



**UNICAMP**

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



**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO  
LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO ÓLEO DE FARELO  
DE ARROZ REFINADO / ETANOL ANIDRO / ÁGUA / HEXANO**

**Irede Angela Lucini Dalmolin**

*Engenheira de Alimentos (URI – Campus de Erechim, RS – 2007)*

**Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista**

*Orientador (DEA/FEA/UNICAMP)*

Dissertação submetida à comissão examinadora como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas

**Campinas, SP - Brasil**

**Março de 2009**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

D169d Dalmolin, Irede Angela Lucini  
Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas  
contendo óleo de farelo de arroz refinado / etanol anidro / água /  
hexano / Irede Angela Lucini Dalmolin. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Óleo de farelo de arroz. 3.  
Etanol. 4. Espectroscopia no infravermelho próximo. 5. NRTL. I.  
Batista, Eduardo Augusto Caldas. II. Universidade Estadual de  
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Título em inglês: Liquid-liquid equilibrium data for the system composed of refined rice bran oil  
/ anhydrous ethanol / water / hexane

Palavras-chave em inglês (Keywords): Liquid-liquid equilibrium, Rice bran oil, Near infrared,  
Spectroscopy, NRTL

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Eduardo Augusto Caldas Batista  
Cintia Bernardo Gonçalves  
Marcelo Lanza

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista – Orientador**  
DEA/FEA/UNICAMP

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cintia Bernardo Gonçalves – Membro Titular**  
ZEA/FZEA/USP – Pirassununga, SP

---

**Dr. Marcelo Lanza – Membro Titular**  
DEA/FEA/UNICAMP

---

**Prof. Dr. Martín Aznar – Membro Suplente**  
DPQ/FEQ/UNICAMP

---

**Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral – Membro Suplente**  
DEA/FEA/UNICAMP



## *Dedicatória*

*Ao meu pai, Nilson, e meu irmão, Nerildo.*

*À memória de minha mãe, Zenir.*



## AGRADECIMENTOS

*Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, quem admiro sinceramente, pelo exemplo de seriedade e conduta científica, pela atenção, paciência e generosidade. Agradeço-lhe, principalmente, por acreditar na minha capacidade e por me orientar majestosamente.*

*Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pelas contribuições e colaboração com este trabalho.*

*À Losiane Paviani e seu marido Gustavo, meus grandes amigos, eternamente lhes serei grata!*

*Ao Marcelo Lanza e ao Wagner Priamo, amigos e que praticamente foram meus co-orientadores. Pela imensa paciência que tiveram comigo, muito obrigada!*

*À Bárbara e Clere, técnicas do laboratório, queridas e muito atenciosas.*

*Aos colegas de mestrado e de laboratório com quem percorri lado a lado este “caminho”, Simone e Thiago, obrigada!*

*Ao Guilherme Sanaiotti, por desvendar os “mistérios” do Matlab 7.0<sup>®</sup>.*

*Aos colegas do Lab. ExTrAE, por tornarem o ambiente de trabalho muito mais agradável; Prof. Dr. Fernando Cabral, Klicia, Hugo, Camila, Helena, Mariana Costa, Roberta, César, Luis Follegatti, Guilherme Sanaiotti, Guilherme Máximo, Natália Carareto, Maitê, Andrea, Natália Pires, Walter, Luciana, Mariana Spirito, Ana Alice, Érika, Ivy, Bruna e Rafael.*

*Às grandes amigas aqui formadas, essenciais pra minha adaptação em Campinas: Luiz, Priscilla, Andrea, Margarita, Márcio, Ana Paula, Ricardo, Isabel, Nilson, Kátia, Ivor, Helmut, meus amigos e colegas de pós. Vanessa,*

*Carina, Vânia, Christiane, Laira, Graziela, Francine, Carolina Picone, César Augusto, Nélia. Obrigada pela amizade!*

*Aos amigos Elisvânia e Marcelo, sempre amenizando minha estadia longe dos meus e ajudando em tudo que precisei desde que nos conhecemos. Muito obrigada “florzinha” e Marcelão!*

*Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite, pelas sugestões e correções desta dissertação.*

*À minha família, mesmo longe sempre me motivando e apoiando.*

*Aos amigos que ficaram no Sul, mas que sempre me incentivaram de alguma forma.*

*Aos ex-colegas de graduação, a nossa amizade vai além das salas de aula!*

*A todos os professores da graduação, especialmente ao Prof. Dr. Cláudio Dariva e ao Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira, os quais serei eternamente grata pela oportunidade e honra de ser aluna de iniciação científica destes.*

*Aos funcionários da FEA e Coordenadoria da Pós-Graduação.*

*Ao Departamento de Engenharia de Alimentos, ao Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA.*

*À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pela oportunidade e estrutura.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado concedida para a realização deste trabalho.*

*À Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda (IRGOVEL), pela doação do farelo de arroz.*

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Óleos Vegetais.....	7
3.1.1 Óleo De Farelo De Arroz.....	9
3.2 Refino De Óleos Vegetais.....	17
3.2.1 Desacidificação.....	18
3.3 Utilização De Óleo Vegetal Para A Produção De Biodiesel.....	22
3.4 Equilíbrio Líquido-Líquido E Modelagem Termodinâmica.....	23
3.5 Espectroscopia No Infravermelho Próximo (NIR).....	29
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Reagentes.....	31
4.2 Equipamentos.....	31
4.3 Métodos Analíticos E Experimentais.....	32
4.3.1 Método De Caracterização Da Matéria-Prima.....	32
4.3.2 Determinação De Umidade Do Farelo De Arroz.....	34
4.3.3 Medida De Densidade.....	34
4.3.4 Determinação Da Curva De Solubilidade.....	35
4.3.5 Determinação De Dados De Equilíbrio Líquido-Líquido.....	37
4.3.6 Técnica Analítica De Espectroscopia No Infravermelho Próximo (NIR).....	40
4.3.7 Cálculo Dos Desvios No Balanço De Massa.....	43
4.3.8 Modelagem Dos Dados Experimentais.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 Caracterização Da Matéria-Prima.....	47
5.2 Treinamento E Reprodução De Dados De Equilíbrio Líquido-Líquido.....	51
5.3 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,14 % De Água Em Etanol Anidro) + Hexano A 25 °C.....	54
5.4 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (9,84 % De Água Em Etanol Anidro) + Hexano A 25 °C.....	61
5.5 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (14,79 % De Água Em Etanol Anidro) + Hexano A 25 °C.....	68
5.6 Parâmetros Para O Ajuste NRTL A 25 °C.....	79

5.7 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Hexano A 25 °C, Diluição De Amostras Com Tetrahydrofurano .....	86
5.8 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Hexano A 40 °C, Diluição De Amostras Com Tetrahydrofurano .....	93
5.9 Sistema Óleo De Farelo De Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,40 % De Água Em Etanol Anidro) + Hexano A 40 °C - Diluição De Amostras Com Tetrahydrofurano .....	100
5.10 Parâmetros Para O Ajuste NRTL A 40 °C .....	107
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	109
7. REFERÊNCIAS .....	113
APÊNDICES .....	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pirâmide alimentar reformulada pela Universidade de Harvard.....	8
Figura 2. Formação de um triacilglicerol. ....	9
Figura 3. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido.....	25
Figura 4. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio.....	39
Figura 5. Célula de equilíbrio empregada neste trabalho.....	39
Figura 6. Farelo de Arroz. ....	51
Figura 7. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C obtido por Priamo (2008) e deste trabalho. ....	52
Figura 8. Curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro .....	54
Figura 9. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro .....	55
Figura 10. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro apresentado em diagrama tridimensional:.....	57
Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro apresentado em diagrama bidimensional.....	58
Figura 12. Diagrama bidimensional comparativo entre sistema ternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C e quaternário: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	59
Figura 13. Diagrama tridimensional comparativo entre sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C e o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro .....	60
Figura 14. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro, predito com os modelos de calibração obtidos pelo sistema 4,14 % de água.....	61
Figura 15. Diagrama tridimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro .....	63

Figura 16. Diagrama bidimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro .....	64
Figura 17. Diagrama bidimensional comparativo entre os sistemas: óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro e óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro.....	66
Figura 18. Diagrama tridimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro e óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro.....	66
Figura 19. Espectros de absorvância versus comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 $\text{cm}^{-1}$ do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	67
Figura 20. Espectros de absorvância versus comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 $\text{cm}^{-1}$ do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro. ....	68
Figura 21. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro predito com os modelos de calibração obtidos pelo sistema 9,84 % de água .....	69
Figura 22 . Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro .....	71
Figura 23. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro .....	71
Figura 24. Ponto de mistura TL 6, inversão de fases.....	74
Figura 25. Diagrama bidimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) contendo; 4,14 % de água em etanol anidro; 9,84 % de água em etanol anidro e 14,79 % de água em etanol anidro. Todos os sistemas a $(25,0 \pm 0,2)$ °C.....	75
Figura 26. Diagrama tridimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro; 9,84 % de água em etanol anidro e 14,79 % de água em etanol anidro. Todos os sistemas a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. ....	75
Figura 27. Espectros de absorvância versus comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 $\text{cm}^{-1}$ do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	76

Figura 28. Espectros de absorvância versus comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000 $\text{cm}^{-1}$ do experimento de equilíbrio na fase oleosa (FO) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	77
Figura 29. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	81
Figura 30. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	81
Figura 31. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 9,84 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	82
Figura 32. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 9,84 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	83
Figura 33. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 14,79 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	84
Figura 34. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 14,79 % de água em etanol anidro a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	84
Figura 35. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C, diluído com tetrahidrofurano (5) .....	86
Figura 36. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. Sistema sem diluição de amostras e sistema com diluição de amostras com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). ....	89
Figura 37. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C: Sistema sem diluição de amostras e sistema com diluição de amostras com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). ....	89
Figura 38. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. Dados obtidos por Priamo (2008) e dados obtidos neste trabalho com diluição de amostras com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). ....	92
Figura 39. Impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. ....	93

Figura 40. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C. Sistema sem diluição de amostras e sistema com diluição de mostras com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). .....	96
Figura 41. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C. Sistema sem diluição de amostras e sistema com diluição de mostras com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). .....	96
Figura 42. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C. Sistema obtido por Priamo (2008) e sistema obtido neste trabalho com amostras analíticas diluídas com tetrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). .....	99
Figura 43. Impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C .....	99
Figura 44. Diagrama tridimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahidrofurano (5) .....	102
Figura 45. Diagrama bidimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahidrofurano (5) .....	102
Figura 46. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro e a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluído com tatrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). .....	105
Figura 47. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro e a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluído com tatrahidrofurano (5). Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5). .....	105
Figura 48. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,40 % de água em etanol, anidro a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	108
Figura 49. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,40 % de água em etanol, anidro a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; modelo NRTL.....	108

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleo de farelo de arroz refinado utilizado neste trabalho. ....	47
Tabela 2. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de farelo de arroz refinado....	49
Tabela 3. Massa molar média e índice de iodo para óleos de farelo de arroz. ....	49
Tabela 4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. ....	51
Tabela 5. Desvios de balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. ....	53
Tabela 6. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C. ....	53
Tabela 7. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	56
Tabela 8. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	56
Tabela 9. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	58
Tabela 10. Desvios no balanço de massa de cada componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 4,14 % de água em etanol anidro. ....	59
Tabela 11. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro. ....	62
Tabela 12. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro. ....	63
Tabela 13. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro. ....	64
Tabela 14. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 9,84 % de água em etanol anidro. ....	65
Tabela 15. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	69
Tabela 16. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	70

Tabela 17. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	72
Tabela 18. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	72
Tabela 19. Densidade das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; 14,79 % de água em etanol anidro. ....	73
Tabela 20. Comparação entre a determinação do conteúdo de água nos sistemas quaternários estudados compostos pelos componentes óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C; com diferentes conteúdos de água em etanol anidro, pelo método convencional (Karl Fischer) e pela espectroscopia no NIR (calculado). ....	78
Tabela 21. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C. ....	79
Tabela 22. Desvios médios das composições das fases para os sistemas estudados a 25 °C. ....	80
Tabela 23. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C, diluído com tetrahidrofurano (5). ....	87
Tabela 24. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ diluído com tetrahidrofurano (5). ....	88
Tabela 25. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ °C diluído com tetrahidrofurano (5). ....	90
Tabela 26. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(25,0 \pm 0,2)$ diluído com tetrahidrofurano (5). ....	91
Tabela 27. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C, com ou sem diluição de amostras analíticas com tetrahidrofurano (5). ....	95
Tabela 28. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C, com e sem diluição de amostras analíticas com tetrahidrofurano (5). ....	98
Tabela 29. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C com e sem diluição de amostras analíticas com tetrahidrofurano (5). ....	98
Tabela 30. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro - diluição com tetrahidrofurano (5). ....	101
Tabela 31. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro – diluição de amostras com tetrahidrofurano (5). ....	101

Tabela 32. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro - diluição de amostras com tetrahidrofurano (5). .....	103
Tabela 33. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro – diluição de mostras com tetrahidrofurano (5). .....	104
Tabela 34. Comparação entre a determinação do conteúdo de água nos sistemas quaternários determinados, compostos pelos componentes óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a $(40,0 \pm 0,2)$ °C; 4,40 % de água em etanol anidro, pelo método convencional (Karl Fischer) e pela espectroscopia no NIR (calculado). .....	106
Tabela 35. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 40 °C. ....	107



# **DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ REFINADO / ETANOL ANIDRO / ÁGUA / HEXANO**

Autora: Irede Angela Lucini Dalmolin

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista (DEA/FEA/UNICAMP)

---

## **RESUMO**

A extração do óleo do farelo agrega valor à produção de arroz. Este óleo possui propriedades nutricionais e nutracêuticas, portanto, o interesse de indústrias em seu uso. A desacidificação do óleo pode ser realizada por extração líquido-líquido com baixas perdas de óleo neutro, principalmente no caso de óleo com alto conteúdo de ácidos graxos livres. Nestes processos, um solvente parcialmente miscível, como etanol ou etanol hidratado, é utilizado para extrair os ácidos graxos livres do óleo bruto. Por outro lado, questões ambientais e energéticas têm voltado à atenção para o uso de óleos vegetais na produção de biodiesel por reação de transesterificação. O conhecimento do equilíbrio líquido-líquido como de sistemas graxos é uma importante etapa na otimização da produção de óleo comestível por extração líquido-líquido ou de produção de biodiesel por reação de transesterificação. Deste modo, este trabalho teve por objetivo determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado / etanol anidro / água / hexano a (25 e 40) °C e ajustar os parâmetros do modelo NRTL aos dados experimentais. A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) foi utilizada para quantificar os componentes nas fases. Para evitar a separação de fases na amostragem dos sistemas a 40 °C, a diluição com tetrahidrofurano das amostras das fases foi investigada. Todos os sistemas estudados neste trabalho apresentaram desvios de balanço de massa global menores que 0,5 %, e desvios na correlação pelo modelo NRTL menores que 1,0 %. Estes resultados indicam a boa qualidade dos dados experimentais e que a técnica de espectroscopia no NIR fornece bons resultados mesmo quando os componentes estão em pequeno conteúdo na mistura.



# LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA FOR THE SYSTEM COMPOSED OF REFINED RICE BRAN OIL / ANHYDROUS ETHANOL / WATER / HEXANE

Authoress: Irede Angela Lucini Dalmolin

Adviser: Eduardo Augusto Caldas Batista (DEA/FEA/UNICAMP)

---

## ABSTRACT

The extraction of oil from rice bran aggregates value to the rice production. This oil has nutritional and nutraceutical properties, therefore, the interest of the industries in its use. The oil deacidification can be carried out by liquid–liquid extraction with lower loss of neutral oil, mainly in the case of oil with high content of free fatty acid. In this process, a partially miscible solvent, such as ethanol or hydrated ethanol, is used to extract the free fatty acids from crude oils. Moreover, environmental and energy issues have focused attention to the use of vegetable oils in biodiesel production by transesterification reaction. The knowledge of the liquid–liquid equilibrium of such fatty systems is an important stage in the optimization of the production of edible oil by liquid–liquid extraction or the production of biodiesel by transesterification reaction. Thus, this work aims to determine experimental data from liquid-liquid equilibrium of systems containing refined rice bran oil / anhydrous ethanol / water / hexane at (298.15 and 313.15) K and to adjust the parameters of NRTL model to the experimental data. The technique of near infrared spectroscopy (NIR) was use to quantify the components in the phases. To avoid phase separation in sampling for system at 313.15 K, the dilution of the phases with tetrahydrofuran was investigate. All systems studied in this work presented overall mass balance deviations lower than 0.5 % and deviations in correlation by NRTL model lower than 1.0 %. These results indicate the good quality of the experimental data and that the NIR gives good results even when the components are in low content in the mixture.



## 1. INTRODUÇÃO

O setor de óleos vegetais tem sido um dos mais dinâmicos da agricultura mundial nas últimas décadas. A produção, o consumo e a comercialização mundial neste setor são cada vez mais dominados por um pequeno número de fontes de óleos vegetais (soja, palma, girassol e canola) e de países. A importância do Brasil como país produtor e exportador de oleaginosas é evidenciada pelos números do mercado internacional (ABIOVE, 2008).

Arroz é o terceiro cereal mais produzido no mundo depois de trigo e milho. Segundo a CONAB, a safra 2008/09 apresenta números de produção mundial do grão de arroz de 431,7 milhões de toneladas e consumo de 428,2 milhões de toneladas, sendo que destes números, em torno de 3 % é produção brasileira e ainda, o país é responsável também por 3 % do consumo.

Durante o beneficiamento do grão de arroz separam-se diversas partes, dentre elas o farelo que representa 20 % do grão, e do farelo é extraído o óleo, um derivado da indústria arroseira. Por possuir propriedades nutricionais, tem característica de produto *premium*, disputando notoriedade com os óleos de gergelim e oliva. Um dos compostos insaponificáveis presentes em grandes quantidades no óleo de farelo de arroz é o  $\gamma$ -orizanol onde a sua denominação já acusa o vínculo com o arroz (*oriza sativa*). Ele é classificado como antioxidante, combate doenças cefálicas e cervicais, minimiza sintomas da menopausa, com princípios ativos no combate à anemia, é utilizado no tratamento de úlceras do estresse e possui atividade hipocolesterolêmica (IRGA, 2007). Além disso, foi proposto como um filtro UV-A em bronzeadores (COPPINI et al., 2001), redutor de rugas em mulheres (SAKAI et al., 1993), auxilia na transformação de cabelos cinza em pretos naturalmente (NAKAHARA, 1996) e esmaltes que contém  $\gamma$ -orizanol não descolorem facilmente (HAYAFUNE e SATO, 1990). E ainda, efeitos no aumento da massa muscular, aumento da resistência física, melhora da recuperação após exercício e redução na gordura corporal constituindo uma alternativa natural aos esteróides anabólicos (FRY et al., 1997).

O óleo também é destinado às mais diversas aplicações na indústria química, na qual tem abrangência os setores de curtimento e amaciamento de couros e peles, mineração, higiene e limpeza, cosméticos e energéticos para ração animal (IRGOVEL, 2008).

Como desvantagem, encontra-se o custo mais alto quando comparado a óleos como o de soja, devido à maior complexidade no refino, antes de ser destinada ao consumo humano.

O completo tratamento para tornar o óleo de farelo de arroz apropriado ao consumo humano, consiste de preparação, extração em matriz sólida por prensagem utilizando solventes orgânicos, recuperação do solvente, degomagem, clarificação, desacidificação e desodorização.

O processo de extração do óleo de sementes oleaginosas ou polpas de frutos pode ser feito de três maneiras distintas: extração mecânica, extração com solvente ou uma combinação das duas. A extração com solvente apresenta algumas vantagens frente à extração mecânica, como o emprego de temperaturas mais amenas. Além disso, o solvente consegue extrair mais componentes não glicerídicos, que não são retirados pela ação mecânica (SHAHIDI, 2005).

A etapa de remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a mais difícil, pois representa grande impacto econômico na produção do óleo. Geralmente é realizada quimicamente ou fisicamente. Novas técnicas de desacidificação têm sido propostas: biológica, reesterificação química, extração por fluidos supercríticos, utilização de membranas (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005).

Uma alternativa para remoção de ácidos graxos livres é a extração líquido-líquido, um processo mais brando que ocorre a temperaturas amenas e pressão atmosférica, o qual consiste em utilizar um solvente que tenha maior afinidade com os ácidos graxos livres (AGL) do que com os triacilgliceróis (TAG), reduzindo o consumo de energia e acarretando em menores perdas de óleo neutro. Pela diferença do ponto de ebulição de cada componente, torna-se possível a posterior recuperação do solvente. Ainda, o óleo submetido à extração líquido-líquido

apresenta características do óleo desodorizado, sendo que a etapa de desodorização pode ser substituída.

Vários estudos mostram ótimos resultados do emprego de álcoois de cadeia curta como solvente, com destaque como solvente mais adequado para o etanol hidratado por também apresentar baixa toxicidade, fácil recuperação, bons valores de seletividade e coeficiente de distribuição para os AGL (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES, 2004; RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES et al., 2005a; MONNERAT, 1994; BATISTA et al., 1999a, 1999b) e pouca perda de compostos nutracêuticos (RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2007).

A recente consciência do impacto ambiental da queima de combustíveis fósseis e o esgotamento destas reservas no mundo forçam e incentivam a pesquisa com a produção viável de fluidos orgânicos, não tóxicos, substitutos para óleos minerais.

O uso do óleo de farelo de arroz como matéria-prima renovável na produção de biodiesel é um potencial de redução de poluição ambiental. Biodiesel é obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, as reações de esterificação de AGL e transesterificação de TAG com metanol ou etanol. Devido à baixa solubilidade dos TAG em álcoois de cadeia curta até temperaturas próximas a da temperatura normal de ebulição destes, faz-se necessário trabalhar a pressões acima da atmosférica ou utilizar solventes que auxiliem a completa solubilização do sistema e propicie a reação entre o etanol ou metanol e os TAG do óleo vegetal.

O estudo da melhor relação etanol/solvente e temperatura auxiliam nos processos de obtenção do óleo por extração sólido-líquido combinado ao destino desejado a este óleo, quer seja, a sua desacidificação por extração líquido-líquido

para produção de óleo comestível ou ainda a formação de um sistema monofásico para produção de biodiesel (PRIAMO, 2008).

Desta forma, é de grande valia predizer a ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente reacional, estimar as composições das fases em equilíbrio em diferentes temperaturas e obter informações de propriedades físicas e termodinâmicas para então fundamentar a simulação computacional, a modelagem e projeto de processos de extração e separação envolvendo sistemas graxos.

O presente trabalho está disposto em capítulos. O capítulo 3 tem por objetivo apresentar o panorama mundial e brasileiro do óleo de farelo de arroz refinado, uma revisão bibliográfica dos constituintes deste óleo, bem como suas características nutricionais e o conjunto de técnicas e procedimentos para torná-lo adequado ao consumo humano, dando ênfase às etapas de extração sólido-líquido e refino. No mesmo capítulo, uma breve explanação da alternativa de utilização deste óleo vegetal como matéria-prima na produção de biodiesel. Também, algumas definições sobre o equilíbrio líquido-líquido, uma alternativa viável de refino, expressando alguns conceitos fundamentais à sua determinação, bem como a correlação dos dados experimentais obtidos através de modelagem termodinâmica. Finaliza-se o capítulo com a revisão sobre a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo utilizada neste trabalho para a quantificação das composições das fases em equilíbrio.

No capítulo 4, encontra-se a descrição detalhada dos procedimentos experimentais, materiais, equipamentos e metodologia utilizados para a obtenção dos resultados desta dissertação.

No capítulo 5, apresentam-se os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados e a modelagem com observações, comparações e discussões destes resultados. O trabalho é encerrado, então, com as conclusões expostas no capítulo 6.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos envolvidos no processo de obtenção e desacidificação de óleos vegetais bem como na produção de biodiesel.

Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvendo óleo de farelo de arroz refinado, etanol anidro, água e hexano a (25 e 40) °C.

Utilizar a técnica instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) aliada a métodos quimiométricos como calibração multivariada para a quantificação das composições das fases em equilíbrio.

Empregar a diluição durante a amostragem das fases em equilíbrio em sistemas a temperaturas acima da ambiente e avaliar a técnica empregada na quantificação das fases.

Realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais, usando o modelo NRTL (*non-random, two-liquid*) através da utilização de um algoritmo de programação robusto.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

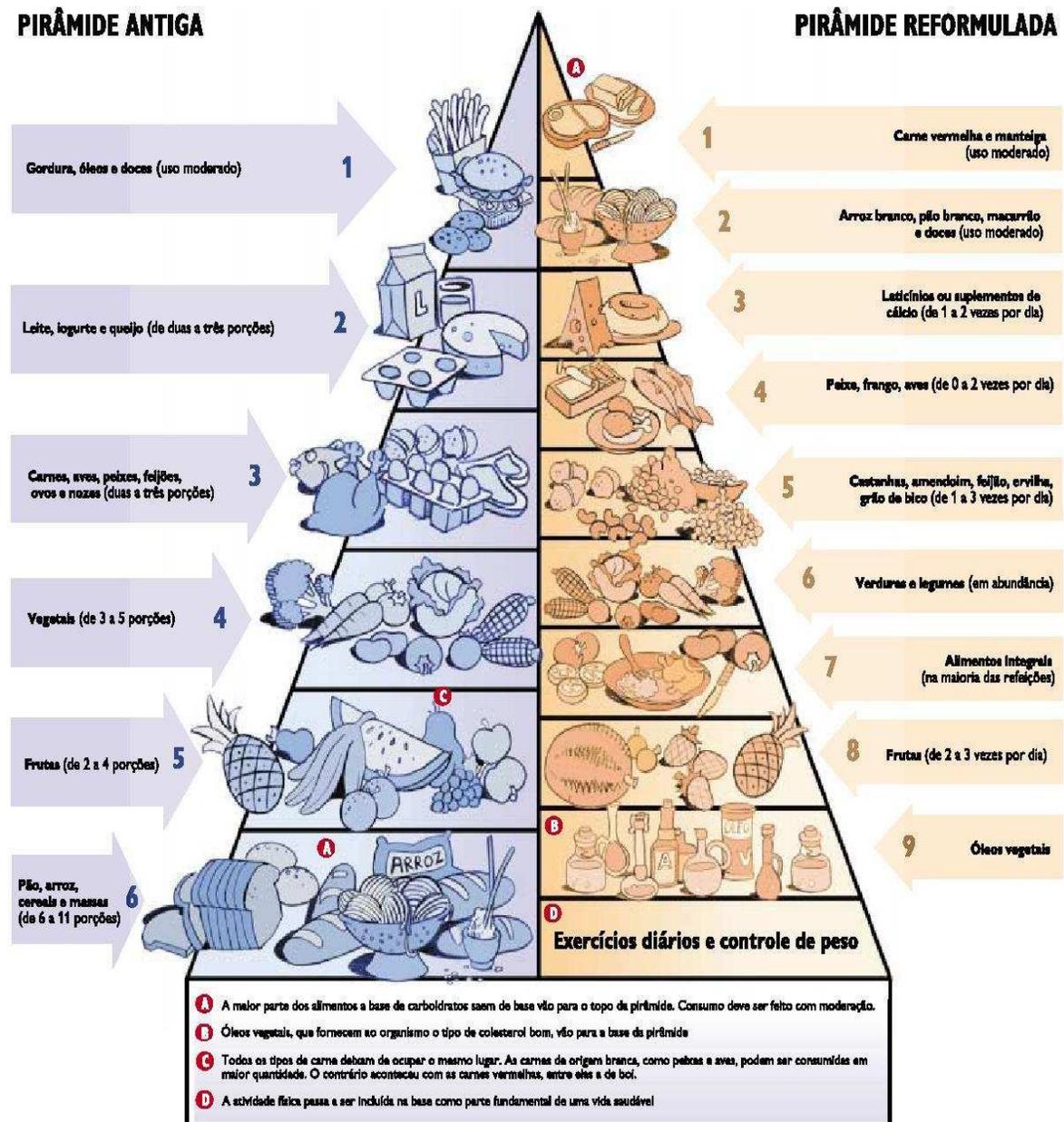
#### 3.1 Óleos Vegetais

O consumo mundial de óleos vegetais de 1997 a 1999 girou em torno de 98,3 milhões de toneladas e a produção em cerca de 103,7 milhões de toneladas, com uma perspectiva para o ano de 2015 de um aumento na produção e consumo de 2,5 e 2,7 milhões de toneladas, respectivamente. A América Latina é responsável por 11 % do consumo e 7 % da produção mundial (FAO, 2008).

O continente asiático destaca-se como maior consumidor de óleos vegetais. Países como Japão, China, Coréia, Taiwan, Tailândia e Paquistão apresentam historicamente consumo e produção de oleaginosas. A difusão do conhecimento do potencial nutracêutico destes impulsiona o aumento da utilização de óleos vegetais em países ocidentais (ORTHOEFER, 1996).

Óleos vegetais são importantes componentes da dieta além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente a aparência e palatabilidade dos alimentos, são provedores de energia e fonte de ácidos graxos essenciais (como o ácido linoléico), responsáveis pelo bom funcionamento do organismo humano e transporte de vitaminas lipossolúveis. Podem conter diversos compostos minoritários como antioxidantes ou outras propriedades fisiológicas benéficas (RODRIGUES, 2004).

O renomado pesquisador e professor Walter Willet, chefe do Departamento de Nutrição da Universidade de Harvard, elaborou uma nova pirâmide dos alimentos, apresentada na Figura 1, levando em consideração uma série de estudos e evidências coletadas ao longo de 40 anos. Segundo ele, a pirâmide utilizada anteriormente como modelo nos Estados Unidos, elaborada pelo Departamento de Agricultura (USDA), fazia com que as pessoas evitassem alimentos que comprovadamente são benéficos para a saúde. Uma das alterações realizadas foi a transferência dos óleos vegetais para a base da pirâmide, onde são posicionados os alimentos mais saudáveis (ABIOVE, 2008).



Fonte: Correio Brasiliense de 26 de janeiro de 2003.

Figura 1. Pirâmide alimentar reformulada pela Universidade de Harvard.

Óleos vegetais são obtidos principalmente por extração sólido-líquido de sementes oleaginosas ou polpas de frutos. Uma molécula de óleo é, sobretudo, a esterificação de 3 moléculas de ácido graxo em uma de glicerol, formando os chamados triacilgliceróis, como ilustrado na Figura 2.

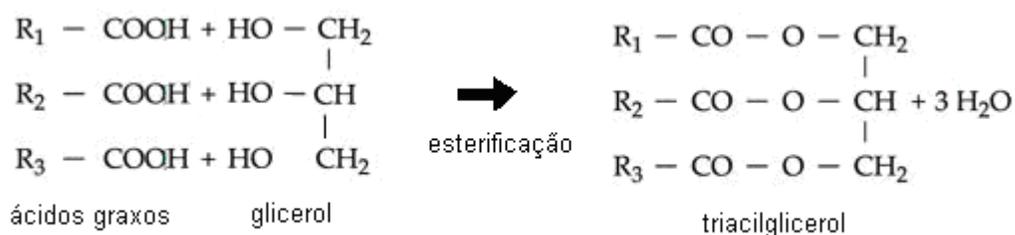


Figura 2. Formação de um triacilglicerol.

Óleos vegetais possuem também ácidos graxos livres, em menores proporções, mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, álcoois, fosfatídeos e proteínas (LAWSON, 1985).

As indústrias de óleos vegetais brasileiras produzem, também, diversos outros produtos voltados ao mercado de alimentos, entre os quais estão: gorduras, margarinas/cremes vegetais, lecitinas, tocoferol e proteínas (ABIOVE, 2008).

### 3.1.1 Óleo de Farelo de Arroz

Segundo a FAO, a produção mundial 2006/07 de arroz em casca (equivalentes a 420 milhões de toneladas de arroz branco) baixou para 627 milhões de toneladas contra 631 milhões de toneladas em 2005/06. A redução afetou, principalmente, os grandes países produtores da Ásia como Índia, Bangladesh e Tailândia. As estimativas de 2007/08 indicam um bom aumento da produção mundial para 631 milhões de toneladas (equivalentes a 422 milhões de toneladas de arroz branco), ou seja, ao redor do recorde de 2005. A Ásia representa aproximadamente 90 % da produção mundial de arroz, 70 % das exportações e mais de 50 % das importações. Dos sete maiores exportadores do mundo, somente um (EUA, em quarto lugar) não é asiático.

Alguns autores apontam o Brasil como o primeiro país a cultivar esse cereal no continente americano. Em 1587, lavouras arrozeiras já ocupavam terras na Bahia e, por volta de 1745, no Maranhão. Em 1766, a Coroa Portuguesa autorizou

a instalação da primeira descascadora de arroz no Brasil na cidade do Rio de Janeiro. A prática da orizicultura no Brasil, de forma organizada e racional, aconteceu em meados do século XVIII e daquela época até a metade do século XIX o país foi um grande exportador de arroz.

O arroz no Brasil é cultivado em dois ecossistemas, várzeas e terras altas. O ecossistema de várzeas representou cerca de 42 % dos 3,2 milhões de hectares da cultura, contribuindo com 66 % da produção de 10,2 milhões de toneladas na safra 2002/03. Esse ecossistema ocupa cerca de 1,1 milhões de hectares na região subtropical (RS e SC). Ainda no ecossistema de várzeas, o arroz é cultivado sob o sistema de várzea úmida por pequenos produtores em pequenas áreas, sendo mais expressivo nos Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Minas Gerais. A área cultivada na região Centro-Oeste migrou para as regiões de adequada distribuição pluviométrica, em especial o Centro-Norte do Mato Grosso. Na região Nordeste e de forma pulverizada nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Nordeste, o arroz também é cultivado sob o ecossistema de terras altas. Especialmente no Estado do Maranhão a cultura é consorciada com mandioca, dendê e outras culturas apresentando baixíssimo rendimento. A Região Sul é a maior produtora, seguida pela Região Centro-Oeste e Sudeste em terceiro lugar.

Um grão de arroz deve ser colhido com teor de umidade acima de 19 %, mas devido aos padrões culturais adquiridos ao longo do tempo, o produtor colhe o arroz com umidade em torno de 17 % e recomenda-se secar o arroz entre 12 % e 14 %. O grão tem propriedade higroscópica e se o local de armazenagem for inadequado há uma tendência de reumidecimento do grão mesmo ele estando seco em torno de 13 % (CNPAP, 2008). O beneficiamento do grão de arroz envolve etapas como a secagem do grão, descascamento, moagem e polimento. Durante essas etapas são separadas as diversas partes do grão, dentre elas o farelo.

O grão de arroz é constituído genericamente por 20 % de casca, 70 % de endospermas e 10 % pelas camadas de farelo e germe, onde está concentrada a

maior parte dos lipídeos do grão (15 a 20 %) (ORTHOEFER, 1996; McCASKILL e ZHANG, 1999).

No Brasil, todos os anos são subaproveitados mais de um milhão de toneladas de farelo de arroz. Pela mesma razão tem sido substituída a expressão “subproduto”, de conotação negativa, denominando o farelo como um “derivado do arroz” (IRGA, 2008).

O óleo de farelo de arroz bruto tem uma composição típica, em média, de (68 a 71) % de triacilgliceróis, (2 a 3) % de diacilgliceróis, (5 a 6) % de monoacilgliceróis, (2 a 3) % de ácidos graxos livres, (2 a 3) % de ceras, (5 a 7) % de glicolipídios, (3 a 4) % de fosfolipídios (McCASKILL e ZHANG, 1999) e, ainda, aproximadamente 4 % de material insaponificável entre compostos antioxidantes naturais como tocoferóis, tocotrienóis e orizanol (JU e VALI, 2005), fitosterol, inositol, ácido ferúlico, proteínas, minerais, vitaminas, lecitinas e lipases. O teor de AGL no óleo de farelo de arroz bruto pode chegar até 70 % em massa, sendo que pode ocorrer um incremento diário de (4 a 5) % no teor de AGL, devido às condições de armazenamento do farelo tais como a temperatura e a umidade que afetam largamente a taxa de hidrólise (RODRIGUES, 2004).

O óleo de farelo de arroz apresenta 2 % aproximadamente de orizanol na forma gama ( $\gamma$ ). A ação antioxidante do  $\gamma$ -orizanol é mais efetiva que os saudáveis tocoferóis por ser mais resistente ao calor, permanecendo praticamente inalterados até o tratamento final do óleo (SHAHIDI, 2005). Atualmente têm-se relacionado ao  $\gamma$ -orizanol os efeitos fisiológicos benéficos com a ingestão de óleo de farelo de arroz. Os estudos mostram a habilidade do  $\gamma$ -orizanol, juntamente aos tocoferóis, em reduzir os níveis de colesterol no plasma sanguíneo decrescendo a arteriosclerose precoce pela inibição da agregação de placas de gordura e aumento da excreção fecal de ácidos biliares. A administração de  $\gamma$ -orizanol também é citada no tratamento de distúrbios nervosos e desordens decorrentes da menopausa (RODRIGUES, 2004).

Além do  $\gamma$ -orizanol, o óleo de farelo de arroz é um dos únicos óleos vegetais, juntamente com o óleo de palma, que contém significantes níveis de

tocotrienóis (cerca de 1000 ppm) nas quatro formas conhecidas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ), que apresentam considerável atividade antitumoral. O  $\alpha$ -tocotrienol exerce 45 % da atividade da vitamina E, a forma  $\gamma$  é a maior responsável dos tocotrienóis na redução de colesterol.

Segundo Rodrigues (2004) a composição de ácidos graxos dos acilgliceróis constitui-se em cerca de 40 % de oléico e 40 % de linoléico. Este óleo contém também quantidades detectáveis do ácido graxo  $\alpha$ -linolênico (1 a 3 %) e a maior quantidade de ácido graxo saturado no óleo de farelo de arroz é o ácido palmítico (17 %).

Devido à presença de lipases, que na etapa de beneficiamento do grão entram em contato com o óleo extraído e rapidamente hidrolisam este a ácidos graxos livres (AGL), também degradam os lipídeos em compostos químicos de cadeias curtas, reação conhecida por rancidez oxidativa e formação de glicerol, reduzindo drasticamente a qualidade do farelo de arroz.

Muitos métodos para estabilização do farelo de arroz têm sido estudados com o intuito de aumentar sua vida de prateleira. Estes incluem secagem com aquecimento seco ou aquecimento úmido, extrusão, irradiação gama e/ou reagentes químicos (RODRIGUES, 2004; SHAHIDI, 2005; LAKKAKULA, LIMA e WALKER, 2004).

Já a estabilidade de óleos extraídos de sementes é diretamente dependente do manuseio durante a colheita da matéria-prima, processamento e período de estocagem. Condições de estoque como alta temperatura e alta umidade podem afetar a qualidade e aumento de sua acidez livre (RODRIGUES, 2004). A região de produção é outro importante fator, cuja influência ainda não é bem estabelecida. Isto é especialmente importante no caso da produção de arroz, que se concentra em 70 % na região sul do Brasil, onde o clima subtropical é característico.

A baixa produção de óleo de farelo de arroz em países ocidentais pode ser atribuída às dificuldades no seu processamento, visto que a produção e refino de óleos vegetais consistem em diversas etapas como: extração em matriz sólida,

degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização, entre outras específicas para cada óleo.

### 3.1.1.1 Extração Sólido-Líquido

Após as etapas iniciais de preparação ou limpeza do farelo, na qual são removidos materiais estranhos como casca e arroz quebrado por meio de peneiras, aspiração e tratamento térmico, com o objetivo de estabilizar o farelo por inativação térmica das lipases, é realizada a etapa de extração do óleo em matriz sólida por prensagem utilizando solventes orgânicos, chamada de lixiviação e finalizando com a recuperação do solvente.

O solvente mais utilizado é o hexano (solvente alifático obtido por destilação das frações de petróleo), pois este apresenta excelente poder de solvência para um grande número de sementes oleaginosas, separação facilitada de óleos ou gorduras, simplificando o processo de recuperação do solvente e não afetando a qualidade dos produtos obtidos. Visto que  $\gamma$ -orizanol é praticamente solúvel em solventes orgânicos, hexano tem sido tipicamente utilizado na extração de  $\gamma$ -orizanol de farelo de arroz. Entretanto, todos os componentes do  $\gamma$ -orizanol contém um grupo álcool na porção de ácido ferúlico que causa um relativo aumento na polaridade. Estes componentes podem também solubilizar-se em solventes polares como isopropanol e acetato de etila, assim como em solventes apolares como heptano. A polaridade do solvente pode afetar significativamente a extração do  $\gamma$ -orizanol de farelo de arroz. Outro fator que influencia negativamente a eficiência da extração é a presença do efeito de saponificação. É possível que a ligação éster entre o ácido ferúlico e o triterpeno, componentes do  $\gamma$ -orizanol, é clivada sobre condições alcalinas. Isto resulta na decomposição do  $\gamma$ -orizanol e decréscimo no rendimento da extração. Também a temperatura de extração e a concentração da mistura de solventes afetam a concentração de  $\gamma$ -orizanol no óleo extraído. Isto pode ser descrito através das propriedades físicas da matriz, assim

esta pode ser mais penetrável a altas temperaturas pelo solvente acarretando na liberação do  $\gamma$ -orizanol. Para misturas de solventes contendo acetato de etila, o efeito da temperatura na concentração de  $\gamma$ -orizanol não foi significativo. Os solventes contendo acetato de etila ou somente hexano imediatamente penetram na matriz do farelo de arroz para extrair o  $\gamma$ -orizanol, independente das propriedades físicas como mencionado no efeito da temperatura. Isto pode ser devido ao fato de que estes solventes têm baixa polaridade e viscosidade e preferencialmente extraem lipídios. Observou-se também que quando utilizado a mistura de solvente hexano/isopropanol (50:50, v/v) a 60 °C, a concentração de  $\gamma$ -orizanol no óleo obtido não foi significativamente aumentada após os 45 min de extração (XU e GODBER, 2000).

Apesar do hexano ser o solvente mais utilizado, este é suspeito de deixar resíduos nocivos à saúde, pois as frações de hidrocarbonetos de petróleo podem conter hidrocarbonetos aromáticos e polinucleares, sendo estes carcinogênicos e podendo concentrar-se no óleo ou serem deixados nos farelos após a dessolventização. Nesse contexto, estudos têm mostrado relativa eficiência de outros solventes quanto à utilização (substituição/mistura) no processo de extração. HU et al. (1996) constataram que isopropanol pode ser utilizado, porém possui menor eficiência de extração do óleo bruto de farelo de arroz comparado ao óleo extraído por hexano, mas maiores conteúdos de vitamina E e  $\gamma$ -orizanol. Ainda, o óleo extraído com isopropanol apresentava maior estabilidade frente à oxidação, devido aos antioxidantes extraídos mais facilmente quando comparados à extração com hexano (PROCTOR e BOWEN, 1996).

Estudos da utilização de fluidos supercríticos, em comparação à aplicação de solventes mistos (hexano/isopropanol), quanto à eficiência de extração do óleo e teor de  $\gamma$ -orizanol no óleo bruto constataram que o primeiro solvente citado apresentou alta produtividade do óleo e altos teores do referido composto (XU e GODBER, 2000). Já d-limoneno comparado ao hexano na extração do óleo do farelo de arroz apresentou um óleo cru extraído com rendimentos e qualidade equivalentes (LIU e MAMIDIPALLY, 2005).

Rodrigues et al. (2005b) estudaram a adição de água no etanol anidro. Esta reduz a capacidade do solvente de extração de AGL, por outro lado, a perda de óleo neutro é altamente reprimida pelo conteúdo de água no solvente. Para ter maior noção na influência do conteúdo de água no desempenho do solvente, cálculos *flash* foram executados pelos autores utilizando o modelo NRTL para o sistema. Já que não é possível obter experimentalmente dados de equilíbrio de fases em todas as temperaturas e composição de pontos de mistura, torna-se necessário a interpolação e extrapolações dos mesmos a partir da descrição do sistema por um modelo termodinâmico pertinente, neste contexto, a utilização de cálculos *flash* mostra-se como uma possibilidade para a estimativa de composição de fases e conseguinte escolha de condições operacionais de um determinado processo. Assim, os autores observaram que a adição de água causa um significativo aumento na seletividade do solvente.

Regitano-D'Arce (1985) realizou ensaios de extração de óleo de girassol usando etanol, concluiu que este solvente a 99 °GL apresenta capacidade de extração semelhante ao hexano trabalhando à pressão atmosférica. Ressalta ainda, que a melhor temperatura na extração de óleo de girassol com etanol se situou ao redor do ponto de ebulição deste solvente e, do ponto de vista técnico, este pode ser usado como substituto do hexano para a operação de extração do óleo de sementes oleaginosas.

Rodrigues (2004) observa que a temperatura do solvente durante a extração do óleo do farelo afeta o conteúdo de ceras no óleo bruto. Menores temperaturas de extração fornecem óleos brutos com baixos teores de ceras e constituídos principalmente de TAG. As ceras podem formar micelas englobando TAG em seu interior. Desta forma, grande quantidade de óleo neutro é arrastado na etapa de deceragem.

No Brasil, o etanol se destaca como um possível substituto do hexano, devido ao desenvolvimento de sua produção e pelas suas qualidades intrínsecas, incluindo a menor inflamabilidade e a ausência de resíduos tóxicos ou nocivos a saúde. O país é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia,

Tailândia e Austrália (UNICA, 2008). A obrigatoriedade da mistura de 25 % de álcool anidro à gasolina a partir do final da década de 1970 (GOLDEMBERG, 2007) e suas notáveis qualidades como combustível automotor, faz com que este ocupe espaços crescentes como um produto de fonte limpa e renovável, capaz de substituir seu congêner de origem fóssil, a gasolina. Tal crescimento, tanto no mercado doméstico como no internacional, vem transformando este produto em um novo combustível de padrão universal. Como consequência desta tendência, a destinação da cana-de-açúcar para a fabricação de álcool está se tornando crescentemente majoritária nas unidades de produção. Na safra brasileira de 2007 a participação da cana destinada para a produção de álcool estava em 54,03 % (45,97 % para o açúcar) e em 2008 esta proporção está estimada em 56,9 % (43,1 % para o açúcar). Da mesma forma, a crescente participação dos veículos tipo *flex-fuel* na frota automotiva brasileira de veículos leves está impulsionando o consumo do álcool etílico hidratado, em substituição à gasolina e ao etanol anidro. Este fato está refletido nas diferentes taxas de crescimento para os dois tipos de produto nesta safra: enquanto o etanol anidro apresenta um crescimento de 13,6 %, o etanol hidratado mostra uma expansão de 20,2 %. Tudo indica que esta tendência irá se acentuar no futuro, de acordo com a mudança no perfil da frota automotiva brasileira.

O Brasil é responsável por 45 % da produção mundial de etanol combustível. A cultura da cana permitiu uma produção nacional de etanol, segundo o relatório de julho a agosto da CONAB (2008), de 27,09 bilhões de litros em 2008, com um expressivo aumento na produção nacional de 17,73 % da safra passada. Atualmente, a região Sudeste é responsável por 80 % da produção de etanol destinada à exportação. Especificamente o Estado de São Paulo é responsável por um constante acréscimo da produção e responde atualmente por quase 60 % da safra nacional. Sendo assim, para o Brasil, a utilização do etanol como solvente na extração de óleos torna-se um investimento viável, uma vez que este sofre um aperfeiçoamento constante na adaptação da sua tecnologia e é obtido em destilarias a um preço bastante reduzido devido ao seu baixo frete.

Com a extração do óleo, o farelo aumenta seu *shelf-life*, não ficando mais sujeito à rancidez e ainda, aumentado o seu valor vitamínico que passa de 275 mg de niacina por quilograma para 528 mg (ARROZ CRISTAL, 2008). O farelo pode ser então usado até para alimentação humana, como no fabrico de pão. No entanto, é mais habitualmente empregado na produção de ração animal.

### 3.2 Refino de Óleos Vegetais

O refino tem por objetivo a remoção de impurezas do óleo de farelo de arroz bruto, como ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, fosfolipídios, pigmentos, ceras e traços de metais.

A remoção de ácidos graxos livres (desacidificação) é o passo mais importante do processo de refino. Entretanto, a permanência no óleo refinado de algumas substâncias, tais como esteróis, tocoferóis e tocotrienóis, é altamente desejável devido às suas características antioxidantes e vitamínicas (KIM, KIM e CHEIGH, 1985).

A Comissão do *Codex Alimentarius*, coordenada pela FAO e OMS, com sede em Roma, define informações sobre o padrão internacional do óleo de farelo de arroz a ser comercializado. Quanto à composição química, encontram-se sugestões para faixas de composição de ácidos graxos saturados e insaturados (oléico, linoléico, linolénico, etc.). Para o importantíssimo antioxidante  $\gamma$ -orizanol é sugerida a faixa de (0,9 a 2,0) %. Ainda buscam-se dados sobre tocoferóis e tocotrienóis.

Dentro das características físicas, para o Brasil sugere-se a faixa de 0,91-0,92 para Densidade Relativa. Nas propriedades físico-químicas é sugerido um valor para acidez um pouco mais amplo que o até então proposto internacionalmente. É sustentada uma ampliação do Índice de Saponificação da faixa de 180-195 (mg KOH/g óleo) para 180-199.

Em resumo, um óleo de arroz que esteja fora dessa especificação não poderá ser comercializado como tal (CIENITEC, 2008).

Uma significativa porção de fitosteróis presentes naturalmente em óleos vegetais é perdida durante o refino. Produtos comerciais enriquecidos com fitosteróis utilizam fitosteróis isolados desses subprodutos. Métodos convencionais de isolamento e purificação de fitosteróis de subprodutos do processamento de óleos envolvem várias complexas unidades de operação e energia intensiva, tais como destilação molecular, extração líquido-líquido e cristalização (DUNFORD, TEEL e KING, 2003).

### 3.2.1 Desacidificação

Em comparação com outros óleos vegetais, o óleo de farelo de arroz contém altos níveis de AGL (McCASKILL e ZHANG, 1999), produzidos por intensa atividade enzimática que dificulta sua desacidificação por métodos convencionais, químicos ou físicos e ocasiona grande perda de óleo neutro e também afetam o conteúdo de  $\gamma$ -orizanol e tocotrienóis no óleo (ORTHOEFER, 1996).

As tradicionais técnicas de desacidificação de óleos vegetais apresentam uma série de desvantagens. Para óleos com alta acidez, o refino químico proporciona grande perda de óleo neutro, formação de sabões, os quais são insolúveis na temperatura de operação (de 50 a 90 °C, dependendo da composição e do álcali utilizado), bem como consumo de grandes quantidades de água e produtos químicos. O método físico de destilação caracteriza-se pela diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis nas condições de operação, realizado em temperaturas altas, de (220 a 270) °C, baixas pressões, (3 a 6) mmHg e dependente do tipo de óleo. Porém, as desvantagens deste processo são as alterações na cor do óleo, redução da estabilidade à oxidação e o consumo elevado de energia (RODRIGUES, 2004; RODRIGUES et al. 2005a).

Kale, Katikaneni e Cheryan (1999) desacidificaram óleo de farelo de arroz com a combinação de nanofiltração e extração com solvente. Os AGL do óleo

bruto era extraído num primeiro estágio na razão 1,8:1 (massa). A fase oleosa era submetida a uma nova extração com solvente, agora numa razão 1:1, já que a quantidade de AGL presentes no óleo foi reduzida significativamente no primeiro estágio de extração e minimizando, assim, o custo da operação subsequente de tratamento por membrana. Na primeira extração houve uma redução dos AGL de 16,5 % para 3,7 % e com o segundo estágio foram reduzidos a 0,33 %. As fases solventes, do primeiro e do segundo estágio, eram submetidas à nanofiltração e estas continham no primeiro estágio 5,65 % de AGL e no segundo 3,15 % de AGL.

Para a nanofiltração foram testadas várias faixas de pressão (0,7 - 4,2 MPa) e temperatura (25 - 50 °C) para estabelecer a condição possível de ser operada.

Também projetaram o processo para multi-estágios com membranas e os mesmos dois estágios citados acima, mas agora com temperatura de extração de 50 °C onde o óleo após a extração com solvente, era então alimentado à primeira nanofiltração com 4,69 % de AGL e o seu permeado era obtido com 0,44 % de AGL. Após a 3ª e última nanofiltração era alcançado um permeado com 0,06 % de AGL. Estes autores defendem que o processo tem vantagens, pois não necessita de neutralização alcalina, não gera sabões e os efluentes são mínimos.

Adicionalmente, a técnica por miscelas possibilita a produção de um óleo mais claro e com uma perda baixa do óleo neutro. Apesar das vantagens, o refino por miscelas requer investimentos iniciais elevados com os equipamentos que limita a aplicação deste método. Pesquisas têm mostrado a possibilidade do uso de processos alternativos de desacidificação de óleos vegetais como: desacidificação biológica; reesterificação; extração com fluidos supercríticos; membranas e extração com solventes (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005).

Outra técnica de refino viável é a extração líquido-líquido, a qual separa constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato direto com outro líquido imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originam-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação e é pobre em solvente, e o extrato, rico

em solvente e contendo o soluto extraído. Nesta operação de transferência de massa, as duas fases, a alimentação e o solvente são quimicamente muito diferentes, o que leva a uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas (TREYBAL, 1980).

Este método consome menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica, não gera sabões e minimiza a perda de óleo neutro, obtendo óleo vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres.

É baseado na diferença da solubilidade dos AGL e dos TAG no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos ácidos graxos livres. Este último aspecto torna possível a recuperação posterior do solvente para sua reutilização (RODRIGUES, 2004).

Destaca-se que o óleo refinado por extração líquido-líquido possui teores aceitáveis de AGL, sabor e odor brandos, característicos do óleo desodorizado, assim, pode-se eliminar a etapa de desodorização, na qual o óleo é submetido a um severo tratamento térmico (TRUJILLO-QUIJANO, 1994).

Poucos trabalhos existentes na literatura indicam a utilização de solventes na desacidificação de óleos vegetais, porém desde 1925 vêm sendo estudados. Várias pesquisas mostram o emprego de álcoois de cadeia curta como solventes (BATISTA et al., 1999a; BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005; RODRIGUES, 2004; RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES, ONOYAMA e MEIRELLES, 2006; MONNERAT, 1994; HU et al., 1996; XU e GODBER, 2000; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004).

Fachini e Samazzi (1925) reportaram o primeiro trabalho sobre a desacidificação de óleos vegetais por solventes, estudaram a desacidificação de azeite de oliva de alta acidez com etanol. Kim, Kim e Cheigh (1985) observaram o comportamento de metanol, etanol e isopropanol (94,7 %) na desacidificação do óleo de farelo de arroz com 25 % de acidez em funil de separação. Pôde-se

verificar que a acidez decresceu para 4 % e as perdas de óleo neutro aumentaram com o aumento da razão solvente/óleo. Ainda, os três tipos de solventes apresentaram capacidade semelhante de desacidificação, sendo que o metanol destacou-se frente aos restantes. Bhattacharyya e Bhattacharyya (1987) pesquisaram com o mesmo óleo a eficiência do isopropanol como solvente no processo de desacidificação em batelada, constatando que 56 % de AGL foram reduzidos para 7,2 % com três contatos de extração em funil de separação. Monnerat (1994) observou ainda que o etanol hidratado é o solvente mais adequado, entre os álcoois de cadeia curta, para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais ao determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas que envolviam óleo de canola + ácidos graxos + álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol e n-propanol).

O etanol tem sido sugerido como o mais apropriado solvente para o processo, pois apresenta baixa toxicidade, é facilmente recuperado, tem ótimos valores de seletividade e coeficiente de distribuição para AGL (BATISTA et al., 1999a) e baixas perdas de compostos nutracêuticos (RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2007).

Rodrigues, Onoyama e Meirelles (2006) estudaram e comprovaram que é possível desacidificar óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido. Utilizando etanol hidratado os pesquisadores observaram as variáveis do processo que influenciavam nas perdas de  $\gamma$ -orizanol, tocóis e óleo neutro, e a transferência de ácidos graxos livres durante este processo de desacidificação, através de análises estatísticas de superfície de resposta. Concluíram que a adição de água no solvente reduz a capacidade deste de extração de compostos minoritários de interesse e também diminui a perda de triacilgliceróis, em contrapartida, a adição de água no solvente é o principal efeito na transferência de ácidos graxos livres, pois reduz a capacidade do solvente de extrair estes.

### 3.3 Utilização de Óleo Vegetal para a Produção de Biodiesel

A demanda de energia é suprida com recursos de energia convencionais como o carvão, o petróleo e o gás natural. Os combustíveis baseados em petróleo são reservas limitadas e concentradas em determinadas regiões do mundo. Estas fontes são escassas e tornam assim os recursos de energia renovável mais atrativos.

A discussão na redução de emissão de CO<sub>2</sub>, dos altos preços de combustíveis fósseis e a possibilidade da utilização do biodiesel como um substituto ou adicional ao diesel mineral motivam pesquisas na modificação de óleos vegetais.

O biodiesel reduz o impacto ambiental, além de ser livre de enxofre, possuir altos números de cetanos e conter teor médio de oxigênio, ser atóxico, biodegradável e proveniente de uma fonte renovável, com potencial de viabilidade econômica futura, pois elevaria a demanda para plantas oleaginosas e promoveria o desenvolvimento econômico em vários pontos do país, potencializando a produção de oleaginosas (DEMIRBAS, 2007).

A viscosidade relativamente elevada e o alto ponto de fusão dos óleos vegetais devem ser reduzidos para torná-los compatíveis com motores e sistemas convencionais de combustão. Consegue-se isto convertendo os óleos com solvente (geralmente etanol ou metanol). A técnica desta reação é conhecida por aproximadamente 100 anos e trata-se da reação de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta, formando ésteres graxos conhecidos como biodiesel (ČERČĚ, PETER e WEIDNER, 2005).

Vários estudos foram realizados utilizando diferentes óleos como matéria-prima, diferentes álcoois (metanol, etanol, butanol) e diferentes catalisadores (DEMIRBAS, 2007). As técnicas convencionais de transformação de óleos utilizam catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, ou básico, como o hidróxido de sódio ou potássio, formando subprodutos indesejáveis no final da reação, como por exemplo, a formação de sabões, dada pela neutralização dos ácidos graxos livres,

ocorrendo perdas na qualidade do biodiesel produzido, consumindo o catalisador e dificultando sua posterior separação. Em alguns casos, os solventes orgânicos são usados para aumentar a solubilidade do óleo vegetal em álcool, mas devido à geração de resíduos e demasiadas quantidades usadas, o processo pode se tornar inviável economicamente. Através da determinação de dados de equilíbrio de fases, pode-se ter um resultado mais rigoroso em relação ao tipo de solvente requerido para que as quantidades destes sejam otimizadas, uma vez que tais informações são desconhecidas tornando-se de fundamental importância tanto no sentido científico quanto no sentido prático de aplicação.

Kasim, Chen e Ju (2007) focaram seus estudos na recuperação de  $\gamma$ -orizanol de resíduos gerados durante a produção de biodiesel a partir de óleo de farelo de arroz.

Apesar do Brasil ser um país com uma considerável produção de *commodities* para fonte de biomassa, como etanol e óleos vegetais e por possuir grande disponibilidade de terras e clima favorável, restringe-se ao regime de monocultura da soja para tal fim, causando enormes prejuízos ao meio ambiente e sociedade brasileira. Por tanto, a utilização de novas fontes de biomassa, como o arroz, precisam ser adotadas.

### **3.4 Equilíbrio Líquido-Líquido e Modelagem Termodinâmica**

A extração sólido-líquido do óleo vegetal de oleaginosas, o *design* e otimização de colunas de extração líquido-líquido para a desacidificação de óleos e a formação de um meio reacional monofásico triacilglicerol/etanol, utilizando solvente, requerem informações do equilíbrio de fases correspondentes e também propriedades físicas.

Embora o óleo de farelo de arroz se trate de uma mistura multicomponente, após o refino, os componentes minoritários do óleo representam menos de 2 %, portanto, os óleos vegetais refinados podem ser representados hipoteticamente,

para fins de cálculo, por um único triacilglicerol com a massa molar média dos triacilgliceróis do óleo.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser representados em diagramas isotérmicos na forma de um triângulo retângulo, como ilustrado na Figura 3. Os vértices do triângulo representam os componentes puros. Os catetos e hipotenusa, misturas binárias, sendo a abscissa a mistura 1:3, a ordenada a mistura 1:2 e a hipotenusa a mistura 2:3. O componente 2, soluto, se dissolve completamente em 1, diluente, e em 3, solvente, mas os componentes 1 e 3 dissolvem-se de forma limitada e são apresentados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto L representa a solubilidade do componente 3 em 1 e o ponto K a solubilidade do componente 1 em 3.

A curva LRPEK é a curva binodal e apresenta a mudança da solubilidade das fases I (curva LRP) e II (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura fora da curva LRPEK será uma solução homogênea. Qualquer mistura dentro da curva, como por exemplo a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em R (rica no componente 1) e E (rica no componente 3). A linha RE é uma linha de amarração, ou *tie-line*, que deverá passar necessariamente pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. O ponto P, conhecido como ponto crítico ou *plait point*, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas nos componentes 1 e 3 se encontram.

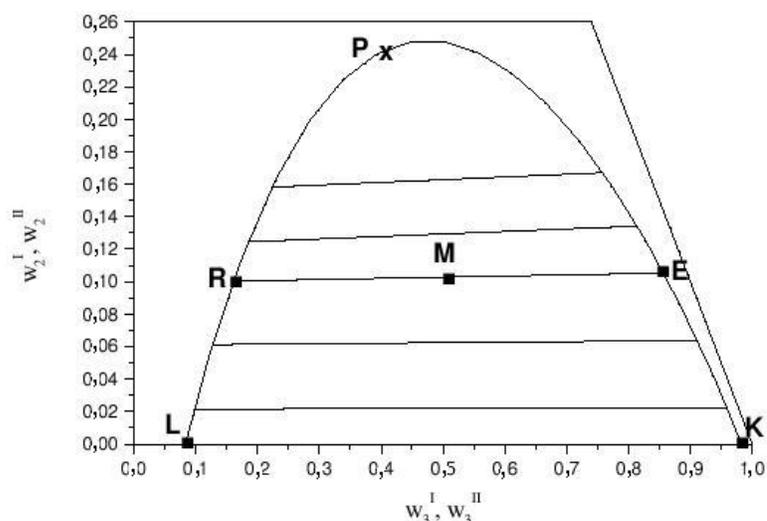


Figura 3. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido.

Neste tipo de sistema, o aumento da composição do soluto aumenta a miscibilidade mútua entre o diluente e o solvente.

A razão entre as composições do componente  $i$  na fase II e na fase I representa o seu coeficiente de distribuição ( $k_i$ ) o qual, no caso do componente 2, pode ser visualizado pela inclinação das linhas de amarração no diagrama de equilíbrio e está representado pela equação abaixo:

$$k_i = \frac{w_i^{II}}{w_i^I} \quad (1)$$

No exemplo apresentado na Figura 3, a composição de 2 na fase II é maior que na fase I e, portanto, o seu coeficiente de distribuição será maior que 1.

Modelos de energia livre de Gibbs em excesso, geralmente expressos em termos de coeficiente de atividade, são utilizados extensamente na modelagem do equilíbrio líquido-líquido.

Como não é possível obter todos os dados para a mistura particular nas condições de temperatura, de pressão e de composição de interesse, é

necessário manipular os dados experimentais disponíveis de tal forma a obter a melhor interpolação e extrapolação. Para o cálculo da composição das fases em equilíbrio no processo de extração líquido-líquido deve-se partir da condição de equilíbrio termodinâmico para cada componente  $i$  na mistura, onde as atividades do componente  $i$  nas fases I e II são iguais:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (2)$$

e

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3)$$

onde  $a$  é a atividade,  $x$  é a fração molar,  $\gamma$  é o coeficiente de atividade,  $i$  representa cada um dos componentes presentes e os sobrescritos I e II se referem às fases em equilíbrio.

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar a energia livre de Gibbs em excesso à composição da mistura e temperatura. Todas estas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais e permitem o cálculo do coeficiente de atividade. Os principais modelos sugeridos para descrição do equilíbrio líquido-líquido são os modelos NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), 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. Cabe ressaltar que, quando a diferença de massas molares entre os componentes dos sistemas estudados é grande, como no caso de sistemas graxos/álcoois de cadeia curta, é aconselhável empregar como unidade de composição, a fração mássica. Neste caso a atividade seria descrita por:

$$a_i = \gamma_i^x x_i = \gamma_i^w w_i \quad (4)$$

onde

$$\gamma_i^x = \gamma_i^w \overline{M}_i \sum_j^n \frac{w_j}{M_j} \quad (5)$$

onde  $w$  é a fração mássica,  $\overline{M}$  a massa molar dos componentes ou pseudo-componentes da mistura e os subscritos  $i$  e  $j$  representam os compostos presentes na mistura.

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 (RODRIGUES, PÊSSOA FILHO e MEIRELLES, 2004).

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, NRTL não oferece muitas vantagens 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 qualidade para estimar os três parâmetros (LANZA, 2008).

Rodrigues, Pessoa Filho e Meirelles (2004) ressaltaram que o modelo UNIQUAC apresentou inversão no coeficiente de distribuição dos AGL para sistemas com 6 % em massa de água no solvente, de acordo com o desvio global encontrado por estes autores. Tal resultado confirma que o modelo NRTL proporciona uma melhor descrição da composição de AGL, possibilitando a modelagem e simulação de extratores líquido-líquido para a desacidificação de óleos vegetais, bem como a estimativa de perda de óleo neutro e compostos nutracêuticos durante o processo de refino.

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade quando se emprega a composição expressa em fração mássica assume a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^c \left[ \frac{w_j G_{ij}}{\bar{M}_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \right) \right] \quad (6)$$

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (8)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (9)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0ij} + A_{1ij} T \quad (11)$$

onde  $\Delta g_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  representam as interações energéticas entre os componentes  $i$  e  $j$ ;  $\alpha_{ij}$  é o parâmetro de não-aleatoriedade, portanto, se for igual a zero, a mistura é completamente aleatória;  $T$  é a temperatura absoluta;  $A_{0ij}$  e  $A_{1ij}$  são os parâmetros de interação energética. Somando os parâmetros de interação energética  $ij$  ao  $ji$ , e o  $\alpha_{ij}$ , têm-se 5 parâmetros ajustáveis para cada par de componentes.

Se os dados dos sistemas são obtidos numa mesma temperatura e o número de pontos é pequeno, a Equação (11) se reduz a Equação (12):

$$\tau_{ij} = \frac{A_{0ij}}{T} \quad (12)$$

Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos livres e álcoois de cadeia curta foram determinados,

correlacionados e preditos utilizando os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG (BATISTA et al., 1999a e 1999b; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; RODRIGUES, PESSÔA FILHO e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004, RODRIGUES, 2004).

### **3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**

Espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica analítica baseada na absorção de energia eletromagnética, na região de 780 a 2500 nm (12000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Considera-se que apenas alguns tipos de movimentos vibracionais (notadamente os estiramentos CH, OH, NH e SH) costumam apresentar bandas na região NIR, provenientes de transições harmônicas ou de combinações. Os espectros harmônicos na região NIR podem ser considerados em termos de modo local, isto é, modo associado ao estiramento de uma ligação química individual, aquela que apresenta maior anarmonicidade comparada a outros modos vibracionais da molécula (ARAUJO e KAWANO, 2001).

Ellis e Bath (1938) descrevem o trabalho pioneiro sobre o uso da espectroscopia NIR na determinação de água em gelatina.

Atualmente, sua utilização está sendo constantemente explorada, devido à rapidez nas análises, possibilidade de realizar análises não destrutivas e sem pré-tratamento das amostras, acarretando em baixo custo por análise efetuada, já que não necessita de reagentes, evitando a geração de resíduos nocivos ao ambiente e ainda armazenamento das informações das amostras.

Esta técnica analítica vem sendo freqüentemente aplicada na determinação de moléculas orgânicas (como por exemplo: proteína, gordura) e parâmetros qualitativos de produtos da agricultura e de alimentos.

O infravermelho possui outras vantagens como sistemas ópticos facilmente disponíveis, detectores eficientes, simplicidade relativa na instrumentação e quase

todos compostos orgânicos absorvem na região do infravermelho. A utilização de variáveis espectroscópicas, ricas em informações químicas, combinadas com as variáveis físicas, tais como viscosidade, temperatura, pressão e taxa de fluxo, permitem um grande avanço e melhoria de informações de processos, contribuindo para um maior controle de sistemas e produtos em busca de qualidade (TREVISAN et al., 2008). A maior desvantagem da técnica é provavelmente, a baixa sensibilidade aos constituintes em menores concentrações (LANZA, 2008).

A técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo necessita a aplicação de métodos quimiométricos, baseados em procedimentos estatísticos e matemáticos, para a transformação dos dados qualitativos das amostras em resultados quantitativos dos componentes. Um método quimiométrico bastante utilizado para este fim é o método de Calibração e Regressão Multivariada. Neste trabalho, a união entre a Técnica Instrumental de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e a Calibração e Regressão Multivariada (Quimiometria) foi chamada de Método NIR.

A quimiometria é uma das áreas mais recentes da química analítica, se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química.

Em se tratando da aplicação de espectroscopia em análises envolvendo óleos vegetais, alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura (BARTHUS e POPPI, 2001; DOWNEY, McINTYRE e DAVIES, 2003; HOURANT et al., 2000; COZZOLINO et al., 2005), Felizardo et al. (2007a, 2007b) relatam o desenvolvimento de modelos de calibração para água e metanol em biodiesel, e mostram que o grupo OH da água apresenta um pico em  $5200\text{ cm}^{-1}$ , e o grupo hidroxila do metanol o pico entre  $4885\text{-}4480\text{ cm}^{-1}$ .

Cabe ressaltar que apenas Priamo (2008) e Lanza et al. (2008) validaram o método NIR através de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas graxos, quantificando as composições das fases, comparando-o com a metodologia convencional.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

*Óleo vegetal:* Utilizou-se o óleo do farelo de arroz refinado fabricado pela IRGOVEL, Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda (marca Carreteiro, Pelotas-RS). O óleo é comercialmente disposto em embalagens de 900 mL. A quantidade necessária foi tomada do mesmo lote de fabricação e transferida para um único reservatório garantindo a homogeneização, e posteriormente armazenada em local com temperatura controlada.

*Farelo de arroz:* Obteve-se uma amostra de farelo de arroz também da IRGOVEL. Imediatamente após recebimento, foi devidamente identificada e armazenada sob refrigeração.

*Reagentes Orgânicos:* Os reagentes utilizados neste trabalho foram etanol anidro com 99,9 % de pureza, hexano e tetrahidrofurano, ambos com pureza de 99,0 % (Merck, Alemanha). Utilizou-se também água deionizada e reagente Karl Fischer.

### 4.2 Equipamentos

- Célula de equilíbrio líquido-líquido em vidro pyrex (50 mL);
- Banho termostático digital (Cole Parmer, modelo 12101-55, EUA);
- Agitador magnético sem aquecimento (Ika Werke, modelo RH-KT/C, Alemanha);
- Balança analítica eletrônica, precisão de 0,0001g (Precisa, modelo XT220A, Suécia);
- Estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA – 035, Brasil);
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715, Suíça);
- Termômetro digital (Alla, modelo - 50 °C a + 200 °C, França);

- Termômetro padrão (Cole Parmer, precisão  $\pm 0.1$  °C, EUA);
- Espectrômetro de Infravermelho Próximo (Thermo Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR, Esp, EUA);
- Cubeta de quartzo (Hellma, modelo 110-QX, Alemanha);
- Seringa hipodérmica, estéril (BD Plastipak, 5 e 10 mL, Brasil);
- Agulhas de aço inoxidável (modelo raquidiana nº 8, B-D, Brasil);
- Cromatógrafo Gasoso Capilar (modelo CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, EUA);
- Titulador Karl Fischer (modelo Metrohm 710 KF Tritino, Suíça);
- Deionizador (Direct-Q3, Millipore, EUA).
- Densímetro (Paar Physica, modelo DMA 58 Bedienerhandbuch, Áustria).

### **4.3 Métodos Analíticos e Experimentais**

#### **4.3.1 Método de Caracterização da Matéria-Prima**

O óleo do farelo de arroz foi submetido à análise de composição em ácidos graxos através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos - Metodologia Oficial Ce 1-62 da A.O.C.S. - American Oil Chemists' Society (1988). A amostra foi preparada na forma de ésteres metílicos dos ácidos graxos, anteriormente à análise cromatográfica, pelo método Hartman e Lago (1973). Utilizou-se o Cromatógrafo Gasoso Capilar (CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM) em coluna capilar: DB-23 AGILENT (50 % cianopropil) – metilpolisiloxano e dimensões de 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m de filme. As condições de operação do cromatógrafo foram de fluxo na coluna de 1,00 mL/min, velocidade linear de 24 cm/seg, temperatura do detector de 280 °C, temperatura do injetor de 250 °C e temperaturas do forno de 110 °C por 5 minutos, 110 a 215 °C (5 °C/min), 215 °C por 24 minutos. O gás de arraste foi o Hélio e o volume injetado de 1,0  $\mu$ L. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram

identificados por comparação com padrões cromatográficos da Nu Check Prep. (Elysian/Minnesota, EUA).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

A partir da sua composição molar em ácido graxo, foi calculado o índice de iodo do óleo, de acordo com o método oficial Cd 1c-85 recomendado pela AOCS (1998).

Estimou-se a provável composição em triacilgliceróis do óleo vegetal a partir da composição molar em ácidos graxos, utilizando o método computacional estatístico recomendado por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995), este se baseia nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual”. A teoria da distribuição “casual” diz que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. Para calcular a composição provável em triacilgliceróis, as composições dos isômeros “trans” devem ser somadas aos seus respectivos isômeros “cis”.

O grupo de pesquisa já utiliza este método para a determinação da composição em triacilgliceróis (LANZA, 2008; PRIAMO, 2008; CERIANI e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES, PEIXOTO e MEIRELLES, 2007; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; BATISTA et al., 1999a; 1999b).

Este método exige o conhecimento do teor de triacilgliceróis trisaturados. Pode-se encontrar esta informação na literatura científica para alguns óleos vegetais (O'BRIEN, 2004).

### 4.3.2 Determinação de Umidade do Farelo de Arroz

A análise foi realizada segundo metodologia oficial 945.15 da A.O.A.C. - Association of Analytical Communities (1995). Utilizou-se uma placa de petri de 50 mm de diâmetro e uma estufa com circulação e renovação de ar (Marconi, MA – 035). Três amostras de aproximadamente 5 gramas foram acondicionadas nas placas e mantidas por (103–104) °C por 3 horas. Assim, foram retiradas e alocadas em dessecador por aproximadamente 30 minutos, posteriormente pesadas em balança analítica e repetido o procedimento até massa constante.

A porcentagem de água no farelo foi calculada da seguinte forma:

$$\%_{\text{umidade}} = \frac{[massa_{\text{inicial}} - (massa_{\text{final}} - massa_{\text{placa}})]}{massa_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (13)$$

### 4.3.3 Medida de Densidade

A análise de densidade foi determinada experimentalmente à temperatura de 25,0 °C, em triplicata, empregando um densímetro digital de tubo oscilatório DMA–58, Áustria, com precisão de  $\pm 0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , previamente calibrado com ar e água (destilada e deionizada) na temperatura da análise. Um termostato no interior do instrumento permite o controle da temperatura em  $\pm 0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Entre cada medida, o equipamento foi cuidadosamente limpo com etanol e seco por uma bomba de ar comprimido.

#### 4.3.4 Determinação da Curva de Solubilidade

Esta análise foi realizada com o intuito de obter informações preliminares sobre a região de separação (bifásica) dos sistemas em estudo. Serviu como guia na escolha dos padrões de calibração e validação dos sistemas na etapa de quantificação dos compostos pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, garantindo assim que todas as composições escolhidas apresentavam-se homogêneas e cingiam a região de interesse no equilíbrio líquido-líquido.

Empregou-se a metodologia de determinação direta da curva de solubilidade através de gotejamento. Este método permite apreciável qualidade na determinação do comportamento da curva de solubilidade do sistema, é um método rápido, simples e não requerer nenhum tipo de análise, portanto, tal procedimento foi escolhido para a determinação das curvas de solubilidade dos sistemas de interesse.

Consistiu em preparar células encamisadas contendo diluente e soluto em porcentagens mássicas globais conhecidas, onde nelas obrigatoriamente duas fases deveriam ser formadas. A partir da mistura pronta, a célula foi vedada com tampa de teflon que dispõe de duas entradas, uma de conexão da haste da bureta e outra para acompanhamento da temperatura da mistura através de um termômetro. Sob agitação forte e constante, iniciou-se o gotejamento do solvente através de uma bureta automática até a completa solubilização (transparência, região de uma fase) do sistema. Fez-se uma correção descontando o volume da última gota adicionada, que representa o excesso de soluto que transitou de uma para duas fases. Com os dados da densidade do solvente, calculou-se a quantidade de massa adicionada e, com as massas dos componentes restantes determinadas por gravimetria, possibilitou-se calcular as frações mássicas dos componentes e a curva de solubilidade do sistema em estudo.

Os pontos da linha de base foram determinados gotejando o soluto diretamente no diluente, com o auxílio de uma bureta automática, também em células encamisadas e sob forte agitação. No ponto rico em diluente, gotejava-se

soluto até atingir a turbidez do sistema (região de duas fases). Continuava-se gotejando soluto até o sistema tornar-se rico em soluto, e assim quando completamente solúvel (região de uma fase), obteve-se o outro ponto da linha de base. Este método já foi adotado pelo grupo de pesquisa com grande eficácia (PRIAMO, 2008; LANZA, 2008).

Os pontos da linha de base, onde a mistura é formada pelo sistema ternário óleo + etanol + água, inicialmente foram estimados por aproximação aos dados obtidos por Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003), para os sistemas com 2,40 % e 6,38 % de água no solvente.

Para a preparação do etanol azeotrópico e também dos outros sistemas, de diferentes composições de etanol hidratado, utilizou-se o balanço de massa a seguir.

$$m_{\text{etanol}} \times w_{\text{inicial}} + m_{\text{H}_2\text{Oacrescentar}} \times 1,0 = (m_{\text{etanol}} + m_{\text{acrescentar}}) \times w_{\text{H}_2\text{O}} \quad (14)$$

Ponto de Azeotropia: 95,6 % em massa (HORSLEY, 1973).

$$w_{\text{etanol azeotrópico}} = 0,0956$$

É importante observar que se fez necessária a determinação inicial do teor de água no etanol anidro ( $w_{\text{inicial}}$ ).

#### 4.3.5 Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido

Os dados de equilíbrio dos sistemas foram determinados em células de equilíbrio líquido-líquido (SILVA, COIMBRA e MEIRELLES, 1997). Estas células são de vidro pyrex, que permitem a visualização da separação de fases, com capacidade para aproximadamente 50 mL e dispõe de uma entrada superior para a alimentação dos componentes do sistema. A célula foi encamisada, com saída e entrada para conexão do banho termostático para controle de temperatura e vedada com tampa de teflon, com abertura para disposição do termômetro para monitoramento da temperatura interna.

Cada componente foi medido em balança analítica com precisão de 0,0001 g e a composição global do sistema foi determinada. A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada de acordo com a curva de solubilidade, com o objetivo de garantir que a mistura encontrasse localizada na região bifásica. Partindo do volume total da célula, foi realizada uma estimativa dos volumes das fases formadas, a fim de formar a interface próxima à metade da célula, facilitando a retirada das amostras sem perturbações consideráveis ao equilíbrio atingido, pois a célula possui duas pequenas aberturas vedadas com septos de silicone dispostas próximas ao topo e fundo da célula.

Após a pesagem dos componentes, a célula foi vedada e agitou-se vigorosamente com agitador magnético por aproximadamente 30 minutos e em seguida mantidas em repouso por 24 h para obter separação das fases e garantir que o equilíbrio de fases fosse atingido. Estabeleceu-se este tempo de repouso fundamentado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; LANZA et al., 2008; PRIAMO, 2008) através da visualização da homogeneidade das fases e da interface bem definida. Então, amostras das duas fases foram coletadas cuidadosamente com auxílio de agulhas, para posteriores análises quantitativas.

Para os sistemas a 40 °C, as amostras das duas fases foram coletadas em duplicata, sendo uma das amostras diluída em um solvente com alto poder de solvência, a fim de amenizar o efeito da diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança, onde a amostra tende a turvar impossibilitando a determinação pelo método analítico adotado que será explanado na seção 4.3.6 “Técnica Analítica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)”. Ainda, cuidou-se para que houvesse um rápido manuseio da amostra na seringa, evitando, assim, a ocorrência de evaporação dos componentes da amostra, refletindo-se em erros de quantificação.

As amostras sem diluição eram retiradas com extremo cuidado, garantindo que estas permanecessem aquecidas, por conseguinte, solubilizadas. Utilizou-se, para tanto, seringas pré-aquecidas e as amostras eram rapidamente levadas ao espectrômetro de infravermelho próximo para a coleta de seus espectros, impedindo o turvamento da amostra (duas fases). Esta perturbação na amostra era claramente observada no comportamento dos espectros de infravermelho próximo, os quais não reproduziam verdadeiramente a mistura homogênea (uma fase) que se desejava medir. Então, realizava-se outra leitura da amostra no espectrômetro, buscando aumentar a precisão da medida analítica, qualitativamente e quantitativamente.

A Figura 4 ilustra o diagrama esquemático da célula de equilíbrio empregada neste trabalho para a determinação dos dados de equilíbrio, enquanto, a Figura 5 mostra uma célula de equilíbrio montada no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio.

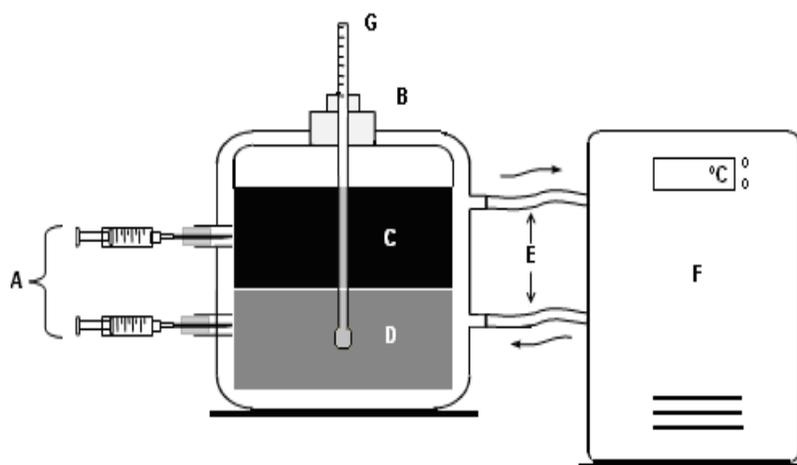


Figura 4. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio. A: entradas superior e inferior para retirada das fases; B: tampa de teflon; C: fase solvente; D: fase oleosa; E: entrada e saída de circulação da água do banho; F: banho termostático; G: termômetro digital.

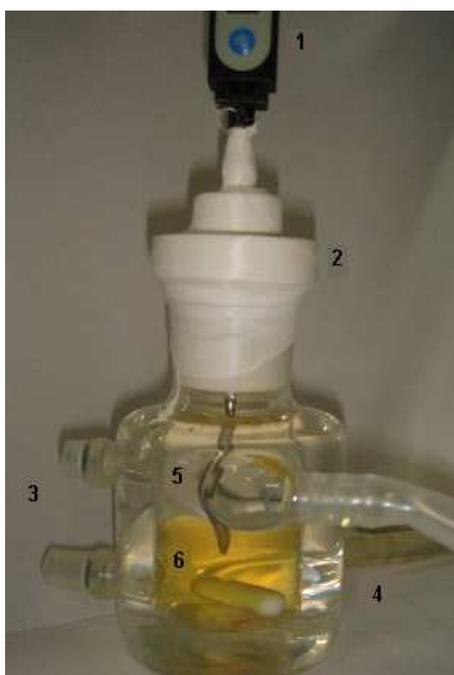


Figura 5. Célula de equilíbrio empregada neste trabalho. 1: termômetro digital; 2: tampa de teflon; 3: entradas superior e inferior pra retirada das fases; 4: entrada e saída de circulação da água do banho; 5: fase solvente; 6: fase oleosa.

#### 4.3.6 Técnica Analítica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A técnica analítica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) foi utilizada juntamente ao método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação analítica das frações mássicas dos componentes em cada fase dos sistemas em equilíbrio analisados.

Os espectros foram medidos utilizando o espectrômetro conectado a um sistema de purga (ar), com um suporte para cubeta aquecida (Ventacon, modelo 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. Existe sempre uma flutuação em torno de 1,5 °C, mas essa variação não é suficiente para modificar o espectro coletado.

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 (LANZA, 2008). Com a cubeta no suporte, esperam-se aproximadamente 2 minutos antes de iniciar a medida dos espectros, para garantir que a amostra atinja a temperatura desejada. É importante observar que a amostra deve preencher todo espaço da cubeta, evitando assim o chamado *headspace*, onde poderá se formar uma fase vapor e a transferência de massa das fases líquidas para esta, aumentando os desvios dos balanços.

Ainda, faz-se necessária a aplicação de uma calibração do equipamento, por meio de técnicas quimiométricas e calibração multivariada relacionando os sistemas estudados para então explorar as determinações quantitativas em conjunto com a espectroscopia por infravermelho.

A calibração foi feita envolvendo os sistemas selecionados para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido e aplicando-os a calibração multivariada, a fim de obter um modelo que expresse a quantificação dos

componentes em cada fase. Utilizaram-se valores de absorvância de todos os comprimentos de onda dos sistemas de interesse com composições conhecidas, variando-se esta em uma ampla faixa.

As absorvâncias dos espectros no infravermelho próximo foram registradas na faixa de 4400 a 11000  $\text{cm}^{-1}$  com 64 *scans* e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com uma cubeta de quartzo com 1 mm de caminho óptico e com 1  $\text{cm}^{-1}$  de resolução espectral. Os espectros *background* (branco) (64 *scans* em resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ ) foram tomados por experimento e para todas as amostras individualmente. Para cada experimento os espectros foram coletados em 64 *scans* em duas repetições, para reduzir o nível de ruído do instrumento.

Com o equipamento calibrado, este pôde ser utilizado para a determinação direta das composições das fases dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido para cada sistema, sem a necessidade de uma nova calibração ou análises prévias para este sistema. Utilizaram-se também, padrões de validação para selecionar o melhor modelo para cada componente e também para avaliar a precisão dos modelos gerados.

Os modelos de calibração foram gerados pela regressão dos mínimos quadrados parciais, PLS (*Partial Least Squares*), disponível no PLS\_Toolbox<sup>®</sup>, versão 4.0 da Eigenvector Research (EUA), para uso com MATLAB 7.0<sup>®</sup> (The MathWorks Inc., EUA) e empregado para extrair as informações relevantes do complexo espectral (GELADI e KOWALSKI, 1986 apud PRIAMO, 2008). A regressão PLS proporciona a análise do conteúdo dos diferentes compostos de cada fase para as amostras do equilíbrio líquido-líquido e para os padrões de validação.

Escolheram-se aleatoriamente 60 misturas com composições conhecidas próximas à curva de solubilidade para gerar os modelos de calibração. Cada curva de solubilidade foi dividida em duas partes: fase solvente (FS), rica em solvente e fase oleosa (FO), rica em óleo e, assim, as 60 misturas foram divididas em dois conjuntos de 30, construídas por gravimetria, e utilizadas como padrões de calibração de cada fase. Um modelo individual para cada componente em cada

fase foi obtido, sendo 6 modelos para um sistema pseudo-ternário e 8 para um sistema pseudo-quaternário. Barthus e Poppi (2002) recomendam a construção, por gravimetria, de um conjunto adicional de 10 misturas para cada parte da curva binodal e a utilização destes como conjunto de validação externa.

Os valores dos padrões de validação, então, são lançados no modelo e obtêm-se uma predição dos valores das frações de cada componente em cada fase.

É importante ressaltar que nos sistemas contendo o componente água, sua composição foi checada através de titulação por Karl Fischer, de acordo com o método da A.O.C.S. Ca 23-55 (1988).

A precisão dos modelos de calibração foi descrita pelo erro relativo ( $E_r$ ) e obtido pela diferença entre os valores calculados e os valores reais (gravimetria). 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 ( $w_{i,real}$ ). Estes erros são definidos como:

$$E_r(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{w_{i,calc} - w_{i,real}}{w_{i,real}} \right|}{n} \times 100 \quad (15)$$

$$RMSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_{i,calc} - w_{i,real})^2}{n}} \times 100 \quad (16)$$

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

Quando se calculou o RMSE utilizando os padrões de calibração (validação interna), este passou a se chamar Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC). Quando calculado utilizando as amostras de validação cruzada (validação interna), chamou-se, então, de Raiz do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV), de acordo com o procedimento de validação

cruzada completa conhecida como *leave one out* (BRERETON, 2000; OTTO, 1999). Para escolher o número de fatores PLS considerados na geração dos modelos de calibração, foram utilizados o método de validação cruzada e seus correspondentes valores de RMSECV, unido aos valores dos erros relativos.

#### 4.3.7 Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa

O procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e Garcia (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005b) foi utilizado para testar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consiste em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao 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 independente podem ser escrito, com  $i$  sendo cada componente do sistema:

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FO} w_i^{FO} + m^{FS} w_i^{FS} \quad (17)$$

onde:

$m^{CG}$ : massa de mistura inicial (composição global);

$m^{FO}$  e  $m^{FS}$ : massas das fases oleosa e solvente, respectivamente;

$w_i^{CG}$ : fração mássica do componente  $i$  na mistura inicial;

$w_i^{FO}$  e  $w_i^{FS}$ : frações mássicas do componente  $i$  nas fases oleosa e solvente, respectivamente.

Com estas  $n$  equações é possível calcular os valores de  $m^{FO}$  e  $m^{FS}$  por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases ( $w_i^{FO}$  e  $w_i^{FS}$ ) e das massas dos componentes adicionadas nas células: se  $m$  é a matriz formada pelos valores de  $w_i^{CG}$ ,  $B$  é a matriz transformada (formada pelos

valores de  $w_i^{FO}$  e  $w_i^{FS}$ ), e  $P$  é a matriz formada pelas quantidades de cada fase ( $m^{FO}$  e  $m^{FS}$ ), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$M = B \cdot P \quad (18)$$

a equação (6) pode ser reescrita como:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (19)$$

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

Assim, os valores de  $m^{FO}$  e  $m^{FS}$ , (matriz  $P$ ), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, puderam ser calculados. Os desvios entre a soma ( $m^{FO} + m^{FS}$ ) podem então ser comparados ao  $m^{CG}$  para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta(\%) = \frac{|m^{CG} - (m^{FO} + m^{FS})|}{m^{CG}} \times 100 \quad (20)$$

Além disso, pode ser calculado o desvio relativo no balanço de massa de cada componente ( $\delta_i$ ). O desvio relativo para cada componente  $i$  em cada *tie line*  $N$ , é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\delta_{i,N}(\%) = \frac{|m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG} - (m_N^{FO} \cdot w_{i,N}^{FO} + m_N^{FS} \cdot w_{i,N}^{FS})|}{m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG}} \times 100 \quad (21)$$

Onde  $w_{i,N}^{CG}$  é a fração mássica do componente  $i$  associado à massa da composição global  $m_N^{CG}$ , obtidos por gravimetria,  $m_N^{FO}$  e  $m_N^{FS}$  são, respectivamente,

as massas da fase oleosa e solvente.  $w_{i,N}^{FO}$  e  $w_{i,N}^{FS}$  são as frações mássicas do componente  $i$  nas fases oleosa e solvente, respectivamente, determinadas experimentalmente.

#### 4.3.8 Modelagem dos Dados Experimentais

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade foram ajustados aos dados experimentais determinados para os sistemas de interesse. Embora o óleo de farelo de arroz se trate de uma mistura multicomponente, os diversos triacilgliceróis presentes comportam-se, neste tipo de sistema, de forma muito similar, podendo para fins práticos, tais componentes serem substituído por um pseudo-componente com as correspondentes propriedades físico-químicas médias, como já realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa (RODRIGUES, PEIXOTO e MEIRELLES, 2007; RODRIGUES, ONOYAMA e MEIRELLES, 2006; RODRIGUES, FILIPINI e MEIRELLES, 2006; RODRIGUES et al. 2005a, 2005b, RODRIGUES, 2004; BATISTA et al. 1999a, 1999b; GONÇALVES, BATISTA e MEIRELLES, 2002; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004). Esta aproximação já foi avaliada por Lanza et al. (2008), os quais comprovaram a veracidade da mesma.

Devido a grande diferença na massa molar dos componentes do sistema, utilizou-se a fração mássica como uma unidade de composição (Equação 6, seção 3.4 “Equilíbrio Líquido-Líquido e Modelagem Temordinâmica”).

O ajuste dos parâmetros foi baseado na minimização da função objetivo das composições apresentada na Equação 22, desenvolvida por Stragevitch e d’Ávila (1997).

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[ \left( \frac{w_{i,n,m}^{FS,exp} - w_{i,n,m}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FS}}} \right)^2 + \left( \frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 \right] \quad (22)$$

Onde  $D$  é o número total de grupos de dados;  $N$  é o número total de *tie lines* no grupo de dados;  $K$  é o número total de pseudo-componentes no grupo de dados;  $w$  é a fração mássica; os subscritos  $i$ ,  $n$  e  $m$  são componente, *tie line* e número do grupo de dados, respectivamente; e os sobrescritos  $FO$  e  $FS$  para as fases oleosa e solvente, respectivamente;  $exp$  e  $calc$  referenciam composições experimentais e calculadas,  $\sigma_{w_{i,n,m}^{FS}}$  e  $\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}$  são os desvios padrão observados nas composições das duas fases líquidas. O procedimento de estimativa de parâmetros envolve cálculos *flash* para a composição das fases a partir do ponto médio das *tie lines* experimentais e a minimização da função objetivo dada pela Equação 22.

Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculados de acordo com a Equação 23.

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[ \left( w_{i,n}^{FS,exp} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 + \left( w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (23)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, encontram-se os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários e quaternários, cujos componentes destes receberam as seguintes notações: óleo de farelo de arroz refinado (1); etanol anidro (2); água (3); hexano (4) e tetrahydrofurano (5). Também, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas diluídos com outro solvente, inerte e estruturalmente diferente do solvente e co-solvente utilizados nos sistemas. Por fim, apresenta-se a correlação dos componentes dos sistemas, utilizando o modelo termodinâmico NRTL.

### 5.1 Caracterização da Matéria-Prima

A composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz refinado utilizado neste trabalho é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de óleo de farelo de arroz refinado utilizado neste trabalho.

Cx:y <sup>a</sup>	Ácidos Graxos	Símbolo	(% Mássica)	(% Molar)
C12:0	Láurico	L	0,01	0,01
C14:0	Mirístico	M	0,24	0,29
C16:0	Palmítico	P	17,92	19,37
C16:1	Palmitoleico	Pó	0,15	0,16
C18:0	Esteárico	S	2,07	2,02
C18:1 Trans	Elaídico		0,04	0,03
<b>C18:1</b>	<b>Oléico</b>	<b>O</b>	<b>39,00</b>	<b>38,27</b>
<b>C18:2</b>	<b>Linoléico</b>	<b>Li</b>	<b>36,40</b>	<b>35,98</b>
C18:3 Trans	Translinolênico		0,41	0,4
C18:3	Linolênico	Le	1,87	1,86
C20:0	Araquídico	A	0,71	0,63
C20:1	Gadoléico	Ga	0,51	0,46
C22:0	Behênico	Be	0,28	0,23
C24:0	Lignocérico	Lg	0,39	0,29

<sup>a</sup> Cx:y, x = número de carbono e y = número de duplas ligações.

Percebe-se que uma das características do óleo de farelo de arroz refinado é a predominância de ácidos graxos insaturados, como oléico e linoléico, portanto, uma boa aproximação é assumir que o óleo de farelo de arroz não possui triacilgliceróis trisaturados, como o óleo de girassol, de oliva e de amendoim (O'BRIEN, 2004).

A composição provável em triacilglicerol (Tabela 2) foi determinada através do método estatístico desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995), que se baseia nas teorias da distribuição “casual”, a qual estabelece que os ácidos graxos distribuem-se ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol e ainda “1,3-casual 2-casual”. Cabe destacar que as composições dos isômeros “cis” (ácido esteárico e ácido linolênico) foram somadas às composições dos seus respectivos isômeros “trans” (ácido elaídico e ácido translinolênico). Com a composição foi possível calcular a massa molar média, igual a  $865,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , feito pela ponderação das massas molares dos triacilgliceróis que compõem o óleo pelas respectivas frações molares, esta informação foi necessária também, na etapa de modelagem.

Na Tabela 3 encontra-se as massas molares dos triacilgliceróis que compõem o óleo de farelo de arroz refinado e de outra referência, para fins de comparações.

É possível também observar que o óleo de farelo de arroz refinado contém consideráveis teores de triacilgliceróis com ácido oléico na posição 1 ou 3 (altamente susceptíveis à hidrólise), como OOP, OOS e OOO, sugerindo uma significativa presença de ácidos graxos livres (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004).

Tabela 2. Composição provável em triacilgliceróis do óleo de farelo de arroz refinado.

Principal TAG <sup>a</sup>	Grupo x:y <sup>b</sup>	Massa Molar (g•mol <sup>-1</sup> )	100w <sup>c</sup>	100w <sup>d</sup>	100w <sup>e</sup>
POP <sup>f</sup>	50:1	833,37	5,12	5,10	4,66
POS	52:1	861,42	1,03	0,79	0,86
Slip	50:2	831,35	5,11	4,97	4,07
OOP	52:2	859,41	11,18	10,41	11,61
OOS	54:2	887,46	1,50	1,07	1,33
PLiO	52:3	857,39	19,54	18,15	18,62
OOO	54:3	885,44	7,23	7,64	8,42
LiLiP	52:4	855,38	10,54	9,36	8,85
OOLi	54:4	883,43	15,64	17,84	17,83
PLiLe	52:5	853,36	1,23	0,85	0,78
LiLiO	54:5	881,41	14,88	16,75	15,42
LiLiLi	54:6	879,40	6,12	6,36	5,56
LiLiLe	54:7	877,38	0,88	0,70	0,65

<sup>a</sup> Grupos com composição de triacilglicerol (TAG) menor que 0,5 % foram ignorados; <sup>b</sup> x:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; <sup>f</sup> L = ác. láurico, M = ác. mirístico, P = ác. palmítico, S = ác. esteárico, O = ác. oléico, Li = ác. linoléico e Le = ác. linolênico; <sup>c</sup> Composição do óleo de farelo de arroz refinado utilizado neste trabalho; <sup>d</sup> Composição do óleo de farelo de arroz refinado utilizado por Priamo (2008); <sup>e</sup> Composição do óleo de farelo de arroz refinado utilizado por Rodrigues (2004).

Adicionalmente o índice de iodo do óleo vegetal foi calculado a partir das suas composições em ácidos graxos, de acordo com o método oficial Cd 1c-85 recomendado pela A.O.C.S. (1998). Esse valor é apresentado na Tabela 3 juntamente com valor de outra referência.

Tabela 3. Massa molar média e índice de iodo para óleos de farelo de arroz.

	Óleo de Farelo de Arroz Refinado <sup>a</sup>	Óleo de Farelo de Arroz Refinado <sup>b</sup>
Massa Molar Média (g•mol <sup>-1</sup> )	865,09	866,92
Índice de Iodo Calculado	101,05	100,39

<sup>a</sup> Óleo de farelo de arroz refinado utilizado neste trabalho; <sup>b</sup> Óleo de farelo de arroz refinado utilizado por Priamo (2008).

Segundo a ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária (resolução nº 482, 1999), os parâmetros de índice de iodo da legislação vigente para óleo de farelo de arroz refinado estão entre 99 a 108. Tanto este trabalho quanto a referência utilizada estão dentro deste intervalo.

Embora a legislação tenha sido revogada em 23/09/2005, a legislação atualmente vigente remete aos dados do *Codex Alimentarius* – FAO/OMS8. Porém o *Codex Alimentarius* não contempla óleo de arroz, o que leva a um impasse de em qual legislação se apóia o padrão de identidade e qualidade (PIQ) do óleo de arroz (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Realizou-se a análise de teor de água no óleo de farelo de arroz refinado através de titulação por Karl Fischer, este apresentou 0,05 %, sendo este o valor máximo recomendado segundo Shahidi (2005). Este valor sempre foi considerado no cálculo das composições dos pontos de mistura e padrões de validação e calibração.

Também determinou-se a umidade do farelo de arroz: 9,71 %. Valor que se aproxima aos outros encontrados por Lilitchan et al. (2008) e por Amissah et al. (2003); 8 a 11 % e 7,1 a 13,1 %, respectivamente. Foi realizada esta análise com o intuito de observar a capacidade de hidratação do etanol, quando do seu possível uso como solvente na extração sólido-líquido ou lixiviação do farelo de arroz.

Estudos realizados por Zullaikah et al (2005), mostram que o aumento do conteúdo de água no farelo é inversamente proporcional à quantidade de óleo a ser extraída com hexano. Ainda, aumenta a formação de ácidos graxos livres, diminui o conteúdo de triacilgliceróis e acresce mono e diacilgliceróis no óleo. No caso da utilização de solvente polar como etanol, a água será extraída com este solvente e a miscela rica em solvente poderá conter apreciáveis teores de água. A Figura 6 exhibe o farelo de arroz utilizado para esta determinação.



Figura 6. Farelo de Arroz.

## 5.2 Treinamento e Reprodução de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

Com intuito de treinamento pessoal na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, os dados obtidos por Priamo (2008) para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C foram tomados para reprodução.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C foram gerados e encontram-se na Tabela 4

Tabela 4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C.

Códigos	Pontos de Mistura			Fase Solvente			Fase Oleosa		
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_4$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_4$
TL1	49,99	50,01	0,00	7,02	92,98	0,00	84,81	15,19	0,00
TL2	48,00	49,97	2,03	7,61	90,45	1,94	81,85	16,16	1,99
TL3	45,98	49,99	4,03	8,55	88,03	3,42	78,70	17,04	4,26
TL4	44,03	49,96	6,01	9,69	84,85	5,46	75,49	18,08	6,43
TL5	41,98	50,03	7,99	10,56	82,52	6,92	72,55	18,90	8,55
TL6	39,98	50,01	10,01	12,05	78,34	9,61	68,48	20,86	10,66
TL7	37,99	50,00	12,01	13,22	75,55	11,23	65,62	21,58	12,8
TL8	35,99	50,00	14,01	15,33	71,43	13,24	61,47	23,52	15,01
TL9	34,03	49,97	16,00	19,21	65,9	14,89	54,01	29,12	16,87

Os resultados obtidos estão representados na Figura 7, em coordenadas triangulares, onde os componentes estão representados em fração mássica, assim como para todos os outros sistemas que serão apresentados.

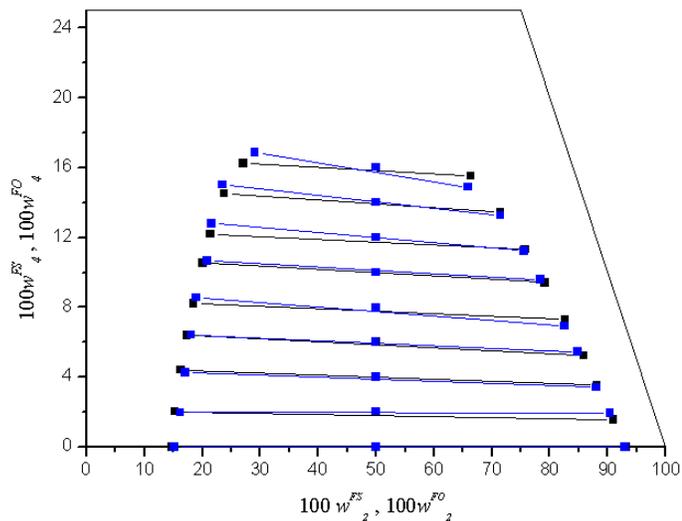


Figura 7. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: (■) composição das fases; (●) pontos de mistura e (—) linhas de amarração - obtido por Priamo (2008); (■) composição das fases; (●) pontos de mistura e (—) linhas de amarração - deste trabalho.

Como mencionado anteriormente, é fato que o infravermelho necessita de uma calibração inicial. Devido à posse dos dados do grupo, para se determinar os dados neste trabalho apresentados na Figura 7 utilizaram-se os mesmos padrões e modelos de calibração gerados por Priamo (2008) para a predição dos valores das frações de cada componente em ambas as fases do sistema ternário deste treinamento, ou seja, neste trabalho foram apenas determinados os dados de equilíbrio líquido-líquido.

Percebe-se na Figura 7 a repetibilidade dos pontos de mistura e a quantificação aproximada das composições das fases, também comprovada

através dos balanços de massa global (Tabela 5) e de cada componente (Tabela 6), indicando o alcance do objetivo de treinamento e reprodução de dados.

Tabela 5. Desvios de balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ .

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	15,1427	18,6871	33,8298	33,8298	1,83E-14
TL2	17,9589	21,4703	39,4292	39,4575	0,07
TL3	15,4920	17,7994	33,2914	33,3441	0,16
TL4	15,8122	17,2762	33,0884	33,1052	0,05
TL5	18,9228	19,5972	38,5200	38,6045	0,22
TL6	22,3133	21,7850	44,0984	44,0527	0,10
TL7	17,0661	15,3198	32,3858	32,3964	0,03
TL8	20,8871	16,9204	37,8076	37,8014	0,02
TL9	24,5598	18,4874	43,0472	43,1225	0,17
				Média	0,09

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 6. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ .

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)		
	Óleo (1)	Etanol (2)	Hexano (4)
TL1	9,00 E-03	9,00 E-03	0,00
TL2	5,70 E-03	5,70 E-03	3,25
TL3	0,01	0,01	4,15
TL4	2,60 E-03	1,40 E-03	0,83
TL5	0,06	0,04	3,24
TL6	0,05	0,03	1,38
TL7	4,60 E-03	8,00 E-04	0,29
TL8	8,20 E-03	0,01	0,19
TL9	0,20	0,09	1,83
Média	0,04	0,02	1,89

Após esta validação, seguiu-se com a determinação dos dados experimentais dos sistemas de interesse.

### 5.3 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,14 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 °C.

Informações preliminares da região de separação foram necessárias para este sistema, para tanto, foi realizada a obtenção da curva de solubilidade por gotejamento. O diagrama de equilíbrio obtido é representado em coordenadas retangulares na Figura 8. Para representar o sistema pseudo-quaternário em coordenadas retangulares, etanol + água foi admitido como uma mistura de solventes.

A Figura 8 apresenta a curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C, determinada pelo método de gotejamentos individuais.

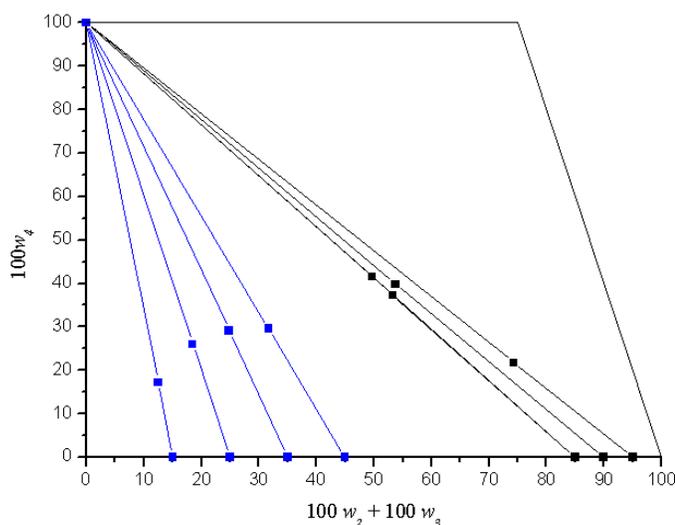


Figura 8. Curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro: (■) fase solvente; (■) fase oleosa.

Percebe-se o comportamento da região de separação de fases deste sistema a 25 °C na Figura 8. Deste modo, a importância deste procedimento para

as etapas posteriores de escolha dos padrões de calibração e validação deste sistema (vide Apêndice A).

A Figura 9 apresenta a curva de solubilidade para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C e também os padrões de calibração e validação selecionados para as fases solvente e oleosa.

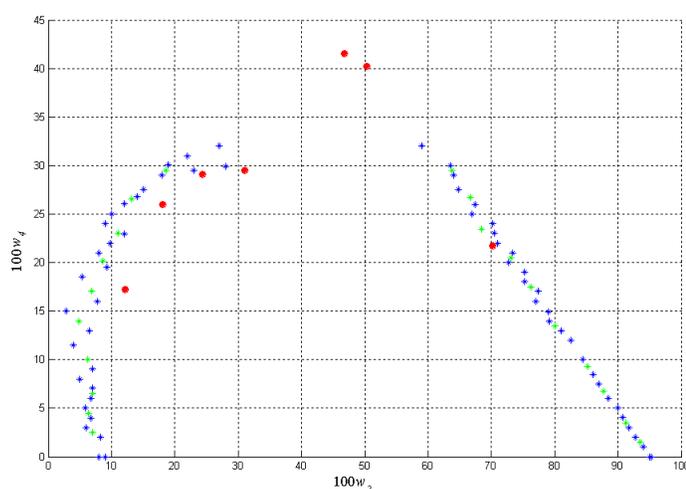


Figura 9. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro; (•) curva de solubilidade; (\*) padrões de calibração; (\*) padrões de validação.

Os padrões de calibração foram selecionados próximos à curva de solubilidade, aleatoriamente, mas que representassem com propriedade a região monofásica mais próxima possível da região de separação de fases. Por sua vez, os padrões de validação foram indicados entre a região onde se encontravam os de calibração, como pode ser observado na Figura 9. Esta etapa de seleção e preparo de padrões é de extrema importância e merece atenção, pois a partir destes que serão gerados os modelos que irão prever as composições das fases em equilíbrio.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados dos modelos construídos para as fases solvente e oleosa e os desvios encontrados na predição dos padrões de validação do sistema quaternário.

Tabela 7. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

	Fase Solvente				Fase Oleosa				Desvio Global
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	
RMSECV/%	0,64	0,58	5,00 E-03	0,09	0,70	0,45	4,00 E-03	0,29	
Desvio/%	12,50	0,45	0,20	1,13	0,25	0,40	3,48	1,14	2,44

Como pode ser observado na Tabela 7, as curvas de calibração apresentaram baixos valores da raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), para ambas as fases. A fase solvente apresentou maior desvio, isto devido à pequena fração mássica de óleo (1) nesta fase e também, pelo mesmo motivo, o componente água (3) na fase oleosa, refletindo assim no desvio global.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C; foram gerados e apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

Códigos	Pontos de Mistura				Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>
TL1	49,97	47,93	2,10	0,00	0,68	95,07	4,25	0,00	90,90	8,94	0,16	0,00
TL2	47,46	47,93	2,10	2,51	0,82	92,91	4,23	2,04	87,54	9,39	0,19	2,88
TL3	44,99	47,92	2,09	5,00	1,00	91,22	4,22	3,56	83,65	9,51	0,19	6,65
TL4	40,00	47,93	2,09	9,98	1,40	86,91	4,19	7,50	76,83	10,40	0,25	12,52
TL5	35,00	47,92	2,09	14,99	1,81	82,85	4,15	11,19	69,43	11,38	0,29	18,90
TL6	30,09	47,93	2,08	19,90	2,22	78,52	4,10	15,16	62,07	12,61	0,35	24,97

Como se trata de um sistema quaternário, a representação gráfica do equilíbrio de fases pode ser feita na forma bidimensional ou tridimensional. Esta última permite melhor visualização da região do equilíbrio e facilita a interpretação dos dados e quantificação direta do quarto componente. A seguir são apresentados os diagramas tri (Figura 10) e bidimensional (Figura 11) do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C.

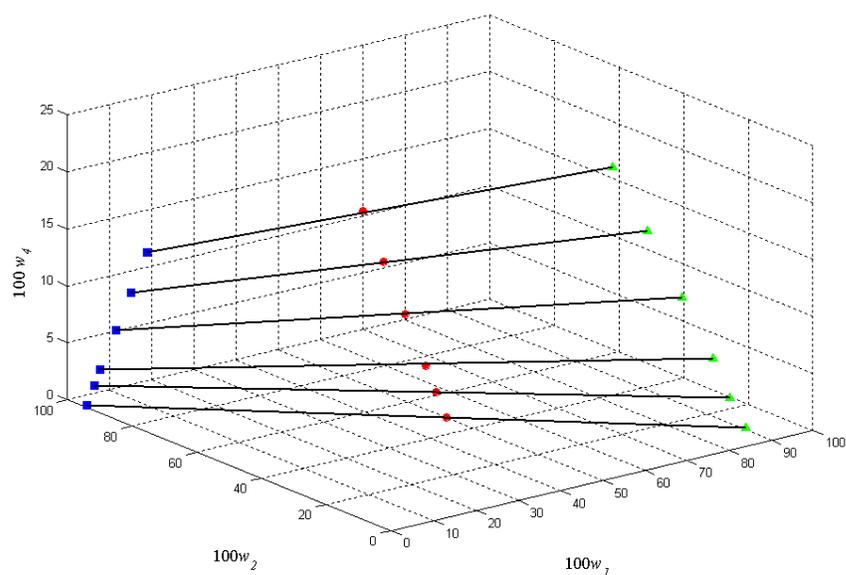


Figura 10. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro apresentado em diagrama tridimensional: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

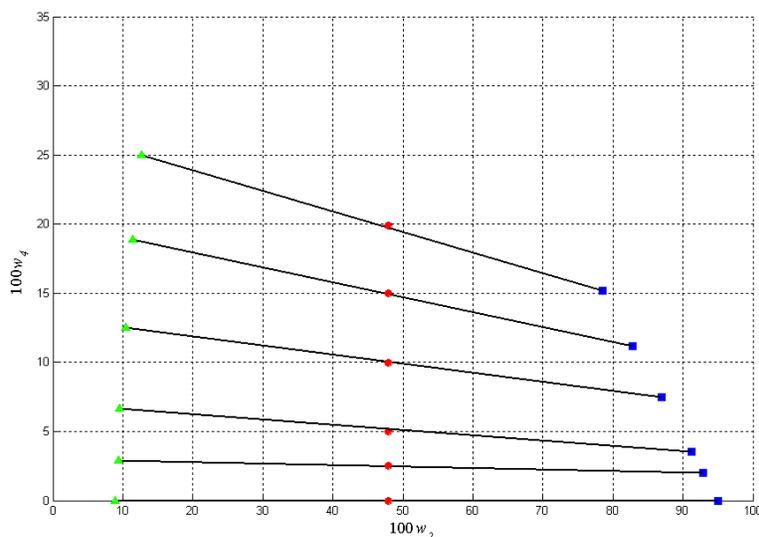


Figura 11. Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro apresentado em diagrama bidimensional: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

Apesar dos erros consideráveis para o componente óleo na fase solvente e para o componente água na fase oleosa, o sistema apresentou um satisfatório alinhamento dos pontos de mistura aos pontos da fase solvente (FS) e oleosa (FO) evidenciado pelo balanço de massa global e de cada componente apresentados nas Tabelas (9 e 10), respectivamente.

Tabela 9. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	15,4009	18,5813	33,9822	34,0109	0,08
TL2	17,1049	19,9302	37,0351	37,0600	0,07
TL3	18,4315	20,8714	39,3028	39,2343	0,17
TL4	18,8836	19,7042	38,5878	38,5267	0,16
TL5	18,9302	18,1859	37,1160	37,0545	0,17
TL6	17,8093	15,5078	33,3171	33,2485	0,21
				Média	0,14

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 10. Desvios no balanço de massa de cada componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,14 % de água em etanol anidro

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)			
	Óleo (1)	Etanol (2)	Água (3)	Hexano(4)
TL1	3,10 E-03	9,00 E-04	3,97	0,00
TL2	3,20 E-03	6,00 E-03	1,88	0,87
TL3	0,03	0,02	0,41	4,23
TL4	0,04	0,03	4,37	1,03
TL5	8,40 E-03	0,02	8,40	0,01
TL6	0,17	0,02	13,15	0,64
Média	0,04	0,02	5,37	1,13

As Figuras (12 e 13) apresentam a comparação entre o sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e o quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , em diagramas bi e tridimensional.

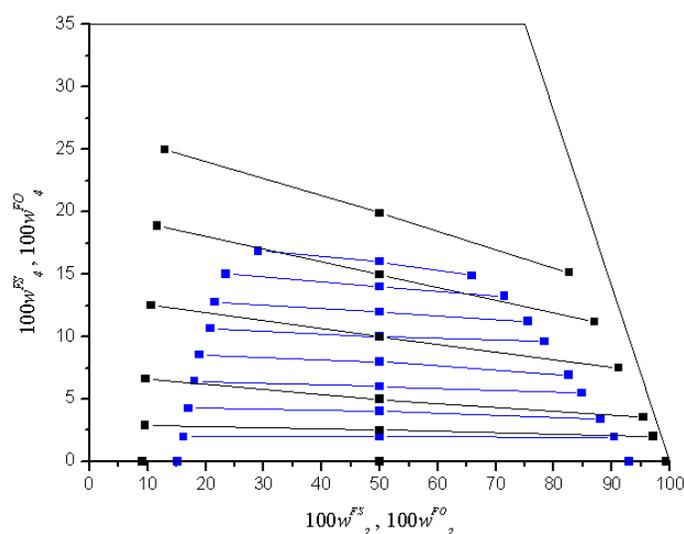


Figura 12. Diagrama bidimensional comparativo entre sistema ternário: (■) óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; (—) linhas de amarração; e quaternário: (■) óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,14 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração.

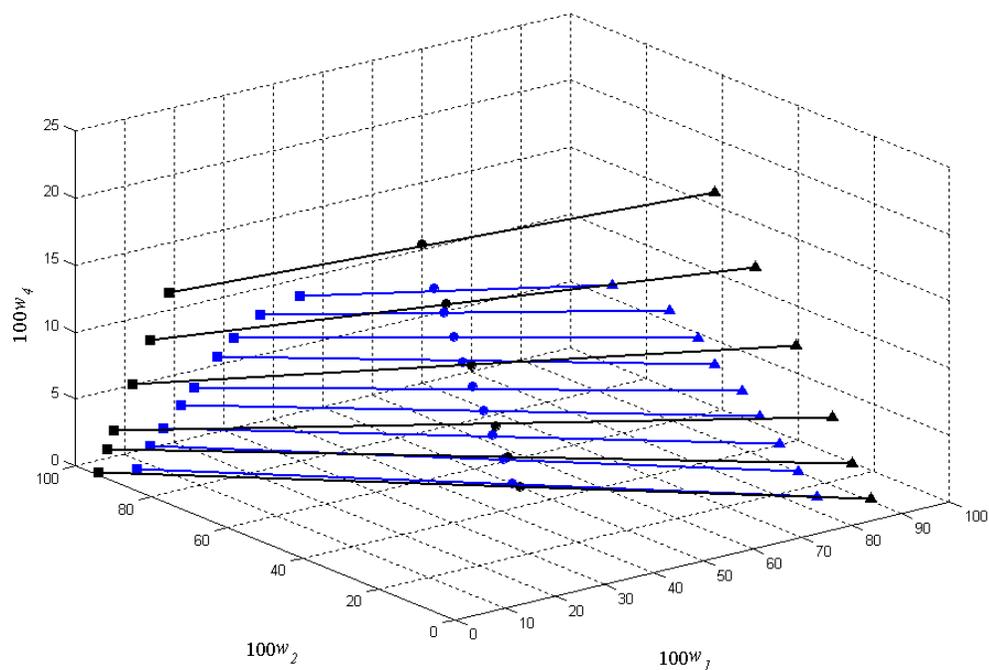


Figura 13. Diagrama tridimensional comparativo entre sistema ternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa; e o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

De acordo com as Figuras (12 e 13) constatou-se que, quando adicionado o componente água no sistema, ocorreu diminuição do coeficiente de distribuição do hexano, de aproximadamente  $k_4 = 0,90$  do sistema ternário para  $k_4 = 0,60$  do quaternário, confirmada pela inclinação nas linhas de amarração. A diminuição da solubilidade do sistema está evidenciada pelo aumento da região bifásica.

#### 5.4 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (9,84 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 °C.

Neste sistema foram mantidas as frações mássicas dos pontos de mistura do sistema anterior para os componentes óleo e hexano, mudando apenas a proporção etanol-água. Para uma primeira aproximação da região de separação, foi realizada uma predição das fases do equilíbrio utilizando os modelos do sistema com 4,14 % de água em etanol anidro e assim poder seleccionar os padrões de calibração e validação para o novo sistema (vide Apêndice B). Esta técnica preliminar já foi avaliada e aplicada no grupo de pesquisa por Priamo (2008) com resultados satisfatórios.

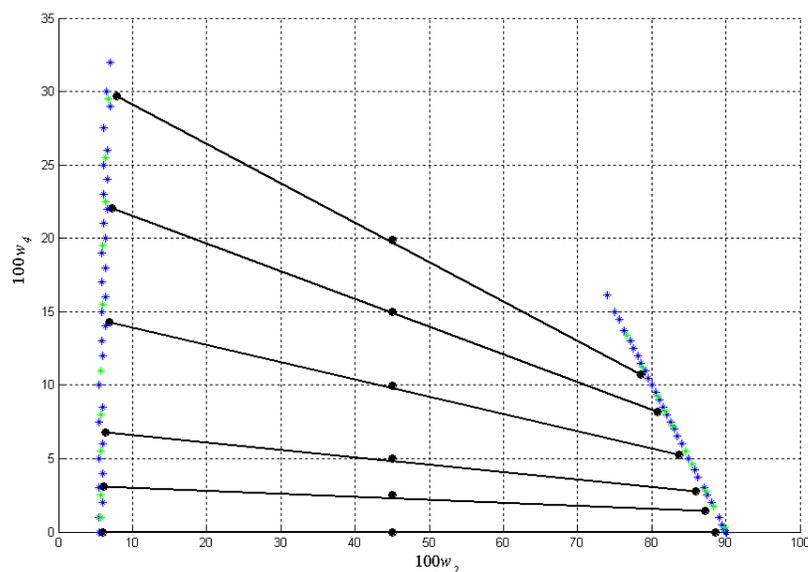


Figura 14. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro, (•) predito com os modelos de calibração obtidos pelo sistema 4,14 % de água; (—) linhas de amarração; (\*) padrões de calibração; (\*) padrões de validação.

São apresentados na Tabela 11 os resultados dos novos modelos gerados a partir dos novos padrões de calibração escolhidos para as fases solvente e oleosa e os desvios encontrados na predição dos padrões de validação do sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (9,84 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C.

Tabela 11. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a (25,0 ± 0,2) °C; 9,84 % de água em etanol anidro.

	Fase Solvente				Fase Oleosa				Desvio Global
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	
RMSECV/%	0,04	0,04	0,02	0,07	0,06	0,04	6,00 E-03	0,06	
Desvio/%	66,43	0,13	0,56	3,37	0,07	0,36	0,83	2,10	9,23

Mais uma vez o componente óleo na fase solvente apresentou um desvio apreciável, mas as curvas de calibração apresentam baixos valores da raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), para ambas as fases, o que se torna mais claro pelo alinhamento dos pontos na linha de amarração apresentados posteriormente.

Com isso, os dados de equilíbrio foram determinados com os novos modelos gerados e estão apresentados na Tabela 12. Nas Figuras (15 e 16) são apresentados os diagramas tri e bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (9,84 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C.

Tabela 12. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 9,84 % de água em etanol anidro.

Códigos	Pontos de Mistura				Fase Solvente				Fase Oleosa			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$
TL1	49,97	45,08	4,95	0,00	0,84	88,55	10,61	0,00	93,77	5,99	0,24	0,00
TL2	47,47	45,09	4,94	2,50	0,63	86,79	10,48	2,10	90,60	6,10	0,25	3,05
TL3	44,97	45,09	4,94	5,00	0,62	85,53	10,42	3,43	86,74	6,32	0,25	6,69
TL4	40,01	45,08	4,94	9,97	0,64	83,06	10,32	5,98	78,78	6,80	0,26	14,16
TL5	35,00	45,08	4,94	14,98	0,56	80,39	10,22	8,83	70,51	7,29	0,26	21,94
TL6	30,09	45,08	4,93	19,90	0,46	78,12	10,11	11,31	62,32	7,84	0,27	29,57

Como ressaltado acima, é possível visualizar nas Figuras (15 e 16) um bom alinhamento dos pontos de mistura aos pontos da fase solvente (FS) e oleosa (FO) e também a implicação do componente água no sistema, diminuindo o coeficiente de distribuição do hexano.

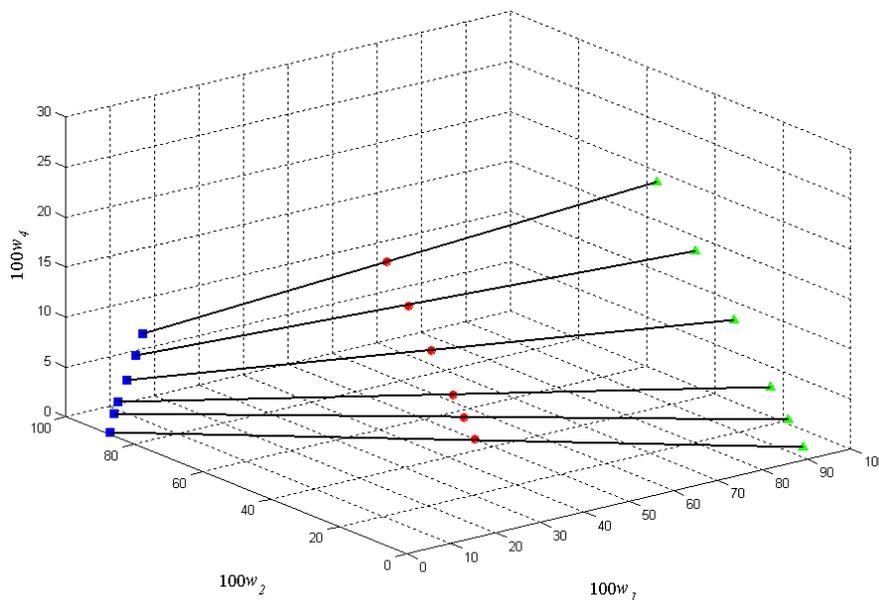


Figura 15. Diagrama tridimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 9,84 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

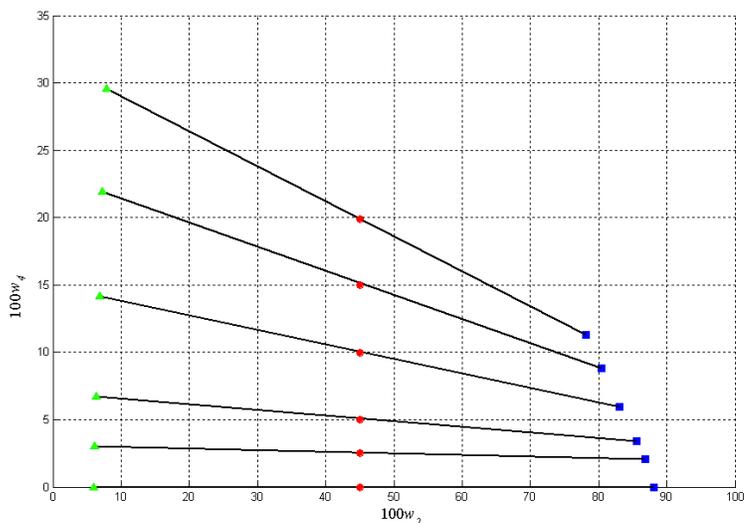


Figura 16. Diagrama bidimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

A boa qualidade dos dados experimentais é expressa nas Tabelas (13 e 14) através dos balanços de massa global e de cada componente, onde os desvios relativos médios apresentam-se baixos, se considerados desvios maiores quando a mistura apresenta componentes com baixa fração mássica.

Tabela 13. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro.

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	16,1950	18,0967	34,2917	34,2305	0,18
TL2	17,1821	18,5375	35,7196	35,6096	0,31
TL3	19,2920	20,3258	39,6178	39,4776	0,35
TL4	16,5267	16,6162	33,1429	32,9977	0,44
TL5	17,5334	16,7118	34,2452	34,0396	0,60
TL6	19,7630	17,8804	37,6433	37,4367	0,55
				Média	0,41

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 14. Desvios do balanço de massa por componente para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)			
	Óleo (1)	Etanol (2)	Água (3)	Hexano (4)
TL1	4,20 E-03	0,06	4,07	0,00
TL2	9,00 E-04	0,06	4,90	4,01
TL3	0,02	0,07	5,62	2,45
TL4	0,05	0,13	7,27	1,58
TL5	0,26	0,20	9,20	2,23
TL6	0,26	0,22	10,75	0,99
Média	0,10	0,12	6,97	1.88

Na Tabela 14, é evidente o valor maior do desvio relativo médio do componente água (3) para este sistema, mas como se trata de um sistema quaternário complexo com várias etapas experimentais, torna-se um valor aceitável, e se comparado com o sistema anterior que possui menos da metade da massa de água que existe neste, e com erro de 5,37 % ainda é considerado baixo.

As Figuras (17 e 18) auxiliam a comparação dos resultados obtidos para os sistemas quaternários óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água + hexano a 25 °C com (4,14 e 9,84) % de água em etanol anidro nas quais se confirma que, com o aumento do teor de água no sistema ocorre a diminuição do coeficiente de distribuição do hexano evidenciada pela pronunciada inclinação nas linhas de amarração do novo sistema. O deslocamento e aumento da região bifásica confirmam a redução da solubilidade do sistema, com o aumento de água.

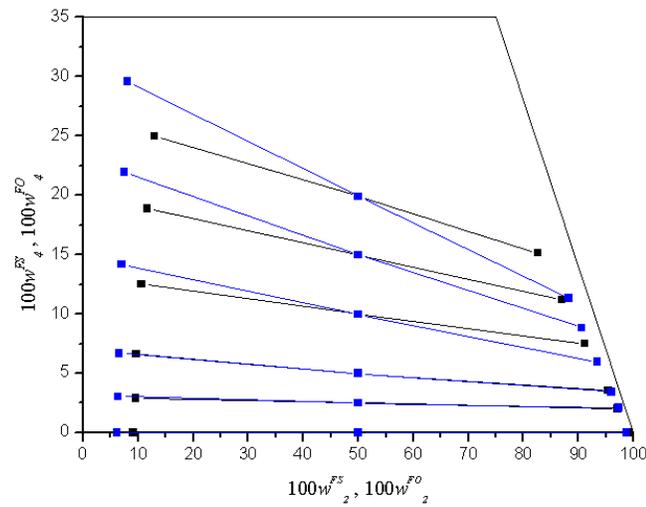


Figura 17. Diagrama bidimensional comparativo entre os sistemas: (■) óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração; e (■) óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração.

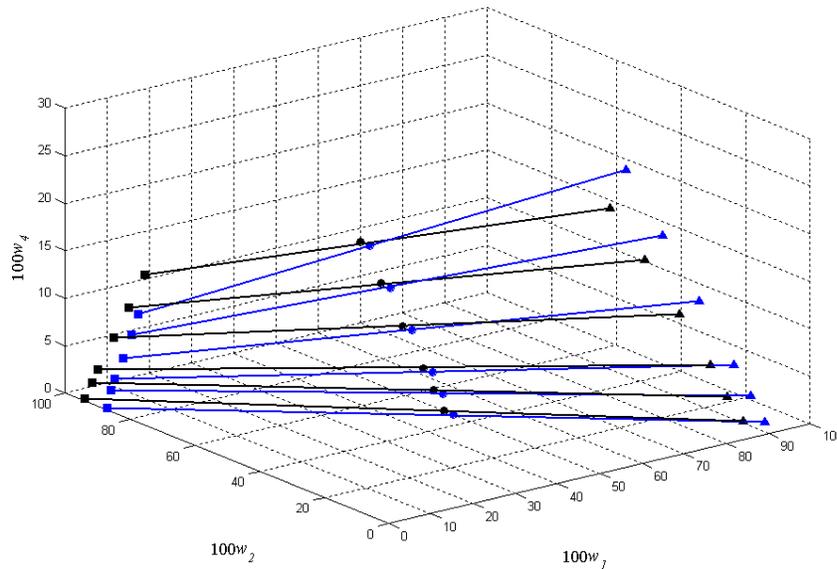


Figura 18. Diagrama tridimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; linhas de amarração (—); (■) fase solvente; (▲) fase oleosa; e óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

Através dos espectros de infravermelho próximo da fase solvente do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (9,84 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C observou-se que ainda não atingiam absorvâncias próximas a 1,5, como apresentado na Figura 20, pois o valor máximo de absorvância do equipamento utilizado neste trabalho é 1,5, assim, acima deste valor, sabe-se que toda a energia radiante no infravermelho foi absorvida pela amostra. Além disso, o valor de absorvância variou em torno de 0,07 do sistema anterior com 4,14 % de água em etanol anidro (Figura 19), portanto foi decidido determinar um novo sistema com maior conteúdo de água.

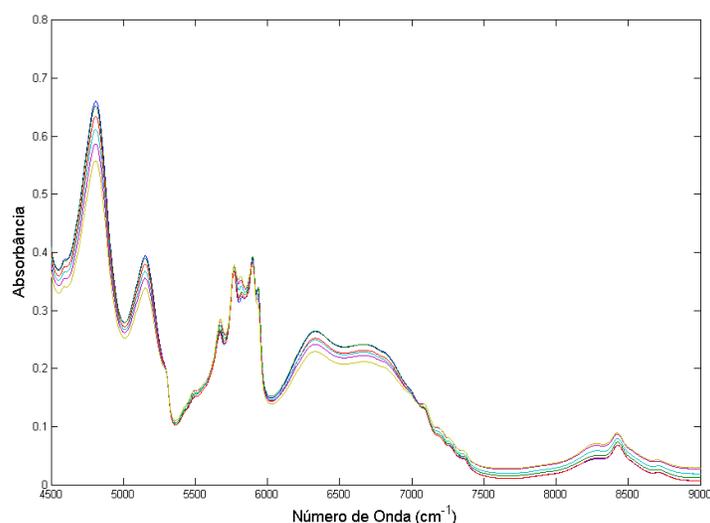


Figura 19. Espectros de absorvância *versus* comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000  $\text{cm}^{-1}$  do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

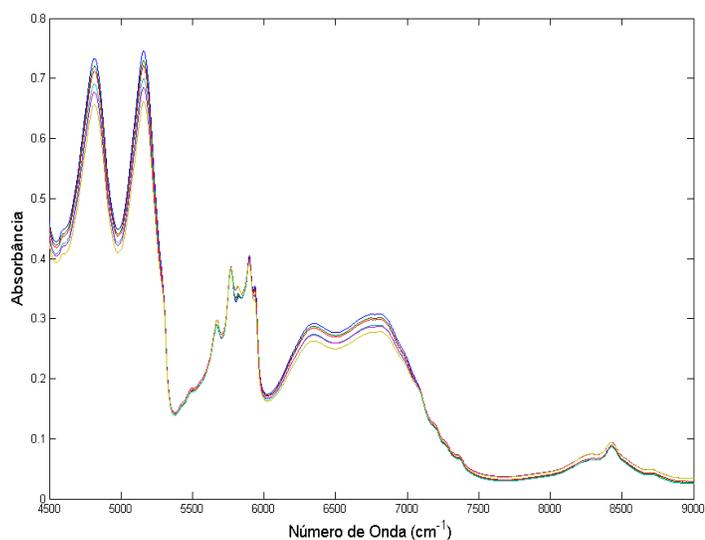


Figura 20. Espectros de absorvância *versus* comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000  $\text{cm}^{-1}$  do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 9,84 % de água em etanol anidro.

### 5.5 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (14,79 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 $^\circ\text{C}$ .

Como no sistema com 9,84 % de água no solvente etanol, mantiveram-se as frações mássicas dos pontos de mistura deste sistema para os componentes óleo e hexano e alterou-se a proporção etanol-água.

Novamente, uma primeira aproximação da região de separação foi realizada utilizando os modelos do sistema com 9,84 % de água. Então, foram selecionados os padrões de calibração e validação para o novo sistema com 14,79 % de água (vide Apêndice C).

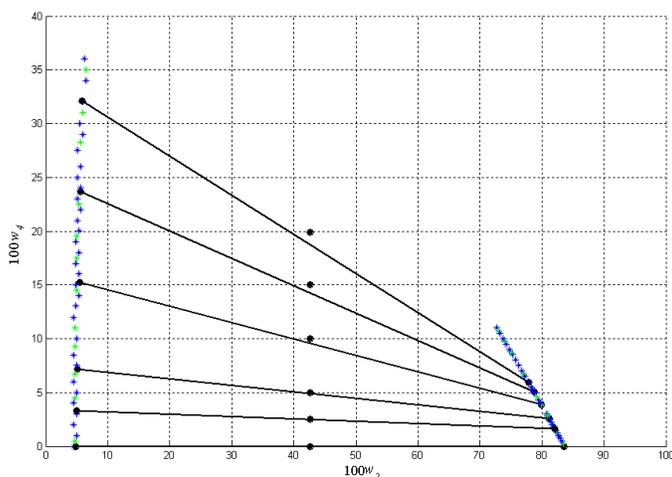


Figura 21. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro: (•) predito com os modelos de calibração obtidos pelo sistema 9,84 % de água (\*) padrões de calibração; (\*) padrões de validação.

Na Tabela 15 encontram-se os resultados dos modelos construídos para as fases solvente e oleosa e os desvios encontrados na predição dos padrões de validação do sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (14,79 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C.

Tabela 15. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

	Fase Solvente				Fase Oleosa				Desvio Global
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	
RMSECV/%	0,02	0,09	8,00 E-05	0,09	0,08	0,03	4,00 E-05	0,08	
Desvio/%	9,15	0,06	2,00 E-03	1,19	0,13	0,59	1,89	1,68	1,84

Como nos sistemas anteriores, o componente óleo na fase solvente apresentou um alto valor de erro, entretanto, o erro global apresenta um baixo valor. Observa-se também, baixos valores da raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), para ambas as fases, que é facilmente notado pelo alinhamento dos pontos na linha de amarração apresentados a seguir.

A Tabela 16 exibe os dados de equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (14,79 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C que foram determinados com os novos modelos gerados.

Tabela 16. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a (25,0 ± 0,2) °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

Códigos	Pontos de Mistura				Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>
TL1	49,98	42,60	7,42	0,00	0,05	83,57	16,38	0,00	94,87	4,89	0,24	0,00
TL2	47,47	42,61	7,42	2,50	0,05	81,96	16,24	1,75	91,44	4,97	0,24	3,35
TL3	44,97	42,60	7,42	5,01	0,05	81,07	16,22	2,66	87,36	5,17	0,25	7,22
TL4	39,99	42,60	7,42	9,99	0,05	79,97	16,18	3,80	79,02	5,46	0,24	15,28
TL5	34,99	42,60	7,41	15,00	0,06	78,75	16,15	5,04	70,35	5,73	0,24	23,68
TL6	30,05	42,56	7,40	19,99	0,06	78,18	16,09	5,67	61,79	5,84	0,24	32,13

Nas Figuras (22 e 23) está representado o equilíbrio líquido-líquido em diagramas tri e bidimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (14,79 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C.

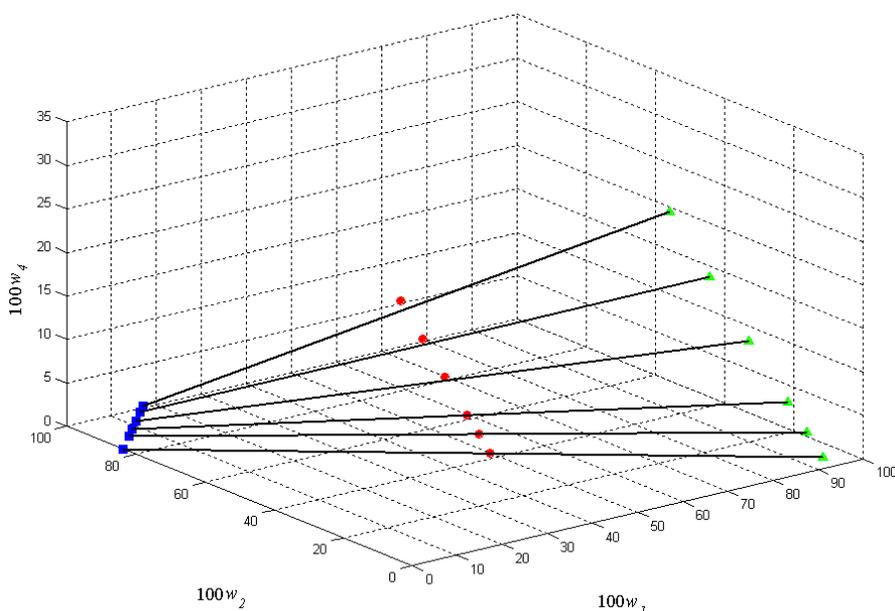


Figura 22 . Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro: (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa; (●) pontos de mistura.

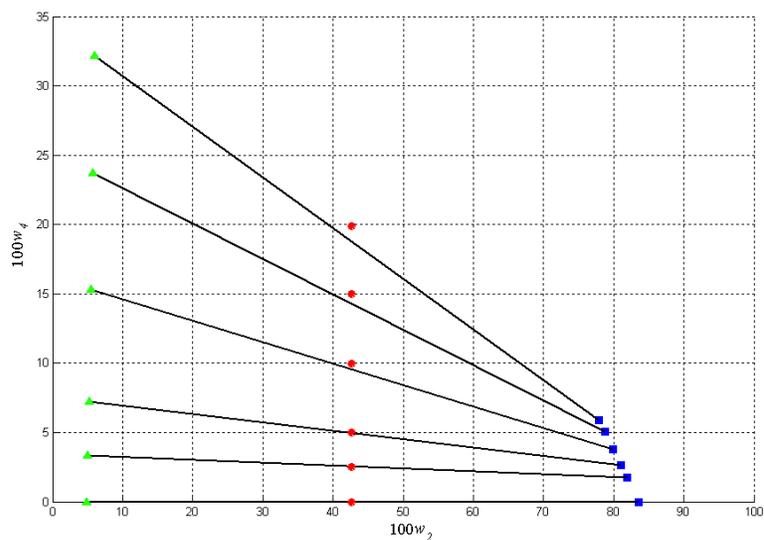


Figura 23. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro: (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa; (●) pontos de mistura.

Nas Figuras (22 e 23) observa-se um bom alinhamento dos pontos de mistura aos pontos da fase solvente (FS) e oleosa (FO), apenas as duas últimas linhas de amarração apresentam uma ligeira distância do ponto de mistura, que pode ser explicada pelos desvios relativos médio dos balanços por componente apresentados na Tabela 18, para água (3) e hexano (4) nestas duas linhas de amarração (TL5 e TL6), já que o balanço de massa global para estas apresenta-se baixo (Tabela 17).

Tabela 17. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	16,4500	18,1327	34,5827	34,4324	0,44
TL2	17,4348	18,5796	36,0145	35,8064	0,58
TL3	22,4055	23,4802	45,8856	45,6329	0,55
TL4	22,6670	23,1317	45,7887	45,6381	0,33
TL5	20,0826	19,9681	40,0508	39,9331	0,29
TL6	19,0746	18,6903	37,7649	37,6891	0,20
				Média	0,40

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 18. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)			
	Óleo (1)	Etanol (2)	Água (3)	Hexano (4)
TL1	0,01	0,25	7,14	0,00
TL2	8,50 E-03	0,28	8,22	3,49
TL3	0,01	0,32	9,07	0,23
TL4	0,20	0,31	9,93	3,55
TL5	0,63	0,31	11,16	4,14
TL6	2,08	0,22	11,59	5,96
Média	0,49	0,28	9,52	2,89

É importante ressaltar que, durante a etapa experimental quando foram preparados os dois pontos de mistura correspondentes às linhas de amarração TL5 e TL6, após os 30 minutos de agitação e 5 primeiros minutos de repouso já era possível observar alguns efeitos indesejáveis no equilíbrio das fases nas duas células. Tanto na célula 5 quanto na célula 6, que correspondiam respectivamente a TL5 e TL6, ocorreram formações de pequenas gotas da fase oleosa coalescidas, distribuídas na fase solvente, e estas permaneceram até o término do tempo de repouso para garantir que atingiram o equilíbrio (24 horas). Na célula 6, que correspondia à última linha de amarração determinada (TL6), ocorreu a inversão das fases; fase oleosa na parte superior da célula e fase solvente na parte inferior. A inversão das fases foi explicada pela densidade das fases, apresentada na Tabela 19, onde nota-se que as fases tenderam a densidades equivalentes e a fase solvente da última linha de amarração apresentou maior densidade.

Tabela 19. Densidade das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 14,79 % de água em etanol anidro.

Ponto de Mistura	Densidade $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	
	FS	FO
TL 5	0,81716	0,83285
TL 6	0,81344	0,80862

Para confirmar estes efeitos citados acima, foram repetidas as células correspondentes às linhas de amarração 5 e 6. Com o intuito de diminuir a formação das gotas coalescidas na fase solvente, após os 30 minutos de agitação, forçou-se ao máximo a eliminação destas com perturbações na forma de leves colisões na parede externa da camisa da célula, o resultado pode ser observado na Figura 24.



Figura 24. Ponto de mistura TL 6, inversão de fases.

As Figuras (25 e 26) auxiliam na visualização da comparação entre os três sistemas estudados até então, com a diferença de conteúdo de água no etanol anidro. Mais uma vez é evidente a implicação do componente água no sistema, diminuindo o coeficiente de distribuição do hexano. Ao passo que se aumenta a quantidade do componente água (3) no sistema, sendo este altamente polar, o componente hexano (4), por sua vez apolar, tende a deslocar-se para a fase oleosa (apolar).

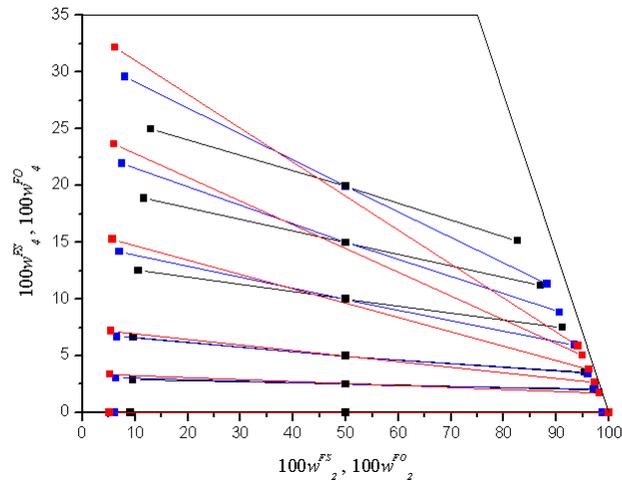


Figura 25. Diagrama bidimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) contendo: (■) 4,14 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração; (■) 9,84 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração e (■) 14,79 % de água em etanol anidro; (—) linhas de amarração. Todos os sistemas a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ } ^\circ\text{C}$ .

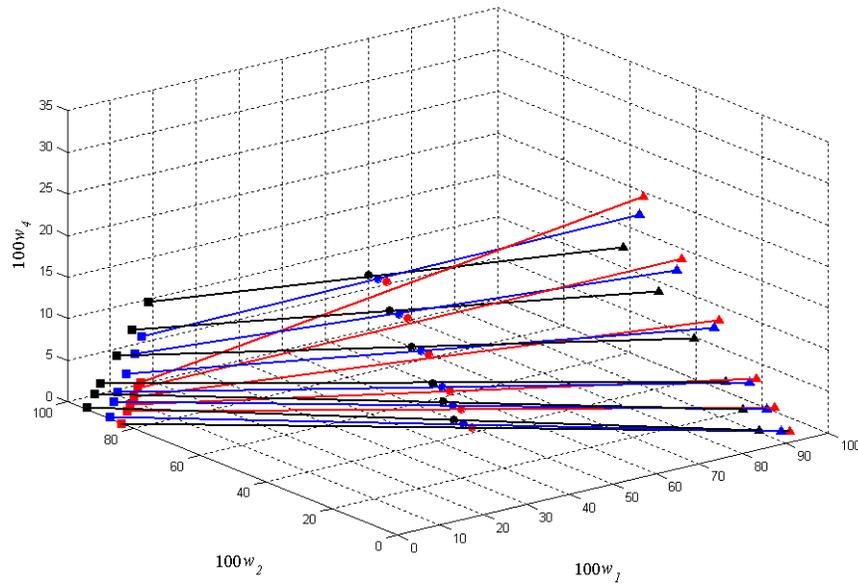


Figura 26. Diagrama tridimensional comparativo entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa; 9,84 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa e 14,79 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os sistemas a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Decidiu-se não construir mais um sistema com maior conteúdo de água no etanol anidro, pois os espectros da fase solvente do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (14,79 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C já atingiam absorvâncias acima de 1,0, como pode ser observado na Figura 27, embora a fase oleosa ainda permitisse mais, como mostra a Figura 28.

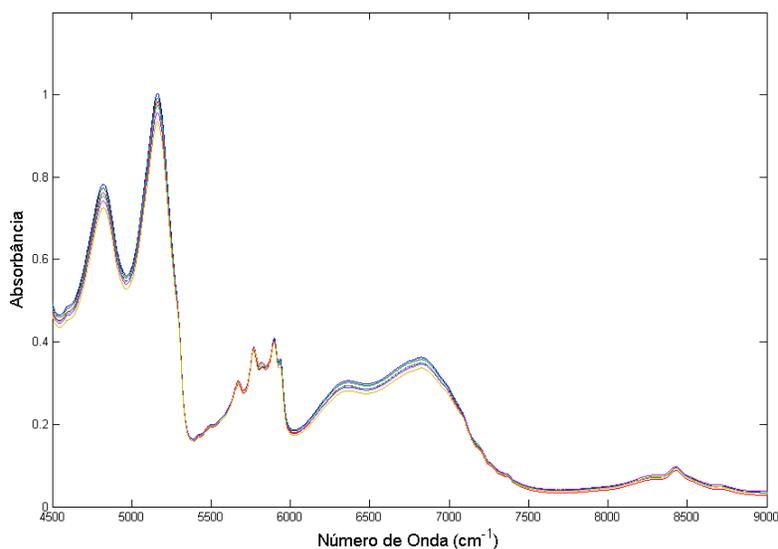


Figura 27. Espectros de absorvância *versus* comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000  $\text{cm}^{-1}$  do experimento de equilíbrio na fase solvente (FS) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

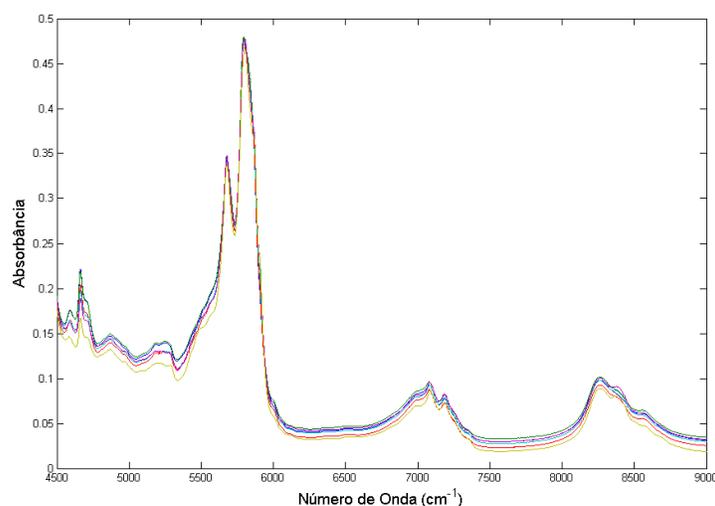


Figura 28. Espectros de absorvância versus comprimento de onda na região espectral entre 4500 e 9000  $\text{cm}^{-1}$  do experimento de equilíbrio na fase oleosa (FO) do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ } ^\circ\text{C}$ ; 14,79 % de água em etanol anidro.

A Tabela 20 apresenta a comparação entre dois métodos de determinação do conteúdo de água nos sistemas a 25  $^\circ\text{C}$  até aqui estudados, bem como os desvios relativos entre os valores encontrados através de duas técnicas, espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e titulação por Karl Fischer. É possível observar valores altos de desvios para ambas as fases, mas como se tratam de baixos teores do componente água (3) nos sistemas e de duas técnicas consideravelmente diferentes, como são a titulação por Karl Fischer e o NIR, são aceitáveis essas diferenças de valores.

78 Tabela 20. Comparação entre a determinação do conteúdo de água nos sistemas quaternários estudados compostos pelos componentes óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; com diferentes conteúdos de água em etanol anidro, pelo método convencional (Karl Fischer) e pela espectroscopia no NIR (calculado).

Conteúdo de água no sistema <sup>a</sup>		4,14 %			9,84 %			14,79 %		
		Karl Fischer	NIR	Desvio relativo (%)	Karl Fischer	NIR	Desvio relativo (%)	Karl Fischer	NIR	Desvio relativo (%)
TL 1	FS	0,0427	0,0425	0,49	0,1025	0,1061	3,51	0,1702	0,1638	3,76
	FO	0,0019	0,0016	16,77	0,0026	0,0024	6,48	0,0032	0,0024	25,12
TL 2	FS	0,0423	0,0423	0,01	0,1011	0,1048	3,67	0,1694	0,1624	4,15
	FO	0,0020	0,0019	4,47	0,0027	0,0025	8,53	0,0033	0,0024	28,01
TL 3	FS	0,0416	0,0422	1,43	0,1000	0,1042	4,23	0,1581	0,1622	2,58
	FO	0,0021	0,0019	7,99	0,0027	0,0025	7,40	0,0030	0,0025	17,23
TL 4	FS	0,0486	0,0419	13,85	0,0981	0,1032	5,24	0,1686	0,1618	4,04
	FO	0,0028	0,0025	10,55	0,0029	0,0026	11,34	0,0034	0,0024	29,42
TL 5	FS	0,0463	0,0415	10,33	0,0953	0,1022	7,27	0,1502	0,1615	7,54
	FO	0,0032	0,0029	10,31	0,0032	0,0026	18,71	0,0033	0,0024	27,28
TL 6	FS	0,0424	0,0410	3,22	0,0943	0,1011	7,19	0,1491	0,1609	7,93
	FO	0,0037	0,0035	4,69	0,0034	0,0027	19,74	0,0030	0,0024	20,89

<sup>a</sup>Conteúdo de água no sistema em fração mássica. FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

## 5.6 Parâmetros para o Ajuste NRTL a 25 °C

O grupo de pesquisa do ExTrAE (DEA/FEA/UNICAMP) já utilizou o modelo NRTL para correlacionar dados experimentais de sistemas similares a estes estudados neste trabalho, com bons resultados obtidos com a utilização deste modelo (LANZA et al., 2008, PRIAMO, 2008, RODRIGUES, 2004 e BATISTA et al., 1999a).

Nesta seção serão apresentados apenas resultados da modelagem termodinâmica para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 %; 9,84 % e 14,79 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C. Na seção 5.10 (“Parâmetros para o Ajuste NRTL a 40 °C”), serão então apresentados os resultados da modelagem termodinâmica para um sistema a 40 °C.

Na Tabela 21 encontram-se os parâmetros de interação binária ajustados para os sistemas quaternários a 25 °C citados acima, utilizando os dados experimentais medidos.

Tabela 21. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 25 °C.

Par $ij^a$	$A_{0ij}/K$	$A_{0ji}/K$	$\alpha_{ij}$
1 2 <sup>b</sup>	873,64	1416,8	0,49874
1 3 <sup>b</sup>	-26,977	4624,6	0,16580
1 4	-689,80	160,89	0,50542
2 3 <sup>b</sup>	-10,984	-173,64	0,15018
2 4	313,48	37,076	0,27200
3 4	1701,2	1565,0	0,20000

<sup>a</sup> (1) óleo de farelo de arroz refinado, (2) etanol anidro, (3) água e (4) hexano; <sup>b</sup> Parâmetros extraídos de Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003).

Como pode ser observado na Tabela 21, foram ajustados apenas os parâmetros de interação para os binários contendo hexano. Os demais parâmetros já se encontram disponíveis na literatura (RODRIGUES, ANTONIASSI e MEIRELLES, 2003).

Na Tabela 22 são apresentados os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais, em ambas as fases, para todos os sistemas quaternários estudados, calculados de acordo com a Equação 23.

Tabela 22. Desvios médios das composições das fases para os sistemas estudados a 25 °C.

Sistema	$100\Delta_w$
óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano	1,22
óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (9,84 % de água em etanol anidro) + hexano	0,70
óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (14,79 % de água em etanol anidro) + hexano	0,83
Desvio médio global	0,95

O ajuste dos valores dos parâmetros  $\alpha_{ij}$  é uma estratégia que permite uma melhor correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

De acordo com a Tabela 22, verifica-se que o modelo termodinâmico NRTL descreveu as composições das fases, pois para todos os sistemas a 25 °C estudados, os desvios médios das composições das fases foram menores que 1,5 %.

As Figuras (29 e 30) apresentam em diagrama bi e tridimensional, respectivamente, a descrição da composição das fases em equilíbrio utilizando o modelo termodinâmico NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro a 25 °C.

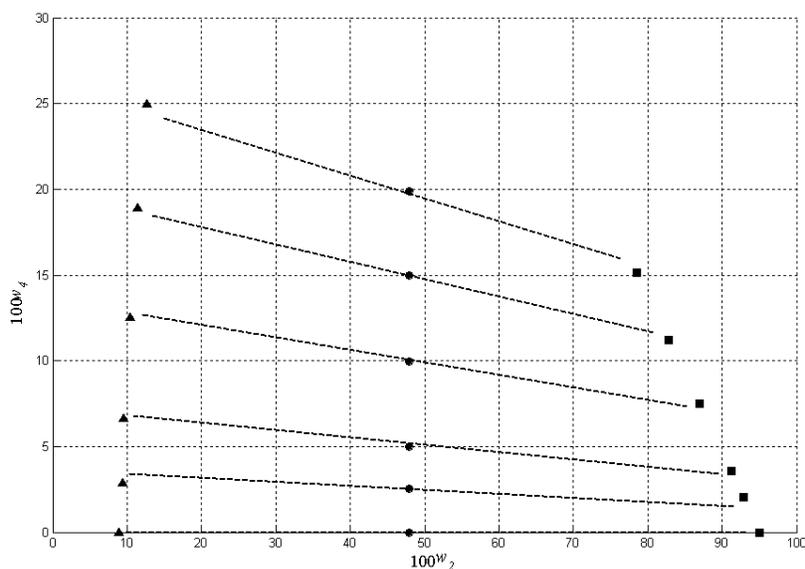


Figura 29. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais - FO; (---) modelo NRTL.

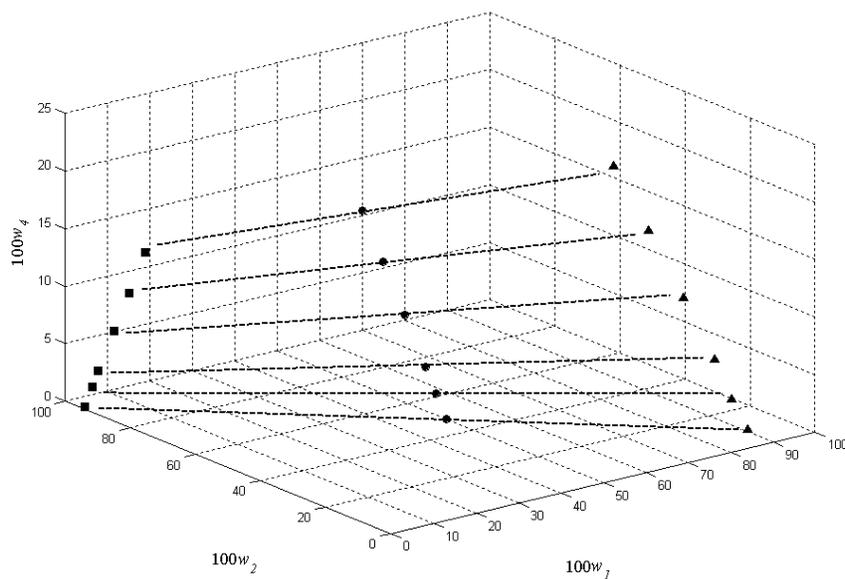


Figura 30. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,14 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais - FO; (---) modelo NRTL.

O sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 9,84 % de água em etanol anidro a 25 °C está representado na Figura 31 em diagrama bidimensional e na Figura 32 em tridimensional, onde encontram-se os referentes dados experimentais e as linhas de amarração calculadas pelo modelo termodinâmico NRTL.

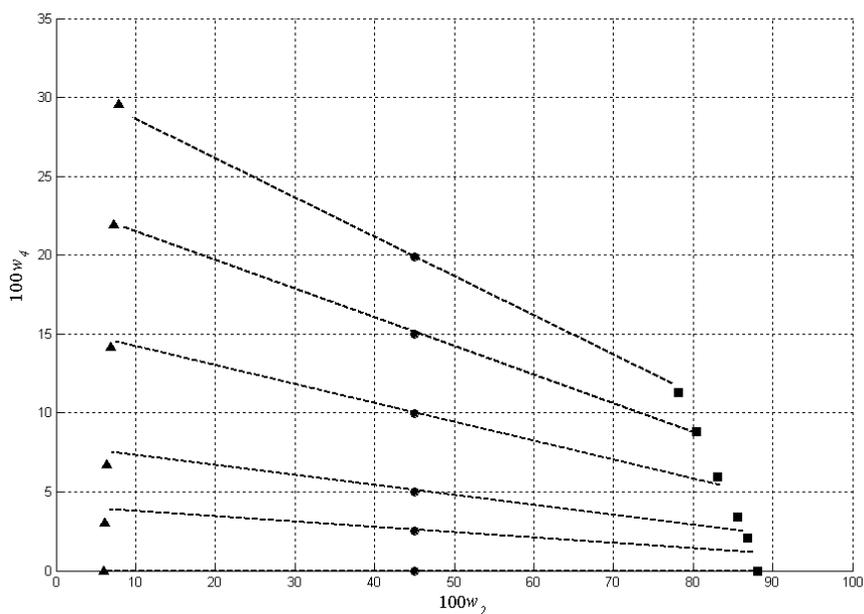


Figura 31. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 9,84 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

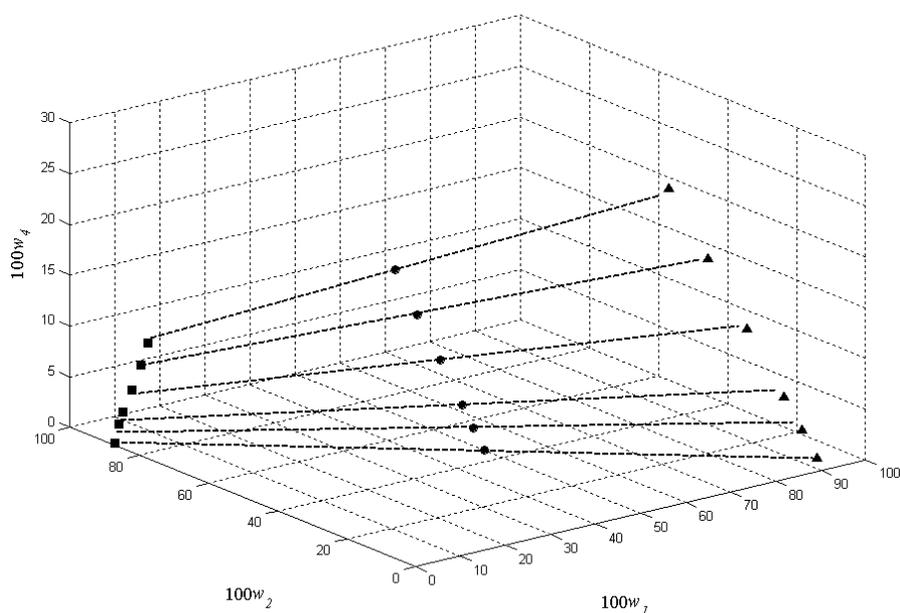


Figura 32. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 9,84 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ : (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

Os dados experimentais e as linhas de amarração calculadas pelo modelo termodinâmico NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 14,79 % de água em etanol anidro a  $25 ^\circ\text{C}$  estão apresentados em diagrama bi e tridimensional, nas Figuras (33 e34), respectivamente.

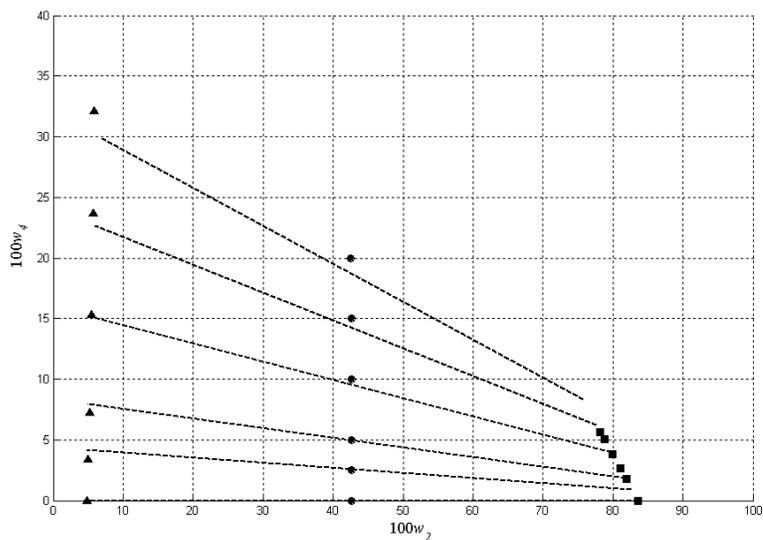


Figura 33. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 14,79 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ : (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

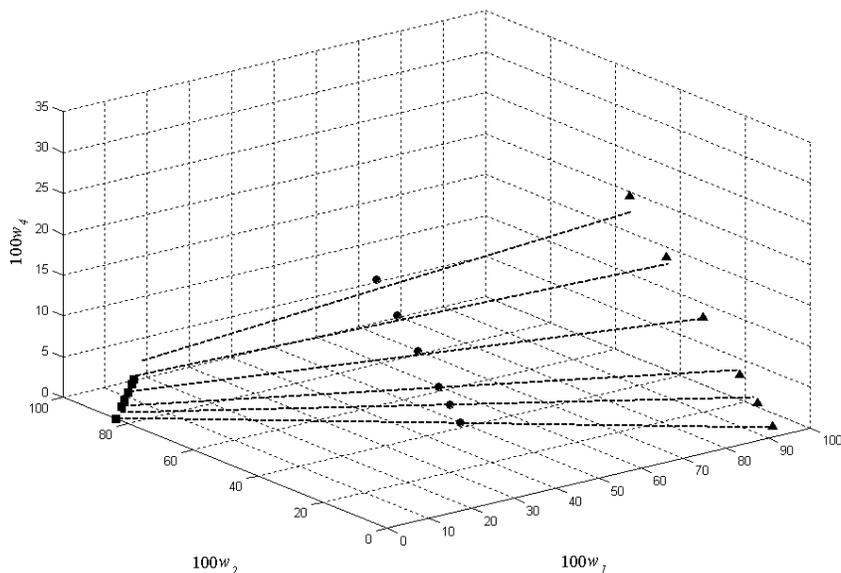


Figura 34. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 14,79 % de água em etanol anidro a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ : (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

Os sistemas neste trabalho até aqui apresentados foram determinados a 25 °C, o que facilita muito as análises para a determinação do equilíbrio, pois a temperatura ambiente geralmente se aproxima desta.

Por experiência do grupo, sabe-se que sistemas em temperaturas maiores que a ambiente, como 40 °C, dificultam as medidas dos dados experimentais principalmente quando o sistema apresenta componentes com baixo ponto de ebulição, tornando mais suscetível à evaporação nas medidas das amostras a serem determinadas. Também encontra-se dificuldade de manter as amostras, após serem coletadas, sem a ocorrência de separação de fases antes de dispô-las no infravermelho ou em outro tipo de técnica analítica, e até o término da análise, evitando o turvamento, caso contrário, compromete-se as medidas dos dados de equilíbrio líquido-líquido, repercutindo em erros na quantificação das fases.

Uma alternativa para obter bons resultados e contornar estas dificuldades é a utilização de um solvente inerte, como o tetrahidrofurano, em proporção de diluição conhecida, proporcionando a formação de uma só fase, evitando assim o turvamento e diminuindo o efeito de evaporação de componentes, pois as análises então podem ser determinadas a temperatura ambiente.

Portanto, os sistemas a seguir, determinados na temperatura de 40 °C foram diluídos com tetrahidrofurano para evitar esses efeitos indesejáveis causada pela diferença da temperatura do sistema e da vizinhança.

A priori, um sistema ternário a 25 °C já conhecido foi determinado com e sem diluição, com a finalidade de avaliar e validar a utilização da diluição e também para treinamento. Na próxima seção este sistema será apresentado.

### 5.7 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C, diluição de amostras com Tetrahidrofurano

A partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C obtidos por Priamo (2008), selecionou-se padrões de calibração e validação para esse sistema que posteriormente foram diluídos (com fator de diluição de valor aproximado a 50 %), como mostra a Figura 35.

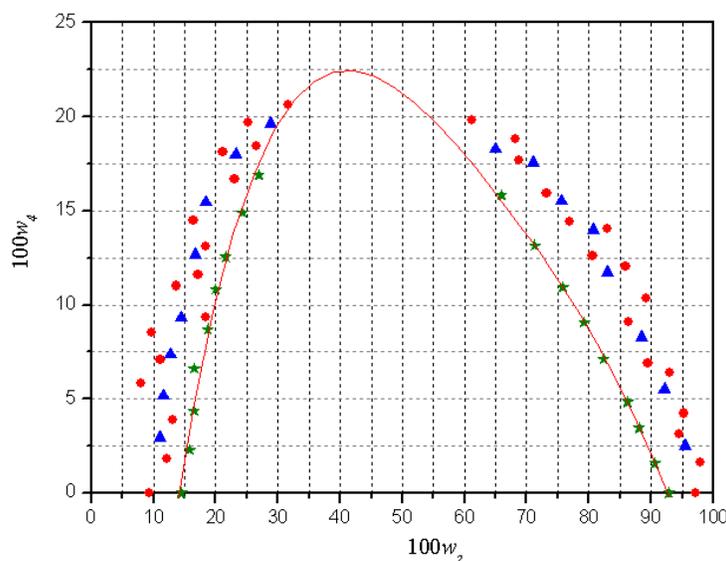


Figura 35. Seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C, diluído com tetrahidrofurano (5): (★) composição das fases obtidas por Priamo (2008); (●) padrões de calibração; (▲) padrões de validação; (—) ajuste de uma equação polinomial de 4º grau.

Os resultados dos modelos construídos para as fases solvente e oleosa e os desvios encontrados na predição dos padrões de validação do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C, diluído com tetrahidrofurano, são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C, diluído com tetrahidrofurano (5).

	Fase Solvente			Fase Oleosa			Desvio Global
	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	(4)	
RMSECV/%	0,06	0,05	0,04	0,24	0,72	0,10	
Desvio/%	3,32	0,13	0,60	0,28	1,36	0,75	1,07

A Tabela 23 mostra que as curvas de calibração baixos valores da raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), para ambas as fases, indicando que os modelos escolhidos para cada componente se ajustam bem aos dados experimentais quando os componentes são diluídos. A fase solvente apresentou maior erro global, reflexo da pequena fração de óleo, já que este está diluído e também devido a alta volatilidade dos solventes que compõem o sistema.

Assim, os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C diluído com tetrahidrofurano entre a faixa de diluição dos padrões de calibração e validação, estão apresentados na Tabela 24. A comparação entre o sistema diluído e não diluído é apresentado nas Figuras (36 e 37) em diagramas bi e tridimensionais, respectivamente.

Tabela 24. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  diluído com tetrahidrofurano (5).

Códigos	Ponto de Mistura			Fase Solvente			Fase Oleosa		
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$
TL1	49,99	50,01	0,00	6,70	93,30	0,00	84,52	15,48	0,00
TL2	48,00	49,97	2,03	7,53	90,66	1,81	82,03	16,05	1,92
TL3	45,98	49,99	4,03	8,28	88,11	3,61	79,47	15,21	5,32
TL4	44,03	49,96	6,01	9,55	84,86	5,59	75,99	17,40	6,61
TL5	41,98	50,03	7,99	11,12	81,99	6,89	72,33	18,35	9,32
TL6	39,98	50,01	10,01	12,01	78,47	9,52	70,05	19,08	10,87
TL7	37,99	50,00	12,01	12,86	75,82	11,32	66,27	20,95	12,78
TL8	35,99	50,00	14,01	14,68	71,63	13,69	61,71	23,26	15,03
TL9	34,03	49,97	16,00	19,95	65,24	14,81	55,34	27,93	16,73

Observa-se a seguir nas Figuras (36 e 37), a sobreposição dos dados experimentais e das linhas de amarração para ambos os sistemas diluídos e não-diluídos, apresentando apenas deslocamentos notáveis nas linhas de amarração correspondentes a TL3 e TL5, os quais são denunciados nos desvios de balanço de massa global e de cada componente, apresentados nas Tabelas (25 e 26), respectivamente. Mas o propósito desta comparação de verificar a viabilidade da utilização de um solvente externo ao equilíbrio foi alcançado,, buscando a minimização do efeito da diferença de temperatura na amostragem. Estes dois desvios se devem, provavelmente, a erros na etapa inicial de gravimetria e manipulação das seringas na etapa seguinte de leitura dos espectros no infravermelho, já que os outros dados experimentais e linhas de amarração deste sistema apresentaram bons resultados.

O sistema sem diluição foi interpretado utilizando os modelos gerados por Priamo (2008), onde se encontram os desvios da predição dos padrões de validação do sistema.

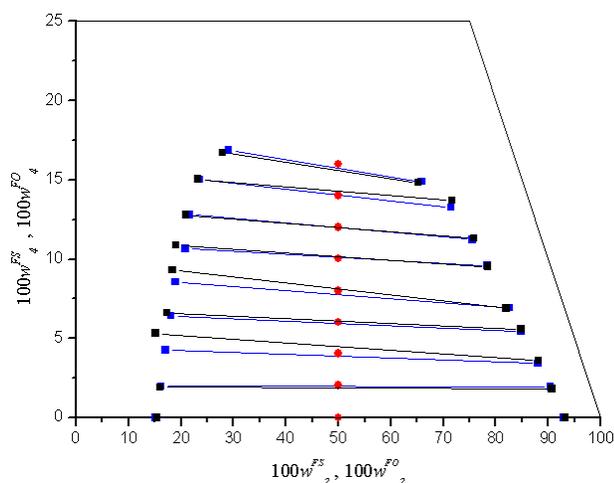


Figura 36. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C. Sistema sem diluição de amostras: (■) dados experimentais; (—) linhas de amarração. Sistema com diluição de amostras com tetrahydrofurano (5): (■) dados experimentais; (—) linhas de amarração. (●) pontos de mistura. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

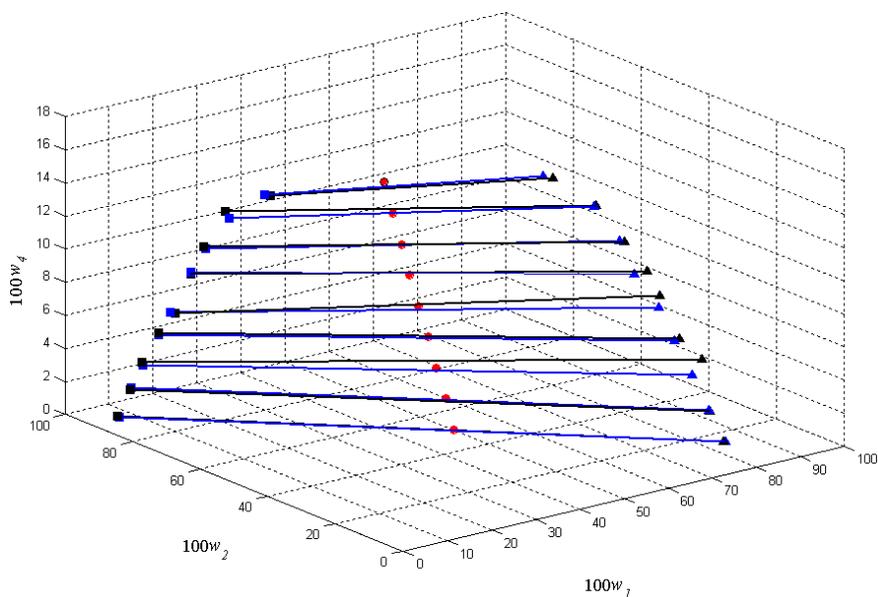


Figura 37. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C: Sistema sem diluição de amostras: (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Sistema com diluição de amostras com tetrahydrofurano (5): (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa (●) pontos de mistura. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

A boa representação dos dados de equilíbrio líquido-líquido usando a técnica de diluição de amostras analíticas indica a sua possibilidade de uso quando os efeitos de variação de temperatura na tomada de amostra forem significativos. Os balanços de massa global (Tabela 25) e de cada componente (Tabela 26) confirmam esta observação. Os balanços de massa do tetrahydrofurano não são efetuados porque ele não participa do equilíbrio líquido – líquido, é só um componente de diluição de amostras para análise.

Tabela 25. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a (25,0 ± 0,2) °C diluído com tetrahydrofurano (5).

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	15,0108	18,8190	33,8298	33,8298	1,83 E-14
TL2	17,9491	21,4425	33,3916	39,4575	0,17
TL3	15,8686	17,6263	33,4949	33,3441	0,45
TL4	15,9656	17,1673	33,1329	33,1052	0,08
TL5	19,1998	19,4463	38,6461	38,6045	0,11
TL6	22,9106	21,2006	44,1112	44,0527	0,13
TL7	17,1519	15,2427	32,3946	32,3964	5,40 E-03
TL8	20,8222	17,0567	37,8789	37,8014	0,20
TL9	25,6500	17,3499	42,9999	43,1225	0,28
				Média	0,16

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 26. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  diluído com tetrahidrofurano (5).

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)		
	Óleo (1)	Etanol (2)	Hexano (4)
TL1	0,01	0,01	0,00
TL2	1,70 E-03	2,30 E-03	8,12
TL3	0,07	0,03	12,41
TL4	0,03	0,01	1,83
TL5	0,03	0,02	1,63
TL6	0,06	0,03	1,76
TL7	0,01	0,01	0,02
TL8	0,16	0,10	2,28
TL9	0,31	0,14	2,88
Média	0,07	0,04	3,44

Nota-se na Tabela 26 um maior valor de desvio médio relativo para o componente hexano (vide Tabela 6, para o sistema sem diluição), devido a este componente estar presente em menor quantidade no sistema e após a diluição diminuir ainda mais. Em base livre de solvente, as frações mássicas de hexano (Tabela 24) são bem próximas as do sistema sem diluição (Tabela 4).

A Figura 38 exibe a comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtidos por Priamo (2008) e os dados obtidos neste trabalho com amostras analíticas diluídas com tetrahidrofurano.

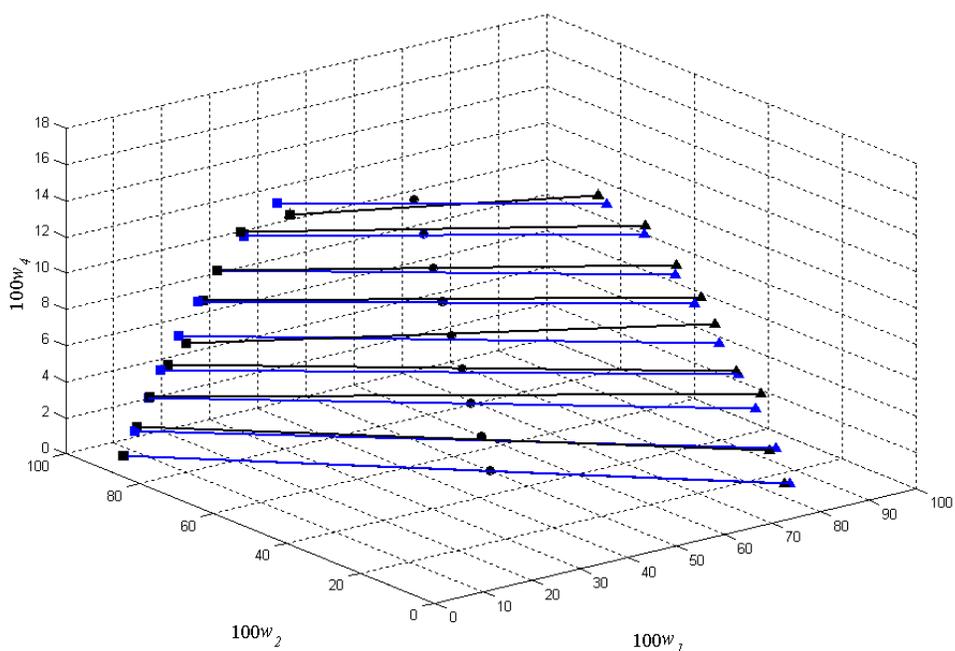


Figura 38. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C. Dados obtidos por Priamo (2008): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Dados obtidos neste trabalho com diluição de amostras com tetrahidrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os dados estão em base livre de tetrahidrofurano (5).

Novamente, percebe-se um bom alinhamento e sobreposição dos dados de equilíbrio, evidenciado pela disposição do diagrama em três dimensões, uma ferramenta importante de auxílio na visualização dos resultados.

A Figura 39 apresenta o impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 25 °C.

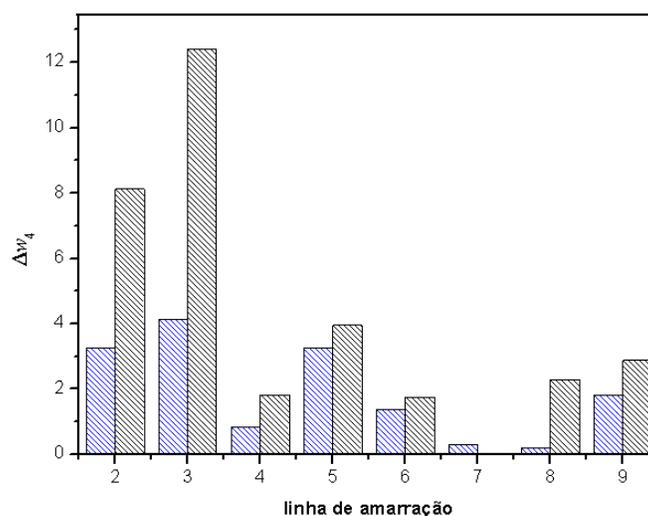


Figura 39. Impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C.  $\Delta w_4$ : desvio no balanço de massa de hexano (4) em cada linha de amarração; ▨ sem diluição; ▩ com diluição.

Como pode ser visto, esta proposta de diluição cabe neste tipo de sistema, e a técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo, apesar de sua baixa sensibilidade a constituintes em menores concentrações, forneceu com boa qualidade os dados quantitativos do sistema analisado. Assim, decidiu-se partir para um novo sistema, agora com temperatura mais alta, para verificar a aplicabilidade da diluição com o efeito da temperatura.

### 5.8 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 40 °C, diluição de amostras com Tetrahidrofurano

Para verificar o efeito da diluição em um sistema a temperatura mais alta, análises das fases em equilíbrio com e sem diluição foram realizadas. Para tanto, dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C foram determinados e amostras das fases em equilíbrio com e sem diluição foram analisadas pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo.

As análises das fases com diluição foram efetuadas a 25 °C, pois com a diluição evita-se a separação de fases com o abaixamento da temperatura de 40 °C para 25 °C. As análises sem diluição foram realizadas no NIR a 40 °C, mesma temperatura dos experimentos de determinação dos dados de equilíbrio líquido – líquido.

Para a interpretação dos espectros NIR do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C diluídos com tetrahidrofurano, foram utilizados os modelos gerados para o mesmo sistema a 25 °C, também diluído e portanto, os desvios da quantificação dos padrões de validação correspondem à Tabela 23. Para as análises sem diluição, os espectros foram interpretados com os modelos gerados por Priamo (2008) para o mesmo sistema ternário a 40 °C.

O resultado da quantificação dos compostos das fases em equilíbrio a 40 °C e seus respectivos pontos de mistura são apresentados na Tabela 27.

Na Figura 40, em diagrama bidimensional, e Figura 41, em tridimensional, está representada a comparação do sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C, analisados com e sem diluição.

Tabela 27. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C, com ou sem diluição de amostras analíticas com tetrahydrofurano (5).

Códigos	Pontos de Mistura			Fase solvente						Fase Oleosa					
				Sem Diluição			Com Diluição			Sem Diluição			Com Diluição		
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_4$
TL1	50,00	50,00	0,00	8,11	91,89	0,00	9,98	90,02	0,00	79,18	20,82	0,00	79,82	20,18	0,00
TL2	48,00	49,96	2,04	10,50	87,69	1,80	11,61	86,77	1,62	75,43	22,85	1,72	75,69	22,17	2,14
TL3	45,98	50,00	4,02	9,99	86,20	3,80	12,74	83,76	3,50	73,36	23,02	3,62	72,77	23,11	4,12
TL4	44,06	49,93	6,01	12,73	81,41	5,86	14,05	80,17	5,78	68,91	25,41	5,68	68,51	25,33	6,16
TL5	41,97	50,04	7,99	13,54	78,55	7,91	16,17	76,40	7,43	65,87	26,14	7,99	65,19	26,66	8,15

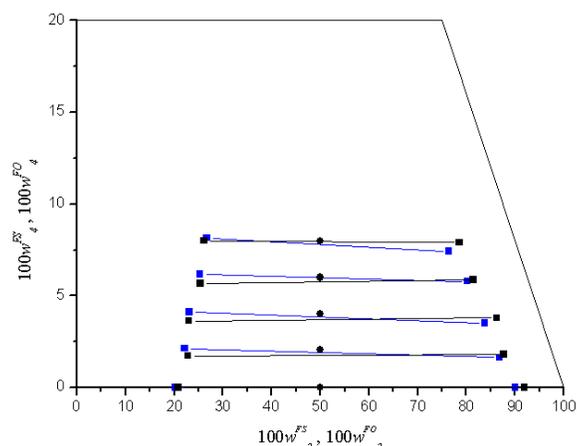


Figura 40. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C. Sistema sem diluição de amostras: (—) linhas de amarração; (■) composição das fases. Sistema com diluição de mostras com tetrahydrofurano (5): (•) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) composição das fases. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

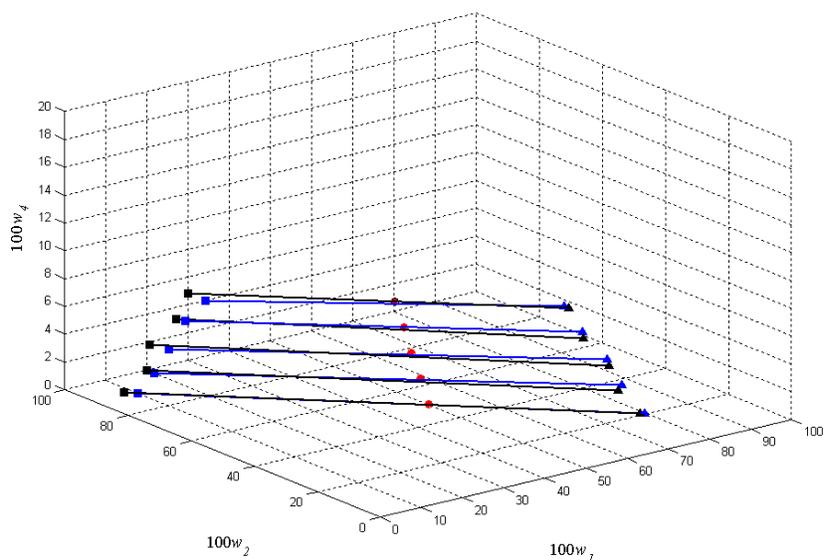


Figura 41. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C. Sistema sem diluição de amostras: (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Sistema com diluição de mostras com tetrahydrofurano (5): (•) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

Nas Figuras (40 e 41) observa-se que ocorreu uma pequena diferença no coeficiente de distribuição entre o sistema diluído e o não diluído, denunciada pela inclinação das linhas de amarração. Porém, a comparação entre os desvios médios nos balanços de massa global e por componente, apresentados nas Tabelas (28 e 29), respectivamente, para os sistemas com e sem diluição indicam a boa qualidade dos dados experimentais.

Como pode ser visto nas Tabelas (28 e 29), as médias dos desvios foram realmente muito baixos, menores até que os encontrados por Priamo (2008) para o mesmo sistema. A comparação com o sistema encontrado por este autor encontra-se na Figura 42, em diagrama tridimensional, onde pode ser notado um ótimo alinhamento das linhas de amarração e a quase totalidade das sobreposições dos dados experimentais.

86 Tabela 28. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C, com e sem diluição de amostras analíticas com tetrahydrofurano (5).

Códigos	Sem diluição					Com diluição				
	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	15,2789	21,9339	37,2128	37,2128	1,83 E-14	15,8890	21,3238	37,2128	37,2128	1,83 E-14
TL2	15,4832	21,3529	36,8361	36,9383	0,28	15,9063	20,9887	36,8950	36,9383	0,12
TL3	17,4949	23,2233	40,7182	40,8424	0,30	18,1384	22,6356	40,7739	40,8424	0,17
TL4	17,816	21,7202	38,8018	38,8925	0,23	17,4494	21,4375	38,8869	38,8925	0,01
TL5	17,6174	20,9840	38,6013	38,6138	0,03	18,1949	20,3571	38,5520	38,6138	0,16
				Média	0,17				Média	0,09

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 29. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C com e sem diluição de amostras analíticas com tetrahydrofurano (5).

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)					
	Sem diluição			Com diluição		
	Óleo (1)	Etanol (2)	Hexano (4)	Óleo(1)	Etanol (2)	Hexano (4)
TL1	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
TL2	4,10 E-03	0,01	14,09	1,00 E-04	1,10 E-03	5,99
TL3	0,03	0,03	8,31	0,02	0,01	4,54
TL4	0,03	0,03	4,31	5,60 E-03	3,10 E-03	0,26
TL5	0,01	1,40 E-03	0,45	0,04	0,02	2,37
Média	0,01	0,01	5,43	0,01	0,01	2,63

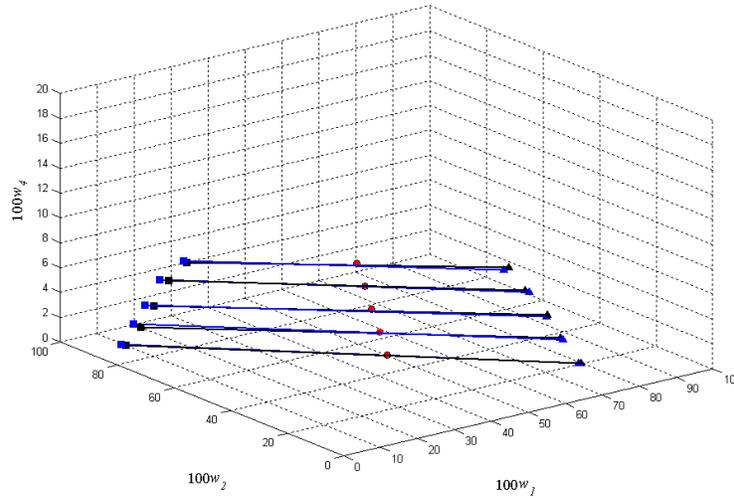


Figura 42. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C. Sistema obtido por Priamo (2008): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Sistema obtido neste trabalho com amostras analíticas diluídas com tetrahydrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração, (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

A Figura 43 apresenta o impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + hexano a 40 °C.

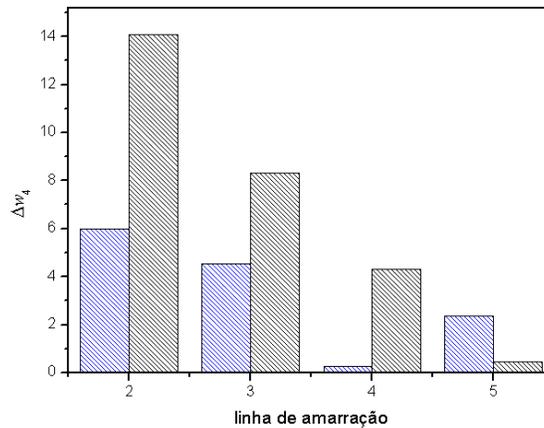


Figura 43. Impacto da diluição no sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C:  $\Delta w_4$ : desvio no balanço de massa de hexano (4) em cada linha de amarração; ▨ sem diluição; ▨ com diluição.

Através da Figura 43, fica evidente que a utilização da diluição ameniza os desvios no balanço de massa, pois dificuldades de determinação de espectros a temperaturas acima da ambiente, como manter a temperatura no interior da cubeta e a evaporação de voláteis, são diminuídas. Pôde se verificar ainda que os efeitos da diluição são mais expressivos quando a quantidade do componente é menor.

### **5.9 Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,40 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 40 °C - diluição de amostras com Tetrahidrofurano**

Após a constatação, através dos resultados dos dois sistemas ternários diluídos em diferentes temperaturas, de que a técnica de diluição propiciou bons resultados na determinação dos dados experimentais a temperaturas mais altas, reproduzindo com eficácia estes e até minimizando os balanços de massa global e de cada componente, decidiu-se aplicá-la a um sistema quaternário com temperatura maior.

O sistema escolhido foi óleo de farelo de arroz refinado + etanol azeotrópico + água + hexano a 40 °C. Inicialmente, preparou-se o etanol azeotrópico com a adição de água no etanol anidro, como explicado na Seção 4.3.4 (“Determinação da Curva de Solubilidade”) através da Equação (14).

Utilizaram-se os padrões de calibração e validação gerados para o sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C, evidentemente diluídos com tetrahidrofurano, com um fator de diluição de aproximadamente 50 % (em massa).

Na Tabela 30 encontram-se os resultados dos modelos gerados para as fases solvente e oleosa e os desvios encontrados na predição dos padrões de validação do sistema quaternário óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,40 % de água em etanol anidro) + hexano a 40 °C, diluição com tetrahidrofurano.

Tabela 30. Desvios da quantificação dos padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro - diluição com tetrahidrofurano (5).

	Fase Solvente				Fase Oleosa				Desvio Global
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	
RMSECV/%	0,10	0,06	6,00 E-03	0,13	0,13	0,03	6,00 E-03	0,10	
Desvio/%	7,25	0,04	0,33	1,27	0,28	0,39	2,11	0,64	1,54

Como observado na Tabela 30, os desvios dos padrões de validação foram baixos, apenas para o componente óleo de farelo de arroz refinado (1) na fase solvente o alto valor de desvio, devido à pequena concentração deste componente quando submetido à diluição e também o componente hexano (4) na mesma fase, efeito da alta temperatura do sistema ocasionando a possível volatilização deste no *headspace* da célula, muitas vezes difícil de ser evitada. E o maior valor de erro do componente água (3) na fase oleosa também devido à pequena concentração deste componente quando submetido à diluição. Deste modo, interpretaram-se os espectros das fases deste sistema com diluição dentro da faixa usada nos padrões de calibração e validação. A composição das fases, bem como seus respectivos pontos de mistura encontram-se na Tabela 31 e a representação do equilíbrio de fases deste sistema são apresentados nas Figuras (44 e 45), em diagramas tri e bidimensional, respectivamente.

Tabela 31. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro – diluição de amostras com tetrahidrofurano (5).

Códigos	Pontos de Mistura				Fase Solvente				Fase Oleosa			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$
TL1	49,97	47,81	2,22	0,00	4,54	90,64	4,82	0,00	87,20	12,35	0,45	0,00
TL2	47,46	47,80	2,22	2,52	4,15	89,59	4,79	1,47	83,33	13,15	0,44	3,08
TL3	44,97	47,80	2,22	5,01	4,67	87,14	4,76	3,43	79,80	13,77	0,45	5,98
TL4	39,93	47,88	2,22	9,97	4,74	83,08	4,77	7,41	72,61	14,97	0,45	11,97
TL5	34,99	47,80	2,22	14,99	6,39	77,98	4,54	11,09	64,88	17,33	0,45	17,33
TL6	30,08	47,80	2,21	19,91	7,05	72,84	4,49	15,62	57,34	18,85	0,45	23,36

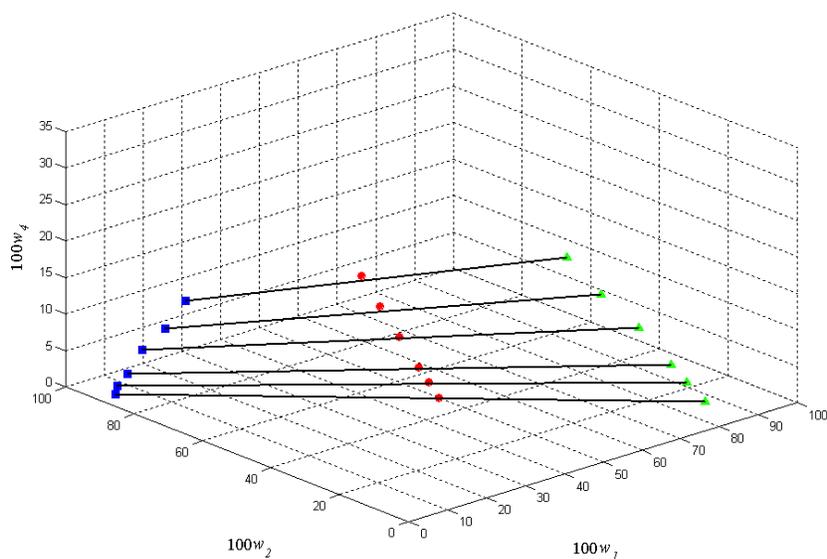


Figura 44. Diagrama tridimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahydrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

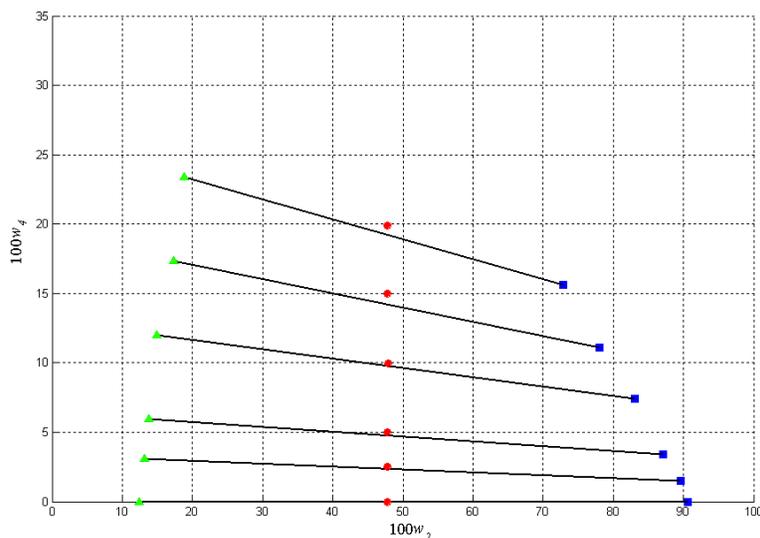


Figura 45. Diagrama bidimensional de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahydrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa.

É possível observar o bom alinhamento das linhas de amarração através das Figuras (44 e 45), manifestando a boa qualidade dos dados experimentais. Nota-se, porém, um deslocamento das linhas de amarração TL5 e TL6 correspondentes as linhas com maiores composições de hexano (4) no ponto de mistura. Quando os desvios relativos de balanço de massa de cada componente nestas linhas de amarração são analisados, valores mais altos são encontrados (Tabela 32). Os desvios no balanço de massa global para estas linhas de amarração, apresentados na Tabela 33 não revela este deslocamento, apresentando valores menores que 0,5 %, e segundo Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), desvios relativos no balanço de massa global abaixo deste valor, indicam que os dados experimentais são de boa qualidade.

Tabela 32. Desvios no balanço de massa global das fases em equilíbrio para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,40 % de água em etanol anidro - diluição de amostras com tetrahidrofurano (5).

Códigos	Massa FS calculada	Massa FO calculada	Massa total calculada	Massa total adicionada	Desvio relativo (%)
TL1	15,3946	18,6955	34,0900	34,0228	0,20
TL2	17,9449	21,6630	39,6080	39,5996	0,02
TL3	15,4844	17,9214	33,4057	33,3944	0,03
TL4	18,6335	20,0236	38,6572	38,5957	0,16
TL5	19,5132	19,0542	38,5674	38,6705	0,27
TL6	20,0202	17,2265	37,2467	37,2231	0,06
				Média	0,12

\*FS: fase solvente; FO: fase oleosa.

Tabela 33. Desvios no balanço de massa por componente para o sistema diagrama tridimensional para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro – diluição de mostras com tetrahidrofurano (5).

Códigos	Desvio Relativo Médio (%)			
	Óleo (1)	Etanol (2)	Água (3)	Hexano (4)
TL1	2,20 E-03	0,02	9,20	0,00
TL2	0,01	0,02	8,51	6,58
TL3	0,03	0,01	10,25	4,14
TL4	0,08	0,02	14,14	1,79
TL5	0,58	0,18	13,39	5,71
TL6	0,82	0,21	18,52	3,48
Média	0,25	0,08	12,33	3,62

Os desvios relativos médios para os componentes água (3) e hexano (4) apresentam valores elevados, porém, cabe lembrar que estes componentes encontram-se em pequenas frações no sistema em equilíbrio e ainda foram submetidos à diluição, entretanto, os outros componentes apresentaram baixíssimos desvios, fundamentando a viabilidade da utilização desta técnica de diluição e também a interpretação no infravermelho próximo aliado à quimiometria, em sistemas complexos como este, envolvendo 4 componentes e temperatura acima da ambiente.

Para melhor visualização do efeito da temperatura na região de separação de fases do equilíbrio as Figuras (46 e 47), em diagrama bi e tridimensional, respectivamente, apresentam a comparação entre os sistemas óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,14 % de água em etanol anidro) + hexano a 25 °C e o sistema óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,40 % de água em etanol anidro) + hexano a 40 °C, ambos com diluição de amostras com tetrahidrofurano.

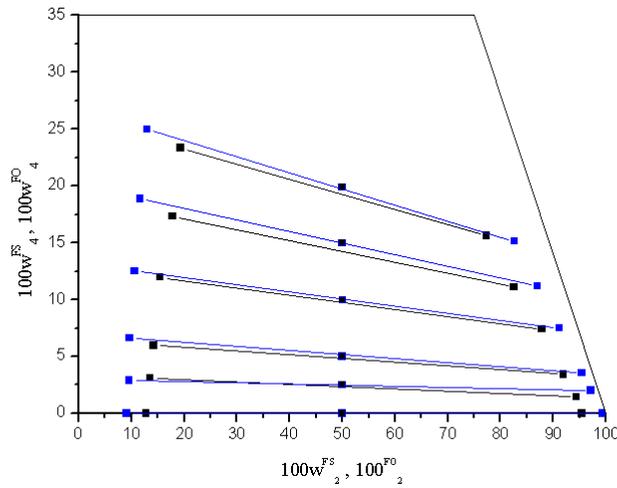


Figura 46. Diagrama bidimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,14 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa e a  $(40,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,40 % de água em etanol anidro, diluído com tetrahydrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

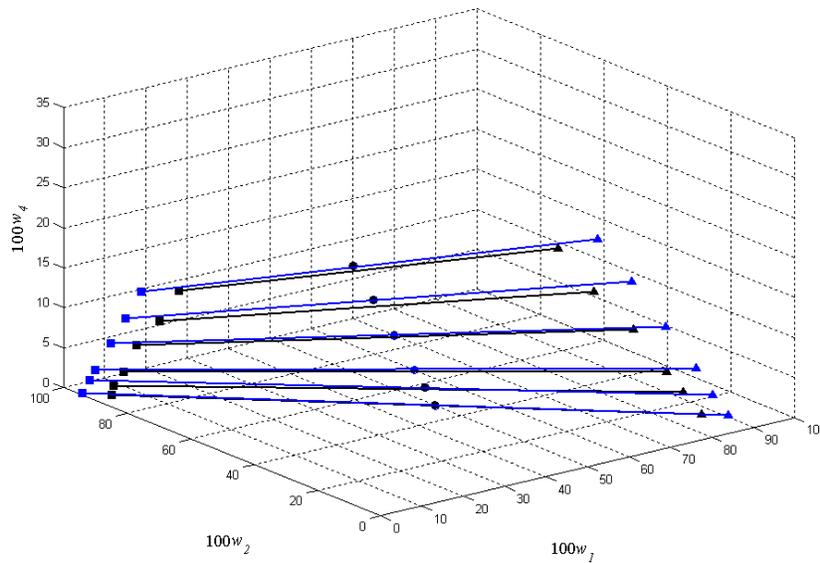


Figura 47. Diagrama tridimensional comparativo de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,14 % de água em etanol anidro: (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa e a  $(40,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,40 % de água em etanol anidro, diluído com tetrahydrofurano (5): (●) pontos de mistura; (—) linhas de amarração; (■) fase solvente; (▲) fase oleosa. Todos os dados estão em base livre de tetrahydrofurano (5).

Nos diagramas é evidenciado a diminuição da região heterogênea do sistema com o aumento da temperatura, comprovado pelo aumento da solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz refinado e o etanol com o aumento da temperatura, observado nas linhas de base dos digramas a (25 e 40) °C.

A Tabela 34 apresenta a comparação entre dois métodos de determinação do teor de água (NIR e Karl Fischer) no sistema a 40 °C, bem como os desvios relativos entre os valores encontrados através das duas técnicas. Novamente, como para os sistemas a 25 °C nota-se valores altos de desvios para ambas as fases devido aos baixos teores do componente água nos sistemas.

Tabela 34. Comparação entre a determinação do conteúdo de água nos sistemas quaternários determinados, compostos pelos componentes óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro, pelo método convencional (Karl Fischer) e pela espectroscopia no NIR (calculado).

Códigos	Fases	Conteúdo de água (3)		Desvio relativo (%)
		Karl Fischer	NIR	
TL 1	FS	0,0461	0,0482	4,68
	FO	0,0034	0,0045	34,47
TL 2	FS	0,0449	0,0479	6,71
	FO	0,0036	0,0044	20,97
TL 3	FS	0,0439	0,0476	8,47
	FO	0,0039	0,0045	17,66
TL 4	FS	0,0456	0,0477	4,57
	FO	0,0040	0,0045	12,45
TL 5	FS	0,0399	0,0454	13,72
	FO	0,0046	0,0045	1,01
TL 6	FS	0,0395	0,0449	13,62
	FO	0,0051	0,0045	12,06

### 5.10 Parâmetros para o Ajuste NRTL a 40 °C

Nesta seção serão apresentados os resultados da modelagem termodinâmica para sistemas óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água (4,40 % de água em etanol anidro) + hexano a 40 °C.

Na Tabela 35 encontram-se os parâmetros de interação binária ajustados para o sistema quaternário a 40 °C, utilizando os dados experimentais medidos.

Tabela 35. Parâmetros NRTL ajustados para os sistemas a 40 °C.

Par $ij^a$	$A_{0ij}/K$	$A_{0ji}/K$	$\alpha_{ij}$
1 2	-738,33	2295,1	0,26732
1 3	-134,28	1301,8	0,69985
1 4	-695,22	762,81	0,28831
2 3	2429,1	-546,04	0,70000
2 4	38,000	1148,1	0,27200
3 4	3000,0	1019,5	0,20347

<sup>a</sup> (1) óleo de farelo de arroz refinado, (2) etanol anidro, (3) água e (4) hexano.

O desvio médio das composições das fases para o sistema estudado a 40 °C foi de 0,55 %, calculado de acordo com a Equação 23, demonstrando que o modelo NRTL descreveu com precisão as composições das fases para este sistema. Pode-se visualizar o bom alinhamento do ponto de mistura com os pontos das fases nas Figuras (48 e 49) que apresentam, em diagrama bi e tridimensional, respectivamente, a descrição da composição das fases em equilíbrio utilizando o modelo termodinâmico NRTL para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,40 % de água em etanol anidro a 40 °C.

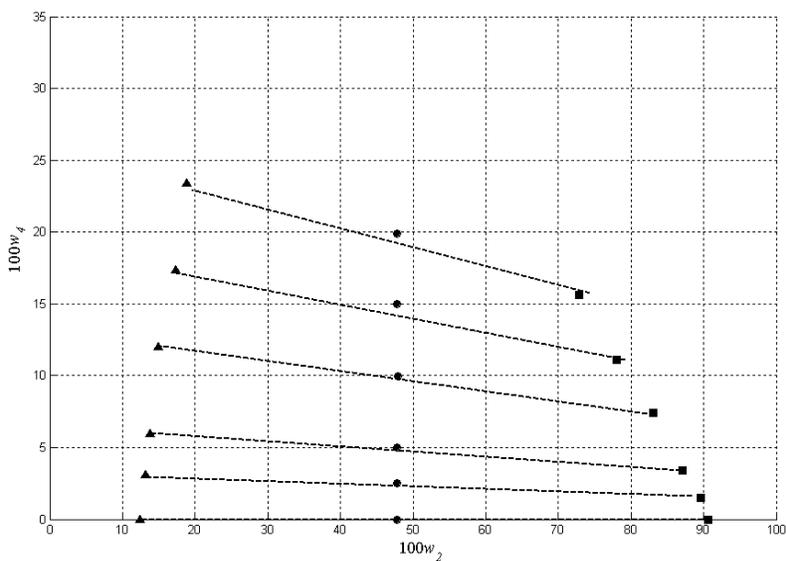


Figura 48. Diagrama bidimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,40 % de água em etanol, anidro a  $(40,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ : (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

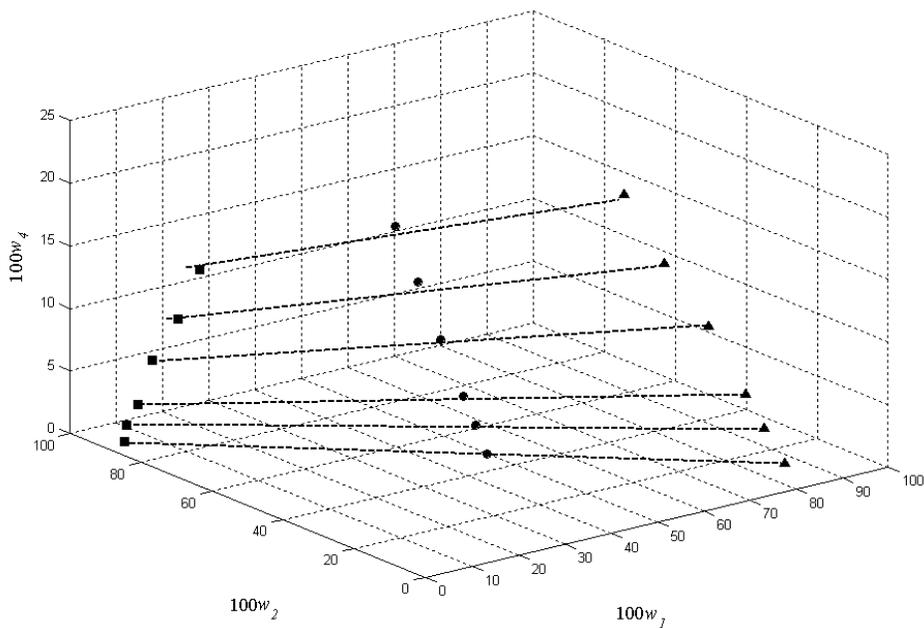


Figura 49. Diagrama tridimensional do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4); 4,40 % de água em etanol, anidro a  $(40,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ : (●) pontos de mistura; (■) dados experimentais - FS; (▲) dados experimentais – FO; (---) modelo NRTL.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os três sistemas pseudo-quaternários estudados a 25 ° C, contendo óleo de farelo de arroz refinado + etanol anidro + água + hexano, com diferentes conteúdos de água no etanol anidro, apresentaram desvios no balanço de massa global de 0,14 %, 0,41 % e 0,40 % para os sistemas contendo 4,14 %, 9,84 % e 14,79 % de água em etanol anidro, respectivamente. Todos os desvios encontram-se abaixo de 0,5 %, indicando a boa qualidade dos dados experimentais.

Nos sistemas pseudo-quaternários em que se variou o conteúdo de água no solvente etanol, pode-se constatar que o aumento do teor de água no sistema leva ao deslocamento do solvente hexano para a fase oleosa. Indesejável em relação a utilização no processo de refino de óleos vegetais, pois este solvente é extraído de frações de hidrocarbonetos de petróleo, portanto, tem potencial carcinogênico. Porém, sabe-se que o aumento do conteúdo de água torna o solvente etanol mais seletivo a compostos minoritários e diminui a perda de óleo neutro, então, se faz necessário o aprofundamento no estudo da otimização do processo para a melhor relação etanol hidratado/hexano na etapa de refino de óleos vegetais.

A adição de água no sistema aumenta a região bifásica, devido ao fato da solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz refinado e o etanol diminuir, o que gera um inconveniente para a obtenção de um meio monofásico desejado na produção de biodiesel.

Com o incremento de água nos sistemas pseudo-quaternários, verificou-se que ocorreu a diminuição do coeficiente de distribuição do hexano, confirmada pela inclinação nas linhas de amarração e diminuição da solubilidade do sistema evidenciada pelo aumento da região bifásica. Porém, esse aumento não foi

exorbitante, o que se pronunciou nos sistemas é a grande queda do coeficiente de distribuição do hexano, indicando que o coeficiente de distribuição ( $k_x$ ) é fortemente influenciado pela adição de água no solvente.

A visualização em três dimensões de sistemas com teores de água diferentes possibilitou observar não somente o aumento da região bifásica, como também o seu deslocamento.

Com o aumento da temperatura no sistema pseudo-quaternário ocorre a diminuição da região heterogênea do sistema, evidenciado pelo aumento da solubilidade mútua entre o óleo de farelo de arroz refinado e o etanol, denunciado pelas linhas de base dos digramas a (25 e 40) °C.

Quanto ao emprego da diluição utilizando um solvente inerte, como o tetrahidrofurano, em proporção de diluição conhecida nos sistemas a altas temperaturas, demonstrou ser uma alternativa viável para obter bons resultados, visto que desvios no balanço de massa são amenizados. Ainda facilita as medidas experimentais, mantendo uma só fase e evitando assim o turvamento ao se submeter a amostra a diferença de temperatura. Diminui também o efeito de evaporação de componentes, pois as análises são então determinadas em temperatura ambiente.

A técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo forneceu com grande qualidade dados quantitativos das fases em equilíbrio dos sistemas analisados, fundamentando a interpretação no infravermelho próximo aliado à quimiometria, de sistemas complexos como os pseudo-quaternários, ainda que os constituintes encontrem-se em menores frações devido a diluição de amostras a serem analisadas.

A aplicação da técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo para a determinação do conteúdo de água no sistema, quando comparada com uma técnica tradicional como a titulação por Karl Fischer, demonstrou-se eficaz.

Apesar da complexidade dos sistemas estudados, os parâmetros de interação obtidos através do modelo termodinâmico NRTL foram capazes de descrever corretamente o equilíbrio para os sistemas contendo óleo de farelo de arroz + etanol anidro + diferentes conteúdos de água no etanol anidro + hexano.

O objetivo desta dissertação de mestrado foi atingido, obtendo-se dados experimentais de boa qualidade e com baixos desvios nos balanços de massa global, quantificando-os utilizando uma técnica analítica ainda pouco explorada. Assim, este trabalho traz informações relevantes para processos industriais que envolvam equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos semelhantes aos determinados neste trabalho.

### ***Sugestões Para Trabalhos Futuros***

- ✓ Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo de farelo de arroz refinado / etanol / água / hexano em temperaturas entre (30 e 250) °C, interessantes nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais.
- ✓ Testar outros modelos termodinâmicos, como UNIQUAC e UNIFAC, nos cálculos dos coeficientes de atividade utilizando os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados neste trabalho e comparar os resultados obtidos com o modelo NRTL.
- ✓ Avaliar o efeito da diminuição do tempo de agitação da mistura na célula de equilíbrio, bem como a diminuição do tempo de repouso para que atinja o equilíbrio em sistemas a temperaturas maiores a ambiente.

- ✓ Estudar sistemas aumentando o conteúdo de água no solvente até o limite possível de absorvância obtido nos espectros.
- ✓ Em virtude das dificuldades encontradas neste trabalho para a quantificação de dados de equilíbrio em temperatura maior que ambiente (40 °C), dentre as quais se destacam a evaporação dos compostos e o turvamento da mistura durante a amostragem das fases e medida dos espectros NIR ocasionando erros na quantificação, um procedimento que poderia minimizar estes erros é a utilização de sondas de infravermelho. Estas sondas são acopladas no espectrômetro e podem ser introduzidas diretamente na célula de equilíbrio para a medida dos espectros do sistema em estudo. Com estes acessórios não seria mais necessária a retirada de amostras da célula e conseqüentemente melhores resultados seriam obtidos.

## 7. REFERÊNCIAS

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, p.116-128, 1975.

AMISSAH, J. G. N., ELLIS, W. O., ODURO, I.; MANFUL, J. T. Nutrient composition of bran from new rice varieties under study in Ghana. **Food Control**, v. 14, p. 21-24, 2003.

ANTONIOSI FILHO, N. R., MENDES, O. L., LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC. **Journal of Chromatografy**, v. 40, p. 557-562, 1995.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 13 de outubro de 1999.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 270 de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.

AOAC - Association of Analytical Communities. **Moisture in cereal adjuncts; air oven method (103–104)**. AOAC. Official Methods of Analysis, 15<sup>a</sup> ed., Arlington, VA. 1995.

A.O.C.S. - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. A.O.C.S Press: Champaign, 3<sup>a</sup> ed, v. 1 e 2, 1988.

A.O.C.S. - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. A.O.C.S Press: Champaign, 5<sup>a</sup> ed, 1998.

ARAUJO, S. C.; KAWANO, Y. *Espectro no Infravermelho Próximo de Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

Arroz Cristal. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.arrozcristal.com.br>>. Acesso em: nov. 2008.

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: < <http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: nov. 2008.

BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J., Determination of the Total Unsaturation in Vegetable Oils by Fourier Transform Raman Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Vibrational Spectroscopy**, v. 26, n. 1, p. 99-105, 2001.

BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. Multivariate Quality Control Applied to Detect the Soybean Oil Oxidation Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Spectroscopy Letters**, v. 35, p.729-739, 2002.

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 Chemical Engineering Data**, v. 44, p. 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**, v. 44, p. 1365-1369, 1999b.

BHATTACHARYYA, A. C.; BHATTACHARYYA, D. K.; Deacidification of high FFA rice bran oil by Re-esterification and alkali neutralization. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 64, p. 128-131, 1987.

BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. New Approaches in Deacidification of Edible Oils – a Review, **J. Food Eng.**, v. 69, p.481. 2005.

BRERETON, R. G. Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. **Analyst**, v.125, p. 2125-2154, 2000.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227-236, 2004.

ČERČĚ, T.; PETER, S.; WEIDNER, E. Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p.9535-9541, 2005.

CIENTEC - Fundação de Ciência e Tecnologia. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.cientec.rs.gov.br>>. Acesso em: jul. 2007.

CNPAF - Embrapa Arroz e Feijão. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.cnfaf.embrapa.br>>. Acesso em: nov. 2008.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex Standard for Named Vegetable Oils**. Codex-Stan 210 (Amended 2003, 2005). Roma, p.1.13, 2005.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: nov. 2008.

COPPINI, D., PAGANIZZI, P., SANTI P.; GHIRARDINI, A. Capacità protettiva nei confronti delle radiazioni solari di derivati di origine vegetale, **Cosmetic News**, v. 136, p. 15–20, 2001.

Correio Braziliense. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.correioweb.com.br>>. Acesso em: jan. 2008.

COZZOLINO, D., MURRAY, I., CHREE, A., SCAIFE, J.R., Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near infrared spectroscopy. **LWT**, v. 38, n. 8, p. 821-828, 2005.

DEMIRBAS, A.; Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v.35, p. 4661-4670, 2007.

DOWNEY, G.; McINTYRE, P.; DAVIES, A. N., Geographic Classification of Extra Virgin Olive Oils from the Eastern Mediterranean by Chemometric Analysis of Visible and Near-Infrared Spectroscopic Data. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 158-163, 2003.

DUNFORD, N. T.; TEEL, J. A.; KING, J. W, A continuous countercurrent supercritical fluid deacidification process for phytosterol ester fortification in rice bran oil. **Food Research International**, v 36, p. 175-181, 2003.

ELLIS, J. W.; BATH, J. Modifications in the Near Infra-Red Absorption Spectra of Protein and of Light and Heavy Water Molecules When Water is Bound to Gelatin. **J. Chem. Phys**, v. 6, p.723 – 729, 1938.

FACHINI, S.; SAMAZZI, S. Behavior of Alcohol in Presence of Olive Oil which is acid. **Industr.Olii Grassi**, v. 4, p. 31-33, 1925.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: < <http://www.fao.org>>. Acesso em: nov. 2008.

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**, v.595, p. 107-11, 2007a.

FELIZARDO, P. BAPTISTA,P., UVA, M.S., MENEZES, J.C.; CORREIA, M.J.N. Monitorin biodiesel fuel quality y near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectrosc.** V.15, p. 97-105, 2007b.

FRY, A.C., E. BONNER, D.L. LEWIS, R.L. JOHNSON, M.H. STONE,; W.J. KRAEMER. The Effects of Gamma-Oryzanol Supplementation during Resistance Exercise Training. **International Journal of Sport Nutrition**, v.7, p. 318-329. 1997.

GOLDEMBERG, J.; Ethanol for a Sustainable Energy Future. **Science**, v. 315, p. 808-810, 2007.

GONÇALVES, C. B., BATISTA,; MEIRELLES, A. J. A.; Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 47, p. 416-420, 2002.

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**, v. 221, p. 139-150, 2004.

GONÇALVES, C. B.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Partition of Nutraceutical Compounds in Deacidification of Palm Oil by Solvent Extraction. **J. Food Eng.**, v. 81, p. 21–26, 2007.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 8, p. 475-476, 1973.

HAYAFUNE, K.; SATO, B. **Puff Cream, chou creme Confectionery and Production Thereof**. Japan Patent, JP 02255037A2, 1990.

HORSLEY, L.H., Azeotropic Data III. **Adv. Chem. Ser.**, v. 116, 1973.

HOURANT, P.; BAETEN, V.; MORALES, M. T.; MEURENS, M.; APARICIO, R., Oil and Fat Classification by Selected Bands of Near-Infrared Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 8, p. 1168-1174, 2000.

HU, W. C., WELL, J. H., SHIN, T. S., GODBER, J. S., Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 73, n. 12, p. 1653-1656, 1996.

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br>>. Acesso em: nov. 2008.

IRGOVEL - Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.irgovel.com.br>>. Acesso em: jun. 2008.

JU, Y. H.; VALI, S. R. Rice Bran Oil as a Potential Resource for Biodiesel, **J. Sci. Ind. Res.**, v. 64, p. 822. 2005.

KALE, V., KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M. Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists Society**, 76, n. 6, 723–727, 1999.

KASIM, N.S., CHEN, H.; JU, Y.-H. Recovery of  $\gamma$ -oryzanol from biodiesel residue. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**. v. 38, p. 229-234, 2007.

KIM, S. K., KIM, C. J., CHEIGH, H. S. Effect of caustic refining, Solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 62, n. 10, p. 1492-1495, 1985.

LAKKAKULA , N.R., LIMA, M., WALKER, T. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 157–161, 2004.

LANZA, M. **Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Reacionais de Etanolise e Glicerólise**. 2008. 235 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

- 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. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 5-15, 2008.
- LAWSON, H. W. **Standards for Fats and Oils**. Westport: Avi Publishing Company, 1985.
- LIU, S. X.; MAMIDIPALLY, P. K.; Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 209-215, 2005.
- LILITCHAN, S., TANGPRAWAT, C., ARYUSUK, K., KRISNANGKURA, S., CHOKMOH, S.; KRISNANGKURA, K. Partial extraction method for rapid analysis of total lipids and  $\gamma$ -oryzanol contents in rice bran. **Food Chemistry**, v. 106, p.752-759, 2008.
- MARCILLA, A., RUIZ, F., GARCIA, A.N.; Liquid-liquid-solid of the ternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Fase Equilibria**, v. 112, p. 273-289, 1995.
- McCASKILL, D.; ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology**, Chicago, v. 53, n. 2, p. 50-52, 1999.
- MONNERAT, S. M. **Desacidificação de óleos vegetais através de extração líquido-líquido: Determinação de dados de equilíbrio**. 1994. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- NAKAHARA, A. **Tool for Preventig Growth of Weed**. *Japan Patent*, JP 08232229A2, 1996.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 2ª ed., CRC Pres: New York, 2004.
- ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil; Healthy Lipid Source. **Food Technology**, Chicago, v. 50, n. 12, p. 62-64, 1996.
- OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. Wiley, 1999.
- PAUCAR-MENACHO, L. M., SILVA, L. H., SANT'ANA, A. S., GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa L.*) em condições brandas para preservação do  $\gamma$ -orizanol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27 (supl), p. 45-53, 2007.
- PRIAMO, W.L. **Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Óleo de Farelo de Arroz / Ácido Graxo/ Etanol / Hexano**. 2008. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- PROCTOR, A.; BOWEN, D. J. Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 73, n. 6, p. 811-813, 1996.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ensaio de extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) com álcool etílico.** 1985. p.110. Dissertação (Mestrado em Agronomia ) Escola de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável.** 1991. p.145. Tese (Doutorado em Agronomia ) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

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 Chemical Engineering Data**, v. 48, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido.** 2004. 221 p. Tese (Doutorado Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibria for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water +  $\gamma$ -Oryzanol + Tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, E. C. D.; SOUZA, A. F.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Composed by Cottonseed Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water + Tocopherols at 298.2 K. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 238, p. 193-203, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI JR, 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**, v. 50, p. 517-523, 2005b.

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**, v. 73, p. 370-378, 2006.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linolenic Acid + Ethanol + Water at 298,2 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 51, p. 15-21, 2006.

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 323,2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, p. 122-128, 2007.

SAKAI, T., TANAKA, T., SATOU, K., MORITA, Y., HIBI, T., TANABE, Y.; OSAWA, S. **Cell Differentiation Promoter.** *Japan Patent, JP 05310526A2.* 1993.

SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oils and Fat Products**. 6<sup>a</sup>ed., New York: John Wiley & Sons, p. 465-490, 2005.

SILVA, L. H. M., COIMBRA, J. S. R., MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 42, p. 398-401, 1997.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Braz. J. Chem. Eng.**, v14, p.41-52, 1997.

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

TREVISAN, M.G., GARCIA, C. M., SCHUCHARDT, U.; POPPI, R. 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.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. **Aproveitamento integral do óleo de palma**. 1994. Tese (Doutorado Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

UNICA - União Agroindústria Canavieira Estado de São Paulo. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.portalunica.com.br>>. Acesso em: nov. 2008.

USDA - United States Department of Agriculture. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Acesso em: nov. 2008.

XU, Z; GODBER, J. S. Comparison of supercritical fluid and solvent extraction methods in extracting gamma-oryzanol from rice bran. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 77, n. 5, p. 547-551, 2000.

ZULLAIKAH, S., LAI, C-C., VALI, S.R.; JU, Y-H. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p.1889-1896, 2005.



## APÊNDICES

### APÊNDICE A

#### Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,14 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 °C.

Tabela A1. Padrões de calibração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>
1	0,70	95,30	4,00	0,00	91,80	7,99	0,21	0,00
2	1,00	94,99	4,01	0,00	90,82	8,99	0,19	0,00
3	1,01	93,99	3,99	1,01	89,48	8,30	0,19	2,03
4	1,20	92,79	3,99	2,02	90,78	5,99	0,21	3,02
5	1,20	91,79	3,99	3,02	89,02	6,79	0,20	3,99
6	1,20	90,76	4,01	4,03	88,97	5,80	0,20	5,03
7	1,02	89,99	4,00	4,99	86,98	6,80	0,20	6,02
8	1,48	88,47	4,01	6,02	85,76	7,00	0,20	7,04
9	1,50	86,99	4,01	7,50	86,78	4,99	0,22	8,01
10	1,49	86,02	4,00	8,49	83,79	7,00	0,19	9,02
11	1,60	84,40	4,00	10,00	84,25	4,01	0,20	11,54
12	1,49	82,52	3,99	12,00	80,29	6,50	0,22	12,99
13	2,00	80,98	4,00	13,02	82,01	2,80	0,20	14,99
14	2,80	79,23	3,99	13,98	76,00	7,80	0,20	16,00
15	2,09	79,00	4,01	14,90	75,98	5,30	0,20	18,52
16	2,99	76,99	4,00	16,02	71,00	9,30	0,20	19,50
17	1,60	77,37	4,01	17,02	70,78	8,01	0,20	21,01
18	2,81	75,19	3,99	18,01	68,02	9,79	0,19	22,00
19	1,70	75,29	4,02	18,99	64,82	11,99	0,20	22,99
20	3,30	72,72	4,00	19,98	66,80	8,99	0,20	24,01
21	1,60	73,39	4,01	21,00	64,80	9,99	0,21	25,00
22	3,01	71,01	4,00	21,98	61,74	11,98	0,19	26,09
23	2,50	70,49	4,01	23,00	58,79	13,99	0,38	26,84
24	1,80	70,21	4,00	23,99	57,30	15,02	0,19	27,49
25	4,00	66,99	4,01	25,00	52,79	18,00	0,21	29,00
26	2,50	67,49	4,00	26,01	47,05	23,00	0,49	29,46
27	3,70	64,79	3,99	27,52	41,50	27,99	0,61	29,90
28	2,99	64,01	4,00	29,00	50,79	18,99	0,19	30,03
29	2,49	63,51	4,01	29,99	46,79	22,00	0,21	31,00
30	5,00	58,99	4,00	32,00	40,82	26,98	0,20	32,00

Tabela A2. Padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 4,14 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$
1	0,99	93,52	4,00	1,49	90,30	7,01	0,20	2,49
2	1,20	91,27	4,00	3,53	88,91	6,40	0,20	4,49
3	1,49	87,79	4,00	6,72	86,30	7,00	0,19	6,51
4	1,50	85,25	4,00	9,25	83,58	6,22	0,20	10,00
5	2,40	80,11	3,99	13,50	80,99	4,81	0,20	14,00
6	2,20	76,29	4,00	17,51	75,96	6,80	0,19	17,05
7	2,45	73,06	3,99	20,50	71,01	8,59	0,20	20,20
8	4,02	68,50	4,00	23,48	65,81	11,00	0,19	23,00
9	2,60	66,65	4,00	26,75	60,10	13,20	0,19	26,51
10	2,73	63,76	4,01	29,50	51,66	18,62	0,19	29,50

## APÊNDICE B

**Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (9,84 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 °C.**

Tabela B1. Padrões de calibração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>
1	0,15	90,01	9,84	0,00	94,25	5,50	0,25	0,00
2	0,05	90,10	9,85	0,00	93,76	6,00	0,24	0,00
3	0,14	89,50	9,86	0,50	93,25	5,50	0,24	1,01
4	0,05	89,10	9,85	1,00	91,76	6,01	0,24	1,99
5	0,14	89,72	9,99	0,15	91,26	5,50	0,24	3,00
6	0,05	88,10	9,85	2,00	89,76	6,00	0,24	4,00
7	0,15	87,49	9,86	2,50	89,26	5,50	0,24	5,00
8	0,05	87,08	9,86	3,01	87,74	6,01	0,25	6,00
9	0,15	86,25	9,86	3,74	86,76	5,50	0,24	7,50
10	0,04	85,85	9,86	4,25	85,25	6,00	0,25	8,50
11	0,14	85,01	9,85	5,00	84,24	5,52	0,24	10,00
12	0,04	84,11	9,84	6,01	81,76	6,00	0,24	12,00
13	0,15	83,50	9,85	6,50	80,96	5,81	0,24	12,99
14	0,05	83,10	9,85	7,01	79,44	6,31	0,24	14,01
15	0,14	82,50	9,85	7,51	78,95	5,80	0,26	14,99
16	0,05	82,09	9,85	8,01	77,45	6,30	0,24	16,01
17	0,14	81,50	9,85	8,51	76,95	5,81	0,24	17,00
18	0,05	81,09	9,86	9,00	75,45	6,31	0,24	18,00
19	0,14	80,50	9,85	9,51	74,96	5,80	0,24	19,00
20	0,05	80,10	9,85	10,00	73,45	6,31	0,24	20,00
21	0,14	79,51	9,85	10,50	72,65	6,10	0,25	21,00
22	0,05	79,10	9,86	10,99	71,14	6,61	0,25	22,00
23	0,15	78,51	9,85	11,49	70,65	6,11	0,24	23,00
24	0,05	78,10	9,85	12,00	69,15	6,60	0,2,	24,00
25	0,14	77,50	9,85	12,51	68,64	6,11	0,25	25,00
26	0,04	77,09	9,86	13,01	67,14	6,62	0,24	26,00
27	0,14	76,26	9,85	13,75	66,14	6,10	0,24	27,52
28	0,05	75,60	9,85	14,50	63,75	7,00	0,25	29,00
29	0,14	75,01	9,85	15,00	63,25	6,51	0,24	30,00
30	0,05	74,00	9,84	16,11	60,74	7,01	0,25	32,00

Tabela B2. Padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 9,84 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$
1	0,10	89,80	9,84	0,26	93,05	5,70	0,24	1,01
2	0,10	88,31	9,84	1,75	91,56	5,70	0,24	2,50
3	0,10	87,29	9,86	2,75	88,55	5,70	0,24	5,51
4	0,11	85,43	9,84	4,62	86,05	5,71	0,24	8,00
5	0,10	84,55	9,85	5,50	83,05	5,70	0,24	11,01
6	0,11	82,79	9,85	7,25	78,25	6,01	0,24	15,50
7	0,10	81,80	9,84	8,26	74,25	6,01	0,24	19,50
8	0,10	80,81	9,84	9,25	70,96	6,30	0,24	22,50
9	0,10	78,80	9,85	11,25	67,95	6,30	0,25	25,50
10	0,11	76,67	9,84	13,38	63,55	6,71	0,24	29,50

## APÊNDICE C

**Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (14,79 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 25 °C.**

Tabela C1. Padrões de calibração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C; 14,79 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>	100w <sub>1</sub>	100w <sub>2</sub>	100w <sub>3</sub>	100w <sub>4</sub>
1	0,04	83,74	16,22	0,00	94,75	5,01	0,24	0,00
2	0,07	83,71	16,22	0,00	95,25	4,51	0,24	0,00
3	0,04	83,25	16,21	0,50	93,73	5,00	0,25	1,02
4	0,07	82,97	16,20	0,76	93,26	4,50	0,24	2,00
5	0,04	82,75	16,21	1,00	91,75	5,00	0,25	3,00
6	0,07	82,46	16,22	1,25	91,25	4,50	0,25	4,00
7	0,04	82,24	16,22	1,50	89,75	5,01	0,24	5,00
8	0,07	81,96	16,22	1,75	89,24	4,51	0,24	6,01
9	0,04	81,74	16,21	2,01	87,26	5,00	0,24	7,50
10	0,07	81,47	16,20	2,26	86,75	4,50	0,25	8,50
11	0,03	81,25	16,21	2,51	84,75	5,01	0,24	10,00
12	0,06	80,96	16,21	2,75	83,25	4,51	0,24	12,00
13	0,04	80,74	16,20	3,02	81,91	4,80	0,24	13,05
14	0,07	79,96	16,22	3,75	80,43	5,32	0,24	14,01
15	0,05	79,73	16,22	4,00	79,94	4,81	0,25	15,00
16	0,07	79,42	16,20	4,31	78,45	5,31	0,24	16,00
17	0,04	78,74	16,21	5,01	77,94	4,81	0,24	17,01
18	0,06	78,47	16,21	5,26	76,44	5,31	0,24	18,01
19	0,03	78,25	16,21	5,51	75,94	4,81	0,25	19,00
20	0,06	77,72	16,21	6,01	74,45	5,31	0,24	20,00
21	0,03	77,26	16,20	6,51	73,65	5,10	0,24	21,01
22	0,05	76,73	16,21	7,01	72,14	5,61	0,25	22,00
23	0,03	76,25	16,21	7,51	71,65	5,10	0,24	23,01
24	0,05	75,73	16,21	8,01	70,15	5,61	0,24	24,00
25	0,02	75,26	16,21	8,51	69,65	5,10	0,24	25,01
26	0,05	74,75	16,19	9,01	68,15	5,61	0,24	26,00
27	0,02	74,27	16,21	9,50	67,14	5,11	0,25	27,50
28	0,04	73,74	16,21	10,01	64,73	6,02	0,25	29,00
29	0,02	73,26	16,22	10,50	64,25	5,50	0,25	30,00
30	0,04	72,73	16,22	11,01	61,75	6,00	0,24	32,01

Tabela C2. Padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ ; 14,79 % de água em etanol anidro.

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$
1	0,05	83,48	16,21	0,26	94,50	4,75	0,24	0,51
2	0,05	82,35	16,21	1,39	90,49	4,76	0,25	4,50
3	0,05	81,60	16,21	2,14	88,24	4,75	0,25	6,76
4	0,05	80,86	16,21	2,88	85,71	4,75	0,25	9,29
5	0,05	79,86	16,21	3,88	84,01	4,75	0,24	11,00
6	0,05	79,11	16,22	4,62	80,22	5,02	0,25	14,51
7	0,04	76,99	16,22	6,75	77,24	5,02	0,24	17,50
8	0,04	74,99	16,21	8,76	75,25	5,02	0,24	19,50
9	0,03	74,01	16,21	9,75	71,95	5,30	0,25	22,50
10	0,03	72,99	16,23	10,75	65,90	5,61	0,24	28,25

## APÊNDICE D

**Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Hexano a 25 °C, diluição de amostras com Tetrahidrofurano.**

Tabela D1. Padrões de calibração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C, diluição de amostras com tetrahidrofurano (5).

Padrões	Fase Solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>	100w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>
1	8,91	28,77	9,32	53,01	43,57	4,44	0,00	51,99
2	6,10	32,07	8,83	53,00	41,30	5,83	0,87	51,99
3	6,38	32,31	8,31	53,01	39,85	6,30	1,88	51,98
4	5,11	34,42	7,48	53,00	41,42	3,79	2,78	52,00
5	4,08	36,14	6,79	52,99	39,28	5,32	3,40	52,00
6	1,43	39,00	6,60	52,97	39,21	4,68	4,10	52,01
7	3,19	37,87	5,93	53,01	34,67	8,84	4,48	52,01
8	0,98	40,36	5,65	53,00	36,17	6,54	5,29	52,00
9	0,19	41,96	4,86	52,99	34,20	8,21	5,58	52,01
10	2,09	40,63	4,28	53,00	32,86	8,84	6,29	52,01
11	1,69	42,09	3,23	52,99	33,18	7,87	6,94	52,01
12	0,29	43,71	3,00	52,99	28,95	11,05	8,00	52,00
13	0,20	44,81	1,99	53,00	29,05	10,13	8,67	52,15
14	1,12	44,42	1,46	53,00	26,40	12,74	8,84	52,02
15	0,23	46,01	0,76	53,00	26,43	12,08	9,46	52,03
16	1,37	45,62	0,00	53,01	22,88	15,21	9,93	51,97
17	7,58	24,49	7,93	60,00	38,13	3,86	0,00	58,01
18	5,19	27,30	7,51	60,01	36,15	5,09	0,75	58,02
19	5,42	27,50	7,06	60,01	34,87	5,49	1,64	58,00
20	4,34	29,29	6,37	60,01	36,22	3,32	2,44	58,01
21	3,46	30,76	5,77	60,01	34,37	4,65	2,98	57,99
22	1,19	33,18	5,62	60,01	34,33	4,09	3,58	58,00
23	2,74	32,22	5,04	60,00	30,35	7,73	3,92	58,00
24	0,82	34,36	4,81	60,02	31,64	5,72	4,66	57,99
25	0,16	35,70	4,14	60,00	29,95	7,19	4,86	58,00
26	1,78	34,58	3,64	60,01	28,74	7,73	5,50	58,03
27	1,43	35,82	2,75	60,00	29,03	6,91	6,06	58,00
28	0,26	37,19	2,55	60,00	25,36	9,65	7,00	57,99
29	0,18	38,12	1,70	59,99	25,48	8,91	7,61	58,00
30	0,95	37,80	1,25	60,00	23,10	11,15	7,74	58,00
31	0,22	39,13	0,65	60,00	24,11	6,87	8,60	60,42
32	1,21	38,82	0,00	59,97	20,02	13,30	8,66	58,02

Tabela D2. Padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + hexano (4) a  $(25,0 \pm 0,2)$  °C, diluição de amostras com tetrahydrofurano (5).

Padrões	Fase solvente				Fase Oleosa			
	100w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>	100w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>
1	7,22	27,93	7,85	57,00	38,68	5,01	1,35	54,96
2	4,87	30,63	7,54	56,95	37,48	5,21	2,32	54,99
3	3,83	32,56	6,65	56,97	35,97	5,72	3,32	54,99
4	2,25	34,71	6,07	56,97	34,29	6,52	4,18	55,01
5	2,28	35,66	5,03	57,04	31,76	7,57	5,70	54,98
6	1,40	38,07	3,55	56,99	29,75	8,31	6,95	54,99
7	1,01	39,57	2,38	57,04	26,44	10,48	8,10	54,98
8	0,89	41,05	1,08	56,98	23,21	12,95	8,84	55,00

## APÊNDICE E

**Sistema Óleo de Farelo de Arroz Refinado + Etanol Anidro + Água (4,40 % de Água em Etanol Anidro) + Hexano a 40 °C, diluição de amostras com Tetrahidrofurano.**

Tabela E1. Padrões de calibração para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahidrofurano (5).

Padrões	Fase Solvente					Fase Oleosa				
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>3</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>3</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>
1	0,33	44,32	2,35	0,00	52,99	34,87	2,97	0,17	0,00	61,99
2	0,58	43,14	2,34	0,94	53,00	42,76	3,88	0,21	1,01	0,5214
3	0,48	36,32	2,01	1,20	59,99	33,77	2,53	0,17	1,53	62,01
4	0,56	42,21	2,35	1,88	53,00	41,70	3,17	0,21	2,88	52,04
5	0,70	41,13	2,36	2,83	52,98	32,00	1,44	0,16	4,41	61,99
6	0,70	39,95	2,36	4,00	53,00	40,19	3,26	0,21	4,33	52,00
7	0,63	33,37	1,99	4,00	60,00	30,49	2,40	0,17	4,94	61,99
8	0,94	37,60	2,34	6,11	53,00	36,45	3,65	0,21	7,69	52,00
9	1,18	32,67	2,34	10,81	53,01	26,96	3,46	0,17	7,42	62,00
10	1,17	29,38	2,35	14,10	53,01	32,60	4,61	0,21	10,60	51,98
11	1,12	31,27	2,00	5,61	59,99	31,05	5,67	0,20	11,06	52,00
12	1,20	30,40	2,00	6,40	60,00	24,60	3,73	0,16	9,51	61,99
13	1,33	28,69	2,02	8,00	59,98	22,33	5,32	0,17	10,19	61,99
14	1,48	25,53	2,00	11,00	59,99	25,33	8,56	0,20	13,93	51,99
15	1,60	26,40	2,01	10,01	59,99	19,29	7,15	0,17	11,40	61,99
16	0,47	44,18	2,35	0,00	53,00	33,95	3,75	0,22	10,09	51,98
17	0,40	37,19	2,00	0,41	60,00	17,86	8,78	0,17	11,20	61,99
18	0,47	41,83	2,35	2,36	53,00	19,90	13,55	0,20	14,36	52,00
19	0,60	34,40	2,00	3,00	60,00	15,50	10,19	0,15	12,16	62,01
20	0,70	38,31	2,35	5,64	53,00	43,57	4,25	0,21	0,00	51,97
21	0,84	31,16	2,01	6,01	59,98	34,47	2,22	0,17	1,15	61,99
22	0,64	30,59	2,00	6,81	59,96	42,69	2,70	0,21	2,41	51,99
23	0,79	34,92	2,35	8,93	53,00	32,57	2,59	0,17	2,66	62,00
24	0,64	28,94	1,99	8,48	59,94	41,63	2,31	0,21	3,85	52,00
25	0,85	32,52	2,35	11,28	53,00	31,13	1,01	0,17	5,71	61,98
26	1,00	26,61	2,00	10,40	59,99	36,45	2,46	0,21	8,89	51,99
27	1,31	34,88	2,35	8,46	53,00	25,36	3,35	0,16	9,16	61,97
28	1,19	28,02	1,99	8,80	59,99	29,64	5,67	0,21	12,49	52,00
29	1,40	29,56	2,35	13,78	52,90	21,76	5,63	0,16	10,46	62,00
30	2,00	23,21	1,99	12,80	60,01	22,45	10,46	0,20	14,88	52,00

Tabela E2. Padrões de validação para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol anidro (2) + água (3) + hexano (4) a  $(40,0 \pm 0,2)$  °C; 4,40 % de água em etanol anidro, diluição de amostras com tetrahydrofurano (5).

Padrões	Fase Solvente					Fase Oleosa				
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>3</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>3</sub>	100 w <sub>4</sub>	100 w <sub>5</sub>
1	0,44	39,77	2,15	0,65	56,99	38,78	2,96	0,20	1,08	56,98
2	0,52	38,82	2,15	1,53	56,98	38,19	2,68	0,19	1,94	56,99
3	0,66	37,30	2,14	2,92	56,98	37,07	2,94	0,18	2,81	57,00
4	0,66	36,22	2,15	3,98	56,99	35,93	2,59	0,18	4,31	56,99
5	0,93	32,38	2,14	7,53	57,02	34,79	1,98	0,20	6,05	56,98
6	1,02	34,03	2,14	5,81	57,00	32,64	2,89	0,19	7,31	56,97
7	1,05	31,00	2,14	8,81	56,99	30,51	3,62	0,19	8,69	56,98
8	1,12	28,23	2,14	11,51	57,00	28,27	4,65	0,19	9,89	57,00
9	1,18	26,97	2,15	12,72	56,98	25,83	5,60	0,19	11,40	56,99
10	1,72	29,03	2,15	10,11	56,99	22,22	7,92	0,19	12,69	56,98