneidade as medidas foram repetidas.

4.3.3 Experimentos de Equilíbrio para o Sistema Óleo de Algodão Neutro + Ácido Linoléico Comercial + Etanol Anidro a 25 °C

Para este sistema os dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados utilizando tubos de centrífuga de 50 mL (Corning Inc.). O sistema foi preparado adicionando-se massas conhecidas da mistura (óleo + ácido) e solvente na proporção mássica 1:1. A mistura (óleo + ácido) foi gerada adicionando-se quantidades conhecidas de ácido linoléico comercial ao óleo de algodão neutro. Determinou-se previamente a massa de cada um dos componentes do sistema (ácido, óleo, óleo + ácido e etanol), para que a interface entre as fases oleosa e alcoólica se localizasse próximo à metade do tubo. Os componentes foram pesados em uma balança analítica, com precisão de 0,0001g.

A mistura (óleo + ácido) foi preparada transferindo-se massas conhecidas de ácido e óleo, pesadas em béqueres por diferença, para um outro béquer e agitadas com auxílio de uma bagueta. A mistura (óleo + ácido) e etanol foram pesados em béqueres, por diferença, e transferidas para os tubos. Os tubos foram vigorosamente agitados por no mínimo 15 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), centrifugados por 10 minutos a 4500 x g a $(25 \pm 1,5)$ °C (Centrífuga Jouan modelo BR4i, equipada com controlador de temperatura, Saint-Herblain, France), e deixado descansar por 16 horas em um banho termostático a $(25,0 \pm 0,1)$ °C (Cole Parmer, modelo 12101-55, Chicago, USA). Este tempo de contato foi ajustado por estudos prévios que demonstraram que o equilíbrio de

fases foi atingido após 2 h de descanso (RODRIGUES et al., 2003). Após este tratamento, as duas fases tornaram-se límpidas, com uma interface bem definida.

Amostras foram retiradas tendo cuidado para não misturar as fases e a composição de ambas foi medida utilizando dois métodos de análises quantitativas, o método analítico convencional e a técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo aliada a calibração multivariada (método NIR).

É importante ressaltar que este procedimento é diferente do anteriormente apresentado no item 4.3.2 (pág. 48), pois foi utilizado apenas para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C. O primeiro objetivo desta tese foi validar o método NIR para quantificar dados de equilíbrio líquido-líquido comparando-o com outro método analítico, já utilizado para este fim, chamado de método convencional. Por isso, este sistema contendo óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro foi primeiramente selecionado para estudo, pois além de ter sido quantificado pelo método convencional, já havia sido publicado na literatura científica por Rodrigues et al. (2005b). No trabalho citado, os pesquisadores realizaram experimentos de equilíbrio líquido-líquido em tubos de centrífuga seguindo os procedimentos já descritos acima. Diante disso, para que pudesse haver comparações e avaliações, entre os dados publicados e os dados determinados nesta tese, tão confiáveis quanto possíveis, optou-se em seguir fielmente os procedimentos realizados por Rodrigues et al. (2005b).

4.3.3.1 Quantificação da Composição das Fases em Equilíbrio pelo Método Analítico Convencional

Os procedimentos adotados para quantificar as fases em equilíbrio para o sistema contendo óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C pelo método convencional estão descritos abaixo.

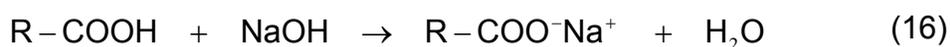
4.3.3.1.1 Determinação da Fração de Ácidos Graxos Livres

A determinação da fração mássica de ácidos graxos livres nas fases em equilíbrio foi realizada de acordo com o método oficial 2201 da IUPAC (1979) através da titulação com hidróxido de sódio (NaOH). Pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra, das fases alcoólica e oleosa em béqueres de 250 mL e realizou-se a titulação com o auxílio de uma bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715, Herisan, Suíça).

As amostras pesadas em béqueres foram dissolvidas em cerca de 100 mL de solvente (1:1 em volume de etanol 95 % e éter etílico) previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

A solução foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,1 N, em presença de fenolftaleína, sob agitação magnética constante, até a viragem do indicador. As análises foram realizadas em triplicatas.

A Equação 16 representa genericamente a reação que ocorre durante o processo de titulação:



A fração mássica de ácidos graxos (w_2) foi determinada de acordo com a Equação 17:

$$100(w_2) = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times \bar{M}_{\text{ácido}}}{m_{\text{amostra}} \times 10} \quad (17)$$

sendo, V_{NaOH} o volume gasto de hidróxido de sódio na titulação (mL), N_{NaOH} a normalidade do hidróxido de sódio (N), $\bar{M}_{\text{ácido}}$ a massa molar média do ácido linoléico comercial ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e m_{amostra} a quantidade de amostra adicionada (g).

4.3.3.1.2 Determinação da Fração de Solvente

A fração mássica de solvente (etanol) foi determinada em triplicata, por evaporação em estufa com circulação de ar (Marconi, model MA 035/3, Piracicaba, SP, Brasil), a 60 °C e analisados após 24 horas, tempo suficiente para que a massa se tornasse constante. Foram utilizadas placas de petri previamente pesadas em balança analítica. Foram adicionados aproximadamente 1,0 g de amostra das fases alcoólica e oleosa, pesadas diretamente sobre a placa de petri. A quantidade de etanol (w_3) em cada fase foi determinada pela seguinte equação:

$$100(w_3) = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}})}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (18)$$

onde m_{inicial} é a massa inicial (g) e m_{final} é a massa final.

4.3.3.1.3 Determinação da Fração de Óleo

A fração mássica de óleo (w_1) foi determinada, por diferença, nas fases alcoólica e oleosa e, com base nas frações de ácidos graxos e de solvente previamente determinados. A Equação 19 fornece esta fração mássica:

$$100(w_1) = 100 - 100(w_2) - 100(w_3) \quad (19)$$

4.3.4 Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada (Método NIR)

A determinação das frações mássicas dos componentes nas fases em experimentos de equilíbrio líquido-líquido, para os sistemas estudados neste trabalho, foi realizada com o auxílio da técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo aliada a métodos quimiométricos como calibração

multivariada e a métodos matemáticos como a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês “*Partial Least Squares*”).

De acordo com o que foi explanado no item “3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), pág. 35”, vale novamente ressaltar que, neste trabalho, a união entre a espectroscopia no infravermelho próximo e os métodos quimiométricos foi chamada de “método NIR”.

A aplicação do método NIR começa pela realização de uma calibração envolvendo o sistema selecionado para determinação dos dados de equilíbrio através de uma calibração multivariada, a fim de se obter um modelo que expresse a quantificação dos componentes.

A calibração multivariada é realizada utilizando-se valores de absorvância de todos os comprimentos de onda dos espectros dos padrões com composições conhecidas, variando-se estes em uma ampla faixa. Depois de realizada esta calibração, o equipamento pode ser utilizado para a determinação direta das composições das fases dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido específico para cada sistema a ser estudado. A regressão dos Mínimos Quadrados Parciais, PLS, foi utilizada para gerar os modelos de calibração.

Instrumentação e Software: Os espectros foram medidos utilizando o espectrômetro de infravermelho próximo Thermo Nicolet (modelo Nexus 670 FT-IR Esp, USA), conectado a um sistema de purga de ar, com um suporte para cubeta aquecida (Ventacon, model HNIR-1-1, Reino Unido). Este suporte para cubeta aquecida permite que medidas de espectros possam ser realizadas em uma ampla faixa de temperatura. O suporte utiliza um controlador de temperatura (Ventacon, modelo D-2), porém é feito de um material sólido e por isso não permite que a temperatura seja mantida fixa em casas decimais, como por exemplo, 25,5 °C. Existe sempre uma flutuação em torno de 1,5 °C, mas essa variação não é suficiente para modificar o espectro coletado.

As absorvâncias dos espectros de infravermelho próximo foram registradas na faixa de 4400-11000 cm^{-1} com 64 scans e uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando uma cubeta de quartzo (Hellma, modelo 110-QX, Alemanha) com 1 mm de caminho óptico e com 1 cm^{-1} de resolução espectral. Os espectros “*background*”

(branco) (64 scans em resolução de 4 cm^{-1}) foram tomados diariamente e individualmente para cada experimento e para todas as amostras os espectros foram coletados em 64 scans em no mínimo 2 repetições, para reduzir o nível de ruído do instrumento.

O procedimento para efetuar as medidas é simples. A cubeta contendo a amostra é introduzida no suporte com temperatura controlada, no qual esta temperatura é previamente ajustada de acordo com o valor de interesse. Depois de colocada a cubeta no suporte, esperam-se aproximadamente 5 minutos para que a amostra atinja a temperatura desejada e medem-se os espectros.

Os modelos de calibração foram desenvolvidos por regressão PLS disponível no PLS_Toolbox[®], versão 4.0, da Eigenvector Research (USA), para uso com MATLAB 7.0[®] (The MathWorks Inc., USA). O número ótimo de fatores do PLS utilizados para predição foi determinado por validação cruzada “deixe um fora”, do inglês “*leave one out*”.

Desenvolvimento dos Modelos: para desenvolver os modelos de calibração apropriados para cada sistema, conjuntos de misturas com composições conhecidas próximas à curva binodal foram selecionados. Cada curva binodal foi dividida em duas regiões, fase alcoólica e fase oleosa, e em geral para cada região 30 padrões com composições conhecidas foram preparados por gravimetria e utilizados como padrões de calibração. Com estes conjuntos e seus respectivos espectros de infravermelho próximo, a regressão com o PLS_Toolbox[®] pôde gerar os modelos de calibração.

Vale destacar que para cada componente em cada fase é construído um modelo individual, totalizando um número de 6 modelos para um sistema pseudo-ternário e 8 modelos para um sistema pseudo-quaternário. Geralmente, um conjunto adicional de 10 misturas com composições conhecidas para cada região da curva binodal foi também preparado por gravimetria e utilizado como conjunto de validação (externa) para checar a precisão dos modelos de calibração. Esta quantidade de padrões foi utilizada de acordo com as recomendações indicadas pelos métodos quimiométricos, no caso a calibração multivariada (BARTHUS e POPPI, 2002).

O objetivo da preparação dos padrões de calibração é poder gerar os modelos para a previsão das frações mássicas das fases em equilíbrio no sistema que está sendo estudado. Os padrões de validação externa, por sua vez, são utilizados para selecionar o melhor modelo para cada componente e também para avaliar a precisão dos modelos gerados. Uma vez realizada a calibração, os padrões de validação são lançados no modelo e este fornece os valores das frações de cada um e que são comparados com seu valor real gerado por gravimetria.

Para avaliar a qualidade do modelo matemático gerado as estimativas dos erros de previsão das amostras do conjunto de calibração (validação interna) ou do conjunto de amostras que não participaram da calibração (validação externa) são calculadas.

Na validação externa a precisão dos modelos de calibração foi avaliada pelo erro relativo (E_R), obtido pela diferença entre os valores preditos e os valores reais (gravimetria), o coeficiente de correlação quadrado (R^2), também chamado coeficiente de determinação, a curva linear entre os valores preditos e os valores reais, e pelo *RMSEP* (raiz do erro quadrático médio de predição). Na validação interna, os modelos foram avaliados pela raiz do erro quadrático médio (*RMSE*). Estes valores expressam a precisão dos modelos e a proximidade entre os valores calculados pelo modelo ($w_{i,calc}$) e os valores reais ($w_{i,real}$) obtidos por um método de referência. Estes erros, em porcentagem, são definidos como:

$$E_R (\%) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|w_{i,calc} - w_{i,real}|}{w_{i,real}}}{n} \times 100 \quad (20)$$

$$RMSE (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_{i,calc} - w_{i,real})^2}{n}} \times 100 \quad (21)$$

onde “n” é o número total de amostras e o subscrito “i” é o número da amostra.

RMSEC (raiz do erro quadrático médio de calibração) é o *RMSE* calculado utilizando os padrões de calibração (validação interna). *RMSECV* (raiz do erro quadrático médio de validação cruzada) é o *RMSE* calculado utilizando as amostras de validação cruzada (validação interna), de acordo com o procedimento de validação cruzada completa conhecida como “*leave one out*” (BRERETON, 2000; OTTO, 1999). O procedimento de validação cruzada e seus correspondentes valores de *RMSECV*, juntamente com os valores dos erros relativos, foram utilizados para selecionar o número de fatores PLS considerados na geração dos modelos de calibração. *RMSEP* (raiz do erro quadrático médio de predição) é o *RMSE* calculado utilizando os padrões de validação (externa), um conjunto especial de padrões não incluídos na geração do modelo.

No ANEXO 1 (pág. 175) são apresentados detalhes teóricos de espectroscopia no infravermelho próximo, quimiometria, calibração multivariada e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

4.3.5 Descrição do Método Para Produção do Biodiesel

O biodiesel etílico de óleo de soja refinado utilizado neste trabalho foi produzido no próprio laboratório ExTrAE. Este biodiesel foi utilizado na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e precisou ser produzido no próprio laboratório devido à enorme dificuldade de se encontrar este produto sendo vendido comercialmente no mercado nacional.

O rota de produção deste biodiesel foi através da reação de etanolise em batelada, via catálise básica homogênea utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador da reação. A reação foi conduzida a 25 °C utilizando uma razão molar óleo:etanol igual a 1:6 com uma quantidade de catalisador NaOH igual a 1 % da massa do óleo.

Os experimentos foram conduzidos da seguinte maneira: Primeiramente realizaram-se os cálculos das quantidades necessárias no experimento de acordo com a razão molar desejada. De posse destes valores, o óleo foi pesado em uma balança analítica e adicionado em um balão de fundo redondo. Separadamente,

certa quantidade de hidróxido de sódio (NaOH), aproximadamente 1 % do valor da quantidade de óleo, foi adicionado em um *erlenmeyer* contendo o etanol anidro que foi previamente pesado e acondicionado neste recipiente. A fim de dissolver todo o NaOH no etanol, o líquido foi submetido a agitação com o auxílio de um agitador magnético. Após a dissolução, a mistura foi vagarosamente adicionada ao balão contendo o óleo sob uma leve agitação. A mistura foi homogeneizando lentamente e a agitação foi mantida constante durante toda a reação (40 minutos). Após este tempo, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação e esperaram-se aproximadamente 24 horas para a separação das fases, uma rica em biodiesel (fase superior, leve) e a outra fase rica em glicerol (fase inferior, pesada).

Como explicado anteriormente, glicerol é um subproduto da reação de produção de biodiesel e por isso um processo de eliminação deste faz-se necessário para a purificação e obtenção de um biodiesel purificado.

A purificação foi realizada por dois processos realizados concomitantemente, um através da neutralização do NaOH presente em ambas as fases e o outro pela adição de água destilada para lavagem e solubilização do glicerol. Uma solução aquosa de ácido acético diluída 1 % foi adicionada em pequenas quantidades até a estabilização do pH em torno de 7.

Para remoção do glicerol, certa quantidade de água foi sendo adicionada diretamente na solução contida dentro do funil de separação e realizando-se uma pequena homogeneização da solução, agitando-se levemente o funil. Após isso se esperava um determinado tempo para a separação das fases e retirava-se o excesso de água da fase pesada, a qual estava rica em glicerol, já que a água e o glicerol possuem uma total solubilidade mútua. Este processo foi realizado aproximadamente 5 vezes.

Após isto, a solução rica em biodiesel foi transferida para um *erlenmeyer*, no qual foi adicionada certa quantidade de sulfato de magnésio para se extrair o restante de água. Esta nova solução foi filtrada a vácuo para separar os sólidos de sulfato precipitados. Por fim, esta solução de biodiesel foi levada a um rotavapor com intuito de evaporar o etanol não reagido que se encontrava na solução final.

Vários experimentos foram realizados para obter uma boa quantidade de biodiesel, e no final as quantidades produzidas em cada experimento foram misturadas e homogeneizadas em um único recipiente. A quantidade final de biodiesel produzida foi de aproximadamente 5 litros.

4.4 Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa das Fases

Para avaliar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e já utilizado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005b) para calcular os desvios no balanço de massa das fases. O procedimento consiste em calcular o valor da massa de ambas as fases líquidas e compará-lo com o valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global.

De acordo com este cálculo, “n” balanços de componente independentes podem ser escritos, com $i = 1, \dots, n$, sendo “i” cada componente do sistema:

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FA} w_i^{FA} + m^{FO} w_i^{FO} \quad (22)$$

onde: m^{CG} é a quantidade de massa da mistura inicial (composição global); m^{FA} e m^{FO} são as quantidades de massas das fases alcoólica e oleosa, respectivamente; w_i^{CG} é a fração mássica do componente “i” na mistura inicial; w_i^{FA} e w_i^{FO} são as frações mássicas do componente “i” nas fases alcoólica e oleosa, respectivamente.

Com estas “n” equações, é possível calcular os valores de m^{FA} e m^{FO} , dos valores experimentais w_i^{FA} e w_i^{FO} por um ajuste de mínimos quadrados: se M é a matriz formada pelos valores de w_i^{CG} , B é a matriz transformada (formada pelos valores de w_i^{FA} e w_i^{FO}), e P é a matriz formada pelas quantidades de cada fase (m^{FA} e m^{FO}), os sistemas prévios podem ser escritos como,

$$M = B \cdot P \quad (23)$$

a Equação 23 pode ser reescrita como,

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (24)$$

onde B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $(B^T B)$.

Neste sentido, os valores de m^{FA} e m^{FO} (matriz P), os quais minimizam os erros dos sistemas, podem ser calculados. A massa total calculada ($m^{FA} + m^{FO}$) pode então ser comparada a m^{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta(\%) = \frac{|m^{CG} - (m^{FA} + m^{FO})|}{m^{CG}} \times 100 \quad (25)$$

Segundo Marcilla et al. (1995) desvios relativos abaixo de 0,5 % indicam que os dados experimentais são de boa qualidade. Entretanto, no caso de dados de equilíbrio que apresentarem desvios acima de 0,5 %, sugere-se refazer os experimentos.

Adicionalmente, pode ser calculado o desvio relativo no balanço de massa das fases para cada componente (δ_i). O desvio relativo para o componente “i” em cada linha de amarração “N” é calculado de acordo com a Equação 26:

$$\delta_{i,N}(\%) = \frac{|m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG} - (m_N^{FA} \cdot w_{i,N}^{FA} + m_N^{FO} \cdot w_{i,N}^{FO})|}{m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG}} \times 100 \quad (26)$$

onde $w_{i,N}^{CG}$ é a fração mássica do componente “i” associado à massa da composição global m_N^{CG} , sendo gravimetricamente obtidos, m_N^{FA} e m_N^{FO} são respectivamente as massas da fase alcoólica e oleosa, calculados pelo

procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e $w_{i,N}^{FA}$ e $w_{i,N}^{FO}$ são as frações mássicas do componente “i” nas fases alcoólica e oleosa, respectivamente, as quais são determinadas experimentalmente.

4.5 Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais determinados para os sistemas modelo foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação do modelo NRTL. A fração mássica foi utilizada como uma unidade de composição devido à grande diferença na massa molar dos componentes do sistema (RODRIGUES et al., 2007, 2006b, 2005a, 2005b, 2004, 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES et al., 2002, BATISTA et al., 1999a; BATISTA et al., 1999b).

A equação do coeficiente de atividade, expressa em frações mássicas (Equação 10, pag. 34), de acordo com o modelo NRTL foi apresentada no item 3.4 (pág. 30).

Os ajustes foram realizados tratando o sistema modelo óleo vegetal + etanol anidro + hexano como pseudo-ternário e o sistema modelo óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + hexano como pseudo-quaternário.

Para o processo de ajuste, o óleo vegetal foi tratado como um único triacilglicerol com a massa molar média do óleo. Aproximação semelhante foi estendida ao ácido linoléico. Esta aproximação supõe que os triacilgliceróis presentes no óleo vegetal se comportam de uma maneira muito similar no sistema líquido-líquido sob análise. Neste caso, tais componentes podem ser adequadamente substituídos por um pseudo-composto tendo as propriedades físico-químicas médias correspondentes.

Os cálculos do coeficiente de atividade e a estimação de parâmetros foram realizados utilizando um programa computacional desenvolvido em linguagem Fortran[®] por Stragevitch (1997). A interação na estimação dos parâmetros foi baseada na minimização da função objetivo de composição, segundo a Equação 27 apresentada a seguir, seguindo o procedimento desenvolvido por Stragevitch (1997) e Stragevitch e d'Avila (1997).

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FA,exp} - w_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FA}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 \right] \quad (27)$$

onde D é o número total de grupos de dados, N é o número total de linhas de amarração, e K é o número total de pseudo-componentes no grupo de dados, w é a fração mássica, os subscritos i , n , e m são componente, linha de amarração, e número de grupo, respectivamente, e os sobrescritos FA e FO identificam fases alcoólica e oleosa, respectivamente; exp e calc referem-se às frações mássicas experimentais e calculadas. $\sigma_{w_{i,n,m}^{FA}}$ e $\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}$ são os desvios padrão observados nas composições das fases alcoólica e oleosa, respectivamente.

De acordo com o programa desenvolvido por Stragevitch (1997), o cálculo das composições para minimização da função objetivo, apresentada anteriormente na Equação 27, são realizados por cálculos “flash” líquido-líquido (Null, 1970), em que a composição do ponto médio das linhas de amarração (*tie lines*) experimentais é utilizada. No final da correlação, utilizando os valores finais dos parâmetros estimados, é realizado um cálculo “flash” líquido-líquido em cada linha de amarração calculada, utilizando o ponto central da linha de amarração experimental como a alimentação (STRAGEVITCH, 1997).

Finalmente, os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases são calculados de acordo com a Equação 28.

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[\left(w_{i,n}^{FA,exp} - w_{i,n}^{FA,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (28)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho, os componentes utilizados nos dados experimentais e na correlação destes empregando o modelo termodinâmico NRTL receberam as seguintes notações: óleo de algodão neutro (1); óleo de soja refinado (2); óleo de soja degomado (3); óleo de canola refinado (4); óleo de milho refinado (5); óleo de palma refinado (6); ácido linoléico (7); etanol anidro (8); hexano (9); biodiesel etílico (10); glicerol (11); 2-metil-2-butanol (12).

5.1 Caracterização dos Compostos Graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais utilizados neste trabalho foi determinada de acordo com os procedimentos descritos no item “4.2 - Métodos de Caracterização dos Compostos Graxos (pág. 40)” são apresentados na Tabela 3.

As composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo das fases alcoólica e oleosa das *tie lines* 1 e 2 medidas adicionalmente podem ser observadas na Tabela 4. Nesta mesma tabela é novamente apresentada, para fins de comparação, a composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado. Os resultados das composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo das *tie lines* 1 e 2 serão discutidas posteriormente no item 5.2.3 (pág. 82).

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica é apresentada na Tabela 5. No item 4.1 (pág. 39) foi descrito brevemente o objetivo e o assunto abordado pelo projeto de iniciação científica. Adicionalmente, a título de comparação, a composição do óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado novamente é apresentada na Tabela 5. Vale ressaltar que estes óleos foram adquiridos em épocas diferentes e de lotes distintos, assim como utilizados em etapas distintas, por isso apresenta-se a caracterização de ambos.

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado utilizado para produzir o biodiesel etílico e, conseqüentemente, a composição em ésteres etílicos

do biodiesel produzido é apresentada na Tabela 6. Esta tabela apresenta as composições em ésteres etílicos, entretanto, deve ser ressaltado que o óleo de soja foi derivatizado em ésteres metílicos enquanto que o biodiesel foi derivatizado em ésteres etílicos, de acordo com o método de caracterização anteriormente descrito (vide item 4.2, pág. 40).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos para os óleos vegetais utilizados.

Ácidos Graxos	Símbolo	Cx:y ^a	\bar{M} g·mol ⁻¹	Algodão	Milho	Canola	Soja	Soja	Palma
				Neutro ^b 100w	Ref. ^c 100w	Ref. 100w	Deg. ^d 100w	Ref. 100w	Ref. 100w
Caprílico	Cp	C8:0 ^a	144,22						0,08
Cáprico	C	C10:0	172,27						0,09
Láurico	L	C12:0	200,32						1,15
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,75		0,07	0,08	0,09	1,24
Palmítico	P	C16:0	256,43	22,79	12,71	4,72	11,21	11,18	40,68
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,93	0,17	0,25	0,09	0,09	0,15
Margárico	Ma	C17:0	270,45						0,1
Esteárico	S	C18:0	284,49	2,35	2,25	2,55	3,61	4,13	4,72
Oléico	O	C18:1	282,47	16,04	34,96	62,56	23,63	25,62	41,78
Linoléico	Li	C18:2	280,45	56,41	47,61	20,13	53,42	50,88	8,84
Linoeláidico ^e		C18:2T ^e			0,14			0,40	0,31
Linolênico	Le	C18:3	278,44	0,16	0,83	7,08	6,77	4,97	0,18
Translinolênico ^e		C18:3T ^e				0,41		1,15	
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,26	0,54	0,62	0,36	0,45	0,39
Gadoléico	Ga	C20:1	310,52	0,12	0,38	1,04	0,24	0,31	0,15
Behênico	Be	C22:0	340,59	0,19	0,19	0,28	0,44	0,54	0,07
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65		0,22	0,17	0,15	0,19	0,07
Nervônico	Ne	C24:1	366,63			0,12			

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^b Composição extraída de Rodrigues et al. (2005b); ^c Ref. = Refinado; ^d Deg. = Degomado; ^e Isômeros Trans.

Na Tabela 6 apresentam-se apenas os nomes dos ésteres etílicos e sua fórmula molar em carbonos (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), bem como suas respectivas massas molares. Assim, a composição do óleo de soja deve ser convertida de acordo com o ácido graxo correspondente ao éster etílico de mesmo nome, por exemplo, para a composição do óleo de soja, o miristato de etila deve ser interpretado como ácido mirístico, o oleato de etila deve ser interpretado como ácido oléico e assim sucessivamente para os demais ésteres etílicos.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos para as *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e para o óleo de soja refinado.

Ácidos Graxos	Símbolo	Cx:y ^a	\bar{M} g·mol ⁻¹	Tie line 1 ^b		Tie line 2 ^b		Óleo de Soja Ref. 100w
				FA	FO	FA	FO	
				100w	100w	100w	100w	
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,21	0,09	0,21	0,09	0,09
Palmítico	P	C16:0	256,43	19,41	11,35	19,64	11,64	11,18
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,15	0,09	0,15	0,12	0,09
Estearíco	S	C18:0	284,49	6,87	4,35	6,92	4,46	4,13
Oléico	O	C18:1	282,47	37,75	26,43	37,98	26,92	25,62
Linoléico	Li	C18:2	280,45	31,55	49,93	31,08	49,25	50,88
Linoelaídico ^c		C18:2T ^c		0,28	0,41	0,28	0,40	0,40
Linolênico	Le	C18:3	278,44	1,28	4,71	1,23	4,50	4,97
Translinolênico ^c		C18:3T ^c		0,33	1,11	0,32	1,06	1,15
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,70	0,47	0,71	0,48	0,45
Gadoléico	Ga	C20:1	310,52	0,33	0,25	0,35	0,25	0,31
Behênico	Be	C22:0	340,59	0,85	0,59	0,85	0,61	0,54
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65	0,29	0,22	0,28	0,22	0,19

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^b Resíduos de óleo das fases alcoólica (FA) e oleosa (FO) para as *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C (vide Tabelas 8 e 19); ^c Isômeros Trans.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica e para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado.

Ácidos Graxos	Símbolo	Cx:y ^a	\bar{M} g·mol ⁻¹	Óleo de Soja – IC ^b		Óleo de Soja – DR ^c	
				100w	100x	100w	100x
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,09	0,11	0,09	0,11
Palmítico	P	C16:0	256,43	11,54	12,51	11,18	12,15
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,08	0,09	0,09	0,09
Estearíco	S	C18:0	284,49	2,98	2,91	4,13	4,05
Oléico	O	C18:1	282,47	22,91	22,55	25,62	25,27
Linoléico	Li	C18:2	280,45	55,76	55,52	50,88	50,94
Linoelaídico ^d		C18:2T ^d		0,24		0,40	
Linolênico	Le	C18:3	278,44	5,27	5,81	4,97	6,12
Translinolênico ^d		C18:3T ^d		0,55		1,15	
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,25	0,22	0,45	0,40
Gadoléico	Ga	C20:1	310,52	0,10	0,09	0,31	0,28
Behênico	Be	C22:0	340,59	0,23	0,19	0,54	0,44
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65			0,19	0,14

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^b Composição do óleo de soja refinado utilizado no projeto de Iniciação Científica (vide pág. 39 e Anexo 2, pág. 213); ^c Composição do óleo de soja refinado utilizado na Tese de Doutorado; ^d Isômeros Trans.

Tabela 6. Composição em ésteres etílicos para o biodiesel produzido e a composição para o óleo de soja refinado, que deve ser interpretada em ácidos graxos, utilizado para produzir o biodiesel.

Éster Etílico	Fórmula Química	\bar{M} g·mol ⁻¹	Biodiesel ^a		Óleo de Soja Refinado ^b	
			100w	100x	100w	100x
Miristato de etila	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,08	0,10	0,08	0,10
Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	10,89	11,83	10,81	11,74
Palmitoleato de etila	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	0,09	0,10	0,09	0,10
Estearato de etila	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,53	3,63	3,55	3,65	3,57
Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,51	22,47	22,15	22,48	22,16
Linoleato de etila	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308,50	54,48	54,09	54,54	54,16
Linolenato de etila	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306,48	7,19	7,19	7,18	7,18
Araquidonato de etila	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,58	0,37	0,33	0,36	0,32
Gadoleato de etila	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,57	0,20	0,18	0,20	0,18
Behenato de etila	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,64	0,45	0,37	0,45	0,37
Lignocerato de etila	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396,69	0,15	0,11	0,16	0,12

^a composição do biodiesel etílico de óleo de soja refinado produzido neste trabalho; ^b composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado utilizado para produzir o biodiesel (vide pág. 40 e 57), cada éster etílico deve ser interpretado como seu respectivo ácido graxo de mesmo nome.

Como pode ser observado na Tabela 6, as composições do biodiesel etílico e do óleo de soja refinado são praticamente idênticas, respeitando-se é claro a diferença da classe orgânica dos compostos. De posse destes resultados calculou-se a massa molar média para ambos os pseudo-compostos.

A massa molar média para o biodiesel etílico foi de 306,50 g·mol⁻¹ e para o óleo de soja refinado foi de 873,40 g·mol⁻¹. Vale destacar que a massa molar média para o óleo de soja foi calculado pela ponderação das massas molares dos triacilgliceróis que compõem o óleo, estimada com base nos ácidos graxos indicados na Tabela 6.

O teor de ácidos graxos livres do biodiesel foi de 0,17 % e de 0,03 % para o óleo de soja refinado. O teor de água para o biodiesel, medido segundo método de Karl Fischer, apresentou um valor de 0,04 %. Ambos os resultados estão abaixo do limite máximo permitido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) conforme Resolução ANP N° 07 de 19/03/2008 (DOU 20/03/2008) (ANP, 2008b).

A pureza do biodiesel, de acordo com a cromatografia *HPSEC* (cromatografia de exclusão por tamanho), apresentou um valor acima de 98 % em

ésteres etílicos, sendo que os cromatogramas não apresentaram picos de triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) comprovou que este biodiesel não apresentou glicerol livre e o valor foi inferior a 0,020 % (% em massa), o qual é o limite máximo permitido pela ANP. Vale destacar que a RMN ^1H aplicada teve caráter qualitativo e não quantitativo, porém como a amostra não apresentou pico de glicerol concluiu-se que não havia presença deste composto.

Dependendo de como a reação de transesterificação e as etapas de purificação são conduzidas, compostos como triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, etanol e glicerol podem estar presentes em determinado biodiesel, o que não ocorreu neste caso.

Conclui-se então que este biodiesel possui uma qualidade boa e segura, está dentro das especificações exigidas pela ANP e está apto para a utilização na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas que envolvam a reação de etanolise.

Na Tabela 7 é apresentada a composição provável em triacilgliceróis dos óleos vegetais, estimada a partir da composição molar em ácidos graxos destes óleos (Tabela 3, pág. 64) e suas respectivas massas molares, sendo possível determinar sua composição provável em triacilgliceróis, baseando-se no método estatístico sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995).

A princípio, para calcular a composição provável em triacilgliceróis, as quantidades dos isômeros “trans” (ácido linoeláidico e ácido translinolênico) foram somadas aos seus respectivos isômeros “cis” (ácido linoléico e ácido linolênico).

Da mesma forma que para os óleos vegetais, a Tabela 8 apresenta a composição provável em triacilgliceróis dos resíduos de óleo das fases alcoólica e oleosa para as *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Tabela 7. Composição provável em triacilgliceróis para os óleos vegetais utilizados.

Principal TAG ^a	Grupo x:y ^b	\bar{M} g·mol ⁻¹	Algodão	Milho	Canola	Soja	Soja	Palma
			Neutro 100w	Refinado 100w	Refinado 100w	Degomado 100w	Refinado 100w	Refinado 100w
LPP ^c	44:0	751,21						0,49
MPP	46:0	779,27						0,56
LOP	46:1	777,25						1,83
LLiP	46:2	775,24						0,47
PPP	48:0	807,32						4,71
MOP	48:1	805,31						2,05
LOO	48:2	803,29						1,17
MLiP	48:2	803,29	0,73					
PPS	50:0	835,37						1,50
POP	50:1	833,36	2,90	1,83	0,50	0,94	1,01	26,68
PLiP	50:2	831,34	10,44	2,56		2,17	2,08	6,77
PPoLi	50:3	829,33	1,42					
MLiLi	50:4	827,31	0,92					
POS	52:1	861,41	0,58	0,62	0,50	0,57	0,71	5,81
POO	52:2	859,40	3,98	5,95	6,27	3,43	3,91	23,24
POLi	52:3	857,38	14,39	14,13	4,33	9,94	10,30	9,75
POLe	52:4	855,36			2,32			
PLiLi	52:4	855,36	25,66	10,06		12,39	11,44	1,28
PLiLe	52:5	853,35		0,47	0,59	2,91	2,52	
PoLiLi	52:5	853,35	0,98					
SOS	54:1	889,46					0,20	
POA	54:1	889,46						0,78
PLiA	54:2	887,45	0,53					
SOO	54:2	887,45		1,20	3,33	1,00	1,31	2,68
SOLi	54:3	885,43	1,84			4,35	5,27	
OOO	54:3	885,43		6,65	27,17			6,03
OOLi	54:4	883,42	6,23	18,88	25,43	12,53	13,79	3,41
OLiLi	54:5	881,40	13,47	24,03		22,03	21,86	0,79
OOLe	54:5	881,40			17,21			
OLiLe	54:6	879,38			6,78			
LiLiLi	54:6	879,38	15,93	11,66		20,35	18,11	
LiLiLe	54:7	877,37		0,57		6,13	5,07	
OLeLe	54:7	877,37			2,05			
LiLeLe	54:8	875,35				0,74	0,57	
OOA	56:2	915,50			0,84		0,32	
OOGa	56:3	913,49			1,67			
OLiA	56:3	913,49		0,67			0,48	
OLiGa	56:4	911,47		0,72	1,01			
LiLiA	56:4	911,47				0,52	0,63	
OLiBe	58:3	941,54					0,42	

^a Grupos com uma composição de triacilglicerol (TAG) menor que 0,5 % foram ignorados, exceto para o óleo de soja refinado; ^b x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^c L = ac. láurico, M = ác. mirístico, P = ác. palmítico, Po = ác. palmitoléico, S = ác. esteárico, O = ác. oléico, Li = ác. linoléico, Le = ác. linolênico, A = ác. araquídico, Ga = ác. gadoléico e Be = ac. behênico.

Tabela 8. Composição provável em triacilgliceróis para as *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e para o óleo de soja refinado.

Principal TAG ^a	Grupo x:y ^b	\bar{M} g·mol ⁻¹	<i>Tie Line</i> 1 ^c		<i>Tie Line</i> 2 ^c		Óleo de Soja Refinado 100w
			FA	FO	FA	FO	
			100w	100w	100w	100w	
POP ^d	50:1	833,36	5,15	1,08	5,32	1,16	1,01
PLiP	50:2	831,34	4,54	2,10	4,60	2,20	2,08
POS	52:1	861,41	3,41	0,77	3,51	0,84	0,71
POO	52:2	859,40	12,72	4,19	12,99	4,43	3,91
POLi	52:3	857,38	16,92	10,60	16,96	10,96	10,30
PLiLi	52:4	855,36	8,02	11,23	7,87	11,26	11,44
PLiLe	52:5	853,35	0,77	2,39	0,74	2,34	2,52
SOS	54:1	889,46	0,91	0,22	0,94	0,24	0,20
SOO	54:2	887,45	4,15	1,43	4,23	1,51	1,31
SOLi	54:3	885,43	10,46	5,65	10,53	5,87	5,27
OOLi	54:4	883,42	14,79	14,31	14,65	14,52	13,79
OLiLi	54:5	881,40	11,17	21,76	10,86	21,49	21,86
LiLiLi	54:6	879,38	3,96	17,23	3,77	16,48	18,11
LiLiLe	54:7	877,37	0,47	4,65	0,44	4,31	5,07
LiLeLe	54:8	875,35	0,02	0,51	0,02	0,46	0,57
OOA	56:2	915,50	0,77	0,35	0,78	0,36	0,32
OLiA	56:3	913,49	0,71	0,48	0,72	0,50	0,48
LiLiA	56:4	911,47	0,45	0,59	0,46	0,59	0,63
OLiBe	58:3	941,54	0,61	0,46	0,61	0,48	0,42

^a Grupos com uma composição de triacilglicerol (TAG) menor que 0,5 % foram considerados; ^b x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^c Resíduos de óleo das fases alcoólica (FA) e oleosa (FO) para as *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C (vide Tabelas 4 e 19) ^d P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, O = ác. oléico, Li = ác. linoléico, Le = ác. linolênico, A = ác. araquídico, e Be = ac. behênico.

Da mesma forma que nas tabelas anteriores, a Tabela 9 apresenta a composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica e para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado.

Como pode ser observado nas Tabelas 5 e 9, as composições em ácidos graxos e a composição provável em triacilgliceróis para os óleos de soja refinados utilizados no projeto de iniciação científica e na tese de doutorado são muito semelhantes, pois foram produzidos pela mesma empresa apesar dos dois óleos serem de lotes diferentes.

Tabela 9. Composição provável em triacilgliceróis para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica e para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado.

Principal TAG ^a	Grupo x:y ^b	\bar{M} g·mol ⁻¹	Óleo de Soja – IC ^c		Óleo de Soja – DR ^d	
			100w	100x	100w	100x
POP ^e	50:1	833,36	0,94	0,98	1,03	1,08
PLiP	50:2	831,34	2,32	2,43	2,11	2,21
POS	52:1	861,41			0,72	0,73
POO	52:2	859,40	3,17	3,22	3,97	4,03
POLi	52:3	857,38	10,35	10,53	10,45	10,63
PLiLi	52:4	855,36	13,68	13,94	11,61	11,84
PLiLe	52:5	853,35	2,71	2,77	2,56	2,61
SOO	54:2	887,45	0,73	0,72	1,32	1,30
SOLi	54:3	885,43	3,69	3,63	5,35	5,27
OOLi	54:4	883,42	11,87	11,71	13,99	13,82
OLiLi	54:5	881,40	22,63	22,38	22,17	21,95
LiLiLi	54:6	879,38	21,72	21,53	18,37	18,22
LiLiLe	54:7	877,37	5,63	5,60	5,14	5,11
LiLeLe	54:8	875,35	0,56	0,56	0,58	0,58
LiLiA	56:4	911,47			0,64	0,61

^a Grupos com uma composição de triacilglicerol (TAG) menor que 0,5 % foram ignorados; ^b x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^c Composição do óleo de soja refinado utilizado no projeto de Iniciação Científica (vide Tabela 5); ^d Composição do óleo de soja refinado utilizado na Tese de Doutorado; ^e P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, O = ác. oléico, Li = ác. linoléico, Le = ác. linolênico e A = ác. araquídico.

Todos os óleos vegetais utilizados (algodão neutro, milho refinado, canola refinado, soja refinado, soja degomado e palma refinado) foram submetidos à determinação do teor de ácidos graxos livres (teor de acidez) e seus respectivos valores são apresentados na Tabela 10. Para esta determinação foi ainda necessário estimar as massas molares dos ácidos graxos que compõem os óleos, calculados de acordo com a composição em ácidos graxos de cada óleo.

Os valores estimados para as massas molares dos ácidos graxos que compõem os óleos foram 274,46 g·mol⁻¹ para o óleo de algodão neutro, 278,36 g·mol⁻¹ para o óleo de milho, 280,76 g·mol⁻¹ para o óleo de canola, 278,61 g·mol⁻¹ para o óleo de soja refinado utilizado na tese de doutorado, 278,04 g·mol⁻¹ para o óleo de soja refinado utilizado no projeto de iniciação científica, 278,41 g·mol⁻¹ para o óleo de soja degomado e 269,0 g·mol⁻¹ para o óleo de palma refinado.

Adicionalmente, foi calculado o índice de iodo dos óleos vegetais a partir das suas composições em ácidos graxos, de acordo com o método indicado no item “4.2 Métodos de Caracterização dos Compostos Graxos (pág. 40)”. Na Tabela 10 são apresentados estes valores conjuntamente com valores tabelados extraídos de Firestone (1999) e apresentam-se ainda os valores da massa molar média estimada, índice de iodo e o teor de ácidos graxos livres (acidez) para todos os óleos vegetais utilizados. O índice de iodo mede o grau de insaturação de um composto graxo, assim, quanto maior o índice maior o grau de insaturação.

Tabela 10. Massa molar média, teor de acidez e índice de iodo para todos os óleos vegetais utilizados.

	Algodão Neutro	Milho Refinado	Canola Refinado	Soja Ref. DR ^a	Soja Ref. IC ^b	Soja Deg.	Palma Refinado
Massa Molar ^c	861,09	872,29	880,44	873,14	871,80	872,29	845,73
Teor de Acidez ^d	0,14	0,10	0,09	0,11	0,02	1,65	0,08
Índice de Iodo calc.	110,5	114,3	109,3	126,3	130,9	129,9	50,1
Índice de Iodo tab. ^e	96-115	107-135	110-126	118-139	118-139	118-139	49-55

^a Composição do óleo de soja refinado utilizado na Tese de Doutorado; ^b Composição do óleo de soja refinado utilizado no projeto de Iniciação Científica; ^c (g·mol⁻¹); ^d Acidez em %; ^e FIRESTONE (1999).

Deve-se notar que somente no caso do óleo de soja degomado o teor de ácidos graxos livres foi significativo. Pode ser observado, no caso do índice de iodo, que os valores calculados apresentaram valores próximos para todos os óleos, exceto para o óleo de palma, por se tratar de um óleo altamente saturado, e dentro da variação indicada pelos valores tabelados. Isto indica que, para a maioria, a quantidade de insaturações presentes nos óleos é semelhante e por isso as características de solubilidade destes podem ser semelhantes.

Foram calculadas também, as massas molares médias dos resíduos de óleos das fases alcoólica e oleosa das *tie lines* 1 e 2 do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C. Os valores apresentaram os seguintes resultados: 868,33 g·mol⁻¹ e 868,20 g·mol⁻¹ para o óleo nas fases alcoólica das *tie lines* 1 e 2, respectivamente, e 873,13 g·mol⁻¹ e 872,97 g·mol⁻¹ para o óleo nas fases oleosa das *tie lines* 1 e 2, respectivamente.

5.2 Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Contendo Óleo Vegetal + Etanol + Hexano a 25 °C

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo + etanol + hexano a 25 °C incluindo as *tie lines* determinadas para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C. Serão discutidos ainda a qualidade dos dados experimentais, desvios no balanço de massa global e algumas comparações entre os sistemas. Vale destacar que, para estes sistemas determinados a 25 °C, o método NIR apresentou incertezas das frações dos componentes variando dentro das seguintes faixas: (0,04 a 0,60) % para o óleo, (0,04 a 0,15) % para o ácido linoléico, (0,02 a 0,66) % para o etanol e (0,05 a 0,14) % para o hexano, sendo os mais baixos valores obtidos para as mais baixas frações mássicas.

5.2.1 Validação do Método NIR: Sistema Óleo de Algodão Neutro + Ácido Linoléico Comercial + Etanol Anidro a 25 °C

O primeiro sistema determinado foi o sistema pseudo-ternário composto por óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C. Trata-se de um sistema selecionado para validar o método NIR e que já havia sido determinado no laboratório e publicado na literatura científica por Rodrigues et al. (2005b). O objetivo desta etapa foi realizar os experimentos de equilíbrio líquido-líquido e determinar as composições das fases através de dois métodos analíticos, o método convencional e o método NIR.

Os procedimentos de espectroscopia no infravermelho próximo utilizados nesta etapa foram realizados seguindo os passos descritos no item “4.3.4 - Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada (Método NIR) (pág. 53)”.

As composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados através de um primeiro diagrama experimental de equilíbrio líquido-líquido

previamente realizado, similar ao apresentado no trabalho de Rodrigues et al. (2005b) e utilizando o método analítico convencional. Em um segundo momento foi realizado um novo experimento de equilíbrio utilizando-se os dois métodos analíticos. Após ter sido obtido o primeiro diagrama, tomou-se este para a seleção dos padrões de calibração e validação com composições conhecidas, conforme procedimento descrito a seguir: O diagrama foi dividido em duas regiões para a geração de dois modelos de calibração de acordo com a fase pertinente, são elas: região da fase alcoólica e região da fase oleosa.

Os valores das composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados diretamente no diagrama, pela leitura dos pontos que foram graficados manualmente no programa Origin 6.0[®], conforme pode ser observado na Figura 8.

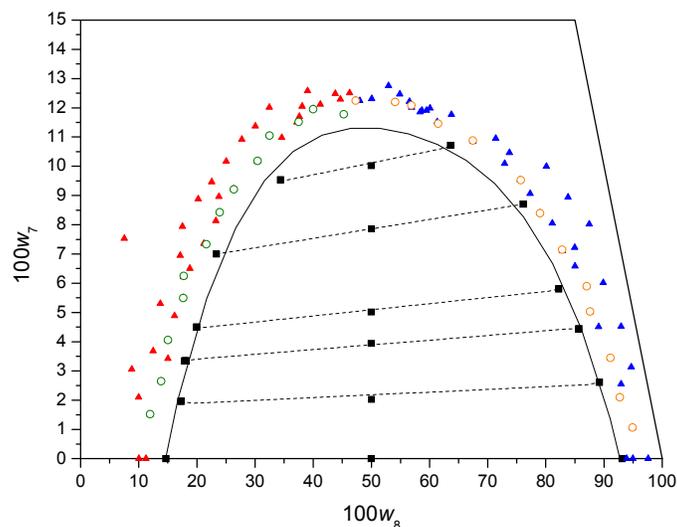


Figura 8. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a 25 °C: (■) dados de equilíbrio obtidos pelo método convencional; (—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (---) linhas de amarração – ajuste linear; (▲) padrões de calibração FA; (○) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (○) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Para este sistema em específico utilizou-se um conjunto de calibração com 41 padrões e um conjunto de validação com 13 padrões para cada fase, quantidade esta acima do recomendado para o método NIR utilizando calibração multivariada. Optou-se em utilizar um conjunto de calibração com uma quantidade acima do que geralmente é recomendada, com 41 padrões, por se tratar do primeiro sistema a ser medido e determinado utilizando este método.

Pode ser observado na Figura 8 que um ajuste de uma equação polinomial de 4° grau foi realizado com os dados de equilíbrio obtidos pelo método convencional para gerar uma curva que representasse a divisão limite entre a fase homogênea (monofásica) e heterogênea (bifásica). Neste caso, esta curva foi considerada como sendo a curva de solubilidade ou binodal para o sistema óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C para auxiliar na seleção dos padrões de calibração e validação. Esta curva foi gerada com o objetivo de garantir que os padrões de calibração e validação selecionados fossem escolhidos dentro da fase homogênea para garantir que as misturas ficassem homogêneas após a preparação destas por gravimetria, evitando assim a repetição da seleção e preparação de novos padrões.

Na Figura 8 foram também apresentadas as linhas de amarração (*tie lines*) traçadas através de um ajuste linear para os dados de equilíbrio determinados pelo método convencional. Estas linhas foram determinadas ajustando-se uma reta entre os pontos das composições da fase alcoólica e oleosa com o ponto de mistura correspondente com o objetivo de avaliar as inclinações das linhas de amarração.

É importante destacar que o ajuste de uma equação polinomial de 4° grau e o ajuste linear foram realizados em alguns sistemas estudados neste trabalho em que foram determinados dados de solubilidade por gotejamento para a obtenção da curva binodal. O objetivo de aplicar este ajuste polinomial e o ajuste linear é de auxiliar na seleção dos padrões de calibração e validação.

Após a preparação dos padrões de calibração e validação e posterior medida de seus respectivos espectros, os modelos para o método NIR foram gerados. As composições dos padrões de validação foram medidas utilizando os

dois métodos analíticos, o método convencional e o método NIR a fim de avaliar os resultados entre os valores calculados e preparados por gravimetria e realizar uma comparação entre os dois métodos.

A Tabela 11 apresenta os resultados para o método NIR, incluindo os erros entre as frações calculadas pelas curvas de calibração e aqueles preparados por gravimetria durante a preparação do conjunto de validação. Os erros do método convencional são também apresentados.

Tabela 11. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C utilizando o método analítico convencional e o método NIR.

Método		Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
		óleo	ácido	etanol	óleo	ácido	etanol	
Convencional	$E_R/\%$	1,60	0,60	1,59	1,98	5,98	1,07	2,14
Método NIR	$E_R/\%$	1,91	0,27	1,73	0,74	2,21	1,05	1,32
	$RMSEP/\%$	0,24	0,13	0,23	0,60	0,15	0,66	-
	$RMSEC/\%$	0,17	0,06	0,29	0,32	0,06	0,05	-
	$RMSECV/\%$	0,27	0,36	0,10	0,45	0,52	0,09	-
	R^2	0,99976	0,99990	0,99891	0,99857	0,99700	0,99824	-

Como pode ser observado na Tabela 11, as curvas de calibração exibiram alto coeficiente de determinação (R^2) e baixos valores da raiz do erro quadrático médio de predição, calibração e validação cruzada ($RMSEP$, $RMSEC$ e $RMSECV$, respectivamente). No caso da fase oleosa os erros obtidos pelo método NIR foram sempre menores do que os valores correspondentes obtidos pelo método convencional. No caso da fase alcoólica os erros têm valores similares para ambos os métodos. Considerando os erros em ambas as fases, um erro global médio de 1,32 % foi obtido no caso do método NIR e de 2,14 % no método convencional.

A Tabela 12 apresenta os dados de equilíbrio medidos de acordo com o método analítico convencional e o método NIR e os valores correspondentes de erros nas frações mássicas.

Tabela 12. Quantificação das composições das fases para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C utilizando o método analítico convencional e o método NIR.

	Composição Global			Método Convencional			Método NIR			E_R^a /%
	$100w_1$	$100w_7$	$100w_8$	$100w_1$	$100w_7$	$100w_8$	$100w_1$	$100w_7$	$100w_8$	
Fase Alcoólica	49,65	0,00	50,35	6,69	0,00	93,31	6,43	0,00	93,57	1,39
	47,93	2,00	50,07	7,86	2,42	89,72	7,81	2,25	89,94	2,64
	46,24	3,75	50,01	9,76	4,57	85,67	10,04	4,42	85,54	2,10
	44,99	5,01	50,00	11,80	5,60	82,60	11,17	5,95	82,88	3,98
	42,50	7,50	50,00	15,49	8,74	75,77	15,20	8,41	76,39	2,16
	39,99	10,01	50,00	22,81	10,80	66,39	22,62	10,78	66,60	0,44
						E_A^b /%	0,28	0,17	0,29	-
								E_R^a /%	2,12	
Fase Oleosa	49,65	0,00	50,35	85,46	0,00	14,54	86,23	0,00	13,77	2,07
	47,93	2,00	50,07	81,95	1,79	16,26	82,63	1,67	15,70	3,66
	46,24	3,75	50,01	77,40	3,42	19,18	77,71	3,31	18,98	1,55
	44,99	5,01	50,00	75,74	4,31	19,95	75,46	4,40	20,14	1,14
	42,50	7,50	50,00	68,19	6,82	24,99	67,84	6,52	25,64	2,50
	39,99	10,01	50,00	60,45	9,12	30,43	60,04	9,02	30,94	1,15
						E_A^b /%	0,47	0,12	0,48	-
								E_R^a /%	2,01	

^a Erro Relativo Médio (E_R) calculado de acordo com a Equação 20 (pág. 56), utilizando frações mássicas determinadas por ambos métodos analíticos; ^b Erro Absoluto Médio

$$= E_A(\%) = \left(\sum_{i=1}^n |w_{i,NIR} - w_{i,CONV}| / n \right) \times 100, \text{ onde } i = \text{amostra e } n = \text{número total de amostras.}$$

Trata-se de um erro relativo médio global acima de 2 % para ambas as fases do método NIR (2,12 % para a fase alcoólica e 2,01 % para a fase oleosa) em relação ao método convencional. Os erros absolutos médios apresentaram valores variando de (0,12 a 0,48) %.

Estes valores de erros podem ser considerados como erros baixos devido à complexidade do sistema e indicam que os dois métodos apresentaram uma boa similaridade na quantificação dos dados de equilíbrio e conseqüentemente uma boa confiabilidade do método NIR.

Na Figura 9 os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido da Tabela 12 para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,5)$ °C são apresentados.

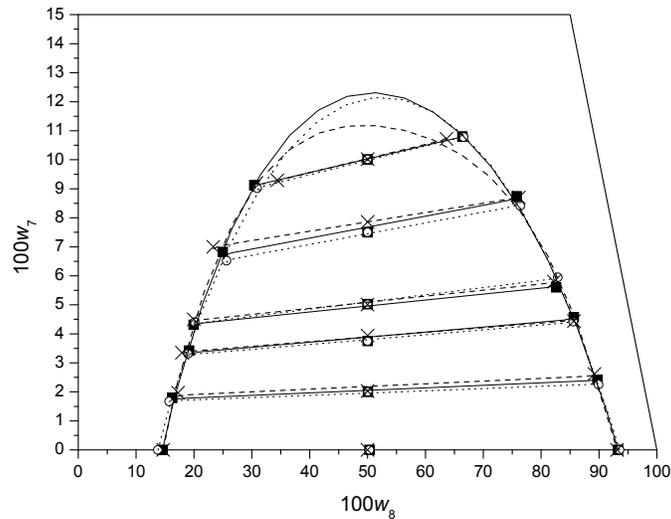


Figura 9. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + ácido linoléico comercial (7) + etanol anidro (8) a $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$: (■) Este trabalho, dados de ELL determinados pelo método convencional; (—) linhas de amarração e curva binodal para o método convencional; (○) Este trabalho, dados de ELL determinados pelo método NIR; (⋯) linhas de amarração e curva binodal para o método NIR; (×) dados de ELL extraídos de Rodrigues et al. (2005b); (---) linhas de amarração e curva binodal para os dados extraídos de Rodrigues et al. (2005b). As linhas de amarração foram determinadas por ajuste linear e as curvas binodais foram determinadas por ajuste de uma equação polinomial de 4° grau.

Como pode ser observado na Figura 9, as linhas de amarração obtidas por ambos os métodos apresentam inclinações similares e as regiões bifásicas coexistentes também são similares.

Os erros médios globais entre as composições obtidas, por ambos os métodos, são levemente maiores do que aqueles observados quando as composições determinadas para cada fase foram comparadas aos valores das composições do conjunto de validação (Tabela 11, pág. 75). Erros relativos maiores foram observados para as menores frações mássicas dos componentes em cada fase, isto é, frações mássicas de óleo e ácido na fase alcoólica e frações mássicas de etanol e ácido na fase oleosa. Adicionalmente, os balanços de massa

global das fases foram calculados para ambos os métodos seguindo o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e os resultados para o método convencional e para o método NIR são apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o método convencional.

100w ₇ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,0	13,5449	16,2494	29,7943	29,7943	0,00
2,0	13,6536	16,0479	29,7015	29,6784	0,08
3,8	14,2289	15,3887	29,6176	29,6427	0,08
5,0	16,1201	13,5211	29,6413	29,6353	0,02
7,5	13,7109	15,9611	29,6719	29,6151	0,19
10,0	14,4899	15,1010	29,5909	29,5223	0,23
				Desvio Médio	0,10

Tabela 14. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o método NIR.

100w ₇ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,0	13,6576	16,1367	29,7943	29,7943	0,00
2,0	13,7442	15,9164	29,6606	29,6784	0,06
3,8	14,0950	15,5801	29,6751	29,6427	0,11
5,0	15,8574	13,7657	29,6231	29,6353	0,04
7,5	13,7969	15,8385	29,6354	29,6151	0,07
10,0	14,1846	15,3187	29,5034	29,5223	0,06
				Desvio Médio	0,06

Para ambos os casos os desvios calculados apresentaram valores bastante baixos, sendo que para o método NIR a média do desvio no balanço de massa global foi de aproximadamente 0,06 % e para o método convencional o desvio foi de 0,10 %. Tais baixos valores indicam a boa qualidade dos dados experimentais, levemente melhor no caso da metodologia baseada na espectroscopia.

As incertezas das frações mássicas para o método convencional variaram dentro das seguintes faixas: (0,08 a 0,67) % para o óleo de algodão, (0,02 a 0,10)

% para o ácido linoléico e (0,01 a 0,58) % para o etanol, sendo os mais baixos valores obtidas para as mais baixas frações mássicas.

Os resultados obtidos demonstram que o método NIR obteve excelentes resultados quando comparado ao método convencional e que sua empregabilidade para quantificação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos é perfeitamente possível e eficaz. Este método demonstrou fornecer dados experimentais confiáveis, além de vantagens como maior facilidade de uso do que o método convencional.

5.2.2 Sistema Óleo de Algodão Neutro + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C

Para geração dos modelos de predição das composições das fases em equilíbrio para este sistema foram selecionados padrões de calibração e validação com base na curva binodal apresentada na Figura 10.

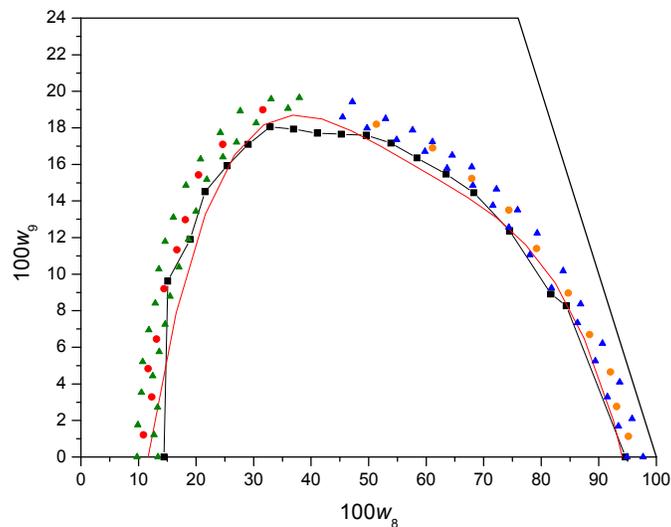


Figura 10. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

A Tabela 15 apresenta os resultados de predição para os padrões de validação. Como pode ser observado, trata-se de coeficientes de determinação altos e desvios bastante baixos evidenciando que os modelos gerados são robustos.

De posse dos modelos, procedeu-se então aos experimentos de equilíbrio de fases líquido-líquido, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 16.

Tabela 15. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	1,27	0,22	0,82	0,18	0,60	0,77	0,64
$RMSEP/\%$	0,11	0,17	0,09	0,14	0,10	0,07	-
$RMSEC/\%$	0,03	0,08	0,03	0,05	0,03	0,02	-
$RMSECV/\%$	0,07	0,12	0,06	0,08	0,05	0,07	-
R^2	0,99994	0,99996	0,99991	0,99998	0,99992	0,99997	-

Tabela 16. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_1$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_1$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_1$	$100w_8$	$100w_9$
49,93	50,07	0,00	6,70	93,30	0,00	83,59	16,41	0,00
47,71	50,11	2,18	7,72	90,13	2,15	80,56	17,41	2,03
45,82	49,96	4,22	8,58	87,52	3,90	77,57	18,40	4,03
43,94	49,95	6,11	9,87	84,37	5,76	74,28	19,68	6,04
41,97	50,08	7,95	11,34	81,10	7,56	70,91	21,05	8,04
39,87	50,05	10,08	13,07	77,40	9,53	67,04	22,82	10,14
37,89	50,00	12,11	15,69	72,77	11,54	62,68	25,03	12,29
35,98	50,07	13,95	18,62	67,91	13,47	57,76	28,06	14,18
34,14	49,92	15,94	24,33	60,15	15,52	50,27	33,59	16,14

A Figura 11 apresenta os dados experimentais de equilíbrio medidos utilizando o método NIR, as linhas de amarração e a curva binodal calculadas utilizando o modelo NRTL para o sistema óleo de algodão neutro + etanol anidro + hexano na temperatura de $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Deve-se notar que os dados calculados pelo modelo NRTL são apresentados na Figura 11. Entretanto, os resultados do ajuste dos parâmetros e desvios serão apresentados posteriormente no item “5.2.8 - Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a 25 °C (pág. 105)”.

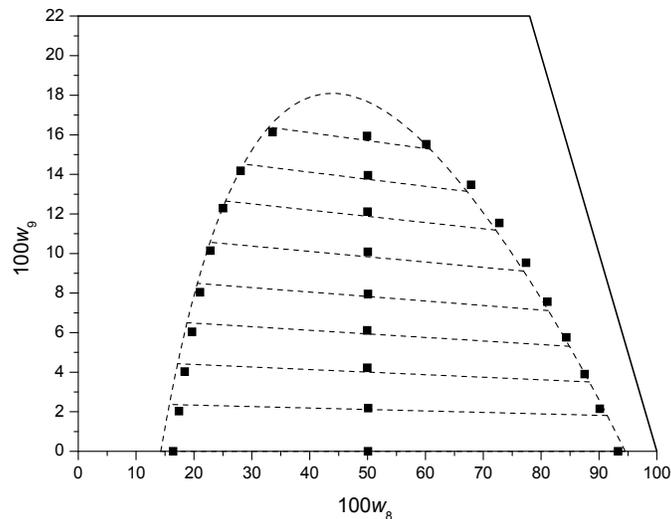


Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (■) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

De acordo com a Figura 11, o modelo termodinâmico utilizado foi capaz de descrever com precisão as composições das fases em equilíbrio, como pode ser confirmado pelo baixo desvio correspondente (0,80 %), apresentado posteriormente na Tabela 33 (pág. 107).

Da mesma forma que para os sistemas anteriores, os dados experimentais foram submetidos aos cálculos no balanço de massa global das fases segundo o método desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e os correspondentes desvios são apresentados na Tabela 17. Como pode ser observado na Tabela 17, o desvio médio no balanço de massa global das fases para este sistema, avaliado de acordo com o procedimento sugerido por Marcilla et al. (1995), foi de 0,14 %, um valor que indica a boa qualidade dos dados experimentais.

Tabela 17. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	17,7638	22,8142	40,5780	40,5780	0,00
2,18	21,1400	25,8014	46,9414	46,9865	0,10
4,22	17,5405	20,7212	38,2616	38,3554	0,24
6,11	16,3100	18,4246	34,7346	34,7992	0,19
7,95	16,6833	17,7471	34,4304	34,4765	0,13
10,08	17,9448	17,8506	35,7955	35,8700	0,21
12,11	21,6737	19,5737	41,2474	41,3178	0,17
13,95	21,3755	17,1721	38,5476	38,5940	0,12
15,94	24,7274	15,2455	39,9729	40,0246	0,13
				Desvio Médio	0,14

5.2.3 Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C

Os padrões de calibração e validação selecionados para este sistema determinado a 25 °C, e utilizados no método NIR para geração dos modelos de predição das composições das fases em equilíbrio, foram selecionados com base na curva binodal apresentada na Figura 12.

A Figura 12 foi obtida pela técnica de gotejamento, conforme o procedimento descrito no item “4.3.1 Determinação de Curvas de Solubilidade – Binodal (pág. 43)”.

Para este sistema foram selecionados um conjunto de calibração com 35 padrões para cada região da curva (fases alcoólica e oleosa) e um conjunto de validação com 10 padrões para cada região. Os valores das composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados diretamente no diagrama conforme a Figura 12.

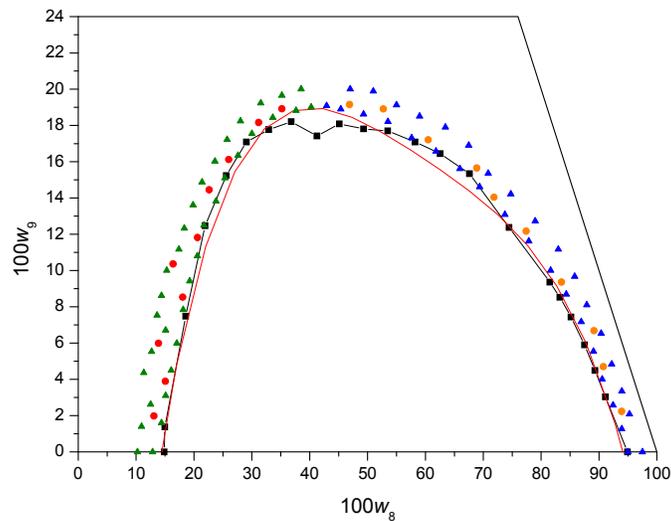


Figura 12. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Pode ser observado na Figura 12 que um ajuste de uma equação polinomial de 4º grau foi realizado com os dados de solubilidade obtidos pelo método de gotejamento para gerar uma curva que representasse o limite entre a fase homogênea (monofásica) e heterogênea (bifásica) para auxiliar na seleção dos padrões com composições conhecidas.

Esta curva (Figura 12) foi considerada como sendo a curva binodal para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano 25 °C com o objetivo de garantir que os padrões de calibração e validação selecionados fossem escolhidos dentro da fase homogênea, evitando assim a repetição da seleção e preparação de novos padrões.

A Tabela 18 apresenta os resultados dos modelos gerados e os erros de predição para os padrões de validação do sistema óleo de soja refinado + etanol + hexano a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Tabela 18. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	2,45	0,20	1,34	0,10	0,15	0,84	0,84
$RMSEP/\%$	0,18	0,17	0,14	0,07	0,03	0,07	-
$RMSEC/\%$	0,04	0,08	0,12	0,14	0,07	0,11	-
$RMSECV/\%$	0,11	0,12	0,17	0,18	0,10	0,14	-
R^2	0,99999	0,99994	0,99960	0,99999	0,99999	0,99995	-

Como pode ser observado na Tabela 18, os coeficientes de determinação são muito altos e os erros e desvios são baixos evidenciando a boa qualidade dos modelos do método NIR gerados.

Adicionalmente, a modelagem termodinâmica desenvolvida no presente trabalho considera o sistema óleo vegetal + etanol + hexano como sendo um sistema pseudo-ternário, considerando o óleo como um único triacilglicerol com a massa molar média do mesmo.

A princípio, para verificar a validade desta aproximação, um ponto de mistura com uma composição global para o sistema pseudo-ternário óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C foi selecionado e os correspondentes dados de equilíbrio líquido-líquido foram medidos duas vezes, juntamente com a partição dos diversos compostos graxos entre as duas fases.

Os dados experimentais de equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C são apresentados na Tabela 19 e as linhas de amarração e a curva binodal calculadas pelo modelo NRTL são apresentadas na Figura 13. Na Tabela 19 e Figura 13, os dados experimentais e calculados para os resíduos de óleo das linhas de amarração 1 e 2 (*tie lines* 1 e 2) são apresentados.

Deve-se notar que os dados calculados pelo modelo NRTL são apresentados na Figura 13. Entretanto, os resultados do ajuste dos parâmetros e os desvios de predição são apresentados posteriormente no item “5.2.8 - Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a 25 °C (pág. 105)”.

Tabela 19. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$
50,04	49,96	0,00	6,12	93,88	0,00	84,40	15,60	0,00
47,99	50,13	1,88	7,07	91,35	1,58	81,80	16,40	1,80
45,94	49,85	4,21	8,07	88,09	3,84	78,62	17,13	4,25
44,03	50,03	5,94	9,21	85,38	5,41	75,43	18,41	6,16
41,83	50,25	7,92	10,43	82,30	7,27	72,22	19,66	8,12
39,84	50,24	9,92	12,06	78,75	9,19	68,86	21,07	10,07
37,79	50,15	12,06	14,29	74,70	11,01	64,53	23,20	12,27
36,01	50,03	13,96	16,93	69,97	13,10	60,04	25,70	14,26
35,08 ^a	49,91	15,01	18,59	66,53	14,88	56,17	28,26	15,57
35,01 ^b	49,96	15,03	18,56	66,48	14,96	56,14	28,14	15,72
34,09	50,01	15,90	18,89	65,39	15,72	55,37	28,17	16,46
33,00	50,11	16,89	21,63	61,83	16,54	51,47	31,02	17,51

^{a,b} *Tie lines* 1 e 2, respectivamente, para as quais as composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo são dadas na Tabela 4 (pág. 65) e as composições prováveis em triacilgliceróis são dadas na Tabela 8 (pág. 69).

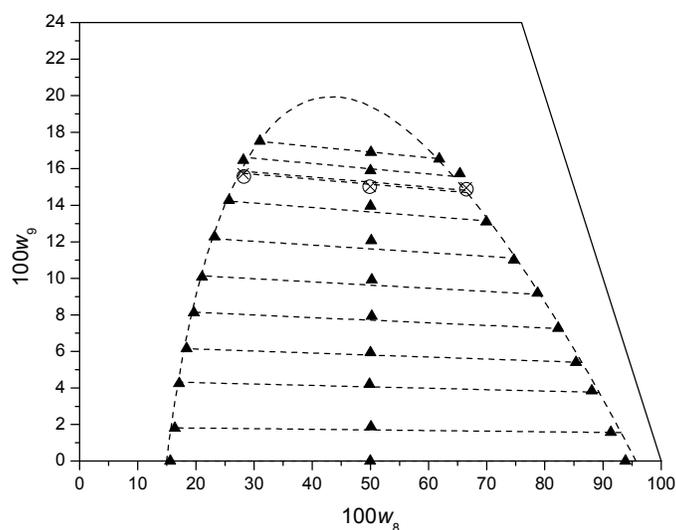


Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (\blacktriangle) experimental; (---) modelo NRTL; (\circ) *tie line* 1; (\times) *tie line* 2. Vide Tabelas 4 (pág. 65), 8 (pág. 69) e 19 (pág. 85).

Como pode ser observado na Figura 13, as linhas de amarração apresentaram inclinações coerentes entre si e alinhamento do ponto de mistura com os pontos das fases alcoólica e oleosa. O modelo NRTL calculou com eficiência os dados experimentais com um desvio médio de 0,64 % (Tabela 33, pág. 107).

Na Tabela 4 (pág. 65) foram apresentadas as composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo após a evaporação das fases alcoólica e oleosa das *tie lines* 1 e 2. Estas *tie lines* são também apresentadas na Figura 13 e nos dados da Tabela 19.

Como as composições globais foram quase as mesmas para ambas as *tie lines*, os conteúdos de óleo, etanol e hexano em cada fase correspondente foram sempre similares. O mesmo comportamento foi observado para as composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo correspondentes (Tabela 4, pág. 65): Ambas as fases alcoólicas apresentaram composições em ácidos graxos muito similares e o mesmo ocorreu com as fases oleosas.

No entanto, as composições em ácidos graxos das fases alcoólica e oleosa de uma *tie line* específica, 1 e 2, não foram idênticas. Ambas as fases oleosas apresentaram uma composição em ácidos graxos muito próxima aos valores determinados para o óleo de soja refinado, mas as fases alcoólicas continham maiores quantidades de ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1) e menores quantidades de ácido linoléico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3).

Com base nas composições em ácidos graxos, a composição provável em triacilgliceróis dos resíduos de óleo foram estimadas de acordo com o algoritmo sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995). Os valores correspondentes são dados na Tabela 8 (pág. 69). Como pode ser observado naquela tabela, as composições em triacilgliceróis de ambos resíduos na fase oleosa são próximas à composição do óleo de soja refinado. Mas no caso das fases alcoólicas, triacilgliceróis contendo no mínimo dois ácidos graxos entre os ácidos palmítico, esteárico e oléico apresentaram frações mássicas maiores do que os valores correspondentes no óleo refinado.

O comportamento oposto foi observado para aqueles triacilgliceróis contendo no mínimo dois ácidos graxos entre os ácidos linoléico e linolênico. É importante enfatizar que estas composições em triacilgliceróis devem ser consideradas como valores estimados. Embora as composições em ácidos graxos tenham sido medidas por cromatografia gasosa, as composições em triacilgliceróis foram submetidas a incertezas associadas a estimação estatística do procedimento desenvolvido por Antoniosi Filho et al. (1995).

Apesar das diferenças entre as composições em ácidos graxos das fases das *tie lines*, a massa molar média dos resíduos de óleo correspondentes são muito similares: $868,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $868,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o óleo nas fases alcoólicas das *tie lines* 1 e 2, respectivamente, e $873,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $872,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o óleo nas fases oleosas das *tie lines* 1 e 2, respectivamente.

Estes resultados indicaram que a diferença nas massas molares médias dos óleos em ambas as fases foi sempre menor que 0,6 %, tanto para a *tie line* 1 como para a *tie line* 2.

De fato, considerando os resíduos de óleo das fases alcoólicas, o maior conteúdo de triacilgliceróis com ácido palmítico, um componente com 16 átomos de carbono, foi aproximadamente balanceado por uma maior quantidade de triacilgliceróis com ácidos oléico e esteárico, compostos graxos com 18 carbonos, assim a massa molar média dos resíduos de óleo em ambas as fases tenderam a ser muito próximas uma da outra. Isto pode ser específico para o sistema estudado. Uma diferença mais interessante está na saturação dos resíduos de óleo das diferentes fases. Embora alguns triacilgliceróis tenham sido seletivamente distribuídos entre as fases, esta distribuição ficou restrita a uma pequena faixa de frações mássicas. Assim, a aproximação para pseudo-componente pode ser considerada como aproximadamente válida.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados do balanço de massa global das fases para o sistema determinado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode ser observado pela análise do balanço de massa global das fases que o desvio médio foi de aproximadamente 0,16 %, um valor que sugere a boa qualidade dos dados experimentais.

Tabela 20. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	14,5014	18,5388	33,0402	33,0402	0,00
1,88	15,7338	19,1306	34,8644	34,9253	0,17
4,21	15,3118	17,8198	33,1316	33,1807	0,15
5,94	15,6036	17,3740	32,9776	33,0189	0,13
7,92	16,0793	16,7244	32,8037	32,8683	0,20
9,92	16,6963	16,1456	32,8419	32,9245	0,25
12,06	17,3202	15,4785	32,7987	32,9177	0,36
13,96	17,9391	14,4675	32,4066	32,4918	0,26
15,01 ^a	90,7442	70,3383	161,0825	160,8885	0,12
15,03 ^b	91,0330	69,9571	160,9900	160,6960	0,18
15,90	19,6341	13,9338	33,5679	33,5386	0,09
16,89	20,4644	12,5787	33,0432	33,0385	0,01
				Desvio Médio	0,16

^{a,b} *Tie lines* 1 e 2, respectivamente, para as quais as composições em ácidos graxos dos resíduos de óleo são dadas na Tabela 4 (pág. 65) e as composições prováveis em triacilgliceróis são dadas na Tabela 8 (pág. 69).

5.2.4 Sistema Óleo de Soja Degomado + Ácido Linoléico + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C

Para este sistema contendo óleo de soja degomado, três diferentes modelos de calibração puderam ser gerados a fim de testar os diferentes tratamentos e aproximações que o método NIR poderia fornecer.

A primeira alternativa foi tratar o sistema como pseudo-ternário considerando a acidez baixa, mas não desprezível, como parte do óleo. Em uma primeira etapa, este sistema recebeu este tratamento e os dados de equilíbrio apresentados foram calculados utilizando os modelos gerados com a calibração realizada para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C. Na referida calibração, apenas os padrões de validação foram preparados utilizando o óleo de soja degomado. Para este sistema foi realizada a obtenção da curva binodal por gotejamento, seguindo o procedimento desenvolvido no item 4.3.1 (pág. 43). O resultado desta curva pode ser observada na Figura 14.

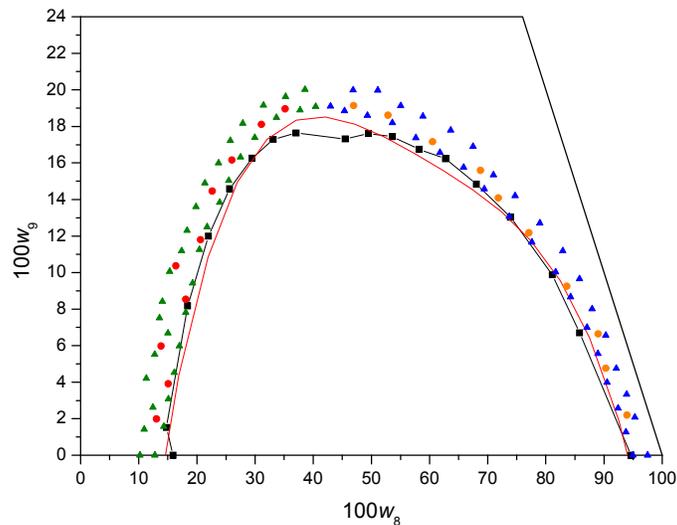


Figura 14. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Esta curva é similar à da Figura 12 (pág. 83) do sistema contendo óleo de soja refinado, com valores muito próximos de solubilidade entre as duas.

Diante disso, para as análises quantitativas, optou-se em utilizar a mesma calibração realizada para o óleo de soja refinado + etanol + hexano a 25 °C e somente realizar a validação do melhor modelo utilizando assim padrões de validação preparados com o óleo de soja degomado. Esta curva binodal foi útil também para selecionar as composições dos padrões de validação.

Realizada a validação os dados foram compilados e são apresentados na Tabela 21. Em um segundo momento, geraram-se os modelos de calibração utilizando o próprio óleo de soja degomado e assim os espectros dos padrões de validação, já anteriormente preparados com o óleo de soja degomado, foram lançados nos modelos e seus respectivos resultados são também apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
Calibração e Validação realizada com óleo de soja degomado ^a							
$E_R/\%$	2,37	0,30	0,34	0,12	0,39	0,97	0,75
$RMSEP/\%$	0,23	0,21	0,05	0,10	0,08	0,08	-
$RMSEC/\%$	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	-
$RMSECV/\%$	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,03	-
R^2	0,99998	0,99999	0,99995	0,99996	0,99996	0,99995	-
Calibração com óleo de soja ref. – Validação com óleo de soja deg. ^d							
$E_R/\%$	2,42	0,46	1,25	0,64	0,93	5,50	1,87
$RMSEP/\%$	0,48	0,33	0,17	0,47	0,17	0,31	-
$RMSEC/\%$	0,06	0,04	0,06	0,12	0,07	0,07	-
$RMSECV/\%$	0,13	0,07	0,11	0,16	0,09	0,10	-
R^2	0,99995	0,99999	0,99982	0,99997	0,99999	0,99986	-

^a Os padrões de calibração e validação foram preparados com óleo de soja degomado; ^b Neste caso, os padrões de calibração foram preparados com óleo de soja refinado e os padrões de validação com óleo de soja degomado.

Como pode ser observado na Tabela 21, os resultados obtidos pelos modelos gerados apenas com óleo de soja degomado apresentam valores melhores do que quando os padrões de validação foram quantificados com os modelos calibrados para o sistema contendo óleo de soja refinado.

Na Figura 15 os dados de equilíbrio calculados por ambos modelos de calibração são apresentados.

Como pode ser observado na Figura 15, os dados de equilíbrio apresentam valores similares e suas respectivas curvas binodais apresentam-se muito próximas.

A comparação entre os dados estimados com a calibração e validação utilizando o óleo de soja degomado, e os dados estimados com os modelos de calibração para o óleo de soja refinado e a validação para o óleo de soja degomado apresentou erro relativo médio entre ambos de 1,66 % para fase alcoólica e 2,74 % para a fase oleosa. O erro absoluto médio entre ambos os conjuntos de dados foi 0,22 % para fase alcoólica e 0,38 % para fase oleosa.

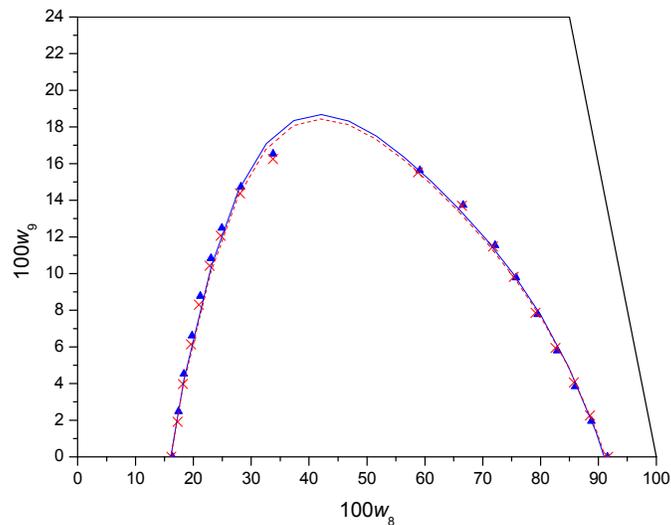


Figura 15. Dados de equilíbrio para o sistema óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C determinados por duas diferentes calibrações: (\blacktriangle) calibração realizada com óleo de soja degomado; (—) curva binodal para calibração com óleo de soja degomado, ajuste de uma equação polinomial de 4° grau; (\times) calibração realizada com óleo de soja refinado; (---) curva binodal para calibração com óleo de soja refinado.

O desvio médio no balanço de massa global das fases foi de 0,04 % para os dados estimados com a calibração e validação utilizando o óleo de soja degomado e 0,16 % para os dados estimados com os modelos de calibração com óleo de soja refinado e a validação com óleo de soja degomado.

Estes resultados apresentam relativa precisão e se uma menor precisão na quantificação de dados de equilíbrio é admitida, modelos de calibração obtidos para um óleo específico podem ser utilizados para um sistema contendo outro óleo vegetal similar. Porém, isto só é válido porque as curvas binodais são semelhantes e as composições em ácidos graxos livres e em triacilgliceróis de ambos os óleos também são semelhantes.

Adicionalmente, outra alternativa realizada foi considerar este sistema como pseudo-quaternário devido ao fato do óleo de soja degomado apresentar um teor

de ácidos graxos livres de 1,65 % (Tabela 10, pág. 71). Desta forma, o quarto pseudo-componente considerado foi o ácido linoléico, ácido graxo majoritário do óleo de soja degomado.

Por esta razão, 8 modelos de calibração foram gerados utilizando óleo de soja degomado, um para cada pseudo-componente (óleo, ácido linoléico, etanol ou hexano) em cada fase (alcoólica e oleosa). Neste caso, as quantidades de ácido linoléico nos padrões de calibração e validação foram calculadas descontando-se da quantidade de óleo que foi adicionado durante a preparação destes padrões por gravimetria. Os erros na quantificação dos padrões de validação são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C.

	Fase Alcoólica				Fase Oleosa				$E_R/\%$
	óleo	ácido	etanol	hexano	óleo	ácido	etanol	hexano	
$E_R/\%$	2,64	3,31	0,33	0,35	0,12	0,24	0,39	0,98	1,04
$RMSEP/\%$	0,25	0,08	0,23	0,05	0,10	0,04	0,08	0,08	-
$RMSEC/\%$	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	-
$RMSECV/\%$	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,03	-
R^2	0,99998	0,99924	0,99999	0,99995	0,99996	0,99965	0,99996	0,99995	-

Tabela 23. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C.

Composição Global				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
100w ₃	100w ₇	100w ₈	100w ₉	100w ₃	100w ₇	100w ₈	100w ₉	100w ₃	100w ₇	100w ₈	100w ₉
49,12	0,82	50,06	0,00	8,31	0,15	91,54	0,00	82,25	1,36	16,39	0,00
47,02	0,79	49,92	2,27	9,10	0,17	88,77	1,96	78,79	1,31	17,42	2,48
45,10	0,75	49,93	4,22	9,99	0,18	85,99	3,84	75,85	1,26	18,36	4,53
43,00	0,72	50,02	6,26	11,13	0,20	82,88	5,79	72,43	1,20	19,76	6,61
41,21	0,69	49,81	8,29	12,49	0,22	79,51	7,78	68,89	1,14	21,20	8,77
39,30	0,66	49,66	10,38	14,17	0,25	75,79	9,79	65,05	1,07	23,05	10,83
37,46	0,63	49,86	12,05	16,00	0,28	72,16	11,56	61,56	1,01	24,94	12,49
35,27	0,59	49,94	14,20	19,31	0,33	66,62	13,74	56,10	0,93	28,23	14,74
33,40	0,56	50,00	16,04	24,79	0,42	59,16	15,63	48,84	0,82	33,81	16,53

De acordo com os resultados obtidos, os modelos de calibração gerados no caso do sistema pseudo-quaternário apresentaram excelentes resultados e a consideração realizada foi assumida como sendo a mais correta, já que neste caso se considerou todos os diferentes tipos de pseudo-componentes presentes no sistema. Com isso, os dados de equilíbrio foram quantificados com estes modelos e estes valores são apresentados na Tabela 23.

Na Figura 16 podem ser observados os dados de equilíbrio calculados e os dados ajustados pelo modelo NRTL.

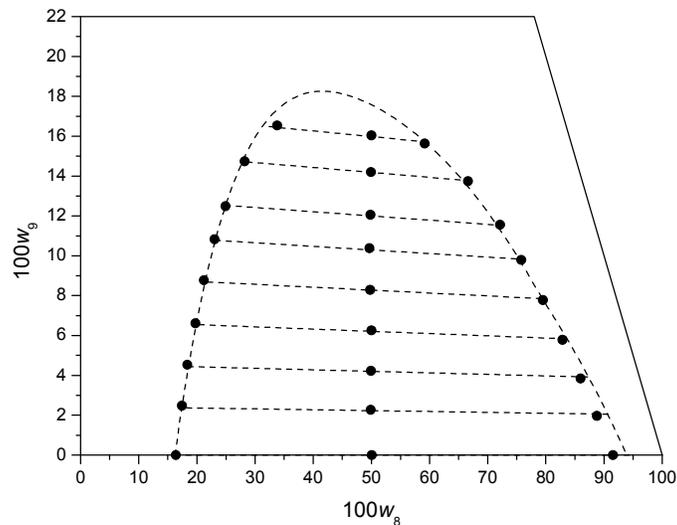


Figura 16. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (●) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Como pode ser observado na Figura 16, o modelo NRTL descreveu eficientemente os dados experimentais para o sistema pseudo-quaternário, com um desvio médio de 0,86 % (Tabela 33, pág. 107). Os baixos valores de desvio no balanço de massa global das fases, apresentados na Tabela 24, para este sistema (0,03 %) confirma a excelente qualidade dos dados experimentais.

Outro fato a se destacar é a reprodutibilidade de utilização da calibração do sistema contendo óleo de soja refinado para quantificar o sistema com óleo de

soja degomado devido às similaridades entre as curvas binodais. Na Figura 17 são graficados os dados de equilíbrio para o óleo de soja refinado e degomado.

Tabela 24. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	17,4236	21,4665	38,8900	38,8926	0,01
2,27	20,7021	24,7282	45,4303	45,4421	0,03
4,22	17,1692	19,6046	36,7738	36,7741	0,00
6,26	22,7656	24,6907	47,4563	47,4725	0,03
8,29	16,2052	16,8181	33,0233	33,0255	0,01
10,38	17,3431	16,9755	34,3186	34,3419	0,07
12,05	20,9212	18,6728	39,5940	39,6127	0,05
14,20	20,9674	16,0821	37,0494	37,0540	0,01
16,04	24,5655	13,8006	38,3661	38,3854	0,05
				Desvio Médio	0,03

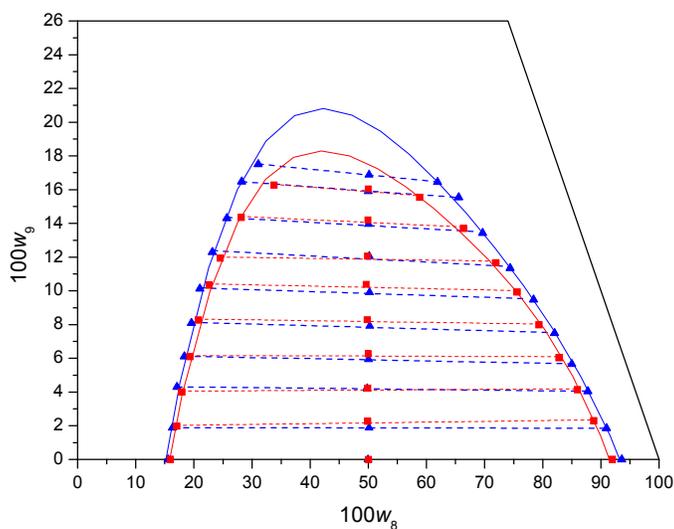


Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido para os sistemas contendo óleo de soja refinado ou óleo de soja degomado (3) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $25 ^\circ\text{C}$: (\blacktriangle) óleo de soja refinado; (\blacksquare) óleo de soja degomado; (—, —) curva binodal- ajuste de uma equação polinomial de 4° grau; (---, ---) linha de amarração - ajuste linear.

Como podem ser observados na Figura 17, os diagramas apresentaram muita semelhança nas linhas de amarração com frações mássicas mais baixas em hexano. Porém, para linhas de amarração com frações mássicas mais ricas em hexano isto não aconteceu.

Na região do ponto crítico, as curvas binodais apresentaram diferenças maiores, tendo o óleo refinado uma região bifásica maior que a do óleo degomado apesar das composições destes dois óleos serem muito próximas, como pode ser verificado na Tabela 3 (pág. 64), e os valores dos graus de insaturação também próximos, como observado na Tabela 10 (pág. 71), pelo índice de iodo.

De toda forma, o óleo de soja degomado apresentou índice de iodo pouco superior, indicando maior grau de insaturação, o que pode justificar sua maior solubilidade mútua com etanol, a qual fica mais nítida para maiores frações mássicas de hexano.

Pode ser observado que os resultados apresentaram similaridades. Porém, a geração de uma nova calibração utilizando o óleo de soja degomado seria necessária para concluir-se com exatidão e comparar os resultados obtidos.

5.2.5 Sistema Óleo de Canola Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C

O óleo de canola foi também utilizado para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e seu uso baseou-se na composição deste por apresentar um maior grau de poliinsaturações em comparação aos demais óleos vegetais estudados.

Inicialmente gerou-se a curva binodal, como realizado para os demais casos, a qual pode ser observada na Figura 18.

De posse da curva, pôde-se selecionar e preparar os padrões de calibração e validação e gerar os modelos para quantificar as composições das fases em equilíbrio para o sistema estudado.

Na Tabela 25 são apresentados os resultados dos desvios para os padrões de validação quantificados pelos modelos de predição gerados na etapa de calibração.

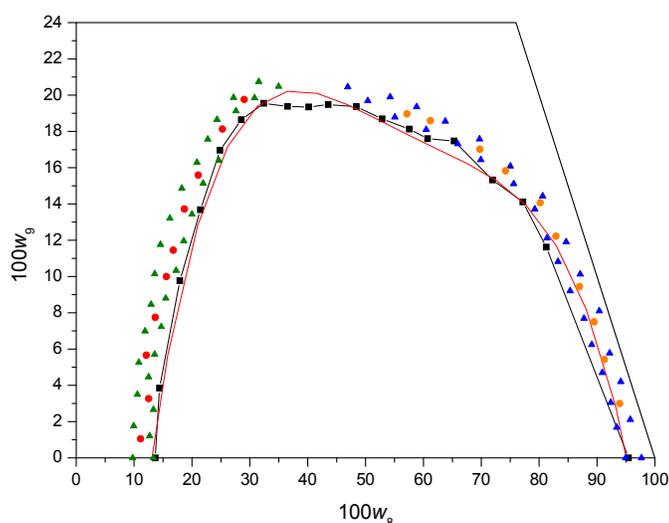


Figura 18. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Tabela 25. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	1,98	0,07	0,76	0,06	0,11	0,39	0,56
$RMSEP/\%$	0,10	0,06	0,06	0,04	0,02	0,05	-
$RMSEC/\%$	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	-
$RMSECV/\%$	0,11	0,09	0,07	0,05	0,03	0,05	-
R^2	0,99997	0,99999	0,99996	0,99999	0,99999	0,99998	-

Com o modelo gerado pode-se então realizar os experimentos de equilíbrio e quantificar as fases em equilíbrio.

Os dados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 26 e na Figura 19.

Tabela 26. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$
49,91	50,09	0,00	4,33	95,67	0,00	86,84	13,16	0,00
47,73	50,02	2,25	5,35	92,48	2,17	82,72	15,11	2,17
45,83	50,11	4,06	5,86	90,64	3,50	80,87	14,95	4,18
43,79	50,13	6,08	7,46	86,90	5,64	77,03	16,88	6,09
41,70	50,10	8,20	8,70	83,67	7,63	73,75	17,85	8,40
39,66	50,16	10,18	9,86	80,63	9,51	69,86	19,51	10,63
37,89	50,06	12,05	11,21	77,53	11,26	66,94	20,60	12,46
35,82	49,87	14,31	13,65	72,77	13,58	62,29	22,97	14,74
33,90	49,82	16,28	16,54	68,02	15,44	57,32	25,94	16,74
32,09	49,87	18,04	20,70	61,88	17,42	52,20	29,34	18,46

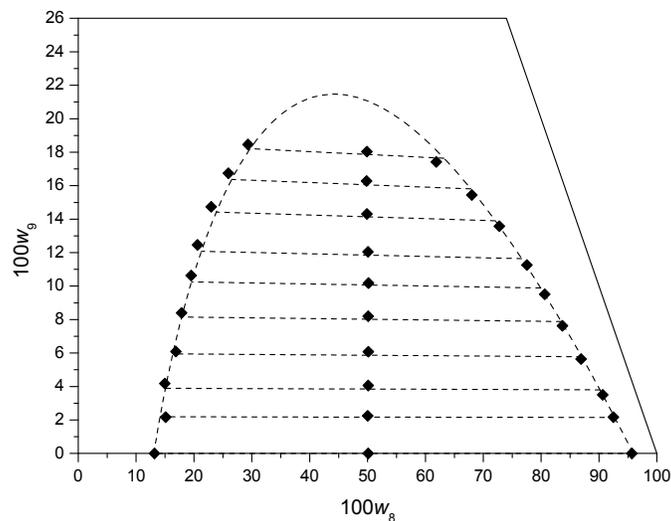


Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$: (♦) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

O modelo NRTL descreveu eficientemente os dados experimentais com um desvio médio de 0,48 % (Tabela 33, pág. 107). Adicionalmente foram calculados os desvios no balanço de massa global das fases os quais são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	17,4015	21,4774	38,8789	38,8789	0,00
2,25	20,4518	24,8246	45,2764	45,3189	0,09
4,06	17,0021	19,4883	36,4904	36,5592	0,19
6,08	15,6851	17,2392	32,9243	32,9865	0,19
8,20	16,0961	16,6588	32,7549	32,8066	0,16
10,18	17,1594	16,9917	34,1511	34,1834	0,09
12,05	20,5581	19,0197	39,5778	39,6431	0,16
14,31	20,0844	16,9508	37,0352	37,0896	0,15
16,28	21,9131	16,4630	38,3761	38,4479	0,19
18,04	24,1666	13,8958	38,0625	38,1208	0,15
				Desvio Médio	0,14

Como pode ser observado, os desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio são baixos evidenciando a boa qualidade dos resultados experimentais obtidos.

5.2.6 Sistema Óleo de Milho Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C

O óleo de milho refinado foi também selecionado para as medidas de equilíbrio devido à sua composição majoritária em ácidos graxos poliinsaturados (principalmente ácido linoléico e oléico), a qual pode ser observada na Tabela 3 (pág. 64).

Na Figura 20 a curva binodal para o sistema contendo óleo de milho refinado é apresentada. De posse desta curva, pôde-se selecionar os padrões de calibração e validação e, posteriormente às medidas dos seus respectivos espectros de infravermelho próximo, gerar os modelos de calibração.

Na Tabela 28, os resultados dos erros de predição para os modelos gerados pelo método NIR são apresentados.

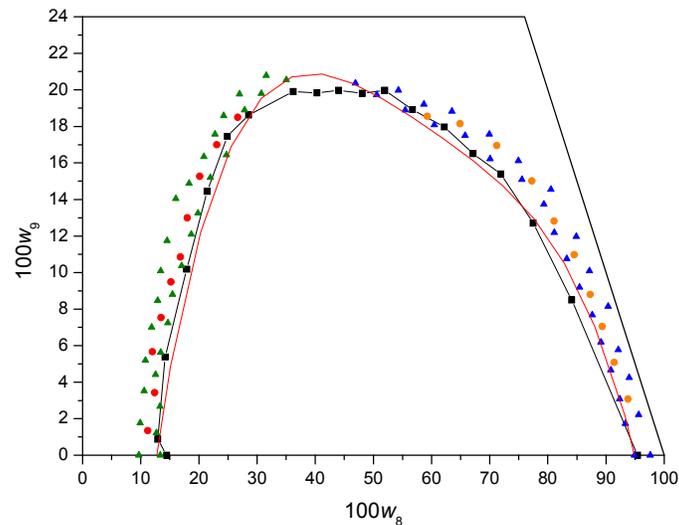


Figura 20. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Tabela 28. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25,1 ± 0,2) °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	1,14	0,06	1,12	0,07	0,11	0,84	0,56
$RMSEP/\%$	0,09	0,06	0,13	0,05	0,03	0,06	-
$RMSEC/\%$	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,06	-
$RMSECV/\%$	0,07	0,09	0,05	0,08	0,05	0,09	-
R^2	0,99987	0,99999	0,99975	0,99998	0,99999	0,99990	-

Como pode ser observado na Tabela 28, trata-se de coeficientes de determinação altos e desvios bastante baixos evidenciando que os modelos gerados são robustos.

A Tabela 29 e a Figura 21 apresentam os dados experimentais e calculados pelos modelos de calibração e pelo modelo NRTL para o sistema óleo de milho refinado + etanol anidro + hexano a (25,1 ± 0,2) °C.

Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_5$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_5$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_5$	$100w_8$	$100w_9$
49,83	50,17	0,00	6,24	93,76	0,00	85,15	14,85	0,00
48,03	49,98	1,99	7,00	91,07	1,93	82,18	15,85	1,97
45,64	50,30	4,06	7,63	88,53	3,84	79,00	16,70	4,30
43,71	50,34	5,95	8,89	85,44	5,67	75,75	17,84	6,41
41,75	50,24	8,01	9,82	82,54	7,64	73,07	18,38	8,55
39,59	50,22	10,19	11,47	78,90	9,63	68,83	20,52	10,65
37,69	50,16	12,15	13,51	74,99	11,50	64,73	22,58	12,69
35,65	50,23	14,12	15,95	70,50	13,55	60,23	25,08	14,69
33,74	50,17	16,09	19,71	64,79	15,50	54,56	28,71	16,73

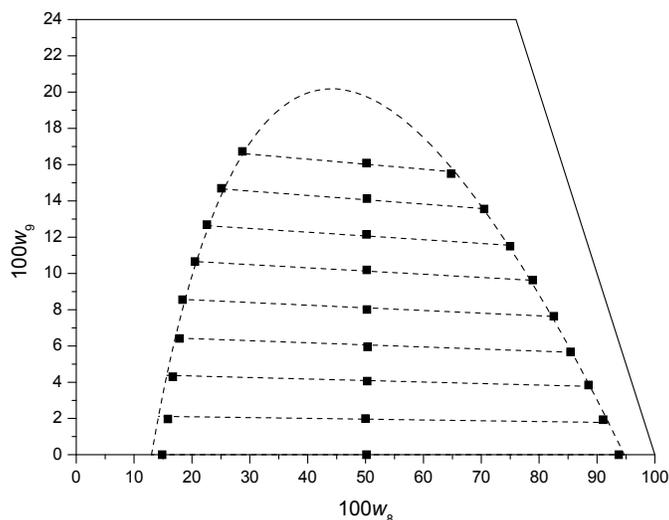


Figura 21. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (■) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

De acordo com a Tabela 33 (pág. 107) e comprovado pela Figura 21, o desvio nas fases calculadas pelo modelo NRTL apresentou um valor de 0,64 %, o qual indica a boa qualidade dos resultados obtidos.

Os dados experimentais foram também submetidos aos cálculos no balanço de massa global e os resultados são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	17,3775	21,4463	38,8238	38,8238	0,00
1,99	20,7935	25,0085	45,8021	45,8145	0,03
4,06	17,0704	19,4315	36,5018	36,4894	0,03
5,95	15,8003	17,1153	32,9156	32,8805	0,11
8,01	16,2333	16,5057	32,7390	32,7134	0,08
10,19	17,3860	16,7556	34,1416	34,1568	0,04
12,15	20,7775	18,6366	39,4141	39,4350	0,05
14,12	20,4479	16,4314	36,8793	36,8962	0,05
16,09	22,7427	15,4055	38,1483	38,1724	0,06
				Desvio Médio	0,05

O desvio médio no balanço de massa global das fases para este sistema, avaliado de acordo com o procedimento sugerido por Marcilla et al. (1995), foi de 0,05 %, um valor bastante baixo que confirma a boa qualidade dos dados experimentais.

Com intuito de checar novamente, como foi realizado anteriormente para os sistemas contendo óleo de soja refinado e degomado, se modelos de calibração para um óleo específico poderiam ser utilizado na quantificação de um sistema de equilíbrio contendo outro óleo, os modelos de calibração obtidos para o sistema óleo de canola foram também utilizados para estimar os dados de equilíbrio para o sistema com óleo de milho.

Esta alternativa deve-se ao fato que a curva binodal obtida para o óleo de milho refinado (Figura 20, pág. 99) é similar a da Figura 18 (pág. 96) do sistema contendo óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, com valores muito próximos de solubilidade entre as duas.

Diante disso, para as análises quantitativas, optou-se em utilizar a mesma calibração realizada para o óleo de canola refinado + etanol + hexano a 25 °C e realizar a validação do melhor modelo utilizando assim padrões de validação preparados com o óleo de milho refinado.

Vale destacar que os experimentos de equilíbrio não precisaram ser repetidos, pois os espectros de infravermelho medidos das fases em equilíbrio foram armazenados e desde que identificados podem ser quantificados posteriormente.

Assim, três conjuntos de dados de equilíbrio puderam ser obtidos pelo método NIR, gerando-se os modelos de calibração de três formas diferentes.

A primeira forma foi gerar os modelos de calibração do método NIR com padrões de calibração e validação preparados com o próprio óleo de milho refinado, cujos resultados já foram apresentados acima.

A segunda forma foi calcular os dados de equilíbrio e as composições dos padrões de validação preparados com óleo de milho utilizando os modelos de calibração gerados com os padrões de calibração do óleo de canola.

E uma terceira forma foi calcular os dados de equilíbrio para o sistema contendo óleo de milho, utilizando os modelos gerados com padrões de calibração e validação preparados com óleo de canola.

Realizados todos estes cálculos, os resultados para os padrões de validação fornecidos pelos modelos gerados no método NIR foram reunidos e são apresentados na Tabela 31.

Os desvios de previsão dos padrões de validação pela determinação no infravermelho próximo apresentaram valores baixos, além de coeficiente de determinação muito próximo à unidade, evidenciando assim a boa qualidade dos modelos gerados.

Pode-se notar que os modelos gerados com o próprio óleo de milho apresentaram erros menores, evidenciando assim a maior confiabilidade destes. Entretanto, os modelos gerados com a calibração do óleo de canola e validação com óleo de milho apresentaram valores de erros razoáveis.

Os resultados para os modelos de óleo de canola são muito bons, porém esta comparação entre elas é redundante, pois os dados de equilíbrio para o sistema contendo óleo de canola apresentaram excelentes resultados e os resultados dos erros do modelo foram apresentados na Tabela 31 a título de observação.

Tabela 31. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
Calibração e Validação realizada com óleo de milho refinado ^a							
$E_R/\%$	1,14	0,06	1,12	0,07	0,11	0,84	0,56
$RMSEP/\%$	0,09	0,06	0,13	0,05	0,03	0,06	-
$RMSEC/\%$	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,06	-
$RMSECV/\%$	0,07	0,09	0,05	0,08	0,05	0,09	-
R^2	0,99987	0,99999	0,99975	0,99998	0,99999	0,99990	-
Calibração com óleo de canola ref. – Validação com óleo de milho ref. ^b							
$E_R/\%$	2,35	0,09	0,84	0,17	0,78	2,20	1,07
$RMSEP/\%$	0,16	0,09	0,10	0,13	0,15	0,08	-
$RMSEC/\%$	0,01	0,05	0,01	0,06	0,04	0,04	-
$RMSECV/\%$	0,11	0,09	0,07	0,10	0,07	0,08	-
R^2	0,99987	0,99999	0,99988	0,99997	0,99996	0,99994	-
Calibração e Validação realizada com óleo de canola refinado ^c							
$E_R/\%$	1,98	0,07	0,76	0,06	0,11	0,39	0,56
$RMSEP/\%$	0,10	0,06	0,06	0,04	0,02	0,05	-
$RMSEC/\%$	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	-
$RMSECV/\%$	0,11	0,09	0,07	0,05	0,03	0,05	-
R^2	0,99997	0,99999	0,99996	0,99999	0,99999	0,99998	-

^a Os padrões de calibração e validação foram preparados com óleo de milho; ^b Neste caso, os padrões de calibração foram preparados com óleo de canola e os padrões de validação com óleo de milho; ^c Neste caso, os padrões de calibração e validação foram preparados com óleo de canola.

A comparação entre os dados de equilíbrio estimados para ambos os modelos indicou que o erro relativo médio (Equação 20, pág. 56) entre os dados estimados apenas com milho e os dados estimados com os modelos de calibração com óleo de canola e a validação com óleo de milho (ver acima segunda forma de calcular os dados de equilíbrio) foi de 0,74 % para fase alcoólica e 1,19 % para fase oleosa.

O erro absoluto médio entre estes foi de 0,11 % para a fase alcoólica e 0,10 % para a fase oleosa. Já, a comparação entre os dados estimados apenas com óleo de milho reportados na Tabela 28 (pág. 99) e os dados estimados com os modelos de calibração do óleo de canola apresentou erro relativo médio (Equação 20, pág. 56) entre ambos de 0,73 % para fase alcoólica e 4,81 % para a fase

oleosa. O erro absoluto médio entre ambos os conjuntos de dados foi 0,11 % para fase alcoólica e 0,51 % para fase oleosa.

O desvio médio no balanço de massa global das fases foi de 0,05 % para os dados estimados com a calibração e validação utilizando o óleo de milho e 0,07 % para os dados estimados com os modelos de calibração com óleo de canola e a validação com óleo de milho e por fim, um desvio de 0,31 % para os dados estimados utilizando a calibração com óleo de canola.

Tais resultados indicaram que os melhores resultados foram conseguidos utilizando-se os modelos gerados somente com óleo de milho. Porém, se uma menor precisão na quantificação de dados de equilíbrio é admitida, modelos de calibração obtidos para um óleo específico podem ser utilizados para um sistema contendo outro óleo vegetal similar.

Entretanto, a utilização de padrões de validação do mesmo óleo utilizado na determinação dos dados de equilíbrio e calculados com os modelos gerados para outro óleo pode fornecer resultados satisfatórios de dados de equilíbrio.

5.2.7 Sistema Óleo de Mamona Refinado + Etanol Anidro a 25 °C

Outro óleo testado quanto a solubilidade em etanol foi o óleo de mamona refinado, pois, segundo informações da literatura, este óleo apresenta uma peculiaridade em relação a outros óleos. Devido a sua composição apresentar uma hidroxila (OH) no 12° carbono da cadeia hidrocarbonada do ácido ricinoléico, o qual compõe o triacilglicerol majoritário do óleo de mamona, isto fornece uma característica de solubilidade mútua quando misturado com etanol anidro.

O óleo de mamona possui um forte apelo na produção de biodiesel e vêm sendo considerado como uma das principais oleaginosas para esta finalidade.

Com intuito de confirmar as informações da literatura científica foram preparadas misturas de óleo de mamona e etanol anidro em *erlenmeyers* a 25 °C, em composições mássicas entre (5 a 95) % do óleo em variações de 5 %. Para evitar a evaporação de etanol, os *erlenmeyers* foram vedados com tampas. As misturas foram agitadas vigorosamente e observado o aparecimento ou não de

uma fase heterogênea pelo possível turvamento da mistura agitada na referida temperatura.

Todas as misturas preparadas apresentaram completa solubilidade entre o óleo e o etanol, formando apenas uma fase homogênea. Com a confirmação da solubilidade entre óleo de mamona e etanol anidro a 25 °C, este óleo foi descartado para posterior estudo. Para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido é necessário que pelo menos um par de componentes apresente miscibilidade parcial. Neste caso, haveria necessidade de incluir um terceiro componente no sistema óleo de mamona + etanol anidro que gerasse miscibilidade parcial. Entretanto, devido à grande quantidade de óleos vegetais selecionados para estudo neste trabalho, a possibilidade de estudar mais este óleo foi descartada.

5.2.8 Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a 25 °C

Neste item serão apresentados os resultados do ajuste de parâmetros realizados para os sistemas medidos a 25 °C contendo óleo vegetal + etanol anidro + hexano sendo os seguintes óleos vegetais investigados: óleo de algodão neutro, óleo de milho, óleo de canola, óleo de soja refinado e óleo de soja degomado.

Os resultados destes ajustes, bem como todos os resultados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas óleo vegetal + etanol anidro + hexano a 25 °C foram reunidos em um artigo científico, já mencionado anteriormente, intitulado “*Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K*” o qual foi publicado no volume 53, páginas 5 a 15, de 2008 no periódico indexado “*Journal of Chemical & Engineering Data*”.

Com exceção daqueles parâmetros obtidos da literatura (vide rodapé da Tabela 32), no presente ajuste os parâmetros A_{0ij} , A_{0ji} e α_{ij} para cada mistura binária foram ajustados aos dados experimentais.

O ajuste dos valores do parâmetro α_{ij} permitiu uma melhor correlação dos dados de equilíbrio e é uma estratégia já utilizada na literatura científica por alguns

pesquisadores que tem funcionado bem (ZHAO et al., 2006; RODRIGUES et al., 2006b; DEMIREL e PAKSOY, 1997; LEE et al., 1997).

Os dados experimentais medidos para os sistemas modelo foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação NRTL para os sistemas pseudo-ternários e pseudo-quaternário e são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C.

Par ij ^a	A _{0ij} /K	A _{0ij} /K	α _{ij}
1 8 ^b	317,97	1410,31	0,52262
1 9	-472,36	208,84	0,47000
2 8 ^c	229,02	1465,6	0,52262
2 9 ^d	-529,26	319,60	0,39803
3 7	-2592,3	6,0130	0,69960
3 8 ^c	229,02	1465,6	0,52262
3 9 ^d	-529,26	319,60	0,39803
4 8	33,495	1541,9	0,47000
4 9	-461,78	360,68	0,47000
5 8 ^e	-166,14	1620,9	0,40115
5 9	-605,88	328,22	0,26858
7 8 ^b	5000,0	-2020,22	0,21917
7 9	3405,4	-787,35	0,21917
8 9	473,16	99,522	0,36793

^a (1) óleo de algodão neutro, (2) óleo de soja refinado, (3) óleo de soja degomado, (4) óleo de canola refinado, (5) óleo de milho refinado, (7) ácido linoléico, (8) etanol anidro, (9) hexano; ^b Parâmetros extraídos de Rodrigues et al. (2005b); ^{c,d} Parâmetros iguais por tratar-se de óleo de mesma oleaginosa, apenas diferenciado-se pelo processo de extração (refinado e degomado) e pela composição (vide Tabelas 3 e 7, pág. 64 e 68, respectivamente); ^e Parâmetro extraído de Gonçalves et al. (2002).

Os parâmetros entre o óleo de algodão neutro (1) - etanol anidro (8) e ácido linoléico comercial (7) - etanol anidro (8) a 25 °C foram extraídos de Rodrigues et al. (2005b). De Gonçalves et al. (2002) foi extraído o parâmetro de interação entre óleo de milho (5) - etanol anidro (8) a 25 °C. O trabalho de Batista et al. (1999a) apresentou valores para o parâmetro entre óleo de canola (4) - etanol anidro (8) em duas temperaturas, (20 e 30) °C, então um valor médio destes parâmetros foi utilizado como estimativa inicial para o ajuste a 25 °C. Para os sistemas contendo óleo de soja refinado e degomado o mesmo conjunto de parâmetros foi utilizado para as interações entre óleo e etanol anidro e óleo e hexano.

Os parâmetros para as interações entre ácido linoléico e hexano, e óleo de soja e ácido linoléico foram ajustados utilizando os dados experimentais do óleo degomado. Esta aproximação é possível devido à composição em ácido graxos destes óleos ser muito similar, como pode ser observado na Tabela 3 (pág. 64).

Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculadas de acordo com a Equação 28 (pág. 62) e são apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33. Desvios médios nas composições das fases para os sistemas determinados a 25 °C.

Sistema	100 Δw
óleo de algodão neutro (1) + etanol anidro (8) + hexano (9)	0,80
óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9)	0,64
óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol anidro (8) + hexano (9)	0,86
óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9)	0,48
óleo de milho refinado (5) + etanol anidro (8) + hexano (9)	0,64
Desvio médio global	0,70

5.3 Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Óleo + Etanol + Hexano a (40, 45 e 55) °C

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo + etanol + hexano a (40, 45 e 55) °C, bem como a correlação destes dados utilizando o modelo NRTL.

Serão discutidos ainda a qualidade dos dados experimentais, desvios no balanço de massa global e algumas comparações entre os dados experimentais de equilíbrio determinados em diferentes temperaturas.

Foram determinados sistemas contendo óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C, óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C e óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a (45 e 55) °C.

5.3.1 Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (40 e 55) °C

Realizaram-se experimentos de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C e estes dados foram correlacionados utilizando o modelo NRTL.

Anteriormente à determinação de dados de equilíbrio a (40 e 55) °C, alguns testes preliminares precisaram ser realizados para desenvolver e adaptar a técnica instrumental utilizando o infravermelho próximo.

Primeiramente, com intuito de avaliar se o aumento da temperatura influenciaria na quantificação de padrões de validação preparados a 25 °C, um primeiro teste foi realizado.

Prepararam-se padrões de validação contendo óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano com as mesmas composições que foram utilizadas para este sistema a 25 °C.

Foram preparados 20 padrões de validação, 10 para cada fase, e para cada um foram medidos espectros no infravermelho próximo nas temperaturas de (35, 40, 45 e 50) °C.

Utilizando os modelos de calibração gerados anteriormente para este sistema a 25 °C quantificaram-se os valores destes 20 padrões de validação. Os resultados são apresentados na Tabela 34 e cabe ressaltar que estes modelos são os mesmos utilizados no sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Como pode ser observado na Tabela 34, os erros na quantificação dos padrões de validação preparados a 25 °C foram aumentando à medida que a temperatura foi aumentada. Observou-se que os espectros destes padrões apresentaram pequenas diferenças na sua forma. No entanto, os erros aumentaram.

Outra alternativa testada foi realizar os experimentos de equilíbrio a 40 °C e, para isso, primeiramente foram realizados os experimentos de equilíbrio nas células de vidro para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C.

No final do experimento foram medidos os espectros das amostras também na temperatura de 40 °C. Estes espectros foram identificados e armazenados e foram quantificados utilizando os modelos de calibração anteriormente gerados a 25 °C. Com isso, pode-se determinar uma curva binodal deste sistema a 40 °C.

Com base nesta curva binodal foi então realizada a seleção dos padrões de calibração e validação a 40 °C para a determinação dos modelos de calibração. A Figura 22 apresenta a curva binodal obtida e a seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 40 °C.

Tabela 34. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) nas temperaturas de (35, 40, 45 e 50) °C.

Temp.		Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
		óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
35 °C	$E_R/\%$	1,92	0,25	2,93	0,48	0,98	1,74	1,38
	$RMSEP/\%$	0,19	0,19	0,19	0,35	0,19	0,27	-
	$RMSEC/\%$	0,03	0,05	0,08	0,06	0,05	0,01	-
	$RMSECV/\%$	0,09	0,07	0,12	0,12	0,09	0,05	-
	R^2	0,99989	0,99997	0,99971	0,99992	0,99992	0,99977	-
40 °C	$E_R/\%$	3,04	0,35	4,15	0,79	1,09	2,80	2,03
	$RMSEP/\%$	0,27	0,25	0,27	0,57	0,23	0,41	-
	$RMSEC/\%$	0,03	0,05	0,08	0,06	0,05	0,01	-
	$RMSECV/\%$	0,09	0,07	0,12	0,12	0,09	0,05	-
	R^2	0,99990	0,99998	0,99975	0,99990	0,99994	0,99938	-
45 °C	$E_R/\%$	5,82	0,97	6,11	0,93	1,16	3,18	3,03
	$RMSEP/\%$	0,45	0,77	0,60	0,68	0,27	0,43	-
	$RMSEC/\%$	0,03	0,05	0,12	0,03	0,05	0,01	-
	$RMSECV/\%$	0,09	0,07	0,17	0,09	0,09	0,05	-
	R^2	0,99977	0,99997	0,99933	0,99987	0,99994	0,99937	-
50 °C	$E_R/\%$	5,91	0,23	4,46	1,18	1,35	5,40	3,09
	$RMSEP/\%$	0,54	0,20	0,40	0,86	0,32	0,57	-
	$RMSEC/\%$	0,03	0,05	0,08	0,03	0,05	0,01	-
	$RMSECV/\%$	0,09	0,07	0,12	0,09	0,09	0,05	-
	R^2	0,99981	0,99993	0,99916	0,99995	0,99977	0,99923	-

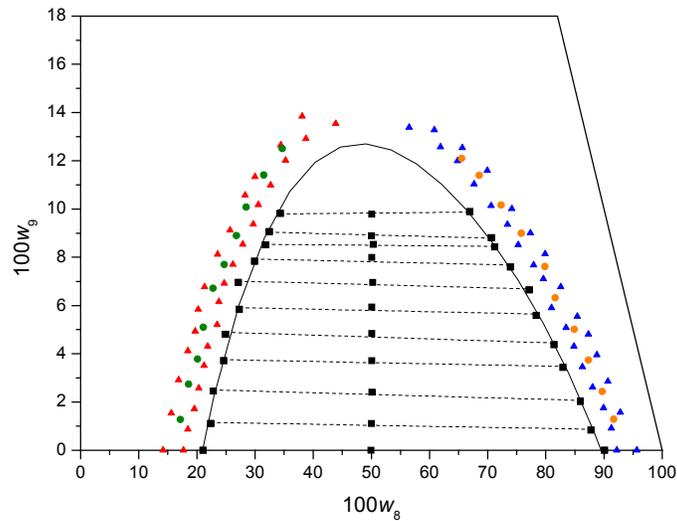


Figura 22. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 40 °C: (■) dados de equilíbrio; (—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4° grau; (---) linhas de amarração - ajuste linear; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

A curva binodal da Figura 22 apresentou variações consideradas razoáveis e uma precisão limitada. Diante disso, concluiu-se que dados de equilíbrio determinados a certa temperatura por modelos gerados a uma temperatura inferior pode ser utilizado apenas para estimar uma curva binodal aproximada.

Esta curva pode servir de ferramenta guia na seleção de padrões de calibração e validação na temperatura desejada para a geração de novos modelos de calibração.

De posse destas informações, procedeu-se às medidas dos espectros de equilíbrio dos padrões preparados e a determinação dos modelos de calibração. Na Tabela 35 os erros na quantificação dos padrões de validação são apresentados.

Tabela 35. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	0,68	0,15	1,81	0,20	0,49	1,58	0,82
$RMSEP/\%$	0,11	0,13	0,11	0,18	0,15	0,10	-
$RMSEC/\%$	0,08	0,05	0,08	0,28	0,21	0,07	-
$RMSECV/\%$	0,12	0,07	0,12	0,34	0,29	0,10	-
R^2	0,99961	0,99998	0,99953	0,99963	0,99922	0,99974	-

Como pode ser observado na Tabela 35, os erros na quantificação apresentaram valores baixos e com boa correlação dos modelos. Porém, os modelos gerados para o hexano apresentaram erros um pouco acima dos gerados anteriormente.

A Tabela 36 apresenta os dados de equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C determinados com modelos de calibração gerados na mesma temperatura. Na Figura 23 estes dados são graficados.

Tabela 36. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$
50,08	49,92	0,00	9,42	90,58	0,00	78,60	21,40	0,00
48,85	50,04	1,11	10,94	88,18	0,88	75,95	22,75	1,30
47,49	50,11	2,40	11,30	86,46	2,24	74,30	23,17	2,53
46,23	50,06	3,71	13,34	83,39	3,27	71,12	24,99	3,89
45,08	50,08	4,84	13,56	81,94	4,50	70,03	25,08	4,89
44,01	50,06	5,93	15,81	78,89	5,30	66,33	27,65	6,02
43,00	50,00	7,00	16,29	77,05	6,66	64,24	28,36	7,40
41,95	50,06	7,99	18,30	74,24	7,46	61,63	30,14	8,23
41,14	50,32	8,54	20,32	71,53	8,15	59,00	32,09	8,91
41,08	50,03	8,89	20,24	71,04	8,72	57,92	32,59	9,49
40,13	50,08	9,79	22,99	67,33	9,68	55,44	34,36	10,20

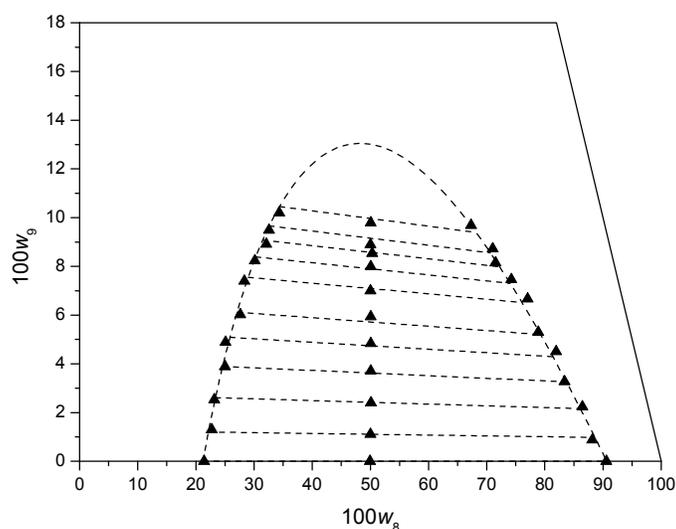


Figura 23. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C: (▲) experimental; (---) modelo NRTL.

Como pode ser observado, o modelo NRTL descreveu as retas com inclinações similares e alinhamento dos pontos entre as fases tendo um desvio de 0,44 % (Tabela 54, pág. 133).

Para comprovar estas afirmações os desvios no balanço de massa global das fases foram calculados de acordo com Marcilla et al. (1995) e seus valores são apresentados na Tabela 37.

Adicionalmente, com o propósito de avaliar melhor os resultados, os dados de equilíbrio obtidos a 40 °C foram submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995) (Equação 26, pág. 60).

Os resultados desvios no balanço de massa por componente apresentaram valores médios de 0,02 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 1,81 % para o hexano, sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,07) % para o óleo, (0,01 a 0,05) % para o etanol e (0,19 a 4,04) % para o hexano.

Tabela 37. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	16,2592	23,1802	39,4394	39,4394	0,00
1,11	16,8473	23,5565	40,4038	40,3979	0,01
2,40	17,4214	23,5117	40,9331	40,9305	0,01
3,71	16,8510	22,3337	39,1847	39,2172	0,08
4,84	17,1640	21,7750	38,9390	38,9837	0,11
5,93	17,4061	22,1844	39,5905	39,6736	0,21
7,00	16,8395	21,1151	37,9547	37,9302	0,06
7,99	17,8111	21,5092	39,3203	39,3583	0,10
8,54	17,6866	20,5988	38,2854	38,2791	0,02
8,89	17,7387	21,6712	39,4099	39,3243	0,22
9,79	18,1950	20,1750	38,3700	38,3171	0,14
				Desvio Médio	0,09

Com os bons resultados obtidos para o sistema a 40 °C, experimentos de equilíbrio foram realizados a 55 °C e, para isso, primeiramente foram realizados os experimentos de equilíbrio nas células de vidro para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 55 °C. No final do experimento foram medidos os espectros das amostras na temperatura de 55 °C e estes espectros foram identificados e armazenados para posterior quantificação. Para quantificar estes dados, uma curva binodal a 55 °C foi determinada.

Para este sistema, os modelos do método NIR foram gerados com os padrões de calibração e validação preparados a 40 °C, mas os espectros destes foram medidos a 55 °C, ou seja, durante a medida dos padrões na temperatura de 40 °C estes mesmos padrões foram sendo medidos a 55 °C. Por isso, puderam-se gerar os modelos de calibração também a 55 °C com padrões preparados a 40 °C e uma curva binodal pode ser determinada com os dados de equilíbrio a 55 °C.

Esta curva binodal serviu de guia na seleção dos padrões de calibração e validação na temperatura de 55 °C para a geração de novos modelos de calibração. A Figura 24 apresenta esta curva e os padrões selecionados.

Como pode ser observado, os dados de equilíbrio calculados apresentaram desvios consideráveis com inclinações distintas caracterizando dados de baixa

qualidade. Porém, esta curva serviu apreciavelmente como guia para a seleção dos padrões de calibração e validação. Posteriormente a seleção, os padrões foram preparados e seus espectros foram medidos a 55 °C. Com estes espectros, modelos foram gerados e os resultados são apresentados na Tabela 38.

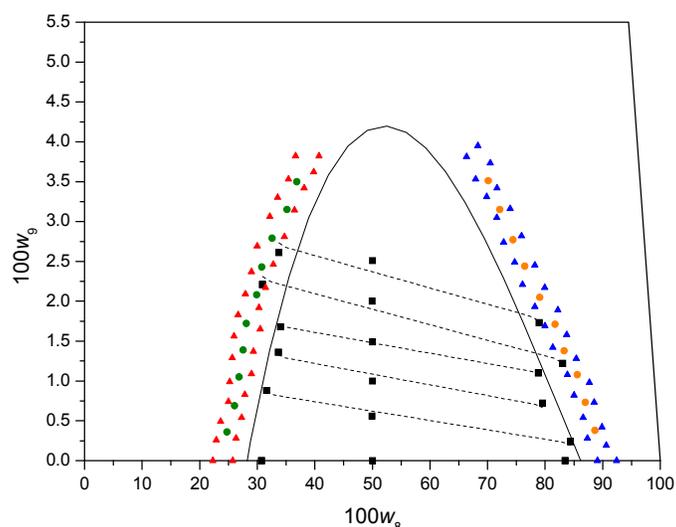


Figura 24. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C: (■) dados de equilíbrio; (—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 3° grau; (---) linhas de amarração - ajuste linear (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Tabela 38. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	1,42	0,32	4,03	0,39	0,87	2,57	1,60
$RMSEP/\%$	0,43	0,42	0,10	0,32	0,32	0,04	-
$RMSEC/\%$	0,18	0,22	0,02	0,49	0,47	0,02	-
$RMSECV/\%$	0,35	0,28	0,06	0,72	0,71	0,06	-
R^2	0,99406	0,99610	0,99217	0,99646	0,99417	0,99853	-

Pode se notar que os erros e os coeficientes de determinação, R^2 , para os padrões de validação para esta temperatura apresentaram valores mais altos em relação a outras temperaturas, principalmente para o hexano.

Posteriormente, os dados de equilíbrio foram determinados e são apresentados na Tabela 39 e na Figura 25. Os respectivos desvios no balanço de massa global das fases foram calculados são apresentados na Tabela 40.

Tabela 39. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_9$
49,95	50,05	0,00	15,88	84,12	0,00	66,56	33,44	0,00
49,49	50,00	0,51	16,24	83,43	0,33	65,76	33,73	0,51
48,99	50,01	1,00	18,71	80,44	0,85	64,42	34,62	0,96
48,49	50,00	1,51	20,18	78,63	1,19	62,70	35,91	1,39
47,99	50,00	2,01	21,88	76,39	1,73	60,33	37,73	1,94
47,50	50,01	2,49	24,26	73,35	2,39	57,46	39,98	2,56
46,99	50,00	3,01	25,58	71,53	2,89	53,94	43,03	3,03

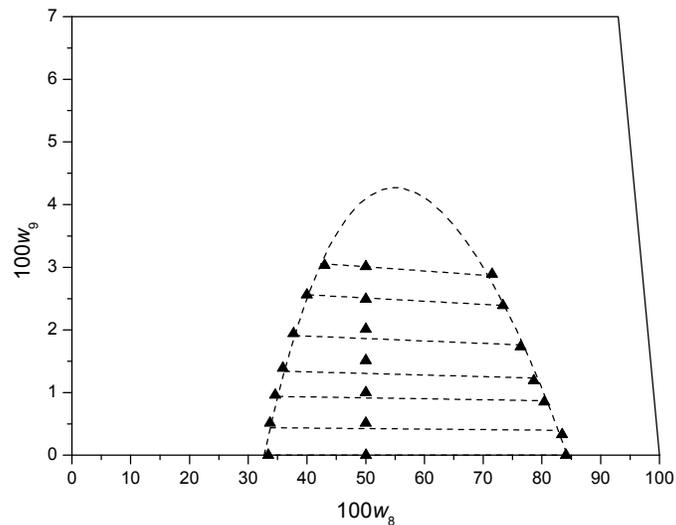


Figura 25. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$: (▲) experimental; (---) modelo NRTL.

Tabela 40. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	11,1949	22,9628	34,1577	34,1577	0,00
0,51	11,6137	23,7973	35,4110	35,4318	0,06
1,00	13,0284	25,6754	38,7038	38,7334	0,08
1,51	13,0939	26,3425	39,4364	39,5090	0,18
2,01	10,7017	22,8272	33,5289	33,5740	0,13
2,52	10,5630	24,6142	35,1773	35,1708	0,02
3,00	9,4084	29,0487	38,4571	38,4625	0,01
				Desvio Médio	0,07

De acordo com a Figura 25, os dados de equilíbrio a 55 °C apresentaram bons resultados, com inclinações e alinhamentos entre os pontos de relativa qualidade o que pode ser comprovado pelo baixo desvio no balanço de massa global (0,07 %). O modelo NRTL apresentou um desvio de 0,40 % (Tabela 54, pág. 133) evidenciando a boa qualidade do ajuste e dos dados experimentais.

Adicionalmente, os dados de equilíbrio obtidos a 55 °C foram submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995) (Equação 26, pág. 60) e os resultados apresentaram um desvio médio de 0,01 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 6,75 % para o hexano sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,02) % para o óleo, (0,01 a 0,02) % para o etanol e (0,55 a 12,58) % para o hexano.

Pode ser observado pelos desvios que baixos valores foram obtidos, exceto para o hexano, pois um valor relativamente alto foi obtido em uma das linhas de amarração (12,58 %) o que elevou a média, calculada com os valores de balanço de massa para o hexano em cada linha de amarração. É importante destacar que experimentos que apresentaram erros maiores do que os mencionados acima foram refeitos, inclusive para linha de amarração com desvio de 12,58 %. Entretanto, erros maiores eram obtidos devido à grande dificuldade em medir dados de equilíbrio em temperaturas maiores que à ambiente e por isso as análises quantitativas dos dados estão mais suscetíveis a erros.

Entretanto, este valor foi único e por isso considerado no sistema, pois para sistemas em temperaturas maiores que a ambiente, como (40 e 55) °C, o componente hexano está mais suscetível a erros devido à evaporação durante o experimento de equilíbrio e na calibração do método NIR.

Vale destacar que existem diversas dificuldades nas medidas de dados de equilíbrio em temperaturas mais elevadas, principalmente na questão de evaporação da amostra no momento de coleta das mesmas ao final do experimento. Outra dificuldade detectada é o turvamento das amostras depois de retirada da célula de equilíbrio, aparecimento de duas fases, sendo necessário mantê-las aquecidas antes de medir os espectros no infravermelho.

Todas estas dificuldades podem comprometer a medida do espectro e este pode apresentar erros de leitura, ou seja, a amostra lida pelo espectro pode não ter exatamente a composição que deveria ter quando estava aquecido e em equilíbrio na célula durante o experimento. Isto é, se os procedimentos de coleta e medida das amostras não ocorrer com cuidados especiais, a composição da mistura cujo espectro é lido pode ser diferente daquela retirada do sistema em equilíbrio ocasionando erros posteriores na quantificação. No entanto, pelos resultados observados pode-se concluir que com um cuidado especial neste tipo de sistema, bons resultados podem ser obtidos.

Com intuito de comparar os resultados obtidos para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano nas temperaturas de (25, 40 e 55) °C, os dados experimentais e a curva binodal calculada pelo modelo NRTL são apresentados na Figura 26.

Como pode ser observado na Figura 26, com o aumento da temperatura diminui-se a região de imiscibilidade, apresentando menores valores de solubilidade a 55 °C. Estes resultados poderiam ser empregados em reações envolvendo este tipo de sistema. Com o conhecimento deste comportamento de fases, nestas temperaturas, poderia-se selecionar concentrações iniciais dos reagentes a fim de otimizar a quantidade de solvente a ser utilizada e garantir a completa miscibilidade da mistura. O conhecimento do comportamento de fases também poderá facilitar a separação posterior dos compostos produzidos.

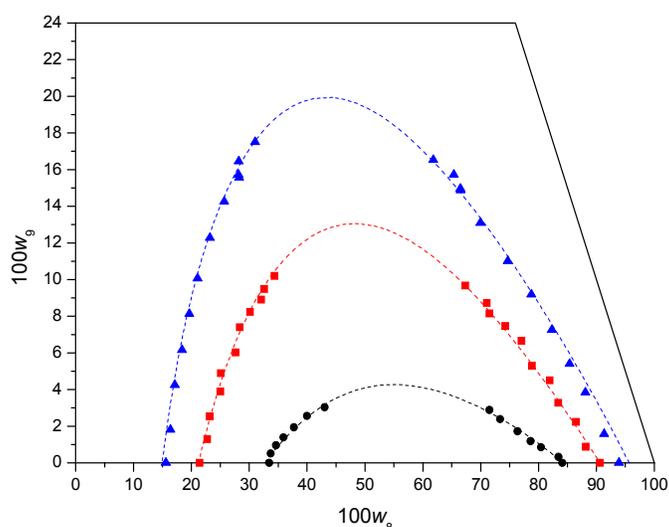


Figura 26. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25, 40 e 55) °C: (\blacktriangle) dados experimentais a (25,1 \pm 0,2) °C; (---) curva binodal a 25 °C calculada pelo modelo NRTL; (\blacksquare) dados experimentais a (40,0 \pm 0,1) °C; (---) curva binodal a 40 °C calculada pelo modelo NRTL; (\bullet) dados experimentais a (55,1 \pm 0,1) °C; (---) curva binodal a 55 °C calculada pelo modelo NRTL.

5.3.2 Sistema Óleo de Canola Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (40 e 55) °C

Realizaram-se experimentos de equilíbrio para o sistema óleo de canola + etanol anidro + hexano a 40 °C.

Anteriormente a determinação dos dados de equilíbrio, os padrões de calibração e validação precisaram ser selecionados e medidos seus respectivos espectros. Entretanto, para a seleção dos valores das composições conhecidas destes padrões, duas curvas binodais foram geradas para este sistema na temperatura de 40 °C.

A primeira curva foi determinada realizando-se primeiramente os experimentos de equilíbrio a 40 °C e utilizando os modelos gerados a 25 °C para a

quantificação das composições das fases. A segunda curva foi determinada por gotejamento seguindo a técnica descrita no item 4.3.1 (pág. 43). A Figura 27 apresenta as duas curvas geradas.

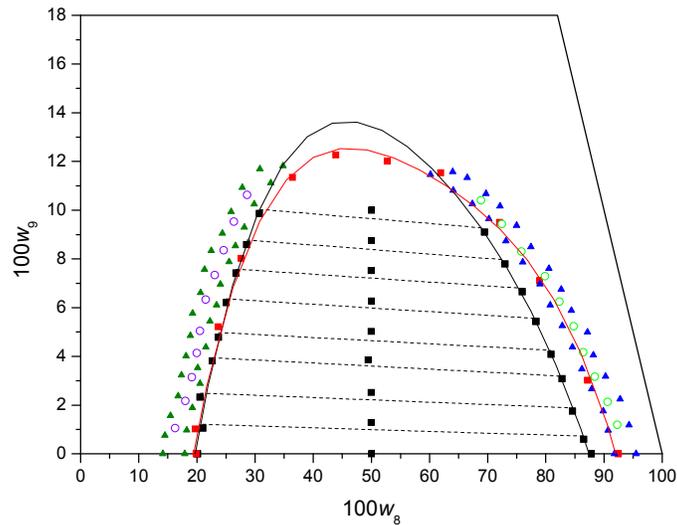


Figura 27. Curvas binodais para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 40 °C: (—■—) dados de equilíbrio e curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau - determinados com os modelos gerados a 25 °C; (---) linhas de amarração - ajuste linear - determinadas com os modelos gerados a 25 °C; (—■—) curva binodal determinada por gotejamento - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (○) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (○) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Com o auxílio de ambas as curvas binodais, os padrões de calibração e validação foram selecionados e preparados e posteriormente foram medidos seus respectivos espectros no infravermelho próximo. Com o auxílio do método NIR e da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), os modelos de calibração foram gerados.

Na Tabela 41 os modelos de calibração são avaliados. Na Tabela 42 e na Figura 28 os dados experimentais são apresentados.

Tabela 41. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	0,37	0,04	1,57	0,13	0,82	2,34	0,88
RMSEP/%	0,05	0,04	0,08	0,13	0,21	0,16	-
RMSEC/%	0,03	0,07	0,03	0,14	0,10	0,05	-
RMSECV/%	0,09	0,12	0,07	0,19	0,16	0,08	-
R^2	0,99990	0,99997	0,99948	0,99959	0,99927	0,99964	-

Tabela 42. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
100w ₄	100w ₈	100w ₉	100w ₄	100w ₈	100w ₉	100w ₄	100w ₈	100w ₉
50,00	50,00	0,00	8,96	91,04	0,00	79,69	20,31	0,00
48,76	49,96	1,28	9,71	88,89	1,40	77,42	21,30	1,28
47,49	49,99	2,52	10,64	86,82	2,54	76,56	20,75	2,69
46,67	49,47	3,86	11,29	84,98	3,73	72,80	23,01	4,19
44,99	49,99	5,02	12,37	82,88	4,75	70,84	24,09	5,07
43,73	50,00	6,27	13,82	80,27	5,91	68,15	25,49	6,36
42,50	49,98	7,52	14,97	77,76	7,27	64,64	27,35	8,01
41,24	50,01	8,75	17,00	74,53	8,47	61,44	29,41	9,15
40,00	50,00	10,00	19,28	71,01	9,71	58,03	31,63	10,34

Os dados experimentais foram correlacionados utilizando o modelo NRTL e o desvio apresentado foi de 0,37 % (Tabela 54, pág. 133).

Os cálculos de desvio no balanço de massa global das fases e seus respectivos valores são apresentados na Tabela 43.

Adicionalmente, para comprovar a qualidade dos dados de equilíbrio, inicialmente avaliados pelo desvio médio no balanço de massa global (0,08 %), estes foram submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995) (Equação 26, pág. 26) e os resultados apresentaram um desvio médio de 0,01 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 2,44 % para o hexano sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,04) % para o óleo, (0,01 a 0,03) % para o etanol e (0,50 a 4,15) % para o hexano.

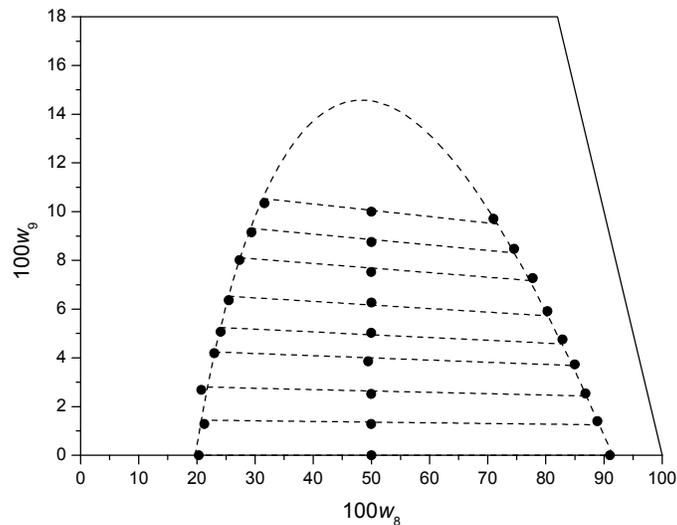


Figura 28. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1)$ °C: (●) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Tabela 43. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(40,1 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	14,9142	20,6157	35,5299	35,5299	0,00
1,28	16,4409	22,3672	38,8080	38,7886	0,05
2,52	17,4316	22,0280	39,4596	39,4199	0,10
3,86	15,1318	20,3990	35,5309	35,4856	0,13
5,02	16,8345	21,3080	38,1426	38,1752	0,09
6,27	17,4096	21,4082	38,8178	38,8577	0,10
7,52	15,4797	19,1301	34,6099	34,5610	0,14
8,75	17,1693	20,5238	37,6930	37,6636	0,08
10,00	18,4503	21,1552	39,6055	39,5900	0,04
				Desvio Médio	0,08

Um segundo diagrama para o óleo de canola foi determinado a 55 °C e uma nova curva binodal foi determinada nesta temperatura. A Figura 29 apresenta a curva e os padrões de calibração e validação selecionados.

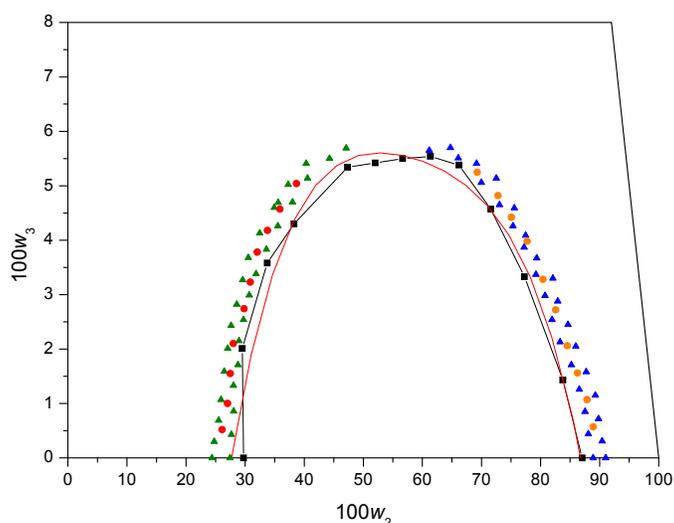


Figura 29. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Com o auxílio da curva binodal e os padrões de calibração e validação os modelos de calibração foram gerados. Na Tabela 44 os modelos são avaliados. Na Tabela 45 e na Figura 30 os dados experimentais são apresentados.

Tabela 44. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	1,29	0,29	1,85	0,85	2,18	3,93	1,73
$RMSEP/\%$	0,28	0,27	0,05	0,77	0,79	0,12	-
$RMSEC/\%$	0,05	0,07	0,02	1,24	1,11	0,08	-
$RMSECV/\%$	0,11	0,10	0,05	1,96	1,77	0,22	-
R^2	0,99881	0,99929	0,99917	0,99340	0,98726	0,99881	-

Tabela 45. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_4$	$100w_8$	$100w_9$
45,00	55,00	0,00	15,34	84,66	0,00	71,06	28,94	0,00
44,40	54,99	0,61	17,08	82,45	0,47	69,72	29,49	0,79
43,79	55,00	1,21	17,15	81,82	1,03	67,92	30,69	1,39
43,20	54,99	1,81	17,79	80,51	1,70	67,12	31,12	1,76
42,60	55,01	2,39	19,19	78,72	2,09	65,25	32,24	2,51
41,99	55,01	3,00	21,60	75,72	2,68	63,00	33,86	3,14
41,40	54,98	3,62	23,54	73,14	3,32	61,02	35,52	3,46
40,81	54,99	4,20	26,25	69,95	3,80	55,95	39,97	4,08

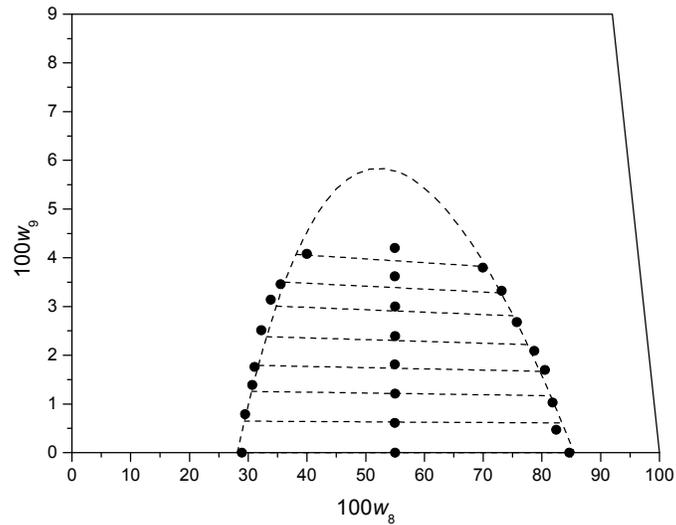


Figura 30. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (●) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Pelos resultados apresentados na Figura 30, o modelo NRTL apresentou um desvio de 0,70 % (Tabela 54, pág. 133). Os dados experimentais foram submetidos aos cálculos de desvio no balanço de massa global das fases e seus respectivos valores são apresentados na Tabela 46.

Tabela 46. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	16,4788	18,7553	35,2341	35,2341	0,00
0,61	18,5363	19,9826	38,5188	38,5089	0,03
1,21	18,6653	20,6017	39,2670	39,2635	0,01
1,81	16,9375	18,0501	34,9876	35,0148	0,08
2,39	18,7578	19,4547	38,2125	38,2445	0,08
3,00	19,7341	19,2372	38,9713	39,0063	0,09
3,62	19,8027	18,2115	38,0142	38,0993	0,22
4,20	19,5961	19,1383	38,7344	38,8310	0,25
				Desvio Médio	0,09

Para averiguar o baixo desvio médio obtido no balanço de massa global (0,09 %), os dados de equilíbrio foram submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995) (Equação 26, pág. 60) e os resultados apresentaram um desvio médio de 0,01 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 4,21 %, para o hexano sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,03) % para o óleo, (0,01 a 0,02) % para o etanol e (1,06 a 6,51) % para o hexano.

Pode ser observado novamente que os desvios obtidos apresentaram valores baixos, exceto para o componente hexano, pois como discutido anteriormente este componente sofre maior influência em temperaturas maiores, principalmente devido a evaporação.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos para o sistema óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano nas temperaturas de (25, 40 e 55) °C, os dados de equilíbrio experimentais e a curva binodal calculada pelo modelo NRTL são apresentados na Figura 31 na qual pode ser observada que, com o aumento da temperatura diminui-se a região de imiscibilidade, apresentando valores menores de solubilidade na temperatura de 55 °C.

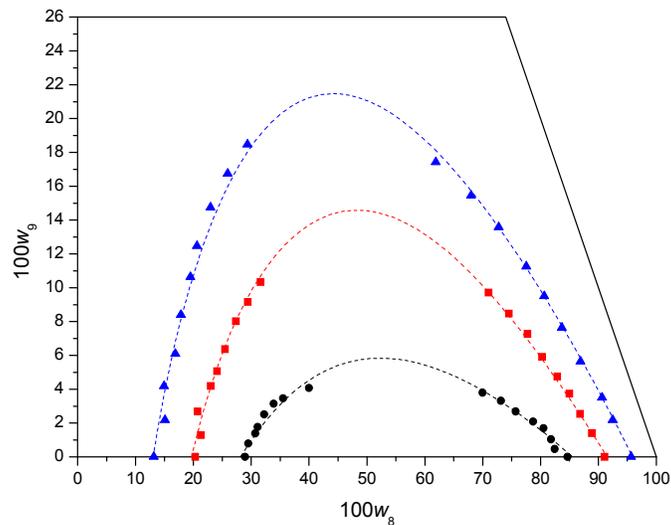


Figura 31. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (25, 40 e 55) °C: (\blacktriangle) dados experimentais a (25,1 \pm 0,2) °C; (---) curva binodal a 25 °C calculada pelo modelo NRTL; (\blacksquare) dados experimentais a (40,1 \pm 0,1) °C; (---) curva binodal a 40 °C calculada pelo modelo NRTL; (\bullet) dados experimentais a (55,0 \pm 0,1) °C; (---) curva binodal a 55 °C calculada pelo modelo NRTL.

5.3.3 Sistema Óleo de Palma Refinado + Etanol Anidro + Hexano a (45 e 55) °C

Os padrões de calibração e validação selecionados para este sistema e utilizados no método NIR para geração dos modelos de predição das composições das fases em equilíbrio, foram selecionados com base em uma curva binodal para o sistema óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano determinada a 45 °C. Vale destacar novamente que não foi possível determinar dados de equilíbrio líquido-líquido a 25 °C envolvendo óleo palma refinado, pois este óleo possui ponto de fusão acima de 30 °C e encontra-se no estado sólido na temperatura ambiente. Os valores das composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados diretamente no diagrama, conforme a Figura 32.

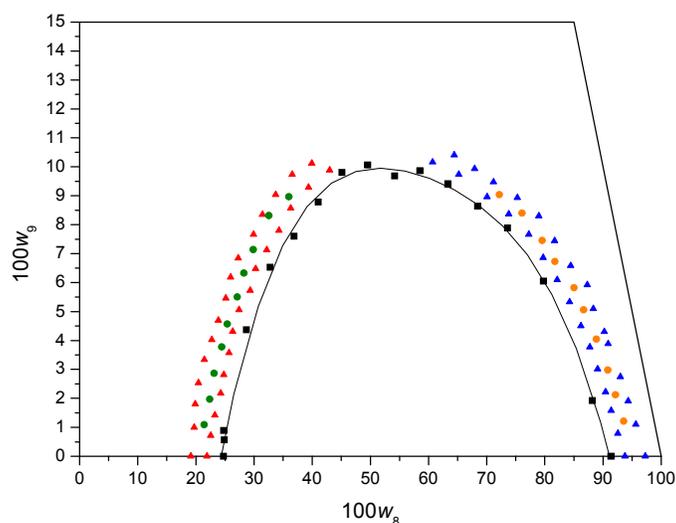


Figura 32. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 45 °C: (■) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Após realizada a calibração deste sistema, os resultados obtidos foram avaliados e os modelos selecionados foram utilizados para quantificar os dados de equilíbrio. A Tabela 47 apresenta os resultados e os erros de predição para os padrões de validação do sistema óleo de palma refinado + etanol + hexano a 45 °C.

Tabela 47. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (45,0 ± 0,1) °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	0,84	0,07	1,13	0,67	1,47	1,65	0,97
$RMSEP/\%$	0,08	0,07	0,09	0,53	0,44	0,17	-
$RMSEC/\%$	0,18	0,15	0,08	0,66	0,70	0,09	-
$RMSECV/\%$	0,27	0,21	0,14	1,41	1,43	0,12	-
R^2	0,99969	0,99997	0,99905	0,99499	0,99079	0,99866	-

De acordo com os resultados da Tabela 47, os modelos gerados apresentaram resultados relativamente bons. Entretanto, para a fase oleosa os erros de previsão apresentaram valores mais elevados que para a fase alcoólica.

A Tabela 48 e a Figura 33 apresentam os dados de equilíbrio para o sistema óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a 45 °C, determinados com modelos de calibração gerados na mesma temperatura.

Tabela 48. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$
49,98	50,02	0,00	11,37	88,63	0,00	78,37	21,63	0,00
49,06	50,00	0,94	12,24	86,88	0,88	76,97	21,99	1,04
48,10	49,99	1,91	13,28	85,07	1,65	75,98	22,16	1,86
47,16	49,98	2,85	13,49	84,01	2,50	72,43	24,77	2,80
46,20	50,01	3,79	14,65	81,93	3,42	69,89	26,47	3,64
45,25	50,01	4,74	16,10	79,82	4,08	67,96	27,32	4,72
44,28	50,03	5,69	16,86	78,07	5,07	65,86	28,51	5,63

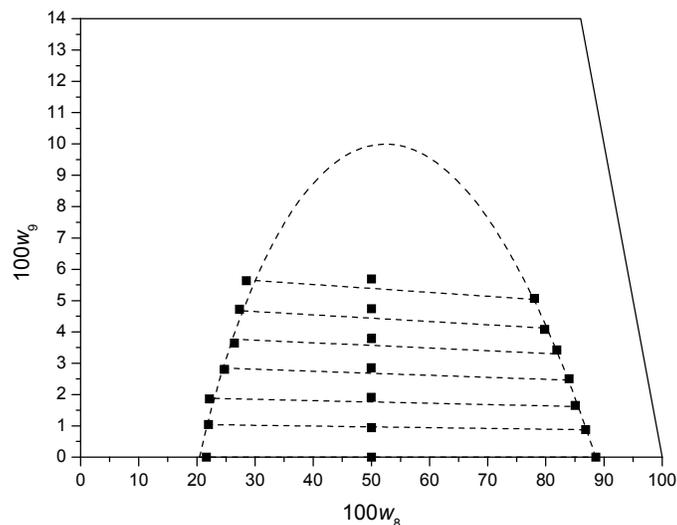


Figura 33. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C: (■) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Como pode ser observado na Figura 33, as linhas de amarração calculadas pelo modelo NRTL apresentaram bom alinhamento entre as composições das fases, com um desvio de 0,57 % (Tabela 54, pág. 133).

O desvio no balanço de massa global das fases para este sistema, apresentados na Tabela 49, foi de 0,16 %, o que comprova que os dados de equilíbrio podem ser considerados relativamente bons.

Tabela 49. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(45,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	14,3304	19,4891	33,8195	33,8195	0,00
0,94	15,2637	20,1170	35,3806	35,3698	0,03
1,91	15,6144	19,5902	35,2046	35,2541	0,14
2,85	16,4128	21,9936	38,4064	38,4728	0,17
3,79	16,6731	22,3996	39,0726	39,1641	0,23
4,74	14,4151	18,7137	33,1288	33,2225	0,28
5,69	17,3414	22,3030	39,6444	39,7571	0,28
				Desvio Médio	0,16

Os dados de equilíbrio foram ainda submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995) (Equação 26, pág. 60) e os resultados apresentaram um desvio médio de 0,02 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 6,06 % para o hexano sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,05) % para o óleo, (0,01 a 0,03) % para o etanol e (3,51 a 7,67) % para o hexano.

Posteriormente determinaram-se dados de equilíbrio para este sistema na temperatura de 55 °C. Novamente, padrões de calibração e validação foram selecionados com base em uma curva binodal determinada a 55 °C.

Os valores das composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados diretamente no diagrama, conforme a Figura 34.

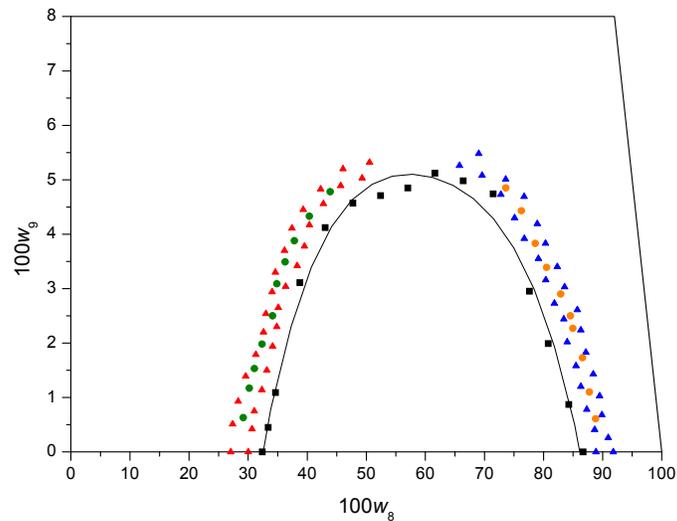


Figura 34. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a 55 °C: (—■—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Com os resultados obtidos foram gerados os modelos de calibração e avaliados na Tabela 50 onde se concluiu que os modelos gerados apresentaram resultados relativamente bons. A Tabela 51 e a Figura 35 apresentam os dados de equilíbrio para o sistema óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a 45 °C, determinados com modelos de calibração gerados na mesma temperatura.

Tabela 50. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,1 ± 0,1) °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	hexano	óleo	etanol	hexano	
$E_R/\%$	0,75	0,15	5,70	0,46	0,83	2,67	1,76
$RMSEP/\%$	0,12	0,15	0,11	0,35	0,33	0,05	-
$RMSEC/\%$	0,04	0,09	0,05	0,25	0,25	0,01	-
$RMSECV/\%$	0,12	0,12	0,09	0,35	0,36	0,03	-
R^2	0,99903	0,99920	0,99344	0,99834	0,99724	0,99941	-

Tabela 51. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$	$100w_6$	$100w_8$	$100w_9$
39,99	60,01	0,00	16,65	83,35	0,00	68,92	31,08	0,00
39,49	60,00	0,51	18,25	81,31	0,44	67,25	32,18	0,57
39,00	59,98	1,02	18,99	80,15	0,86	66,46	32,51	1,03
38,48	60,02	1,50	19,19	79,28	1,53	65,40	33,03	1,57
37,98	59,99	2,03	20,77	77,24	1,99	63,07	34,86	2,07
37,52	59,98	2,50	22,16	75,58	2,26	61,56	36,03	2,41
36,97	60,01	3,02	21,65	75,53	2,82	61,25	35,71	3,04
36,51	59,99	3,50	24,74	71,92	3,34	58,40	38,07	3,53
36,01	59,98	4,01	26,93	69,15	3,92	55,87	40,11	4,02

Novamente o modelo NRTL apresentou bom desempenho na correlação dos dados da Figura 35 apresentando um desvio médio de 0,53 % (Tabela 54, pág. 133). A Tabela 52 apresenta os resultados no balanço de massa global das fases para o sistema determinado a $55 ^\circ\text{C}$.

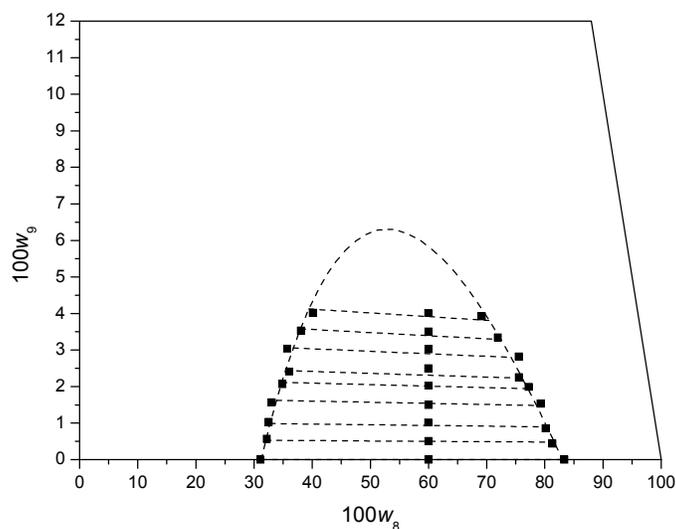


Figura 35. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (■) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Tabela 52. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a $(55,1 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	19,3493	15,6105	34,9598	34,9598	0,00
0,51	21,6515	16,5737	38,2251	38,2303	0,01
1,02	22,5024	16,4488	38,9512	38,9852	0,09
1,50	20,2790	14,5125	34,7915	34,7756	0,05
2,03	22,5554	15,4759	38,0313	38,0341	0,01
2,50	23,5612	15,1687	38,7300	38,7984	0,18
3,02	21,1534	13,4111	34,5645	34,6028	0,11
3,50	24,5371	13,2562	37,7934	37,8272	0,09
4,01	26,4299	12,1278	38,5577	38,5792	0,06
				Desvio Médio	0,07

O balanço de massa global apresentou um desvio médio baixo (0,07 %), mas para comprovar a boa qualidade dos dados de equilíbrio, estes foram submetidos ao cálculo de desvios no balanço de massa por componente nas fases em equilíbrio de acordo com Marcilla et al. (1995), calculados pela Equação 26 (pág. 60).

O balanço de massa por componente apresentou resultados de desvios médios de 0,01 % para o óleo, 0,01 % para o etanol e 3,77 % para o hexano sendo que os valores variaram dentro das seguintes faixas: (0,01 a 0,02) % para o óleo, (0,01 a 0,02) % para o etanol e (0,30 a 8,55) % para o hexano.

Pode-se notar que alguns resultados para o componente hexano apresentaram desvios no balanço de massa relativamente altos, os resultados foram satisfatórios. De acordo com a faixa de variação de desvios para o hexano, um valor de 8,55 % foi obtido em uma *tie line*. Entretanto, a média de todas as *tie lines* apresentou um valor de 3,77 %, a qual é a metade do valor da pior *tie line*. Isto comprova que apenas algumas *tie lines* apresentaram valores mais altos o que elevou a média.

Com o propósito de comparar os resultados obtidos para o sistema óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano nas temperaturas de (45 e 55) °C, os dados de equilíbrio experimentais e a curva binodal calculada pelo modelo NRTL são apresentados na Figura 36.

Como pode ser observada na Figura 36, a região de imiscibilidade diminui praticamente pela metade com o aumento de 10 °C. Este mesmo comportamento também foi observado para os sistemas óleo de soja ou óleo de canola + etanol anidro + hexano a (25, 40 e 55) °C.

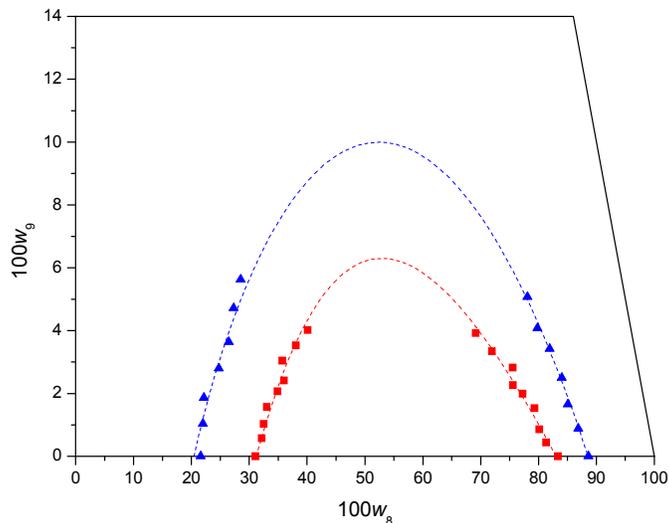


Figura 36. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (45 e 55) °C: (▲) dados experimentais a (45,0 ± 0,1) °C; (---) curva binodal a 45 °C calculada pelo modelo NRTL; (■) dados experimentais a (55,1 ± 0,1) °C; (- - -) curva binodal a 55 °C calculada pelo modelo NRTL.

5.3.4 Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a (40, 45 e 55) °C

Neste item, são apresentados os resultados do ajuste de parâmetros realizados para os sistemas contendo óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C, óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C e óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a (45 e 55) °C.

Os dados experimentais medidos para os sistemas modelo foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação NRTL para os sistemas pseudo-ternários e são apresentados na Tabela 53.

Tabela 53. Parâmetros NRTL ajustados a diferentes temperaturas.

Temperatura	Par ij^a	A_{0ij}/K	A_{0ij}/K	α_{ij}
(40,0 ± 0,1) °C	28	185,95	1311,10	0,61455
	29	-540,10	359,70	0,38043
	48	117,06	1351,80	0,58799
	49	-489,03	395,51	0,45409
	89	543,48	103,32	0,45516
(45,0 ± 0,1) °C	68	71,98	1303,20	0,58784
	69	-503,46	424,52	0,30045
	89	593,99	115,24	0,62165
(55,1 ± 0,1) °C	28	162,52	1210,00	0,72821
	29	-547,35	356,78	0,28951
	48	139,23	1245,50	0,68610
	49	-508,73	364,54	0,30389
	68	63,56	1208,70	0,69783
	69	-486,09	422,11	0,40232
	89	620,35	127,63	0,47945

^a (2) óleo de soja refinado, (4) óleo de canola refinado, (6) óleo de palma refinado, (8) etanol anidro, (9) hexano .

Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculadas de acordo com a Equação 28 (pág. 62) e são apresentadas na Tabela 54.

Tabela 54. Desvios médios nas composições das fases para sistemas a diferentes temperaturas.

Sistema	$100\Delta w$
óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (40,0 ± 0,1) °C	0,44
óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (40,1 ± 0,1) °C	0,37
Desvio médio global	0,41
óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (45,0 ± 0,1) °C	0,57
óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,1 ± 0,1) °C	0,40
óleo de canola refinado (4) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,0 ± 0,1) °C	0,70
óleo de palma refinado (6) + etanol anidro (8) + hexano (9) a (55,1 ± 0,1) °C	0,53
Desvio médio global	0,56

A estratégia adotada neste trabalho de ajustar os parâmetros por bloco de temperatura levou em consideração à existência prévia na literatura científica de dados experimentais e parâmetros para algumas das interações binárias, as quais também compõem os sistemas medidos neste trabalho. O mesmo caso estende-se aos dados medidos a 25 °C neste trabalho, em que os parâmetros estimados já haviam sido publicados na literatura científica anteriormente à determinação de dados a (40, 45 e 55) °C. Na continuidade do trabalho, procurou-se preservar os parâmetros já existentes, tanto de outros pesquisadores (Rodrigues et al., 2005b; Gonçalves et al., 2002) como do próprio autor desta tese (Lanza et al., 2008). Por esse motivo, ajustaram-se parâmetros específicos para cada temperatura.

No entanto, outras estratégias são possíveis. Em princípio, os parâmetros A_{0ij} e A_{0ji} do modelo NRTL poderiam ser considerados independentes da temperatura, o que implicaria obter parâmetros de interação únicos para toda faixa de temperatura estudada. Isto normalmente resulta em maiores desvios entre resultados calculados e experimentais. Por esse motivo, pesquisadores que normalmente trabalham simultaneamente com dados a diferentes temperaturas, costumam assumir uma dependência linear para os parâmetros, estimando-se também os parâmetros A_{1ij} e A_{1ji} , como indicado na Equação (14 (pág. 34) (AZNAR, 2007; PEREIRA e AZNAR, 2006).

No presente trabalho, utilizar qualquer uma destas estratégias tornaria inviável a manutenção do valor dos parâmetros já publicados anteriormente, ainda que elas possam funcionar bem no presente caso. Tome-se, como exemplo, o parâmetro A_{0ij} de interação entre etanol e hexano. Os valores destes parâmetros indicados na Tabela 32 (pág. 106) e Tabela 53, apresentam uma dependência linear com a temperatura, cujo coeficiente de correlação (R^2) é 0,97, indicando a possibilidade de substituí-los com boa precisão por parâmetros descritos pela Equação (14 (pág. 34). Todos os demais parâmetros binários (A_{0ij}) comuns nas temperaturas de (25, 40 e 55) °C apresentam coeficientes de correlação (R^2) com valores acima de 0,97, com exceção do parâmetro A_{0ij} de interação entre óleo de canola e etanol que apresentou (R^2) de 0,90.

5.4 Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Ternários Contendo Óleo de Soja Refinado, Biodiesel Etílico, Glicerol e Etanol Anidro a (25 e 40) °C

Neste item serão apresentados e discutidos dados de equilíbrio líquido-líquido determinados a (25 e 40) °C para sistemas contendo óleo de soja refinado, glicerol, etanol anidro, 2-metil-2-butanol e biodiesel etílico de óleo de soja refinado (etil-ésteres), o qual foi produzido neste trabalho através do procedimento descrito anteriormente no item “4.3.5 - Descrição do Método Para Produção do Biodiesel (pág. 57)”.

Todos os diagramas de equilíbrio determinados foram submetidos à modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL.

O objetivo de determinar sistemas envolvendo componentes do meio reacional (reagentes sendo consumidos e produtos sendo gerados) e do final da reação é baseada em estudos realizados e resultados obtidos em um projeto de iniciação científica (vide ANEXO 2, pág. 213) que demonstraram que a presença de glicerol no sistema reacional tende a modificar o comportamento de fases da mistura e, por isso, a determinação de dados de equilíbrio que prevejam este comportamento é de fundamental importância para todo o desenvolvimento das reações de etanólise e glicerólise.

No projeto de iniciação científica, dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol e óleo de soja refinado + mistura de etanol anidro e glicerol (95 % de etanol + 5 % de glicerol) + hexano foram determinados a 25 °C (vide ANEXO 2, pág. 213) e serão discutidos neste item, pois estes foram tomados para a realização de um ajuste de parâmetros utilizando o modelo NRTL realizado na tese de doutorado.

A hipótese de utilizar ou não solvente está baseada em duas correntes. A primeira está justificada na rota alternativa para produção de biodiesel ou de monoacilgliceróis empregando biocatalisadores (enzimas como lipases) na presença de solventes alternativos.

Os biocatalisadores possuem a vantagem da especificidade pelo substrato sob condições amenas de operação e a difusividade dos substratos é maior

nestes solventes. Em se tratando de reações de biotransformação, acredita-se que as características do solvente podem desempenhar um papel central em termos de rendimento e qualidade dos produtos obtidos, se for levada em conta a inativação da enzima.

Entretanto, a rota atual e clássica para produção de biodiesel está baseada no uso de catalisadores alcalinos sem a presença de solvente, apenas óleo vegetal e etanol (no caso da etanólise) que apresentam uma difícil solubilidade, principalmente quando o glicerol está presente, como se pode observar pelo trabalho de iniciação científica.

Por isso, determinar a solubilidade de misturas do meio e do final da reação sem a presença de solvente gera dados relevantes e interessantes para o desenvolvimento desta reação.

Por outro lado, estudar solventes alternativos, como líquidos orgânicos, para a condução da reação de glicerólise torna-se uma excelente opção para conduzir esta reação sob condições amenas de operação já que atualmente, a produção de monoacilgliceróis em escala industrial é realizada por glicerólise (transesterificação) a partir de glicerol e óleos vegetais, empregando-se catalisadores alcalinos e altas temperaturas (220 – 260 °C) para aumentar a solubilidade do glicerol no óleo.

5.4.1 Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Biodiesel Etílico a (25 e 40) °C

Para determinar dados de equilíbrio para o sistema ternário óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a 25 °C foi primeiramente necessário determinar uma curva binodal por gotejamento, conforme o método descrito no item 4.3.1 (pág. 43).

De posse desta curva, foram então selecionados os padrões de calibração e validação necessários para o desenvolvimento do método NIR. Na Figura 37 pode ser observada a curva binodal e a seleção dos padrões para o sistema mencionado.

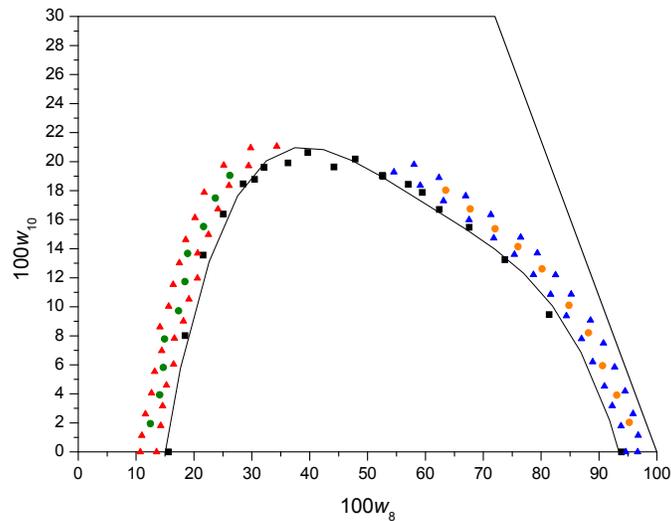


Figura 37. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a 25 °C: (—■—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

De posse destas informações os modelos de calibração foram desenvolvidos utilizando o método NIR e os resultados para os respectivos modelos são apresentados na Tabela 55.

Tabela 55. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	biodiesel	óleo	etanol	biodiesel	
$E_R/\%$	2,23	0,41	4,93	0,28	0,19	1,39	1,57
$RMSEP/\%$	0,40	0,31	0,66	0,25	0,04	0,24	-
$RMSEC/\%$	0,05	0,08	0,08	0,07	0,01	0,05	-
$RMSECV/\%$	0,17	0,11	0,19	0,12	0,03	0,12	-
R^2	0,99995	0,99997	0,99959	0,99982	0,99994	0,99950	-

Com os modelos selecionados quantificaram-se os dados de equilíbrio para o sistema estudado e estes dados são apresentados na Tabela 56 e na Figura 38.

O resultado do ajuste utilizando o modelo NRTL apresentou um desvio de 0,93 % (Tabela 68, pág. 148) e os dados experimentais apresentaram um desvio no balanço de massa global de 0,20 %, os quais são apresentados na Tabela 57.

Tabela 56. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$
55,00	45,00	0,00	7,35	92,65	0,00	84,51	15,49	0,00
53,10	45,02	1,88	7,72	91,79	0,49	81,78	16,35	1,87
51,19	45,02	3,79	8,13	90,03	1,84	78,25	17,29	4,46
49,31	45,00	5,69	8,76	88,03	3,21	74,96	18,35	6,69
47,44	44,96	7,60	9,44	85,89	4,67	71,46	19,49	9,05
45,50	45,00	9,50	10,61	83,79	5,60	67,87	20,78	11,35
43,58	45,02	11,40	10,76	81,55	7,69	64,65	21,96	13,39
41,69	45,01	13,30	11,51	78,73	9,76	60,37	24,00	15,63
39,82	45,00	15,18	12,94	75,41	11,65	56,75	25,68	17,57
37,87	45,04	17,09	15,19	71,30	13,51	51,41	29,30	19,29

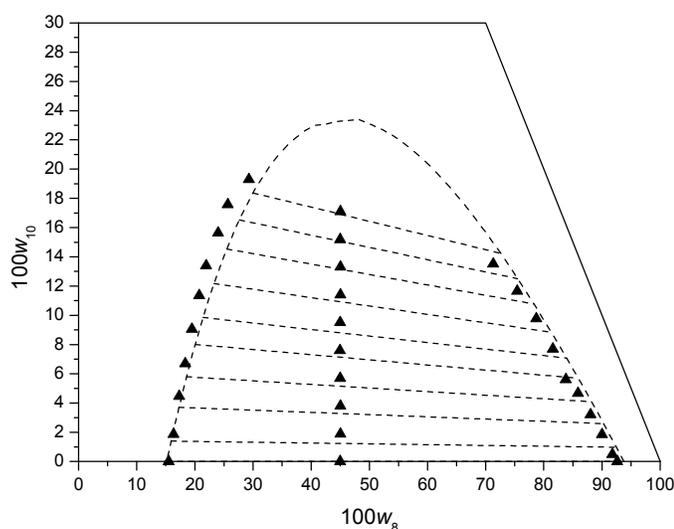


Figura 38. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (▲) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Tabela 57. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

100w ₁₀ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	13,0347	21,0473	34,0820	34,0820	0,00
1,88	13,6283	21,9310	35,5593	35,7495	0,53
3,79	14,9552	24,0627	39,0179	39,1437	0,32
5,69	15,3175	24,5037	39,8212	39,9475	0,32
7,60	14,3769	22,9400	37,3168	37,3969	0,21
9,50	17,6728	27,9922	45,6650	45,8133	0,32
11,40	13,1578	20,6967	33,8544	33,9167	0,18
13,30	13,6514	21,9699	35,6213	35,5997	0,06
15,18	15,1055	23,8487	38,9542	38,9290	0,06
17,09	14,8968	24,8917	39,7886	39,7795	0,02
				Desvio Médio	0,20

Na Figura 39 pode ser observada a curva binodal e a seleção dos padrões para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a $40 ^\circ\text{C}$.

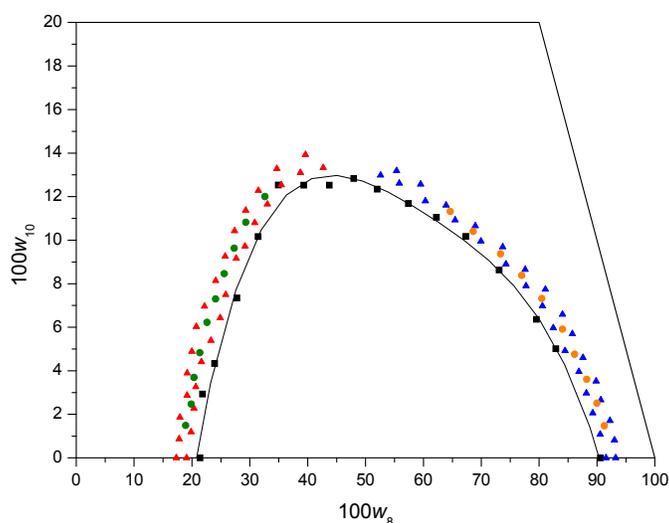


Figura 39. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $40 ^\circ\text{C}$: (—■—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Para determinar os dados de equilíbrio para o sistema ternário óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a 40 °C foi novamente necessário determinar uma curva binodal por gotejamento (Figura 39).

De posse desta curva foram selecionados os padrões de calibração e validação necessários para o desenvolvimento do método NIR. Na Figura 39 pode ser observada a curva binodal e a seleção dos padrões para o sistema mencionado.

Com os padrões de calibração e validação selecionados os modelos do método NIR foram gerados e seus respectivos resultados são apresentados na Tabela 58. Com os modelos gerados os dados de equilíbrio puderam ser quantificados. Na Tabela 59 e na Figura 40 estes resultados são apresentados.

Tabela 58. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	etanol	biodiesel	óleo	etanol	biodiesel	
$E_R/\%$	1,06	0,21	3,96	0,22	0,28	3,25	1,50
$RMSEP/\%$	0,18	0,18	0,23	0,17	0,08	0,18	-
$RMSEC/\%$	0,19	0,06	0,09	0,07	0,06	0,11	-
$RMSECV/\%$	0,39	0,14	0,20	0,14	0,08	0,21	-
R^2	0,99944	0,99996	0,99770	0,99973	0,99991	0,99881	-

Tabela 59. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_2$	$100w_8$	$100w_{10}$
49,98	50,02	0,00	10,44	89,56	0,00	77,98	22,02	0,00
48,55	49,99	1,46	11,63	87,70	0,67	75,12	23,08	1,80
47,08	49,99	2,93	12,88	85,78	1,34	72,36	24,28	3,36
45,64	50,00	4,36	12,57	83,56	3,87	68,82	25,75	5,43
44,20	49,99	5,81	14,07	81,43	4,50	66,10	27,40	6,50
42,76	49,96	7,28	15,65	78,52	5,83	62,74	29,37	7,89
41,30	50,00	8,70	16,40	76,81	6,79	58,80	31,20	10,00
39,84	50,00	10,16	19,03	72,59	8,38	54,64	34,35	11,01

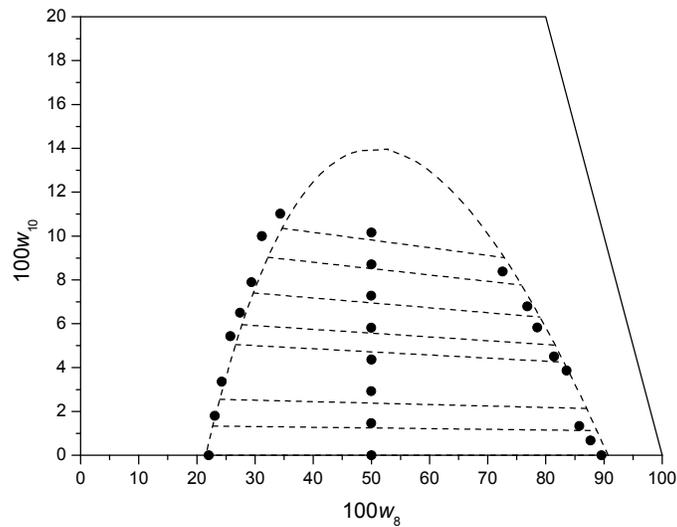


Figura 40. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C: (●) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

De acordo com o modelo NRTL o desvio para este sistema foi de 0,76 % (Tabela 68, pág. 148). O desvio médio no balanço de massa global foi de 0,19 % e estes resultados são apresentados na Tabela 60.

Tabela 60. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₁₀ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	14,7234	20,7916	35,5150	35,5150	0,00
1,46	16,2113	22,6228	38,8340	38,8845	0,13
2,93	16,6656	22,8778	39,5434	39,7058	0,41
4,36	14,7934	20,7853	35,5788	35,4386	0,40
5,81	16,2514	22,4889	38,7402	38,7936	0,14
7,28	16,6734	22,8662	39,5396	39,6315	0,23
8,70	14,5838	20,7751	35,3589	35,3662	0,02
10,16	15,9422	22,7225	38,6647	38,7405	0,20
				Desvio Médio	0,19

5.4.2 Sistema Biodiesel Etílico + Glicerol + Etanol Anidro a (25 e 40) °C

Outros tipos de sistemas determinados neste trabalho foram aqueles envolvendo glicerol e, para isso, foram determinados dois novos sistemas contendo biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a (25 e 40) °C.

Anteriormente à determinação de dados de equilíbrio, uma curva de binodal foi determinada com intuito de observar o tipo de comportamento deste sistema e um limite entre a região bifásica e monofásica. Com a curva binodal determinada, padrões de calibração e validação puderam ser selecionados para o sistema estudado. A Figura 41 apresenta os dados obtidos para esta curva.

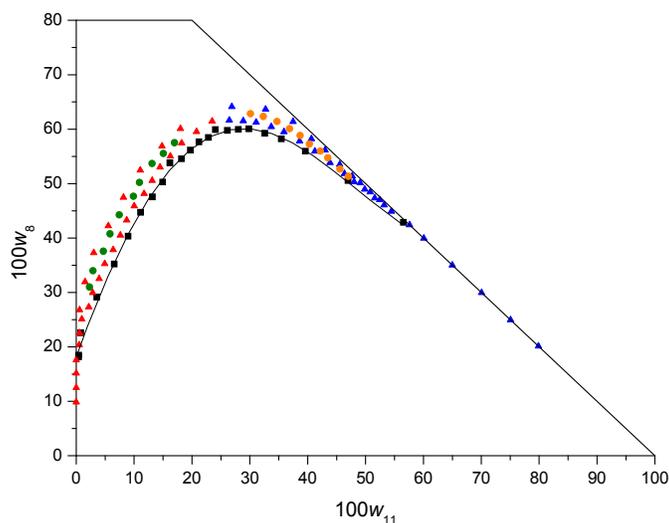


Figura 41. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a 25 °C: (—■—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4° grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FB; (●) padrões de validação FB; FA = Fase Alcoólica, FB = Fase Biodiesel.

De acordo com o comportamento da curva binodal apresentada na Figura 41, pode se notar que a região heterogênea ocupa grande parte do diagrama. Este comportamento apresentado difere drasticamente dos sistemas

determinados anteriormente, os quais são formados por óleo + etanol + hexano e óleo + etanol + biodiesel etílico e possuem uma região heterogênea menor.

Os pontos de solubilidade na base do diagrama (solubilidade mútua biodiesel-glicerol) não foram determinados devido à grande dificuldade de detecção dos mesmos. Esta situação se deve ao fato destes se encontrarem muito próximos às frações de 0 e 1, em relação ao biodiesel, o que não permitiu uma boa avaliação visual da transição de fases. A solubilidade mútua, se realmente existir, entre biodiesel e glicerol deve ser extremamente baixa e por isso, outros métodos mais apropriados para determinar esta solubilidade precisam ser considerados em etapas futuras.

Observou-se também que para as misturas mais ricas em glicerol, quanto maior a quantidade deste componente, maior era a dificuldade na determinação dos pontos de solubilidade. Esta observação também foi previamente constatada no trabalho de iniciação científica.

Diante disso, a seleção dos padrões de calibração e validação foi realizada selecionando pontos acima da curva de solubilidade e também de alguns pontos binários em ambas as extremidades da curva. Foram selecionados padrões binários glicerol-etanol na fase alcoólica e padrões binários biodiesel-etanol na fase biodiesel e utilizados na geração dos modelos desenvolvidos pelo método NIR.

Com os modelos gerados pôde-se então avaliar os dados de equilíbrio, Tabela 61, e posteriormente utilizados na determinação dos dados de equilíbrio conforme apresentados na Tabela 62 e Figura 42.

Tabela 61. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel			$E_R/\%$
	biodiesel	glicerol	etanol	biodiesel	glicerol	etanol	
$E_R/\%$	1,71	0,55	0,38	0,22	1,53	0,10	0,75
$RMSEP/\%$	0,05	0,26	0,25	0,11	0,08	0,05	-
$RMSEC/\%$	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	-
$RMSECV/\%$	0,06	0,09	0,10	0,09	0,05	0,06	-
R^2	0,99924	0,99977	0,99945	0,99999	0,99998	0,99998	-

Tabela 62. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$
49,97	25,00	25,03	1,24	57,75	41,01	86,48	0,96	12,56
44,99	25,02	29,99	2,20	51,67	46,13	83,91	1,36	14,73
39,99	25,02	34,99	3,51	46,34	50,15	81,31	1,72	16,97
34,99	25,03	39,98	5,13	41,42	53,45	78,85	2,04	19,11
29,82	24,86	45,32	7,38	36,37	56,25	75,44	2,57	21,99
27,50	25,02	47,48	8,37	34,58	57,05	74,32	2,76	22,92
25,00	25,03	49,97	9,54	33,12	57,34	72,53	3,18	24,29
22,48	25,03	52,49	11,03	30,51	58,46	70,20	3,53	26,27
20,01	25,02	54,97	12,68	28,38	58,94	68,73	3,80	27,47

O desvio apresentado pelo modelo NRTL para este sistema apresentou um valor de 0,55 % (Tabela 68, pág. 148), enquanto que o desvio no balanço de massa global das fases em equilíbrio apresentou um valor de 0,17 % (Tabela 63).

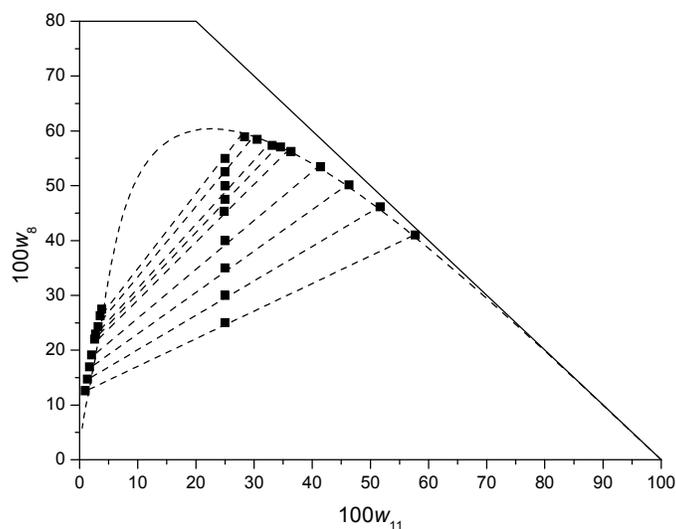


Figura 42. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (■) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Tabela 63. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

100w ₈ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
25,03	18,0507	24,1719	42,2226	42,2436	0,05
29,99	19,9625	21,9952	41,9577	41,9515	0,01
34,99	19,9408	17,6340	37,5748	37,5387	0,10
39,98	21,4995	14,6504	36,1499	36,0855	0,18
45,32	25,4446	12,5202	37,9648	37,8868	0,21
47,48	26,7131	10,9182	37,6312	37,5562	0,20
49,97	31,0975	10,1297	41,2272	41,0325	0,47
52,49	33,7568	8,1050	41,8618	41,7853	0,18
54,97	41,6477	6,2698	47,9174	47,8653	0,11
				Desvio Médio	0,17

A Figura 43 apresenta a curva binodal obtida por gotejamento e a seleção dos padrões para o sistema biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a $40 ^\circ\text{C}$.

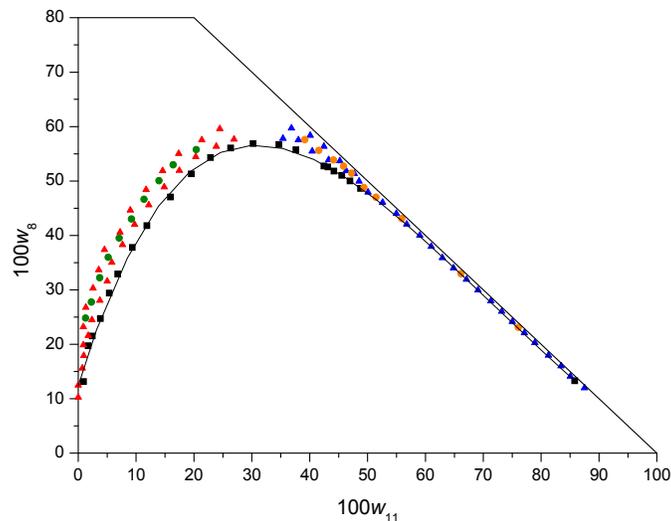


Figura 43. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $40 ^\circ\text{C}$: (—■—) curva binodal - ajuste de uma equação polinomial de 4^o grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FB; (●) padrões de validação FB; FA = Fase Alcoólica, FB = Fase Biodiesel.

Com os padrões de calibração puderam-se gerar os modelos do método NIR. Estes modelos foram avaliados de acordo com a Tabela 64 e utilizados para a quantificação dos dados de equilíbrio, os quais são apresentados na Tabela 64 e na Figura 44.

Tabela 64. Erros na quantificação dos padrões de validação para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Biodiesel			$E_R/\%$
	biodiesel	glicerol	etanol	biodiesel	glicerol	etanol	
$E_R/\%$	3,11	0,15	0,31	0,36	3,44	0,68	1,34
$RMSEP/\%$	0,05	0,12	0,15	0,19	0,20	0,34	-
$RMSEC/\%$	0,03	0,06	0,07	0,07	0,03	0,06	-
$RMSECV/\%$	0,07	0,21	0,18	0,11	0,07	0,09	-
R^2	0,99819	0,99991	0,99985	0,99988	0,99970	0,99931	-

Tabela 65. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Biodiesel		
$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$	$100w_{10}$	$100w_{11}$	$100w_8$
54,97	30,01	15,02	0,28	75,32	24,40	92,14	0,88	6,98
50,00	29,98	20,02	0,69	67,98	31,33	89,29	1,14	9,57
45,00	30,00	25,00	1,24	62,17	36,59	86,84	1,38	11,78
39,97	30,01	30,02	1,92	57,12	40,96	84,56	1,62	13,82
34,99	30,01	35,00	3,09	50,95	45,96	81,59	1,94	16,47
30,01	29,99	40,00	4,30	46,25	49,45	79,16	2,21	18,63
25,00	30,02	44,98	5,74	41,81	52,45	76,70	2,50	20,80
20,03	29,98	49,99	7,66	37,14	55,20	73,91	2,84	23,25

Pode-se notar que o comportamento apresentado no diagrama da Figura 44, a 40 °C, é muito semelhante ao da Figura 42 (pág. 144), a 25 °C. O desvio no balanço de massa global das fases em equilíbrio apresentou um valor de 0,35 % (Tabela 66).

O modelo NRTL descreveu este sistema com um desvio médio de 0,33 % (Tabela 68, pág. 148), evidenciando a boa qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

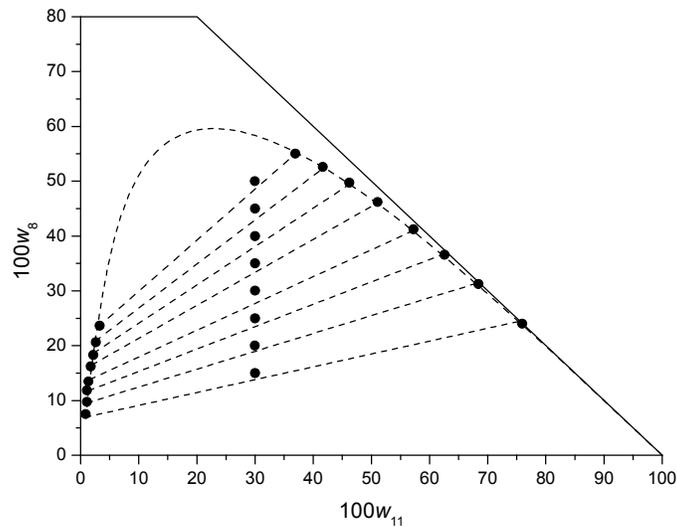


Figura 44. Equilíbrio Líquido-Líquido para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C: (●) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Tabela 66. Desvios no balanço de massa global das fases para o sistema biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₈ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
15,02	14,7735	22,6067	37,3803	37,6252	0,65
20,02	17,0817	21,9902	39,0719	39,2329	0,41
25,00	21,0256	22,4285	43,4540	43,6148	0,37
30,02	19,7578	17,0836	36,8414	36,9283	0,24
35,00	22,7813	15,7637	38,5450	38,5157	0,08
40,00	28,0944	14,8520	42,9464	42,8323	0,27
44,99	30,4322	11,4109	41,8431	41,6677	0,42
49,99	39,7774	9,0640	48,8414	48,6445	0,40
				Desvio Médio	0,35

5.4.3 Resultados e Parâmetros para o Ajuste NRTL a (25 e 40) °C

Neste item serão apresentados os resultados do ajuste de parâmetros realizados para os sistemas contendo óleo de soja refinado + etanol anidro +

biodiesel etílico a $(25,1 \pm 0,1)$ °C e $(40,0 \pm 0,1)$ °C, biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a $(25,1 \pm 0,1)$ °C e $(40,0 \pm 0,1)$ °C e óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Os dados experimentais medidos para os sistemas modelo foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação NRTL para os sistemas pseudo-ternários. Estes parâmetros são apresentados na Tabela 67. Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculadas de acordo com a Equação 28 (pág. 62) e são apresentadas na Tabela 68.

Tabela 67. Parâmetros NRTL ajustados nas temperaturas de (25 e 40) °C.

Temperatura	Par ij ^a	A _{0ij} /K	A _{0ij} /K	α _{ij}
(25,1 ± 0,1) °C	2 8	1391,9	1421,8	0,50470
	2 10	-55,236	20,211	0,20000
	2 11	1492,8	2343,7	0,20000
	2 12	-676,24	1505,3	0,42439
	8 10	649,11	7375,5	0,67131
	8 11	-0,68879	153,61	0,20000
	10 11	1926,3	2806,5	0,20000
	11 12	539,66	109,07	0,24813
(40,0 ± 0,1) °C	2 8 ^b	185,95	1311,1	0,61455
	2 10	-27,887	28,027	0,20000
	8 10	653,74	8307,7	0,67131
	8 11	445,82	-134,26	0,58146
	10 11	1290,5	3804,5	0,20000

^a (2) óleo de soja refinado, (8) etanol anidro, (10) biodiesel etílico, (11) glicerol, (12) 2-metil-2-butanol. ^b Parâmetro extraído da Tabela 53 (pág. 133), o qual foi ajustado anteriormente.

Tabela 68. Desvios médios nas composições das fases para sistemas a 25 °C e 40 °C.

Sistema	100Δ _w
óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C	0,93
biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(25,1 \pm 0,1)$ °C	0,55
óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C	0,71
Desvio médio global	0,75
óleo de soja refinado (2) + etanol anidro (8) + biodiesel etílico (10) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C	0,76
biodiesel etílico (10) + glicerol (11) + etanol anidro (8) a $(40,0 \pm 0,1)$ °C	0,33
Desvio médio global	0,58

O parâmetro entre óleo de soja refinado - etanol anidro a 25 °C apresentado na Tabela 67 foi novamente ajustado para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel a $(25,1 \pm 0,1)$ °C. Este parâmetro foi ajustado inicialmente para os sistemas óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano e óleo de soja degomado + ácido linoléico + etanol anidro + hexano, ambos determinados a 25 °C, e foi apresentado na Tabela 32 (pág. 106). Na primeira tentativa de ajuste o parâmetro da Tabela 32 (parâmetro 1) foi utilizado e posteriormente outro ajuste foi realizado utilizando outro valor para este parâmetro (parâmetro 2). Os desvios médios obtidos são apresentados na Tabela 69.

Tabela 69. Desvios médios nas composições das fases para diferentes sistemas a 25 °C utilizando dois valores diferentes para o parâmetro de interação óleo de soja refinado - etanol anidro.

Sistemas	Parâmetro 1 ^a	Parâmetro 2 ^b
	100Δw	100Δw
óleo de soja refinado (2) + etanol (8) + biodiesel (10) a 25 °C	1,80	0,93
óleo de soja refinado (2) + etanol (8) + hexano (9) a 25 °C	0,64	0,64
óleo de soja degomado (3) + ácido linoléico (7) + etanol (8) + hexano (9) a 25 °C	0,86	0,94

^a parâmetro ajustado anteriormente utilizando dados de óleo + etanol + hexano (Tabela 32, pág. 106). ^b parâmetros ajustados utilizando dados de equilíbrio dos sistemas indicados na Tabela 68.

Como pode ser observado na Tabela 69, o desvio médio utilizando o parâmetro 1 para o sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel a 25 °C apresentou um valor de 1,80 %, o que pode ser considerado elevado para este tipo de sistema e por isso optou-se por reajustar os parâmetros. Com o reajuste realizado, um desvio de 0,93 % foi encontrado, evidenciando a boa alternativa do reajuste.

O sistema contendo óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol a $(25,1 \pm 0,2)$ °C foi determinado no projeto de iniciação científica e os resultados completos são apresentados no ANEXO 2 (pág. 227). Os dados obtidos para o sistema mencionado foram selecionados e utilizados nesta tese para a realização de um ajuste de parâmetros NRTL. O desvio médio obtido entre as composições

experimentais e calculadas gerou um valor de 0,71 %, o qual foi anteriormente apresentado na Tabela 68. Os resultados para este sistema são apresentados na Figura 45.

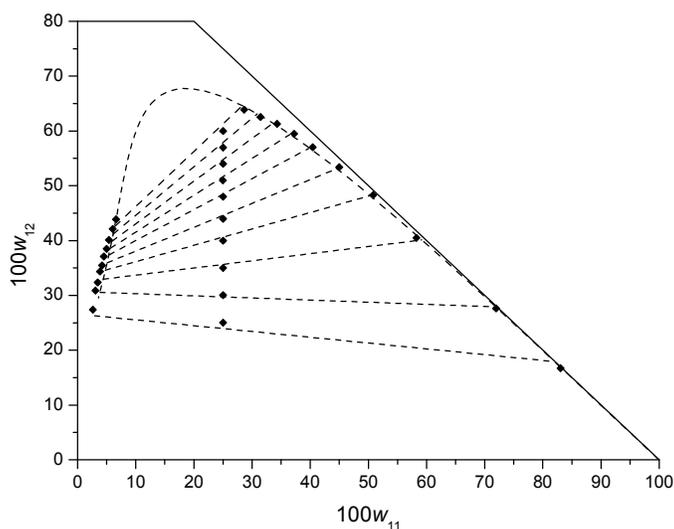


Figura 45. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (♦) dados experimentais; (---) modelo NRTL.

Como pode ser observado na Figura 45, o modelo gerado pôde descrever com precisão as composições das fases para este sistema, visto que houve um bom alinhamento do ponto de mistura com os pontos das fases alcoólica e oleosa. Além disso, observa-se que as linhas de amarração passam por um processo de inversão; em menores frações mássicas de 2-metil-2-butanol nos pontos de composição global, as linhas apresentam inclinação negativa, à medida que as frações mássicas aumentam, as linhas passam a ter inclinação positiva. Segundo Treybal (1980), esse tipo de sistema é denominado solutrópico.

Outro sistema também determinado no projeto de iniciação científica, incluído no ANEXO 2 (pág. 230), contendo óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, também foi utilizado para o ajuste de parâmetros NRTL. Entretanto, o desvio médio apresentou um valor de 12,89 %. A

estratégia de ajuste para este sistema foi incluí-lo no mesmo ajuste dos parâmetros da Tabela 67, aproveitando assim a maior quantidade de dados experimentais para o ajuste dos parâmetros binários em comum nos sistemas. Esta estratégia de ajuste, a qual foi a mais indicada, apresentou este valor de desvio médio de 12,89 % e por isso não foi incluído nas tabelas apresentadas acima.

De acordo com os resultados obtidos e discutidos no projeto de iniciação científica este sistema quaternário apresentou dados de equilíbrio com desvio no balanço de massa global das fases em equilíbrio de 0,71 %, desvio este maior que o recomendado. Observou-se que algumas linhas de amarração apresentaram variação na inclinação da reta em relação às demais (vide diagrama apresentado na página 234).

Os erros relativamente altos destes dados experimentais podem ser explicados pelo fato de que para este sistema não foram criados padrões de validação, pois o sistema em questão apresentou dificuldades para a seleção dos padrões de calibração principalmente devido às dificuldades na solubilização destes padrões pela presença de glicerol no sistema.

De acordo com os resultados encontrados no projeto de iniciação científica, a introdução do glicerol como um quarto componente ao sistema ternário óleo de soja + etanol anidro + hexano a 25 °C determinado na tese de doutorado ocasiona um aumento da região de imiscibilidade. Além disso, o glicerol, mesmo em baixas quantidades, interfere significativamente na solubilidade do sistema. Observou-se ainda que as linhas de amarração com alinhamento ruim entre o ponto de mistura (composição global) com os pontos das fases alcoólica e oleosa corresponderam à região na qual se encontrou grande dificuldade na preparação dos padrões de calibração.

Em um sistema como este, com quatro componentes, existe uma dificuldade em visualizar, em um gráfico retangular e/ou triangular, a fração de um quarto componente. Por isso, não foram selecionados e preparados padrões de validação, pois poderia ter-se selecionado composições que não seriam abrangidas pelo modelo. Devido à falta de padrões de validação os resultados dos

erros de predição para os modelos de calibração (E_R , R^2 , $RMSEP$) não puderam ser calculados e conseqüentemente uma avaliação mais apurada dos modelos não pôde ser realizada.

Essa dificuldade em se solubilizar os padrões de calibração acabou gerando erros de predição ($RMSEC$ e $RMSECV$) relativamente altos dos modelos, principalmente na fase oleosa, que abrange a maior parte da região de dificuldade da curva binodal. Observou-se também que em ambas as fases o componente que apresentou maiores erros foi o óleo de soja, seguido do hexano.

Considerando os diagramas já determinados, incluindo os determinados nos marcos do trabalho de iniciação científica, deve-se notar que os únicos parâmetros de interação do modelo NRTL que ainda faltam são aqueles associados às interações binárias entre hexano e biodiesel. Deve-se considerar que estes compostos são completamente solúveis. Estes parâmetros faltantes poderão ser estimados com base em métodos de contribuição de grupos, como o UNIFAC. Ou seja, a partir do UNIFAC pode-se gerar dados de equilíbrio estimados, aos quais se ajustam parâmetros do modelo NRTL. Este procedimento está disponível no simulador de processos ASPEN PLUS® e pode ser utilizado para determinar os parâmetros de interação faltantes para o par hexano-biodiesel. Desta forma se disporá de parâmetros de interação que permitirão avaliar o equilíbrio líquido-líquido ao longo de todo o processo reacional de produção de biodiesel e monoacilgliceróis com emprego de solvente e biocatalisador.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em geral, os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que a técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) aliada a calibração multivariada e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) (neste trabalho, esta união foi chamada de “método NIR”) apresentaram excelente desempenho na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários e quaternários nas temperaturas entre (25 e 55) °C. As demais conclusões e considerações podem ser vistas abaixo:

- Os dados de equilíbrio para o sistema pseudo-ternário contendo óleo de algodão neutro + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 25 °C determinados pelo método convencional, baseado na titulação ácido-base e evaporação do solvente, e pelo método NIR apresentaram erros relativos entre as composições determinadas por ambos os métodos analíticos de 2,12 % para a fase alcoólica e 2,01 % para a fase oleosa. Os desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio foram de 0,06 % para o método NIR enquanto que para o método convencional o desvio correspondente foi de 0,10 %. Para ambos os casos, os desvios calculados apresentaram valores bastante baixos, levemente melhor no caso da metodologia baseada na espectroscopia, indicando a boa qualidade dos dados experimentais. De acordo com os resultados obtidos, o método NIR obteve maior precisão quando comparado ao método analítico convencional e sua empregabilidade para quantificação e determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos é perfeitamente possível, eficaz e confiável. Uma pequena desvantagem do método NIR é a necessidade de calibração para cada sistema, tendo-se que preparar e analisar uma grande quantidade de amostras. Porém, estando os modelos gerados, diversos experimentos de equilíbrio líquido-líquido podem ser realizados para um determinado sistema.

- Para os sistemas pseudo-ternários determinados a 25 °C contendo diferentes óleos vegetais (algodão, soja refinado, soja degomado, milho e canola), etanol anidro e hexano, os desvios obtidos no balanço de massa global das fases em equilíbrio variaram entre (0,03 e 0,16) %, indicando a boa qualidade dos dados experimentais.
- Da mesma forma, os dados experimentais de equilíbrio determinados para sistemas óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C, óleo de canola refinado + etanol anidro + hexano a (40 e 55) °C e óleo de palma refinado + etanol anidro + hexano a (45 e 55) °C apresentaram boa qualidade, evidenciada pelos baixos desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio, os quais variaram entre (0,07 e 0,16) %.
- Os sistemas pseudo-ternários envolvendo componentes do meio e do final da reação de etanólise, formados por óleo de soja refinado + etanol anidro + biodiesel etílico a (25 e 40) °C e biodiesel etílico + glicerol + etanol anidro a (25 e 40) °C apresentaram desvios no balanço de massa global das fases variando entre (0,17 e 0,35) %, os quais indicaram a boa qualidade dos dados experimentais e o bom desempenho do método NIR. A presença de glicerol em sistemas que o continham interferiu significativamente na solubilidade dos mesmos e ocasionou um elevado aumento no tamanho da região bifásica. Na verdade, este comportamento diferenciado em relação aos sistemas anteriormente determinados, contendo óleo + etanol + hexano, deve-se ao fato da presença de óleo de soja e glicerol no mesmo sistema. Contudo, os dados de equilíbrio para os sistemas envolvendo componentes do meio reacional (reagentes sendo consumidos e produtos sendo gerados) apresentaram resultados relevantes e podem ser utilizados no estudo da reação de etanólise para o desenvolvimento tecnológico de um processo otimizado.

- Os dados de equilíbrio para os sistemas determinados nas temperaturas entre (25 e 55) °C apresentaram diminuição do tamanho da região bifásica com o aumento da temperatura, apresentando maior solubilidade na temperatura de 55 °C. Estes resultados podem ser importantes em relação ao seu emprego em reações envolvendo sistemas contendo solvente orgânico (hexano) e catalisador heterogêneo (enzimas como lipase). Com o conhecimento do comportamento de fases nestas temperaturas pode-se, por exemplo, selecionar determinado óleo vegetal e estabelecer as quantidades iniciais de óleo, etanol e hexano levando-se em consideração as informações do comportamento de fases (ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente reacional e composições das mesmas), obtidas neste trabalho, relacionadas ao início, meio e final do processo reacional de etanólise. Assim, estas informações poderiam ser utilizadas para prever o caminho da reação e estabelecer, a priori, condições de operação de equipamentos e aprimorar o processo de separação e purificação posterior dos compostos produzidos, através da manipulação de variáveis como a temperatura e composição, tornando-o mais eficaz do que é utilizado hoje, baseado principalmente na utilização de água para extrair glicerol.
- O método NIR demonstrou ser eficaz e confiável, mas deve ser ressaltado que, para se obter um bom desempenho utilizando este método, cuidados especiais devem ser considerados na calibração multivariada e na seleção dos padrões de calibração e validação (amostras com composições conhecidas dos componentes que formam o sistema), visto que para a posterior geração dos modelos de predição das composições das fases em equilíbrio, a etapa de seleção dos padrões é necessária e fundamental e deve ser realizada com cuidado e precisão. Deste modo, o conhecimento da região bifásica é imprescindível para uma boa seleção dos padrões, assim, caso não se disponha de dados de solubilidade do sistema em estudo, uma curva binodal deve ser previamente determinada.

- A modelagem termodinâmica empregando o modelo NRTL apresentou boa *performance* de correlação para todos os sistemas determinados nas temperaturas entre (25 e 55) °C. Os desvios médios de correlação variaram na faixa entre (0,33 e 0,93) %. Em linhas gerais, o modelo NRTL apresentou um bom desempenho descritivo do equilíbrio de fases dos sistemas estudados, uma vez que estes podem ser considerados como sistemas graxos relativamente complexos.
- Em resumo, o objetivo desta tese de doutorado foi plenamente atingido obtendo-se dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido com boa qualidade e desvios nos balanços de massa global muito baixos. Com isso, todos esses dados obtidos possuem informações relevantes, principalmente em relação às composições determinadas das fases em equilíbrio, para serem utilizadas nas respectivas reações de etanolise, para produção de etil-éster (biodiesel), e glicerólise, para produção de monoacilglicerol (emulsificantes).

Sugestões para Trabalhos Futuros

Abaixo são descritos algumas sugestões, idéias e hipóteses para continuidade deste trabalho:

- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido associados aos processos de extração, fracionamento, purificação e desacidificação de óleos vegetais e de produção de biodiesel e glicerídeos parciais (emulsificantes de interesse para as indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos) em temperaturas entre (30 a 250) °C. Estes sistemas graxos são formados por, no caso da extração e desacidificação, óleos vegetais, ácidos graxos, etanol e água, com ou sem a presença de co-solventes e, no caso da produção de biodiesel e de glicerídeos parciais,

óleos vegetais, etanol, ésteres etílicos, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol, com ou sem a presença de co-solventes. Assim, um estudo de equilíbrio de fases de toda cadeia envolvendo óleos vegetais, biodiesel e bioprodutos seria realizado.

- Determinar a solubilidade mútua entre biodiesel etílico e glicerol utilizando técnicas instrumentais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês "*High Performance Liquid Chromatography*") ou cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês "*Gas Chromatography Mass Spectrometry*"). De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, a solubilidade mútua entre ambos os compostos, se realmente existir, deve ser extremamente baixa.
- Testar diferentes modelos, como UNIQUAC, UNIFAC e ASOG, nos cálculos dos coeficientes de atividade utilizando os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados neste trabalho e comparar os resultados obtidos aos determinados com o modelo NRTL.
- Realizar um novo ajuste de parâmetros do modelo NRTL utilizando os parâmetros A_{1ij} e A_{1ji} (Equação (14), pág. 34) com todos os dados de equilíbrio determinados neste trabalho em todas as temperaturas trabalhadas incluindo os dados de sistemas similares disponíveis na literatura científica.
- Em virtude das dificuldades encontradas neste trabalho para quantificação de dados de equilíbrio em temperaturas maiores que a ambiente (40, 45 e 55 °C), dentre as quais se destacam a evaporação dos compostos e o turvamento da mistura durante a retirada e medida dos espectros NIR ocasionando erros na quantificação, um procedimento que poderia minimizar estes erros é a utilização de algum co-solvente que dilua por completo as amostras no momento de retirada do experimento. Sendo que

este co-solvente deverá ser incorporado nos cálculos. Por isso, a diluição de amostras para aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo pode ser um dos objetivos de algum trabalho futuro.

- Testar a utilização de diferentes métodos de quimiometria para quantificação das composições das fases em equilíbrio líquido-líquido, a começar testando os mesmos sistemas determinados neste trabalho como forma de comparação entre diferentes métodos. Dentre as alternativas existentes, poderia ser destacada a utilização de métodos de seleção de variáveis, os quais podem reduzir a dimensão do conjunto de dados selecionando somente regiões espectrais que sejam importantes e influenciem na geração do modelo. Outra alternativa seria o desenvolvimento de um modelo de calibração geral, tal como uso de redes neurais artificiais ou outra modelagem semelhante do tipo “caixa preta”, que pudesse evitar a necessidade de calibração para cada sistema e evitando a preparação e análise de um grande conjunto de padrões de calibração e validação.

- Testar a utilização de menores quantidades de padrões de calibração e validação, necessários para geração dos modelos de predição, com objetivo de tornar o procedimento analítico menos trabalhoso. Um trabalho com este enfoque pode ser realizado utilizando os mesmos tipos de dados experimentais e as mesmas ferramentas aplicadas neste trabalho, as quais são a espectroscopia no infravermelho próximo, a calibração multivariada e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em fevereiro de 2008.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 29-33, 2004.

AGARWAL, A. K. Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 233-271, 2007.

AGROIND, Notícias, Comentários e Análises sobre o Agronegócio. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: Comanche Usará Metanol em Usina de Biodiesel, 04/01/2008, <http://www.agroind.com.br/content/view/602/2/>. Acesso em fevereiro de 2008.

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic Production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow. *Biomass & Bioenergy*, 18, 515- 527, 2000.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acesso em setembro de 2008a.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x=$nc=6637). Acesso em setembro de 2008b.

ANTONIASSI, R., ESTEVES, W., MEIRELLES, A.J.A. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1411-1415, 1998.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. *Chromatographia*, 40, 557-562, 1995.

AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*; 3rd ed. vol. 1-2.; AOCS Press: Champaign, 1988.

AZNAR, M. Correlation of (Liquid + Liquid) Equilibrium of Systems Including Ionic Liquids. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24, 143-149, 2007.

BAMBERGER, S.; BROOKS, D. E.; SHARP, J. M. V. A.; WEBBER, J. J.; In: Walter, H.; Brooks, D. E.; Fisher, D. (Editors). *Partition in Aqueous Two-Phase Systems*. London: Academic Press, p. 85, 1985.

BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting the Methyl Esters Content in Biodiesel. *Analytica Chimica Acta*, 607, 153-159, 2008.

BARROS, G.S.A.C.; SILVA, A. P.; PONCHIO, L. A.; ALVES, L. A.; OSAKI, M., CENAMO, M. Custos de Produção de Biodiesel no Brasil. *Revista de Política Agrícola*, 3, 36-50, 2006.

BARTHUS, R. C. Aplicação de Métodos Quimiométricos para Análises de Controle de Qualidade de Óleos Vegetais Utilizando Espectroscopias no Infravermelho e Raman, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1999.

BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. Multivariate Quality Control Applied to Detect the Soybean Oil Oxidation Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 35, 729-739, 2002.

BASIRON, Y., Palm Oil. In: HUI, Y. H., Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 5^o ed., v. 2, New York: John Wiley & Sons, p. 271-377, 1996.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 1360-1364, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C. G.; GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 1365-1369, 1999b.

BATISTA, E.; RODRIGUES, M. I.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of a Secondary Reflux and Vaporization (SRV) Distillation Process Using Surface Response Analysis. *Computers & Chemical Engineering*, 22, S737-S740, 1998.

BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation and Thermal Integration SRV in Extractive Distillation Columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30, 45-51, 1997.

BORGES NETO, W. Parâmetros de Qualidade de Lubrificantes e Óleo de Oliva Através de Espectroscopia Vibracional, Calibração Multivariada e Seleção de Variáveis, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

BORIN, A. Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle da Qualidade de Lubrificantes, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

BOYLE, E. Monoglycerides in Food Systems: Current e Future Uses. *Food Technology*, 51, 52-59, 1997.

BRETERON, R. G. Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. *Analyst*, 125, 2125-2154, 2000.

BRUCE, L. J.; DAUGULIS, A. J. Solvent Selection Strategies for Extractive Biocatalysis. *Biotechnology Progress*, 7, 116-124, 1991.

CARVALHO, E. P. Uma Nova Fonte de Energia Limpa para o Mundo. *Informativo da UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar de São Paulo*, Ano 9, 76, p. 3, 2007.

ČERČE, T.; PETER, S.; WEIDNER, E. Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 9535-9541, 2005.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; RABELO, J.; CARUSO, M.; CUNHA, A. C. C.; CAVALERI, F. W.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 965-972, 2007.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215, 227-236, 2004.

CHUMPITAZ, L. D. A. Separação de Proteínas de Soro de Queijo com Sistema Aquoso Bifásico em uma Coluna de Discos Rotativos. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – Campinas/SP, 2002.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. Biodiesel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties. *Process Biochemistry*, 37, 65-71, 2001.

DAMSTRUP, M. L.; JENSEN, T.; SPARSØ, F. V.; KIIL, S. Z.; JENSEN, A. D.; XU, X. Solvent Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production Based on a Glycerolysis Reaction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82, 559-564, 2005.

DASARI, M. A.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 189-192, 2003.

DEMIRBAS, A. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. *Energy Conversion and Management*, 49, 125-130, 2008.

DEMIREL, Y.; PAKSOY, H. O. Calculations of Thermodynamic Derivative Properties from the NRTL and UNIQUAC Models, *Thermochimica Acta*, 303, 129-136, 1997.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3009-3014, 2006.

ELFMAN-BÖRJESSON, I.; HÄRRÖD, M. Synthesis of Monoglycerides by Glycerolysis of Rapeseed Oil Using Immobilized Lipase. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 701-707, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy Fuels*, 16, 443-450, 2002.

FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting Methanol and Water Content in Biodiesel. *Analytica Chimica Acta*, 595, 107-113, 2007.

FERNANDO S.; ADHIKARI S.; CHANDRAPAL C.; MURALI N. Biorefineries: Current Status, Challenges and Future Direction. *Energy Fuels*, 20, 1727-1737, 2006.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R. Glycerol Based Automotive Fuel from Future Biorefineries. *Fuel*, 86, 2806-2809, 2007.

FIRESTONE, D. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. AOCS Press, 151p, 1999.

FREIRE, R. M. M. Cultivo da Mamona: Características do Óleo. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona_2ed/oleo.html. Acesso em setembro de 2008.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405-416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel Fuel Production With Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure. *Catalysis Communications*, 5, 721-723, 2004.

GONÇALVES, C. B.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Partition of Nutraceutical Compounds in Deacidification of Palm Oil by Solvent Extraction. *Journal of Food Engineering*, 81, 21-26, 2007.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, 221, 139-150, 2004.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, 416-420, 2002.

GONZAGA, F. B.; PASQUINI, C.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Comparison of Near-Infrared Emission Spectroscopy and the Rancimat Method for the Determination of Oxidative Stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 61-65, 2007.

HALLING, P. J. Solvent Selection for Biocatalysis in Mainly Organic Systems: Predictions of Effects on Equilibrium Position. *Biotechnology & Bioengineering*, 35, 691-701, 1990.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters From Lipids. *Laboratory Practice*, London, 22, 475-476, 1973.

HO HA, S.; LAN, M. N.; LEE, S. H.; HWANG, S. M.; KOO, Y.-M. Lipase-Catalyzed Biodiesel Production from Soybean Oil in Ionic Liquids. *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 480-483, 2007.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, 53-58, 2001.

IUPAC *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*; 6th ed., Part 1 (sections I and II), Pergamon Press: New York, C. Paquot (Ed), 1979.

JACOBSBERG, B.; HO, O. C. Studies in Palm Oil Crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53, 609-617, 1976.

JANSSEN, A. E. M.; VAN DER PADT, A.; VAN SONSBEK, H. M.; VAN'T RIET, K. The Effect of Organic Solvents on the Equilibrium Position of Enzymatic Acylglycerol Synthesis. *Biotechnology & Bioengineering*, 41, 95-103, 1993a.

JANSSEN, A. E. M.; VAN DER PADT, A.; VAN'T RIET, K. Solvent Effects on Lipase-Catalyzed Esterification of Glycerol and Fatty Acids. *Biotechnology & Bioengineering*, 42, 953-962, 1993b.

KAEWTHONG, W.; H-KITTIKUN, A. Glycerolysis of Palm Olein by Immobilized Lipase PS in Organic Solvents. *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 218-222, 2004.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 385-392, 2007.

LAANE, C.; BOEREN, S.; VOS, K.; VEEGER, C. Rules for Optimization of Biocatalysis in Organic Solvents. *Biotechnology & Bioengineering*, 30, 81-87, 1987.

LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 5-15, 2008.

LEE, K-T.; FOGLIA, T. A.; CHANG, K-S., Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 191-208, 2002.

LEE, M.-J.; CHANG, Y.-K., LIN, H.-M. Separation of 4-Morpholinepropanesulfonic Acid from Its Aqueous Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 5399-5402, 1997.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel of Tucum Oil, Synthesized by Methanolic and Ethanolic Routes. *Fuel*, 87, 1718-1723, 2008.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel*, 87, 216-221, 2008a.

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

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, Jr., J. G. Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5353-5363, 2005.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F.; Possible Methods for Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1300-1311, 2007.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-Liquid-Solid Equilibria of the Quaternary System Water-Ethanol-Acetone-Sodium Chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 112, 273-289, 1995.

MEIRELLES, A. J. A.; PASTORE, G. Alimentos, Combustíveis Renováveis e Bioprodutos. Valor Econômico. São Paulo, 28/05/2007. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: http://www.unicamp.br/unicamp/canal_aberto/clipping/maio2007/clipping070528_v_aloreconomico.html. Acesso em jan/2008

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy Fuels*, 20, 2262-2265, 2006.

MESQUITA, A. S. Do Azeite de Dendê de Ogum ao Palm Oil Commodity: Uma Oportunidade que a Bahia Não Pode Perder. *Revista Bahia Agrícola*, 5, 22-27, 2002.

MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V. H.; ZANIN, G. M.; CASTRO, H. F. Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm Oil with Ethanol Using Lipases from Several Sources Immobilized on Silica-PVA Composite. *Energy Fuels*, 21, 3689-3694, 2007.

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

MORIN, P.; HAMAD, B.; SAPALY, G.; CARNEIRO ROCHA, M. G.; OLIVEIRA, P. G. P.; GONZALEZ, W. A.; SALES, E. A.; ESSAYEM, N. Transesterification of Rapeseed Oil with Ethanol. I. Catalysis with Homogeneous Keggin Heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*, 330, 69-76, 2007.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMÄCKER, R. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3693-3696, 2006.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. S. Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil. *Bioresource Technology*, 96, 769-777, 2005.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 419-425, 1997.

NULL, H. R. *Phase Equilibrium in Process Design*. Wiley-Interscience, New York, 1970.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 2° ed., CRC Press: New York, 2004.

OKU, T.; NONOGUCHI, M.; MORIGUCHI, T. Method of Producing of Fatty Alkyl Esters and/or Glycerine and Fatty Acid Alkyl Ester-Containing Composition. *PCT Application*, v. 2005/021697, 2005.

OLIVEIRA, D.; FILHO, I. N.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; DALLA ROSA, C.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Kinetics of Enzyme-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil in n-Hexane. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121, 231-242, 2005.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in n-Hexane and in SCCO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 19, 141-148, 2001.

OTTO, M. *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*; Wiley, 1999.

PEREIRA, M. A. P.; AZNAR, M. (Liquid + liquid) Equilibrium of (Water + 2-Propanol + 1-Butanol + Salt) Systems at T = 313.15 K and T = 353.15 K: Experimental Data and Correlation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 672-677, 2006.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Biodiesel Content When Blended With Mineral Diesel Fuel Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Microchemical Journal*, 82, 201-206, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330, 2005.

PORTNOFF, M. A.; PURTA, D. A.; NASTA, M. A.; ZHANG, J.; POURARIAN, F. Methods for Producing Biodiesel. *PCT Application*, v. 2006/002087, 2006.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F. e SUAREZ, P. A. Z. History and Policy of Biodiesel In Brazil. *Energy Policy*, 35, 5393-5398, 2007.

RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current Status of Biodiesel Development in Brazil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 123, 807-819, 2005.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel. *Bioresource Technology*, 99, 3975-3981, 2008.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R. Determinação da Glicerina Livre em Amostras de Biodiesel Etílico por RMN de Hidrogênio. *Revista Analytica*, 34, 86-90, Abril/Maio, 2008.

REIS, S. C. M.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V.; RODRIGUES JUNIOR, J. A.; REID, M. G. Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Methanol Over Ion-Exchange Resins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82, 661-665, 2005.

RENDÓN, X.; LÓPEZ-MUNGUÍA, A.; CASTILLO, E. Solvent Engineering Applied to Lipase-Catalized Glycerolysis of Triolein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 1061-1066, 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 14, 135-144, 1968.

REVISTA PESQUISA FAPESP, Petroquímica Verde. *Revista Pesquisa FAPESP*, Edição 149, p. 84-87, Julho de 2008. Disponível na Internet: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3581&bd=1&pg=1&lg=>.

REVISTA PESQUISA FAPESP, Biodiesel em Ascensão. *Revista Pesquisa FAPESP*, Edição 134, p. 62-68, Abril de 2007. Disponível na Internet: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3200&bd=1&pg=1>.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by Refined Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 261, 122-128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the Rice Bran Oil Deacidification Process by Liquid-Liquid Extraction. *Journal of Food Engineering*, 73, 370-378, 2006a.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 15-21, 2006b.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI JUNIOR, A.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, 517-523, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, E. C. D.; SOUZA, A. F.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for Systems Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 238, 193-203, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibria for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -Oryzanol + Tocols. *Fluid Phase Equilibria*, 216, 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, 367-373, 2003.

SACORAGUE, L. A. Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.

SANTOS, R. F.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. DE T.; REQUIÃO, L.E.G., Análise Econômica. In: Azevedo, D.M.P. de; Lima, E.F. (eds.). O agronegócio da mamona no Brasil: EMBRAPA-SPI, p. 17-35, 2001.

SCHIMIDT, F. Aplicação de Alguns Modelos Quimiométricos à Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2000.

SCHNEIDER, R. C. S., Extração, Caracterização e Transformação do Óleo de Rícino. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2003.

SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of *Jatropha* Oil. *Energy Fuels*, 18, 154-159, 2004.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel Production Using Anionic Ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst. *Bioresource Technology*, 98, 416-421, 2007.

SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42, 398-401, 1997.

SOUMANOU, M. M.; BORNSCHEUER, U. T. Improvement in Lipase-catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil. *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 97-103, 2003.

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

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14, 41-52, 1997.

STRECKER, L. R.; MAZA, A.; WINNIE, G. F. Corn Oil - Composition, Processing and Utilization. In: World Conference Proceedings. Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices. *American Oil Chemists' Society, Proceedings*, p. 309-323, 1990.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, V. F. O Biodiesel e a Política de C&T Brasileira. *Química Nova*, 29, 1157, 2006.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257, 213-223, 2004.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel Production From *Jatropha* Oil (*Jatropha Curcas*) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process. *Biomass and Bioenergy*, 31, 569-575, 2007.

TIZVAR, R.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.; DUBE, M.A. Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane-Methanol System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 443-450, 2008.

TREVISAN, M. G. Aplicação de Métodos Quimiométricos de Ordem Superior e Fluorescência Molecular na Análise em Matrizes Biológicas, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2003.

TREVISAN, M. G.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; POPPI, R. J. Evolving Factor Analysis-Based Method for Correcting Monitoring Delay in Different Batch Runs for Use With PLS: On-Line Monitoring of A Transesterification Reaction by ATR-FTIR. *Talanta*, v. 74, p. 971-976, 2008.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations, 3° ed., McGraw-Hill Book Company, 1980.

TREYBAL, R. E. Liquid Extraction, 1° ed., McGraw-Hill Book Company, 1951.

VALDERRAMA, P. Avaliação de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada na Determinação de Parâmetros de Controle de Qualidade em Indústria Alcooleira por Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

VALIVETY, R. H.; JOHNSTON, G. A.; SUCKLING, C. J.; HALLING, P. J. Solvent Effects on Biocatalysis in Organic Systems: Equilibrium Position and Rates of Lipase Catalyzed Esterification. *Biotechnology & Bioengineering*, 38, 1137-1143, 1991.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 127-130, 1964.

YAGIZ, F.; KAZAN, D.; AKIN, A. N. Biodiesel Production From Waste Oils By Using Lipase Immobilized on Hydrotalcite and Zeolites. *The Chemical Engineering Journal*, 34, 262-267, 2007.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1-16, 2003.

ZHAO, J.; JIANG, X.-C.; LI, C.-X.; WANG, Z.-H. Vapor Pressure Measurement for Binary and Ternary Systems Containing a Phosphoric Ionic Liquid, *Fluid Phase Equilibria*, 247, 190-198, 2006.

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

ZHOU, W.; BOOCOCK, D.G.B. Phase Behavior of the Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 1041-1045, 2006a.

ZHOU, W.; BOOCOCK, D.G.B. Phase Distributions of Alcohol, Glycerol, and Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 1047-1052, 2006b.

ANEXO 1. Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Quimiometria, Calibração Multivariada e Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

1.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A região espectral que corresponde ao infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista da aplicação como dos instrumentos empregados, o espectro infravermelho é dividido em infravermelho próximo (NIR – do inglês “*Near Infrared*”), médio (MID – do inglês “*Middle Infrared*”) e distante (FAR – do inglês “*Far Infrared*”). A Tabela A1 apresenta os limites aproximados para cada região (VALDERRAMA, 2005).

Tabela A1. Regiões espectrais no infravermelho.

Região	Intervalo de Número de Onda ($\hat{\nu}$) – (cm^{-1})	Região em Comprimento de Onda (λ) – (nm)	Região de Frequência (ν) – (Hz)
Próximo (NIR)	4.000 a 12.800	780 a 2500	$1,2 \times 10^{14}$ a $3,8 \times 10^{14}$
Médio (MID)	200 a 4.000	2.500 a 5.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Distante (FAR)	10 a 200	5.000 a 10.000	$3,0 \times 10^{11}$ a $6,0 \times 10^{12}$

O emprego de espectroscopia no infravermelho vem sendo utilizados nos setores industriais, agrícola, petroquímico, alimentício e farmacêutico.

Atualmente, o valor, a funcionalidade e os benefícios oferecidos pela espectroscopia, principalmente no infravermelho próximo, são incontestáveis.

Devido ao reconhecimento do potencial da aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo, principalmente nas análises quantitativas, equipamentos modernos, em sua maioria interferométrica com Transformada de Fourier, vêm sendo desenvolvidos especificamente para análises nesta região e já se encontram disponíveis acessórios para análises de amostras sólidas, líquidas e gasosas, assim como amostras semi-sólidas, pastas e géis.

A espectroscopia no infravermelho próximo, além de fornecer os resultados de maneira mais rápida, é uma técnica instrumental não destrutiva, assim como não gera subprodutos tóxicos e apresenta simplicidade na preparação de amostras, sendo que a maior desvantagem da técnica é provavelmente, a baixa sensibilidade a constituintes em menores concentrações.

Para a quantificação analítica de amostras e componentes, a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, o qual fornece dados qualitativos das amostras através de espectros, necessita da aplicação de um método auxiliar denominado “quimiometria” (VALDERRAMA, 2005).

1.2 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos. A quimiometria pode ser considerada uma das áreas mais recentes da química analítica. Desde o seu surgimento no final dos anos 60, muitos métodos foram desenvolvidos tornando possível o processamento e interpretação de dados com obtenção rápida e com menor esforço.

Um exemplo importante do sucesso da utilização da quimiometria são as análises realizadas na região do infravermelho próximo, as quais, sem a utilização de modelos de calibração multivariada não apresentam possibilidades para determinações quantitativas. Assim, a quimiometria pode ser utilizada em diversas frentes de pesquisa e aplicação: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, métodos de inteligência artificial.

Dentro dessa divisão, a principal linha de pesquisa da quimiometria aplicada à química analítica tem sido a geração de modelos de regressão a partir de dados de primeira ordem, ou seja, dados que podem ser representados através de um vetor para cada amostra, sendo a geração desses modelos denominada de calibração multivariada (VALDERRAMA, 2005).

1.2.1 Métodos Quimiométricos de Ordem Superior

Dentre os métodos instrumentais de análise, raros são os absolutos, de forma que a grande maioria é realizada de forma indireta, ou seja, etapas de calibração são essenciais para a interpretação dos resultados.

Atualmente, a maioria das calibrações envolve um modelo univariado do sistema em estudo, nas quais uma relação é estabelecida entre valores escalares, entretanto, não apresentam uma boa performance na presença de interferente, pois etapas de extração, pré-concentração e/ou separação são propostas na tentativa de eliminar estas espécies indesejáveis.

Utilizando uma terminologia já existente na matemática, técnicas instrumentais que geram um único dado escalar por amostra são considerados métodos de ordem zero, pois um único valor escalar pode ser considerado como um tensor de ordem zero. Instrumentos como fotômetros de filtro, pHmetros e condutivímetros são exemplos de instrumentos de ordem zero.

A estatística aplicada a estes tipos de dados já está totalmente definida, de modo que calibrações univariadas (ou de ordem zero) são os procedimentos utilizados para a calibração destas respostas.

Vetores de dados, como cromatogramas e espectros caracterizam conjuntos de primeira ordem; conseqüentemente, possibilitam o emprego de calibrações multivariadas de primeira ordem. Embora sendo mais complexa quando comparada com o caso anterior, a estatística aplicada a estes conjuntos já se encontra definida, possibilitando a identificação de interferentes e amostras anômalas (*outliers*).

Dados de segunda ordem são gerados, de maneira geral, pelo emprego de técnicas como espectrômetro de massas seqüencial (MS-MS), cromatografia líquida com detector espectrofotométrico de arranjo de diodos (HPLC-DAD), microscopia eletrônica de varredura, entre outras (TREVISAN, 2003).

1.3 Calibração Multivariada

1.3.1 Organização dos dados multivariados

Os dados químicos multivariados podem ser arranjados na forma de uma tabela de dados, onde objetos são dispostos em linhas e variáveis em colunas. Os objetos freqüentemente são compostos químicos (amostras), e as variáveis às medidas de alguma propriedade destes compostos como absorbância, valores de concentração, pH, condutividade, tempos em sistemas de fluxo, alturas (ou áreas) de espectros cromatográficos.

A Figura A1 apresenta como os espectros no infravermelho são organizados numa matriz de dados.

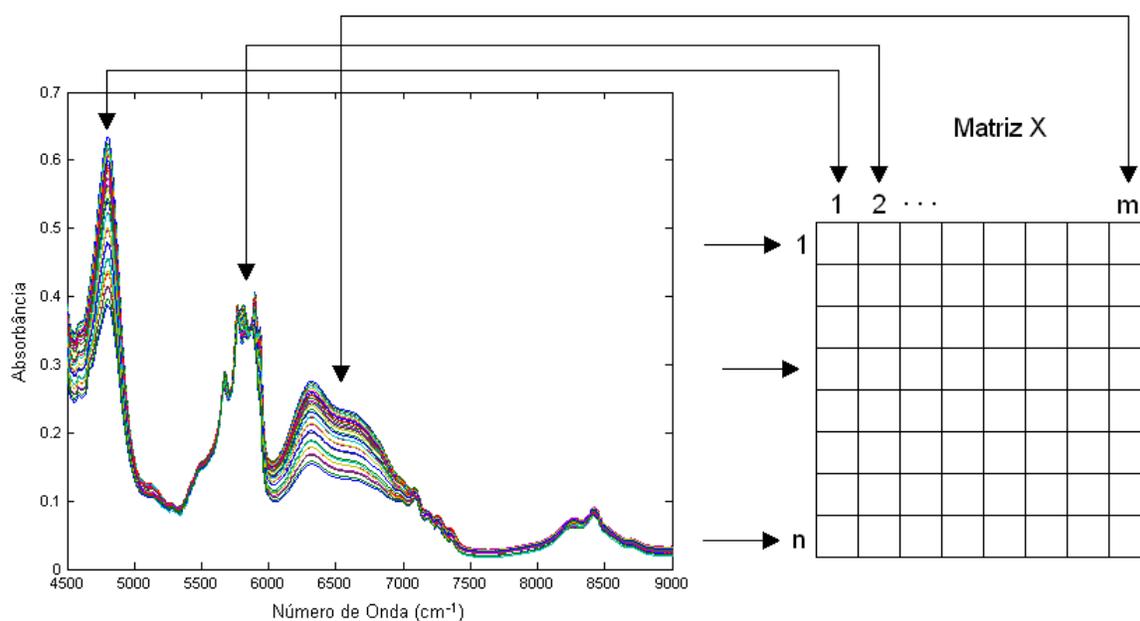


Figura A1. Organização dos dados em uma matriz X a partir de espectros no infravermelho.

As notações de álgebra linear também se aplicam a quimiometria. Um vetor é uma matriz que tem somente uma linha ou uma coluna sendo chamado de vetor

linha ou coluna, respectivamente. De acordo com a Figura A1, cada valor de absorvância num dado comprimento de onda forma um elemento de uma linha da matriz. Assim em cada linha da matriz tem-se o espectro de uma amostra (BORIN, 2003).

1.3.2 Pré-tratamento dos dados pela centralização na média

Um pré-tratamento utilizado neste trabalho e comumente aplicado para os dados obtidos pelos espectros no infravermelho próximo foi o de centrar dados na média.

Este pré-tratamento corresponde a fazer com que para cada variável seus valores tenham média zero. Isto é feito, obtendo-se o valor médio para cada variável e subtraindo-o de cada um dos termos da variável correspondente.

Com isso, ocorre a mudança do sistema de coordenadas para o centro de dados, ou seja, translada o eixo de coordenadas para um centro. Este procedimento é aplicado às colunas da matriz.

A Equação (A1) apresenta como a média é centrada:

$$x_{i,j,\text{centrado}} = x_{i,j} - \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,j}}{n} \quad (\text{A1})$$

onde $x_{i,j,\text{centrado}}$ é o valor final da variável já centrado na média, $x_{i,j}$ é o valor original da variável e n é o número de variáveis.

A Figura A2 apresenta uma representação gráfica da centralização na média sobre um conjunto de dados com 3 variáveis (x_1 , x_2 , x_3). A correção é realizada da seguinte maneira (BORIN, 2003):

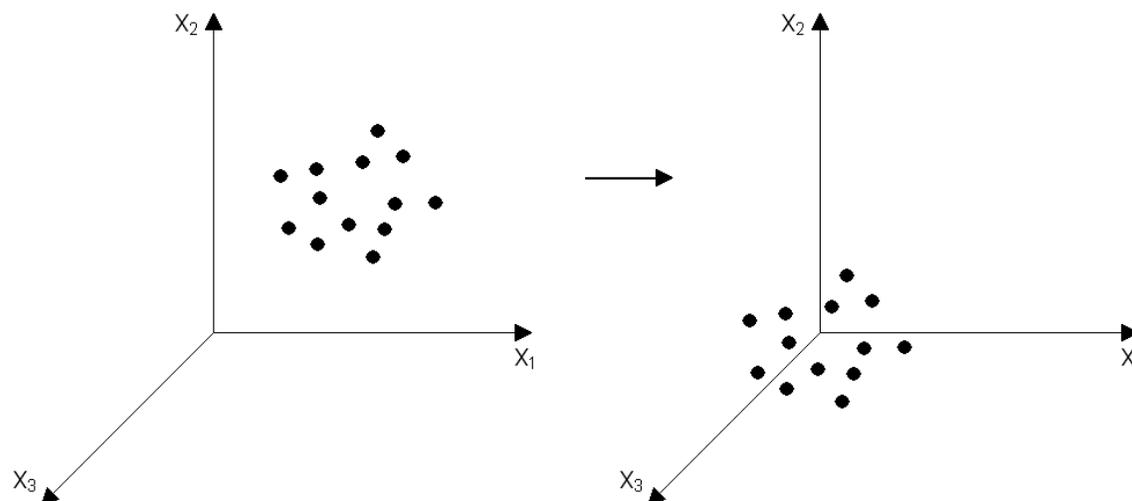


Figura A2. Representação gráfica da centralização na média dos dados.

1.3.3 Descrição da geração do modelo de calibração multivariada

A geração de um modelo de calibração multivariada significa desenvolver expressões matemáticas que, de algum modo, possam descrever o comportamento de uma variável de interesse. Em todos os casos estas variáveis serão chamadas de variáveis dependentes e designadas pela letra Y.

Para a geração do modelo deve-se ter, primeiramente, alguma informação sobre a variável dependente. As informações sobre o comportamento destas variáveis são fornecidas por outras, as chamadas variáveis independentes. Exemplos dessas são os sinais analíticos que podem ser relacionados com as concentrações das substâncias. Estas novas variáveis serão designadas pela letra X.

Os modelos envolvem ainda constantes que serão chamadas de coeficientes que controlam o comportamento do modelo e são estimadas a partir dos dados (variáveis). Tem-se o modelo matemático segundo a Equação (A2).

$$Y = f(x) = bX \quad (A2)$$

O modelo matemático consiste em estabelecer relações entre as variáveis dependentes e independentes, via alguma função de transferência. A complexidade matemática do modelo irá depender do processo que está sendo estudado. De qualquer forma, o modelo gerado deve ser o mais realístico possível, ou seja, ele deve descrever adequadamente a relação entre X e Y.

Atualmente, com o avanço da instrumentação e o uso de computadores tem sido estimulado o uso de modelos de calibração multivariada a qual envolve três fases: a geração do modelo (calibração), a verificação de sua validade (se o modelo gerado é realístico) e a previsão de amostras desconhecidas.

Na fase de calibração forma-se uma matriz com as respostas instrumentais (variáveis independentes – X) e uma outra matriz com as concentrações das substâncias (variáveis dependentes – Y). Os dados utilizados nesta etapa constituem o conjunto de treinamento. A partir disso, desenvolve-se um modelo matemático adequado que melhor possa reproduzir Y a partir dos dados de X.

O modelo matemático desenvolvido na calibração é, então, utilizado na fase de previsão para estimar as concentrações dos constituintes de novas amostras, a partir de suas respostas instrumentais (variáveis independentes). Na Figura A3 está representado o procedimento adotado para a geração das matrizes X e Y.

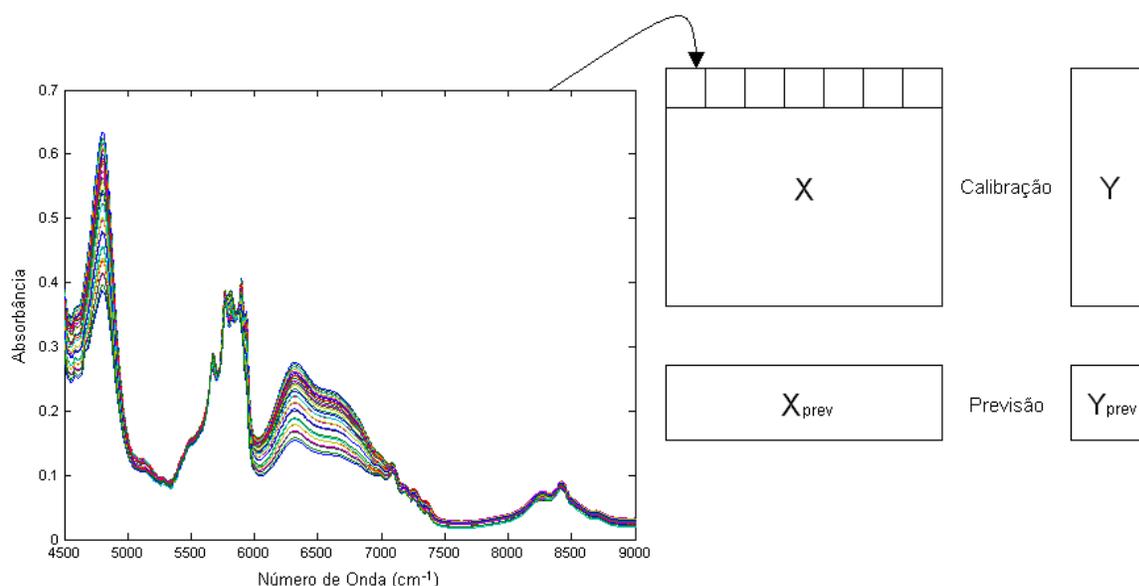


Figura A3. Organização dos dados para a calibração multivariada.

Na Figura A3, X é a matriz de variáveis independentes. As linhas desta matriz correspondem às amostras e as colunas são formadas pelos valores das intensidades do espectro em cada número de onda (a flecha, apresentada na Figura A3, indica esse procedimento – formação da primeira linha da matriz de dados com o espectro de uma amostra, as demais linhas são formadas pelos dados de espectros de outras amostras). O Y é a matriz de variáveis dependentes. Suas linhas correspondem às mesmas amostras daquelas de X e as colunas são formadas pelos valores das concentrações destas amostras.

Na fase de previsão, X_{prev} é a matriz formada com o uso de novas amostras da mesma forma que a matriz X. Esta, juntamente com o modelo desenvolvido é utilizada para prever os valores das concentrações destas novas amostras e conseqüentemente determina a matriz Y_{prev} na Figura A3 (BARTHUS, 1999).

Entretanto, para a quantificação de amostras com composições desconhecidas o modelo de calibração deve ser gerado através de métodos de regressão de dados multivariados.

Uma diversidade de métodos de regressão vem sendo utilizado em química analítica para a geração de modelos de calibração multivariada, dentre esses os mais empregados tem sido a regressão linear múltipla (MLR, do inglês “*Multiple Linear Regression*”), a regressão por componentes principais (PCR, do inglês “*Principal Components Regression*”), a análise de componentes principais (PCA, do inglês “*Principal Component Analysis*”) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês “*Partial Least Squares*”). Tem-se verificado que a maioria dos métodos de calibração multivariada empregados em espectroscopia utiliza ajuste linear entre as variáveis, uma vez que este representa o modelo de mais fácil elaboração e interpretação. Embora bastante robustos na análise simultânea de sistemas/misturas com várias espécies, estas técnicas necessitam grandes conjuntos de amostras para a calibração, assim como exigem um conhecimento *a priori* da composição do sistema (BARTHUS, 1999).

No caso deste trabalho, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada por tratar-se de dados experimentais de 1° ordem, entretanto para um melhor entendimento serão apresentados a seguir os métodos PCA e PLS.

1.3.4 Análise dos Componentes Principais (PCA)

Os modelos PCA (Análise dos Componentes Principais) e PLS (Mínimos Quadrados Parciais) são modelos baseados no redimensionamento das variáveis através da geometria vetorial e utilizam conceitos como autovalores, autovetores e espaço das variáveis. O PCA utiliza como técnica de ortogonalização a mudança de base vetorial.

O objetivo do PCA é projetar os dados originais de grande dimensão para dimensões menores e transformar dados complexos para que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais fáceis de visualizar.

Para isso, a matriz original X , como apresentada na Figura A3, dispõe os dados químicos multivariados chamados objetos (por exemplo, compostos químicos) em linhas e as variáveis (concentração, pH, etc.) em colunas.

O PCA decompõe a matriz X em um produto de dois vetores chamados de *scores* e *loadings* e assim gera duas matrizes menores – as matrizes de *scores* (T) e *loadings* (P), como é apresentado na Figura A4.

O primeiro passo para a análise de componentes principais é a formação da matriz de variância/covariância dos dados (Z) que irá isolar a fonte de variação dos dados:

$$Z = X^T X \quad (A3)$$

A matriz de covariância é, então, diagonalizada por uma transformação unitária:

$$\Lambda = P^{-1} Z P \quad (A4)$$

em que Λ é uma matriz diagonal cujos elementos são autovalores de Z , P é a matriz de autovetores, denominada *loadings*.

Basicamente, os *loadings* formam uma nova base ortonormal que explica a variância dos dados de X e a projeção dos dados nessa base é denominada

scores (T). Desse modo, os dados são decompostos por um conjunto de vetores *scores* e *loadings*:

$$X = TP^T \quad (A5)$$

O conjunto *scores* e *loadings* é denominado componente principal (PC). A Figura A4 ilustra a decomposição da matriz X de dimensão (n x m) pela análise de componentes principais até A componentes principais.

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_1^T} \\ l \end{array} + \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_2} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_2^T} \\ l \end{array} + \dots + \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_A^T} \\ l \end{array}$$

Figura A4. Decomposição em componentes principais por PCA.

Assim, X é a matriz original constituída de n linhas (objetos) e m colunas (variáveis); T (t_1, t_2, t_A) são as matrizes de *scores* com n linhas e l colunas (número de componentes principais); P (p_1^T, p_2^T, p_A^T) são as matrizes de *loadings* com l linhas e m colunas.

Os componentes principais são determinados baseados no critério de variância máxima. Cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância, que não é modelado pelos componentes anteriores.

De acordo com isso, o máximo de variância dos dados é contido no primeiro componente principal. No segundo componente, há mais informação que o terceiro e, assim, sucessivamente (VALDERRAMA, 2005).

A Figura A5 representa graficamente dois componentes principais (CP) no caso de 2 variáveis (j_1 e j_2) (SCHIMIDT, 2000).

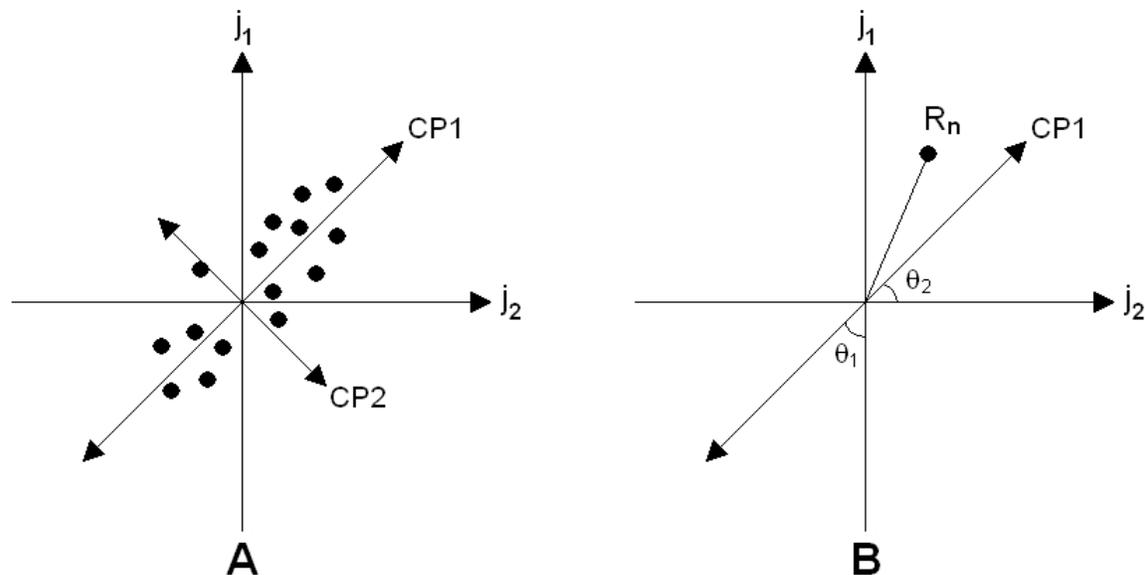


Figura A5. Representação gráfica de dois componentes principais no caso de duas variáveis: os *scores* são as projeções das amostras na direção do componente principal; os *loadings* são cossenos dos ângulos entre os eixos originais.

Na parte A da Figura A5 é representado o gráfico de pontos de uma matriz $X_{15 \times 2}$ em um espaço de $j = 2$ variáveis. Cada ponto pode representar uma amostra que possui intensidades de absorção nos comprimentos de onda indicados pelos eixos j_1 e j_2 . CP1 é a reta que melhor se ajusta aos pontos, ou seja, esta reta obtida por mínimos quadrados é aquela, entre todas as possíveis, que contém o máximo de variância dos dados, ou seja, ela exibe o máximo de informação estatística. Esta reta corresponde ao primeiro componente principal.

A reta CP2 corresponde ao segundo componente principal e explica a maior quantidade de informação não descrita pelo primeiro componente. Esta reta CP2 deve ser ortogonal a CP1, ou seja, possuir um ângulo de 90 graus entre as duas retas. Na parte B da Figura A5 podemos observar um objeto genérico R_n , em que o score deste ponto corresponde a sua projeção sobre a reta do componente principal CP1. Os *loadings* são os cossenos dos ângulos θ_1 e θ_2 entre a reta do componente principal e cada variável j (SCHIMIDT, 2000).

Resumindo, a Análise de Componentes Principais (PCA) tem como objetivo encontrar combinações lineares das variáveis independentes, de modo a reduzir suas dimensões a um conjunto menor de parâmetros que ainda descreva suas características; por isso ela também é conhecida como uma técnica de compressão de dados.

Na análise PCA, a matriz de variáveis independentes é decomposta em uma soma de um produto de vetores, que não podem mais serem reduzidos como apresenta a Equação (A6).

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_A p_A^T \quad (A6)$$

onde X é a matriz original de variáveis instrumentais, (t_1, t_2, t_A) são as matrizes de *scores* e (p_1^T, p_2^T, p_A^T) são as matrizes de *loadings*. Esta Equação (A6) é a representação matemática dos parâmetros *scores* e *loadings* e na Figura A5 é possível observar sua representação gráfica.

As combinações lineares das variáveis originais nas novas coordenadas (que podem ser denominadas de Fatores, Componentes Principais ou Variáveis Latentes) podem ser representadas matematicamente pelos *scores* do primeiro componente principal definidos como:

$$t_{11} = x_{11}p_{11} + x_{12}p_{21} + \dots + x_{1m}p_{m1} \quad (A7)$$

$$t_{21} = x_{21}p_{11} + x_{22}p_{21} + \dots + x_{2m}p_{m1} \quad (A8)$$

$$t_{n1} = x_{n1}p_{11} + x_{n2}p_{21} + \dots + x_{nm}p_{m1} \quad (A9)$$

Devido à grande fração de variância usualmente descrita pelo primeiro, segundo e terceiro componentes, os dados podem ser visualizados plotando-se os *scores* de um componente contra outro.

O método mais simples usado para PCA em química analítica é o algoritmo NIPALS (do inglês “*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*”) (BORIN, 2003).

O número máximo de componentes principais obtidos (PCs) é igual ao número de vetores de dados utilizados (posto da matriz X de dados independentes), sendo que, nem todas as PCs possuem informações úteis. Normalmente, as últimas PCs modelam ruído inerente aos dados. Sendo assim, a eliminação das PCs freqüentemente aumenta a relação sinal/ruído.

Para a determinação do número correto de PC o método mais utilizado consiste no método de Validação Cruzada (CV – do inglês, “*Cross Validation*”), o qual se baseia na habilidade de previsão de um modelo gerado por parte de um conjunto de dados seguido pela previsão do restante do conjunto de dados, que é realizada pelo modelo gerado. Posteriormente será apresentada uma descrição do Método de Validação Cruzada.

Idealmente, o número de PC deveria ser igual ao número de espécies químicas presentes na amostra. Isso permite que técnicas quimiométricas, que empregam PCA, possam ser utilizadas em circunstâncias onde se deseja determinar apenas algumas espécies de interesse em um meio complexo. Essa propriedade também é referida como vantagem de primeira ordem, que faz com que interferentes na amostra possam ser modelados, desde que estejam presentes no desenvolvimento do modelo. Assim, a seletividade do sinal analítico deixa de ser essencial, como é nos modelos univariados (VALDERRAMA, 2005).

1.3.5 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é considerada o método de regressão mais utilizado para a geração de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem.

Este método não requer um conhecimento exato de todos os componentes presentes nas amostras podendo realizar a previsão de amostras mesmo na presença de interferentes, desde que estes também estejam presentes por ocasião da geração do modelo (vantagem de primeira ordem).

O método PLS consiste em decompor as matrizes de dados X (variáveis independentes) e Y (variáveis dependentes) em uma soma de produto de dois

vetores (os *scores* e os *loadings*).

Sabe-se que é possível representar uma matriz de dados, sem a perda de informação estatística útil, pela sua matriz de *scores*, com a vantagem de não haver correlação entre as variáveis.

Isto é exatamente o que se faz no PLS, ou seja, tanto a matriz de variáveis independentes (X) como a das variáveis dependentes (Y) são representadas por seus *scores*, utilizando a redução de variáveis pela análise de componentes principais (PCA), apresentada anteriormente.

Para o método de regressão PLS a decomposição da matriz X realizada pelo PCA é feita de forma dependente do vetor Y, de forma que cada PC do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre X e Y e passa a receber a terminologia de Variável Latente (VL).

O modelo PLS é obtido através de um processo iterativo, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os *loadings* para a determinação dos *scores* e o ajuste por uma função linear dos *scores* da matriz X aos *scores* da matriz Y de modo a minimizar os desvios.

Essa otimização simultânea ocasiona pequenas distorções nas direções dos *loadings*, de modo que, rigorosamente eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. No entanto, são essas pequenas redundâncias que otimizam a relação linear entre os *scores* e estas distorções da ortogonalidade entre os PCs no PLS fazem com que os mesmos não sejam mais componentes principais (que são ortogonais) e sim variáveis latentes.

A regressão por mínimos quadrados parciais estende o conceito do modelo inverso (propriedade como função da resposta instrumental) trocando as variáveis originais por um subconjunto truncado das variáveis latentes dos dados originais.

Considerando um caso geral para a determinação de mais de uma espécie de interesse, logo Y é uma matriz de dimensão (n x z), onde z é o número de colunas de Y, tem-se a decomposição de ambas as matrizes X de dimensão (n x m) e Y em suas matrizes de *scores* e *loadings* (VALDERRAMA, 2005):

$$X = TP^T + E_x = \sum t_A p_A^T + E_x \quad (A10)$$

$$Y = UQ^T + E_y = \sum u_A q_A^T + E_y \quad (A11)$$

em que, X é a matriz de respostas instrumentais, Y é a matriz de respostas da propriedade de interesse obtida por metodologia padrão, T e U são os *scores* de X e Y, respectivamente, P e Q são os *loadings* de X e Y, respectivamente, E_x e E_y corresponde a matriz de resíduos composta pelas variáveis latentes descartadas, ou seja, as matrizes que contém a parte não modelada.

Entre os *scores* de X e os *scores* de Y, uma relação linear é, então, estabelecida:

$$\hat{u} = b_A \hat{t}_A \quad (A12)$$

em que, b_A é o vetor de coeficientes de regressão do modelo linear para cada variável latente, obtido através de:

$$b_A = \frac{u_A^T t_A}{t_A^T t_A} \quad (A13)$$

A Figura A6 ilustra a decomposição das matrizes X e Y no produto das matrizes de *scores* e *loadings*.

A decomposição pode ser realizada através de diversos algoritmos que procedem a referida decomposição por passos diferentes chegando ao final em resultados praticamente iguais.

O PLS é baseado numa extensão do algoritmo NIPALS (mínimos quadrados parciais não linear iterativo) e serve como exemplo desta decomposição (VALDERRAMA, 2005).

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} m \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{X} = \begin{array}{c} | \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{t}_1 \begin{array}{c} m \\ \square \\ | \end{array} \mathbf{p}_1^T + \dots + \begin{array}{c} | \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{t}_A \begin{array}{c} m \\ \square \\ | \end{array} \mathbf{p}_A^T + \begin{array}{c} m \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{E}_x \\
 \\
 \begin{array}{c} z \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{Y} = \begin{array}{c} | \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{u}_1 \begin{array}{c} | \\ \square \\ | \end{array} \mathbf{q}_1^T + \dots + \begin{array}{c} | \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{u}_A \begin{array}{c} | \\ \square \\ | \end{array} \mathbf{q}_A^T + \begin{array}{c} z \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{E}_y
 \end{array}$$

Figura A6. Decomposição em variáveis latentes das matrizes X e Y para modelos PLS.

O algoritmo NIPALS decompõe iterativamente a matriz de dados em uma soma do produto de *scores* e *loadings* até o número de variáveis latentes A:

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^A \mathbf{t}_i \mathbf{p}_i = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1 + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{t}_A \mathbf{p}_A \quad (\text{A14})$$

Para a primeira VL (A = 1) os seguintes passos são realizados para a matriz X:

1. Um vetor x qualquer de X é denominado \mathbf{t}_A .
2. O seguinte cálculo é realizado para a primeira estimativa do conjunto dos *loadings*:

$$\mathbf{p}_A^T = \frac{\mathbf{t}_A^T \mathbf{X}}{\mathbf{t}_A^T \mathbf{t}_A} \left(= \frac{\mathbf{u}_A^T \mathbf{X}}{\mathbf{u}_A^T \mathbf{u}_A} \right) \quad (\text{A15})$$

3. A estimativa do conjunto dos *loadings* é normalizada para comprimento 1, ou seja, a estimativa do autovetor é autoescalada:

$$p_{A,\text{norm}}^T = \frac{p_A^T}{\|p_A^T\|} \quad (\text{A16})$$

4. Primeira estimativa dos *scores* baseada nos *loadings* estimados no passo 3.

$$t_A = \frac{Xp_A}{p_A^T p_A} \quad (\text{A17})$$

5. Comparação de t_A obtido no passo 2 e no passo 4. Se forem iguais, o algoritmo para e o procedimento inicia-se para a segunda variável latente, caso contrário, se forem diferentes, retorna-se ao passo 2 até convergir.

6. Os efeitos da primeira VL são removidos pela subtração do produto dos *scores* e *loadings* da matriz original:

$$X_A = X_{A-1} - t_A p_A \quad (\text{A18})$$

Para a primeira VL ($A=1$) os seguintes passos são realizados para a matriz Y :

1. Um vetor y qualquer de Y é denominado u_A .
2. O seguinte cálculo é realizado para a primeira estimativa do conjunto dos *loadings*:

$$q_A^T = \frac{u_A^T Y}{u_A^T u_A} \left(= \frac{t_A^T Y}{t_A^T t_A} \right) \quad (\text{A19})$$

3. A estimativa do conjunto dos *loadings* é normalizada para comprimento 1, ou seja, a estimativa do autovetor é autoescalada:

$$q_{A,\text{norm}}^T = \frac{q_A^T}{\|q_A^T\|} \quad (\text{A20})$$

4. Primeira estimativa dos *scores* baseada nos *loadings* estimados no passo 3.

$$u_A = \frac{Yq_A}{q_A^T q_A} \quad (A21)$$

5. Comparação de u_A obtido no passo 2 e no passo 4. Se forem iguais, o algoritmo para e o procedimento se inicia para a segunda variável latente, caso contrário, se forem diferentes, retorna-se ao passo 2 até convergir.

6. Os efeitos da primeira VL são removidos pela subtração do produto dos *scores* e *loadings* da matriz original:

$$Y_A = Y_{A-1} - u_A q_A \quad (A22)$$

Os passos descritos acima para o algoritmo são escritos como relações completamente separadas entre as matrizes X e Y. O caminho no qual um único algoritmo pode implementar informação com relação às duas matrizes simultaneamente é dado no NIPALS no passo 2, para ambos os casos. Assim, esse algoritmo pode ser escrito como:

Para a primeira VL ($A=1$) os seguintes passos são realizados para as matrizes X e Y simultaneamente:

1. Um vetor y qualquer de Y é denominado u_A .
2. O seguinte cálculo é realizado para a primeira estimativa do conjunto dos *loadings* de X:

$$w_A^T = \frac{u_A^T X}{u_A^T u_A} \quad (A23)$$

3. A estimativa do conjunto dos *loadings* de X é normalizada para comprimento 1, ou seja, a estimativa do autovetor é autoescalada:

$$w_{A,\text{norm}}^T = \frac{w_A^T}{\|w_A^T\|} \quad (\text{A24})$$

4. Primeira estimativa dos *scores* de X baseada nos *loadings* estimados anteriormente no passo 3.

$$t_A = \frac{Xw_A}{w_A^T w_A} \quad (\text{A25})$$

5. O seguinte cálculo é realizado para a primeira estimativa do conjunto de *loadings* de Y:

$$q_A^T = \frac{t_A^T Y}{t_A^T t_A} \quad (\text{A26})$$

6. A estimativa do conjunto dos *loadings* de Y é normalizada para comprimento 1, ou seja, a estimativa do autovetor é autoescalada:

$$q_{A,\text{norm}}^T = \frac{q_A^T}{\|q_A^T\|} \quad (\text{A27})$$

7. Primeira estimativa dos *scores* de Y baseada nos *loadings* do passo 6.

$$u_A = \frac{Yq_A}{q_A^T q_A} \quad (\text{A28})$$

8. Como o algoritmo não fornece os valores de t ortogonais, os p^T são substituídos por w^T e um passo extra é incluído depois da convergência tornando os valores de t ortogonais:

$$p = \frac{t^T X}{t^T t} \quad (\text{A29})$$

9. Comparação de t_A obtido no passo 4 com o do passo da iteração anterior. Se forem iguais o algoritmo pára e o procedimento inicia-se para a segunda variável latente, caso contrário, se forem diferentes, retorna-se ao passo 2 até convergir.

10. Os efeitos da primeira VL são removidos pela subtração do produto dos *scores* e *loadings* da matriz original:

$$X_A = X_{A-1} - t_A p_A \quad (A30)$$

$$Y_A = Y_{A-1} - u_A q_A \quad (A31)$$

No caso de se ter um vetor y ao invés de uma matriz, os passos de 5 a 9 podem ser omitidos pois $q=1$. Quando um modelo de calibração por PLS é gerado a partir de uma matriz de dados X e um vetor de variáveis dependentes, o método é conhecido como PLS1.

Esse processo é repetido até o número de variáveis latentes desejado ou definido. No final do processo a variância explicada pela primeira VL será maior que a variância explicada pela segunda VL e a terceira VL explicará uma variância menor que a segunda VL, e assim sucessivamente até o número de VL definido e o algoritmo, geralmente, converge rapidamente.

O coeficiente de regressão, \hat{B}_{PLS} é encontrado através de:

$$\hat{B}_{PLS} = W(P^T W)^{-1} q \quad (A32)$$

E o modelo pode ser representado como (VALDERRAMA, 2005):

$$Y = X \hat{B}_{PLS} \quad (A33)$$

A Figura A7 apresenta uma representação geométrica do PLS com uma variável latente modelando os dados do bloco de variáveis independentes (x) e o

das variáveis (y). Os dados de X são formados por três variáveis e os dados de Y por duas variáveis (BARTHUS, 1999).

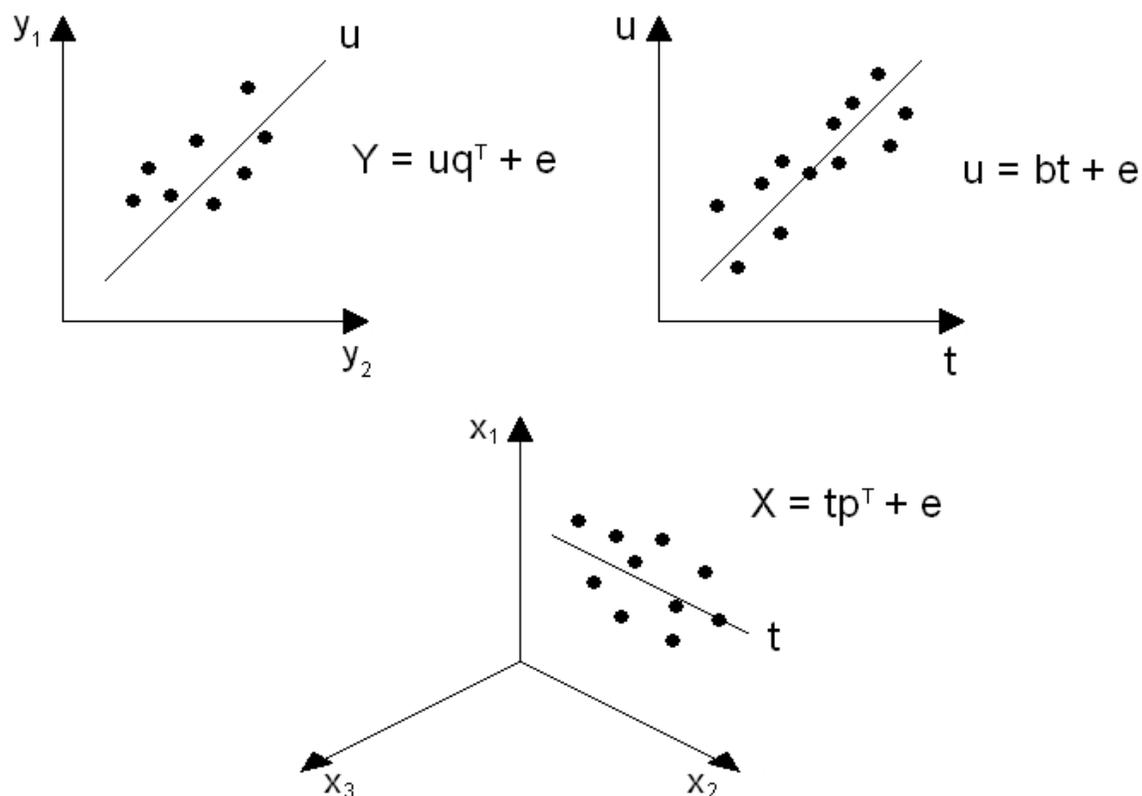


Figura A7. Representação geométrica do PLS com uma variável latente modelando os dados de X (variáveis independentes) e Y (variáveis dependentes).

1.3.6 Métodos de Validação

No item “4.3.4 - Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (pág. 53)” foi descrito detalhadamente como os padrões de calibração e validação foram construídos e selecionados para a geração dos modelos de calibração utilizados para quantificar as composições mássicas dos sistemas estudados neste trabalho. Como mencionado anteriormente, neste trabalho foi utilizado espectroscopia no infravermelho próximo e a calibração multivariada.

Para gerar os modelos de calibração a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada e um método chamado de validação cruzada (*cross validation*) foi utilizado para avaliar o poder de previsão dos modelos.

Relembrando, a geração do modelo quimiométrico baseado no PLS pode ser dividida nas seguintes etapas:

- Calibração: nesta etapa são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a geração de um modelo matemático que melhor se ajuste aos dados espectrais e os valores de referência do parâmetro desejado.
- Validação: verifica a robustez do modelo gerado, isto é feito avaliando o erro de previsão de amostras do conjunto de calibração (validação interna), também conhecida como validação cruzada, ou e amostras externas ao modelo (validação externa).
- Previsão: avalia o poder preditivo do modelo gerado utilizando amostras do conjunto que não participaram da etapa de calibração. Esse conjunto de amostras é também conhecido como conjunto de previsão.

A etapa de validação, interna e externa, é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo gerado é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado (SACORAGUE, 2004).

Entretanto, um importante fator a ser considerado é no que diz respeito ao número de variáveis latentes utilizados na construção dos modelos. A correta seleção deste número é de fundamental importância nos resultados a serem obtidos.

O objetivo é selecionar um número de fatores com informações suficientes que permita modelar o sistema sem superajuste. Quanto maior o número de variáveis latentes, melhor é o ajuste no modelo de calibração, mas também são

incluídos ruídos e, por outro lado, poucas variáveis latentes podem fornecer resultados não satisfatórios e deixar informações importantes sem serem modeladas, uma vez que toda a informação disponível dos dados originais não estará sendo utilizada.

Tanto a escolha de um número excessivo como a escolha de um número pequeno de variáveis latentes podem resultar em uma baixa capacidade de previsão para amostras futuras.

Existem várias maneiras de se determinar o número ideal de variáveis latentes e a validação cruzada é um dos métodos mais utilizados para esse fim.

A validação cruzada pode ser realizada em blocos, ou seja, um número determinado de amostras é deixado de fora no processo de geração do modelo e a seguir essas amostras são previstas pelo modelo gerado, ou ainda por um caso conhecido como “*leave one out*” (deixe um fora), onde uma amostra é deixada de fora no processo de construção do modelo e a seguir essa amostra é prevista pelo modelo gerado. O método de validação cruzada “*leave one out*” (deixe um fora) foi adotado neste trabalho (BORGES NETO, 2005).

Assim, neste método de validação, as mesmas amostras são usadas para modelar e validar o modelo construído.

A partir de um conjunto de amostras (n), $n-1$ amostras são utilizadas para a geração do modelo de calibração, ou seja, uma amostra é deixada fora da construção do modelo. Um modelo é gerado com as amostras que sobraram utilizando-se apenas 1 variável latente nos cálculos. A seguir, a amostra que foi retirada é utilizada para a previsão e um valor calculado para esta amostra é gerado e armazenado para cálculos posteriores. O processo é repetido até que cada amostra tenha sido excluída uma vez do modelo de calibração. A previsão calculada de cada amostra é então comparada com o valor real da mesma amostra. Esse cálculo é efetuado até o número de variáveis latentes inicialmente escolhidos e que todas as amostras tenham sido previstas e a raiz da soma do quadrado dos erros de validação cruzada (*RMSECV* – do inglês “*Root Mean Square Error of Cross Validation*”) é calculada:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,calc} - y_{i,real})^2}{n}} \quad (A34)$$

onde $y_{i,calc}$ e $y_{i,real}$ são os valores calculados e reais para a propriedade de interesse, respectivamente, n é o número de amostras de calibração e o subscrito “ i ” é o número da amostra (BORGES NETO, 2005).

Como apresentado anteriormente no item 4.3.4 (pág. 53) para se avaliar a qualidade do modelo matemático gerado as estimativas dos erros de previsão das amostras do conjunto de calibração (validação interna) ou do conjunto de amostras que não participaram da calibração (validação externa) foram calculadas. Assim, na validação externa os fatores calculados foram o erro relativo (E_R – Equação 20, pág. 56), o coeficiente de correlação quadrado (R^2), e o $RMSEP$ (raiz do erro quadrático médio de predição - Equação 21, pág. 56). Na validação interna, os modelos foram avaliados pelo $RMSEC$ (raiz do erro quadrático médio de calibração - Equação 21) e $RMSECV$ (raiz do erro quadrático médio de validação cruzada - Equação 21).

Pode-se destacar que baixos valores de $RMSEC$, $RMSECV$ e $RMSEP$ podem indicar que o modelo gerado é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas, enquanto que altos valores sugerem que o modelo é de baixa qualidade.

Na etapa de validação (interna e externa) é determinado o número de fatores ou variáveis latentes necessários para a geração dos modelos baseados no PLS.

Para isso é utilizado o gráfico de número de variáveis latentes *versus* o valor de $RMSECV$ ou do valor de $RMSEP$, dependendo do tipo de validação utilizada. A Figura A8 apresenta um exemplo cujo modelo foi gerado empregando o PLS e a validação cruzada (interna) (SACORAGUE, 2004).

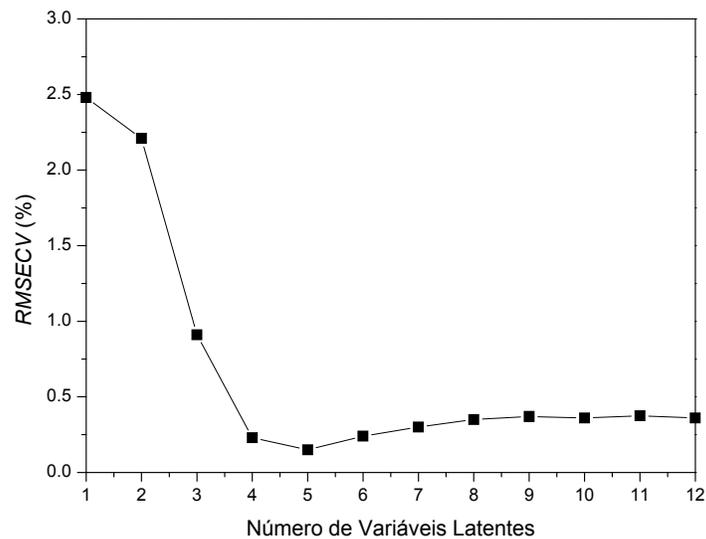


Figura A8. Gráfico do número de variáveis latentes em função do *RMSECV* para o modelo de calibração multivariada.

Como pode ser observado na Figura A8, o número mínimo de variáveis latentes neste modelo seria quatro, pois a utilização de um número inferior resulta em erros de previsão elevados devido à exclusão de variáveis com informações importantes a respeito do parâmetro de interesse.

Um modelo com cinco variáveis latentes poderia ser utilizado, neste caso, pois pelo gráfico o menor valor de *RMSECV* foi obtido para esta variável (TREVISAN et al., 2008; BAPTISTA et al., 2008; FELIZARDO et al., 2007).

Já o emprego de seis ou mais variáveis latentes, além de aumentar a complexidade do modelo, causaria também um aumento do erro de previsão devido ao ajuste excessivo do modelo, na qual há a inclusão de ruído.

Neste caso a seleção do modelo com quatro ou cinco variáveis latentes poderia ser decidida com o auxílio dos demais erros como *RMSEP*, *RMSEC* e o erro relativo calculado pela diferença entre os valores preditos e os valores reais dos padrões de validação externa. Entretanto, o uso do erro relativo para esta decisão pode ser considerada mais realística e usual, pois da mesma forma que para o *RMSECV*, os erros relativos podem ser calculados individualmente para

cada variável latente e assim serem utilizados para esta seleção do melhor modelo para predição de amostras desconhecidas.

1.4 Detalhes do Uso da Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo Utilizada na Quantificação das Composições das Fases em Equilíbrio

Neste item serão apresentados detalhes da aplicação da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo e da calibração multivariada. Nas figuras a seguir poderão ser observados os espectros coletados para os componentes puros utilizados neste trabalho. Na Figura A9 são apresentados os espectros no infravermelho próximo coletados a 25 °C para os óleos de soja refinado, óleo de soja degomado e para o biodiesel etílico produzido a partir do óleo de soja refinado.

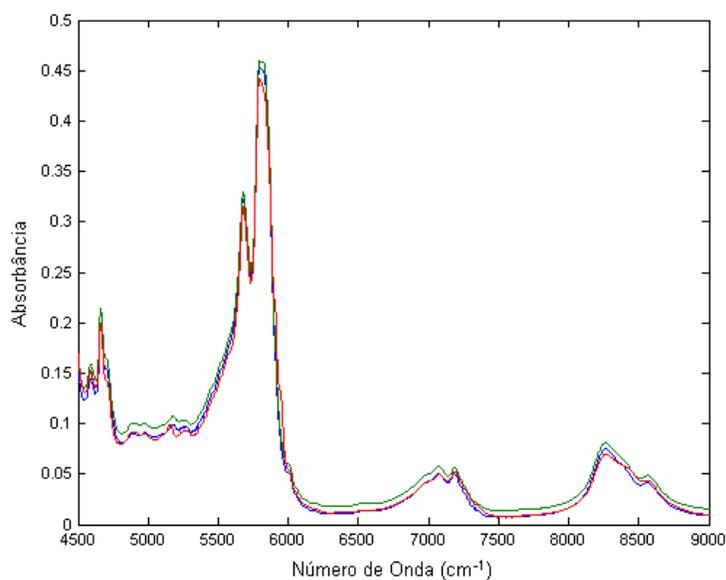


Figura A9. Espectros de absorvância x número de onda coletados a 25 °C para componentes puros na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} : (—) óleo de soja refinado; (—) óleo de soja degomado; (—) biodiesel etílico.

Na Figura A10 são apresentados os espectros NIR para os demais óleos vegetais utilizados neste trabalho, os quais foram coletados a 25 °C, exceto para o óleo de palma refinado, o qual só pode ser coletado a 45 °C.

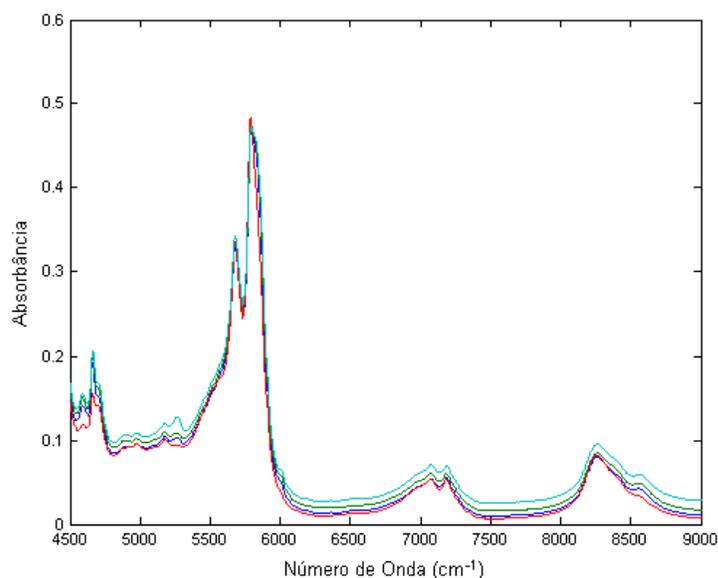


Figura A10. Espectros de absorvância x número de onda coletados a 25 °C para componentes puros na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} : (—) óleo de canola refinado; (—) óleo de milho refinado; (—) óleo de palma refinado, coletado a 45 °C; (—) óleo de algodão neutro.

Pode ser observado nas Figuras A9 e A10 que os espectros de todos os óleos e também do biodiesel são muito semelhantes, devido às composições semelhantes entre eles. No caso do óleo de palma, medido em uma temperatura diferente, 45 °C, a região espectral foi semelhante aos outros óleos. Entretanto, quando se coleta espectros de uma mistura de (óleo de soja + etanol + hexano) em diferentes temperaturas, estes espectros apresentam variação maior na região espectral e por isso modelos de calibração devem ser desenvolvidos em cada temperatura trabalhada. A Figura A11 apresenta os espectros para a mistura coletados a (25, 40 e 55) °C. Adicionalmente, espectros dos solventes utilizados neste trabalho foram coletados e podem ser observados na Figura A12.

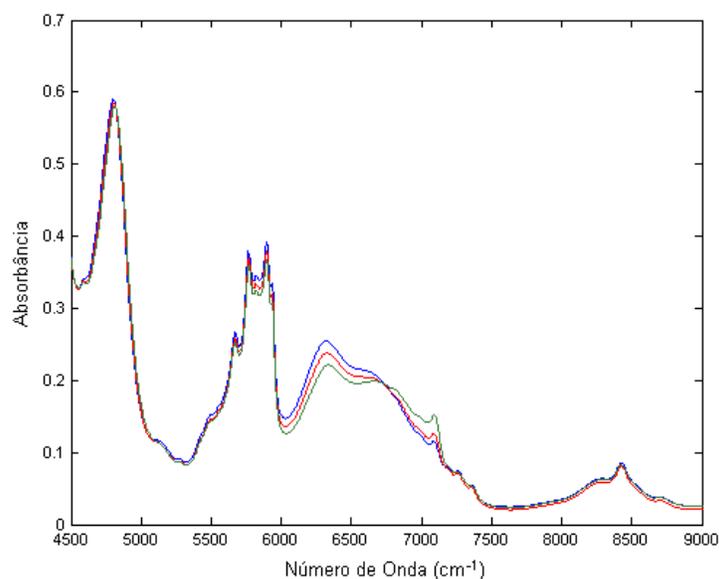


Figura A11. Espectros de absorvância x número de onda coletados em diferentes temperaturas para uma mistura contendo óleo de soja refinado + etanol + hexano na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} : (—) 25 °C; (—) 40 °C; (—) 55 °C.

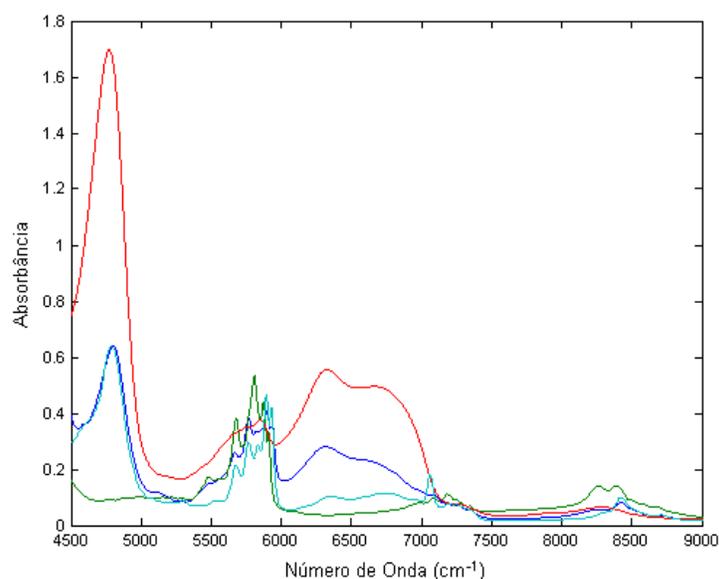


Figura A12. Espectros de absorvância x número de onda coletados a 25 °C para os solventes utilizados neste trabalho na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} : (—) etanol anidro; (—) hexano; (—) glicerol; (—) 2-metil-2-butanol.

Como mencionado anteriormente, na metodologia baseada em espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada para a quantificação das frações mássicas dos componentes em equilíbrio, após a seleção dos padrões de calibração e validação para cada fase, alcoólica e oleosa, os espectros eram medidos em duplicatas e utilizados, posteriormente, para desenvolver os modelos de calibração.

As Figuras A13 e A14 apresentam os 30 espectros utilizados para gerar os modelos de calibração das fases alcoólica e oleosa, respectivamente, na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} , para o sistema ternário óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

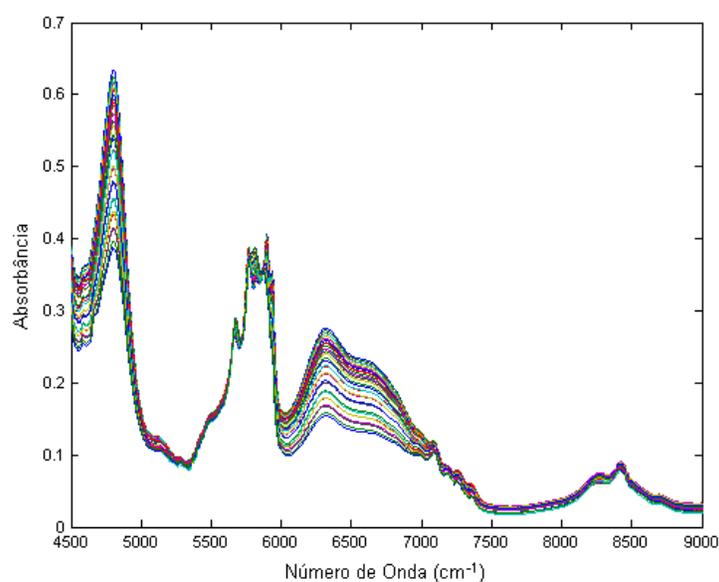


Figura A13. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} utilizados para gerar os modelos de calibração da fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

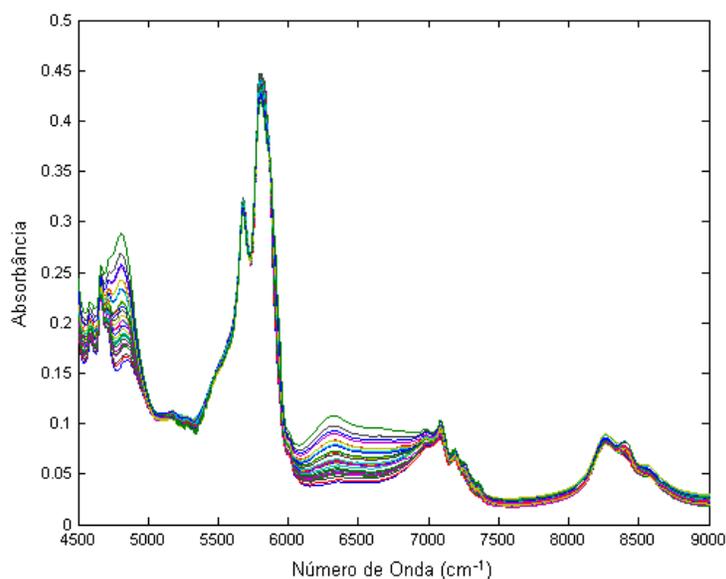


Figura A14. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} utilizados para gerar os modelos de calibração da fase oleosa do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Com os espectros das Figuras A13 e A14 foram então gerados os modelos de calibração, utilizando a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) com o auxílio do pacote computacional PLS_Toolbox[®] e conseqüentemente, valores de *RMSEC* e *RMSECV* foram gerados nestes cálculos.

O *RMSECV* foi gerado por validação interna a partir da validação cruzada chamada “deixe um fora”, do inglês “*leave one out*”.

Paralelamente às medidas dos espectros de calibração, foi efetuada a coleta dos espectros de validação externa para as fases alcoólica e oleosa do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C e estes podem ser observados nas Figuras A15 e A16, respectivamente.

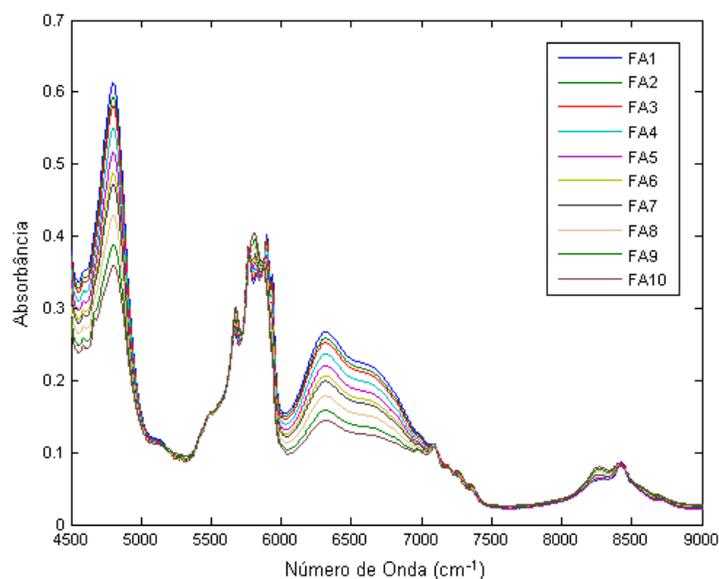


Figura A15. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} dos padrões de validação externa na fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

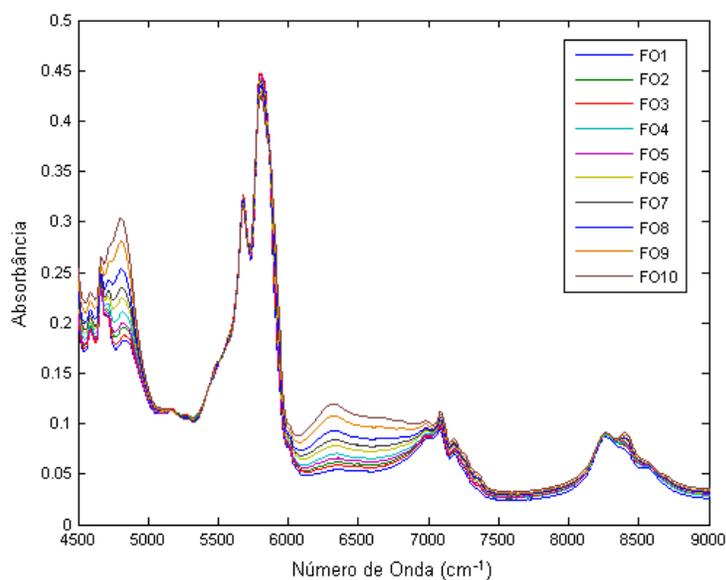


Figura A16. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} dos padrões de validação externa na fase oleosa do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Com os modelos de calibração gerados, os espectros dos padrões de validação externa das fases alcoólica (FA) e oleosa (FO) foram correlacionados, gerando os valores calculados em fração mássica para cada componente em cada padrão e em várias variáveis latentes. Com esses valores puderam-se calcular os erros de predição do modelo através do, já discutidos anteriormente neste anexo, erro relativo (E_R), coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio de predição ($RMSEP$).

De posse destas informações, a seleção do melhor modelo, ou seja, do número de variáveis latentes ideais para o modelo para cada componente em cada fase, foi realizada utilizando os valores da raiz do erro quadrático médio de validação cruzada ($RMSECV$) e do erro relativo (E_R). Para isso, foram plotados em um gráfico os valores de $RMSECV$, E_R versus variável latente e observado o comportamento dos mesmos. Na Figura A17 é apresentado um gráfico para o componente etanol na fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

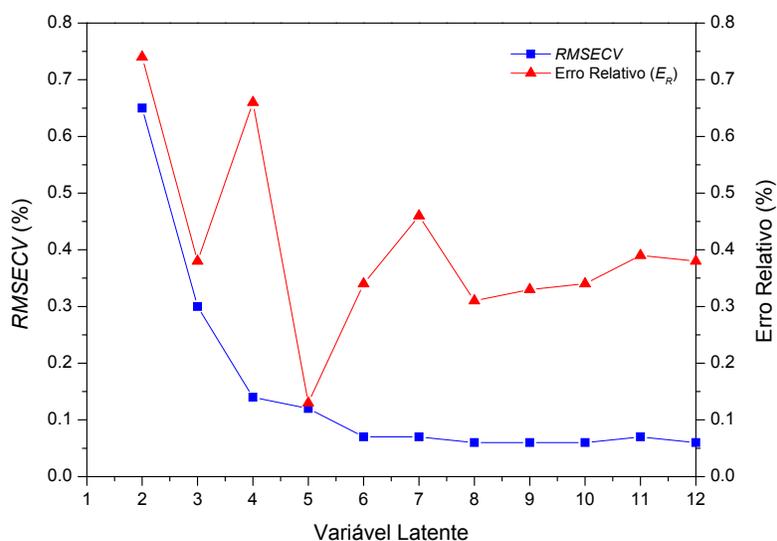


Figura A17. Seleção do número ideal de variáveis latentes para o modelo gerado para quantificação de etanol anidro na fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Neste caso, e de acordo com o discutido anteriormente sobre a seleção do número ideal de variáveis latentes em um modelo de predição, o número ideal de variáveis selecionadas para o modelo representado na Figura A17 foi de cinco variáveis.

Pela Figura A17 pode ser observado que *a priori*, quatro variáveis latentes poderiam ser utilizadas analisando-se apenas o *RMSECV*, mas observando-se também o erro relativo, um modelo com cinco variáveis calcula com maior precisão os padrões de validação externa sem que haja super-ajuste.

A utilização de mais de cinco variáveis, neste caso, não seria recomendável, pois apesar dos valores de *RMSECV* serem menores dos que com cinco variáveis, os erros relativos aumentam consideravelmente, pois provavelmente ocorreu modelagem do ruído.

Esta análise e seleção do número de variáveis latentes (seleção dos modelos) é então realizada individualmente para cada componente em cada fase e assim seis modelos são gerados para o sistema ternário em exemplo contendo óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C. Estes modelos são utilizados para predizer amostras com composições desconhecidas.

Nas Tabelas A2 e A3 são apresentados os valores reais e calculados com os modelos selecionados para os padrões de validação externa referentes às fases alcoólica (Figura A15, pág. 205) e oleosa (Figura A16, pág. 205), respectivamente, e os erros relativos médios calculados de acordo com a Equação 19 (pág. 56).

Tabela A2. Valores reais e calculados para os padrões de validação externa da fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (3) a 25 °C.

Padrão	Real (Gravimetria)			Calculado (NIR)			E_R (%)
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	
FA1	3,86	93,91	2,23	3,57	94,24	2,19	3,22
FA2	4,53	90,77	4,70	4,31	90,88	4,81	2,45
FA3	4,18	89,15	6,68	4,02	89,06	6,92	2,46
FA4	7,12	83,51	9,36	6,87	83,61	9,52	1,79
FA5	10,43	77,40	12,17	10,21	77,38	12,41	1,36
FA6	14,11	71,84	14,04	13,96	71,98	14,07	0,49
FA7	15,48	68,87	15,65	15,35	69,05	15,60	0,46
FA8	22,31	60,49	17,21	22,19	60,75	17,06	0,61
FA9	28,36	52,73	18,91	28,27	52,89	18,84	0,34
FA10	33,97	46,88	19,15	33,97	46,85	19,19	0,10

Tabela A3. Valores reais e calculados para os padrões de validação externa da fase oleosa do sistema óleo de soja refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (3) a 25 °C.

Padrão	Real (Gravimetria)			Calculado (NIR)			E_R (%)
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	
FO1	84,96	13,07	1,98	85,03	13,06	1,91	1,27
FO2	81,05	15,06	3,89	81,12	15,00	3,88	0,27
FO3	80,13	13,88	5,99	80,11	13,85	6,03	0,31
FO4	73,42	18,05	8,53	73,37	18,02	8,61	0,37
FO5	73,25	16,40	10,36	73,27	16,34	10,39	0,24
FO6	67,57	20,61	11,82	67,48	20,60	11,92	0,32
FO7	62,93	22,62	14,45	62,95	22,60	14,45	0,05
FO8	57,86	26,02	16,12	57,77	26,00	16,23	0,29
FO9	50,65	31,18	18,16	50,54	31,18	18,28	0,29
FO10	45,89	35,19	18,92	45,82	35,18	19,00	0,21

Analisando os padrões de validação das Tabelas A2 e A3 e relacionando-os com seus respectivos espectros nas Figuras A15 (pág. 205) e A16 (pág. 205), respectivamente, pode ser observado que os padrões com maior quantidade de etanol apresentaram maiores absorbâncias nas faixas espectrais entre 4500 e 5000 cm^{-1} e 6000 e 7000 cm^{-1} . Assim, na fase alcoólica, à medida que diminui a

quantidade de etanol dos padrões de validação a absorvância diminui proporcionalmente, e na fase oleosa o contrário acontece.

Na faixa espectral entre 5500 e 6000 cm^{-1} , para ambas as fases e de acordo com as Figuras A15 e A16 e Tabelas A2 e A3, pode ser observado que os padrões com maior quantidade de óleo apresentaram maiores absorvâncias tanto para a fase alcoólica como para fase oleosa.

Da mesma forma, em relação ao hexano, na faixa espectral entre 8000 e 8500 cm^{-1} foi observado que os padrões com maior quantidade de hexano apresentaram maiores absorvâncias.

Estas análises das regiões espectrais apresentadas pelos padrões de validação (misturas com composições conhecidas) estão coerentes com os espectros dos componentes puros apresentados nas Figuras A9 (óleo de soja refinado, pág. 200) e A12 (etanol e hexano, pág. 202).

Após a etapa de calibração/validação e com os modelos selecionados pôde-se então quantificar as composições das fases dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido. Os espectros dos experimentos foram coletados e lançados nos modelos selecionados como amostras desconhecidas e assim resultados em frações mássicas foram calculados para cada componente em cada fase. No caso de exemplo, os espectros de previsão para as fases alcoólica e oleosa do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C podem ser observados nas Figuras A18 e A19.

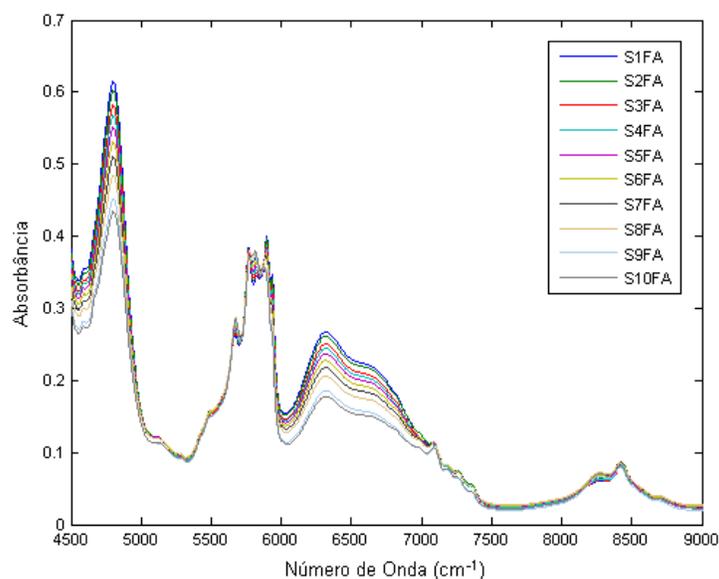


Figura A18. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} do experimento de equilíbrio na fase alcoólica do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

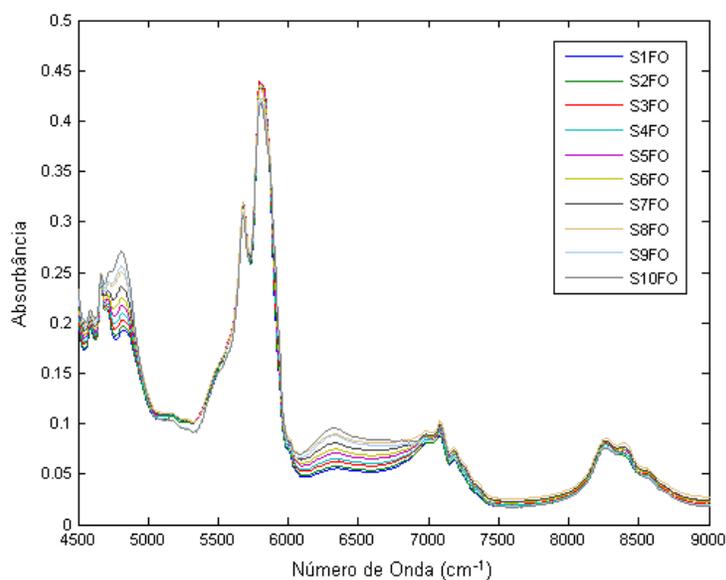


Figura A19. Espectros de absorvância x comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 cm^{-1} do experimento de equilíbrio na fase oleosa do sistema óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

Com os espectros apresentados nas Figuras A18 e A19 foram calculadas as composições de cada fase e estes valores são apresentados na Tabela A4. Esta tabela é similar a Tabela 19 (pág. 85) apresentada anteriormente no corpo da tese, no item “5.2.3 - Sistema Óleo de Soja Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C (pág. 82)”. Entretanto, na Tabela A4 não foram introduzidas as composições das *tie lines* 1 e 2 medidas adicionalmente com o propósito de avaliar a distribuição de ácidos graxos nas fases depois de estabelecido o equilíbrio. Os espectros destas *tie lines* tampouco foram apresentados nas Figuras A18 e A19, pois como apresentavam composição global igual os espectros das fases apresentaram-se semelhantes e conseqüentemente a introdução destes espectros nas figuras torná-las-ia carregadas e com difícil visualização.

Tabela A4. Composições das fases para o sistema óleo de soja refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (3) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C calculados com os respectivos espectros das Figuras A18 e A19.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	
S1FA	6,12	93,88	0,00	S1FO	84,40	15,60	0,00
S2FA	7,07	91,35	1,58	S2FO	81,80	16,40	1,80
S3FA	8,07	88,09	3,84	S3FO	78,62	17,13	4,25
S4FA	9,21	85,38	5,41	S4FO	75,43	18,41	6,16
S5FA	10,43	82,30	7,27	S5FO	72,22	19,66	8,12
S6FA	12,06	78,75	9,19	S6FO	68,86	21,07	10,07
S7FA	14,29	74,70	11,01	S7FO	64,53	23,20	12,27
S8FA	16,93	69,97	13,10	S8FO	60,04	25,70	14,26
S9FA	18,89	65,39	15,72	S9FO	55,37	28,17	16,46
S10FA	21,63	61,83	16,54	S10FO	51,47	31,02	17,51

De acordo com a Tabela A4, as amostras S1FA e S1FO são os pontos de mistura com composição global sem a presença de hexano, apenas óleo e etanol, e as amostras de S2FA até S10FA e S2FO até S10FO são os pontos de mistura contendo os três componentes e com fração mássica em hexano aumentando com o aumento do número do ponto de mistura.

ANEXO 2. Resultados Experimentais Obtidos no Projeto de Iniciação Científica.

2.1 Resumo do Projeto

Um projeto de iniciação científica intitulado “Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional de Glicerólise” financiado pela FAPESP (Processo 06/03545-4) foi desenvolvido pela bolsista Luciana Tiemi Tanaka sob orientação do Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles e co-orientação do doutorando. O trabalho também estava vinculado ao Projeto Temático “Equilíbrio de Fases e Processos de Separação de Misturas Graxas e Aquosas”, processo FAPESP 05/53095-2.

O projeto de iniciação científica está associado a uma parte do trabalho de doutorado e foi desenvolvido sob seu acompanhamento e participação permanente, tanto no treinamento da bolsista de iniciação científica como na determinação dos dados experimentais propriamente ditos.

O projeto teve como objetivo a investigação do comportamento de fases e a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema reacional de glicerólise composto pelo sistema ternário constituído por óleo de soja + glicerol + solvente orgânico. Este trabalho também objetivava obter dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente, que permite investigar o uso de solventes em dois tipos de reação: a etanólise (para a produção de etil éster, isto é, biodiesel) e a glicerólise (para a produção de monoacilglicerol).

A primeira fase do projeto tinha como objetivo a determinação de curvas de solubilidade completas por gotejamento para os sistemas óleo de soja refinado + glicerol + solvente orgânico a 25 °C e óleo de soja refinado + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente orgânico a 25 °C. Na primeira etapa da primeira fase, foram testados solventes orgânicos de interesse, através da determinação de alguns pontos nas curvas de solubilidade do primeiro sistema ternário. Com estes pontos, foi possível construir-se uma curva prévia de solubilidade e, com base nestes resultados, os solventes a serem utilizados na etapa posterior foram

selecionados, de acordo com o comportamento e solubilidade adequados apresentados. Através de trabalhos encontrados na literatura (Bellot et al., 2001; Rendón et al., 2001) e pelo prévio conhecimento sobre a reação de glicerólise, os seguintes solventes foram testados: hexano, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-butanol, álcool iso-amílico, álcool n-amílico, éter dietílico, acetona, 1-octanol e iso-octano.

De acordo com o comportamento e solubilidade apresentados, os seguintes solventes foram selecionados: 1-butanol, 2-butanol e 2-metil-2-butanol. Em uma segunda etapa da primeira fase, foram construídas curvas de solubilidade completas por gotejamento para o sistema óleo de soja + glicerol + solvente orgânico a 25 °C, sendo este último componente 1-butanol, 2-butanol e 2-metil-2-butanol. Também foram construídas curvas de solubilidade para o sistema óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente orgânico a 25 °C, sendo que para a mistura (95 % etanol + 5 % glicerol) foram utilizados 2-metil-2-butanol e hexano, enquanto que para a proporção (85 % etanol + 15 % glicerol), utilizou-se 2-metil-2-butanol e 2-butanol.

Na segunda fase do projeto de iniciação cinética foram realizadas medidas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de soja + glicerol + 2-metil-2-butanol a 25 °C e óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C utilizando o método NIR para quantificação das composições das fases em equilíbrio.

2.2 Seleção de Solventes Orgânicos para o Sistema Óleo de Soja Refinado + Glicerol + Solvente Orgânico a 25 °C

Nesta primeira etapa, foram testados dez solventes orgânicos, através da determinação experimental de seis pontos de solubilidade, para o sistema ternário óleo de soja + glicerol + solvente orgânico, a 25 °C. A mistura inicial óleo de soja + glicerol variou de (10 a 90) % de óleo de soja. Os solventes testados foram: 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-butanol, hexano, álcool n-amílico, álcool iso-amílico, éter dietílico, acetona, 1-octanol e iso-octano. Com os dados obtidos, foi possível

construir curvas prévias de solubilidade, cuja análise permitiu a seleção de três solventes para a etapa posterior de estudo, de acordo com o comportamento e solubilidade adequados apresentados.

As densidades dos solventes orgânicos estudados também foram medidas em triplicata, a 25 °C, em um densímetro (Anton Paar, modelo DMA 58). A Tabela A5 apresenta as densidades medidas para cada solvente.

Tabela A5. Densidades dos solventes a 25 °C.

Solvente Orgânico	Densidade (g·cm ⁻³)
1-butanol	0,8058
2-butanol	0,8021
2-metil-2-butanol	0,8040
hexano	0,6547
Álcool n-amílico	0,8109
Álcool iso-amílico	0,8044
Éter dietílico	0,7079
Acetona	0,7840
1-octanol	0,6547
Iso-octano	0,6547

2.2.1 Álcool n-Amílico e Álcool iso-Amílico

Primeiramente, os pontos de solubilidade por gotejamento foram realizados com o uso de *erlenmeyers*, sem o controle de temperatura, para os álcoois n-amílico e iso-amílico.

Os resultados obtidos não foram satisfatórios, apresentando uma grande instabilidade das curvas binodais, uma vez que os pontos de solubilidade dos sistemas eram de difícil detecção. Assim, o teste para o álcool iso-amílico foi refeito utilizando-se células de equilíbrio encamisadas, que permitiam o controle da temperatura a 25 °C.

O comportamento da nova curva de solubilidade foi mais adequado, entretanto, ainda apresentava certa instabilidade devido a uma pequena dificuldade de detecção dos pontos de solubilidade. Outra desvantagem foi o fato do sistema demandar grande quantidade de solvente (em torno de 80 % m/m)

para garantir a miscibilidade, sendo inviável técnica e economicamente. O teste para o álcool n-amílico não foi feito devido a sua grande semelhança com o álcool iso-amílico.

Assim, apesar dos sistemas ternários com os referidos solventes apresentarem solubilidade, esta não foi adequada e, portanto, os álcoois n-amílico e iso-amílico não foram selecionados.

2.2.2 Éter Dietílico, Acetona, iso-Octano e Hexano

Éter dietílico, acetona, iso-octano e hexano foram testados a 25 °C. Estes solventes não foram selecionados, pois não solubilizavam o glicerol, ficando este disperso no sistema na forma de gotículas ou, então, ocasionando grande turvação no sistema. Vale destacar que turbidez é sinal da formação e/ou dispersão de gotas em um sistema. As quantidades de solvente utilizadas eram altas – em torno de (80 a 95) % m/m – e, por isso, técnica e economicamente inviáveis.

2.2.3 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Metil-2-Butanol e 1-Octanol

Os solventes 1-butanol, 2-butanol e 2-metil-2-butanol também foram testados a 25 °C e estes foram os solventes selecionados para a etapa posterior visto que, para a completa solubilização do sistema, menores quantidades destes solventes foram necessárias.

Foram escolhidos três solventes ao invés de dois, como proposto inicialmente, pelo fato destes apresentarem fácil detecção dos pontos de solubilidade. Nesta etapa, já foi possível notar a grande semelhança de comportamento entre 1-butanol e 2-butanol, e também a eficiência do 2-metil-2-butanol em solubilizar o sistema.

Adicionalmente, 1-octanol também foi testado, porém, por se perceber a maior demanda de solvente em relação aos sistemas anteriores, não foi realizado um estudo completo com o referido solvente.

2.3 Curvas Completas de Solubilidade por Gotejamento

Para a determinação das curvas de solubilidade o procedimento descrito no item “4.3.1 - Determinação de Curvas de Solubilidade – Binodal (pág. 43)” foi seguido. Nestes sistemas, para a construção de cada curva, foram preparadas aproximadamente 20 células contendo óleo de soja + glicerol, ou óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol, em diversas proporções, sendo que estas misturas deveriam formar obrigatoriamente duas fases líquidas

2.3.1 Sistema Óleo de Soja Refinado + Glicerol + Solvente Orgânico a 25 °C

Nas Figuras A20, A21 e A22 são apresentadas as curvas de solubilidade, em fração mássica, para os sistemas óleo de soja + glicerol + solvente orgânico, sendo este último componente 1-butanol, 2-butanol ou 2-metil-2-butanol, respectivamente.

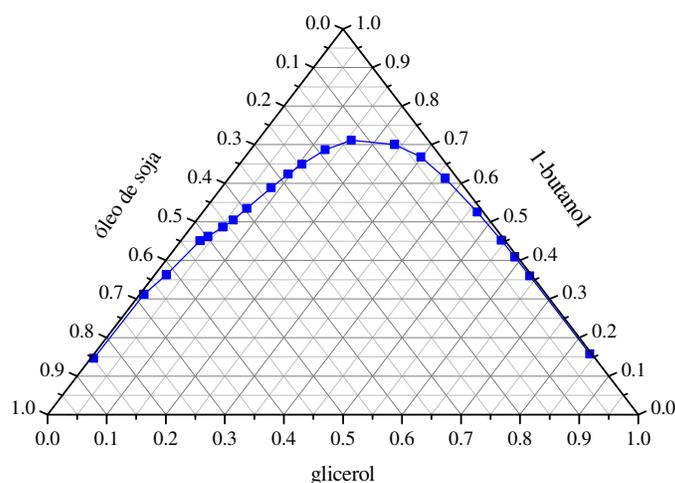


Figura A20. Curva de solubilidade para o sistema ternário óleo de soja refinado + glicerol + 1-butanol a 25 °C: (■) dados de solubilidade.

De acordo com a Figura A20, percebe-se que o sistema óleo de soja + glicerol + 1-butanol se caracteriza por ser do tipo 1, de acordo com Treybal (1951).

Houve uma maior dificuldade na detecção dos pontos de solubilidade quando a fração de óleo de soja era maior que 0,62 ou menor que 0,02. Nessas faixas, apesar da fração de óleo de soja ou de glicerol ser muito pequena, foi possível determinar alguns pontos de solubilidade.

Uma característica observada para os três sistemas contendo 1-butanol, 2-butanol ou 2-metil-2-butanol é que para as misturas ricas em óleo de soja, a imiscibilidade das fases se caracteriza pela dispersão de gotículas de glicerol, enquanto que para misturas pobres em óleo de soja, a imiscibilidade pode ser observada pela turbidez do sistema.

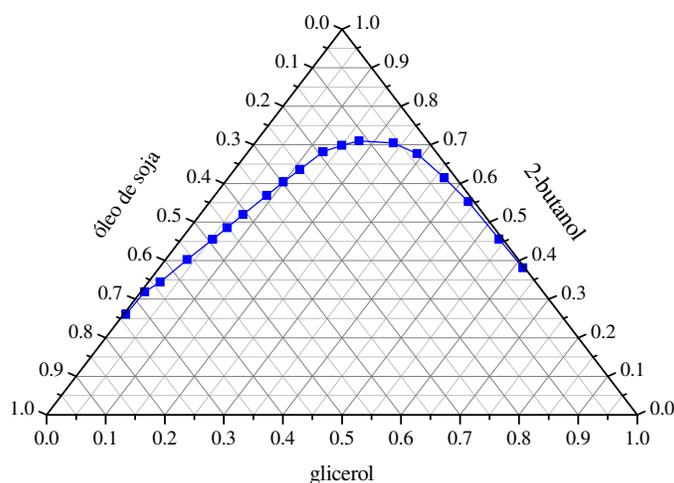


Figura A21. Curva de solubilidade para o sistema ternário óleo de soja refinado + glicerol + 2-butanol a 25 °C: (■) dados de solubilidade.

Para o sistema composto por óleo de soja + glicerol + 2-butanol, a curva de solubilidade também se caracteriza por ser do tipo 1, de acordo com Treybal (1951). Para a determinação desta curva, a maior dificuldade para determinação dos pontos de solubilidade ocorreu nas faixas onde as frações mássicas de óleo de soja eram menores que 0,02 e maiores que 0,64.

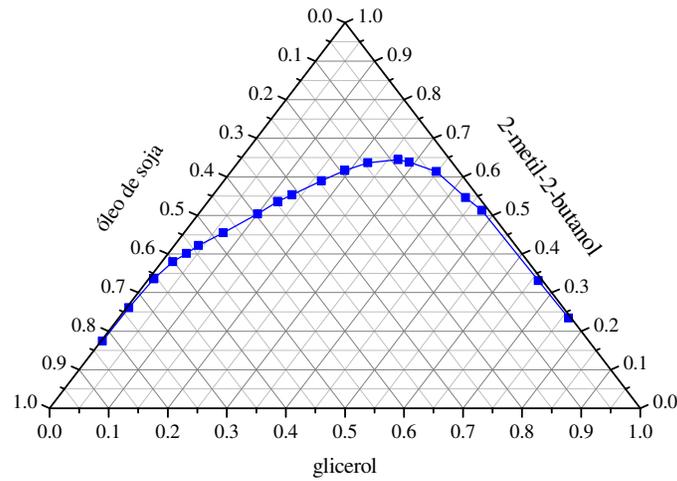


Figura A22. Curva de solubilidade para o sistema ternário óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol a 25 °C: (■) dados de solubilidade.

A Figura A23 apresenta uma comparação entre os três sistemas apresentados anteriormente.

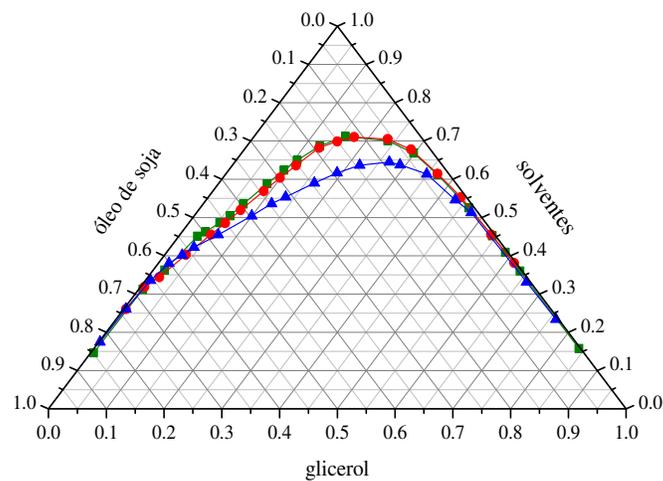


Figura A23. Comparação entre as curvas de solubilidade para os sistemas ternários óleo de soja refinado + glicerol + solvente a 25 °C: (■) 1-butanol; (●) 2-butanol; (▲) 2-metil-2-butanol.

De acordo com a Figura A23, pode-se observar a grande semelhança de solubilidade entre os sistemas compostos por 1-butanol e 2-butanol. Esta similaridade já poderia ser esperada, observada a grande semelhança entre as moléculas. O sistema composto por 2-metil-2-butanol apresentou uma maior solubilidade em comparação aos outros dois solventes.

Os pontos de solubilidade na base do diagrama (solubilidade mútua óleo-glicerol) não foram determinados para nenhum dos sistemas devido à grande dificuldade de detecção dos mesmos. Esta situação se deve ao fato destes se encontrarem muito próximos às frações de 0 e 1, em relação ao óleo de soja, o que não permite uma boa avaliação visual da transição de fases. Assim, outros métodos mais apropriados para determinar a solubilidade mútua precisam ser considerados em etapas futuras.

2.3.2 Sistema Óleo de Soja Refinado + Mistura de Etanol Anidro e Glicerol + Solvente Orgânico a 25 °C

O estudo de sistemas formados por óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente orgânico tem por finalidade investigar a utilização de solventes que viabilizem as reações de etanólise e glicerólise, que têm como produtos finais, biodiesel e monoacilglicerol, respectivamente.

Em função do aumento da produção de biodiesel, a glicerólise constitui-se uma alternativa para o consumo do glicerol formado, obtendo-se dois produtos de grande interesse.

Da mesma forma que para os sistemas do tipo óleo de soja + glicerol + solvente, os sistemas formados por óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente apresentaram certa dificuldade na detecção dos pontos muito ricos e muito pobres em óleo de soja, porém em muito menor grau.

Observou-se também que para as misturas mais ricas em glicerol, quanto maior a quantidade deste componente, maior era a dificuldade na determinação dos pontos de solubilidade, porém com uma dificuldade menor do que para os sistemas constituídos somente por glicerol.

O solvente 2-metil-2-butanol foi utilizado para ambas as composições de mistura – (5 e 15) % de glicerol em etanol – por ser o solvente que apresentou a menor região de imiscibilidade nos sistemas do tipo óleo de soja + glicerol + solvente.

Optou-se por medir dados de solubilidade utilizando hexano, pois este é um solvente de baixo custo e amplamente empregado na indústria de óleos e, por isso, utilizado na reação de transesterificação dos triacilgliceróis do óleo de soja com etanol. Assim, apesar de hexano não ser um reagente muito adequado para sistemas do tipo óleo de soja + glicerol + solvente, percebeu-se a viabilidade da construção da curva de solubilidade quando o glicerol é substituído por etanol 95 % + glicerol 5 %.

Nas Figuras A24, A25 e A26 são apresentadas as curvas de solubilidade, em fração mássica, para os sistemas óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + solvente orgânico, podendo ser este último componente 2-metil-2-butanol, 2-butanol ou hexano.

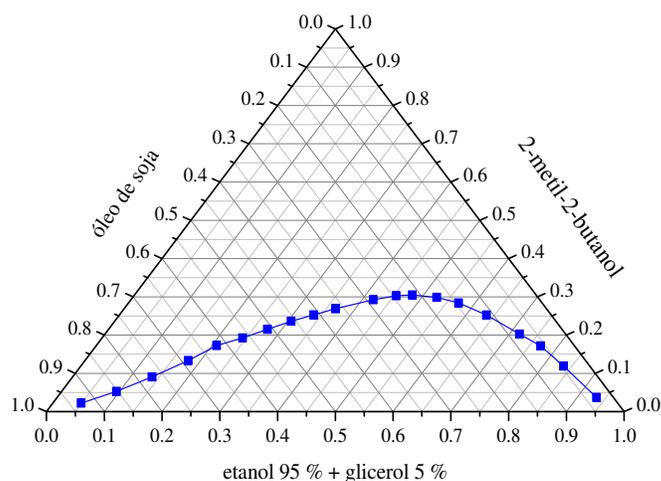


Figura A24. Curva de solubilidade para o sistema pseudo-ternário óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + 2-metil-2-butanol a 25 °C: (—■—) dados de solubilidade.

A curva de solubilidade do sistema óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + 2-metil-2-butanol, apresentada na Figura A24, é caracterizada por ser do tipo 1.

Em comparação ao sistema da Figura A22 (pág. 219), observa-se que a presença do etanol aumenta a solubilidade do sistema, tornando mais fácil a visualização dos pontos de solubilidade, principalmente daqueles muito ricos e muito pobres em óleo de soja.

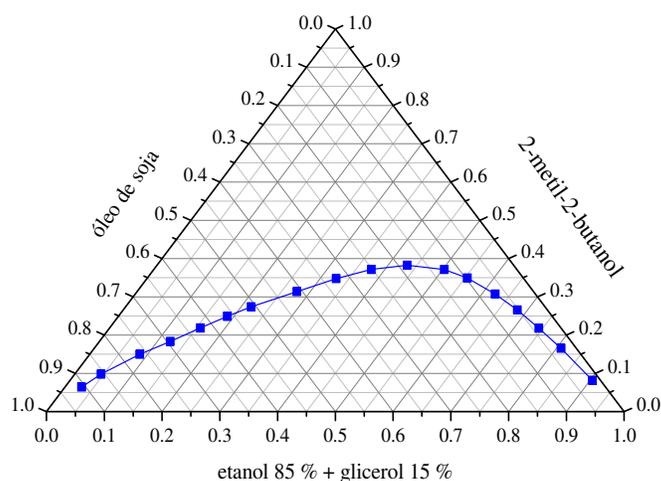


Figura A25. Curva de solubilidade para o sistema pseudo-ternário óleo de soja refinado + (etanol 85 % + glicerol 15 %) + 2-metil-2-butanol a 25 °C: (■) dados de solubilidade.

O sistema apresentado na Figura A25 caracteriza-se também por ser do tipo 1. Observa-se que, em relação ao sistema apresentado na Figura A24, devido ao aumento da proporção de glicerol no sistema, e conseqüentemente mudança de sua polaridade, houve um aumento da região de imiscibilidade, sem que houvesse uma mudança de comportamento da curva de solubilidade.

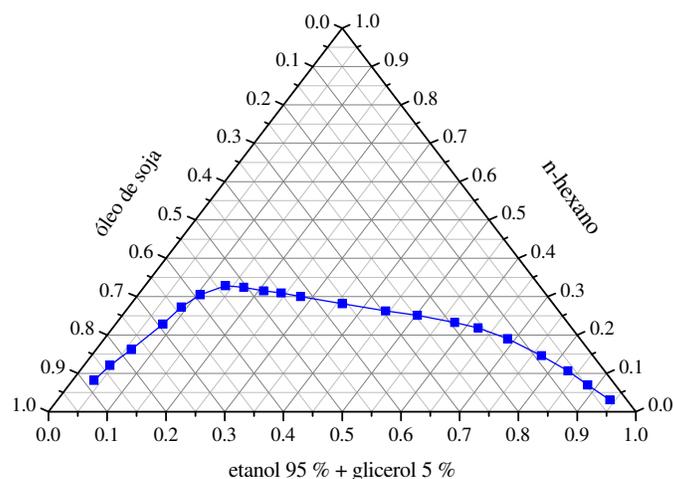


Figura A26. Curva de solubilidade para o sistema pseudo-ternário óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C: (—■—) dados de solubilidade.

Da mesma forma que para os demais sistemas constituídos por mistura de etanol e glicerol, o sistema óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano apresenta pequena dificuldade na determinação dos pontos de solubilidade nas regiões muito ricas e muito pobres em óleo de soja. Entretanto, no caso deste sistema, houve dificuldade para determinar o ponto de solubilidade na faixa de fração mássica de óleo de soja de 0,48 a 0,69 (vide Figura A26).

Assim, devido à grande interferência do glicerol, mesmo na proporção de 5 % de glicerol em etanol, e às dificuldades encontradas para a construção da curva de solubilidade em questão, não foi realizado experimentos na proporção de 15 % de glicerol em etanol.

O sistema, mesmo contendo glicerol, apresentou pequena região de imiscibilidade, o que favorece um posterior trabalho relacionado às reações de etanólise e glicerólise.

A Figura A27 apresenta a curva de solubilidade para o sistema óleo de soja + etanol anidro + hexano a 25 °C obtida no trabalho de tese de doutorado e apresentada anteriormente e também a curva de solubilidade para o sistema óleo

de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano obtida no trabalho de iniciação científica, apresentada anteriormente na Figura A26.

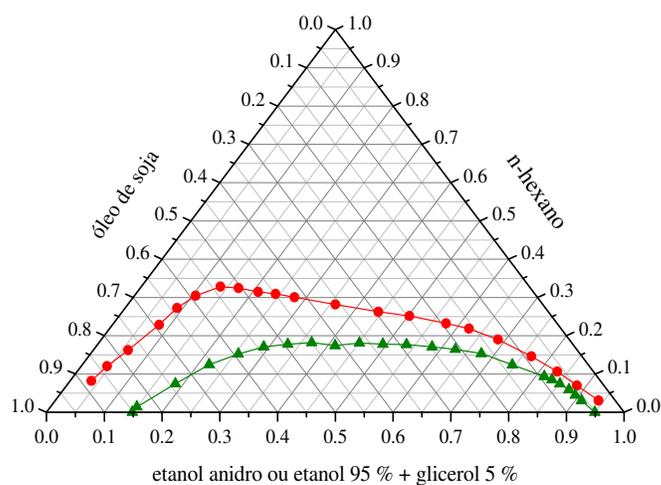


Figura A27. Comparação entre curvas de solubilidade: (▲) óleo de soja refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C (Tese de Doutorado); (●) óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C (Iniciação Científica).

A comparação na Figura A27 permite perceber que a adição de glicerol ao sistema óleo de soja + etanol + hexano ocasionou um aumento da região de imiscibilidade, além de interferir significativamente na região superior esquerda da curva de solubilidade.

A Figura A28 apresenta a curva de solubilidade, em fração mássica, para o sistema óleo de soja + (etanol 85 % + glicerol 15 %) + 2-butanol.

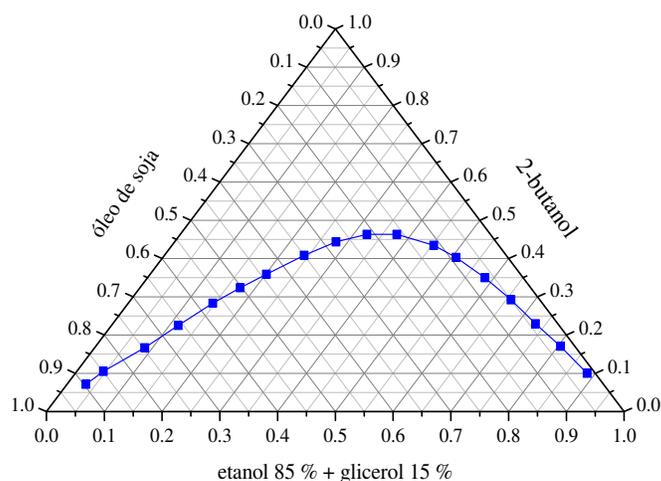


Figura A28. Curva de solubilidade para o sistema ternário óleo de soja refinado + (etanol 85 % + glicerol 15 %) + 2-butanol a 25 °C: (—■) dados de solubilidade.

Devido à dificuldade em se utilizar hexano para o sistema óleo de soja + (etanol 85 % + glicerol 15 %) + solvente, optou-se por testar 2-butanol neste sistema, por ter apresentado bons resultados para o sistema constituído apenas por glicerol.

Pela observação da Figura A28, observa-se que o sistema óleo de soja + (etanol 85 % + glicerol 5 %) + 2-butanol é do tipo 1. Comparando-se os sistemas das Figuras A28 e A25 (pág. 222), ambos constituídos pela mistura de 15 % de glicerol em etanol, percebe-se que as curvas de solubilidade apresentam comportamentos bastante semelhantes, sendo que a curva composta por 2-butanol apresenta uma maior região de imiscibilidade, fato este previsível observado os resultados obtidos para os sistemas do tipo óleo de soja + glicerol + solvente, formados por 2-butanol e 2-metil-2-butanol.

Através do estudo de solventes para o sistema ternário óleo de soja + glicerol a 25 °C foram selecionados 1-butanol, 2-butanol e 2-metil-2-butanol para a construção de curvas de solubilidade completas por gotejamento.

As curvas descreveram comportamentos muito semelhantes, entretanto, aquelas correspondentes aos sistemas compostos por 1-butanol e 2-butanol

apresentaram praticamente a mesma região de imiscibilidade, enquanto que a curva referente ao 2-metil-2-butanol apresentou uma região menor que as outras.

Em relação aos sistemas do tipo óleo de soja + mistura de etanol anidro e glicerol + 2-metil-2-butanol, as curvas correspondentes às misturas de 5 % e 15 % de glicerol em etanol apresentaram comportamentos semelhantes, entretanto, a proporção de 15 % apresentou uma maior região de imiscibilidade devido às diferenças de polaridade dos compostos.

O sistema composto por óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano apresentou pequena região de imiscibilidade. Assim como ocorreu para o sistema do tipo óleo de soja + glicerol + solvente, a curva referente ao sistema óleo de soja + (etanol 85 % + glicerol 15 %) + solvente utilizando 2-butanol apresentou uma região de imiscibilidade maior que o obtido com 2-metil-2-butanol.

Os sistemas que foram selecionados para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido são óleo de soja refinado + glicerol + 2-metil-2-butanol a 25 °C e óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano também a 25 °C . O solvente hexano foi selecionado devido ao grande interesse em se obter dados de equilíbrio para sistemas contendo misturas de etanol e glicerol, fazendo-se uma correlação entre o trabalho de iniciação científica e o trabalho de doutorado.

2.4 Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Óleo de Soja Refinado + Glicerol + 2-Metil-2-Butanol a 25 °C

Os padrões de calibração e validação medidos para este sistema foram selecionados com base na curva de solubilidade apresentada anteriormente. Para este sistema foram selecionados um conjunto de calibração com 30 padrões e um conjunto de validação com 7 padrões, em cada fase. Os valores das composições dos padrões de calibração e validação foram selecionados diretamente no diagrama, conforme a Figura A29.

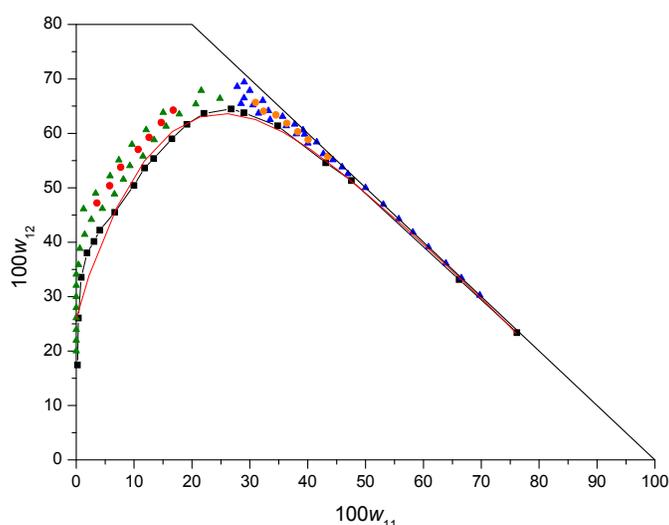


Figura A29. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a 25 °C: (—■—) curva binodal; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau; (▲) padrões de calibração FA; (●) padrões de validação FA; (▲) padrões de calibração FO; (●) padrões de validação FO; FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

A Tabela A6 apresenta os resultados do modelo construído e os desvios de predição para os padrões de validação do sistema óleo de soja + glicerol + 2-metil-2-butanol a 25 °C. Os dados experimentais de equilíbrio para o sistema são apresentados na Tabela A7 e na Figura A30.

Tabela A6. Erros de predição nos modelos de calibração e na quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

	Fase Alcoólica			Fase Oleosa			$E_R/\%$
	óleo	glicerol	2-m-2-b	óleo	glicerol	2-m-2-b	
$E_R/\%$	4,78	2,31	1,50	0,67	0,84	0,55	1,77
$RMSEP/\%$	0,21	0,94	1,07	0,27	0,09	0,35	-
$RMSEC/\%$	0,06	1,57	1,30	0,06	0,03	0,08	-
$RMSECV/\%$	0,12	1,76	2,03	0,15	0,05	0,17	-
R^2	0,96951	0,96238	0,90902	0,99983	0,99993	0,99915	-

Os desvios de previsão dos padrões de validação apresentaram um erro médio global de 1,77 % foi obtido, o que indica a boa qualidade do modelo gerado.

Tabela A7. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

Composição Global			Fase Alcoólica			Fase Oleosa		
$100w_2$	$100w_{11}$	$100w_{12}$	$100w_2$	$100w_{11}$	$100w_{12}$	$100w_2$	$100w_{11}$	$100w_{12}$
49,99	24,99	25,02	0,24	83,04	16,72	69,96	2,65	27,39
44,97	24,99	30,04	0,39	71,98	27,63	66,05	3,08	30,87
40,01	25,00	34,99	1,28	58,24	40,48	64,20	3,45	32,35
34,99	25,02	39,99	0,87	50,83	48,30	61,80	3,86	34,34
31,00	25,01	43,99	1,59	45,00	53,41	60,35	4,20	35,45
27,01	25,00	47,99	2,51	40,45	57,04	58,39	4,52	37,09
24,02	24,98	51,00	3,27	37,23	59,50	56,50	4,99	38,51
21,00	25,00	54,00	4,40	34,30	61,30	54,49	5,40	40,11
18,01	25,00	56,99	6,01	31,43	62,56	51,86	6,04	42,10
15,00	25,01	59,99	7,45	28,65	63,90	49,51	6,62	43,87

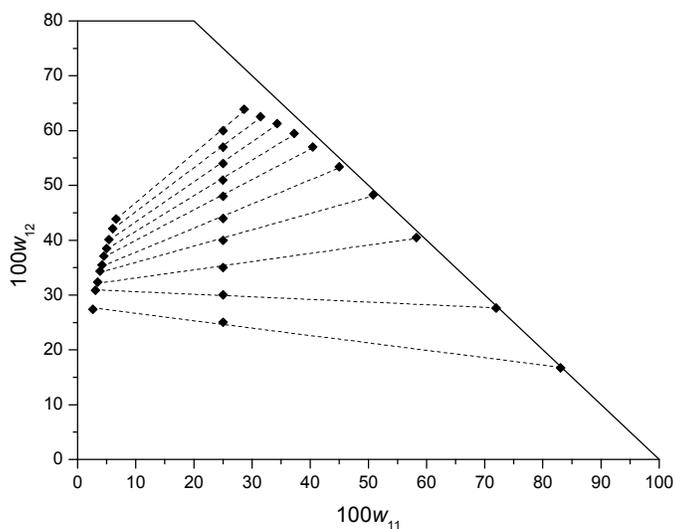


Figura A30. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C: (♦) dados de equilíbrio; (---) linhas de amarração - ajuste linear.

Como pode ser observado na Figura A30, o modelo gerado pôde descrever com precisão as composições das fases para este sistema, visto que houve um bom alinhamento do ponto de mistura com os pontos das fases alcoólica e oleosa. Além disso, observa-se que as linhas de amarração passam por um processo de inversão; em baixas frações mássicas de 2-metil-2-butanol, as linhas apresentam inclinação negativa, à medida que as frações mássicas aumentam, as linhas passam a ter inclinação positiva. Segundo Treybal (1980), esse tipo de sistema é denominado solutrópico. Na Tabela A8 são apresentados os resultados dos balanços de massa das fases em equilíbrio.

Tabela A8. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + glicerol (11) + 2-metil-2-butanol (12) a $(25,1 \pm 0,2)$ °C.

100w ₁₂ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
25,02	11,6725	29,9350	41,6075	41,7283	0,29
30,04	13,2204	28,1811	41,4015	41,4166	0,04
34,99	15,5593	24,5867	40,1460	40,1757	0,07
39,99	17,8508	22,4894	40,3402	40,4195	0,20
43,99	24,8995	24,7710	49,6704	49,7902	0,24
47,99	22,6549	17,6050	40,2599	40,3428	0,21
51,00	26,1714	16,6383	42,8097	42,9126	0,24
54,00	27,9415	13,7859	41,7274	41,8234	0,23
56,99	28,0608	9,9009	37,9617	38,0318	0,18
59,99	29,5729	6,4062	35,9791	36,0826	0,29
				Desvio Médio	0,20

Pelo cálculo do balanço de massa global das fases obteve-se um desvio médio de 0,20 %, conforme pode ser observado na Tabela A8. Estes resultados sugerem a boa qualidade dos dados de equilíbrio.

2.5 Equilíbrio Líquido-Líquido para o Sistema Óleo de Soja Refinado + (Etanol 95 % + Glicerol 5%) + Hexano a 25 °C

Para este sistema quaternário contendo óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C os padrões de calibração foram selecionados com base na curva de solubilidade apresentada anteriormente.

Para este sistema foi selecionado um conjunto de calibração com 48 padrões para a fase alcoólica e 32 padrões para a fase oleosa, ou seja, um número maior de padrões devido à complexidade do sistema.

Os valores das composições dos padrões de calibração foram selecionados através do diagrama tridimensional e estão expressos em fração mássica. Nas Figuras A31, A32 e A33 são apresentados os padrões selecionados. Os gráficos foram construídos no programa MATLAB 7.0[®].

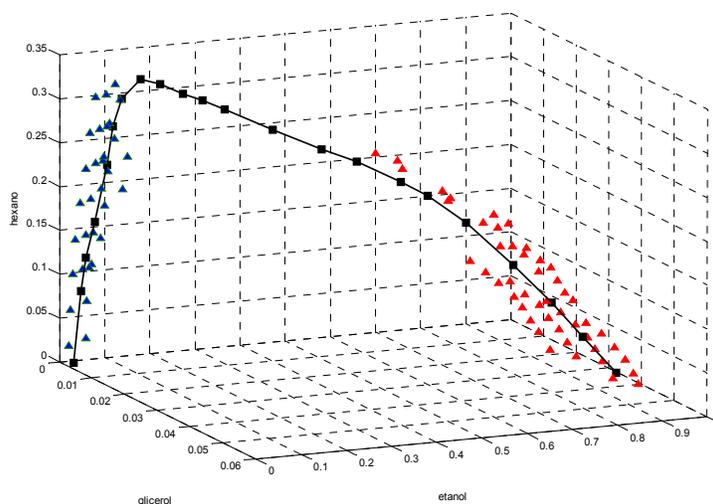


Figura A31. Seleção dos padrões de calibração para o sistema óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C: (▲) padrões de calibração FA; (▲) padrões de calibração FO; (—■—) curva binodal. FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

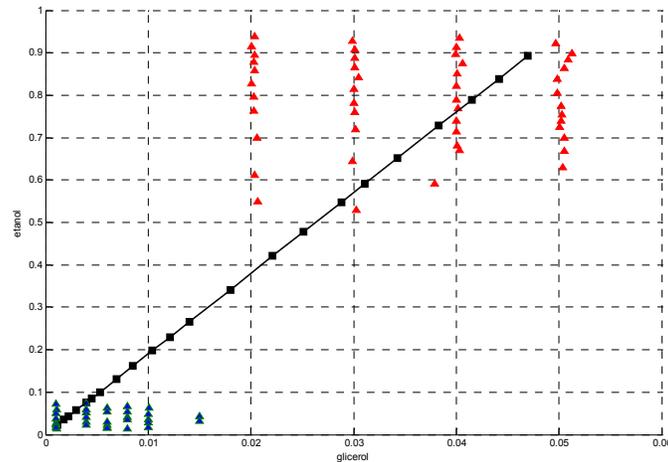


Figura A32. Projeção no plano de glicerol *versus* etanol da seleção dos padrões de calibração para o sistema óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C: (▲) padrões de calibração FA; (▲) padrões de calibração FO; (■) curva binodal. FA = Fase Alcoólica. FO = Fase Oleosa.

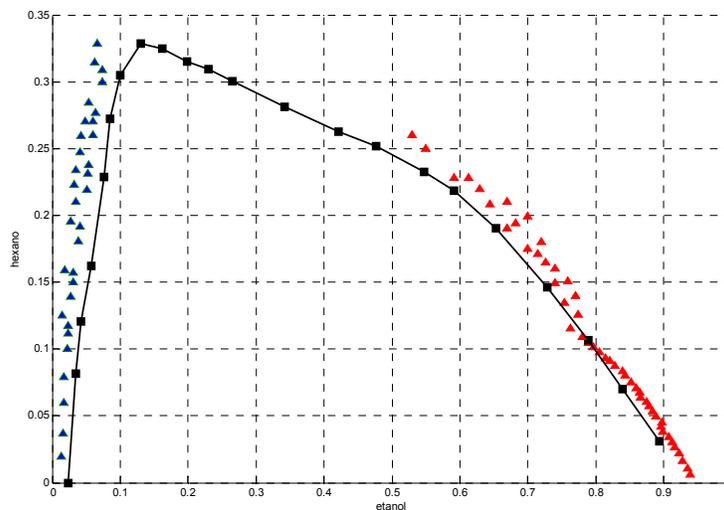


Figura A33. Projeção no plano de etanol *versus* hexano da seleção dos padrões de calibração para o sistema óleo de soja refinado + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C: (▲) padrões de calibração FA; (▲) padrões de calibração FO; (■) curva binodal. FA = Fase Alcoólica, FO = Fase Oleosa.

Para o sistema quaternário não foram criados padrões de validação devido ao fato de que esse sistema apresentou dificuldades para a escolha dos padrões de calibração. Em um sistema como esse, com quatro componentes, existe uma dificuldade em visualizar em um gráfico retangular e/ou triangular a fração mássica de um quarto componente. Por isso, não foram criados padrões de validação, pois poderia ter-se selecionado composições que não seriam abrangidas pelo modelo. Conseqüentemente, os valores de erros relativos e de *RMSEP* não puderam ser calculados. Desta forma, apresenta-se apenas os valores de *RMSEC* e *RMSECV*, que são calculados pelo PLS_Toolbox[®] e relacionam os erros de predição dos padrões de calibração e os de validação cruzada, respectivamente.

Na Tabela A9 são apresentados os resultados dos erros de predição para os modelos de calibração para o sistema óleo de soja + (etanol 95 % + glicerol 5 %) + hexano a 25 °C

Tabela A9. Erros de predição dos modelos de calibração para o sistema óleo de soja refinado (2) + [etanol 95 % (8) + glicerol 5 % (11)] + hexano (9) a 25 °C.

	Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	óleo	etanol	glicerol	hexano	óleo	etanol	glicerol	hexano
<i>RMSEC</i> /%	0,35	0,07	0,04	0,30	3,76	0,71	0,06	3,21
<i>RMSECV</i> /%	0,46	0,09	0,04	0,40	5,54	1,15	0,11	3,92

Como pode ser observado, a introdução do glicerol como um quarto componente ao sistema ternário óleo de soja + etanol anidro + hexano a 25 °C estudado na tese de doutorado, ocasiona um aumento da região de imiscibilidade. Além disso, o glicerol, mesmo em baixas quantidades, interfere significativamente na solubilidade do sistema, principalmente em frações mássicas de óleo de soja de 0,48 a 0,69. Nessas frações mássicas, encontra-se grande dificuldade na determinação dos pontos de solubilidade, fato esse evidenciado pelo desvio da curva nesta região.

Essa dificuldade em se solubilizar sistemas com frações mássicas intermediárias de óleo de soja foi também encontrada na construção dos padrões de calibração, o que corresponde às frações mássicas mais ricas em óleo para a

fase alcoólica e às mais pobres em óleo para a fase oleosa. Este fato é evidenciado pelos erros de predição relativamente altos dos modelos, principalmente na fase oleosa, que abrange a maior parte da região de dificuldade da curva binodal. Observa-se também que em ambas as fases o componente que apresenta maiores erros é o óleo de soja, seguido do hexano devido à afinidade entre estes componentes.

Com o modelo construído pode-se então realizar os experimentos de equilíbrio e quantificar as fases em equilíbrio. Os dados experimentais obtidos podem ser observados na Tabela A10 e nas Figuras A34 e A35 esses dados são plotados.

Tabela A10. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + [etanol 95 % (8) + glicerol 5 % (11)] + hexano (9) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Composição Global				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
100w ₂	100w ₈	100w ₁₁	100w ₉	100w ₂	100w ₈	100w ₁₁	100w ₉	100w ₂	100w ₈	100w ₁₁	100w ₉
50,00	47,50	2,50	0,00	3,98	90,48	5,54	0,00	95,94	3,37	0,69	0,00
47,25	47,50	2,50	2,75	4,92	88,54	5,46	1,08	88,54	3,91	0,67	6,88
44,53	47,46	2,50	5,51	5,53	85,23	5,26	3,98	85,47	4,58	0,64	9,31
41,73	47,53	2,50	8,24	6,48	82,14	4,96	6,42	82,99	4,98	0,66	11,37
38,96	47,55	2,50	10,99	7,25	78,79	4,76	9,20	79,64	5,71	0,68	13,97
36,24	47,46	2,50	13,80	8,96	75,25	4,56	11,23	76,73	6,39	0,72	16,16
33,53	47,51	2,50	16,46	9,59	71,20	4,16	15,05	74,19	7,30	0,80	17,71
30,74	47,50	2,50	19,26	12,40	65,90	3,95	17,75	72,20	8,00	0,86	18,94
27,99	47,49	2,50	22,02	16,39	59,49	3,51	20,61	70,12	9,21	0,93	19,74

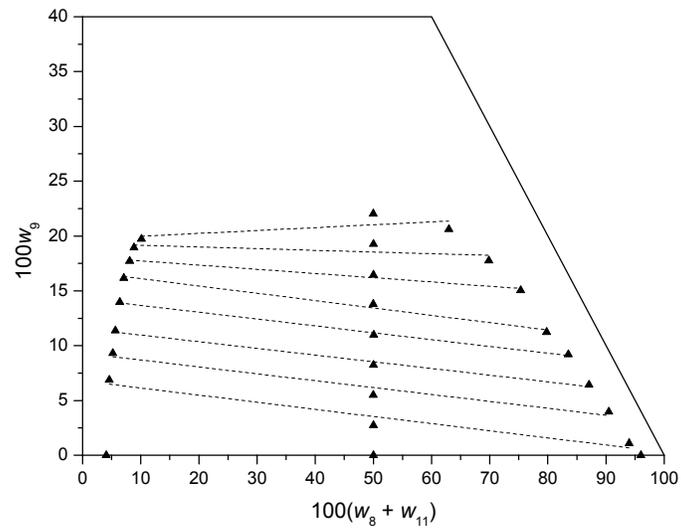


Figura A34. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de soja refinado (2) + [etanol 95 % (8) + glicerol 5 % (11)] + hexano (9) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (\blacktriangle) dados de equilíbrio; (---) linhas de amarração - ajuste linear.

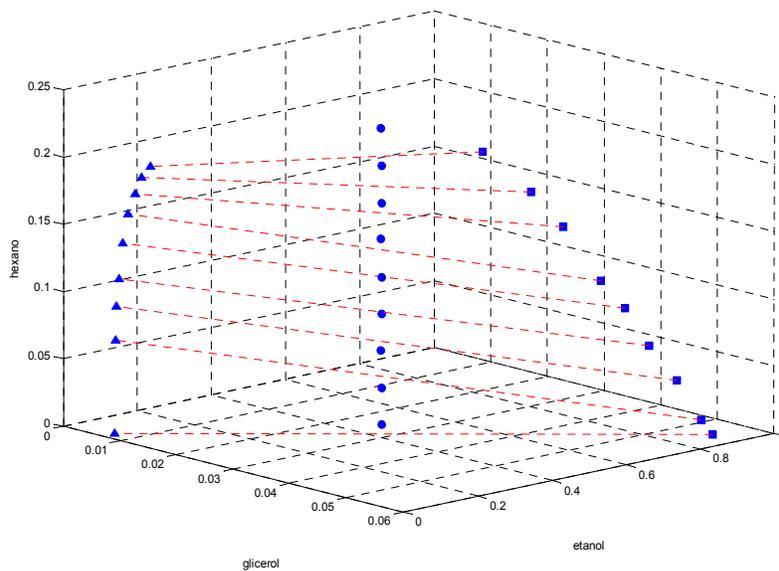


Figura A35. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja refinado (2) + [etanol 95 % (8) + glicerol 5 % (11)] + hexano (9) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (\blacksquare) Fase Alcoólica; (\blacktriangle) Fase Oleosa; (\bullet) Pontos de mistura; (---) linhas de amarração.

Como pode ser observado nas Figuras A34 e A35, as linhas de amarração com as frações mássicas menores de hexano (0,03 a 0,14) apresentam inclinações similares e alinhamento dos pontos das fases. Entretanto, as outras quatro linhas apresentam variação na inclinação da reta em relação às demais. Observa-se que essas linhas de amarração correspondem à região na qual se encontrou grande dificuldade na construção dos padrões de calibração. Adicionalmente foram calculados os desvios no balanço de massa das fases os quais podem ser observados na Tabela A11.

Tabela A11. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de soja refinado (2) + [etanol 95 % (8) + glicerol 5 % (11)] + hexano (9) a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

100w ₉ no ponto de mistura	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio Relativo (%)
0,00	23,4797	23,2117	46,6914	46,4106	0,61
2,75	22,6975	22,2686	44,9661	44,1871	1,76
5,51	19,6461	17,9953	37,6414	37,0810	1,51
8,24	19,7078	16,4479	36,1556	35,8316	0,90
10,99	18,8506	14,4080	33,2586	33,0125	0,75
13,80	20,4837	13,8652	34,3489	34,3155	0,10
16,46	23,4697	13,8463	37,3160	37,2583	0,15
19,26	25,8429	11,7379	37,5809	37,6486	0,18
22,02	26,9257	7,8516	34,7773	34,9227	0,42
				Desvio Médio	0,71

Pela análise do balanço de massa das fases, o desvio médio foi de 0,71 %, erro maior que o recomendado devido às dificuldades na solubilização dos padrões de calibração para construção do modelo. No entanto, consideram-se relativamente aceitáveis erros de até 1 %, o que sugere a relativa qualidade dos dados experimentais.