



MATHEUS MACIEL BATISTA

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE
ÓLEOS VEGETAIS, BIODIESEIS, DIESEL E BLENDA BIODIESEL-
DIESEL**

Campinas – São Paulo
2014



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MATHEUS MACIEL BATISTA

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE
ÓLEOS VEGETAIS, BIODIESEIS, DIESEL E BLENDA BIODIESEL-
DIESEL**

Orientador: Prof.^a Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO MATHEUS MACIEL BATISTA E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA ALVINA KRÄHENBÜHL

Assinatura do Orientador

Campinas

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B32d Batista, Matheus Maciel, 1980-
Determinação dos parâmetros de solubilidade de óleos vegetais, biodieseis, diesel e blendas biodiesel-diesel / Matheus Maciel Batista. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Óleos vegetais. 2. Biodiesel. 3. Ésteres de ácidos graxos. 4. Solubilidade. 5. Termodinâmica. I. Krähenbühl, Maria Alvina, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Determination of the solubility parameters of vegetable oils, biodieseis, diesel and biodiesel-diesel blends

Palavras-chave em inglês:

Vegetable oils

Biodiesel

Fatty acid esters

Solubility

Thermodynamics

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Alvina Krähenbühl [Orientador]

Domingos Sávio Giordani

Marlus Pinheiro Rolemberg

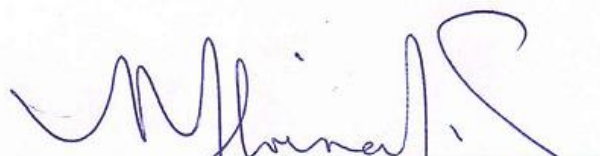
Maria Regina Wolf Maciel

Mariana Conceição da Costa


Data de defesa: 23-09-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química


Tese de Doutorado defendida por Matheus Maciel Batista e aprovada em 23 de setembro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora



Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani



Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel



Prof.ª Dr.ª Mariana Conceição da Costa

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho à minha
querida mãe Cidinha**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades colocadas em meu caminho.

À minha noiva Angélica, pelo amor, paciência e pelo carinho nos momentos mais difíceis.

À Prof.^a Dr.^a Maria Alvina Krähenbühl, pela orientação, compreensão, incentivo e dedicação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, pelo auxílio no modelo matemático para otimização.

Ao Dr. Henderson Quintero, pela cooperação na aquisição dos dados de rendimentos dos biocombustíveis.

À Prof.^a Dr.^a Roberta Ceriani e ao Prof. Dr. Rafael, pelas críticas, discussões e sugestões apresentadas como membros da banca de qualificação.

Aos amigos do LPT, pelo apoio, descontração e principalmente pelos momentos agradáveis.

Outras tantas pessoas que me auxiliaram, agradeço.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

**“Aqueles que se sentem satisfeitos
sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos
são os únicos benfeitores do mundo.”
(Walter S. Landor)**

RESUMO

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas. A substituição de combustíveis fósseis tem sido impulsionada por fatores ambientais, econômicos e sociais, uma vez que toda a sociedade depende de seu uso. Neste contexto, uma alternativa que tem se destacado é o do biodiesel. O biodiesel representa uma alternativa renovável, biodegradável, não inflamável e de baixa toxicidade para o diesel. Os parâmetros de solubilidade tridimensional definidos por Hansen são baseados em forças de dispersão entre as unidades estruturais, interações entre os grupos polares e de ligação de hidrogênio. Estes parâmetros de solubilidade são propriedades importantes de várias substâncias e ferramentas muito úteis para a seleção de seus solventes ou a previsão de seu comportamento em diferentes aplicações. A sua concepção e avaliação baseia-se na regra básica de "similaridade" para solubilidade.

Neste trabalho foram determinados os parâmetros de solubilidade de Hansen (δ_D , δ_P e δ_H) e raio da esfera de solubilidade do soluto (R_0) para os óleos de soja, fritura, palma, coco e mamona; para os biodieseis provenientes desses óleos, diesel e blendas biodiesel-diesel (B10 e B20), usando 45 solventes e misturas de solventes. Os valores dos parâmetros de solubilidade obtidos para os óleos de soja e fritura foram idênticos, e similares, respectivamente, àqueles obtidos para os óleos de coco e palma. O óleo de mamona apresentou maiores valores δ_P e δ_H , devido à presença de uma hidroxila em sua estrutura carbônica. O mesmo comportamento foi observado para os biodieseis, ou seja, biodieseis de soja e fritura, com parâmetros de solubilidade idênticos, e similares aos biodieseis de palma e coco; o biodiesel de mamona exibindo valores de δ_P e δ_H mais elevados entre os biocombustíveis produzidos. Os parâmetros de solubilidade de Hansen de quatro biocombustíveis (soja, palma, coco e mamona) foram obtidos a partir dos valores da média dos parâmetros de solubilidade dos ésteres graxos metílicos, proveniente de cada óleo vegetal, utilizando os métodos de contribuição de grupos. Posteriormente, as solubilidades dos biocombustíveis foram preditas usando abordagens de van Krevelen, Greenhalgh e Bagley. Os valores dos parâmetros de solubilidade do diesel, B10 e B20 foram semelhantes, aumentando os valores de acordo com a quantidade (em volume) de biodiesel adicionado ao combustível diesel.

Palavras-chave: Óleos vegetais, biodiesel, ésteres de ácidos graxos, solubilidade, termodinâmica.

ABSTRACT

The search for alternative fuels has been gaining attention in recent decades. The replacement of fossil fuels has been driven by environmental, economic and social factors, since the whole of society is dependent on their usage. In this context, one alternative that has been highlighted is that of biodiesel. Biodiesel represents a renewable, biodegradable, non-inflammable and low toxicity alternative to diesel. The three dimensional solubility parameters defined by Hansen are based on dispersion forces between structural units, interaction between polar groups and hydrogen bonding. These solubility parameters are important properties of the various substances and very useful tools in the selection of their solvents or the prediction of their behavior in different applications. Their design and evaluation are based on the basic rule of "similarity" for solubility.

In this work the Hansen solubility parameters (δ_D , δ_P and δ_H) and the radii of the solubility spheres of the solutes (R_0) were determined for soybean, frying, palm, coconut and castor oils, for the biodiesels obtained from these oils and diesel and the biodiesel-diesel blends (B10 and B20), using 45 solvents and solvent mixtures. The values obtained for the solubility parameters of the soybean and frying oils were identical, and similar, respectively, to those obtained for the coconut and palm oils. Castor oil showed higher δ_P and δ_H values due to the presence of a hydroxyl in its carbon structure. The same behavior was observed for the biodiesels, i.e. identical solubility parameters for the soybean and frying biodiesels which were similar to the palm and coconut biodiesels, the castor biodiesel showing the highest values for δ_P and δ_H of the biofuels produced. The Hansen solubility parameters for four biofuels (soybean, palm, coconut and castor) were obtained from the values of the average solubility parameter for the fatty acid methyl esters derived from any vegetable oil, using the group contribution methods. Subsequently, the values for the solubility of the biofuels were predicted using the van Krevelen, Greenhalgh, and Bagley approaches. The values of the solubility parameters of diesel, B10 and B20 were similar, the values increasing according to the amount (by volume) of biodiesel added to the diesel fuel.

Keywords: Vegetable oils, biodiesel, fatty acid esters, solubility, thermodynamics.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| NOMENCLATURA..... | xxix |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Justificativa do trabalho | 2 |
| 1.2 Objetivos Gerais..... | 3 |
| 1.3 Objetivos Específicos..... | 3 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1 Óleos e Gorduras para Produção de Biodiesel..... | 5 |
| 2.2 Métodos de Extração de Óleo | 14 |
| 2.2.1 Extração mecânica..... | 14 |
| 2.2.2 Extração por solventes (extração física)..... | 15 |
| 2.2.3 Extração enzimática..... | 15 |
| 2.3 Biodiesel..... | 16 |
| 2.3.1 Definição Brasileira..... | 16 |
| 2.3.2 Definição Americana..... | 17 |
| 2.3.3 Especificações do Biodiesel | 17 |
| 2.3.4 Programa Brasileiro de Produção de Biodiesel | 18 |
| 2.3.5 Processo de Produção do Biodiesel | 18 |
| 2.3.6 Reação de Transesterificação | 19 |
| 2.4 Teoria das Soluções Regulares..... | 24 |
| 2.5 Parâmetros de Solubilidade Bidimensional..... | 27 |
| 2.6 Parâmetros de Solubilidade de Hansen | 27 |
| 2.6.1 Parâmetro de Solubilidade de Dispersão, δ_D | 29 |
| 2.6.2 Parâmetro de Solubilidade Polar, δ_P | 30 |
| 2.6.3 Parâmetro de Ligações de Hidrogênio, δ_H | 31 |
| 2.6.4 Parâmetro de Solubilidade de Hansen de Solventes..... | 31 |
| 2.7 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen para Polímeros | 36 |
| 2.8 Apresentação Gráfica dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen..... | 39 |
| 2.9 Métodos de Contribuição de Grupos para Estimativa dos Parâmetros de Solubilidade | 43 |
| 2.10 Conclusões Parciais..... | 50 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 51 |
| 3.1 Materiais..... | 51 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.2 | Método Experimental..... | 53 |
| 3.2.1 | Preparação do Metóxido de Potássio para a Reação de Transesterificação | 53 |
| 3.2.2 | Reação de Transesterificação | 53 |
| 3.2.3 | Índice de Acidez – Ácidos Graxos Livres (AGL) | 54 |
| 3.2.4 | Viscosidade e Densidade | 55 |
| 3.2.5 | Conversão em Ésteres na Reação de Transesterificação | 55 |
| 3.2.6 | Metodologia para os Ensaios de Solubilidade..... | 56 |
| 3.2.7 | Parâmetros de Solubilidade de Hansen e Solubilidade Teórica dos Biodieseis pelos Métodos de Contribuição de Grupos | 58 |
| 3.2.8 | Metodologia Computacional para Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen dos Óleos Vegetais, Biodieseis, Diesel, B10 e B20. | 60 |
| 3.2.9 | Modelo de Programação Não Linear..... | 62 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 65 |
| 4.1 | Solubilidade dos Óleos Vegetais..... | 65 |
| 4.2 | Determinação dos Parâmetros de Solubilidade dos Óleos Vegetais | 67 |
| 4.3 | Validação do Método de Hansen Aplicado nos Óleos Vegetais | 77 |
| 4.4 | Características de Qualidade dos Biocombustíveis Metílicos..... | 78 |
| 4.5 | Solubilidade dos Biocombustíveis | 79 |
| 4.6 | Parâmetros de Solubilidade Calculados para os Biocombustíveis Através dos Métodos de Contribuição de Grupos de van Krevelen e Stefanis-Panayiotou | 81 |
| 4.6.1 | Solubilidade Teórica dos Biocombustíveis | 82 |
| 4.7 | Determinação dos Parâmetros de Solubilidade dos Biocombustíveis | 87 |
| 4.8 | Validação do Método de Hansen Aplicado nos Biocombustíveis | 97 |
| 4.9 | Solubilidade do Diesel e Blendas (B10 e B20)..... | 98 |
| 4.10 | Determinação dos Parâmetros de Solubilidade do Diesel e Blendas (B10 e B20) | 100 |
| 4.11 | Validação do Método de Hansen Aplicado no Diesel e Blendas B10 e B20..... | 109 |
| 5 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 111 |
| 5.1 | Conclusões | 111 |
| 5.2 | Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 112 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 114 |
| | APÊNDICE A..... | 129 |
| | APÊNDICE B..... | 131 |
| | APÊNDICE C | 142 |

| | |
|--|-----|
| Parâmetros de Solubilidade pelos Métodos de Contribuição de Grupos | 142 |
| C1. - Método de van Krevelen (1990)..... | 142 |
| C2. - Método de Stefanis e Panayiotou (2012)..... | 143 |
| APÊNDICE D..... | 146 |
| ANEXO A..... | 149 |

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1 - Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel ...18
- Quadro 2 - Coordenadas dos parâmetros de solubilidade em representações bidimensionais.43

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1–Tipos de óleos e sua composição em ácidos graxos (%m/m) (Morrison e Boyd, 1973; Oliveira e Vieira, 2004; Brasil, 1985; Firestone, 1999).....8
- Tabela 2 - Resultados experimentais e as condições de alguns estudos de transesterificação.22
- Tabela 3 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para solventes comuns.32
- Tabela 4 - Lista proposta de 45 solventes com suas respectivas marcas e valores de parâmetros de solubilidade (Hansen, 2007).51
- Tabela 5 - Propriedades físico-químicas de ésteres graxos metílicos.....58
- Tabela 6 - Solubilidade dos óleos vegetais nos solventes puros.....65
- Tabela 7 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para os óleos vegetais.67
- Tabela 8 - Valores de *RED* dos solventes e misturas de solventes para os óleos vegetais.68
- Tabela 9 - Solubilidade e valores de *RED* dos óleos vegetais em diferentes misturas de solventes.78
- Tabela 10 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis.79
- Tabela 11 - Solubilidade dos biocombustíveis nos 45 solventes puros.79
- Tabela 12 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos ésteres graxos metílicos calculados pelos métodos de contribuição de grupos.81
- Tabela 13 - Parâmetros de solubilidade dos biocombustíveis de acordo com a Equação (52).82
- Tabela 14 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de $\Delta\bar{\delta}$ e resultados experimentais.84

| | |
|--|-----|
| Tabela 15 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de $\Delta\delta_T$ e resultados experimentais..... | 85 |
| Tabela 16 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de R_v e resultados experimentais..... | 86 |
| Tabela 17 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para os biodieseis..... | 87 |
| Tabela 18 - Valores de <i>RED</i> dos solventes e misturas de solventes para os biodieseis. | 88 |
| Tabela 19 - Solubilidade e valores de <i>RED</i> dos biocombustíveis em diferentes misturas de solventes..... | 98 |
| Tabela 20 - Solubilidade do diesel e blenda B10 e B20 nos 45 solventes puros..... | 99 |
| Tabela 21 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para o diesel e das blendas..... | 100 |
| Tabela 22 - Valores de <i>RED</i> dos solventes e misturas de solventes para o diesel..... | 101 |
| Tabela 23 - Valores de <i>RED</i> dos biodieseis em relação ao diesel. | 106 |
| Tabela 24 - Solubilidade e valores de <i>RED</i> do diesel e blendas B10 e B20 em diferentes misturas de solventes..... | 110 |
| Tabela B1 - Misturas de bons e maus solventes (LPT-ÓLEO)..... | 131 |
| Tabela B2 - Misturas de bons e maus solventes (LPT-BIO)..... | 134 |
| Tabela B3 - Misturas de bons e maus solventes (LPT-DIESEL E BLENDAS)..... | 138 |
| Tabela C1 - Parâmetros de solubilidade de três ésteres graxos metílicos pelo método de van Krevelen..... | 142 |
| Tabela C2 - Parâmetros de solubilidade de três ésteres graxos metílicos pelo método de Stefanis-Panayiotou..... | 143 |
| Tabela A1.A - Componentes de contribuição de grupos pelo método de van Krevelen (1990)..... | 149 |
| Tabela A2.A - Contribuição de grupos de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio (Stefanis e Panayiotou, 2012)..... | 150 |
| Tabela A3.A - Contribuição de grupos de segunda-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio (Stefanis e Panayiotou, 2012)..... | 152 |

Tabela A4.A - Contribuições de grupo de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade polar ($\delta_p < 3 \text{ MPa}^{1/2}$) e ligação de hidrogênio ($\delta_H < 3 \text{ MPa}^{1/2}$)(Stefanis e Panayiotou, 2012).....153

Tabela A5.A - Contribuição de grupo de segunda-ordem para os parâmetros de solubilidade polar ($\delta_p < 3 \text{ MPa}^{1/2}$) e ligação de hidrogênio ($\delta_H < 3 \text{ MPa}^{1/2}$)(Stefanis e Panayiotou, 2012).....154

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação de um triacilglicerol. | 6 |
| Figura 2 - Matéria-prima para produção de biodiesel em alguns países..... | 9 |
| Figura 3 - Perfil das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. | 10 |
| Figura 4 - Reação de transesterificação de triacilglicerol com metanol. | 20 |
| Figura 5 - Reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol a ésteres e glicerol. | 20 |
| Figura 6 - Processos de transesterificação. | 23 |
| Figura 7 - Parâmetros de solubilidade representados como um ponto no sistema tridimensional. ... | 29 |
| Figura 8 – Representação tridimensional dos solventes. | 35 |
| Figura 9 - Esfera de solubilidade de Hansen. | 37 |
| Figura 10 - Distância entre o solvente e o centro da esfera. | 38 |
| Figura 11 - Zona de solubilidade de um soluto hipotético em relação à mistura de três maus solventes A, B e C..... | 40 |
| Figura 12 - Zona de solubilidade de três solutos hipotéticos em relação à mistura de três maus solventes A, B e C..... | 41 |
| Figura 13 - Interações entre bons e maus solventes..... | 42 |
| Figura 14 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade de dispersão (a) Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Stefanis e Panayiotou (2012)..... | 48 |
| Figura 15 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade polar (a) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2012). | 48 |
| Figura 16 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio (a) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2012)..... | 49 |
| Figura 17 - Mistura de biodiesel e glicerol em repouso com objetivo de separação de fases. | 54 |
| Figura 18 - Cromatógrafo Waters HPLC para determinação de ésteres graxos metílicos (LDPS)... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 - Cromatograma característico usando o método de HPSEC: TG, Triacilglicerídeos; DG, Diacilglicerídeos; MG, Monoacilglicerídeos; EE, Ésteres etílicos; GL, Glicerol. | 56 |
| Figura 20 - Exemplo de um teste de determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de um soluto em um determinado solvente: a) Solúvel; b) Insolúvel..... | 57 |
| Figura 21 - Fluxograma do programa de ajuste para parâmetros de solubilidade de Hansen e R0...60 | |
| Figura 22 - Região esférica para o óleo de soja. | 71 |
| Figura 23 - Região esférica para o óleo de palma..... | 72 |
| Figura 24 - Região esférica para o óleo de coco..... | 72 |
| Figura 25 - Região esférica para o óleo de mamona..... | 73 |
| Figura 26 - Representação de um sistema ternário para o óleo de soja. | 74 |
| Figura 27 - Representação de um sistema ternário para o óleo de palma. | 74 |
| Figura 28 - Representação de um sistema ternário para o óleo de coco. | 75 |
| Figura 29 - Representação de um sistema ternário para o óleo de mamona. | 75 |
| Figura 30 - Representação tridimensional dos óleos vegetais. | 76 |
| Figura 31 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes para a) óleo de soja, b) óleo de palma, c) óleo de coco, d) óleo de mamona..... | 77 |
| Figura 32 - Estrutura do ricinoleato de metila. | 82 |
| Figura 33 - Região esférica para o biodiesel de soja. | 91 |
| Figura 34 - Região esférica para o biodiesel de palma. | 92 |
| Figura 35 - Região esférica para o biodiesel de coco. | 92 |
| Figura 36 - Região esférica para o biodiesel de mamona. | 93 |
| Figura 37 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de soja..... | 93 |
| Figura 38 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de palma. | 94 |
| Figura 39 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de coco. | 94 |
| Figura 40 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de mamona. | 95 |
| Figura 41 - Representação tridimensional dos biodieseis..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes para a) biodiesel de soja, b) biodiesel de palma, c) biodiesel de coco, d) biodiesel de mamona. | 97 |
| Figura 43 - Região esférica para o diesel. | 104 |
| Figura 44 - Representação de um sistema ternário para o diesel. | 104 |
| Figura 45 - Representação tridimensional entre o biodiesel de soja e diesel nos 45 solventes puros. | 105 |
| Figura 46 - Região esférica para a blenda B10. | 106 |
| Figura 47 - Região esférica para a blenda B20. | 107 |
| Figura 48 - Representação de um sistema ternário para a blenda B10. | 107 |
| Figura 49 - Representação de um sistema ternário para a blenda B10. | 108 |
| Figura 50 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes e misturas de solventes para a) diesel b) blenda B10, c) blenda B20. | 109 |
| Figura 51 - Cromatograma do biodiesel de soja usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. | 146 |
| Figura 52 - Cromatograma do biodiesel óleo de fritura usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. | 146 |
| Figura 53 - Cromatograma do biodiesel de palma usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. | 147 |
| Figura 54 - Cromatograma do biodiesel de coco usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. | 147 |
| Figura 55 - Cromatograma do biodiesel de mamona usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho. | 148 |

NOMENCLATURA

Letras Latinas

| | |
|----------------------|--|
| A_i | Ajuste de dados para o i -ésimo solvente |
| R | Constante universal dos gases |
| C_i | Contribuição de grupo de Stefanis e Panayiotou para grupos de primeira-ordem |
| D_i | Contribuição de grupo de Stefanis e Panayiotou para grupos de segunda-ordem |
| F_{Di} | Contribuição de grupo de van Krevelen para o componente de dispersão |
| F_{Pi} | Contribuição de grupo de van Krevelen para o componente polar |
| ΔH_i | Contribuição de i átomos para a entalpia molar de vaporização |
| c | Densidade de energia coesiva |
| DG | Diacilgliceróis |
| Ra | Distância de interação entre os parâmetros de solubilidade do soluto e do solvente |
| ΔE^v | Energia da completa vaporização |
| G^E | Energia de Gibbs em excesso |
| E_{Hi} | Energia de ligação de hidrogênio por grupo estrutural i |
| H^v | Entalpia de vaporização |
| x_i | Fração molar do componente i |
| GL | Glicerol |
| IR | Índice de refração |
| MG | Monoacilgliceróis |
| N | Número de grupos OH |
| c_{ij} | Parâmetro de interação binária entre as moléculas i e j |
| X_P | Polaridade de uma substância |
| R_0 | Raio da esfera de solubilidade |
| R_v | Solubilidade teórica entre o biodiesel e solventes pelo método de Bagley |
| $\Delta\delta_T$ | Solubilidade teórica entre o biodiesel e solventes pelo método de Greenhalgh |
| $\Delta\bar{\delta}$ | Solubilidade teórica entre o biodiesel e solventes pelo método de van Krevelen |
| T | Temperatura |

| | |
|-------|-------------------------|
| TG | Triacilgliceróis |
| V | Volume molar |
| v^L | Volume molar do líquido |

Letras Gregas

| | |
|---------------|---|
| γ_i | Coefficiente de atividade do componente i em base molar |
| Φ_i | Coefficiente de fugacidade do componente i |
| λ | Componente de interação apolar |
| τ | Componente de interação polar |
| ε | Constante dielétrica |
| ϕ_i | Fração volumétrica do componente i |
| μ | Momento dipolar |
| δ | Parâmetro de solubilidade |
| Δ | Variação da propriedade |

Subscritos

| | |
|-----|-----------------------|
| bio | Biodiesel |
| 1,2 | Componentes |
| D | Dispersão |
| H | Ligação de hidrogênio |
| P | Polar |
| r | Relativo |
| s | Solventes |
| T | Total |
| v | Volume dependente |

Sobrescritos

| | |
|----------|--------------------------------------|
| <i>L</i> | Líquido |
| <i>E</i> | Propriedade termodinâmica em excesso |
| <i>v</i> | Vaporização |

Abreviatura

| | |
|--------|--|
| EPA | Agência Ambiental Americana |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| AOCS | American Oil Chemists' Society |
| B10 | Blenda formada por 10 % de biodiesel e 90 % de diesel |
| B20 | Blenda formada por 20 % de biodiesel e 80 % de diesel |
| ABC | Contributions of Atoms and Bonds to the Properties of Conjugates |
| RED | Densidade de Energia Relativa |
| DIPPR | Design Institute for Physical Properties Data |
| FEQ | Faculdade de Engenharia Química |
| HPSEC | High Performace Size Exclusion Chromatography |
| LDPS | Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação |
| LPT | Laboratório de Propriedades Termodinâmicas |
| LSOPQ | Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos |
| MATLAB | MATrix LABoratory |
| EN | Norma Europeia |
| PMINL | Programação Inteira Não Linear |
| PL | Programação Linear |
| PMI | Programação Mista Inteira |
| PNL | Programação Não Linear |
| GAMS | The General Algebraic Modeling |
| UNIFAC | UNIversal Functional-group Activity Coefficients |

1 INTRODUÇÃO

Hoje o mundo está enfrentando uma crise de esgotamento dos combustíveis fósseis, devido à rápida industrialização, o que leva ainda mais à degradação ambiental. A extração e consumo de combustíveis fósseis em abundância levaram à redução das reservas de petróleo. Essas reservas finitas são altamente concentradas em certas regiões do mundo. Portanto, os países que não possuem esses recursos estão enfrentando crise cambial, principalmente devido à importação de óleo de petróleo bruto. Por isso, é necessário procurar outros combustíveis alternativos, que podem ser produzidos a partir de fontes de energia renováveis, como a solar, hídrica, eólica e biocombustível. Em particular, o biodiesel é atualmente o combustível mais amplamente aceito como uma alternativa para motores a diesel, devido às suas vantagens técnicas, ambientais e estratégicas. Comparado ao diesel fóssil, tem melhor lubrificação, menor toxicidade, maior ponto de fulgor, e biodegradabilidade.

Parâmetros de solubilidade são uma tentativa de quantificar a regra química “de ouro” na qual “semelhante dissolve semelhante” (Hansen, 2000a). Esses parâmetros seguem a regra de que, se os parâmetros de dois materiais diferentes são suficientemente próximos, então eles devem ser mutuamente solúveis (Orme et al., 2002 e Hansen, 2000a).

Recentemente, o uso dos parâmetros de solubilidade de Hansen, como um auxílio teórico para a seleção de solvente tem despertado um grande interesse em prever a solubilidade de compostos bioativos naturais em vários solventes, devido à sua alta precisão e boa capacidade de interpretação (Li et al., 2014).

Villa et al. (2011) relataram que os parâmetros de solubilidade de Hansen poderiam ser uma ferramenta de grande utilidade na seleção de soluções extratoras para pesticidas organoclorados do solo e auxiliar na substituição de solventes tóxicos, como o diclorometano.

Dejoye Tanzi et al. (2012) estudaram três tipos de terpenos (*d*-limoneno, *α*-pireno e *p*-cimeno) como solventes alternativos (solventes verdes) do *n*-hexano para a extração de óleo de microalgas, através da comparação dos valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen desses compostos. Srinivas et al. (2009) determinaram as características dos solventes etanol e água como fluidos supercríticos, utilizando o método de solubilidade de Hansen para a extração de flavonóides do bagaço de uva.

Determinar os parâmetros de solubilidade de óleos vegetais é necessário para extração dos mesmos com fluido supercrítico, uma tecnologia que pode ser utilizada em laboratórios para extração de óleos de sementes (King, 1995). Óleo de soja é miscível em muitos solventes orgânicos apolares. As características de solubilidade de óleos vegetais em vários solventes pode ser estimada a partir das constantes dielétricas ou com seus respectivos parâmetros de solubilidade (Gunstone, 2002).

Medina Gonzalez et al. (2007), utilizaram ésteres metílicos de C8:0 (caprilato) a C18:2 (linoleato) como solventes de duas resinas epóxi pré-poliméricas para determinar o raio da esfera de solubilidade e os parâmetros de solubilidade de Hansen. Srinivas et al. (2009), caracterizaram as propriedades físico-químicas (incluindo parâmetros de solubilidade) do biodiesel metílico de soja como substituto de um solvente em separações líquido-líquido.

Cataldo et al. (2013) compararam os parâmetros de solubilidade do biodiesel de canola (obtidos pelo método de contribuição de grupos de van Krevelen) com uma série de borrachas como: Borracha butílica, poliisopreno, polibutadieno e borracha nitrílica, mostrando que o biodiesel é um excelente biolubrificante interno em uma matriz de borracha formada pelos monômeros dienos.

1.1 Justificativa do trabalho

A produção de produtos químicos, tais como produtos farmacêuticos, cosméticos, tintas, combustíveis, derivados do petróleo (betume e asfaltenos) e alimentos, muitas vezes envolve misturas de multicomponentes. Por isso, há muito interesse no desenvolvimento de métodos confiáveis para a determinação de propriedades físico-químicas fundamentais, especialmente para a miscibilidade ou solubilidade de alguns compostos em outros e a interação com o meio ambiente, tanto para processos e como para especificações de qualidade do produto (Stefanis e Panyiotou, 2012). A simplicidade conceitual do parâmetro de solubilidade, originalmente introduzido por Hildebrand e Scott (1962), torna-o mais atraente na indústria e no meio acadêmico.

Os parâmetros de solubilidade ainda continuam como um dos principais parâmetros para a seleção de solventes na indústria, para a previsão de compatibilidade de polímeros, resistência química, taxas de permeação e de forma racional para a concepção de novos processos, tais como os processos de extração por fluido supercrítico, de revestimento e na formulação de

medicamentos. Os parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser facilmente integrados em simuladores de processos modernos para o desenho racional de novos produtos e processos.

Devido à importância do uso do biodiesel como um combustível alternativo ou solvente renovável, o tema proposto é relevante frente ao pequeno número de dados de parâmetro de solubilidade de Hansen disponível na literatura. Portanto este trabalho visa contribuir com os dados de parâmetros de solubilidade de Hansen de cinco tipos de óleos vegetais, biodieseis, diesel e blendas B10 e B20.

1.2 Objetivos Gerais

O objetivo primordial deste trabalho foi determinar experimentalmente a solubilidade e os parâmetros de solubilidade de Hansen, de um óleo de fritura e quatro óleos vegetais de diferentes composições em ácidos graxos (soja, palma, coco e mamona); dos biodieseis derivados desses óleos; do diesel, e das blendas formada através do biodiesel de soja e diesel (B10 e B20), usando uma técnica de otimização não linear. O método de otimização minimiza o raio da esfera de solubilidade (R_0), enquanto bons solventes encontram-se dentro da esfera e os maus solventes fora da esfera.

1.3 Objetivos Específicos

- a) Determinar a solubilidade dos óleos de soja, fritura, coco, palma e mamona usando 45 solventes puros e um conjunto de mistura de bons e maus solventes;
- b) De acordo com o resultado de solubilidade, determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos 5 tipos de óleos vegetais;
- c) Realizar as conversões dos óleos em ésteres graxos metílicos via transesterificação básica;
- d) Avaliar o enquadramento dos biodieseis com a legislação brasileira e internacional;
- e) Determinar a solubilidade dos biodieseis produzidos usando 45 solventes puros e um conjunto de mistura de bons e maus solventes;
- f) Determinar o perfil de solubilidade teórica dos biodieseis utilizando métodos de contribuição de grupos;
- g) De acordo com o resultado de solubilidade, determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos biodieseis;
- h) Determinar a solubilidade do diesel e das blendas B10 e B20 usando 45 solventes puros e um conjunto de mistura de bons e maus solventes;

- i) De acordo com o resultado de solubilidade, determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen do diesel e das blendas B10 e B20.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos e Gorduras para Produção de Biodiesel

O combustível diesel possui inúmeras funções essenciais para a economia de um país em desenvolvimento, como por exemplo, no uso para transporte de mercadorias, na operação de tratores e bombas nos setores industriais e agrícolas. O crescimento econômico é sempre acompanhado de um aumento correspondente na necessidade de transporte. A alta demanda de energia no mundo industrializado, bem como no setor doméstico e os problemas de poluição causada devido ao uso generalizado de combustíveis fósseis tornam cada vez mais necessário o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e duração ilimitada com menor impacto ambiental do que a tradicional. Isso tem estimulado o recente interesse em fontes alternativas para os combustíveis à base de petróleo (Meher et al., 2006).

Nesse contexto, tem-se destacado os biocombustíveis. Pode-se definir biocombustível como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa (Tolmasquim, 2003).

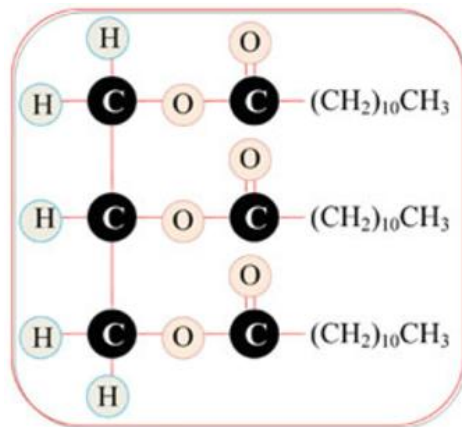
No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que o utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível usado nesses motores (Suarez et al., 2007).

Cerca de dois terços da produção mundial de óleos e gorduras são destinados ao consumo humano e animal, sendo o restante usado em uma ampla variedade de aplicações industriais. Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse na transformação biotecnológica de óleos e gorduras, visando à utilização destas matérias-primas na produção de compostos de alto valor agregado, de uso potencial na indústria farmacêutica, de alimentos, óleoquímica, entre outras (Castro et al., 2004 e Babicz, 2009).

Os óleos e gorduras são substâncias essencialmente insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas principalmente por triacilgliceróis, resultantes da esterificação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol

(propano-1,2,3-triol) (Parente, 2003). A Figura 1 representa uma típica molécula de um triacilglicerol.

Figura 1 - Representação de um triacilglicerol.



Fonte: (Kegl et al., 2013)

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturados ou insaturados. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presente na estrutura (Caland, 2011).

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo o mais comum 3 insaturações e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais. Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as forças de van der Waals são relativamente fortes, eles possuem ponto de fusão elevado e os pontos de fusão aumentam com o aumento da massa molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução das forças de van der Waals entre as moléculas, consequentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (Solomons, 2002).

Alguns triacilgliceróis naturais contêm níveis mais elevados de ácidos graxos insaturados e ele são líquidos à temperatura ambiente. Seu uso direto como biocombustível é impedido devido a alta viscosidade. Gorduras, no entanto, contêm mais ácidos graxos saturados. Que por sua vez são sólidos à temperatura ambiente e não podem ser usados como combustível num

motor diesel, na sua forma original. Esse impedimento se deve a problemas tais como a formação de depósitos de carbono no motor, a contaminação do óleo lubrificante, fatores que diminuem a durabilidade do moto e faz com que os óleos e gorduras necessitem de um processo de transformação para serem compatíveis com motores existentes (Ma e Hanna, 1999).

Muitas oleaginosas já foram investigadas para a produção de biodiesel, dentre elas destacam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, a colza (canola), o babaçu, o dendê (palma), o amendoim entre outras (Parente, 2003 e Ramos et al., 2003). Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também são utilizados como matérias-primas alternativas (Ma e Hanna, 1999). A escolha da matéria-prima depende em grande parte da geografia. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, as alterações do processo de produção podem ser necessárias (Knothe, 2005). As propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo de produção de biodiesel estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e à qualidade do produto final para fins combustíveis (Pereira, 2007). Os principais ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis de algumas oleaginosas para produção de biodiesel são listados respectivamente, na Tabela 1.

Tabela 1–Tipos de óleos e sua composição em ácidos graxos (% m/m) (Morrison e Boyd, 1973; Oliveira e Vieira, 2004; Brasil, 1985; Firestone, 1999).

| Fonte | Principais ácidos graxos* | | | | | | | | | | | |
|----------|---------------------------|---------|---------|-----------|-----------|----------|-------|---------|----------|-----------|---------|-------|
| | C6:0 | C8:0 | C10:0 | C12:0 | C14:0 | C16:0 | C16:1 | C18:0 | C18:1 | C18:1(OH) | C18:2 | C18:3 |
| Soja | | | - | - | 0,3 | 7-11 | 0-1 | 2-5 | 22-24 | - | 50-60 | 2-10 |
| Amendoim | | | - | - | 0,5 | 6-11 | 1,0 | 3-6 | 10-18 | - | 1-2 | - |
| Palma | | | - | - | 1-6 | 32-47 | - | 1-6 | 40-52 | - | 2-11 | - |
| Coco | 0-0,6 | 4,6-9,4 | 5,5-7,8 | 45,1-50,3 | 16,8-20,6 | 7,7-10,2 | - | 2,3-3,8 | 5,4-9,9- | - | 0,8-2,5 | 0-0,2 |
| Girassol | | | - | - | - | 11,3 | - | - | 23,1 | - | 65,1 | 0,2 |
| Mamona | | | - | - | - | 1-15 | - | 0,8-1,6 | 3-5 | 85-89 | 3-6 | 0-0,3 |
| Babaçu | | | 6,2 | 41,5 | 12,0 | 8,4 | - | 3,0 | 19,8 | - | 3,4 | - |
| Canola | | | - | - | 0,07 | 4,72 | 0,25 | 2,55 | 62,56 | - | 20,13 | 7,49 |
| Algodão | | | - | 0-0,2 | 0,6-1 | 21-26 | - | 2-3 | 15-22 | - | 47-58 | - |
| Milho | | | - | - | - | 6-8 | - | 1 | 25-31 | - | 58-64 | - |

*C10:0 = ácido decanóico (cáprico)

C14:0= ácido tetradecanóico (mirístico)

C16:1 = ácido hexadec-9-enóico (Palmitoléico)

C18:1 = ácido octadec-9-enóico (oléico)

C18:1 (OH) = ácido 8-hidroxi-octadec-9-enóico (ricinoléico)

C18:3 = ácido octadec-9,12,15-trienóico (linolênico)

C12:0 = ácido dodecanóico (láurico)

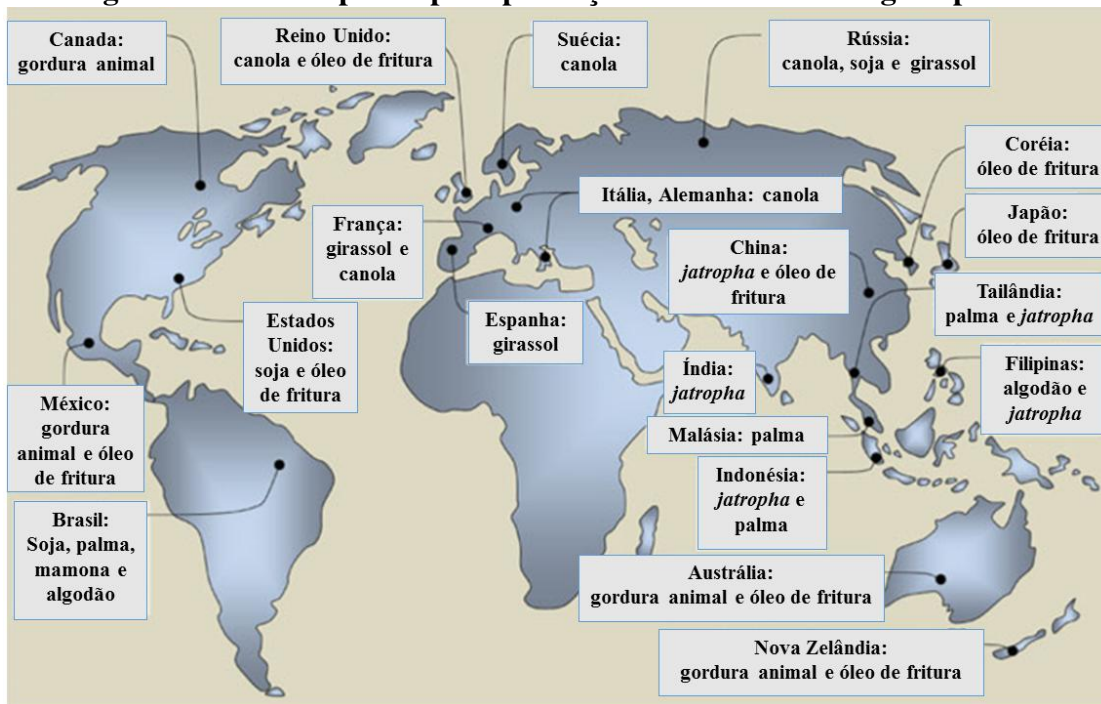
C16:0 = ácido hexadecanóico (palmítico)

C18:0 = ácido octadecanóico (esteárico)

C18:2 = ácido octadec-9,12-dienóico (linoléico)

As matérias-primas para a produção de biodiesel são bem distintas em várias partes do mundo, e elas dependem muito do clima, das condições locais do solo e disponibilidade (Figura. 2) (Lin et al., 2011). Nos Estados Unidos, o óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel, enquanto que a canola e óleo de palma são as principais fontes para produção de biodiesel na Europa e em países tropicais, respectivamente (Singh e Singh 2010).

Figura 2 - Matéria-prima para produção de biodiesel em alguns países.

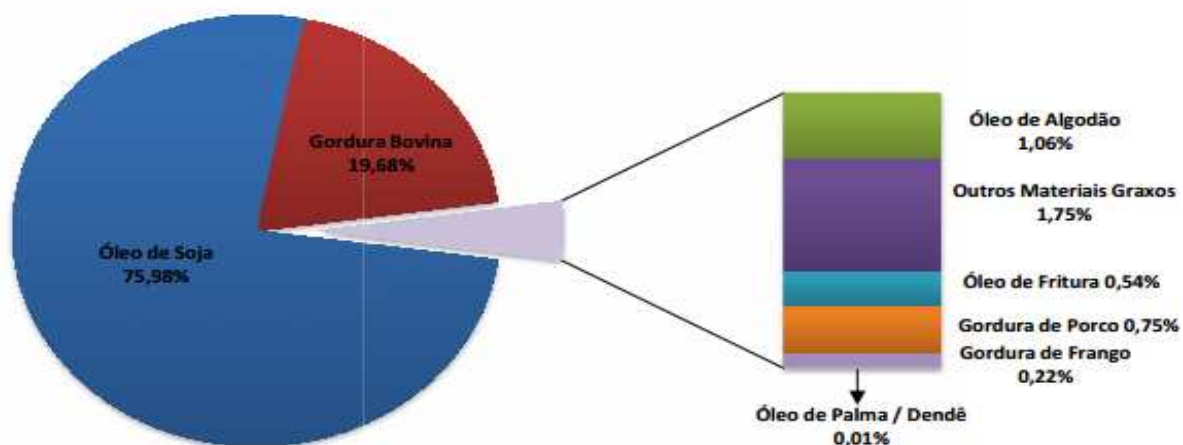


Fonte: (Lin et al., 2011)

O acelerado aumento da participação do Brasil na produção global de biodiesel, além de estar agregado às suas políticas de incentivo ao investimento na produção desse biocombustível, é também justificado por suas excelentes condições climáticas, solo e tamanho territorial, que fazem com que o país seja considerado como futuro líder na produção des biodiesel (De Azevedo Rocha, 2012). A Figura 3 representa o atual cenário de sustentabilidade energética do Brasil, que busca por matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel.

Figura 3 - Perfil das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

Abril / 2014



Fonte: (ANP, 2014)

É importante considerar alguns fatores na comparação entre as diferentes matérias-primas. Cada matéria-prima deve ser avaliada com base no seu ciclo de vida completo. O que inclui: a) disponibilidade de terras, b) as práticas de cultivo, c) o fornecimento de energia e equilíbrio, d) a emissão de gases de efeito estufa, e) a injeção de pesticidas, f) a erosão do solo e a fertilidade do mesmo, g) a contribuição para perdas de valor da diversidade biológica, h) o custo de logística, i) o valor econômico direto das matérias-primas tendo em conta os coprodutos, j) a criação ou manutenção de emprego, l) as necessidades e disponibilidade de água, m) os efeitos da matéria-prima na qualidade do ar (Kaya et al., 2009 e Atabani et al., 2012).

A soja é planta oleaginosa mais importante cultivada em todo o mundo e sua produção está em crescente expansão, especialmente nos EUA, Brasil e Argentina (Karmakar et al., 2010). Na safra de 2013-2014 espera-se uma produção mundial de soja de 285,5 milhões de toneladas. A produção brasileira tem previsão de uma melhora significativa, de 66,5 milhões de toneladas produzidos em 2012 para 83,5 milhões de toneladas produzidos para 2013 e com previsão de produção de 85 milhões de toneladas para 2014 (Wattagnet, 2013).

Segundo Schlesinger (2004), do total da produção de soja do Brasil, 40 % são destinadas a exportação em grãos, principalmente para a Europa e China. Os 60 % restantes, são esmagados, na grande maioria por prensagem a quente com uso de solvente (*n*-hexano) onde 20

% deste montante são transformados em óleo vegetal, 77 % em farelo para produção de ração animal e o restante em outras formas de alimento.

Tradicionalmente, os principais estados processadores de soja eram aqueles próximos aos consumidores ou às facilidades de exportação no sul e sudeste do país, mas novos empreendimentos promoveram uma mudança na capacidade regional de processamento, trazendo para a região centro oeste (principalmente Goiás e Mato Grosso) maior parte da capacidade e formando novos polos em regiões onde a soja está chegando com enorme potencial (Bahia e Piauí) (Wesz Jr., 2011).

O óleo de palma é uma das oleaginosas mais importantes do mundo, respondendo por quase 40 % da produção mundial de óleos vegetais em 2012-13 (Greenpeace, 2014). Além de ser importante como óleo de cozinha, o óleo de palma é um ingrediente chave em muitos alimentos processados. Produtos químicos derivados do óleo de palma e óleo de palmiste (derivado do núcleo da mesma fruta) são usados extensivamente em cosméticos, tais como, sabonete, xampu e detergentes. Cada vez mais, o óleo de palma está sendo utilizado na produção de biodiesel, representando cerca de 10 % do uso global em 2013 (Greenpeace, 2014). A Indonésia é o maior produtor mundial de óleo de palma bruto, foi responsável por quase metade da produção mundial em 2012 (Atabani et al., 2012). Já a Malásia é o país com o maior crescimento na produção do óleo de palma do mundo, as plantações de palma cobrem dois terços de suas terras agrícolas. O óleo de palma tem provado ser uma das oleaginosas mais eficientes para produção do biodiesel (Addison e Hiraga, 2010).

No Brasil, a produção de óleo de palma é modesta contribuindo com menos de 1 % do total mundial. Como referência, o maior produtor (Malásia) com 3,3 milhões de hectares que produzem 11,2 milhões de toneladas de óleo. Outros dois grandes produtores são a Indonésia e a Colômbia. Porém a produção de palma nestes locais é proveniente de desmatamento, causando uma reação internacional negativa quanto à opção de uso do óleo de palma para a produção de biodiesel (Murta, 2008).

Faz-se necessário salientar que o biodiesel do óleo de palma apresenta alguns problemas como os altos pontos de névoa e de fusão, o que pode promover sua cristalização em temperaturas mais baixas. Esta característica se deve ao fato de que o óleo de palma contém de 32 a 45 % de ácido palmítico, 2 a 7 % de ácido esteárico, 38 a 52 % de ácido oléico e 5 a 11 %

de ácido linoléico (Sandrolhosseini et al., 2011). Entretanto, é possível obter biodiesel de óleo de palma com menor concentração de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados (C16:0) através de um processo de adição de metanol adicional ao éster metílico obtido da transesterificação do óleo de palma, seguido de resfriamento a 5 °C por 24 horas e posterior filtragem a vácuo para remoção do metanol remanescente (Brazilio et al., 2012).

O óleo de coco possui características interessantes para produção de biodiesel, considerando que a sua composição em triacilgliceróis é predominantemente de ácido láurico. Este fato simplifica a reação para produção de biodiesel, pois esse ácido tem cadeia curta (Nascimento et al., 2009).

O óleo de coco permanece no estado sólido às temperaturas relativamente elevadas, se comparado com os outros óleos vegetais. Na forma líquida, ele queima muito nitidamente em motores a diesel, e possui um potencial para produzir 50 % dos biocombustíveis para os motores a diesel. O principal problema com o biodiesel de óleo de coco é que ele começa a solidificar quando as temperaturas são inferiores a 22 °C e é completamente sólido quando a temperatura atinge 14 °C, o que bloqueia o filtro de combustível. É por isso que o óleo de coco como combustível é mais adequado em locais com climas mais elevados, como países tropicais (Atabani et al., 2012).

O óleo de mamona foi identificado como potencial matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil. O óleo de mamona é composto quase inteiramente (cerca de 90 %) de triacilglicerídeos do ácido ricinoléico (12-hidroxi- cis-octadec-9 enóico), no qual a presença de um grupo hidroxila no carbono de posição 12 resulta em várias propriedades físicas e químicas únicas e assim, o óleo de mamona e os seus derivados, são completamente solúveis em alcoóis e exibem viscosidades que são até sete vezes mais altas em relação a outros óleos vegetais (Kulkarni e Sawant, 2003). A viscosidade é um problema evidente do biodiesel de mamona, pois apresenta maiores valores quando comparado ao diesel. Entretanto, o uso do biodiesel de mamona em misturas com o óleo mineral constitui uma técnica para corrigir tal distorção. Além disso, estudos mostram que a lubrificidade do biodiesel de mamona é maior, que dos biodieseis produzidos a partir de outras matérias primas (Parente, 2003).

A cultura da mamona é um recurso natural de baixo custo que traz benefícios ao meio ambiente. Seu óleo tem uma coloração amarelo pálido, odor característico e tempo de prateleira

maior que outros óleos vegetais. Existem diferentes variedades de sementes de mamona com um teor de óleo variando entre 46-55 % em peso. A Índia é o maior produtor mundial de mamona, atingindo 2,33 milhões de toneladas em 2011, de acordo com a Organização para a Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (FAO), o país é também o maior exportador de óleo de mamona, mantendo 70-90 % do mercado mundial (Ramanjaneyulu et al., 2013 e Amarante et al., 2014). China, Brasil, Tailândia, Etiópia e Filipinas são outros países com produção significativa de óleo de mamona (Amarante et al., 2014).

No Brasil, o óleo de mamona é uma alternativa economicamente interessante, devido a esta oleaginosa ser rústica, utilizar pouco agrotóxico e se adaptar perfeitamente a regiões semiáridas do nordeste, onde as condições de vida são mais precárias gerando um aumento produtivo no setor agrícola, devido não só às condições climáticas, mas também aos incentivos governamentais para a produção de biocombustíveis (Puerto, 2007).

As aplicações industriais do óleo de mamona giram em torno de suas propriedades físicas e da estrutura química do ácido ricinoléico, as reações e alterações mais importantes são: a hidrogenação, desidratação, epoxidação e sulfatação, que envolvem a ligação dupla, ou o grupo funcional hidroxila presente no ácido ricinoléico (Ogunniyi, 2006).

As preocupações com a sustentabilidade, meio ambiente e custos de matérias-primas têm feito o uso de óleos residuais (óleos de fritura industrial ou doméstica) atraentes para a indústria, especialmente se estimulados com benefícios econômicos associados com o uso de misturas de biodiesel e diesel (Zhang et al., 2003b).

No Brasil, parte do óleo de fritura oriundo do consumo humano é destinada à fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui como um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento água (Krause, 2008).

Óleos vegetais a altas temperaturas e por períodos muito longos começam a sofrer reações hidrolíticas e oxidativas. A rancidez oxidativa é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo, tornando-o mais escuro, viscoso e com odor desagradável conhecido como ranço. O aumento da acidez indica o desenvolvimento

de reações hidrolíticas, que proporcionam o aparecimento de ácidos graxos livres que, durante o processo de transesterificação, podem reagir com o catalisador formando um produto saponificado, o que diminui a eficiência do processo reacional (Costa Neto et al., 2000).

Até 2012, o óleo de fritura ainda não possuía uma representatividade na cadeia produtiva do biodiesel, mas em 2013 passou a responder por 1 % da produção. No cenário da mistura obrigatória vigente desde 2010, 6 % de biodiesel é adicionado ao diesel fóssil (B5), esse percentual corresponde a cerca de 30 milhões de litros. De acordo com a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), são gastos cerca de R\$ 500 mil todos os anos apenas para filtrar o óleo doméstico que é descartado no ralo depois do preparo de, por exemplo, uma porção de batatas fritas (Embrapa, 2014).

Um maior conhecimento das características físico-químicas dos óleos vegetais usados em fritura e também uma padronização da produção destes óleos podem viabilizar economicamente um programa de coleta residencial. Este aspecto econômico certamente deve ser visto de forma ampla, não só pelo valor do litro de biodiesel, mas pelos valores agregados como criação de empregos, redução de despejo deste resíduo no ambiente e melhoria de qualidade de vida e do ar e geração de divisas (Silva, 1997).

2.2 Métodos de Extração de Óleo

Segundo Tandy (1991), os principais processos de extração de óleos são: a) extração mecânica, b) extração com solvente e c) extração enzimática. Antes da extração é necessário o preparo da amostra, que inclui descascamento, limpeza, secagem, desintegração, floculação e condicionamento ou aquecimento. Estas operações dependem do tipo e da qualidade da matéria-prima (Tandy, 1991 e Carvalho, 2011).

2.2.1 Extração mecânica

A técnica de extração de óleo através de pressões mecânicas é o método mais convencional no mundo (Singh e Bargale, 2000). A operação em uma prensa mecânica é simples, não exigindo mão de obra qualificada para seu manuseio, além de ser um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas (Onorevoli, 2012). Normalmente são necessários pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho e aquecimento antes da separação do óleo para aumentar o rendimento (Achten et al., 2008 e Brennan et al., 1990).

No final do processo são obtidos dois materiais: a torta, que é a parte sólida resultante da prensagem e o óleo bruto, que pode conter partículas sólidas resultantes da prensagem (Ramalho e Suarez, 2012). A quantidade de óleo na torta depende da espécie processada e das especificações das prensas, mas varia entre 15 e 27 % para grãos como algodão, girassol e *jatropha* (Onoveroli, 2012 e De Souza et al., 2009).

2.2.2 *Extração por solventes (extração física)*

A extração com solvente é a técnica de remoção de um constituinte de um sólido por meio de um solvente líquido. É também chamado de lixiviação. Existem muitos fatores que influenciam a taxa de extração, tais como tamanho da partícula, o tipo de líquido escolhido, a temperatura e a agitação do solvente (Atabani et al., 2012). O material a ser submetido à extração é previamente triturado e laminado a fim de facilitar a penetração do solvente, uma vez que, deste modo, além de estar contido no interior das células, também formará uma camada em volta das partículas do material, que é removido por simples dissolução (Moretto e Fett, 1998).

O *n*-hexano é o solvente preferido para o processo de extração por apresentar várias vantagens. A principal delas é o seu baixo ponto de ebulição que diminui a decomposição do óleo. Por outro lado, as suas desvantagens são a alta inflamabilidade e o alto custo (Ramalho e Suarez, 2012). O sistema de extração pode ser em leito fixo ou móvel, o último é o mais empregado para produção de óleos vegetais a partir de sementes, tais como algodão, amendoim e soja. As sementes são submetidas à pré-tratamentos, como descascamento, às vezes cozimento, parcial desidratação e moagem. Por isto o extrato resultante, composto de soluto e solvente, pode conter algumas partículas sólidas finamente divididas que podem ser retiradas por filtração ou centrifugação. Para a remoção do solvente é necessária uma operação adicional de evaporação (Carvalho, 2011 e Geankoplis, 2003).

2.2.3 *Extração enzimática*

A técnica enzimática de extração de óleo surgiu como uma técnica promissora para a extração. Segundo a qual, enzimas apropriadas são usadas para extrair o óleo das sementes esmagadas. Suas principais vantagens são que não agride o meio ambiente e não produz compostos orgânicos voláteis (Mahanta e Shrivastava, 2011). No entanto, a seleção das enzimas requer o conhecimento da composição do tecido vegetal da oleaginosa, pois a parede celular da mesma é composta de diferentes polissacarídeos ligados a uma proteína estrutural, e para o

sucesso do processo, o extrato enzimático deve conter enzimas com diferentes atividades (celulases, hemicelulases, pectinases, amilases e proteases) (Santos e Ferrari, 2005).

A libertação de óleo utilizando este método pode resultar em um rendimento mais elevado de extração e quantidades menores de solventes orgânicos (Grasso et al., 2012). A desvantagem da extração enzimática aquosa de sementes oleaginosas está associada à quantidade de enzimas usadas durante a hidrólise, superior a 1 % em relação ao peso da matéria-prima, o que, devido ao alto custo das enzimas comerciais limita o uso desta tecnologia (Santos e Ferrari, 2005).

2.3 Biodiesel

O Biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, produzida de recursos renováveis. Pode ser usado num motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação. Não é tóxico, essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (Parente, 2003).

O biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, no qual ácidos graxos ligados aos triacilgliceróis reagem com um álcool de cadeia curta gerando dois tipos de produtos: éster (biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões) (Parente, 2003). O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, conforme a norma ASTM D6751. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) emitiram recentemente, a portaria nº 255, especificando as características do produto. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Cleam Air Act* (1990) e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição.

A lei que regulamenta o biodiesel no Brasil é a Lei nº 11097, de janeiro de 2005, em que estão especificadas todas as regras para a sua produção e comercialização.

2.3.1 Definição Brasileira

A ANP, pela portaria nº 255/2003 definiu o significado do biodiesel como combustível. Estuda-se a viabilidade de usar essa definição para todos os fins genéricos. Sinteticamente, tem-se: “Biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos

graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais designado como B100”.

2.3.2 *Definição Americana*

Biodiesel é definido como mono-alkiléster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação da ASTM D6751 par uso em motores diesel; refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BX”, em que o X representa a percentagem de biodiesel nessa mistura (por exemplo; B20 é 20 % biodiesel, 80 % diesel).

2.3.3 *Especificações do Biodiesel*

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade de modo a ter-se um produto adequado ao uso. As especificações visam dois grupos de cuidados: “padrão de identidade” e “padrão de qualidade”. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto e as do padrão de identidade indicam se o produto está ou não adulterado.

A especificação do biodiesel no Brasil ficou a cargo da Agência Nacional do Petróleo. Até o momento, foram editadas duas portarias sobre o biodiesel: a portaria nº 240, que trata do uso de combustíveis não especificados, ou seja, aqueles cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP; e a portaria nº 255, que trata da especificação técnica do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico. O assunto ainda necessita de modelo detalhado sobre a regulamentação da produção, da comercialização e do uso do biodiesel (ANP, 2005).

Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; b) tem alto número de cetano; c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11 %; d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; e) no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental; e finalmente, f) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial. Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo de diesel, ou seja, aquele verificado nos postos de abastecimento (Costa Neto et al., 2000). O Quadro 1 apresenta algumas características complementares usualmente atribuídas ao biodiesel, em comparação com diesel convencional.

Quadro 1 - Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel

| Características | Propriedades Complementares |
|--------------------------------------|---|
| Características químicas apropriadas | Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável. |
| Ambiente benéfico | Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto ao do açúcar (<i>Departamento de Agricultura dos Estados Unidos</i>). |
| Menos Poluente | Reduz sensivelmente as emissões de (i) partículas de carbono, (ii) monóxido de carbono, (iii) óxidos sulfúricos e (iv) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. |
| Economicamente competitivo | Complementa todas as novas tecnológicas do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento. |
| Reduz aquecimento global | O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera. |
| Economicamente atraente | Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais. |
| Regionalização | Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local. |

Fonte: (Costa Neto et al., 2000)

2.3.4 Programa Brasileiro de Produção de Biodiesel

O biodiesel passou a fazer parte oficialmente da matriz energética brasileira a partir da lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005, que o instituiu no Brasil. Em 1980, foi lançado pela Universidade Federal do Ceará, pelo professor Expedito Parente, o que foi denominado na época de “prodiesel”. Esse projeto esteve “congelado” por razões de desinteresse da Petrobras, segundo o professor Parente. Em 2002, surgiram novamente às discussões para se implantar a produção de um substituto para o petróleo (Parente, 2003).

2.3.5 Processo de Produção do Biodiesel

Os procedimentos ligados à preparação da matéria-prima, óleos e gorduras, para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário que a matéria-

prima tenha o mínimo de umidade e acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, seguido de uma operação de secagem ou desumidificação. A especificidade do tratamento depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

Após a reação de transesterificação, que converte o óleo ou gordura em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação. A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados do álcool, de água e de impurezas inerentes ao óleo. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas do óleo.

2.3.6 Reação de Transesterificação

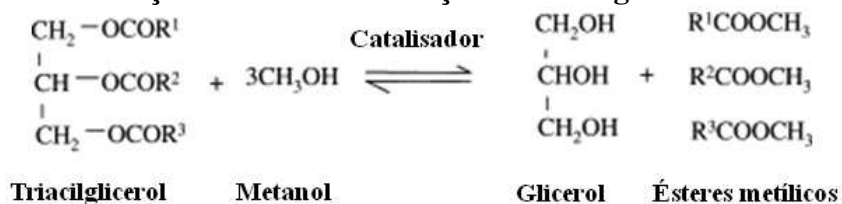
A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoólise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triacilgliceróis, gerando ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como coproduto. A massa molecular desses monoésteres é equivalente à do diesel.

A similaridade encontrada nas massas molares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres graxos como melhor sucedâneo do diesel que os óleos vegetais “*in natura*” (Knothe et al., 1997).

A utilização do biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta na redução da emissão de enxofre em 20 %, de anidrido carbônico em 9,8 %, de hidrocarbonetos não queimados 14,2 %, de material particulado 26,8 % e de óxido de nitrogênio 4,6 %, em relação ao diesel.

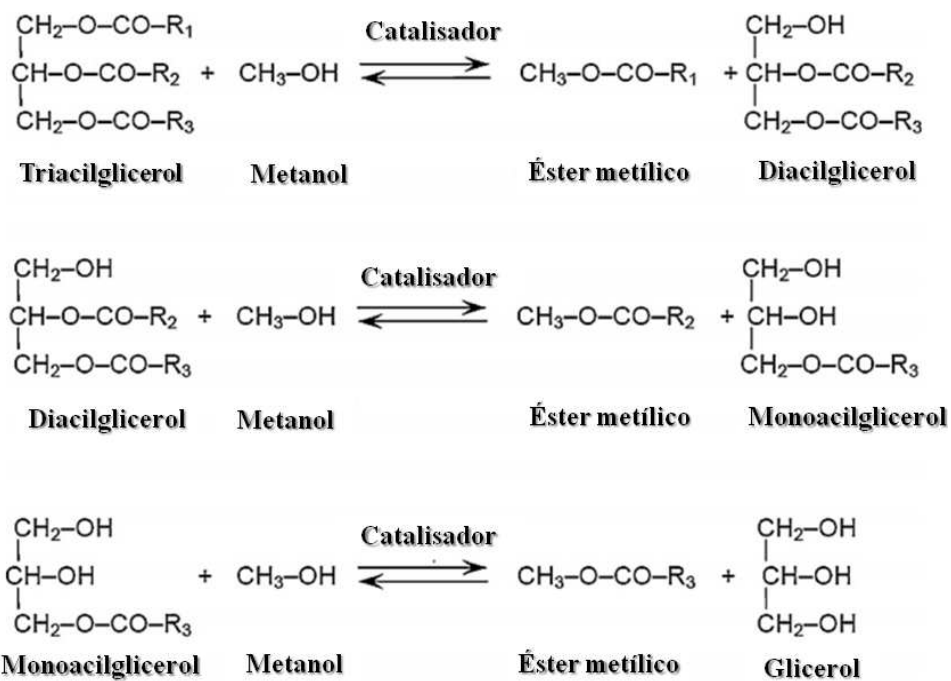
O processo geral de conversão completa da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras (triacilglicerol) com álcool é apresentada na Figura 4 e as reações consecutivas e reversíveis (ver Figura 5) do mecanismo da reação até a obtenção de biodiesel. Diacilglicerol e monoacilglicerol são os intermediários para esse processo.

Figura 4 - Reação de transesterificação de triacilglicerol com metanol.



Fonte: (Meher et al., 2006)

Figura 5 - Reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol a ésteres e glicerol.



Fonte: (Meher et al., 2006)

Nessa reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol (Ramos et al., 2011). Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado.

A razão molar álcool-óleo a ser utilizado na catálise alcalina varia em regra entre 3:1 (razão estequiométrica) e 6:1. A razão molar 6:1 é a mais utilizada porque gera uma maior conversão de triacilgliceróis, em relação a uma quantidade de álcool não excessiva (Marchetti et al., 2007).

Albuquerque (2006) aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida em meio alcalino, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH.

Outro fato é a possível presença de fósforo nos óleos que pode conduzir à destruição dos catalisadores na reação de transesterificação, reduzindo assim o rendimento em ésteres (Freedman et al., 1984).

Vários estudos têm sido conduzidos para a reação de transesterificação com diferentes catalisadores, álcoois, razão molar e temperatura. Os resultados experimentais e as condições de alguns estudos estão resumidos na Tabela 2. É importante referir que, apenas os alcoóis simples, tais como, o metanol, etanol propanol, butanol e o álcool amílico, devem ser utilizados especialmente na transesterificação. Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, sendo o metanol geralmente preferido para transesterificação, por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo. De fato, o metanol é isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina (Santos, 2008 e Barbosa, 2012).

Tabela 2 - Resultados experimentais e as condições de alguns estudos de transesterificação.

| Óleo | Álcool | Catalisador | Temperatura (°C) | Razão Molar óleo:álcool | Rendimento (%) |
|------------------------------|---------|---|------------------|-------------------------|----------------|
| <i>Jatropha</i> ^a | Metanol | KOH | 40-60 | 1:2; 1:4; 1:6 | 3,0-99,9 |
| Soja ^b | Metanol | KOH | 59 | 1:8,5 | 99,5 |
| Amendoim ^c | Metanol | NaOH | 60 | 1:6 | 89 |
| Mamona ^d | Metanol | KOH | 55-65 | 1:6 | 43,3-74,1 |
| Girassol ^e | Metanol | KOH | 51,7 | 1:5,5 | 83,4 |
| Soja ^f | Etanol | K ₂ O:Al ₂ O ₃ | 60 | 1:9,4 | 96,5 |
| Óleo de fritura ^g | Metanol | CaO:ZrO ₂ | 65 | 1:30 | 92,1 |
| Palma ^h | Metanol | KF/Ca-Al | 65 | 1:12 | 97,98 |
| Óleo de Fritura ⁱ | Metanol | H ₂ SO ₄ | 65 | 1:30 | 99,0 |
| Mamona ⁱ | Etanol | <i>Candida antarctica</i> | 65 | 1:10 | 81,4 |
| Coco ⁱ | Etanol | <i>Pseudomonas cepacia</i> | 40 | 1:4 | 35 |
| Coco ^j | Etanol | Lipase comercial | 40-60 | 1:6; 1:10 | 40,1-80,5 |

^aAmalia Kartika et al. (2013)

^bDai et al. (2014)

^cKaya et al. (2009)

^dDias et al. (2013)

^eAmini-Niaki e Ghazanfari (2013)

^fSantos e Cestari (2014)

^gMolaei Dehkordi e Ghasemi (2012)

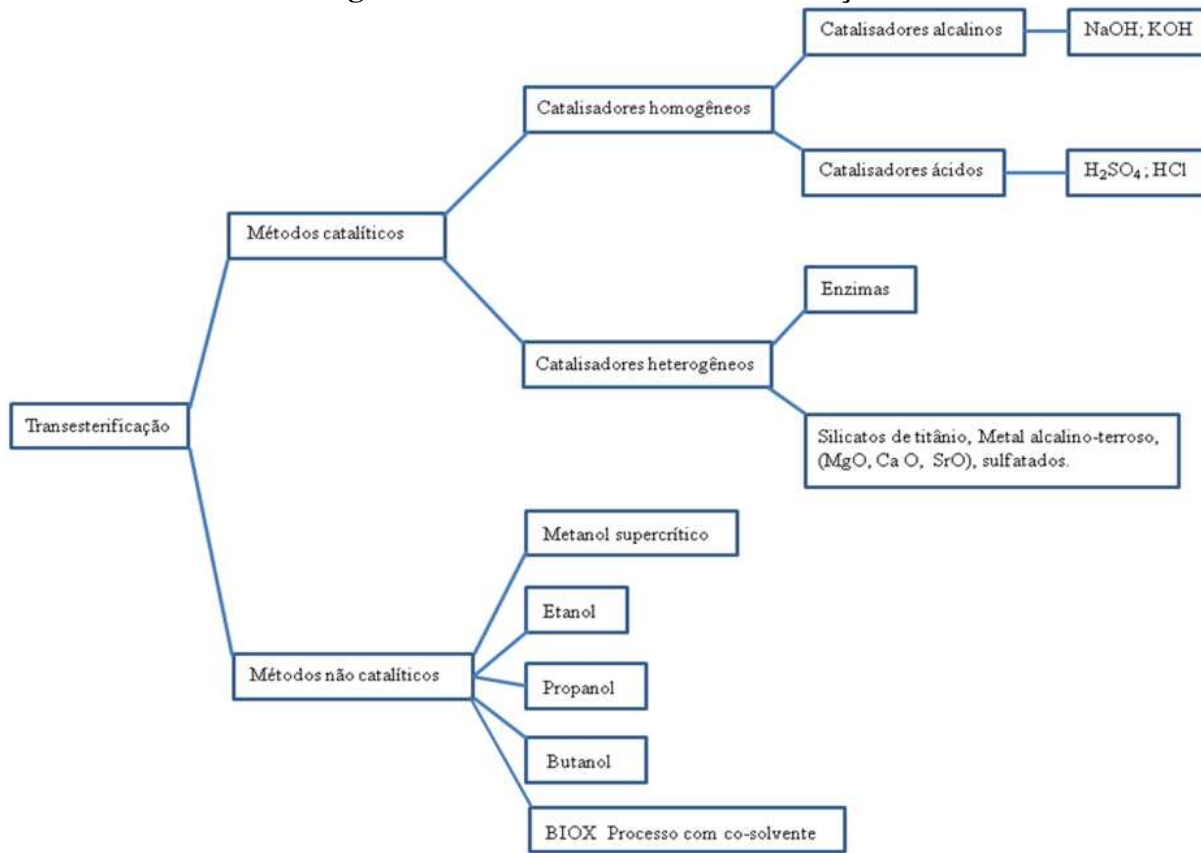
^hGao et al. (2010)

ⁱBorugadda e Goud (2012)

^jRibeiro et al. (2012)

Geralmente, o processo de transesterificação inclui dois processos principais; métodos catalíticos e não catalíticos. Um catalisador é usado para iniciar a reação. É importante que o álcool seja pouco solúvel no óleo ou gordura. O catalisador aumenta a solubilidade do álcool, aumentando portanto a velocidade de reação. O método mais utilizado na reação de transesterificação é o catalítico (Karmakar et al., 2010). A Figura 6 mostra a classificação detalhada dos processos de transesterificação.

Figura 6 - Processos de transesterificação.



Fonte: (Karmakar et al., 2010)

Zhou et al. (2003) desenvolveram uma nova técnica para acelerar a velocidade das reações de transesterificação. Durante a sua fase inicial, a reação de transesterificação é limitada pela baixa solubilidade do álcool, especialmente metanol, no óleo. Os autores propuseram a adição de um cosolvente para criar uma única fase, e isto acelera significativamente a reação de modo a que se atinja o término em poucos minutos. A técnica é aplicável para utilização com outros alcoóis e para catalisador. As principais preocupações com este método é a complexidade adicional de recuperar e de reciclar o cosolvente, embora este possa ser simplificado pela escolha de um cosolvente com um ponto de ebulição próximo do álcool a ser utilizado. A fim de realizar a reação em uma única fase, os principais cosolventes utilizados são: o tetrahidrofurano, 1,4-dioxano e éter dietílico (Pena et al.,2009).

2.4 Teoria das Soluções Regulares

Segundo Prausnitz et al. (1986), van Laar reconheceu que uma teoria das soluções mais simples poderia ser reconstruída se fosse restringido os casos em que a entropia e o volume de excesso da mistura fossem desprezíveis. Dessa forma, van Laar afirmou que a energia de Gibbs molar em excesso se tornaria igual à energia de mistura do sistema em excesso.

Alguns anos antes da proposta de van Laar, Hildebrand havia descoberto que as propriedades termodinâmicas experimentais para soluções de iodeto em vários solventes apolares se enquadravam perfeitamente nesse tipo de restrição.

Hildebrand (Hildebrand, 1933; *apud* Prausnitz et al., 1986) chamou tais soluções de regulares e posteriormente as definiu como aquelas em que os componentes se misturam sem que haja entropia de excesso e sem nenhuma mudança no volume da mistura.

Hildebrand e Scatchard, trabalhando independentemente, verificaram a aplicabilidade da teoria de van Laar sem a limitação inerente à equação de estado proposta por van Laar. Isso pode ser feito definindo-se o parâmetro “c” conforme a equação:

$$c \equiv \frac{\Delta E^v}{v^L} \quad (1)$$

Onde ΔE^v é a energia da completa vaporização, definida como a troca de energia em uma vaporização isotérmica de um líquido saturado até um estado final de gás ideal e v^L é o volume molar do líquido. O parâmetro c é chamado de densidade de energia coesiva.

Uma vez definido o parâmetro c , Hildebrand e Scatchard generalizaram a Equação (1) para uma mistura binária líquida, onde a equação por mol de mistura é:

$$-\left(E_{\text{líquido}} - E_{\text{gás ideal}}\right)_{\text{misturas binárias}} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (2)$$

O índice L foi suprimido dos parâmetros v . A Equação (2) assume que a energia de um sistema binário líquido, com estado padrão definido no seu gás ideal na mesma temperatura e composição do sistema, pode ser expressa como uma função quadrática do volume molar e também implica que o volume de uma mistura líquida binária seja dado por uma média dos volumes dos componentes puros. A constante c_{11} refere-se à interação entre as moléculas da espécie 1, c_{22} refere-se à interação entre moléculas da espécie 2 e c_{12} à interação entre moléculas de diferentes espécies.

Para simplificar a notação, os símbolos Φ_1 e Φ_2 foram utilizados com a função de designar a fração volumétrica dos componentes 1 e 2 e são definidos por:

$$\Phi_1 \equiv \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (3)$$

$$\Phi_2 \equiv \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (4)$$

A Equação (2) pode então ser rearranjada utilizando as expressões (3) e (4) assumindo a seguinte notação:

$$-(E_{\text{líquido}} - E_{\text{gás ideal}})_{\text{misturas binárias}} = (x_1 v_1 + x_2 v_2) (c_{11} \Phi_1^2 + 2c_{12} \Phi_1 \Phi_2 + c_{22} \Phi_2^2) \quad (5)$$

A mudança de energia molar da mistura, ou energia em excesso da mistura, é definida por:

$$E^E \equiv E_{\text{misturas binárias}} = -x_1 E_1 - x_2 E_2 \quad (6)$$

Um arranjo algébrico da Equação (5) combinada com as Equações (3) e (4) resulta em:

$$E^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \Phi_1 \Phi_2 (x_1 v_1 - x_2 v_2) \quad (7)$$

Substituindo a Equação (7) na Equação (6) tem-se:

$$E^E = (x_1 v_1 - x_2 v_2) \Phi_1 \Phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (8)$$

onde

$$\delta_1 \equiv c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta E^v}{v} \right)_1^{1/2} \quad (9)$$

$$\delta_2 \equiv c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta E^v}{v} \right)_2^{1/2} \quad (10)$$

A raiz positiva do parâmetro c é dada pelo símbolo δ , o qual é chamado de parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand pode ser estimado diretamente a partir da entalpia de vaporização, pois considerando a fase vapor ideal, tem-se que:

$$\delta_1 \equiv \left(\frac{\Delta E^v}{v} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_1^v - RT}{v} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Assumindo que a entropia em excesso e o volume da mistura sejam iguais a zero, então:

$$G^E = E^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi_1 \phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (12)$$

Portanto, pode-se calcular a energia de Gibbs em excesso a partir dos parâmetros de solubilidade.

Da Equação (12) infere-se que a proximidade na ordem de grandeza do parâmetro de solubilidade dos componentes favorece o mínimo de G^E e, por consequência, a miscibilidade do sistema.

As expressões dos coeficientes de atividade dos componentes 1 e 2 podem ser obtidas por derivação da Equação (12), conforme a Equação (10):

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (13)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (14)$$

Estendendo para sistemas multicomponentes, pode-se mostrar que:

$$RT \ln \gamma_j = v_j [\delta_j - \bar{\delta}]^2 \quad (15)$$

Sendo

$$\bar{\delta} = \sum_i^m \phi_i \delta_i \quad (16)$$

onde $\bar{\delta}$ é uma fração de volume média dos parâmetros de solubilidade de todos os m componentes na solução, inclusive o componente j .

O produto $v_j [\delta_j - \bar{\delta}]^2$ é pouco sensível a variações de temperatura (Prausnitz *et al.*, 1986), de modo que os volumes e os parâmetros de solubilidade tabelados são aqueles formados a 25°C.

A teoria das soluções regulares é atrativa devido à sua simplicidade. Para muitas misturas líquidas que contém moléculas apolares, essa teoria pode prever o equilíbrio com considerável

precisão e pode correlacionar o coeficiente de atividade da fase líquida usando somente parâmetros binários para corrigir os desvios quando empregada a média geométrica.

Para aplicações práticas, as equações das soluções regulares são muito úteis para predição de coeficiente de atividade de componentes de misturas apolares. Para pequenos desvios de idealidade, as Equações (13) e (14) são menos confiáveis devido a pequenos erros quando assumida a média geométrica ($c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2}$) e no parâmetro de solubilidade tornando-se relativamente mais sério quando δ_1 e δ_2 têm valores próximos.

2.5 Parâmetros de Solubilidade Bidimensional

Van Arkel (1946), Small (1953), Anderson (1961) e Prausnitz (1961) dividiram o parâmetro de solubilidade total em dois componentes principais, definindo um parâmetro de solubilidade apolar ($\delta_\lambda = (\Delta E_{(ap)}/V)^{1/2}$) e um parâmetro de solubilidade polar ($\delta_\tau = (\Delta E_{(p)}/V)^{1/2}$). Os parâmetros de solubilidade apolar e polar estão relacionados com o parâmetro de Hildebrand da seguinte forma:

$$\delta^2 = \delta_\lambda^2 + \delta_\tau^2 \quad (17)$$

onde δ_λ pode ser identificado com o termo de dispersão e δ_τ corresponde ao termo de orientação polar. Esta abordagem foi também aplicada a soluções de polímeros e para formação de complexos (Mark, 2007).

2.6 Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Hansen (2000) baseou-se nos trabalhos de Hildebrand e Scatchard para elaborar a sua teoria sobre os parâmetros de solubilidade. O autor desenvolveu a tese de que o parâmetro de solubilidade original proposto por Hildebrand poderia ser dividido em três partes individuais. Esses parâmetros estariam relacionados às forças de dispersão atômicas, forças moleculares de dipolo permanente e forças moleculares de ligação de hidrogênio.

Segundo o autor, existem três tipos de forças de maior interação em materiais orgânicos comuns. As mais comuns são as forças de interação não polares. Elas derivam das forças atômicas e são chamadas na literatura de forças de dispersão. Uma vez que as moléculas são constituídas por átomos, todas as moléculas irão, necessariamente, conter esse tipo de força atrativa. Para hidrocarbonetos alifáticos saturados, por exemplo, as forças de dispersão são

essencialmente as únicas interações de coesão, e assume-se que a energia de vaporização seja unicamente a própria energia de coesão E_D .

Encontrar a energia de dispersão coesiva é o primeiro passo para a obtenção dos parâmetros de Hansen para um dado líquido. A obtenção desses parâmetros está relacionada à teoria dos estados correspondentes.

As interações de dipolo permanente causam um segundo tipo de energia de coesão, a energia de coesão polar E_P . Ela se refere à interação molecular inerente e é encontrada na maioria das moléculas. Uma molécula pode ser significativamente polar sem, entretanto, ser solúvel em água, de forma que existe um equívoco na utilização do termo “polar” na literatura em geral (Hansen, 2000). O parâmetro de solubilidade polar definido por Hansen (2000) é experimentalmente verificado e pode ser estimado por parâmetros moleculares.

Os solventes mais fortemente polares incluem aqueles com parâmetros de solubilidade relativamente elevados os quais não são necessariamente miscíveis em água, tais como nitroparafinas, carbonato de propileno, tri-*n*-butil fosfato e similares. Forças de dipolo induzido não foram tratadas especificamente no desenvolvimento do trabalho de Hansen (2000), mas é reconhecido potencialmente como um fator importante, principalmente para solventes com momento dipolar nulo.

A terceira maior fonte de energia coesiva são as de ligações de hidrogênio, E_H . Essas energias podem ser chamadas genericamente de um parâmetro de troca eletrônica. Na elaboração do trabalho de Hansen, o parâmetro de ligações de hidrogênio foi usado para agrupar o restante das energias que não foram incluídas nos outros dois parâmetros. Alcoóis, gliceróis, ácidos carboxílicos e outros materiais hidrofílicos possuem altos valores em seus parâmetros de ligações de hidrogênio.

A equação base que governa a teoria de Hansen é aquela que relaciona a energia total de coesão, E , de um sistema com os três parâmetros discutidos:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (18)$$

Dividindo a Equação (18) pelo volume molar tem-se a raiz do parâmetro de solubilidade total descrito por Hildebrand. Assim:

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (19)$$

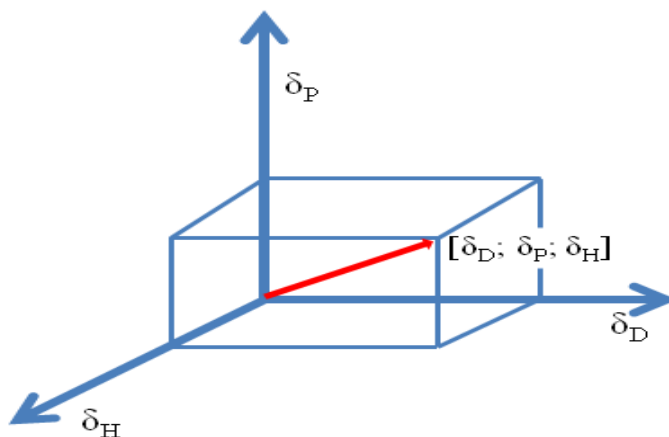
$$\delta^2 = \delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (20)$$

Onde δ_D é o parâmetro de dispersão, δ_P é o parâmetro polar e δ_H é o parâmetro de ligação de hidrogênio.

Segundo essa teoria, compostos que possuam os parâmetros de solubilidade de Hansen semelhantes terão uma grande afinidade mútua, entretanto o mesmo não poderia ser afirmado para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand principalmente quando aplicado para solventes polares (Brusantin, 2000).

Considerando o parâmetro de solubilidade como coordenadas de três eixos de referência, cada composto pode ser representado por um ponto no espaço tridimensional como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Parâmetros de solubilidade representados como um ponto no sistema tridimensional.



Fonte: (Batista, 2010)

Os componentes dos parâmetros de solubilidade podem ser estimados conforme apresentado por Hansen (1967b). Além da metodologia citada por Hansen para se obter os parâmetros de solubilidade, outras formas alternativas têm sido apresentadas por diversos autores, conforme discutido a seguir:

2.6.1 Parâmetro de Solubilidade de Dispersão, δ_D

O Parâmetro δ_D pode ser calculado de acordo com o procedimento proposto por Blanks e Prausnitz (Blanks et al., 1964). Eles usaram a ideia de homomorfismo para determinar parâmetros de solubilidade. Por exemplo, homomorfo de uma molécula polar é uma molécula apolar tendo o mais próximo tamanho e forma da molécula polar em questão. Este conceito é

relativamente fácil de ser aplicado. A energia de vaporização apolar de um líquido polar é simplesmente a diferença entre a energia total de vaporização determinada experimentalmente e a energia de vaporização do homomorfo, na mesma temperatura reduzida.

Koenhan e Smolder (1975) correlacionaram o parâmetro de solubilidade de dispersão com índice de refração para solventes polares:

$$\delta_D = 9,55 * IR - 5,55 \quad (21)$$

onde IR é o índice de refração.

Alternativamente, Keller e Snyder (1971), estimaram equações para líquidos não polares e ligeiramente polares.

$$\delta_D = 62,8x \quad \text{para } x \leq 0,28 \quad (22)$$

$$\delta_D = -4,58 + 108x - 119x^2 + 45x^3 \quad \text{para } x > 0,28 \quad (23)$$

Onde $x = \frac{IR^2 - 1}{IR^2 + 2}$

Abbott e Hansen (2008) determinaram uma equação geral entre δ_D e o índice de refração para todos os tipos de solventes.

$$\delta_D = \frac{IR - 0,784}{0,0395} \quad (24)$$

2.6.2 Parâmetro de Solubilidade Polar, δ_P

A divisão da energia coesiva remanescente entre as contribuições polares e de ligações de hidrogênio foi estabelecida por Hansen por tentativa e erro (Hansen, 1967a). Os primeiros parâmetros polares foram obtidos por Hansen (1967a) e mais tarde, recalculados por Hansen e Skaarup utilizando a equação de Böttcher (1967c).

$$\delta_P^2 = \left[12180(\epsilon - 1)(n_1^2 - 2)\mu^2 \right] / \left[V^2(2\epsilon + n_1^2) \right] \quad (25)$$

onde μ é o momento dipolar (em debye), V é o volume molar do solvente (em cm^3/mol) a 25 °C, ϵ é a constante dielétrica e n_1 é o índice de refração do líquido.

Entretanto, esses parâmetros não são facilmente encontrados para a maioria dos compostos. Assim, o cálculo pode ser feito de forma simplificada usando a expressão desenvolvida por Beerbower (citado por Kolenske, 1995):

$$\delta_P = \frac{37,4}{(V)^{1/2}}(\mu) \quad (26)$$

A constante 37,4 é incluída de modo que o parâmetro de solubilidade polar é dado nas unidades do sistema internacional ($\text{MPa}^{1/2}$).

Dados de μ e V podem ser encontrados em bancos de dados, como *DIPPR* (Hansen, 2000). Quando os dados não estiverem disponíveis na literatura, similaridade com outros compostos, métodos de contribuição de grupos ou dados experimentais podem ser usados para estimá-los.

2.6.3 Parâmetro de Ligações de Hidrogênio, δ_H

Do mesmo modo como δ_P , o parâmetro de ligações de hidrogênio foi estimado por Hansen, por meio de tentativa e erro. Mais tarde, usando o valor apresentado por Pimentel (1960) de 5000 cal/mol para a energia de ligação de hidrogênio de cada grupo *OH* contido na molécula, Hansen e Skaarup (1967c) propuseram a equação abaixo para estimar δ_H :

$$\delta_H = \sqrt{\frac{5000 N}{V_M}} \quad (27)$$

onde N é o número de grupos *OH* e V_M é o volume molar do solvente em (cm^3/mol) a 25 °C.

Paruta et al. (1964) sugeriram uma relação empírica entre o parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio com a permissividade relativa (constante dielétrica do meio) ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_o$), para compostos líquidos.

$$\delta_H = \left(\text{MPa}^{1/2} \right) = 0,45\epsilon + 18,5 \quad (28)$$

onde ϵ é a permissividade do meio e ϵ_o é a constante dielétrica do vácuo, ambos em (F/m).

Relações similares foram usadas para outras classes de solventes.

2.6.4 Parâmetro de Solubilidade de Hansen de Solventes

Solutos e solventes com valores de parâmetros de solubilidade semelhantes são miscíveis, enquanto que substâncias com valores significativamente diferentes não são compatíveis. Este

método de classificação de solubilidade funciona bem com compostos químicos de estrutura semelhante ao hidrocarboneto e que não apresentam uma polaridade ou tendências significativas de ligação de hidrogênio (ou seja, semelhante à da água). Pequena interação ou associação entre moléculas de hidrocarbonetos é refletida por um elevado valor no parâmetro de solubilidade apolar (δ_D) da molécula. Um exemplo disto é o *n*-hexano. Em contraste, o comportamento de uma molécula polar, como a acetona é atribuída à estrutura do dipolo parcial do carbonila (C=O). A separação da carga parcial transmite a polaridade da molécula. Acetona também possui algumas características de ligação de hidrogênio.

Os alcoóis e éteres de glicol apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares através da interação do hidrogênio com átomos de oxigênio. Isto resulta altos valores de parâmetros de solubilidade de ligação de hidrogênio dessas moléculas. Aumentando o número de átomos de carbono, resulta em uma diminuição do componente de ligação de hidrogênio desses solventes.

A Tabela 3 fornece uma lista abrangente de dados de parâmetros de solubilidade dos principais solventes relatados por Barton (1991), Archer (1996, 1992) e Hansen (2007).

Tabela 3 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para solventes comuns.

| Solventes | δ_T MPa ^{1/2} | δ_D MPa ^{1/2} | δ_P MPa ^{1/2} | δ_H MPa ^{1/2} |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Alcanos | | | | |
| <i>n</i> -Butano | 14,1 | 14,1 | 0,0 | 0,0 |
| <i>n</i> -Pentano | 14,5 | 14,5 | 0,0 | 0,0 |
| <i>n</i> -Hexano | 14,9 | 14,9 | 0,0 | 0,0 |
| <i>n</i> -Heptano | 15,3 | 15,3 | 0,0 | 0,0 |
| <i>n</i> -Octano | 15,5 | 15,5 | 0,0 | 0,0 |
| Isooctano | 14,3 | 14,3 | 0,0 | 0,0 |
| <i>n</i> -Dodecano | 16,0 | 16,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ciclohexano | 16,8 | 16,8 | 0,0 | 0,2 |
| Metilciclohexano | 16,0 | 16,0 | 0,0 | 0,0 |
| Hidrocarbonetos aromáticos | | | | |
| Benzeno | 18,6 | 18,4 | 0,0 | 2,0 |
| Tolueno | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 |
| Naftaleno | 20,3 | 19,2 | 2,0 | 5,9 |
| Estireno | 19,0 | 18,6 | 1,0 | 4,1 |
| <i>o</i> -Xileno | 18,0 | 17,8 | 1,0 | 3,1 |
| Etil benzeno | 17,8 | 17,8 | 0,6 | 1,4 |
| <i>p</i> -Diethyl benzeno | 18,0 | 18,0 | 0,0 | 0,6 |
| Hidrocarbonetos halogenados | | | | |
| Clorometano | 17,0 | 15,3 | 6,1 | 3,9 |
| Diclorometano | 20,3 | 18,2 | 6,3 | 6,1 |

Tabela 3 – Continuação.

| Solventes | δ_T MPa ^{1/2} | δ_D MPa ^{1/2} | δ_P MPa ^{1/2} | δ_H MPa ^{1/2} |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Hidrocarbonetos halogenados | | | | |
| 1,1-Dicloroetileno | 18,8 | 17,0 | 6,8 | 4,5 |
| 1,2-Dicloroetano | 20,9 | 19,0 | 7,4 | 4,1 |
| Clorofórmio | 19,0 | 17,8 | 3,1 | 5,7 |
| 1,1-Dicloroetano | 18,5 | 16,6 | 8,2 | 0,4 |
| Tricloroetileno | 19,0 | 18,0 | 3,1 | 5,3 |
| Tetracloroeto de carbono | 17,8 | 17,8 | 0,0 | 0,6 |
| Clorobenzeno | 19,6 | 19,0 | 4,3 | 2,0 |
| <i>o</i> -Diclorobenzeno | 20,5 | 19,2 | 6,3 | 3,3 |
| 1,1,2-Triclorotrifluoroetano | 14,7 | 14,7 | 1,6 | 0,0 |
| Éteres | | | | |
| Tetrahidrofurano | 19,4 | 16,8 | 5,7 | 8,0 |
| 1,4-Dioxano | 20,5 | 19,0 | 1,8 | 7,4 |
| Dietil éter | 15,8 | 14,5 | 2,9 | 5,1 |
| Dibenzil éter | 19,3 | 17,4 | 3,7 | 7,4 |
| Cetonas | | | | |
| Propanona | 20,0 | 15,5 | 10,4 | 7,0 |
| Butanona | 19,0 | 16,0 | 9,0 | 5,1 |
| Cicloexanona | 19,6 | 17,8 | 6,3 | 5,1 |
| Pentan-3-ona | 18,1 | 15,8 | 7,6 | 4,7 |
| Acetofenona | 21,8 | 19,6 | 8,6 | 3,7 |
| 4-Metilpentan-2-ona | 17,0 | 15,3 | 6,1 | 4,1 |
| 5-Metilhexan-2-ona | 17,4 | 16,0 | 5,7 | 4,1 |
| 3,5,5-Trimetil-2-ciclo-hexeno-1-ona | 19,9 | 16,6 | 8,2 | 7,4 |
| 2,6-Dimetilheptan-4-ona | 16,9 | 16 | 3,7 | 4,1 |
| Ésteres | | | | |
| Carbonato de etileno | 29,6 | 19,4 | 21,7 | 5,1 |
| Acetato de metila | 18,7 | 15,5 | 7,2 | 7,6 |
| Metanoato de metila | 18,7 | 15,5 | 7,2 | 7,6 |
| Carbonato de propileno | 27,3 | 20,0 | 18,0 | 4,1 |
| Acetato de etila | 18,1 | 15,8 | 5,3 | 7,2 |
| Carbonato de dietila | 17,9 | 16,6 | 3,1 | 6,1 |
| Sulfato de dietilo | 22,8 | 15,8 | 14,7 | 7,2 |
| Acetato de <i>n</i> -butila | 17,4 | 15,8 | 3,7 | 6,3 |
| Acetato de isobutila | 16,8 | 15,1 | 3,7 | 6,3 |
| Acetato de 2-etoxietilo | 20,0 | 16,0 | 4,7 | 10,6 |
| Acetato de isoamila | 17,1 | 15,3 | 3,1 | 7,0 |
| Compostos nitrogenados | | | | |
| Nitrometano | 25,1 | 15,8 | 18,8 | 5,1 |
| Nitroetano | 22,7 | 16,0 | 15,5 | 4,5 |
| 2-Nitropropano | 20,6 | 16,2 | 12,1 | 4,1 |
| Nitrobenzeno | 22,2 | 20,0 | 8,6 | 4,1 |

Tabela 3 – Continuação.

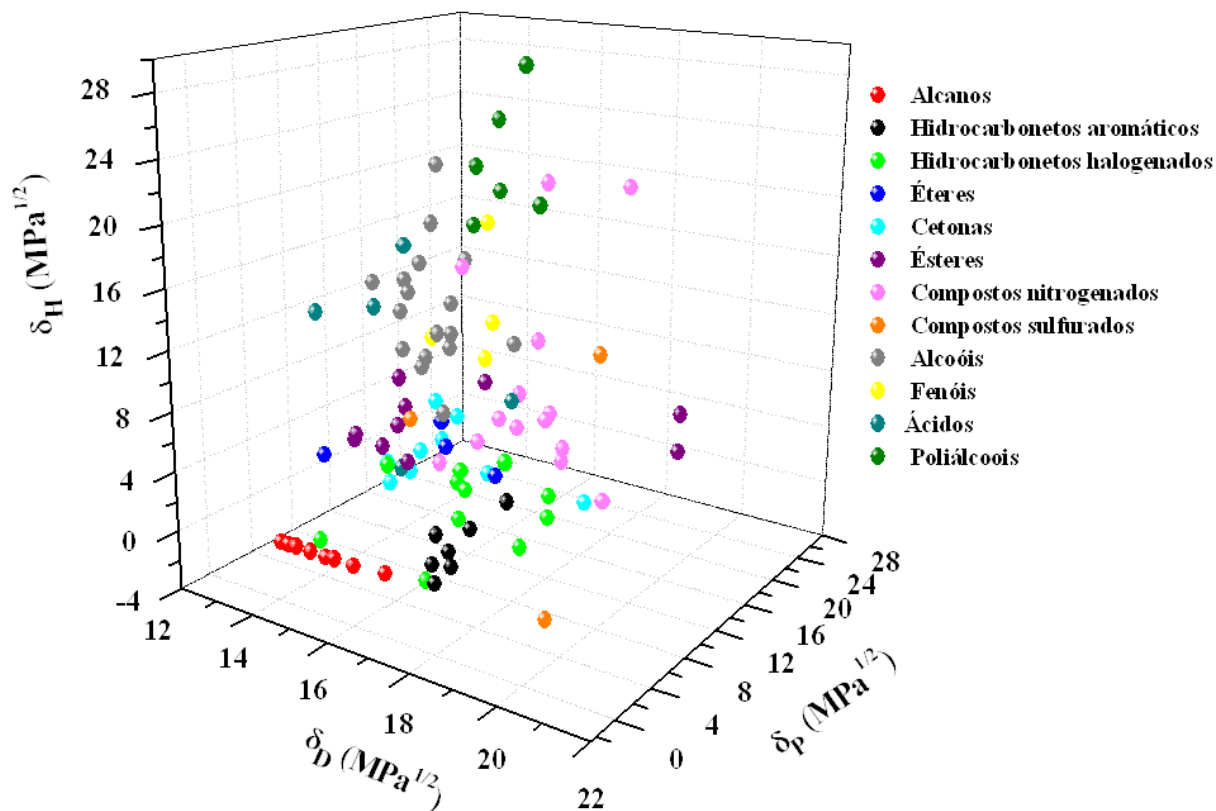
| Solventes | δ_T MPa ^{1/2} | δ_D MPa ^{1/2} | δ_P MPa ^{1/2} | δ_H MPa ^{1/2} |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Compostos nitrogenados | | | | |
| Etanolamina | 31,5 | 17,2 | 15,6 | 21,3 |
| 1,2-Diaminoetano | 25,3 | 16,6 | 8,8 | 17,0 |
| Piridina | 21,8 | 19,0 | 8,8 | 5,9 |
| Morfolina | 21,5 | 18,8 | 4,9 | 9,2 |
| Analina | 22,6 | 19,4 | 5,1 | 10,0 |
| N-Metil-2-pirrolidona | 22,9 | 18,0 | 12,3 | 7,2 |
| Ciclohexilamina | 18,9 | 17,4 | 3,1 | 6,6 |
| Quinolina | 22,0 | 19,4 | 7,0 | 7,6 |
| Formamida | 36,6 | 17,2 | 26,2 | 19,0 |
| N,N-Dimetilformamida | 24,8 | 17,4 | 13,7 | 11,3 |
| Compostos sulfurados | | | | |
| Dissulfeto de carbono | 20,5 | 20,5 | 0,0 | 0,6 |
| Dimetilsulfóxido | 26,7 | 18,4 | 16,4 | 10,2 |
| Etanotiol | 18,6 | 15,8 | 6,6 | 7,2 |
| Alcoóis | | | | |
| Metanol | 29,6 | 15,1 | 12,3 | 22,3 |
| Etanol | 26,5 | 15,8 | 8,8 | 19,4 |
| Propen-2-ol | 25,7 | 16,2 | 10,8 | 16,8 |
| Propan-1-ol | 24,5 | 16,0 | 6,8 | 17,4 |
| Propan-2-ol | 23,5 | 15,8 | 6,1 | 16,4 |
| Butan-1-ol | 23,1 | 16,0 | 5,7 | 15,8 |
| Butan-2-ol | 22,2 | 15,8 | 5,7 | 14,5 |
| 2-Metilpropan-1-ol | 22,7 | 15,1 | 5,7 | 16,0 |
| Fenilmetanol | 23,8 | 18,4 | 6,3 | 13,7 |
| Ciclohexanol | 22,4 | 17,4 | 4,1 | 13,5 |
| 4-Hidroxi-4-metilpentan-2-ona | 20,8 | 15,8 | 8,2 | 10,8 |
| Etilenoglicol monoetil éter | 23,5 | 16,2 | 9,2 | 14,3 |
| Dietilenoglicol monometil éter | 22,0 | 16,2 | 7,8 | 12,7 |
| Dietilenoglicol monoetil éter | 22,3 | 16,2 | 9,2 | 12,3 |
| Etilenoglicol monobutil éter | 20,8 | 16,0 | 5,1 | 12,3 |
| Dietilenoglicol monobutil éter | 20,4 | 16,0 | 7,0 | 10,6 |
| Decan-1-ol | 20,4 | 17,6 | 2,7 | 10,0 |
| Fenóis | | | | |
| Fenol | 24,1 | 18,0 | 5,9 | 14,9 |
| Resorcinol | 29,0 | 18,0 | 5,4 | 21,1 |
| <i>m</i> -Cresol | 22,7 | 18,0 | 5,1 | 12,9 |
| Salicilato de metila | 21,7 | 16,0 | 8,0 | 12,3 |
| Ácidos | | | | |
| Ácido fórmico | 24,9 | 14,3 | 11,9 | 16,6 |
| Ácido acético | 21,4 | 14,5 | 8,0 | 13,5 |

Tabela 3 – Continuação.

| Solventes | δ_T MPa ^{1/2} | δ_D MPa ^{1/2} | δ_P MPa ^{1/2} | δ_H MPa ^{1/2} |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ácidos | | | | |
| Ácido benzóico | 21,8 | 18,2 | 7,0 | 9,8 |
| Ácido oléico | 15,6 | 14,3 | 3,1 | 14,3 |
| Ácido esteárico | 17,6 | 16,4 | 3,3 | 5,5 |
| Poliálcoois | | | | |
| Etilenoglicol | 32,9 | 17,0 | 11,0 | 26,0 |
| Glicerol | 36,1 | 17,4 | 12,1 | 29,3 |
| Propilenoglicol | 30,2 | 16,8 | 9,4 | 23,3 |
| Dietilenoglicol | 29,9 | 16,2 | 14,7 | 20,5 |
| Trietilenoglicol | 27,5 | 16,0 | 12,5 | 18,6 |
| Dipropilenoglicol | 31,7 | 16,0 | 20,3 | 18,4 |

A Figura 8 representa um gráfico tridimensional, no qual, exibe as localizações dos parâmetros de solubilidade dos solventes da Tabela 3.

Figura 8 – Representação tridimensional dos solventes.



Fonte: (Próprio autor)

A Figura 8 serve como auxílio na escolha de possíveis solventes a serem usados na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de um determinado soluto.

2.7 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen para Polímeros

A melhor metodologia para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen depende de uma imensa quantidade de dados disponíveis. Hansen (1967a) originalmente adotou um procedimento experimental e estabeleceu valores para 89 líquidos baseados nos dados de solubilidade para 32 polímeros. Esse procedimento envolveu o cálculo do parâmetro apolar de acordo com um procedimento proposto por Blanks e Prausnitz (Hansen, 1967a). Tal procedimento continua sendo utilizado e é tido como a maneira mais consistente de se obter tais parâmetros.

A divisão da energia de coesão restante entre as interações polares e de ligações de hidrogênio foi feita inicialmente por tentativa e erro para ajustar dados experimentais da solubilidade de um polímero. Uma chave às atribuições do parâmetro nessa aproximação inicial da experimentação e do erro era de que a mistura de dois solventes apolares poderiam sistematicamente ser encontradas para dissolver sinergicamente um dado polímero.

Devido à baixa volatilidade, os parâmetros de solubilidade dos polímeros não podem ser estimados da mesma forma que para os solventes, ou seja, a partir da energia de vaporização, conforme a Equação (11).

Hansen verificou experimentalmente que, dobrando-se o valor da coordenada de dispersão, os polímeros também podem ser representados pelas coordenadas dos parâmetros de solubilidade como um ponto em um sistema tridimensional, do mesmo modo que os solventes. Tomando as coordenadas do polímero como as do centro de uma esfera de raio R_0 , Hansen definiu o chamado volume de solubilidade esférico, cuja equação é:

$$(R_0)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (29)$$

onde o índice 1 refere-se ao soluto e o índice 2 ao solvente.

De acordo com Hansen, o raio R_0 é estabelecido de modo que apenas os solventes que solubilizam o polímero ficam localizados dentro da esfera. Portanto, uma forma prática para

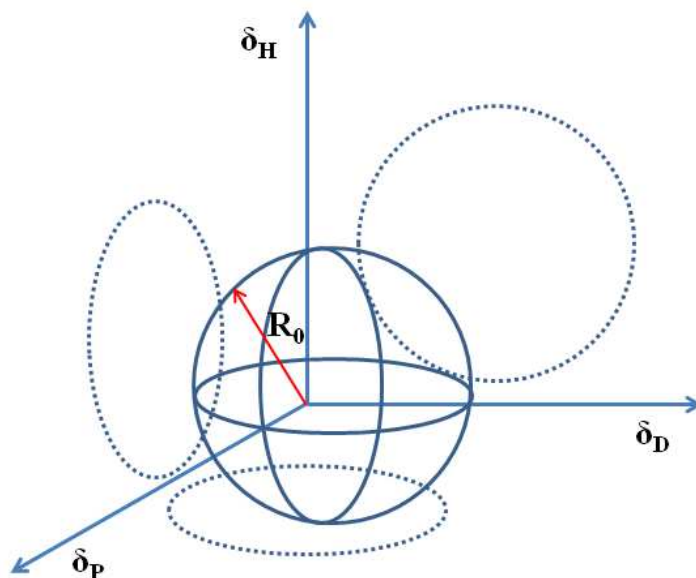
verificar se o solvente se encontra dentro da esfera de solubilidade é calcular a distância entre as coordenadas do solvente e do polímero:

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (30)$$

onde Ra é a distância entre o solvente e o centro da esfera. Se o valor calculado de Ra for menor que o raio R_0 da esfera, significa que o solvente está locado dentro da esfera; por outro lado, se for maior, o solvente está fora da esfera.

A Figura 9 apresenta uma representação gráfica da esfera de solubilidade de Hansen.

Figura 9 - Esfera de solubilidade de Hansen.



Fonte: (Gharagheizi, 2007)

Existem, entretanto, regiões da esfera onde podem ocorrer alguns desvios. Eles são mais frequentemente observados quando se envolvem espécies químicas com moléculas grandes sendo solventes menos eficientes em comparação às espécies químicas de moléculas pequenas, as quais definem a esfera de solubilidade.

Da mesma forma, moléculas pequenas como acetona, metanol e nitrometano frequentemente dissolvem polímeros mesmo quando seus parâmetros de solubilidade estão distantes do centro da esfera do soluto R_0 .

O raio da esfera de solubilidade do soluto é determinado empiricamente através da avaliação de uma série de solventes como maus e bons. A região delimitada pelos bons solventes

é então avaliada e cercada, de forma que o centro dessa região seja o centro da esfera de solubilidade do soluto, e é representada pelos parâmetros δ_{D1} , δ_{P1} e δ_{H1} .

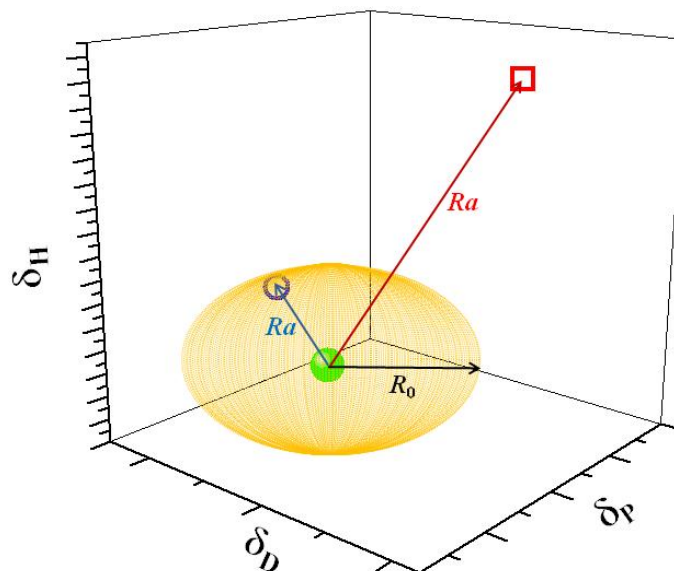
Uma das vantagens do método é que uma vez determinados os parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio de interação do polímero, é possível determinar preliminarmente quais misturas de solventes poderão ser empregadas em formulações que envolvem solubilização de polímeros. Para isto, emprega-se a relação dada por Archer (1996).

$$\delta_{mistura} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2 + \phi_3\delta_3 + \dots \quad (31)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica dos componentes i presentes na mistura de solvente. Se a mistura de solventes, a uma determinada composição estiver locada dentro da esfera, significa que essa mistura, possivelmente, solubilizará o polímero, mesmo que esse seja imiscível em cada solvente puro (antes de serem misturados).

A Equação (30) pode, de maneira simples, ser prontamente utilizada em computadores para uma imensa quantidade de pontos. É dito que uma alta afinidade, ou alta solubilidade, requer que Ra seja menor do que R_0 e uma baixa afinidade requer que Ra seja maior do que R_0 conforme a Figura 10.

Figura 10 - Distância entre o solvente e o centro da esfera.



Fonte: (Próprio autor)

A razão Ra/R_0 reflete a diferença de energia relativa (RED).

$$RED = Ra/R_0 \quad (32)$$

Se *RED* for igual a 0 não há diferença energética entre solvente e soluto. Se *RED* for menor que 1,0 existe alta afinidade e, conseqüentemente, alta solubilidade. Para valores superiores a 1,0 a afinidade é baixa e a solubilidade também. Valor próximo de 1,0 indica que o solvente é localizado perto da interface da esfera de solubilidade e este tipo de solvente irá melhorar a precisão dos resultados e definir as diferenças de solubilidade entre os fluidos de teste (Levin e Redelius, 2008; Acevedo et al., 2010 e Vongsaysy et al., 2013).

Hansen (1967c) estudou os parâmetros de solubilidade tridimensionais para sistemas envolvendo a manufatura de tintas. Segundo o autor, a afinidade entre os componentes que compõem a tinta é de fundamental importância para uma boa formulação do produto. Segundo o autor, previsões reais da solubilidade dos polímeros são amplamente desejáveis e muitas teorias e trabalhos experimentais foram elaborados no intuito de alcançar tal finalidade.

Uma ferramenta importante é o cálculo da polaridade de uma substância (Equação (33)), que pode ser definido a partir da combinação dos parâmetros de solubilidade polar e ligações de hidrogênio (Rowe, 1988 e Li et al., 2006).

$$X_p = \frac{\delta_p^2 + \delta_H^2}{\delta_T^2} \quad (33)$$

Esse parâmetro (X_p) fornece informações sobre o equilíbrio de forças polares e apolares que operam entre átomos adjacentes/moléculas e entre as superfícies dos materiais (Zografi e Tam, 1976).

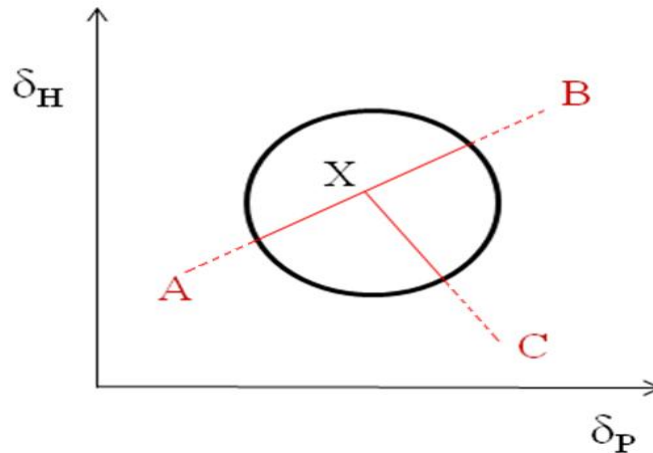
2.8 Apresentação Gráfica dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Os parâmetros tridimensionais de Hansen podem ser apresentados em duas dimensões traçando um corte transversal pelo centro da esfera de solubilidade em um gráfico usando dois dos três parâmetros (mais comumente δ_p e δ_H). A apresentação bidimensional sacrifica algumas vezes a precisão e a consistência de um sistema que ilustra de forma clara e fácil as posições relativas de muitos materiais.

Para verificar se uma mistura de três maus solventes pode solubilizar um soluto, a reta que une os seus pontos de parâmetros de solubilidade deve atravessar a zona de solubilidade do

soluto, e suas proporções devem ser tais que as coordenadas da mistura se achem sobre o segmento de reta situado no interior da região (Burke, 1984), conforme a Figura 11.

Figura 11 - Zona de solubilidade de um soluto hipotético em relação à mistura de três maus solventes A, B e C.

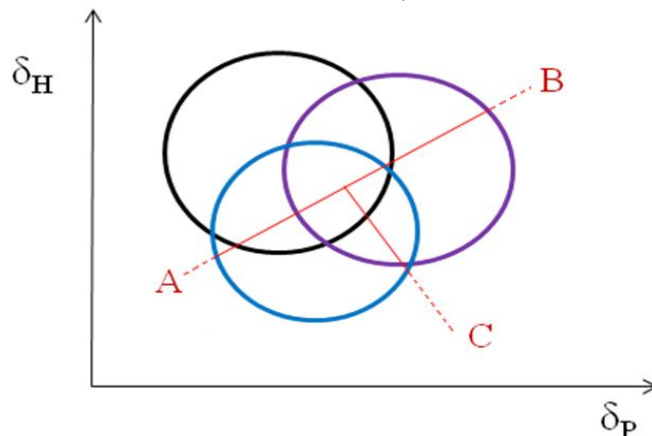


Fonte: (Batista, 2010)

Sobre o segmento de reta que une A, B e C encontram-se as inúmeras proporções em que podem ser misturados. Na seção de reta contínua, encontram-se todas as proporções dos maus solventes A, B e C, que solubilizam o soluto, enquanto que na tracejada tem-se as que não solubilizam o soluto. Quanto mais próximo do centro da esfera, maior será o poder de solvência do solvente ou mistura (ponto X).

No caso dos sistemas com solutos diferentes a área de solubilidade será a de interseção como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Zona de solubilidade de três solutos hipotéticos em relação à mistura de três maus solventes A, B e C.

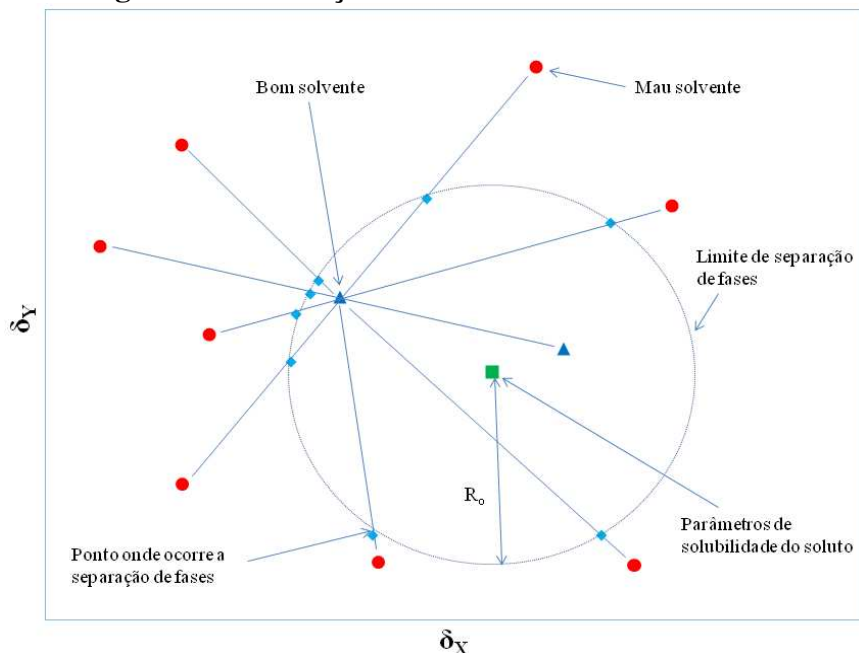


Fonte: (Batista, 2010)

Na seção de reta contínua, encontram-se novamente todas as proporções dos maus solventes A, B e C que solubilizam os solutos, enquanto que na tracejada encontram-se as que não solubilizam o soluto.

As utilizações de misturas de bons solventes com maus solventes podem melhorar o limite da região de solubilidade (Figura 13), conseqüentemente, obtendo parâmetros de solubilidade e raio da esfera com mais precisão (Milliman et al., 2012 e Machui et al., 2012).

Figura 13 - Interações entre bons e maus solventes.



Fonte: (Milliman et al., 2012)

Ao se mover ao longo da linha que liga os parâmetros de solubilidade do bom solvente para os parâmetros de solubilidade do mau solvente (misturas de solventes) deve ocorrer em algum ponto para o polímero ou o soluto, uma separação de fase, a qual define um limite da região de solubilidade (veja Figura 13). Repetindo este processo com um número de maus solventes, uma esfera pode ser formada, em que todas as misturas solúveis (pontos) estão dentro da esfera, enquanto todas as misturas insolúveis estão fora dela.

Vários pesquisadores têm utilizado apresentações gráficas tridimensionais para descrever parâmetros de solubilidade de Hansen (Hansen, 1969 e Yamaguchi et al., 1993), enquanto outros se baseiam na combinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

Bagley et al. (1971) propuseram uma representação gráfica que envolve a combinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen, em uma parte “residual” ou parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H), e a outra parte em “volume dependente” (δ_v).

$$\delta_v = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2}; \quad \delta_R^2 = \delta_H^2 \quad (34)$$

O diagrama de solubilidade bidimensional usando δ_v e δ_H para vários polímeros foram preparados por Scigliano e publicados por Bagley e Scigliano (Barton, 1991). Outros métodos bidimensionais para a representação dos dados de solubilidade são δ_P - δ_H desenvolvidos por

Henry (1974) e diagramas $\delta_T\text{-}\delta_H$ ou $\delta_T\text{-}\delta_a$ proposto por Hoernschemeyer (1974). As diferentes combinações são todas derivadas da Equação (20).

Segundo Demircam et al. (2008) o diagrama $\delta_v\text{-}\delta_H$ é mais eficiente para representar as interações soluto-solvente, devido à combinação dos parâmetros de solubilidade de dispersão e polar. O Quadro 2 mostra os eixos dos diagramas propostos por Bagley et al. (1971), Henry (1974) e Hoernschemeyer (1974).

Quadro 2 - Coordenadas dos parâmetros de solubilidade em representações bidimensionais.

| Métodos | Coordenadas e Combinações |
|-----------------------|---|
| Bagley et al. (1971) | $\delta_H\text{-}\delta_v, \left[\delta_v = (\delta_P^2 + \delta_D^2)^{1/2} \right]$ |
| Henry (1974) | $\delta_H\text{-}\delta_P$ |
| Hoernschemeyer (1974) | $\delta_H\text{-}\delta_T$ |
| | $\delta_a\text{-}\delta_T, \left[\delta_a = (\delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \right]$ |

Todos esses esquemas têm uma característica em comum de tal forma que os componentes dos parâmetros de solubilidade do soluto são colocados em um círculo central de solubilidade. Os componentes dos parâmetros de solubilidade dos solventes que estiverem mais próximos do centro do círculo de solubilidade são considerados bons solventes, enquanto que os solventes que estiverem fora do círculo de solubilidade são considerados maus solventes (Özdemir e Güner, 2007 e Demircan et al., 2008).

2.9 Métodos de Contribuição de Grupos para Estimativa dos Parâmetros de Solubilidade

Dunkel (1928) foi o primeiro a considerar, a energia coesiva, como uma propriedade aditiva para compostos de baixa massa molecular. Ele derivou o método de contribuição de grupos para a energia coesiva de líquidos à temperatura ambiente, e mostrou que ΔH_{vap} pode ser representada pela equação.

$$\Delta H_{vap} = \sum \Delta H_i \quad (35)$$

onde ΔH_i é a contribuição de i átomos ou grupos para a entalpia molar de vaporização. Portanto o parâmetro de solubilidade pode ser expresso como:

$$\delta = \left[\left(\sum \Delta H_i / V \right) - (RT/V) \right]^{1/2} \quad (36)$$

Hoftyzer e van Krevelen (1976) estabeleceram um método para estimar os parâmetros de solubilidade de polímeros e compostos orgânicos puros provenientes das contribuições de grupo. Sua equação para estimativa de δ_D é a seguinte (van Krevelen, 1990):

$$\delta_D = \frac{\sum F_{D_i}}{V} \quad (37)$$

onde F_{D_i} são as contribuições de grupo para o componente de dispersão F_D . A equação para estimativa de δ_P é a seguinte:

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{P_i}^2}}{V} \quad (38)$$

onde F_{P_i} são as contribuições de grupo para o componente polar, F_P . Quando dois grupos polares idênticos estiverem presentes em posição simétrica, o valor de δ_P calculado pela Equação (38) deve ser multiplicado por um fator de simetria:

- 0,5 para um plano de simetria,
- 0,25 para dois planos de simetria, e 0 para mais planos de simetria.

A equação correspondente para estimativa de δ_H é a seguinte:

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\sum E_{H_i}}{V}} \quad (39)$$

onde E_{H_i} é a energia de ligação de hidrogênio por grupo estrutural i . Para moléculas com vários planos de simetria, $\delta_H = 0$.

As contribuições de grupo F_{D_i} , F_{P_i} e E_{H_i} para um número de grupos estruturais são apresentados na Tabela A1.A do Anexo A.

O método de Stefanis e Panayiotou (2008) inclui uma grande variedade de grupos de primeira e segunda ordem e são capazes de calcular propriedades de compostos orgânicos com

estruturas complexas, como multi-anéis, heterocíclicos e aromáticos. Esses compostos são de importância significativa para a indústria química, bioquímica, farmacêutica e alimentícia, bem como na proteção ambiental.

A estrutura molecular de cada composto orgânico pode ser descrito utilizando dois tipos de grupos funcionais. Os grupos de primeira-ordem (grupos UNIFAC (Constantinou et al., (1993) - (*UNIversal Funcional-group Activity Coefficient*), que descreve a base estrutural molecular dos compostos e grupos de segunda-ordem que são baseados na teoria de conjugação e os grupos de segunda-ordem dão um significado físico para o método, melhoram significativamente a precisão das previsões e isso é uma vantagem em relação a outros métodos de contribuição de grupos.

Mavrovouniotis (1990) definiu os grupos de segunda-ordem baseando-se na teoria da estrutura ABC (*contributions of Atoms and Bonds to the Properties of Conjugates*). De acordo com essa teoria, cada composto é representado como um híbrido de muitas formas conjugadas. Toda forma conjugada é considerada como uma estrutura com ordem-inteira e carga inteira em átomos. A forma do conjugado covalente é o conjugado dominante e as formas iônicas são os conjugados recessivos, que são gerados pela utilização de um operador conjugado. Quando um operador conjugado é aplicado sobre um conjugado dominante, pode gerar uma série de conjugados recessivos. Operadores conjugados consistem de subcadeias com duas ou três ligações, tais como $O=C-C$ ou $C-C-C-H$.

Na estrutura ABC, as propriedades de cada composto são estimadas combinando as propriedades correspondentes das suas formas conjugadas. As propriedades das formas conjugadas são estimadas através de operadores de conjugação. Cada operador tem uma contribuição fixada, a qual é determinada através da regressão e reflete a contribuição de uma série de formas conjugadas. A propriedade básica da estrutura ABC é a entalpia padrão de formação a 298 K. Para a estimativa dessa propriedade, a contribuição das formas conjugadas pode ser expressa em termos de sua significância física em vez de parâmetros ajustáveis. Portanto, as mais importantes formas conjugadas, ou seja, formas que exercem maior influência sobre a entalpia padrão de formação (e também em outras propriedades a serem estimadas), podem ser distinguidas (Stefanis e Panayiotou, 2008).

Segundo Constantinou et al. (1993) a determinação dos grupos de segunda ordem é baseada nos seguintes princípios:

(a) A estrutura de um grupo de segunda ordem deve integrar distintas subcadeias, pelo menos um operador de conjugação importante, por exemplo, o grupo de segunda-ordem $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$ incorpora os operadores $\text{O}=\text{C}-\text{C}$, $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$.

(b) A estrutura de um grupo de segunda-ordem deve ter grupos de primeira-ordem adjacentes, como blocos de construção e deve ser o menor possível, o grupo de segunda-ordem $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$ tem o $\text{CH}_3\text{CO}-$, e CH_2- como grupos de primeira-ordem como blocos de uma construção.

(c) Grupos de segunda-ordem são baseados em operadores comuns e devem ser tratados igualmente. Por exemplo, $\text{CH}_a=\text{CH}_b-\text{CH}_c=\text{CH}_d$ $\{a, b, c, d \in (0,2)\}$ representando grupos de segunda ordem obtidos pelo operador $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$.

(d) O desempenho dos grupos de segunda-ordem é independente da molécula na qual ocorre o grupo, isto é um princípio fundamental na contribuição de grupo.

De acordo com Stefanis et al. (2004), a melhor metodologia seguida para a identificação de grupos de segunda-ordem é da seguinte maneira:

a) Identificação de todos os grupos de primeira-ordem presentes na estrutura molecular de cada composto.

b) Definição de todas as possíveis subestruturas de dois ou três grupos adjacentes de primeira ordem.

c) Identificação de todos os possíveis operadores de ligações duplas e triplas nas subestruturas.

d) Estimativa da energia do operador de conjugação de todas as subestruturas pelo método de adição de energia de todos os operadores de conjugação.

e) Identificação de subestruturas com maior energia de conjugação do que outras.

Portanto a equação básica que fornecem os valores de cada propriedade de uma estrutura molecular é:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j \quad (40)$$

onde C_i é a contribuição de grupo de primeira-ordem do tipo i que aparece N_i vezes no composto e D_j é a contribuição dos grupos de segunda-ordem do tipo j que aparece M_j vezes no composto. $f(x)$ é uma simples equação de propriedade x e é selecionada depois de um estudo de suas propriedades físico-químicas e termodinâmicas. A constante W é igual a 0 para compostos sem grupos de segunda-ordem, e igual a 1 para compostos tendo grupos de segunda-ordem.

As equações para a determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen utilizando o método de contribuição de grupos de Stefanis-Panayiotou são as seguintes (Batista, 2010):

$$\delta_D = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 17,3231 \right) \text{MPa}^{(1/2)} \quad (41)$$

$$\delta_P = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 7,3548 \right) \text{MPa}^{(1/2)} \quad (42)$$

$$\delta_H = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 7,9793 \right) \text{MPa}^{(1/2)} \quad (43)$$

As Equações (42) e (43), ou seja, parâmetro polar (δ_P) e parâmetro de ligações de hidrogênio (δ_H) são válidos para compostos que apresentam valores maiores do que $3 \text{MPa}^{(1/2)}$. As equações nos casos em que os valores de δ_P e δ_H são menores do que $3 \text{MPa}^{(1/2)}$, são as seguintes:

$$\delta_P = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 2,7467 \right) \text{MPa}^{(1/2)} \quad (44)$$

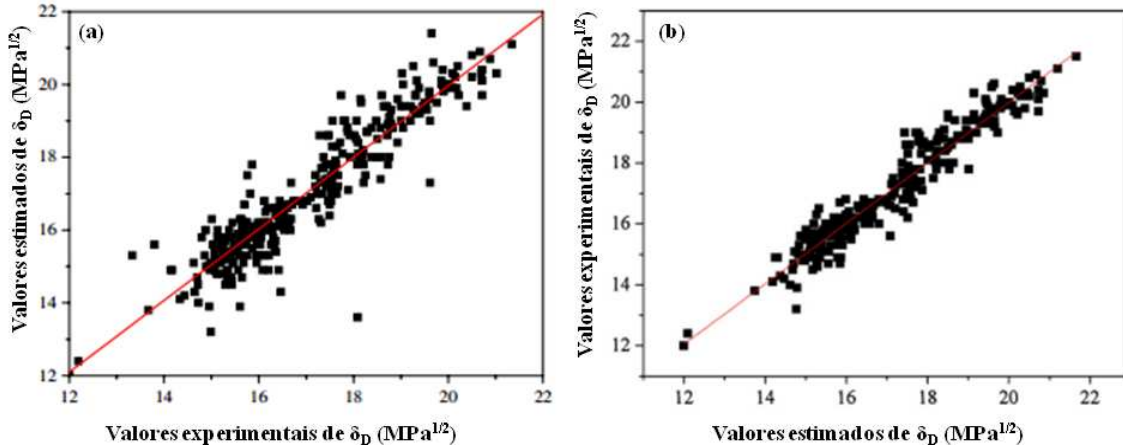
$$\delta_H = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 1,3720 \right) \text{MPa}^{(1/2)} \quad (45)$$

Entretanto, Batista (2010) verificou um erro ao utilizar a Equação (41) para ésteres etílicos de ácidos graxos. Com o aumento da cadeia carbônica linear dos ésteres graxos (C6:0 – C14:0), os valores de δ_D deveriam aumentar por causa do aumento das forças de van der Waals, porém, os valores diminuíram com o aumento da cadeia carbônica. Stefanis e Panayiotou (2012)

concluíram que uma versão polinomial da Equação (40) melhora o ajuste de dados experimentais de δ_D . Isto proporcionou uma soma menor do quadrado dos erros entre os valores estimados e experimentais, conseqüentemente, gerando resultados mais precisos quando comparado com a versão linear da Equação (40). No trabalho publicado em 2012, os autores realizaram melhorias significativas nos valores de cada contribuição de grupos, assim como, nas equações para cálculos de δ_D , δ_P e δ_H .

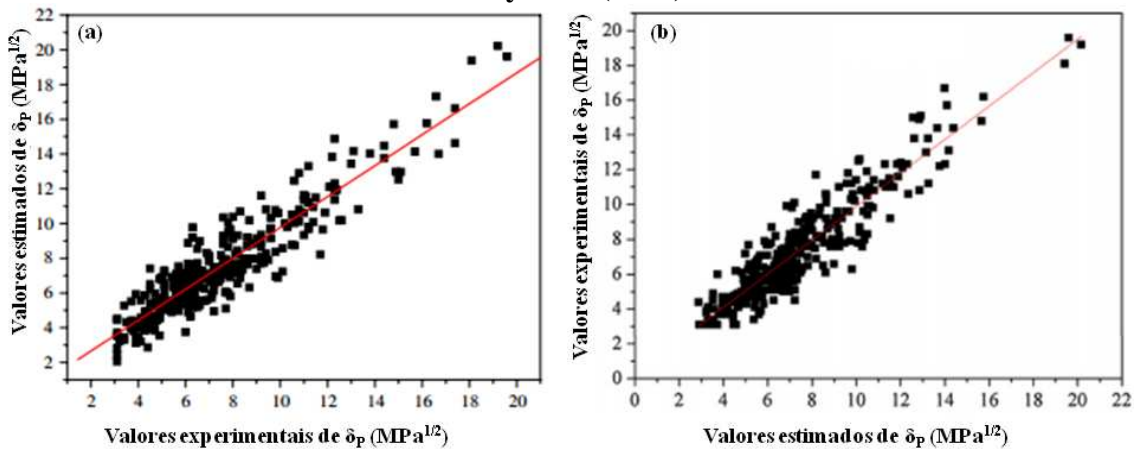
As Figuras 14 – 16 exibem as correlações entre os valores estimados e experimentais dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos trabalhos de 2008 e 2012 de Stefanis e Panayiotou.

Figura 14 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade de dispersão (a) Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Stefanis e Panayiotou (2012).



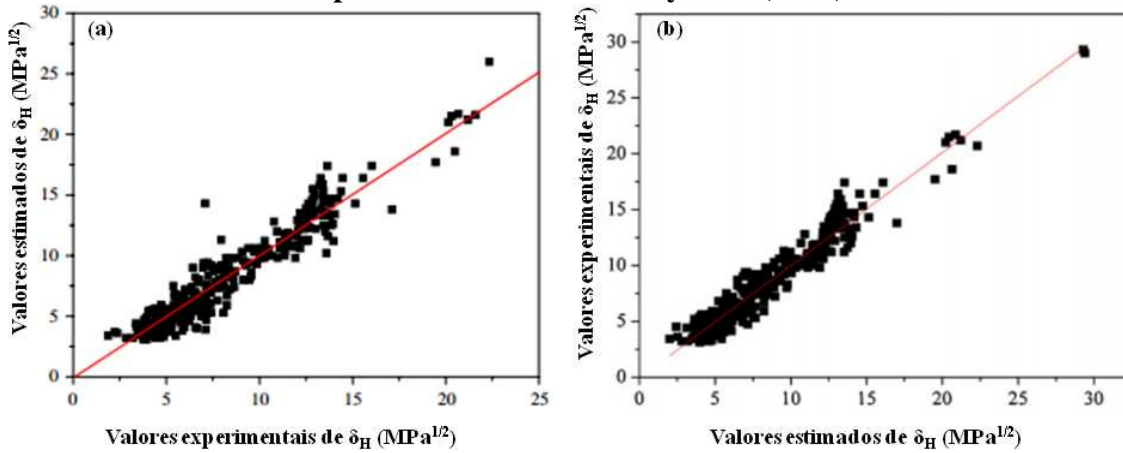
Fonte: (Stefanis e Panayiotou, 2008 e 2010)

Figura 15 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade polar (a) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2012).



Fonte: (Stefanis e Panayiotou, 2008 e 2010)

Figura 16 - Correlações entre os valores estimados e experimentais do parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio (a) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2008). (b) Adaptado de Stefanis e Panayiotou (2012).



Fonte: (Stefanis e Panayiotou, 2008 e 2010)

As Equações (46) – (49) são as equações melhoradas pelos autores, para as estimativas dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

$$\delta_D = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 959,11 \right)^{0,4126} \text{ MPa}^{(1/2)} \quad (46)$$

$$\delta_P = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 7,6134 \right) \text{ MPa}^{(1/2)} \quad (47)$$

$$\delta_H = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 7,7003 \right) \text{ MPa}^{(1/2)} \quad (48)$$

$$\delta_P = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 2,6560 \right) \text{ MPa}^{(1/2)} \quad (49)$$

As Equações (46) – (48) são válidas para compostos que apresentam valores maiores do que $3 \text{ MPa}^{(1/2)}$ e a Equação (49) para compostos que apresentam valores menores do que $3 \text{ MPa}^{(1/2)}$. Os valores de cada contribuição de grupos atualizados são apresentados nas Tabelas A2.A - A5.A do Anexo A.

Segundo Stefanis e Panayiotou (2008 e 2012), as principais vantagens de seu método para a estimativa dos parâmetros de solubilidade de Hansen são as seguintes:

- a) Os parâmetros de solubilidade de Hansen são encontrados diretamente, usando apenas uma equação simples para cada parâmetro.
- b) Não são necessários dados experimentais para as estimativas.
- c) O grande número de grupos de primeira e segunda ordem garante a predição dos parâmetros de solubilidade de Hansen para uma enorme variedade de compostos orgânicos, incluindo aqueles que têm estrutura molecular complexa.

Esse modelo de contribuição de grupos é aplicável a compostos orgânicos com três ou mais átomos de carbono, excluindo átomos de grupo com as seguintes características (COOH ou COH) (Stefanis e Panayiotou, 2008).

Os métodos de contribuição de grupos para a predição dos parâmetros de solubilidade de Hansen são complementares, uma vez que esses métodos podem ser amplamente utilizados para a previsão de qualquer material com uma dada estrutura química e da sua geometria, enquanto o método experimental (método de Hansen) pode ser aplicado em qualquer material disponível, mesmo se a sua composição é desconhecida, como por exemplo, alguns produtos comerciais de conservação (Fardi et al., 2013).

2.10 Conclusões Parciais

Os parâmetros de solubilidade de Hansen, são parâmetros termodinâmicos e, como tal, permitem a previsão do comportamento de solubilidade dos materiais. A determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos óleos vegetais tem grande importância, pois facilita a escolha de solventes ou misturas de solventes para processos de extração de oleaginosas.

A afinidade entre o biodiesel e o óleo diesel pode ser verificada pelo método de Hansen, de acordo com o valor de *RED* apresentado pelo biodiesel em relação ao diesel. Esta afinidade pode desempenhar um papel importante na compreensão das propriedades do biodiesel e a sua aplicação como um aditivo renovável para o diesel.

Assim, o presente trabalho objetiva contribuir com dados de parâmetros de solubilidade destes compostos, tomando como referência os pontos relatados para o desenvolvimento de uma metodologia apropriada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os óleos vegetais que foram utilizados neste trabalho são: Óleo de soja refinado (Cargill, Mairinque – SP) foi adquirido no comércio local. Óleo de coco refinado e óleo de palma refinado (Campestre, São Bernardo do Campo - SP) foram doados gentilmente pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP). O óleo de mamona refinado (Campestre, São Bernardo do Campo - SP) foi cedido gentilmente pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ - UNICAMP). O óleo de fritura foi cedido gentilmente pelos restaurantes e lanchonetes situadas no bairro Real Parque - Campinas - SP. O óleo diesel (Diesel S500) foi adquirido em um posto de abastecimento automotivo local de bandeira BR-Petrobras. Esse óleo diesel já possui 6,0 % de biodiesel, portanto, nesse trabalho a utilização da nomenclatura de blendas B10 e B20, significam 10 % v/v e 20 % v/v de biodiesel de soja no óleo diesel S500.

Os 45 solventes empregados no teste de solubilidade são dados na Tabela 4.

Tabela 4 - Lista proposta de 45 solventes com suas respectivas marcas e valores de parâmetros de solubilidade (Hansen, 2007).

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Marcas |
|-------------------------------|----------------------------------|------------|------------|---------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | |
| <i>Hidrocarbonetos</i> | | | | |
| 1. <i>n</i> -Hexano | 14,9 | 0,0 | 0,0 | Synth |
| 2. <i>n</i> -Heptano | 15,3 | 0,0 | 0,0 | Synth |
| 3. Ciclohexano | 16,8 | 0,0 | 0,2 | Synth |
| 4. Benzeno | 18,4 | 0,0 | 2,0 | Synth |
| 5. <i>o</i> -Xileno | 17,6 | 1,0 | 3,1 | Synth |
| 6. Tolueno | 18,0 | 1,4 | 2,0 | Synth |
| 7. Etil benzeno | 17,8 | 0,6 | 1,4 | Merk |
| 8. Cumeno | 18,1 | 1,2 | 1,2 | Sigma |
| 9. α - Metil estireno | 18,6 | 1,0 | 4,1 | Oxiteno |
| <i>Alcoóis</i> | | | | |
| 10. Metanol | 15,1 | 12,3 | 22,3 | Synth |
| 11. Etanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | Synth |
| 12. Propan-1-ol | 15,8 | 6,1 | 16,4 | Synth |
| 13. Octan-1-ol | 17,0 | 3,3 | 11,9 | Merk |
| 14. Hexan-1-ol | 15,9 | 5,8 | 12,5 | Merk |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | 15,1 | 5,7 | 15,9 | Merk |
| 16. Butan-1-ol | 16,0 | 5,7 | 15,8 | Merk |

Tabela 4 – Continuação.

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Marcas |
|-------------------------------|----------------------------------|------------|------------|-----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | |
| Alcoóis | | | | |
| 17. Etilenoglicol | 17,0 | 11,0 | 26,0 | Exito |
| 18. Dietilenoglicol | 16,6 | 12,0 | 20,7 | Merk |
| 19. Trietilenoglicol | 16,0 | 12,5 | 18,6 | Merk |
| 20. Glicerina | 17,4 | 12,1 | 29,3 | Merk |
| Cetonas | | | | |
| 21. Acetona | 15,5 | 10,4 | 7,0 | Synth |
| 22. Ciclohexanona | 17,8 | 6,3 | 5,1 | Synth |
| 23. Butanona | 16,0 | 9,0 | 5,1 | Synth |
| 24. 4-Metilpentan-2-one | 15,3 | 6,1 | 4,1 | Merk |
| Ésteres | | | | |
| 25. Acetato de etila | 15,8 | 5,3 | 7,2 | Synth |
| 26. Acetato de n-Butila | 15,8 | 3,7 | 6,3 | Synth |
| 27. Dietil malonato | 16,1 | 7,7 | 8,3 | Merk |
| 28. Acetato de butilglicol | 16,0 | 4,1 | 8,2 | Oxiten |
| Fenol | | | | |
| 29. <i>m</i> -Cresol | 18,0 | 5,1 | 12,9 | Vetec |
| Compostos Nitrogenados | | | | |
| 30. Piridina | 19,0 | 8,8 | 5,9 | Synth |
| 31. Dimetilformamida | 17,4 | 13,7 | 11,3 | Synth |
| 32. Acetonitrila | 15,3 | 18,0 | 6,1 | Merk |
| 33. Anilina | 19,4 | 5,1 | 10,2 | Synth |
| 34. Etanolamina | 17,0 | 15,5 | 21,2 | Reagen |
| 35. 1-Metil-2-pirrolidona | 18,0 | 12,3 | 7,2 | Merk |
| 36. Nitrobenzeno | 15,8 | 8,6 | 4,1 | Synth |
| Éteres | | | | |
| 37. Dietil éter | 14,5 | 2,9 | 5,1 | Ecibra |
| 38. Anisol | 17,8 | 4,1 | 6,7 | Merk |
| 39. 1,4-Dioxano | 19,0 | 1,8 | 7,4 | Vetec |
| 40. Tetrahidrofurano | 16,8 | 5,7 | 8,0 | Merk |
| Composto Sulfuroso | | | | |
| 41. Dimetilsulfóxido | 18,4 | 16,4 | 10,2 | Synth |
| Ácido Carboxílico | | | | |
| 42. Ácido metanóico | 14,3 | 11,9 | 16,6 | Merk |
| Compostos Halogenados | | | | |
| 43. Tetracloroeto de carbono | 17,8 | 0,0 | 0,6 | Merk |
| 44. 1,2-Dicloroetano | 16,5 | 7,8 | 3,0 | Merk |
| 45. Água | 15,5 | 16,0 | 42,3 | Destilada |

Os seguintes equipamentos e reagentes foram utilizados na reação de transesterificação dos óleos vegetais:

- Agitador magnético em aço inox com aquecimento;
- Béqueres (volume 0,5 L);
- Erlenmeyers;
- Balão de fundo chato e junta (volume 0,5 L)
- Balança analítica;
- Provetas;
- Termômetro químico com escala de -10 até 100:1°C;
- Funil de decantação (volume 1,0 L);
- Metanol – 99,5 % de pureza;
- Hidróxido de sódio – 98,0 % de pureza;
- Hidróxido de potássio;
- Ácido Clorídrico P. A.

3.2 Método Experimental

3.2.1 Preparação do Metóxido de Potássio para a Reação de Transesterificação

Em um erlenmeyer de 150,0 ml de capacidade, adicionou-se 3,0 g de hidróxido de potássio (KOH) em 70,0 ml de metanol sob agitação magnética mantendo-se a temperatura em 45°C até a completa dissolução de KOH. Segundo Geris et al. (2007) a massa do catalisador e o volume do álcool para a reação de transesterificação têm por objetivo atingir um melhor rendimento da formação dos ésteres metílicos.

3.2.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo chato de 500 ml, no qual foram adicionados 300 ml do óleo. O óleo foi aquecido sob agitação com uso de um agitador magnético, até atingir a temperatura de 60°C. Em seguida, foi adicionada a solução de metóxido de potássio anteriormente preparada, e a mistura reacional foi agitada por 2 horas para garantir a completa transesterificação do óleo. Foi possível constatar a progressão da reação devido ao brusco escurecimento da mistura reacional e, em seguida, a regressão a uma coloração mais clara.

Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação para permitir a separação (durante um período de 24 h) das fases: superior contendo ésteres metílicos (menos densa e clara) e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de álcool e base (mais

densa e escura). Após a separação das duas fases por decantação (ver Figura 17), a purificação dos ésteres metílicos foi realizada de acordo com Ferrari et al. (2005), utilizando uma solução contendo 150,0 ml de água destilada a 80 °C e 0,50 ml de ácido clorídrico concentrado. Os traços de umidade e do álcool foram eliminados através da secagem do biodiesel em uma estufa a 110°C por 80 minutos, obtendo-se assim o biodiesel puro.

A transesterificação do óleo de mamona foi realizada de acordo com a metodologia de Pena et al. (2009), utilizando *n*-hexano como cosolvente (20 % v/v). O uso do *n*-hexano aumenta a velocidade da reação e ajuda a separar as fases (ésteres metílicos e glicerol) com mais facilidade. A razão molar, quantidade de catalisador e procedimento de purificação do biodiesel de mamona foi realizado da maneira anteriormente referida.

Figura 17 - Mistura de biodiesel e glicerol em repouso com objetivo de separação de fases.



Fonte: (Próprio autor)

3.2.3 Índice de Acidez – Ácidos Graxos Livres (AGL)

Para as análises dos ácidos graxos livres foi utilizada a metodologia AOCS Ca 5a-40. As amostras foram dissolvidas em etanol e tituladas com hidróxido de sódio. As percentagens de ácidos graxos livres foram calculadas pela Equação (50), expressa em termos de ácido oleico.

$$\% AGL = \frac{\text{ml de álcali} \times N \times 28,2}{\text{massa (g de amostra)}} \quad (50)$$

onde ml de álcali representa o volume de solução de NaOH gasto na titulação e N corresponde a normalidade do NaOH. A constante 28,2 está relacionada com a massa molar do ácido oleico.

3.2.4 *Viscosidade e Densidade*

As determinações da viscosidade dinâmica (40,0 °C), índice de viscosidade e densidade (20,0 °C) foram feitos por um viscosímetro Stabinger marca Anton Paar, segundo recomendação ANP, norma ASTM D-445. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS).

3.2.5 *Conversão em Ésteres na Reação de Transesterificação*

As análises da composição do biodiesel metílico foram realizadas de acordo com os trabalhos de Schoenfelder (2003), Da Silva et al., (2006) e Perez (2009), utilizando cromatografia líquida por exclusão de tamanho (HPSEC – High Performance Size-Exclusion Chromatography) (Figura 18).

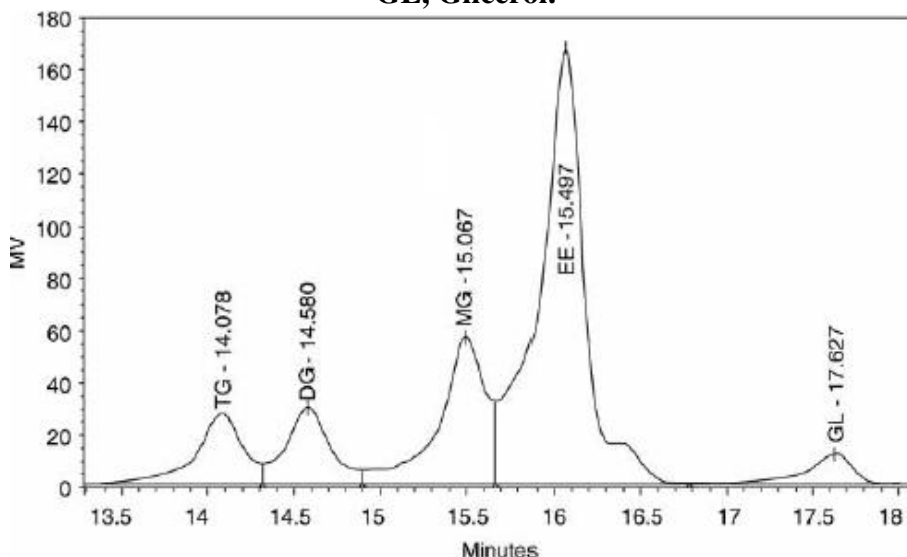
Figura 18 - Cromatógrafo Waters HPLC para determinação de ésteres graxos metílicos (LDPS).



Fontes: (Perez, 2009)

Esta técnica foi desenvolvida para análises de glicerídeos (triacilgliceróis (TG), diacilgliceróis (DG), monacilgliceróis (MG) e glicerol (GL)), sendo adaptada para análise de ésteres, pois o pico dos ésteres pode ser visualizado entre os picos dos MG e do GL (ver Figura 19).

Figura 19 - Cromatograma característico usando o método de HPSEC: TG, Triacilglicerídeos; DG, Diacilglicerídeos; MG, Monoacilglicerídeos; EE, Ésteres etílicos; GL, Glicerol.



Fonte: (Da Silva et al., 2006)

As colunas propostas pelo método foram 3 x Pgel, 5 µm e 100 angstroms; foi utilizado um detector de índice de refração, a fase móvel utilizada foi tetrahydrofurano, com fluxo de 1 ml/min, a 40 °C, as amostras são preparadas mediante a diluição de 100 mg das amostras em 10 ml desse solvente. A identificação dos componentes, TG, DG, MG, GL e ésteres, foram feitas pela diferença nos tempos de retenção de cada classe de compostos.

A conversão em éster foi determinada de acordo com a Equação (51). Nessa equação foi considerada como uma área única a somatória dos TG, DG e MG devido às colunas não separarem totalmente esses componentes.

$$Y = \left(\frac{A_{\text{ésteres}}}{A_{TG+DG+MG} + A_{\text{ésteres}} + A_{GL}} \right) \times 100 \quad (51)$$

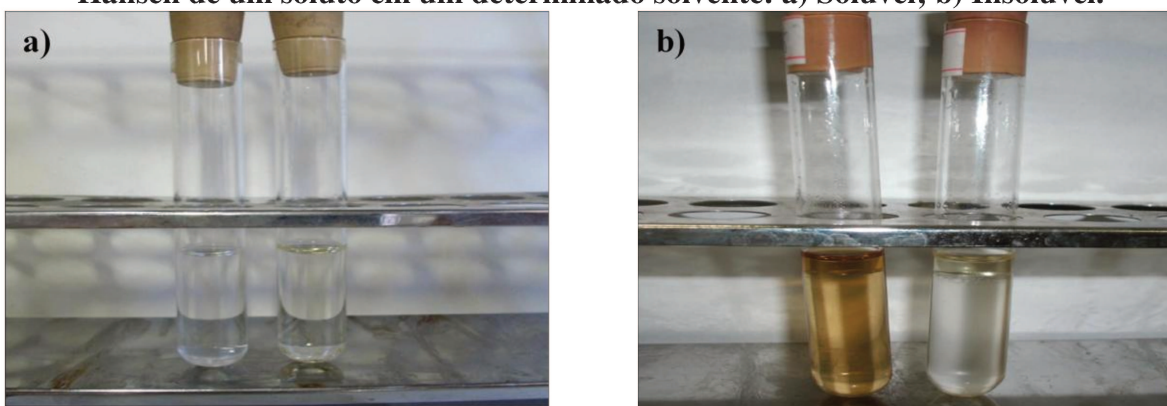
3.2.6 Metodologia para os Ensaio de Solubilidade

O ensaio de solubilidade ou miscibilidade realizado neste trabalho foi baseado na metodologia de Hansen (1967a), ou seja, “uma concentração de 10 % (v/v) do soluto em relação ao sistema (soluto/solvente)”. No teste, verifica-se visivelmente se um determinado soluto (óleos vegetais, biodieseis, diesel e blendas de biodiesel/diesel) adicionado em uma série de solventes puros é solúvel ou insolúvel.

Em tubos de ensaio de capacidade de 10 ml foram adicionados 0,5 ml do soluto (através de uma pipeta volumétrica de 0,5 ml), e 4,5 ml do solvente puro (através de uma pipeta graduada de 5,0 ml). Os tubos foram fechados e colocados em uma mesa agitadora linear horizontal dentro de um banho maria com controlador de temperatura, o qual permite manter o sistema na temperatura constante de 25°C. Os tubos ficaram em agitação por 24 horas em 8,5 rotações por minuto (rpm). Depois da agitação, os tubos foram mantidos em repouso no próprio banho por 6 dias, totalizando uma semana de ensaio. As misturas soluto/solventes foram classificadas como bons solventes (sistemas que apresentaram uma fase) e maus solventes (sistemas que apresentaram duas fases) (ver Figura 20). Todos os testes foram realizados em triplicata. De acordo com os resultados de solubilidade para o óleo de soja, biodiesel de soja e diesel foram elaboradas três listas distintas, da seguinte forma:

- a) LPT-ÓLEO = Formada por algumas misturas de bons solventes com maus solventes, para teste de solubilidade dos óleos vegetais.
- b) LPT-BIO = Formada por algumas misturas de bons solventes com maus solventes, para teste de solubilidade dos biodieseis.
- c) LPT-DIESEL E BLENDDAS = Formada por algumas misturas de bons solventes com maus solventes, para teste de solubilidade do diesel e blendas biodiesel-diesel (B10 e B20).

Figura 20 - Exemplo de um teste de determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de um soluto em um determinado solvente: a) Solúvel; b) Insolúvel.



Fonte: (Próprio autor)

O óleo de soja foi escolhido como padrão de formação de uma nova lista, porque é a principal matéria-prima para produção de biodiesel.

Os ensaios de solubilidade com a utilização de misturas de solventes foram realizados com a mesma metodologia empregada para solventes puros. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.2.7 Parâmetros de Solubilidade de Hansen e Solubilidade Teórica dos Biodieseis pelos Métodos de Contribuição de Grupos

A Tabela 5 apresenta as estruturas e propriedades físico-químicas referentes aos principais ésteres graxos provenientes da reação de transesterificação dos óleos de soja, palma, coco, mamona. Estes dados foram levados em consideração no cálculo dos parâmetros de solubilidade pelos métodos de contribuição de grupos de van Krevelen (1990) e Stefanis e Panayiotou (2012).

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas de ésteres graxos metílicos.

| Composto químico | Estrutura | Massa específica, g/ml (°C) | Massa molar, g/mol |
|-----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| Caprilato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOCH ₃ | 0,825 (20,0) ^(a) | 158,24 |
| Caprato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOCH ₃ | 0,873 (20,0) ^(a) | 186,29 |
| Laurato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOCH ₃ | 0,870 (20,0) ^(a) | 214,34 |
| Miristato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOCH ₃ | 0,867 (20,0) ^(a) | 242,40 |
| Palmitato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOCH ₃ | 0,851 (40,0) ^(a) | 270,45 |
| Estearato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOCH ₃ | 0,850 (40,0) ^(a) | 298,45 |
| Oleato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOCH ₃ | 0,871 (25,0) ^(a) | 296,49 |
| Linoleato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOCH ₃ | 0,883 (25,0) ^(a) | 294,47 |
| Linolenato de metila | CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ COOCH ₃ | 0,895 (25,0) ^(a) | 292,46 |
| Ricinoleato de metila | CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ (OH)-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ COOCH ₃ | 0,925 (20,0) ^(b) | 312,49 |

^{a)}Lide, D. K. – *Handbook of Chemistry and Physics*

^{b)}Galvão, 2010

A Equação (52) foi utilizada para o cálculo teórico dos parâmetros de solubilidade dos biocombustíveis.

$$\bar{\delta}_X = \left(\sum_i x_i \delta_x^m \right) \quad (52)$$

onde x_i é a frações de ésteres metílicos provenientes da reação de transesterificação dos óleos de soja, palma, coco e mamona. Essas frações foram fornecidos por Gunstone et al., (1994). Por

exemplo, a composição aproximada do biodiesel de soja é 11,9 % de palmitato de metila, 4,3 % de estearato de metila, 22,5 % de oleato de metila, 54,4 % de linoleato de metila e 6,9 % de linolenato de metila; o fator δ_x^m é a média dos parâmetros de solubilidade obtidos pelos métodos de van Krevelen e Stefanis-Panayiotou.

Para determinar a solubilidade teórica dos biodieseis nos 45 solventes puros, foram utilizados os parâmetros de solubilidade obtidos pela Equação (52) e pelas abordagens teóricas proposta por van Krevelen (1990), Greenhalgh et al., (1990) e Bagley et al., (1971).

A diferença entre os parâmetros de solubilidade dos solventes (s) e o biodiesel (bio) pode ser determinada usando o fator $\Delta\bar{\delta}$.

$$\Delta\bar{\delta} = \sqrt{(\delta_{Ds} - \delta_{Dbio})^2 + (\delta_{Ps} - \delta_{Pbio})^2 + (\delta_{Hs} - \delta_{Hbio})^2} \quad (53)$$

Para obter uma boa solubilidade entre o solvente e o biodiesel, a diferença entre os parâmetros de solubilidade deve ser inferior a ($\leq 5,0 \text{ MPa}^{1/2}$) (Özdemir et al., 2007 e van Krevelen (1990)). Entretanto, alguns estudos (Mohammad et al., 2011 e Ito et al., 2012) mostraram em vários sistemas experimentais, no quais foram solúveis, e não obedeciam esta condição.

As metodologias de solubilidade comparativas podem ser usadas, tais como Greenhalgh et al., (1990) Equação (54) e Bagley et al., (1971) (Equação (55)).

$$\Delta\delta_T = |\delta_{Ts} - \delta_{Tbio}| \quad (54)$$

$$R_v = \sqrt{4(\delta_{vs} - \delta_{vbio})^2 + (\delta_{Hs} - \delta_{Hbio})^2} \quad (55)$$

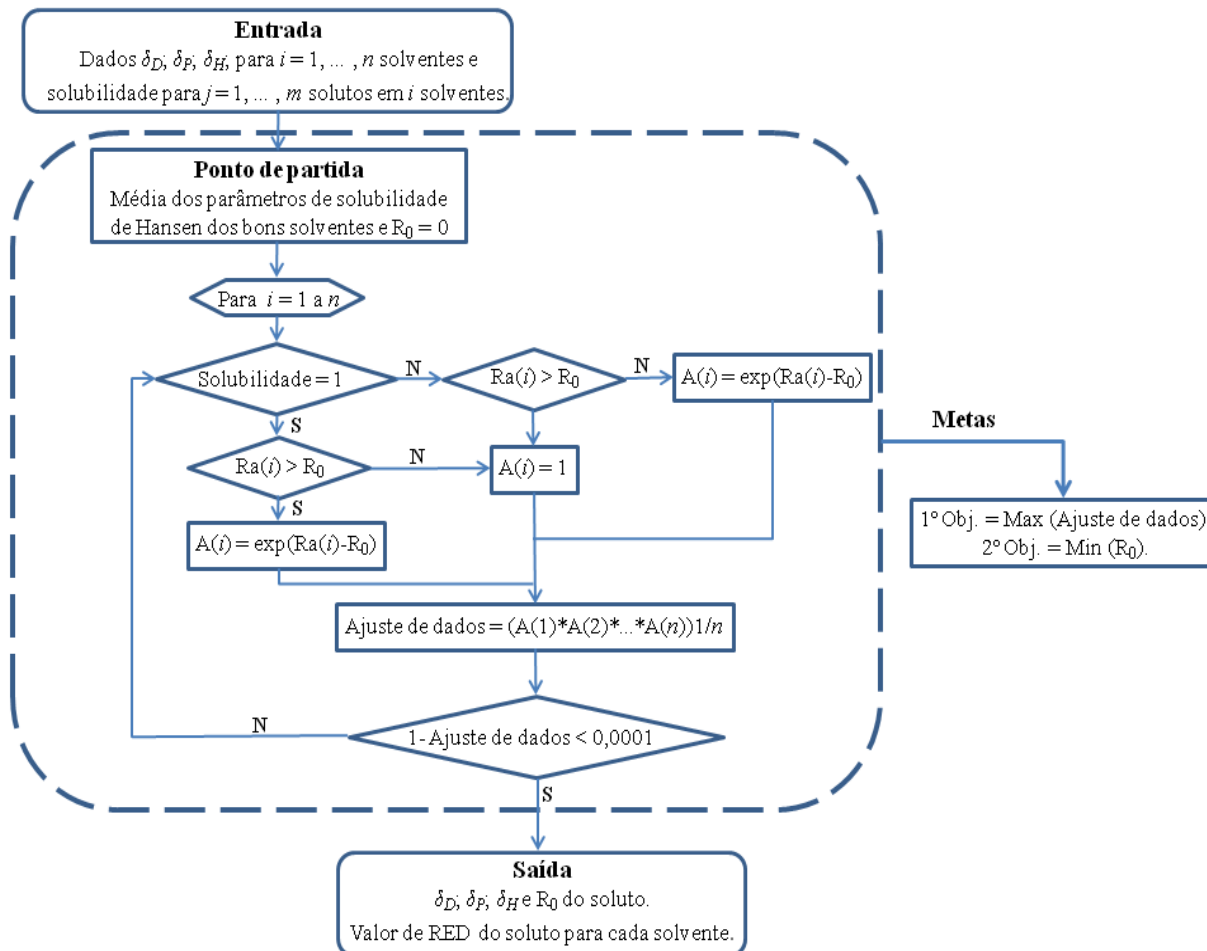
Mohammad et al. (2011) e Greenhalgh et al. (1990) demonstraram que em geral, materiais com $\Delta\delta_T < 7,0 \text{ MPa}^{1/2}$ são solúveis e com $\Delta\delta_T > 7,0 \text{ MPa}^{1/2}$ são insolúveis. O parâmetro $\delta_v = (\delta_D + \delta_P)^{1/2}$ é o parâmetro de solubilidade de volume dependente. Bagley et al. (1971) concluíram que os efeitos de δ_D and δ_P são termodinamicamente similares, enquanto o efeito de δ_H é de natureza bastante diferente.

3.2.8 Metodologia Computacional para Determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen dos Óleos Vegetais, Biodieseis, Diesel, B10 e B20.

Para estimar os parâmetros de solubilidade de Hansen do soluto (óleos vegetais, biodieseis, diesel, B10, B20), foi utilizado o algoritmo descrito por Ma e Zhou (2012) e Gharagheizi (2007), utilizando um programa criado no GAMS (*The General Algebraic Modeling System*) no Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos (LSOPQ). Este algoritmo é similar ao proposto por Hansen (2000), Redelius (2004), Acevedo et al., (2010) e Vebber et al., (2014).

O Fluxograma do programa é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Fluxograma do programa de ajuste para parâmetros de solubilidade de Hansen e R_0 .



Fonte: (Próprio autor)

Os programas otimizadores existentes no GAMS permitem que problemas de Programação linear (PL), Não Linear (PNL), Mista Inteira (PMI), Mista Inteira Não Linear (PMINL) possam ser resolvidos. A atuação do GAMS consiste em gerenciar os programas otimizadores e estabelecer a conexão entre estes e o modelo construído (Rocha, 2008).

O objetivo do programa é minimizar a função objetivo dada pela Equação (56), utilizando as informações dos parâmetros de solubilidade dos solventes que estão disponíveis na literatura (Kolenske, 1995), assim como as informações experimentais do teste de solubilidade qualitativa do soluto nos solventes e nas misturas de solventes (“1” para bons solventes e “0” para os maus solventes).

$$f(\delta_{Ds}, \delta_{Ps}, \delta_{Hs}, R_0) = 1 - \text{Ajuste de dados} \quad (56)$$

onde:

$$\text{Ajuste de dados} = (A_1 * A_2 \dots A_n)^{1/n} \quad (57)$$

$$A_i = e^{-(\text{erro da distância})} \quad (58)$$

onde A_i é o ajuste de dados para o i -ésimo solvente, dado pelas Equações (59) e (60).

- para bons solventes ($\text{sol}(i) = 1$):

$$\text{erro da distância} = \begin{cases} Ra_i - Ro & \text{se } Ra_i > Ro \\ 0 & \text{se } Ra_i \leq Ro \end{cases} \quad (59)$$

- para maus solventes ($\text{sol}(i) = 0$):

$$\text{erro da distância} = \begin{cases} 0 & \text{se } Ra_i > Ro \\ Ro - Ra_i & \text{se } Ra_i \leq Ro \end{cases} \quad (60)$$

onde:

$$Ra_i^2 = 4 \cdot (\delta_{Di} - \delta_{Dsolutos})^2 + (\delta_{Pi} - \delta_{Psolutos})^2 + (\delta_{Hi} - \delta_{Hsolutos})^2 \quad (61)$$

A Equação (59) minimiza erros, nos quais bons solventes (aqueles que solubilizam o soluto) estão fora da esfera. Tais erros são frequentemente encontrados para solventes de baixa massa molecular. A Equação (60) é usada para minimizar erros relacionados aos maus solventes (aqueles que não solubilizam o soluto) e estão dentro da esfera de solubilidade. Tais desvios

podem algumas vezes ser encontrados para espécies que possuem massa molecular elevada como alguns polímeros. Na Equação (61), a utilização de variáveis fixas para misturas complexas foi questionada (Zellers, 1997). Outras experiências têm demonstrado que, de um modo geral, as regiões de solubilidade são assimétricas (Wisniewski et al., 1995). No entanto, há evidência prática que o valor da constante "4" da Equação (61) representa o valor mais aplicável (Machui et al., (2011) e Hansen (2007)).

Nesse programa, foram escolhidos como o ponto de partida o valor médio de δ_D , δ_P , δ_H dos bons solventes e 0 para o raio da esfera de solubilidade. Através dos cálculos, os dados de saída do programa são os valores δ_D , δ_P , δ_H (soluto), R_0 e os valores de RED do soluto para cada solvente.

3.2.9 Modelo de Programação Não Linear

Neste trabalho, o procedimento anteriormente descrito foi transformado em um modelo de programação não linear equivalente ao minimizar a função objetivo de multivariáveis dada por:

$$\min \sum_{i=1}^n e_i \quad (62)$$

sujeito a:

$$e_i \geq Ra_i - R_0 \quad i \in \{i = 1, \dots, n : \text{sol}(i) = 1\} \quad (63)$$

$$e_i \geq R_0 - Ra_i \quad i \in \{i = 1, \dots, n : \text{sol}(i) = 0\} \quad (64)$$

$$Ra_i \geq \sqrt{4 \cdot (\delta_{Di} - \delta_{Dsoluto})^2 + (\delta_{Pi} - \delta_{Psoluto})^2 + (\delta_{Hi} - \delta_{Hsoluto})^2} \quad (65)$$

$$\begin{cases} e_i \geq 0 & Ra_i \geq 0 & R_0 \geq 0 \\ \delta_{Dsoluto} \geq 0 & \delta_{Psoluto} \geq 0 & \delta_{Hsoluto} \geq 0 \end{cases}$$

Nesse modelo de otimização, as variáveis de decisão são: e_i , Ra_i , R_0 , δ_{Di} , δ_{Pi} , δ_{Hi} , $\text{sol}(i)$ e os parâmetros são: $\delta_{Dsoluto}$, $\delta_{Psoluto}$, $\delta_{Hsoluto}$ e $\text{sol}(i)$. O valor de ajuste de dados pode ser calculada por:

$$\text{Ajuste de dados} = \exp \left[-\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n e_i \right] \quad (66)$$

O problema foi definido à encontrar uma esfera de raio mínimo com as restrições de que, os bons solventes devem se situar dentro da esfera e maus solventes fora da esfera. A vantagem deste método, que pode ser utilizado para determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen mais precisos, menores valores de R_0 e maior ajuste de dados, quando comparado com o método de Hansen (Batista et al., 2013). Realizado todo o desenvolvimento dessas equações, foi possível programar esse modelo em GAMS. A implementação está disponível no Apêndice A.

Um bom ajuste é determinado quando o valor do ajuste de dados for próximo de “1,000”. No entanto, podem ocorrer erros no ajuste, chamado "Anomalias". Anomalias são solventes que não dissolvem o soluto, mas estão no interior da esfera ou solventes que dissolvem o soluto, mas estão fora da esfera, quando o número de tais anomalias diminui para zero, a precisão do ajuste aumenta para 1,000. A existência de anomalias localizadas longe da interface da esfera indica que existem alguns aspectos para a solubilidade dos fluidos de teste, que não são totalmente cobertas pela abordagem de Hansen (Levin e Redelius, 2008).

Segundo Gharagheizi et al. (2006), o valor do “ajuste de dados” é o parâmetro mais importante no cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Um pequeno desvio de unidade no valor do ajuste de dados provoca mudanças visíveis nos valores dos parâmetros de solubilidade e no raio da esfera de solubilidade do soluto.

Quando os números de bons e maus solventes são suficientemente grandes e um número suficiente de solventes com valores de RED próximos de 1,000 são incluídos, a variância deverá ser mínima e o ajuste de dados será próximo de 1,000 (Acevedo et al., 2010). Ajustes de dados perfeitos são facilmente obtidos com pequenos conjuntos de dados, porém, as fronteiras serão mal definidas, o que significa que o centro de solubilidade também será mal definido (Hansen, 2000).

O caráter de solubilidade de uma substância é influenciado pelo ambiente, por exemplo, água ou um hidrocarboneto líquido. Os tipos e quantidades de impurezas presentes nos solventes também podem exercer um impacto sobre o seu caráter de solubilidade. Alguns dos solventes podem sofrer ligação de hidrogênio interno (por exemplo, salicilaldeído), a qual influência a sua

distribuição de elétrons, portanto, os seus respectivos valores de parâmetros de solubilidade. Esses fatores podem dar origem a alterações nos parâmetros de solubilidade de Hansen, o que, de certa forma, pode proporcionar uma explicação para a ocorrência de anomalias (Levin e Redelius, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Solubilidade dos Óleos Vegetais

A Tabela 6 apresenta os resultados de solubilidade dos óleos vegetais nos 45 solventes puros. Apesar de sofrer algumas alterações devido a uma série de reações complexas, tais como, a hidrólise, oxidação, polimerização e isomerização durante o processo de fritura, o óleo de fritura, exibe o mesmo comportamento de solubilidade que o óleo de soja. Diferentemente do óleo de soja, o óleo de coco foi solúvel no solvente 1-metil-2-pirrolidona. O óleo de palma foi insolúvel nos alcoóis, propanol, 2-metilpropan-1-ol, butan-1-ol hexan-1-ol e octan-1-ol e insolúvel em acetona, ou seja, insolúvel em solventes polares e moderadamente polares. Como o óleo de mamona é formado pelo triacilglicerol do ácido ricinoléico, um ácido graxo incomum, que apresenta na sua estrutura carbônica uma hidroxila no carbono 12, que o caracteriza como um poliol natural trifuncional, tornando o óleo de mamona solúvel em todos monoálcoois e também em solventes fortemente polares como dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

Tabela 6 - Solubilidade dos óleos vegetais nos solventes puros.

| Solventes | Óleos vegetais | | | | |
|-----------------------------|----------------|---------|-------|------|--------|
| | Soja | Fritura | Palma | Coco | Mamona |
| 1. <i>n</i> -Hexano | S | S | S | S | I |
| 2. <i>n</i> -Heptano | S | S | S | S | I |
| 3. Ciclohexano | S | S | S | S | S |
| 4. Benzeno | S | S | S | S | S |
| 5. <i>o</i> -Xileno | S | S | S | S | S |
| 6. Tolueno | S | S | S | S | S |
| 7. Etil benzeno | S | S | S | S | S |
| 8. Cumeno | S | S | S | S | S |
| 9. α - Metilestireno | S | S | S | S | S |
| 10. Metanol | I | I | I | I | S |
| 11. Etanol | I | I | I | I | S |
| 12. Propan-2-ol | S | S | I | S | S |
| 13. Octan-1-ol | S | S | I | S | S |
| 14. Hexan-1-ol | S | S | I | S | S |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | S | S | I | S | S |
| 16. Butan-1-ol | S | S | I | S | S |
| 17. Etilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 18. Dietilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 19. Trietilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 20. Glicerina | I | I | I | I | I |
| 21. Acetato de butilglicol | S | S | S | S | S |
| 22. Acetona | S | S | I | S | S |
| 23. Ciclohexanona | S | S | S | S | S |

Tabela 6 – Continuação.

| Solventes | Óleos vegetais | | | | |
|---------------------------------|----------------|---------|-------|------|--------|
| | Soja | Fritura | Palma | Coco | Mamona |
| 24. Butanona | S | S | S | S | S |
| 25. 4-Metil pentan-2-ona | S | S | S | S | S |
| 26. Acetato de etila | S | S | S | S | S |
| 27. Acetato de <i>n</i> -butila | S | S | S | S | S |
| 28. <i>m</i> -Cresol | S | S | I | S | S |
| 29. Piridina | S | S | S | S | S |
| 30. Dimetilformamida | I | I | I | I | S |
| 31. 1-Metil-2-pirrolidona | S | S | I | S | S |
| 32. Acetonitrila | I | I | I | I | I |
| 33. Nitrobenzeno | S | S | S | S | S |
| 34. Dietil éter | S | S | S | S | S |
| 35. Anisol | S | S | S | S | S |
| 36. Tetrahidrofurano | S | S | S | S | S |
| 37. 1,4-Dioxano | S | S | S | S | S |
| 38. Dimetilsulfóxido | I | I | I | I | S |
| 39. Anilina | S | S | S | S | S |
| 40. Etanolamina | I | I | I | I | I |
| 41. Dietil malonato | S | S | S | S | S |
| 42. Tetracloreto de carbono | S | S | S | S | S |
| 43. 1,2-Dicloroetano | S | S | S | S | S |
| 44. Ácido metanóico | I | I | I | I | S |
| 45. Água | I | I | I | I | I |

S = Solúvel; I = Insolúvel

De acordo com esse resultado de solubilidade para o óleo de soja, foi criada uma segunda lista, denominada LPT-ÓLEO (ver Tabela B1 do Apêndice B), constituída pela mistura dos seguintes solventes: Metanol/acetona, etanolamina/1-metil-2-pirrolidona, metanol/2-metilpropan-1-ol, acetonitrila/2-metilpropan-1-ol, etilenoglicol/acetona, dietilenoglicol/*m*-cresol, etilenoglicol/propan-2-ol, etanolamina/anilina, dimetilsulfóxido/propan-2-ol, metanol/acetato de etila, dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona, etilenoglicol/anilina e etilenoglicol/metanol/octan-1-ol. As séries consistem em razões de volumes (mau solvente/bom solvente) de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90. Para misturas de três solventes consistem em razões de volumes (mau solvente/mau solvente/bom solvente) de 20/70/10, 20/60/20, 20/50/30, 20/40/40, 20/30/50, 20/20/60 e 20/10/70. Esta lista foi aplicada em um novo ensaio de solubilidade para todos os óleos vegetais, gerando maior número de dados de solubilidade.

4.2 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade dos Óleos Vegetais

Para determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos óleos vegetais, foram empregados, dados de δ_D , δ_P e δ_H dos 45 solventes e dos 15 tipos de misturas de solventes, totalizando 60 testes de interação. A Tabela 7 apresenta os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio de interação dos óleos de soja, fritura, coco, palma e mamona.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para os óleos vegetais.

| Óleos vegetais | δ_D MPa ^(1/2) | δ_P MPa ^(1/2) | δ_H MPa ^(1/2) | δ_T MPa ^(1/2) | R_0 MPa ^(1/2) | Anomalias | Ajuste de dados |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------|
| Soja | 15,33 | 3,77 | 6,87 | 17,24 | 9,57 | 2 | 0,988 |
| Fritura | 15,33 | 3,77 | 6,87 | 17,24 | 9,57 | 2 | 0,988 |
| Palma | 17,53 | 3,44 | 4,08 | 18,31 | 7,49 | 0 | 1,000 |
| Coco | 14,95 | 4,63 | 6,98 | 17,14 | 9,80 | 0 | 1,000 |
| Mamona | 16,71 | 6,20 | 8,97 | 19,95 | 11,00 | 1 | 0,930 |

Os óleos de soja e fritura apresentaram os mesmos resultados de solubilidade, consequentemente, exibem os mesmos valores de δ_D , δ_P , δ_H e R_0 . No processo de otimização dos óleos de soja e fritura, os solventes propan-2-ol e 1-metil-2-pirrolidona, comportaram-se como anomalias, nesse caso, os dois solventes foram solúveis experimentalmente, entretanto, ficaram fora da esfera de solubilidade, gerando um ajuste de dados menor do que 1,000. Os ajustes de dados para os óleos de palma e coco foram perfeitos (1,000), ou seja, não apresentando anomalias. Apenas o parâmetro de solubilidade polar (δ_P) do óleo de palma foi similar aos valores encontrados para os óleos de soja e coco. Os valores dos parâmetros de solubilidade do óleo de coco foram diferentes dos obtidos por Li et al. (2014), $((\delta_D; \delta_P; \delta_H) = (16,70; 2,80; 6,20))$ que foram calculados pelo método Yamamoto-Molecular Break (Y-MB) (método de contribuição de grupos).

No ajuste de dados do óleo de mamona, o solvente metanol comportou-se como anomalia (solubilizou o óleo, porém, encontra-se fora da esfera de solubilidade). Os valores dos parâmetros de solubilidade do óleo de mamona encontrados nesse trabalho foram diferentes dos tabelados por Barton (1991), $((\delta_D; \delta_P; \delta_H) = (15,60; 2,90; 9,20))$, Hansen (2000), $((\delta_D; \delta_P; \delta_H) = (13,60; 6,00; 10,50))$ e Abbott e Hansen (2008), $((\delta_D; \delta_P; \delta_H) = (15,00; 6,00; 8,00))$. Uma possível explicação para essa diferença nos resultados é o conjunto de solventes empregado pelos autores, ou terem usado algum método de contribuição de grupos. A Tabela 8 exhibe os valores de *RED* dos solventes e misturas de solventes para os óleos vegetais empregados nesse trabalho.

Tabela 8 - Valores de RED dos solventes e misturas de solventes para os óleos vegetais.

| Solventes | MPa ^(1/2) | | | Soja ou | Palma | Coco | Mamona |
|---------------------------------|----------------------|------------|------------|---------|-------|-------|--------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Fritura | RED | RED | RED |
| 1. <i>n</i> -Hexano | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 0,824 | 0,996 | 0,855 | 1,044 |
| 2. <i>n</i> -Heptano | 15,3 | 0,0 | 0,0 | 0,819 | 0,924 | 0,858 | 1,023 |
| 3. Ciclohexano | 16,8 | 0,0 | 0,2 | 0,856 | 0,712 | 0,919 | 0,976 |
| 4. Benzeno | 18,4 | 0,0 | 2,0 | 0,905 | 0,574 | 0,988 | 0,902 |
| 5. <i>o</i> -Xileno | 17,6 | 1,0 | 3,1 | 0,677 | 0,339 | 0,765 | 0,731 |
| 6. Tolueno | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 0,791 | 0,399 | 0,868 | 0,804 |
| 7. Etil benzeno | 17,8 | 0,6 | 1,4 | 0,835 | 0,517 | 0,912 | 0,878 |
| 8. Cumeno | 18,1 | 1,2 | 1,2 | 0,867 | 0,502 | 0,940 | 0,877 |
| 9. α - Metilestireno | 18,6 | 1,0 | 4,1 | 0,792 | 0,422 | 0,882 | 0,732 |
| 10. Metanol | 15,1 | 12,3 | 22,3 | 1,842 | 2,790 | 1,749 | 1,363* |
| 11. Etanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 1,413 | 2,222 | 1,349 | 0,990 |
| 12. Propan-2-ol | 15,8 | 6,1 | 16,4 | 1,029* | 1,750 | 0,989 | 0,695 |
| 13. Octan-1-ol | 17,0 | 3,3 | 11,9 | 0,630 | 1,055 | 0,667 | 0,378 |
| 14. Hexan-1-ol | 15,9 | 5,8 | 12,5 | 0,635 | 1,251 | 0,608 | 0,354 |
| 15. 2MP-1-ol ^a | 15,1 | 5,7 | 15,9 | 0,966 | 1,737 | 0,918 | 0,695 |
| 16. Butan-1-ol | 16,0 | 5,7 | 15,8 | 0,664 | 1,687 | 0,932 | 0,635 |
| 17. EG ^b | 17,0 | 11,0 | 26,0 | 2,164 | 3,106 | 2,090 | 1,608 |
| 18. Dietilenoglicol | 16,6 | 12,0 | 20,7 | 1,701 | 2,516 | 1,625 | 1,189 |
| 19. Trietilenoglicol | 16,0 | 12,5 | 18,6 | 1,533 | 2,330 | 1,448 | 1,053 |
| 20. Glicerina | 17,4 | 12,1 | 29,3 | 2,536 | 3,567 | 2,454 | 1,972 |
| 21. Acetato de butilglicol | 16,0 | 4,1 | 8,2 | 0,197 | 0,695 | 0,253 | 0,240 |
| 22. Acetona | 15,5 | 10,4 | 7,0 | 0,693 | 1,157 | 0,599 | 0,476 |
| 23. Ciclohexanona | 17,8 | 6,3 | 5,1 | 0,604 | 0,424 | 0,635 | 0,404 |
| 24. Butanona | 16,0 | 9,0 | 5,1 | 0,592 | 0,871 | 0,530 | 0,453 |
| 25. 4-Metil pentan-2-ona | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 0,378 | 0,702 | 0,337 | 0,511 |
| 26. Acetato de etila | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 0,188 | 0,677 | 0,187 | 0,244 |
| 27. Acetato de <i>n</i> -butila | 15,8 | 3,7 | 6,3 | 0,111 | 0,553 | 0,209 | 0,371 |
| 28. <i>m</i> -Cresol | 18,0 | 5,1 | 12,9 | 0,849 | 1,208 | 0,869 | 0,439 |
| 29. Piridina | 19,0 | 8,8 | 5,9 | 0,930 | 0,862 | 0,936 | 0,555 |
| 30. Dimetilformamida | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 1,213 | 1,687 | 1,141 | 0,725 |
| 31. IMP ^c | 18,0 | 12,3 | 7,2 | 1,049* | 1,273 | 1,000 | 0,624 |
| 32. Acetonitrila | 15,3 | 18,0 | 6,1 | 1,488 | 2,065 | 1,369 | 1,133 |
| 33. Nitrobenzeno | 15,8 | 8,6 | 5,1 | 0,589 | 0,842 | 0,529 | 0,502 |
| 34. Dietil éter | 14,5 | 2,9 | 5,1 | 0,273 | 0,825 | 0,277 | 0,612 |
| 35. Anisol | 17,8 | 4,1 | 6,7 | 0,512 | 0,371 | 0,584 | 0,344 |
| 36. Tetrahidrofurano | 16,8 | 5,7 | 8,0 | 0,382 | 0,642 | 0,406 | 0,101 |
| 37. 1,4-Dioxano | 19,0 | 1,8 | 7,4 | 0,791 | 0,626 | 0,876 | 0,595 |
| 38. DMSO ^d | 18,4 | 16,4 | 10,2 | 1,505 | 1,941 | 1,430 | 0,983 |
| 39. Anilina | 19,4 | 5,1 | 10,2 | 0,924 | 0,986 | 0,967 | 0,512 |
| 40. Etanolamina | 17,0 | 15,5 | 21,2 | 1,965 | 2,809 | 1,874 | 1,397 |
| 41. Dietil malonato | 16,1 | 7,7 | 8,3 | 0,463 | 0,897 | 0,414 | 0,186 |
| 42. Tetracloroeto de carbono | 17,8 | 0,0 | 0,6 | 0,919 | 0,648 | 0,992 | 0,967 |
| 43. 1,2-Dicloroetano | 16,5 | 7,8 | 3,0 | 0,630 | 0,673 | 0,608 | 0,563 |
| 44. Ácido metanóico | 14,3 | 11,9 | 16,6 | 1,343 | 2,203 | 1,238 | 0,967 |
| 45. Água | 15,5 | 16,0 | 42,3 | 3,915 | 5,407 | 3,789 | 3,164 |

Tabela 8 – Continuação.

| Mistura de solventes (vol %) | MPa(1/2) | | | Soja ou | Palma | Coco | Mamona |
|---|------------|------------|------------|---------|------------|------------|------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Fritura | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 46. Metanol/acetona 60/40 | 15,3 | 11,5 | 16,2 | 1,267 | - | 1,176 | - |
| 47. Metanol/acetona 50/50 | 15,3 | 11,4 | 14,7 | 1,142 | - | 1,050 | - |
| 48. Metanol/acetona 20/80 | 15,4 | 10,8 | 10,1 | - | 1,402 | - | - |
| 49. Metanol/acetona 10/90 | 15,5 | 10,6 | 8,5 | - | 1,259 | - | - |
| 50. Etanolamina/1MP 90/10 | 17,1 | 15,2 | 19,2 | - | - | - | 1,281 |
| 51. Etanolamina/1MP 60/40 | 17,4 | 14,2 | 15,6 | 1,483 | - | 1,406 | - |
| 52. Etanolamina/1MP 50/50 | 17,5 | 13,9 | 14,2 | 1,381 | - | 1,307 | - |
| 53. Etanolamina/1MP 20/80 | 17,8 | 12,9 | 10,0 | - | 1,504 | - | - |
| 54. Etanolamina/1MP 10/80 | 17,9 | 12,6 | 8,6 | - | 1,380 | - | - |
| 55. Metanol/2MP-1-ol 70/30 | 15,1 | 10,3 | 20,4 | - | - | 1,487 | - |
| 56. Metanol/2MP-1-ol 50/50 | 15,1 | 9,0 | 19,1 | 1,390 | - | - | - |
| 57. Metanol/2MP-1-ol 10/90 | 15,1 | 6,4 | 16,5 | - | 1,829 | - | - |
| 58. Acetonitrila/2MP-1-ol 90/10 | 15,3 | 16,8 | 7,1 | - | - | - | 1,011 |
| 59. Acetonitrila/2MP-1-ol 70/30 | 15,2 | 14,3 | 9,0 | - | - | 1,009 | - |
| 60. Acetonitrila/2MP-1-ol 60/40 | 15,2 | 13,1 | 10,0 | 1,028 | - | - | - |
| 61. Acetonitrila/2MP-1-ol 50/50 | 15,6 | 12,1 | 11,3 | - | - | - | - |
| 62. Acetonitrila/2MP-1-ol 10/90 | 15,2 | 6,9 | 14,9 | - | 1,656 | - | - |
| 63. EG/acetona 90/10 | 16,9 | 10,9 | 24,1 | - | - | - | 1,344 |
| 64. EG/acetona 80/20 | 16,7 | 10,9 | 22,2 | - | - | - | 1,275 |
| 65. EG/acetona 70/30 | 16,6 | 10,8 | 20,3 | - | - | - | 1,111 |
| 66. EG/acetona 40/60 | 16,1 | 10,6 | 14,6 | 1,088 | - | 1,015 | - |
| 67. EG/acetona 10/90 | 15,7 | 10,5 | 8,9 | - | 1,253 | - | - |
| 68. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 90/10 | 16,7 | 11,3 | 19,9 | - | - | - | 1,096 |
| 69. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 80/20 | 16,9 | 10,6 | 19,1 | - | - | - | 1,005 |
| 70. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 30/70 | 17,6 | 7,2 | 15,2 | 1,051 | - | 1,032 | - |
| 71. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 10/90 | 17,9 | 5,8 | 13,7 | - | 1,330 | - | - |
| 72. EG/propan-2-ol 60/40 | 16,5 | 9,0 | 22,2 | - | - | - | 1,229 |
| 73. EG/propan-2-ol 50/50 | 16,4 | 8,6 | 21,2 | - | - | - | 1,134 |
| 74. EG/propan-2-ol 20/80 | 16,0 | 7,1 | 18,3 | - | - | 1,202 | - |
| 75. EG/propan-2-ol 10/90 | 15,9 | 6,6 | 17,4 | 1,145 | 1,884 | - | - |
| 76. Etanolamina/anilina 90/10 | 17,2 | 14,5 | 20,1 | - | - | - | 1,265 |
| 77. Etanolamina/anilina 80/20 | 17,5 | 13,4 | 19,0 | - | - | - | 1,130 |
| 78. Etanolamina/anilina 30/70 | 18,7 | 8,2 | 13,5 | 1,085 | - | - | - |
| 79. Etanolamina/anilina 20/80 | 18,9 | 7,2 | 12,4 | - | - | 1,012 | - |
| 80. Etanolamina/anilina 10/90 | 19,2 | 6,1 | 11,3 | - | 1,124 | - | - |
| 81. DMSO/propan-2-ol 60/40 | 17,4 | 12,3 | 12,7 | - | - | 1,097 | - |
| 82. DMSO/propan-2-ol 50/50 | 17,1 | 11,3 | 13,3 | 1,096 | - | - | - |
| 83. DMSO/propan-2-ol 10/90 | 16,1 | 7,1 | 15,8 | - | 1,689 | - | - |
| 84. Metanol/acetato de etila 70/30 | 15,3 | 10,2 | 17,8 | - | - | 1,244 | - |
| 85. Metanol/acetato de etila 60/40 | 15,4 | 9,5 | 16,3 | 1,149 | - | - | - |
| 86. Metanol/acetato de etila 20/80 | 15,7 | 6,7 | 10,2 | - | 1,054 | - | - |
| 87. Dietilenoglicol/1MP 90/10 | 16,7 | 12,0 | 19,4 | - | - | - | 1,084 |
| 88. Dietilenoglicol/1MP 20/80 | 17,7 | 12,2 | 9,9 | 1,059 | - | 1,000 | - |
| 89. Dietilenoglicol/1MP 10/90 | 17,9 | 12,3 | 8,6 | - | 1,344 | - | - |
| 90. EG/anilina 80/20 | 17,5 | 9,8 | 22,8 | - | - | - | 1,306 |

Tabela 8 – Continuação.

| Mistura de solventes (vol %) | MPa ^(1/2) | | | Soja ou Fritura | Palma | Coco | Mamona |
|------------------------------------|----------------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 91. EG/anilina 70/30 | 17,7 | 9,2 | 21,3 | - | - | - | 1,167 |
| 92. EG/anilina 60/40 | 18,0 | 8,6 | 19,7 | - | - | - | 1,026 |
| 93. EG/anilina 20/80 | 18,9 | 6,3 | 13,4 | 1,041 | - | - | - |
| 94. EG/anilina 10/90 | 19,2 | 5,7 | 11,8 | - | 1,167 | 1,003 | - |
| 95. EG/metanol/octan-1-ol 20/30/50 | 16,4 | 7,5 | 17,8 | 1,226 | - | 1,180 | - |
| 96. EG/metanol/octan-1-ol 20/10/70 | 16,8 | 5,7 | 15,8 | - | 1,609 | - | - |

^a2-Metilpropan-1-ol; ^bEtilenoglicol; ^c1-Metil-2-pirrolidona; ^dDimetilsulfóxido; * Anomalias.

De acordo com os valores de *RED* apresentados na Tabela 8 notam-se, que as anomalias do óleo de soja, propan-2-ol (*RED* = 1,029) e 1-metil-2-pirrolidona (*RED* = 1,049), e o metanol (*RED* = 1,363) para o óleo de mamona exibiram valores de *RED* > 1,000. Os ésteres, acetato de *n*-butila, acetato de etila e butilglicol foram os melhores solventes para os óleos de soja, fritura e coco. Já o óleo de palma, os melhores solventes foram *o*-xileno, anisol e tolueno, e para o óleo de mamona foram, tetrahydrofurano, dietil malonato e acetato de butilglicol. No entanto, no processo de extração de óleos vegetais é utilizado geralmente *n*-hexano ou uma mistura de *n*-hexano e 2-metilpentano (Hron Sr et al., 1982 e Gunstone et al., 1994). Entretanto, neste trabalho, o solvente *n*-hexano exibiu valores de *RED* próximos e acima de 1,000, características de baixa afinidade e solubilidade.

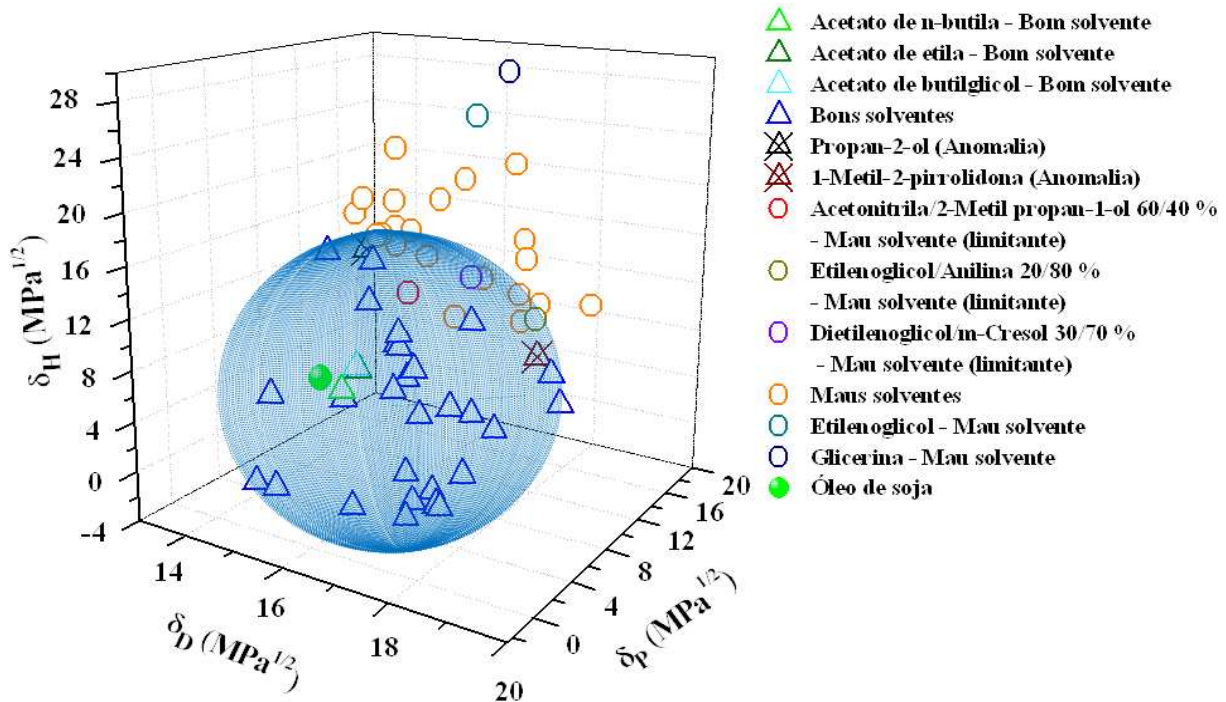
Quando os parâmetros de solubilidade de Hansen de um determinado solvente forem semelhantes à de um óleo vegetal, o solvente será um bom candidato para uma dada aplicação. Nesse caso, esses “melhores solventes” são bons candidatos como substitutos do *n*-hexano para o processo de extração de óleos vegetais. Segundo Durkee (2013), o solvente acetato de etila é um bom diluente ou solvente limpo para os óleos vegetais (oliva e mamona), pois eles possuem o mesmo grupo funcional “éster”, outras razões são relatadas pelo autor: a) acetato de etila é um produto químico de commodities e com preços competitivos; b) ponto de ebulição (77 °C), que é aceitável e c) baixo volume molar ($\approx 98,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

É importante lembrar que os solventes e misturas de solventes que possuem valores de *RED* próximos de 1,000, são limitantes da região esférica de solubilidade. Os seguintes solventes e mistura de solventes são os principais limitantes: acetatonitrila/2-metilpropan-1-ol 60/40 %, etilenoglicol/anilina 20/80 % e dietilenoglicol/*m*-cresol 30/70 % para os óleos de soja e residual; *n*-hexano, octan-1-ol e a mistura metanol/acetato de etila 20/80 %, para o óleo de palma; 1-metil-

2-pirrolidona, dietilenoglicol/anilina 20/80 %, etilenoglicol/anilina 20/80 % e acetonitrila/2-metilpropan-1-ol 70/30 % para o óleo de coco; etanol, dietilenoglicol/*m*-cresol 80/20 %, acetonitrila/2-metilpropan-1-ol 90/10 % e *n*-heptano para o óleo de mamona.

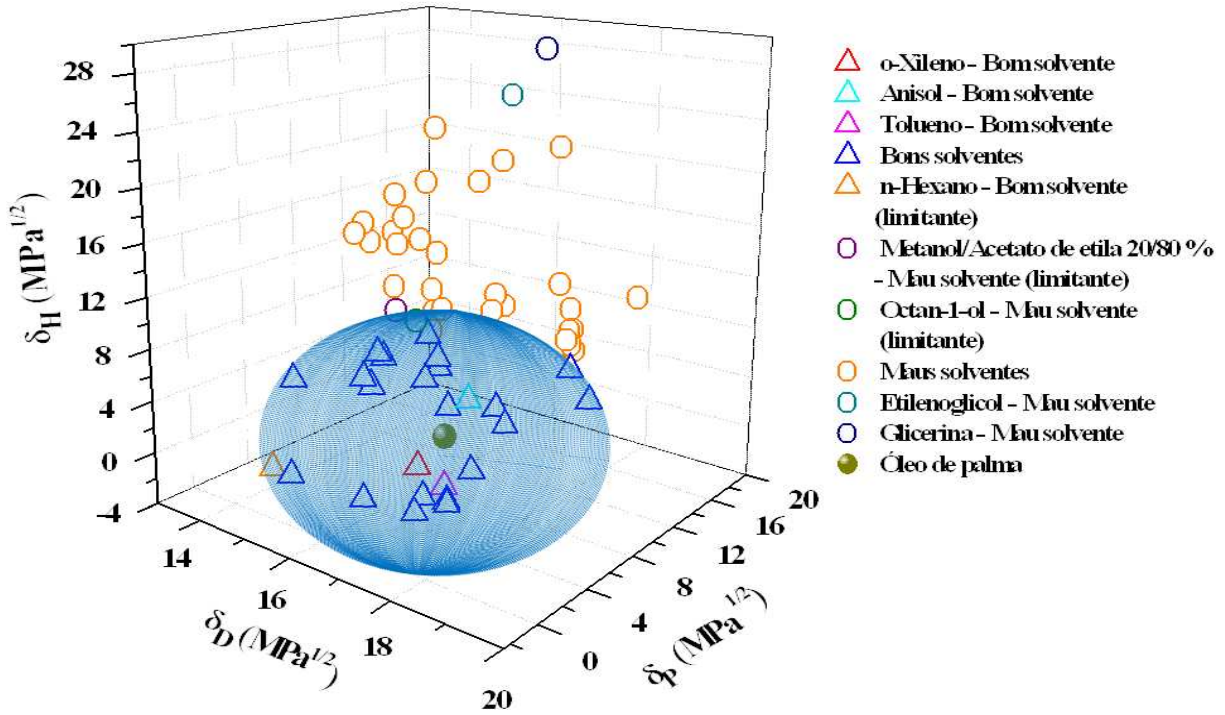
As Figuras 22-25 representam os gráficos tridimensionais para os óleos vegetais utilizados neste trabalho. Estas figuras expõem os melhores solventes, as anomalias, as misturas de solventes que possuem valores de $RED \approx 1,000$ (limitantes) e os piores solventes. Para melhorar a construção da região esférica (principalmente o eixo do δ_H) foram desconsiderados os parâmetros de solubilidade da água. Como os óleos de soja e fritura, possuem os mesmos valores de δ_D ; δ_P ; δ_H e R_0 , logo, ambos podem ser representados pela Figura 22.

Figura 22 - Região esférica para o óleo de soja.



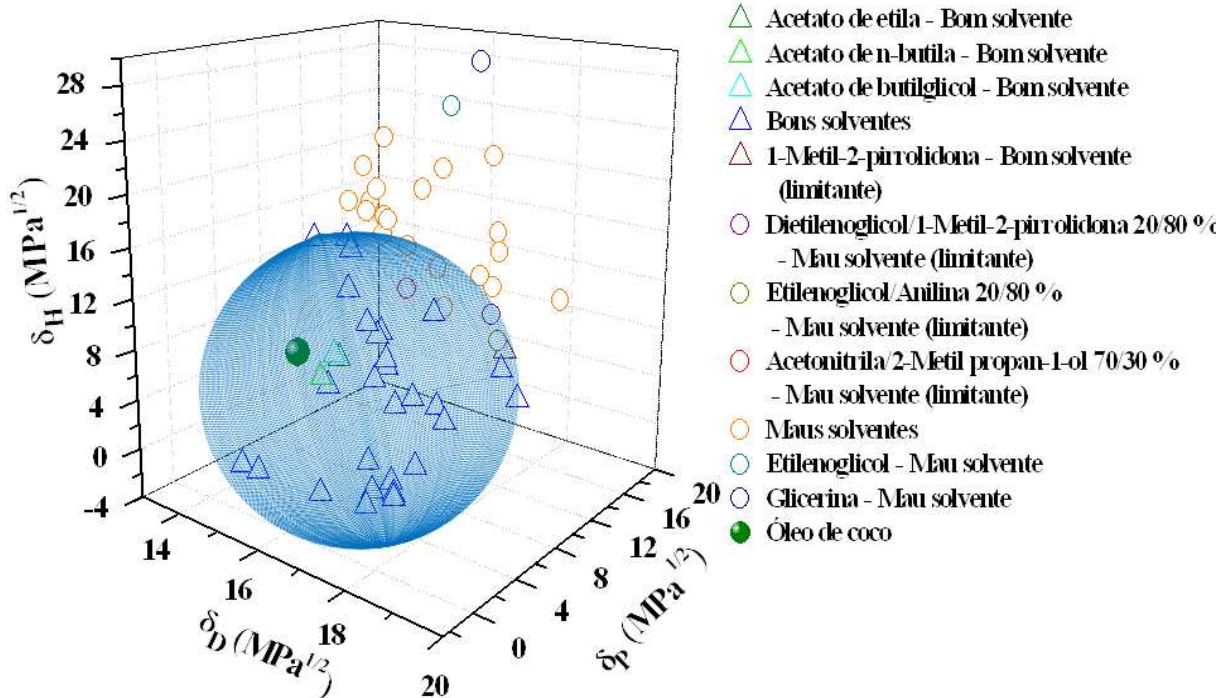
Fonte: (Próprio autor)

Figura 23 - Região esférica para o óleo de palma.



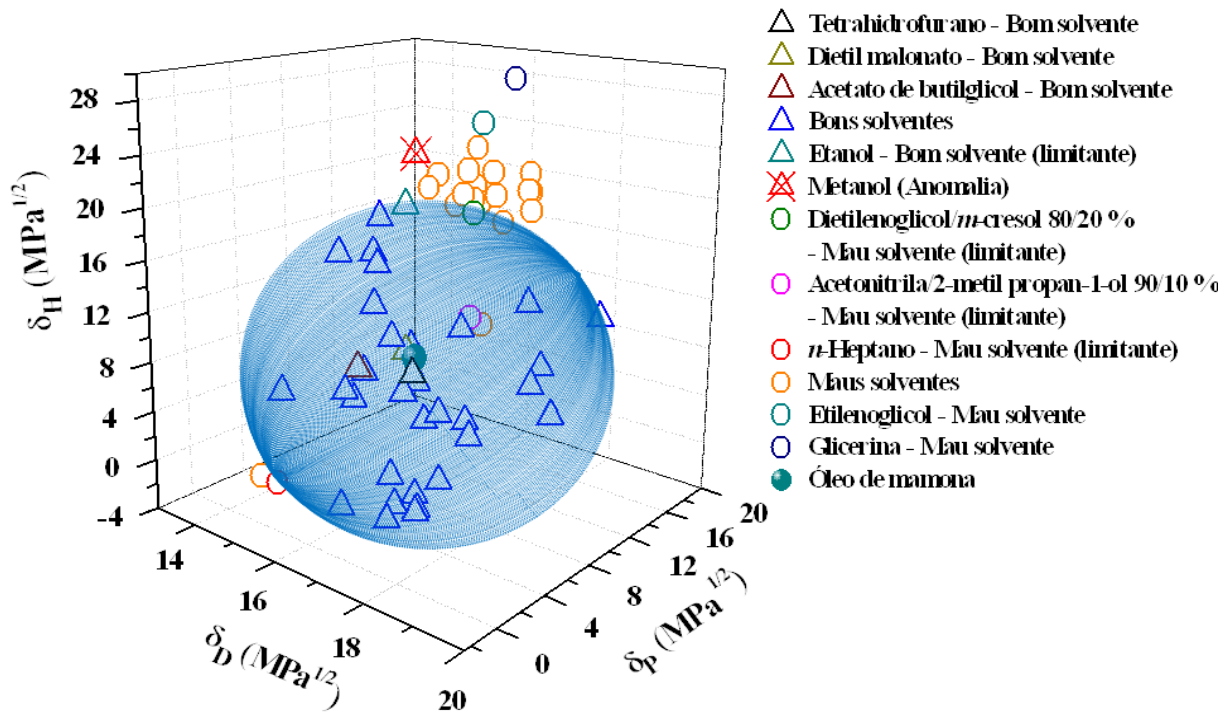
Fonte: (Próprio autor)

Figura 24 - Região esférica para o óleo de coco.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 25 - Região esférica para o óleo de mamona.



Fonte: (Próprio autor)

As Figuras 26-29 representam gráficos ternários para os óleos vegetais. Por meio destes gráficos triangulares, os solventes podem ser posicionados uns em relação aos outros em três direções. Em geral, nesse tipo de representação os solventes são agrupados mais próximos ao do vértice inferior direito do que os outros. Isso ocorre porque a força de dispersão está presente em todas as moléculas, polar ou não (Batista, 2010).

Figura 26 - Representação de um sistema ternário para o óleo de soja.

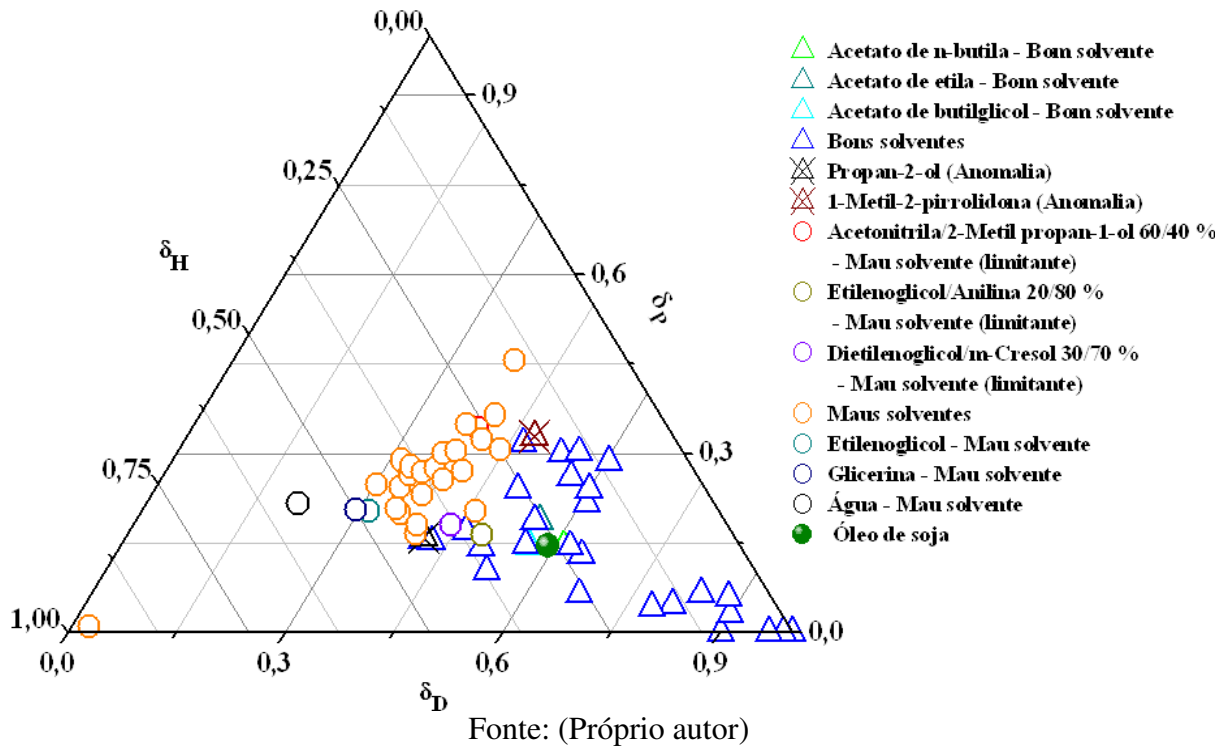


Figura 27 - Representação de um sistema ternário para o óleo de palma.

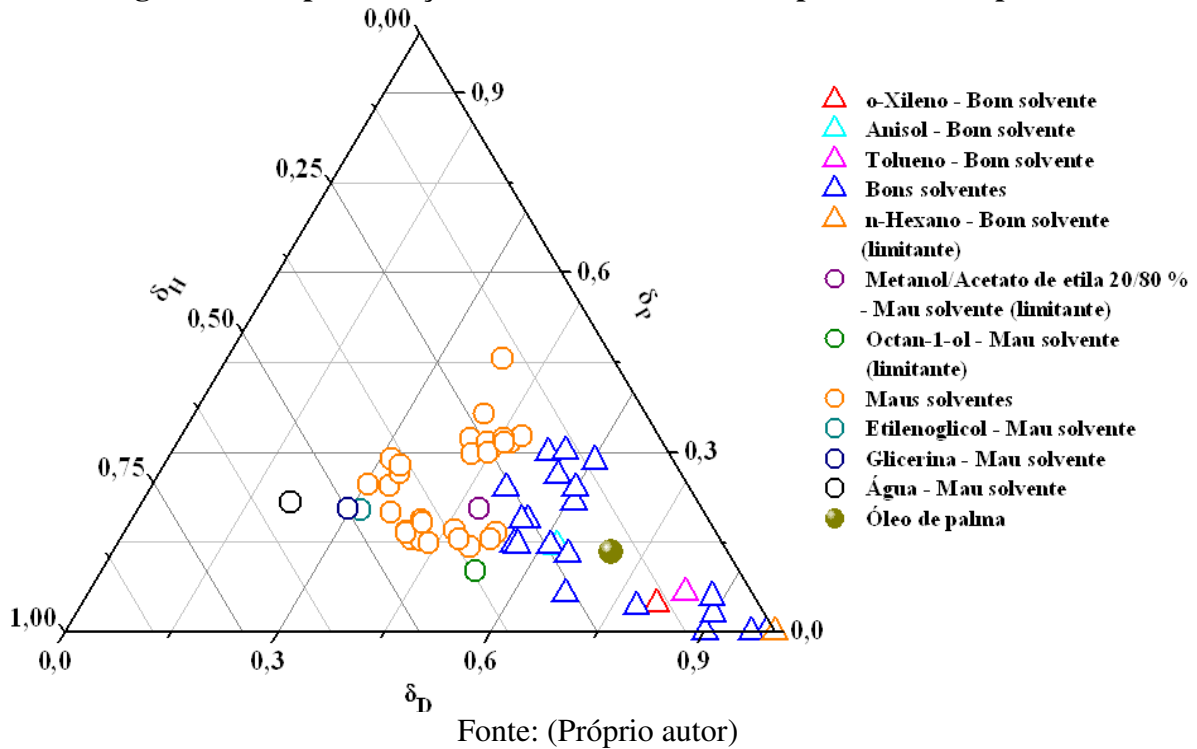
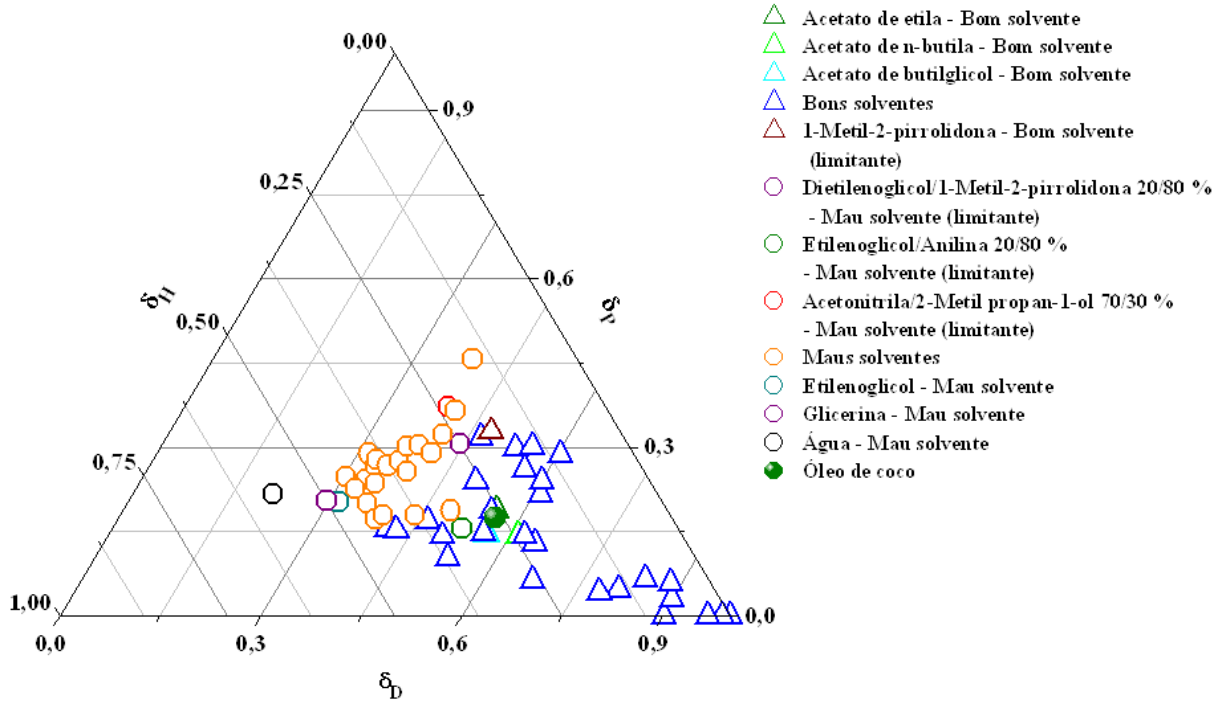
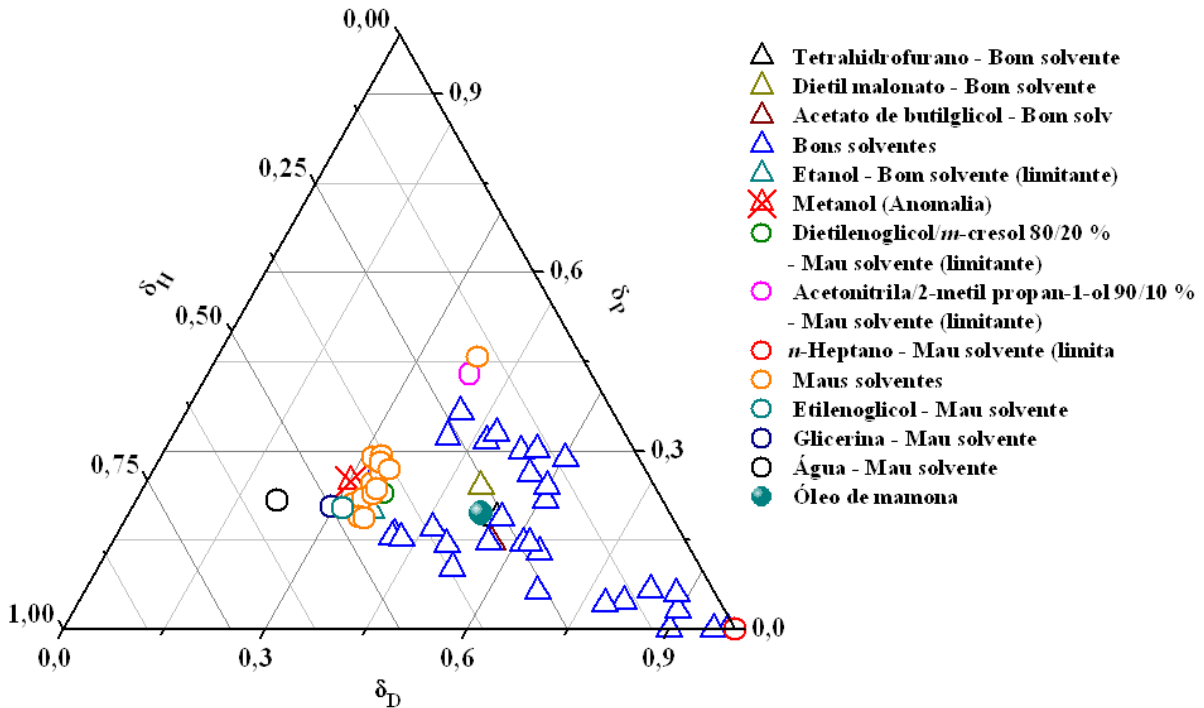


Figura 28 - Representação de um sistema ternário para o óleo de coco.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 29 - Representação de um sistema ternário para o óleo de mamona.

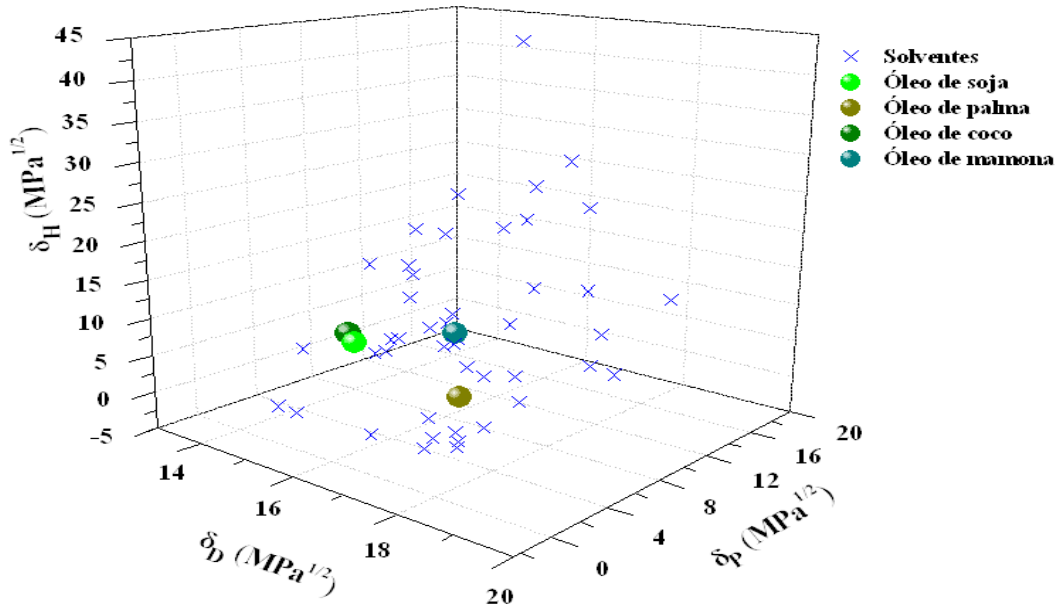


Fonte: (Próprio autor)

Os solventes e misturas de solventes foram bem representados nas Figuras 26-29, com uma boa separação entre bons solventes (próximos do vértice inferior direito) e maus solventes (centro do gráfico).

A Figura 30 mostra em um gráfico tridimensional, os parâmetros de solubilidade dos óleos de soja, palma, coco e mamona nos 45 solventes puros.

Figura 30 - Representação tridimensional dos óleos vegetais.

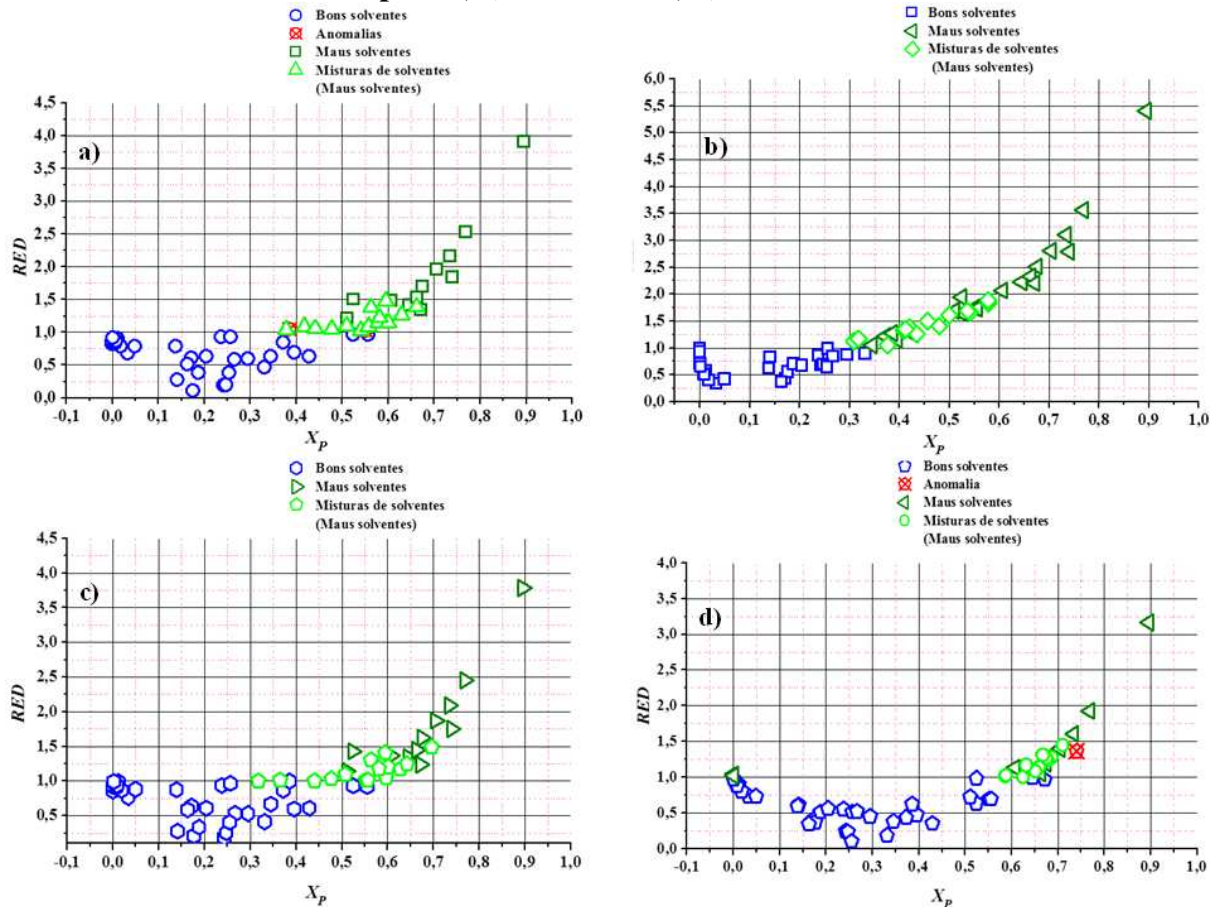


Fonte: (Próprio autor)

Como pode ser visto na Figura 30, os óleos de soja e coco estão localizados muito próximos (parâmetros de solubilidade semelhantes), entretanto, os óleos de palma e mamona, encontram-se um pouco distantes, devido aos seus valores de parâmetros de solubilidade distintos.

A Figura 31 representa os valores de *RED* dos solventes e misturas de solventes em relação as suas polaridades.

Figura 31 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes para a) óleo de soja, b) óleo de palma, c) óleo de coco, d) óleo de mamona.



Fonte: (Próprio autor)

De acordo com a Figura 31, nota-se que, grande parte dos solventes ou misturas de solventes (símbolos verdes) que possuem polaridade acima de 0,5 não dissolve os óleos de soja e coco, acima de 0,35 não dissolve o óleo de palma e acima de 0,6 não dissolve o óleo de mamona.

4.3 Validação do Método de Hansen Aplicado nos Óleos Vegetais

Para verificar a confiabilidade dos resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio da esfera de solubilidade dos óleos vegetais, um teste de validação foi realizado com base no cálculo de “RED” entre novas misturas de solventes (maus e bons solventes), através de um novo teste de solubilidade dessas novas misturas de solventes nos óleos vegetais. A Tabela 9 mostra os resultados do teste de solubilidade com novas misturas de solventes.

Tabela 9 - Solubilidade e valores de RED dos óleos vegetais em diferentes misturas de solventes.

| Mistura de solventes (vol %) | Óleos vegetais | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------|--------|-------|-------|------|-------|--------|-------|
| | Soja ou Fritura | | Palma | | Coco | | Mamona | |
| | ^b Sol | RED | Sol | RED | Sol | RED | Sol | RED |
| 1. ^a EG/hexan-1-ol 90/10 | I | 2,018 | I | 2,921 | I | 1,946 | I | 1,482 |
| 2. EG/hexan-1-ol 80/20 | I | 1,862 | I | 2,725 | I | 1,794 | I | 1,347 |
| 3. EG/hexan-1-ol 70/30 | I | 1,711 | I | 2,537 | I | 1,648 | I | 1,219 |
| 4. EG/hexan-1-ol 60/40 | I | 1,554 | I | 2,342 | I | 1,495 | I | 1,085 |
| 5. EG/hexan-1-ol 50/50 | I | 1,407 | I | 2,161 | I | 1,353 | S | 0,960 |
| 6. EG/hexan-1-ol 40/60 | I | 1,247 | I | 1,972 | I | 1,196 | S | 0,829 |
| 7. EG/hexan-1-ol 30/70 | I | 1,100 | I | 1,795 | I | 1,053 | S | 0,707 |
| 8. EG/hexan-1-ol 20/80 | S | 0,940 | I | 1,603 | S | 0,899 | S | 0,579 |
| 9. EG/hexan-1-ol 10/90 | S | 0,793 | I | 1,431 | S | 0,758 | S | 0,466 |
| 10. Etanolamina/butan-1-ol 90/10 | I | 1,858 | I | 2,680 | I | 1,770 | I | 1,306 |
| 11. Etanolamina/butan-1-ol 80/20 | I | 1,743 | I | 2,542 | I | 1,660 | I | 1,209 |
| 12. Etanolamina/butan-1-ol 70/30 | I | 1,644 | I | 2,425 | I | 1,565 | I | 1,127 |
| 13. Etanolamina/butan-1-ol 60/40 | I | 1,532 | I | 2,292 | I | 1,458 | I | 1,035 |
| 14. Etanolamina/butan-1-ol 50/50 | I | 1,430 | I | 2,175 | I | 1,362 | S | 0,954 |
| 15. Etanolamina/butan-1-ol 40/60 | I | 1,332 | I | 2,062 | I | 1,269 | S | 0,878 |
| 16. Etanolamina/butan-1-ol 30/70 | I | 1,227 | I | 1,942 | I | 1,171 | S | 0,799 |
| 17. Etanolamina/butan-1-ol 20/80 | I | 1,140 | I | 1,844 | I | 1,090 | S | 0,739 |
| 18. Etanolamina/butan-1-ol 10/90 | S | *1,044 | I | 1,736 | S | 0,993 | S | 0,676 |

^a Etilenoglicol; ^b Solubilidade (S = Solúvel e I = Insolúvel); * Anamolia.

De acordo com a Tabela 9, apenas a mistura etanolamina/butan-1-ol 10/90 % foi considerada anomalia para o óleo de soja, nesse caso, foi solúvel experimentalmente, entretanto, ficou fora da esfera de solubilidade. O restante das misturas de solventes foram bem sucedidas na solubilização dos óleos vegetais. Portanto, pode-se afirmar que os parâmetros de solubilidade e raio da esfera dos óleos vegetais apresentam valores com alta confiabilidade.

4.4 Características de Qualidade dos Biocombustíveis Metílicos

As características de qualidade dos biocombustíveis obtidos neste trabalho são relatadas na Tabela 10. Em relação aos rendimentos obtidos, apenas o biodiesel de mamona exibiu valor abaixo da norma européia EN 14214 e ANP brasileira 07/2008, que exigem um teor mínimo de éster de 96,5% em massa (cromatogramas dos ésteres metílicos estão disponíveis no Apêndice D). Os valores do índice de acidez para os biodieseis ficaram abaixo do limite recomendado pela ANP 05/2012 (0,5 mg KOH/g), em relação aos valores de massa específica a 20 °C, o biodiesel de mamona, foi o único que exibiu valor acima do recomendado pela ANP 05/2012 (Máximo 0,900 g/ml).

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis.

| Biodiesel | Rendimento (%) | Índice de acidez (mg KOH/g) | Índice de Viscosidade | Massa específica 20 °C (g/ml) | Viscosidade 40 °C (mm ² /s) |
|-----------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|--|
| Soja | 98,08 | 0,0858 | 249,0 | 0,885 | 4,131 |
| Fritura | 97,90 | 0,989 | 223,9 | 0,886 | 4,489 |
| Palma | 97,11 | 0,0950 | 195,2 | 0,876 | 4,702 |
| Coco | 97,46 | 0,0908 | 236,9 | 0,857 | 2,980 |
| Mamona | 90,84 | 0,075 | 50,0 | 0,915 | 18,835 |

4.5 Solubilidade dos Biocombustíveis

A Tabela 11 apresenta os resultados de solubilidade dos biocombustíveis nos 45 solventes puros. Os biodieseis de soja, fritura, palma e coco exibiram os mesmos resultados de solubilidade, apenas o biodiesel de mamona apresentou algumas diferenças, tais como, ser solúvel em metanol, trietilenoglicol, dimetilsulfóxido e ácido metanóico, solventes que possuem altos valores de parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio.

Tabela 11 - Solubilidade dos biocombustíveis nos 45 solventes puros.

| Solventes | Biodiesel | | | | |
|----------------------------|-----------|---------|-------|------|--------|
| | Soja | Fritura | Palma | Coco | Mamona |
| 1. <i>n</i> -Hexano | S | S | S | S | S |
| 2. <i>n</i> -Heptano | S | S | S | S | S |
| 3. Ciclohexano | S | S | S | S | S |
| 4. Benzeno | S | S | S | S | S |
| 5. <i>o</i> -Xileno | S | S | S | S | S |
| 6. Tolueno | S | S | S | S | S |
| 7. Etil benzeno | S | S | S | S | S |
| 8. Cumeno | S | S | S | S | S |
| 9. α -Metilestireno | S | S | S | S | S |
| 10. Metanol | I | I | I | I | S |
| 11. Etanol | S | S | S | S | S |
| 12. Propan-2-ol | S | S | S | S | S |
| 13. Octan-1-ol | S | S | S | S | S |
| 14. Hexan-1-ol | S | S | S | S | S |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | S | S | S | S | S |
| 16. Butan-1-ol | S | S | S | S | S |
| 17. Etilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 18. Dietilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 19. Trietilenoglicol | I | I | I | I | I |
| 20. Glicerina | I | I | I | I | S |
| 21. Acetato de butilglicol | S | S | S | S | S |
| 22. Acetona | S | S | S | S | S |
| 23. Ciclohexanona | S | S | S | S | S |

Tabela 11 – Continuação.

| Solventes | Biodiesel | | | | |
|---------------------------------|-----------|---------|-------|------|--------|
| | Soja | Fritura | Palma | Coco | Mamona |
| 23. Ciclohexanona | S | S | S | S | S |
| 24. Butanona | S | S | S | S | S |
| 25. 4-Metil pentan-2-ona | S | S | S | S | S |
| 26. Acetato de etila | S | S | S | S | S |
| 27. Acetato de <i>n</i> -butila | S | S | S | S | S |
| 28. <i>m</i> -Cresol | S | S | S | S | S |
| 29. Piridina | S | S | S | S | S |
| 30. Dimetilformamida | S | S | S | S | S |
| 31. 1-Metil-2-pirrolidona | S | S | S | S | S |
| 32. Acetonitrila | I | I | I | I | I |
| 33. Nitrobenzeno | S | S | S | S | S |
| 34. Dietil éter | S | S | S | S | S |
| 35. Anisol | S | S | S | S | S |
| 36. Tetrahidrofurano | S | S | S | S | S |
| 37. 1,4-Dioxano | S | S | S | S | S |
| 38. Dimetilsulfóxido | I | I | I | I | S |
| 39. Anilina | S | S | S | S | S |
| 40. Etanolamina | I | I | I | I | S |
| 41. Dietil malonato | S | S | S | S | S |
| 42. Tetracloroeto de carbono | S | S | S | S | S |
| 43. 1,2-Dicloroetano | S | S | S | S | S |
| 44. Ácido metanóico | I | I | I | I | S |
| 45. Água | I | I | I | I | I |

S = Solúvel; I = Insolúvel.

De acordo com esse resultado de solubilidade para o biodiesel de soja, foi criada uma segunda lista, denominada LPT-BIO (ver Tabela B2 do Apêndice B), constituída pela mistura dos seguintes solventes: Dietilenoglicol/etanol, dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona, glicerina/etanol, etanolamina/anilina, etilenoglicol/acetona, dietilenoglicol/*m*-cresol, etilenoglicol/propan-2-ol, etanolamina/dimetilformamida, dimetilsulfóxido/etanol, etanolamina/etanol, dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona, etilenoglicol/anilina, etilenoglicol/metanol/octan-1-ol e etilenoglicol/metanol/dimetilformamida. As séries consistem em razões de volumes (mau solvente/bom solvente) de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90. Para misturas de três solventes, as séries consistem em razões de volumes (mau solvente/mau solvente/bom solvente) de 50/40/10, 50/30/20, 50/20/30 e 50/10/40 para etilenoglicol/metanol/octan-1-ol; 50/30/20, 40/20/30 e 30/10/40 para etilenoglicol/metanol/dimetilformamida. Esta lista de misturas de solventes foi utilizada em um

novo ensaio de solubilidade dos biocombustíveis, com a finalidade de obter maior número de dados de solubilidade.

4.6 Parâmetros de Solubilidade Calculados para os Biocombustíveis Através dos Métodos de Contribuição de Grupos de van Krevelen e Stefanis-Panayiotou

Os parâmetros de solubilidade dos ésteres graxos metílicos presentes no biodiesel derivado dos óleos de soja, palma, coco e mamona, foram obtidos através dos métodos de contribuição de grupos de van Krevelen e Stefanis-Panayiotou (veja Tabela 12).

As Tabelas C1-C2 do Apêndice C exibem exemplos dos cálculos efetuados para os ésteres graxos metílicos, para cada um dos métodos de contribuição de grupos.

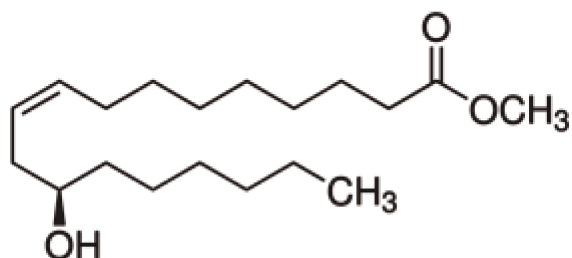
Tabela 12 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos ésteres graxos metílicos calculados pelos métodos de contribuição de grupos.

| Ésteres graxos metílicos | van Krevelen | | | Stefanis-Panayiotou | | | Média | | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|---------------------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | δ_D | δ_P | δ_H | ${}^m\delta_D$ | ${}^m\delta_P$ | ${}^m\delta_H$ |
| Caprilato de metila | 14,90 | 2,60 | 6,00 | 15,90 | 2,80 | 5,70 | 15,40 | 2,70 | 5,85 |
| Caprato de metila | 15,90 | 2,30 | 5,70 | 15,90 | 2,50 | 5,60 | 15,90 | 2,40 | 5,65 |
| Laurato de metila | 16,00 | 2,00 | 5,30 | 15,90 | 2,20 | 5,10 | 15,95 | 2,10 | 5,20 |
| Miristato de metila | 16,00 | 1,80 | 5,00 | 16,00 | 2,00 | 3,30 | 16,00 | 1,90 | 4,15 |
| Palmitato de metila | 15,90 | 1,50 | 4,50 | 16,00 | 1,70 | 2,60 | 15,95 | 1,60 | 3,55 |
| Estearato de metila | 15,80 | 1,40 | 4,50 | 16,00 | 1,40 | 1,80 | 15,90 | 1,40 | 3,15 |
| Oleato de metila | 16,00 | 1,50 | 4,60 | 16,20 | 1,50 | 2,40 | 16,10 | 1,50 | 3,50 |
| Linoleato de metila | 15,90 | 1,50 | 4,60 | 16,40 | 1,70 | 3,10 | 16,15 | 1,60 | 3,85 |
| Linolenato de metila | 15,70 | 1,50 | 4,60 | 16,60 | 1,80 | 3,70 | 16,15 | 1,65 | 4,15 |
| Ricinoleato de metila | 16,10 | 2,10 | 8,90 | 16,70 | 4,90 | 9,70 | 16,40 | 3,50 | 9,30 |

Para os parâmetros de solubilidade δ_D , δ_P e δ_H as unidades são em MPa^{1/2}

De acordo com a Tabela 12, os valores dos parâmetros de solubilidade δ_P e δ_H dos ésteres graxos saturados diminuem com o comprimento da cadeia carbônica e os parâmetros de solubilidade dos ésteres insaturados aumentam, de acordo com o aumento do número de insaturações. O grupo funcional (CCOO) é uma pequena porção dos ésteres graxos metílicos, o qual possui pequeno momento de dipolo e pouca habilidade de participar de ligações de hidrogênio. Por este motivo houve pouca variação nos valores de δ_P e δ_H para o caprilato e linolenato. A única exceção foi o ricinoleato, que possui um grupo funcional hidroxila no décimo segundo carbono (Figura 32), o que explica o maior valor obtido para o parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H), comparado com o obtido para os outros ésteres.

Figura 32 - Estrutura do ricinoleato de metila.



Fonte: (Perez, 2009)

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos biodieseis pelo método teórico.

Tabela 13 - Parâmetros de solubilidade dos biocombustíveis de acordo com a Equação (52).

| Biodiesel | δ_D MPa ^(1/2) | δ_P MPa ^(1/2) | δ_H MPa ^(1/2) | δ_T MPa ^(1/2) |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Soja | 16,14 | 1,57 | 3,76 | 16,62 |
| Palma | 16,06 | 1,55 | 3,55 | 16,52 |
| Coco | 15,96 | 1,99 | 4,72 | 16,76 |
| Mamona | 16,38 | 3,34 | 8,66 | 18,86 |

De acordo com a Tabela 13, os biodieseis de soja, palma e coco exibem valores muito próximos, a única exceção foi o biodiesel de mamona, que exibiu valores maiores de δ_P e δ_H . Esses valores são atribuídos ao ricinoleato de metila, principal constituinte (cerca de 90 % w/w) do biodiesel de mamona (Gustone, 2002).

4.6.1 Solubilidade Teórica dos Biocombustíveis

Os valores dos parâmetros de solubilidade, calculados pelos métodos de contribuição de grupos foram usados para o estudo teórico de solubilidade dos quatro biocombustíveis, nos solventes listados na Tabela 4, usando as metodologias desenvolvidas por van Krevelen (1990), Greenhalgh et al., (1999) e Bagley et al., (1971).

De acordo com a Equação (53), a sequência de solubilidade dos biocombustíveis nos solventes é exibida na Tabela 14. Os solventes, dietil éter, *o*-xileno e tolueno são os melhores solventes para os biodieseis de soja e palma, enquanto, o dietil éter, *o*-xileno e α -metilestireno foram melhores para o biodiesel de coco, e para o biodiesel de mamona foram o acetato de butilglicol, acetato de etila e tetrahidrofurano. No entanto, estes biocombustíveis não obedeceram

à abordagem de ($5 \leq \text{MPa}^{1/2}$). A variação do limite de solubilidade foi $\Delta\bar{\delta}$ 13,5-14,3 $\text{MPa}^{1/2}$ para solúveis e 14,0-16,0 $\text{MPa}^{1/2}$ para insolúveis.

Usando o modelo de solubilidade proposto por Greenhalgh et al., 1990 (veja Tabela 15), os solventes ciclohexano, 4-metilpentan-2-ona e acetato de *n*-butila foram os melhores para os biodieseis de soja, palma e coco. Para o biodiesel de mamona (com $\Delta\delta_T > 7 \text{MPa}^{1/2}$), os solventes α -metilestireno, butanona e nitrobenzeno foram os melhores. Para os solventes solúveis, teve uma variação do limite de solubilidade de $\Delta\delta_T$ (6,9-8,7 $\text{MPa}^{1/2}$) e para os insolúveis foi de $\Delta\delta_T$ (7,8-10,3 $\text{MPa}^{1/2}$).

De acordo com as previsões de solubilidade pela abordagem de Bagley (Tabela 16), os melhores solventes para os biodieseis de soja e palma foram, 4-metilpentan-2-ona, acetato de *n*-butila e *o*-xileno, para o biodiesel de coco os melhores solventes foram, 4-metilpentan-2-ona, acetato de *n*-butila e dietil éter dietílico. Já para o biodiesel de mamona o acetato de butilglicol, acetato de *n*-butila e tetrahidrofurano foram os melhores solventes. A variação do limite de solubilidade foi R_v 12,3-13,9 $\text{MPa}^{1/2}$ para solventes solúveis e 13,4-14,2 $\text{MPa}^{1/2}$ para os insolúveis.

Os solventes, acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido não foram classificados como "solúvel", porque o parâmetro polar (δ_p) previsto pela Equação (52) foi substancialmente mais baixo do que o esperado. Para etanol e metanol (Tabelas 14-16), uma possível explicação do seu comportamento é a possibilidade de que haja alguns aspectos de suas solubilidades que não são totalmente cobertos pelos métodos teóricos. Ainda sim os métodos teóricos de predição de solubilidade são ferramentas úteis para a seleção de um conjunto de solventes a serem empregados para determinação experimental de solubilidade (método clássico de Hansen).

Tabela 14 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de $\Delta\bar{\delta}$ e resultados experimentais.

| Biodiesel | $\Delta\bar{\delta}$ (MPa ^{1/2}) | Sequência de solventes ^a | Solubilidade ^b |
|-----------|---|---|--|
| Soja | < 14,3 | <i>o</i> -Xileno < Dietil éter < Tolueno \cong α -Metilestireno < Etil benzeno < Benzeno \cong Cumeno \cong Acetato de <i>n</i> -butila < Ciclohexano \cong Tetracloreto de carbono < <i>n</i> -Heptano \cong Anisol < <i>n</i> -Hexano < 4-Metilpentan-2-ona \cong 1,4-Dioxano < Acetato de etila < Acetato de butilglicol < Ciclohexanona < Tetrahydrofurano < 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < Butanona < Dietil malonato < Piridina \cong Anilina < Octan-1-ol < Acetona < Hexan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < 2-Metilpropan-1-ol < Propan-2-ol < Dimetilformamida. | Todos solúveis |
| | > 16,0 | Dimetilsulfóxido < Ácido fórmico < Acetonitrila < Etanol < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol |
| Palma | < 14,4 | <i>o</i> -Xileno < Tolueno \cong Dietil éter < α -Metilestireno < Etil benzeno < Cumeno < Benzeno < Acetato de <i>n</i> -butila < Ciclohexano < Tetracloreto de carbono < <i>n</i> -Heptano < Anisol < <i>n</i> -Hexano < 4-Metilpentan-2-ona \cong 1,4-Dioxano < Acetato de etila < Acetato de butilglicol \cong Ciclohexanona < Tetrahydrofurano < 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < Butanona < Dietil malonato < Piridina < Anilina < Octan-1-ol < Acetona < Hexan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < 2-Metilpropan-1-ol < Propan-2-ol < Dimetilformamida. | Todos solúveis |
| | > 16,0 | Dimetilsulfóxido < Acetonitrila < Ácido fórmico < Etanol < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol |
| Coco | < 13,9 | <i>o</i> -Xileno \cong Dietil éter < α -Metilestireno < Acetato de <i>n</i> -butila < Tolueno < Etil benzeno < Benzeno \cong Cumeno < Anisol < 4-Metilpentan-2-ona \cong 1,4-Dioxano \cong Tetracloreto de carbono < Ciclohexano < <i>n</i> -Heptano \cong Acetato de butilglicol \cong Acetato de etila < <i>n</i> -Hexano < Ciclohexanona < Tetrahydrofurano < 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < Dietil malonato < Butanona < Anilina < Piridina < Octan-1-ol < Acetona < Hexan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < 2-Metilpropan-1-ol < Propan-2-ol < Dimetilformamida. | Todos solúveis |
| | > 16,0 | Dimetilsulfóxido < Ácido fórmico < Acetonitrila < Etanol < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol |
| Mamona | < 13,5 | Acetato de butilglicol < Acetato de <i>n</i> -butila \cong Tetrahydrofurano < Acetato de etila \cong Anisol < Octan-1-ol \cong 1,4-Dioxano < Anilina < Dietil éter < Dietil malonato < Hexan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < Ciclohexanona < 4-Metilpentan-2-ona < α -Metilestireno < <i>o</i> -Xileno < Nitrobenzeno < Piridina < Butanona < Tolueno < 1,2-Dicloroetano < Acetona < Butan-1-ol < Benzeno \cong 2-Metilpropan-1-ol < Etil benzeno < Cumeno < Propan-2-ol < Tetracloreto de carbono < Ciclohexano < 1-Metil-2-Pirrolidona < <i>n</i> -Hexano \cong <i>n</i> -Heptano < Dimetilformamida < Ácido fórmico < Etanol < Dimetilsulfóxido < Trietilenoglicol. | Todos solúveis |
| | > 14,0 | Dietilenoglicol < Acetonitrila < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto a acetonitrila e metanol |

^aSequência de poder dos solventes obtidos usando a Equação (53); ^bDeterminado experimentalmente (Veja Tabela 12).

Tabela 15 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de $\Delta\delta_T$ e resultados experimentais.

| Biodiesel | $\Delta\delta_T$ (MPa ^{1/2}) | Sequência de solventes ^a | Solubilidade ^b |
|-----------|---|--|---|
| Soja | < 7,0 | Ciclohexano < 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < Dietil éter < Etil benzeno \cong Tetracloreto de carbono < <i>n</i> -Heptano \cong <i>o</i> -Xileno < Tolueno \cong Acetato de etila < Cumeno < <i>n</i> -Hexano < Acetato de butilglicol < Benzeno \cong 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < Butanona < α -Metilestireno < Anisol \cong Tetrahydrofurano < Ciclohexanona < Dietil malonato < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol \cong Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < 2-Metilpropan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 7,8 | Acetonitrila < Dimetilformamida < Ácido fórmico < Etanol < Dimetilsulfóxido < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto DMF ^c e etanol |
| Palma | < 7,0 | Ciclohexano < 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < Dietil éter < Tetracloreto de carbono < <i>n</i> -Heptano \cong <i>o</i> -Xileno \cong Etil benzeno < Tolueno \cong Cumeno \cong Acetato de etila < <i>n</i> -Hexano < Benzeno \cong Acetato de butilglicol \cong 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < α -Metilestireno \cong Butanona < Anisol \cong Tetrahydrofurano < Ciclohexanona < Dietil malonato < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol < Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < 2-Metilpropan-1-ol \cong <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 7,8 | Acetonitrila < Dimetilformamida < Ácido fórmico < Etanol < Dimetilsulfóxido < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto DMF e etanol |
| Coco | < 6,9 | Ciclohexano < 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < Dietil éter < Etil benzeno \cong Tetracloreto de carbono < <i>n</i> -Heptano \cong <i>o</i> -Xileno < Tolueno \cong Acetato de etila < Cumeno < <i>n</i> -Hexano < Acetato de butilglicol < Benzeno < 1,2-Dicloroetano < Nitrobenzeno < α -Metilestireno \cong Butanona < Anisol \cong Tetrahydrofurano < Ciclohexanona < Dietil malonato < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol < Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < 2-Metilpropan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 7,8 | Acetonitrila < Dimetilformamida < Ácido fórmico < Etanol < Dimetilsulfóxido < Trietilenoglicol < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o DMF e etanol |
| Mamona | < 8,7 | α -Metilestireno \cong Butanona \cong Nitrobenzeno < Benzeno < Acetato de butilglicol \cong 1,2-Dicloroetano < Anisol \cong Tetrahydrofurano < Tolueno \cong Cumeno \cong Ciclohexanona \cong Acetato de etila < Dietil malonato < <i>o</i> -Xileno \cong Etil benzeno \cong Tetracloreto de carbono < Acetona < Acetato de <i>n</i> -butila < 1,4-Dioxano < 4-Metilpentan-2-ona < Ciclohexano < Octan-1-ol \cong Hexan-1-ol < Piridina < Dietil éter < <i>n</i> -Heptano \cong Anilina < 2-Metilpropan-1-ol < <i>m</i> -Cresol < <i>n</i> -Hexano < 1-Metil-2-Pirrolidona < Butan-1-ol < Propan-2-ol < Acetonitrila < Dimetilformamida < Ácido fórmico < Etanol < Dimetilsulfóxido < Trietilenoglicol. | Todos solúveis |
| | > 10,3 | Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o metanol |

^aSequência de poder dos solventes obtidos usando a Equação (54); ^bDeterminado experimentalmente (Veja Tabela12); ^cDimetilformamida.

Tabela 16 - Sequência de solventes para os biocombustíveis de acordo com os valores de R_v e resultados experimentais.

| Biodiesel | R_v (MPa ^{1/2}) | Sequência de solventes ^a | Solubilidade ^b |
|-----------|--------------------------------|--|---|
| Soja | < 12,7 | 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < <i>o</i> -Xileno < Dietil éter < Acetato de etila < Ciclohexano \cong Nitrobenzeno < Etil benzeno < <i>n</i> -Heptano \cong Tolueno \cong 1,2-Dicloroetano < Acetato de butilglicol \cong Butanona < <i>n</i> -Hexano \cong Tetracloroeto de carbono < Cumeno < Benzeno < α -Metilestireno < Anisol < Tetrahidrofurano < Ciclohexanona \cong Dietil malonato < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol < Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < 2-Metilpropan-1-ol \cong Butan-1-ol < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 13,7 | Ácido fórmico < Dimetilformamida < Acetonitrila < Etanol < Trietilenoglicol < Dimetilsulfóxido < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol e DMF ^c |
| Palma | < 12,9 | 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < <i>o</i> -Xileno < Dietil éter < Ciclohexano < Acetato de etila < Etil benzeno \cong Nitrobenzeno < <i>n</i> -Heptano < Tolueno < 1,2-Dicloroetano < <i>n</i> -Hexano \cong Tetracloroeto de carbono < Cumeno \cong Acetato de butilglicol \cong Butanona < Benzeno < α -Metilestireno < Anisol < Tetrahidrofurano < Ciclohexanona < Dietil malonato < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol < Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < <i>m</i> -Cresol < 1-Metil-2-Pirrolidona < 2-Metilpropan-1-ol \cong Butan-1-ol < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 13,9 | Ácido fórmico < Dimetilformamida < Acetonitrila < Etanol < Trietilenoglicol < Dimetilsulfóxido < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol e DMF |
| Coco | < 12,3 | 4-Metilpentan-2-ona < Acetato de <i>n</i> -butila < Dietil éter < Acetato de etila < <i>o</i> -Xileno < Nitrobenzeno < Acetato de butilglicol < Ciclohexano < Etil benzeno < <i>n</i> -Heptano \cong Tolueno \cong 1,2-Dicloroetano < Butanona < <i>n</i> -Hexano < Anisol \cong Tetrahidrofurano \cong Tetracloroeto de carbono < Benzeno \cong Cumeno \cong α -Metilestireno < Dietil malonato < Ciclohexanona < Acetona < 1,4-Dioxano < Octan-1-ol < Hexan-1-ol < Piridina < Anilina < <i>m</i> -Cresol < 2-Metilpropan-1-ol \cong Butan-1-ol < 1-Metil-2-Pirrolidona < Propan-2-ol. | Todos solúveis |
| | > 13,4 | Ácido fórmico < Dimetilformamida < Acetonitrila < Etanol < Trietilenoglicol < Dimetilsulfóxido < Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o etanol e DMF |
| Mamona | < 13,9 | Acetato de butilglicol < Acetato de etila < Tetrahidrofurano < Dietil malonato < Acetato de <i>n</i> -butila < Octan-1-ol < Anisol < Hexan-1-ol < Acetona < Nitrobenzeno < 4-Metilpentan-2-ona < Butanona < 1,4-Dioxano < Dietil éter < Ciclohexanona < <i>m</i> -Cresol < <i>o</i> -Xileno < α -Metilestireno < 1,2-Dicloroetano < Anilina < Butan-1-ol < Tolueno < 2-Metilpropan-1-ol < Benzeno < Etil benzeno < Propan-2-ol < Cumeno < Tetracloroeto de carbono < Ciclohexano < Ácido fórmico < Piridina < <i>n</i> -Heptano < <i>n</i> -Hexano < 1-Metil-2-Pirrolidona < Etanol < Dimetilformamida < Trietilenoglicol < Acetonitrila. | Todos solúveis |
| | > 14,2 | Dietilenoglicol < Metanol < Etanolamina < Etilenoglicol < Glicerina < Água. | Todos insolúveis exceto o metanol |

^aSequência de poder dos solventes obtidos usando a Equação (55); ^bDeterminado experimentalmente (Veja Tabela12); ^cDimetilformamida.

4.7 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade dos Biocombustíveis

Para determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos biocombustíveis, foi empregado o mesmo procedimento que foi usado, ou seja, dados de δ_D , δ_P e δ_H dos 45 solventes e dos 15 tipos de misturas de solventes, totalizando 60 testes de interação. A Tabela 17 apresenta os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio de interação dos biocombustíveis.

Tabela 17 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para os biodieseis.

| Biodiesel | δ_D MPa ^(1/2) | δ_P MPa ^(1/2) | δ_H MPa ^(1/2) | δ_T MPa ^(1/2) | R_0 MPa ^(1/2) | Anomalia | Ajuste de dados |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------|
| Soja | 15,03 | 3,69 | 8,92 | 17,86 | 11,33 | 1 | 0,993 |
| Fritura | 15,03 | 3,69 | 8,92 | 17,86 | 11,33 | 1 | 0,993 |
| Palma | 15,43 | 5,28 | 6,61 | 17,60 | 10,54 | 1 | 0,955 |
| Coco | 15,12 | 3,99 | 9,25 | 18,17 | 10,92 | 1 | 0,993 |
| Mamona | 16,10 | 6,72 | 9,11 | 19,68 | 11,78 | 1 | 0,956 |

Os biodieseis de soja e fritura apresentaram o mesmo resultado de solubilidade, conseqüentemente, exibem os mesmos valores de δ_D , δ_P e δ_H e R_0 . Os valores dos ajustes dos dados foram inferiores a 1,000, devido à presença de anomalias. Neste caso, o etanol (anomalia) foi o solvente que dissolveu o biodiesel de soja, o biodiesel de palma e o biodiesel de coco, porém, ficou fora das esferas de solubilidade, e o metanol foi à anomalia para o biodiesel de mamona.

Os valores obtidos dos parâmetros de solubilidade de Hansen do biodiesel de soja (δ_D , δ_P , $\delta_H = 15,03; 3,69; 8,92$) e do biodiesel de coco (δ_D , δ_P , $\delta_H = 15,12; 3,99; 9,25$) foram muito similares, devido às pequenas diferenças na solubilidade entre as misturas dos solventes. Por exemplo, o biodiesel de soja foi insolúvel em dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 70/30 %, dietilenoglicol/*m*-cresol 70/30 % e etanolamina/etanol 60/40 %, enquanto o biodiesel de coco não solubilizou em 80/20 %, 80/20 % e 70/30 %, esses valores são suficientes para gerar uma pequena diferença entre os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

De acordo com a Tabela 17, os parâmetros de solubilidade de Hansen do biodiesel de soja apresentaram valores ligeiramente diferentes daqueles relatados por Thiebaud-Roux e De Caro (2007) (δ_D , δ_P , $\delta_H = 16,6; 5,2; 8,2$) em 60 solventes e por Srinivas et al., (2009) (δ_D , δ_P , $\delta_H = 15,40; 5,81; 4,99$) em outros 41 solventes. Embora, ambos tenham sido criados através de um

programa em ambiente MATLAB[®] com algoritmo semelhante ao proposto por esse trabalho, estes valores diferem (δ_D , δ_P , δ_H), por se tratar de diferentes solventes.

A Tabela 18 apresenta os valores de *RED* dos biocombustíveis nos 45 solventes puros e das misturas de solventes. Os solventes, acetato de butilglicol, acetato de etila e acetato de *n*-butila foram os melhores para os biodieseis de soja e coco, para o biodiesel de palma os melhores solventes foram o acetato de etila, acetato de *n*-butila e tetrahidrofurano e para o biodiesel de mamona os solventes foram o dietil malonato, tetrahidrofurano e acetato de etila. Portanto, esses solventes são os ideais para solubilizar cada biocombustível.

Tabela 18 - Valores de *RED* dos solventes e misturas de solventes para os biodieseis.

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Biodiesel | Biodiesel | Biodiesel | Biodiesel |
|---------------------------------|----------------------------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | de soja ou fritura | de coco | de palma | de mamona |
| | | | | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 1. <i>n</i> -Hexane | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 0,853 | 0,923 | 0,809 | 0,982 |
| 2. <i>n</i> -Heptano | 15,3 | 0,0 | 0,0 | 0,854 | 0,922 | 0,803 | 0,971 |
| 3. Ciclohexano | 16,8 | 0,0 | 0,2 | 0,893 | 0,956 | 0,830 | 0,955 |
| 4. Benzeno | 18,4 | 0,0 | 2,0 | 0,913 | 0,966 | 0,872 | 0,918 |
| 5. <i>o</i> -Xileno | 17,6 | 1,0 | 3,1 | 0,726 | 0,773 | 0,667 | 0,749 |
| 6. Tolueno | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 0,830 | 0,880 | 0,751 | 0,820 |
| 7. Etil benzeno | 17,8 | 0,6 | 1,4 | 0,869 | 0,923 | 0,802 | 0,884 |
| 8. Cumeno | 18,1 | 1,2 | 1,2 | 0,898 | 0,951 | 0,819 | 0,887 |
| 9. α - Metil estireno | 18,6 | 1,0 | 4,1 | 0,797 | 0,838 | 0,764 | 0,773 |
| 10. Metanol | 15,1 | 12,3 | 22,3 | 1,404 | 1,416 | 1,632 | 1,277* |
| 11. Etanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 1,038* | 1,036* | 1,260* | 0,892 |
| 12. Propan-2-ol | 15,8 | 6,1 | 16,4 | 0,707 | 0,694 | 0,935 | 0,623 |
| 13. Octan-1-ol | 17,0 | 3,3 | 11,9 | 0,438 | 0,426 | 0,613 | 0,405 |
| 14. Hexan-1-ol | 15,9 | 5,8 | 12,5 | 0,398 | 0,369 | 0,568 | 0,300 |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | 15,1 | 5,7 | 15,9 | 0,641 | 0,629 | 0,884 | 0,607 |
| 16. <i>n</i> -Butanol | 16,0 | 5,7 | 15,8 | 0,655 | 0,640 | 0,879 | 0,575 |
| 17. EG ^a | 17,0 | 11,0 | 26,0 | 1,676 | 1,698 | 1,941 | 1,487 |
| 18. Dietilenoglicol | 16,6 | 12,0 | 20,7 | 1,302 | 1,308 | 1,497 | 1,084 |
| 19. Trietilenoglicol | 16,0 | 12,5 | 18,6 | 1,168 | 1,169 | 1,332 | 0,943 |
| 20. Glicerina | 17,4 | 12,1 | 29,3 | 1,990 | 2,023 | 2,279 | 1,787 |
| 21. Acetato de butilglicol | 16,0 | 4,1 | 8,2 | 0,187 | 0,187 | 0,216 | 0,236 |
| 22. Acetona | 15,5 | 10,4 | 7,0 | 0,622 | 0,626 | 0,487 | 0,374 |
| 23. Ciclohexanona | 17,8 | 6,3 | 5,1 | 0,637 | 0,655 | 0,482 | 0,448 |
| 24. Butanona | 16,0 | 9,0 | 5,1 | 0,602 | 0,617 | 0,396 | 0,392 |
| 25. 4-Metil pentan-2-ona | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 0,478 | 0,510 | 0,252 | 0,450 |
| 26. Acetato de etila | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 0,249 | 0,255 | 0,089 | 0,208 |
| 27. Acetato de <i>n</i> -butila | 15,8 | 3,7 | 6,3 | 0,269 | 0,298 | 0,168 | 0,354 |
| 28. <i>m</i> -Cresol | 18,0 | 5,1 | 12,9 | 0,643 | 0,632 | 0,771 | 0,476 |
| 29. Piridina | 19,0 | 8,8 | 5,9 | 0,875 | 0,890 | 0,758 | 0,590 |
| 30. DMF ^b | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 1,000 | 1,000 | 0,988 | 0,659 |
| 31. 1MP ^c | 18,0 | 12,3 | 7,2 | 0,936 | 0,944 | 0,827 | 0,595 |

Tabela 18 – Continuação.

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Biodiesel de soja ou fritura | Biodiesel de coco | Biodiesel de palma | Biodiesel de mamona |
|--|----------------------------------|------------|------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 32. Acetonitrila | 15,3 | 18,0 | 6,1 | 1,288 | 1,315 | 1,208 | 1,000 |
| 33. Nitrobenzeno | 15,8 | 8,6 | 5,1 | 0,623 | 0,644 | 0,401 | 0,457 |
| 34. Dietiléter | 14,5 | 2,9 | 5,1 | 0,357 | 0,409 | 0,321 | 0,543 |
| 35. Anisol | 17,8 | 4,1 | 6,7 | 0,528 | 0,543 | 0,463 | 0,418 |
| 36. Tetrahidrofurano | 16,8 | 5,7 | 8,0 | 0,369 | 0,363 | 0,294 | 0,175 |
| 37. 1,4-Dioxano | 19,0 | 1,8 | 7,4 | 0,733 | 0,757 | 0,757 | 0,662 |
| 38. DMSO ^d | 18,4 | 16,4 | 10,2 | 1,275 | 1,288 | 1,244 | 0,914 |
| 39. Anilina | 19,4 | 5,1 | 10,2 | 0,790 | 0,794 | 0,827 | 0,584 |
| 40. Etanolamina | 17,0 | 15,5 | 21,2 | 1,543 | 1,256 | 1,716 | 1,277 |
| 41. Dietil malonato | 16,1 | 7,7 | 8,3 | 0,405 | 0,394 | 0,307 | 0,108 |
| 42. Tetracloroeto de carbono | 17,8 | 0,0 | 0,6 | 0,941 | 1,000 | 0,882 | 0,965 |
| 43. 1,2-Dicloroetano | 16,5 | 7,8 | 3,0 | 0,687 | 0,716 | 0,465 | 0,531 |
| 44. Ácido metanóico | 14,3 | 11,9 | 16,6 | 1,000 | 1,000 | 1,157 | 0,831 |
| 45. Água | 15,5 | 16,0 | 42,3 | 3,141 | 3,220 | 3,536 | 2,927 |
| Mistura de solventes (vol %) | | | | | | | |
| 46. Dietilenoglicol/etanol 90/10 | 16,5 | 11,7 | 20,6 | - | - | - | 1,065 |
| 47. Dietilenoglicol/etanol 70/30 | 16,4 | 11,0 | 20,3 | - | 1,221 | - | - |
| 48. Dietilenoglicol/etanol 60/40 | 16,3 | 10,7 | 20,2 | 1,193 | 1,195 | 1,398 | - |
| 49. Dietilenoglicol/etanol 50/50 | 16,2 | 10,4 | 20,1 | 1,169 | - | 1,377 | - |
| 50. DMSO/IMP 80/20 | 18,3 | 15,6 | 9,6 | 1,543 | 1,212 | - | - |
| 51. DMSO/IMP 70/30 | 18,3 | 15,2 | 9,3 | - | - | 1,117 | - |
| 52. Glicerina/etanol 70/30 | 16,6 | 10,5 | 24,4 | - | - | - | 1,339 |
| 53. Glicerina/etanol 60/40 | 16,8 | 10,8 | 25,3 | - | - | - | 1,422 |
| 54. Glicerina/etanol 50/50 | 16,8 | 10,5 | 24,4 | - | - | - | 1,339 |
| 55. Glicerina/etanol 40/60 | 16,4 | 10,1 | 23,4 | - | 1,430 | - | - |
| 56. Glicerina/etanol 30/70 | 16,3 | 9,8 | 22,4 | 1,000 | - | 1,567 | - |
| 57. Etanolamina/anilina 90/10 | 17,2 | 14,5 | 20,1 | 3,141 | - | - | 1,158 |
| 58. Etanolamina/anilina 50/50 | 18,2 | 10,3 | 15,7 | - | 1,000 | - | - |
| 59. Etanolamina/anilina 40/60 | 18,4 | 9,3 | 14,6 | - | - | 1,018 | - |
| 60. EG/acetona 80/20 | 16,7 | 10,9 | 22,2 | - | - | - | 1,170 |
| 61. EG/acetona 70/30 | 16,6 | 10,8 | 20,3 | - | - | - | 1,014 |
| 62. EG/acetona 60/40 | 16,4 | 10,8 | 18,4 | 1,071 | 1,070 | - | - |
| 63. EG/acetona 50/50 | 16,3 | 10,7 | 16,5 | - | - | 1,082 | - |
| 64. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 90/10 | 16,7 | 11,3 | 19,9 | - | - | - | 1,000 |
| 65. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 80/20 | 16,9 | 10,6 | 19,1 | - | 1,135 | - | - |
| 66. Dietilenoglicol/ <i>m</i> -cresol 70/30 | 17,0 | 9,9 | 18,4 | 1,059 | - | 1,238 | - |
| 67. EG/propan-2-ol 80/20 | 16,8 | 10,0 | 24,1 | - | - | - | 1,308 |
| 68. EG/propan-2-ol 70/30 | 16,6 | 9,5 | 23,1 | - | - | - | 1,214 |

Tabela 18 – Continuação.

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Biodiesel de soja ou fritura | Biodiesel de coco | Biodiesel de palma | Biodiesel de mamona |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------|------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | RED | RED | RED | RED |
| 69. EG/propan-2-ol 60/40 | 16,5 | 9,0 | 22,2 | 1,287 | 1,296 | - | - |
| 70. EG/propan-2-ol 50/50 | 16,4 | 8,6 | 21,2 | - | - | 1,431 | - |
| 71. Etanolamina/DMF 60/40 | 17,2 | 14,8 | 17,2 | 1,282 | 1,286 | - | - |
| 72. Etanolamina/DMF 40/60 | 17,2 | 14,4 | 15,3 | - | - | 1,241 | - |
| 73. DMSO/etanol 90/10 | 18,1 | 15,6 | 11,1 | 1,198 | 1,206 | - | - |
| 74. DMSO/etanol 80/20 | 17,9 | 14,9 | 12,0 | - | - | 1,146 | - |
| 75. Etanolamina/etanol 70/30 | 16,6 | 13,5 | 20,7 | - | 1,389 | - | - |
| 76. Etanolamina/etanol 60/40 | 16,5 | 12,8 | 20,5 | 1,326 | - | - | - |
| 77. Etanolamina/etanol 40/60 | 16,3 | 11,5 | 20,1 | - | - | 1,419 | - |
| 78. Dietilenoglicol/IMP 90/10 | 16,7 | 12,1 | 19,6 | - | - | - | 1,002 |
| 79. Dietilenoglicol/IMP 60/40 | 17,2 | 12,1 | 15,3 | 1,007 | 1,001 | - | - |
| 80. Dietilenoglicol/IMP 50/50 | 17,3 | 12,2 | 14,0 | - | - | 1,024 | - |
| 81. EG/anilina 80/20 | 17,5 | 9,8 | 22,8 | - | - | - | 1,214 |
| 82. EG/anilina 70/30 | 17,7 | 9,2 | 21,3 | - | - | - | 1,090 |
| 83. EG/anilina 50/50 | 18,2 | 8,1 | 18,1 | 1,197 | 1,056 | - | - |
| 84. EG/anilina 40/60 | 18,4 | 7,5 | 16,5 | - | - | 1,114 | - |
| 85. EG/metanol/octan-1-ol 50/40/10 | 16,2 | 10,8 | 23,1 | - | - | - | 1,237 |
| 86. EG/metanol/Octan-1-ol 50/20/30 | 16,6 | 9,0 | 21,0 | 1,197 | 1,200 | 1,427 | - |
| 87. EG/metanol/DMF 50/30/20 | 16,5 | 11,9 | 22,0 | - | - | - | 1,181 |
| 88. EG/metanol/DMF 50/10/40 | 17,0 | 12,2 | 19,8 | 1,268 | 1,271 | 1,444 | - |

^aÉtilenoglicol; ^bDimetilformamida; ^c1-Metil-2-pirrolidona; ^dDimetilsulfóxido; ^eAnomalia

Para o biodiesel de palma (δ_D , δ_P , $\delta_H = 15,43; 5,28; 6,61$), o valor de δ_D foi muito semelhante aos dos biodieseis de soja e coco, entretanto, o δ_P foi maior e δ_H foi menor. O menor valor para δ_H foi devido aos dados de solubilidade das seguintes misturas de solventes, etanolamina/anilina 40/60 %, etanolamina/dimetilformamida 40/60 %, dimetilsulfóxido/etanol 80/20 %, etanolamina/etanol 40/60 % e etilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 50/50 % são proporções, nos quais, os biodieseis de soja e coco foram solúveis.

O biodiesel de mamona apresentou valores mais elevados de (δ_D , $\delta_P = 16,10, 6,72$), uma vez que ricinoleato de metila contém um grupo hidroxila, o que aumenta a sua solubilidade em solventes que exibem fortes ligações de hidrogênio, tais como o metanol e etanol. Além disso, a presença de um grupo hidroxila no biodiesel de mamona aumenta o seu poder de lubrificação, e por isso, é um excelente candidato para o uso como um aditivo em produtos à base de um lubrificante de óleo mineral (Perez, 2009).

De acordo com a Tabela 18, os solventes e misturas de solventes que limitaram a região de solubilidade dos biodieseis foram: Dimetilformamida, ácido metanóico, etanolamina/anilina 50/50 % e dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 60/40 % para o biodiesel de soja; dimetilformamida, etanolamina/anilina 60/40 %, dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 60/40 % e etilenoglicol/acetona 50/50 % para o biodiesel de palma; dimetilformamida, tetracloreto de carbono, ácido metanóico, etanolamina/anilina 50/50 % e dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona para o biodiesel de coco; acetonitrila, dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 90/10 %, etilenoglicol/acetona 70/30 % e dietilenoglicol/*m*-cresol 90/10 % para o biodiesel de mamona.

As Figuras 33-36 representam os gráficos para os biocombustíveis. Estas figuras expõem os melhores solventes, as anomalias, os solventes ou as misturas de solventes que possuem valores de RED ≈ 1 (limitantes) e os piores solventes. Para melhorar a construção da região esférica (principalmente o eixo do δ_H) foram desconsiderados os parâmetros de solubilidade da água. Como os biodieseis de soja e fritura possuem os mesmos valores de δ_D ; δ_P ; δ_H e R_0 , ambos podem ser representados pela Figura 33.

Figura 33 - Região esférica para o biodiesel de soja.

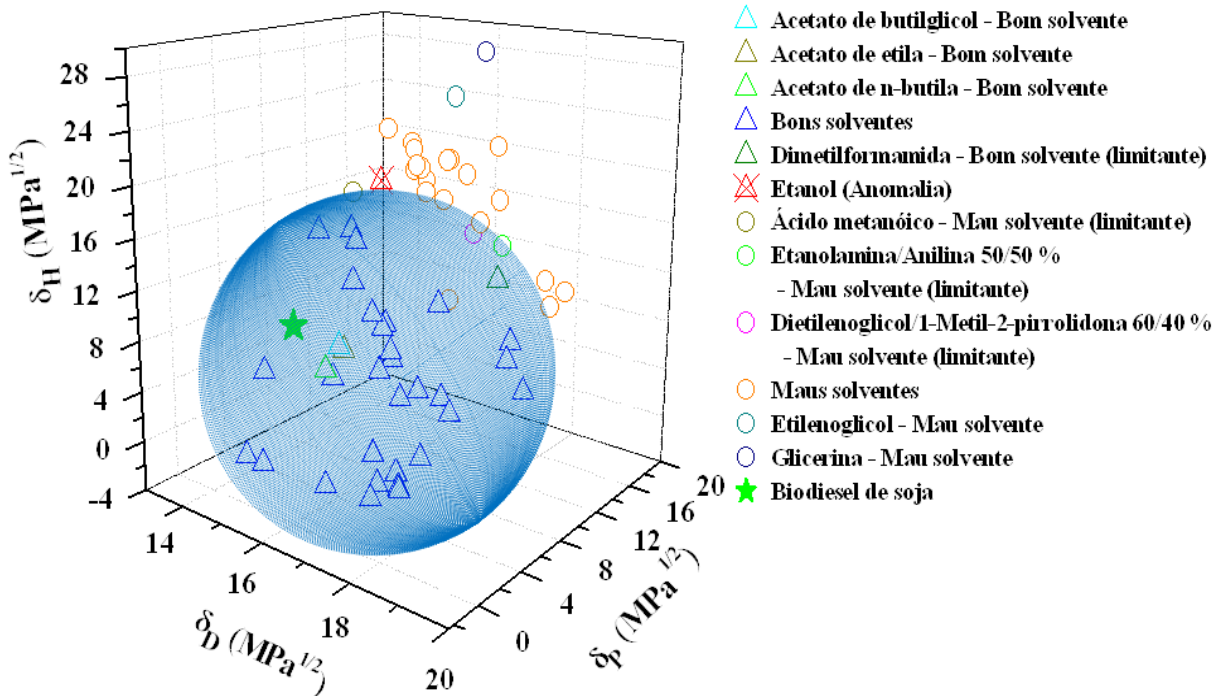
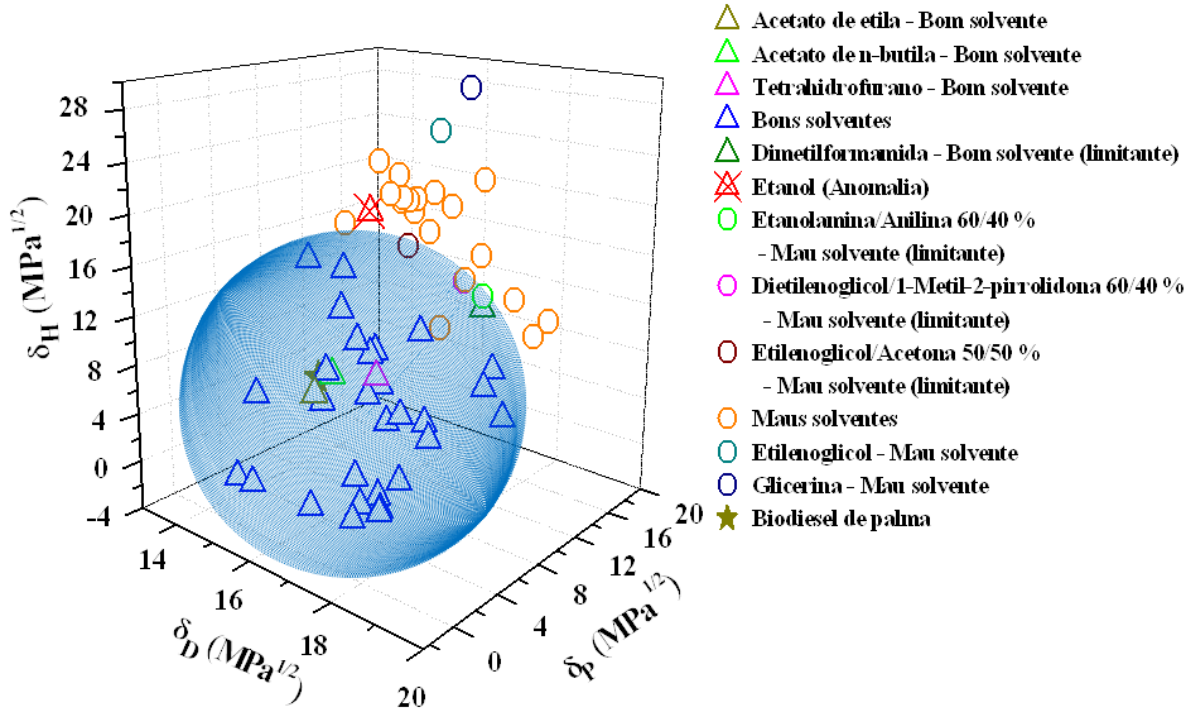
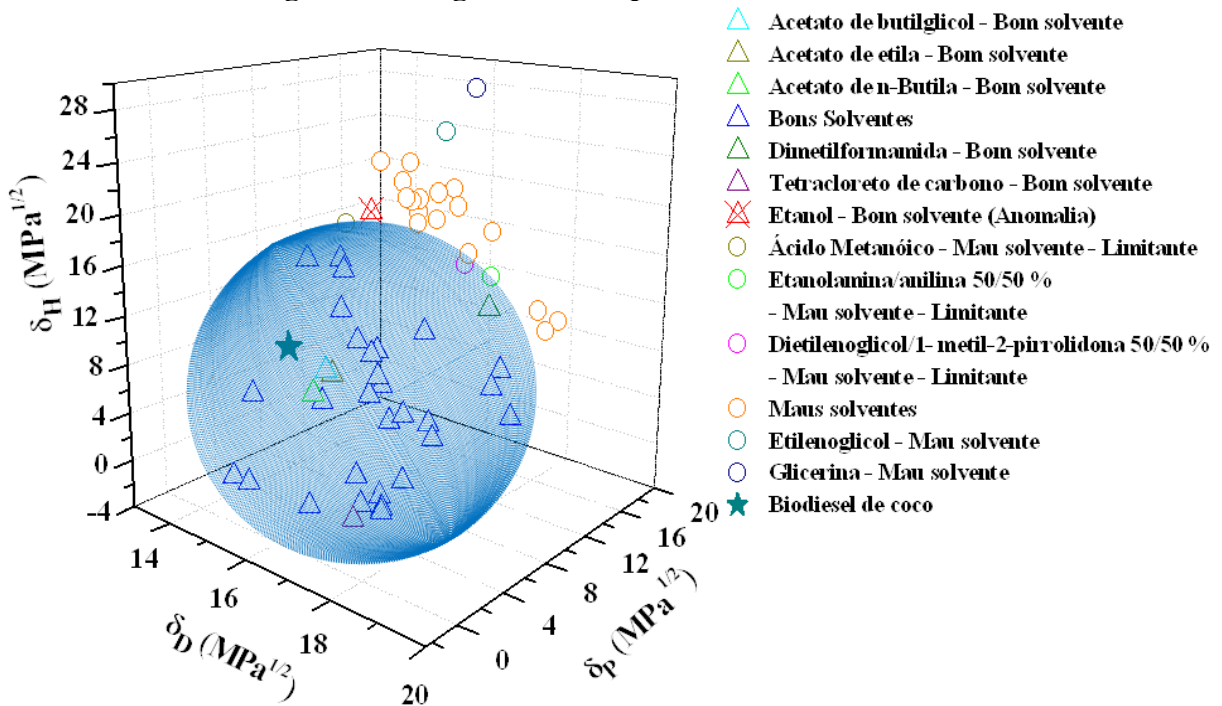


Figura 34 - Região esférica para o biodiesel de palma.



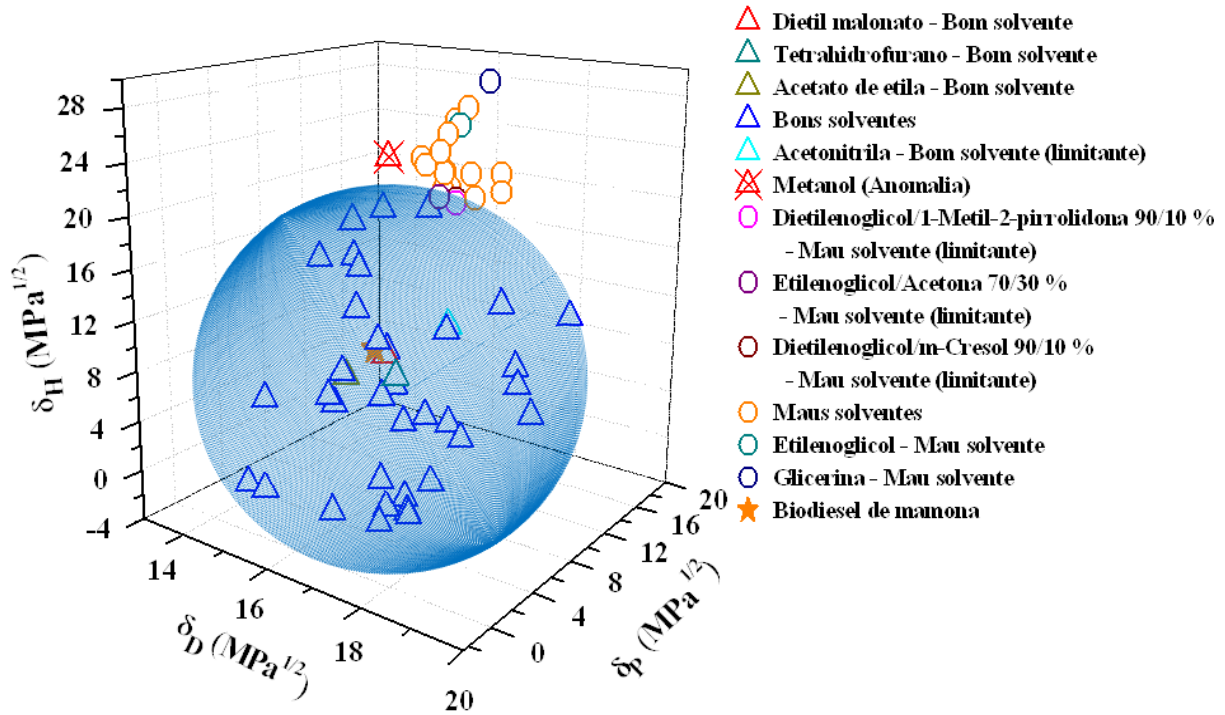
Fonte: (Próprio autor)

Figura 35 - Região esférica para o biodiesel de coco.



Fonte: (Próprio autor)

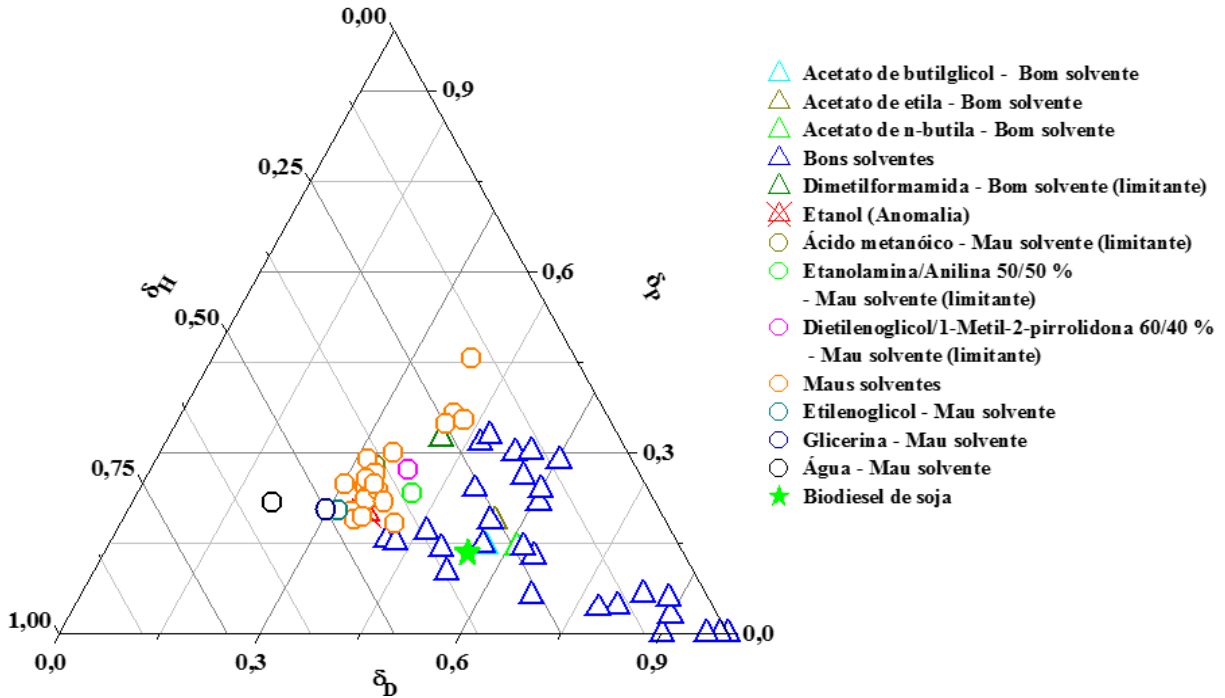
Figura 36 - Região esférica para o biodiesel de mamona.



Fonte: (Próprio autor)

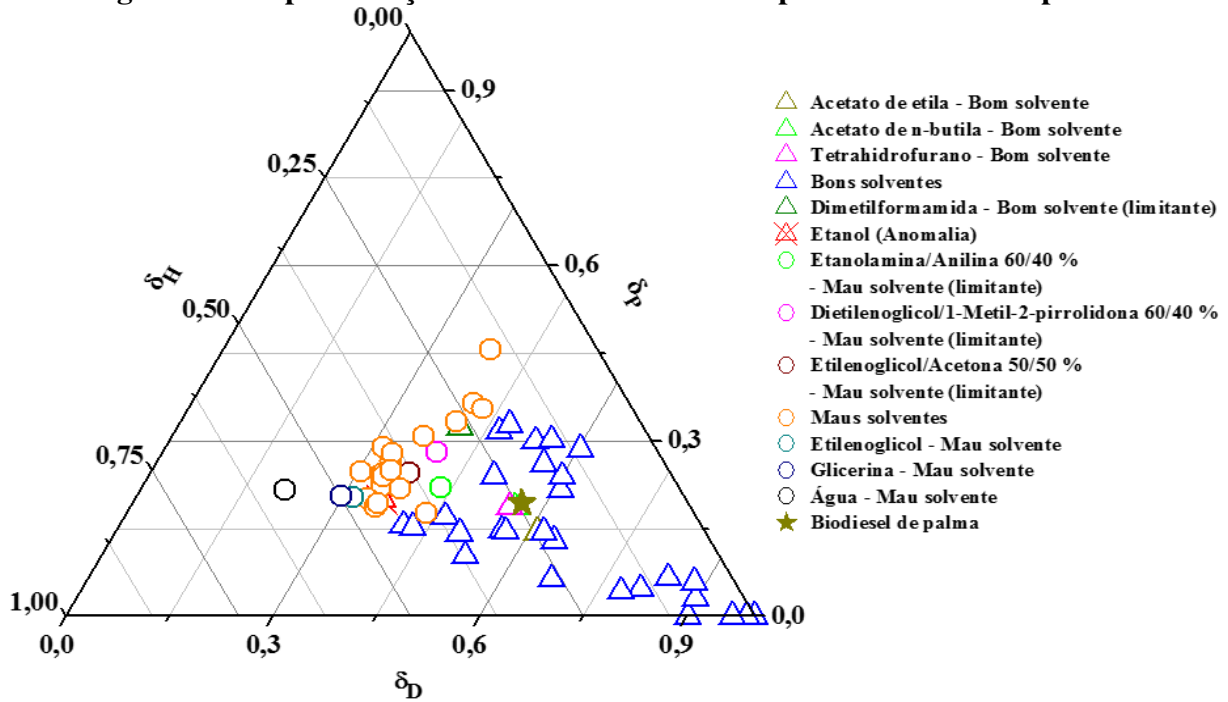
As Figuras 37-40 representam gráficos ternários para os biocombustíveis.

Figura 37 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de soja.



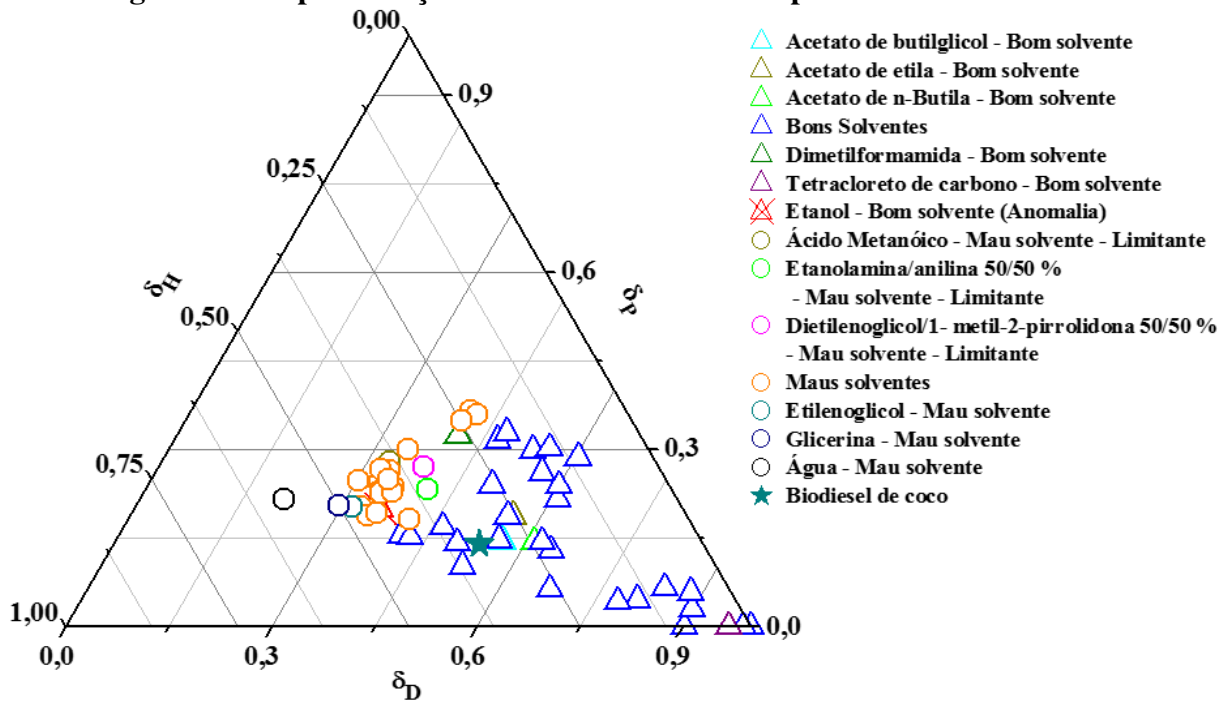
Fonte: (Próprio autor)

Figura 38 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de palma.



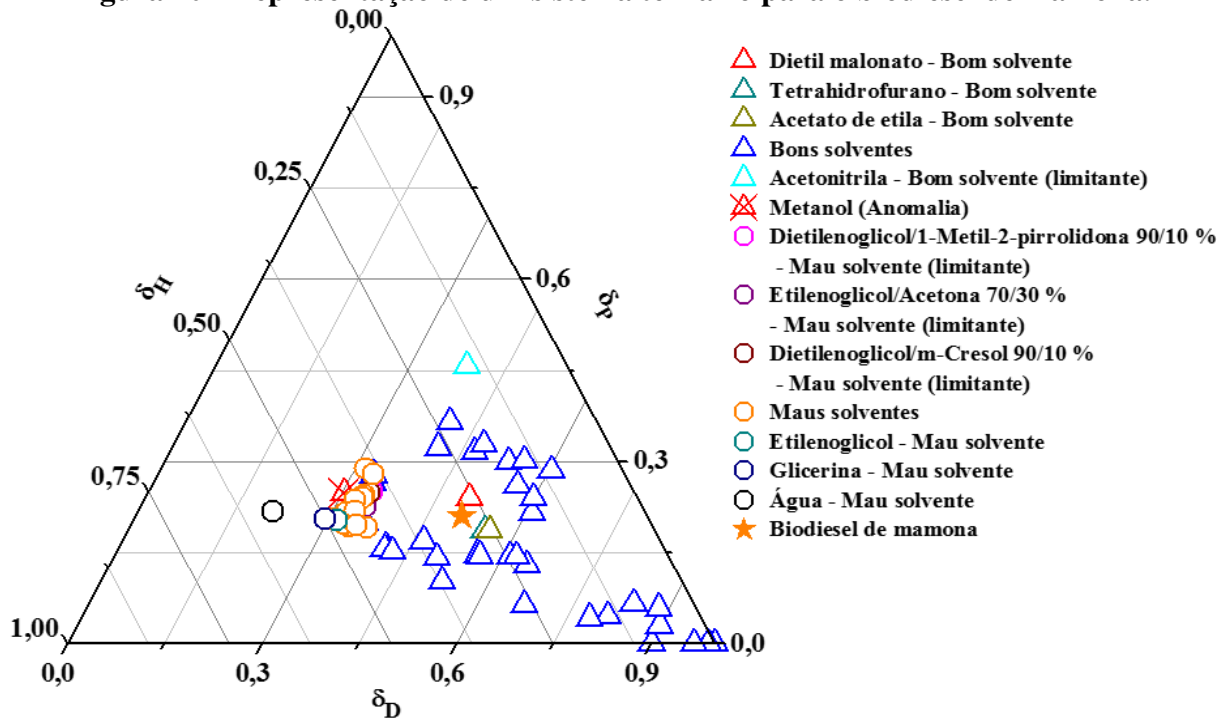
Fonte: (Próprio autor)

Figura 39 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de coco.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 40 - Representação de um sistema ternário para o biodiesel de mamona.

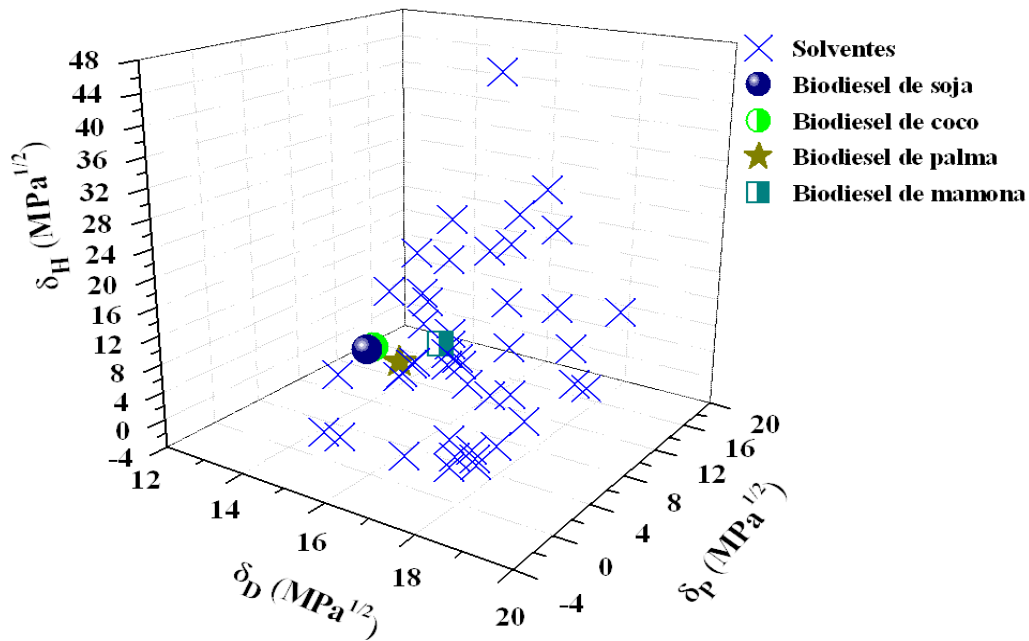


Fonte: (Próprio autor)

Os solventes e misturas de solventes foram bem representados nas Figuras 37-40, com uma boa separação entre bons solventes (próximos do vértice inferior direito) e maus solventes (centro do gráfico).

Como pode ser visto na Figura 41 (representação tridimensional dos biocombustíveis) os biodieseis de soja e coco estão muito próximos (valores de parâmetros de solubilidade semelhantes) e pouco separados dos biodieseis de palma e mamona. Usando apenas os 45 solventes puros, não seriam gerados dados suficientes para diferenciação dos parâmetros de solubilidade para os biodieseis de soja, palma e coco, portanto, o uso de misturas de solventes é uma boa técnica para diferenciar a solubilidade de materiais com estruturas químicas semelhantes.

Figura 41 - Representação tridimensional dos biodieseis.

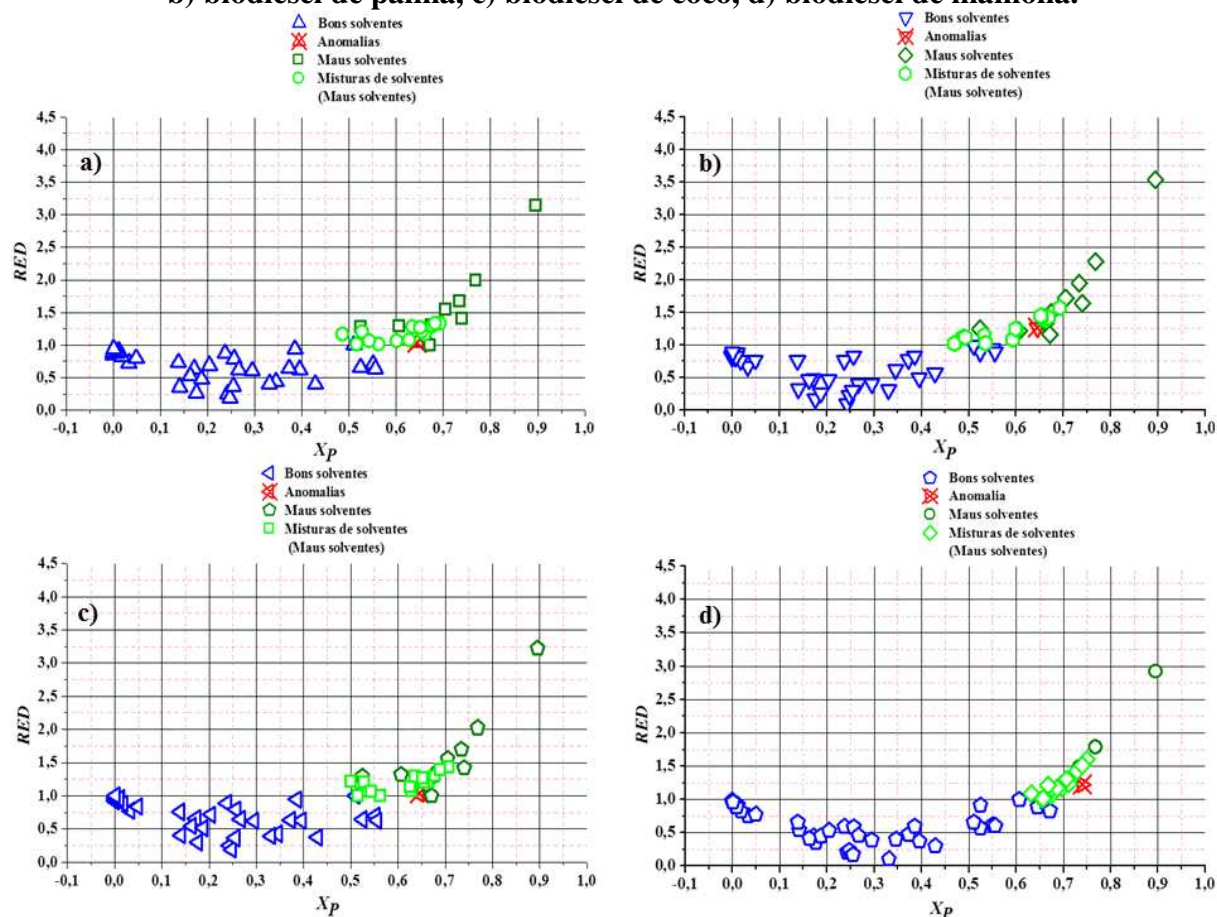


Fonte: (Próprio autor)

Segundo Machui et al. (2012), esta técnica de mistura de solventes oferece vantagens em comparação com o método tradicional, ou seja, maior precisão nos ajustes de dados e uma determinação mais precisa dos limites de solubilidade em diferentes direções.

A Figura 42 exibe os valores de *RED* dos solventes e misturas dos solventes para os biodieseis em relação aos seus respectivos valores de polaridade.

Figura 42 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes para a) biodiesel de soja, b) biodiesel de palma, c) biodiesel de coco, d) biodiesel de mamona.



Fonte: (Próprio autor)

Como pode ser visto na Figura 42 grande parte dos maus solventes e misturas de solventes (símbolos verdes), que possuem valores de polaridade acima de 0,55 não solubilizam os biodieseis de soja, palma e coco, e acima de 0,65 não solubilizam o biodiesel de mamona.

4.8 Validação do Método de Hansen Aplicado nos Biocombustíveis

Para verificar a confiabilidade dos resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio da esfera de solubilidade dos biocombustíveis, um teste de validação foi realizado com base no cálculo de “RED” entre outras misturas de solventes (maus e bons solventes), através de um novo teste de solubilidade dessas outras misturas de solventes nos biocombustíveis. A Tabela 19 mostra os resultados do teste de solubilidade com outras misturas de solventes.

Tabela 19 - Solubilidade e valores de RED dos biocombustíveis em diferentes misturas de solventes.

| Mistura de solventes (vol %) | Biodieseis | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------|--------|-------|--------|------|--------|--------|--------|
| | Soja ou Fritura | | Palma | | Coco | | Mamona | |
| | ^b Sol | RED | Sol | RED | Sol | RED | Sol | RED |
| 1. ^a EG/hexan-1-ol 90/10 | I | 1,552 | I | 1,808 | I | 1,569 | I | 1,369 |
| 2. EG/hexan-1-ol 80/20 | I | 1,421 | I | 1,666 | I | 1,433 | I | 1,242 |
| 3. EG/hexan-1-ol 70/30 | I | 1,294 | I | 1,531 | I | 1,301 | I | 1,122 |
| 4. EG/hexan-1-ol 60/40 | I | 1,162 | I | 1,389 | I | 1,164 | S | 0,996 |
| 5. EG/hexan-1-ol 50/50 | I | 1,039 | I | 1,256 | I | 1,036 | S | 0,879 |
| 6. EG/hexan-1-ol 40/60 | S | 0,904 | I | 1,112 | S | 0,896 | S | 0,754 |
| 7. EG/hexan-1-ol 30/70 | S | 0,781 | S | 0,980 | S | 0,768 | S | 0,639 |
| 8. EG/hexan-1-ol 20/80 | S | 0,647 | S | 0,837 | S | 0,629 | S | 0,517 |
| 9. EG/hexan-1-ol 10/90 | S | 0,525 | S | 0,707 | S | 0,502 | S | 0,409 |
| 10. Etanolamina/butan-1-ol 90/10 | I | 1,449 | I | 1,621 | I | 1,460 | I | 1,193 |
| 11. Etanolamina/butan-1-ol 80/20 | I | 1,349 | I | 1,521 | I | 1,357 | I | 1,103 |
| 12. Etanolamina/butan-1-ol 70/30 | I | 1,262 | I | 1,435 | I | 1,266 | S | *1,026 |
| 13. Etanolamina/butan-1-ol 60/40 | I | 1,164 | I | 1,338 | I | 1,165 | S | 0,940 |
| 14. Etanolamina/butan-1-ol 50/50 | S | *1,074 | I | 1,252 | S | *1,071 | S | 0,865 |
| 15. Etanolamina/butan-1-ol 40/60 | S | 0,986 | I | 1,170 | S | 0,980 | S | 0,795 |
| 16. Etanolamina/butan-1-ol 30/70 | S | 0,893 | I | 1,084 | S | 0,884 | S | 0,722 |
| 17. Etanolamina/butan-1-ol 20/80 | S | 0,815 | S | *1,013 | S | 0,803 | S | 0,667 |
| 18. Etanolamina/butan-1-ol 10/90 | S | 0,728 | S | 0,938 | S | 0,715 | S | 0,610 |

^a Etilenoglicol; ^bSolubilidade (S = Solúvel e I = Insolúvel); * Anomalia.

De acordo com a Tabela 19, a mistura etanolamina/butan-1-ol 50/50 % foi considerada anomalia para os biodieseis de soja e coco, a mistura etanolamina/butan-1-ol 20/80 % foi considerada anomalia para o biodiesel de palma e a mistura etanolamina/butan-1-ol 70/30 % foi considerada anomalia para o biodiesel de mamona. Em todos os casos, experimentalmente foram solúveis, entretanto ficaram fora da esfera de solubilidade. O restante das misturas de solventes foram bem sucedidas na solubilização dos biocombustíveis. Portanto, pode-se afirmar que os parâmetros de solubilidade e raio da esfera dos biodieseis apresentam valores com alta confiabilidade.

4.9 Solubilidade do Diesel e Blendas (B10 e B20)

A Tabela 20 apresenta os resultados de solubilidade do diesel e das blendas B10 e B20 nos 45 solventes puros. Esses compostos apresentaram os mesmos resultados de solubilidade nos solventes. Foram insolúveis nos solventes fortemente polares como dimetilsulfóxido e acetonitrila e nos solventes que apresentam altos valores de δ_H , como metanol, dietilenoglicol e etanolamina.

Tabela 20 - Solubilidade do diesel blenda B10 e B20 nos 45 solventes puros.

| Solventes | Diesel | B10 | B20 |
|---------------------------------|--------|-----|-----|
| 1. <i>n</i> -Hexano | S | S | S |
| 2. <i>n</i> -Heptano | S | S | S |
| 3. Ciclohexano | S | S | S |
| 4. Benzeno | S | S | S |
| 5. <i>o</i> -Xileno | S | S | S |
| 6. Tolueno | S | S | S |
| 7. Etil benzeno | S | S | S |
| 8. Cumeno | S | S | S |
| 9. α -Metilestireno | S | S | S |
| 10. Metanol | I | I | I |
| 11. Etanol | S | S | S |
| 12. Propan-2-ol | S | S | S |
| 13. Octan-1-ol | S | S | S |
| 14. Hexan-1-ol | S | S | S |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | S | S | S |
| 16. Butan-1-ol | S | S | S |
| 17. Etilenoglicol | I | I | I |
| 18. Dietilenoglicol | I | I | I |
| 19. Trietilenoglicol | I | I | I |
| 20. Glicerina | I | I | I |
| 21. Acetato de butilglicol | S | S | S |
| 22. Acetona | S | S | S |
| 23. Ciclohexanona | S | S | S |
| 24. Butanona | S | S | S |
| 25. 4-Metil pentan-2-ona | S | S | S |
| 26. Acetato de etila | S | S | S |
| 27. Acetato de <i>n</i> -butila | S | S | S |
| 28. <i>m</i> -Cresol | S | S | S |
| 29. Piridina | S | S | S |
| 30. Dimetilformamida | I | I | I |
| 31. 1-Metil-2-pirrolidona | I | I | I |
| 32. Acetonitrila | I | I | I |
| 33. Nitrobenzeno | S | S | S |
| 34. Dietil éter | S | S | S |
| 35. Anisol | S | S | S |
| 36. Tetrahidrofurano | S | S | S |
| 37. 1,4-Dioxano | S | S | S |
| 38. Dimetilsulfóxido | I | I | I |
| 39. Anilina | I | I | I |
| 40. Etanolamina | I | I | I |
| 41. Dietil malonato | I | I | I |
| 42. Tetracloroeto de carbono | S | S | S |
| 43. 1,2-Dicloroetano | S | S | S |
| 44. Ácido metanóico | I | I | I |
| 45. Água | I | I | I |

S = Solúvel; I = Insolúvel

De acordo com esse resultado de solubilidade para o diesel, foi criada uma segunda lista, denominada LPT-DIESEL E BLENDA (ver Tabela B3 do Apêndice B), constituída pela mistura dos seguintes solventes: metanol/acetona, dimetilsulfóxido/propan-2-ol, metanol/hexan-1-ol, etanolamina/etanol, dietilenoglicol/acetona, etilenoglicol/butan-1-ol, metanol/*m*-cresol, etanolamina/hexan-1-ol, dimetilformamida/propan-2-ol, metanol/acetato de etila, acetonitrila/propan-2-ol, anilina/etanol e etilenoglicol/metanol/octan-1-ol. As séries consistem em razões de volumes (mau solvente/bom solvente) de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90. E para misturas de três solventes, as séries consistem de razões de volumes (mau solvente/mau solvente/bom solvente) de 20/70/10, 20/60/20, 20/50/30, 20/40/40, 20/30/50, 20/20/60 e 20/10/70. Esta lista de misturas de solventes foi utilizada em um novo ensaio de solubilidade para diesel, B10 e B20, com a finalidade de obter maior número de dados de solubilidade.

4.10 Determinação dos Parâmetros de Solubilidade do Diesel e Blendas (B10 e B20)

Para determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen do diesel e das blendas B10 e B20, foi empregado o mesmo procedimento para os óleos vegetais e biocombustíveis, ou seja, dados de δ_D , δ_P e δ_H dos 45 solventes e dos 15 tipos de misturas de solventes, totalizando 60 testes de interação. A Tabela 21 apresenta os resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e o raio de interação desses compostos.

Tabela 21 - Valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio de interação para o diesel e das blendas.

| Soluto | δ_D MPa ^(1/2) | δ_P MPa ^(1/2) | δ_H MPa ^(1/2) | δ_T MPa ^(1/2) | R_0 MPa ^(1/2) | Anomalia | Ajuste de dados |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------|
| Diesel | 14,51 | 3,18 | 5,97 | 16,01 | 10,60 | 2 | 0,924 |
| B10 | 14,68 | 3,49 | 6,26 | 16,33 | 10,15 | 2 | 0,924 |
| B20 | 14,84 | 3,81 | 6,58 | 16,67 | 9,74 | 2 | 0,925 |
| B10 ^a | 14,56 | 3,23 | 6,27 | 16,18 | - | - | - |
| B20 ^a | 14,61 | 3,28 | 6,56 | 16,35 | - | - | - |

^aCalculado usando a Equação (31).

Os valores dos parâmetros de solubilidade das blendas B10 e B20 foram próximos ao do diesel, e esses parâmetros de solubilidade aumentaram de valor, de acordo com a quantidade de biodiesel (% em volume) adicionado. Esses valores só foram distintos, devido às pequenas diferenças na solubilidade entre as misturas de solventes. Por exemplo, o diesel é insolúvel em

etilenoglicol/butan-1-ol 30/70 %, metanol/*m*-cresol 50/50 %, etanolamina/hexanol 50/50 % e metanol/acetato de etila 60/40 %, enquanto que a blenda B10 foi insolúvel em 40/60 %, 70/30 %, 60/40 % e 70/30 % e para a blenda B20 é insolúvel em 40/60 %, 90/10, 60/40 % e 80/20 %, esses resultados são suficientes para gerar a pequena diferença entre os valores de parâmetros de solubilidade de Hansen.

De acordo com a Tabela 21, os valores do ajuste de dados foram inferiores a 1,000, devido à presença de anomalias, neste caso, o etanol e propano-2-ol foram os solventes que dissolveram o diesel e as blendas B10 e B20 e ficaram fora das esferas de solubilidade. Na Tabela 21, apresentam-se também os valores dos parâmetros de solubilidade das blendas, calculados através da Equação (30) e utilizando os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen do biodiesel de soja e do diesel. Estes valores foram similares àqueles obtidos pelo método de otimização, principalmente o parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H).

A Tabela 22 apresenta os valores de *RED* do diesel, B10 e B20 nos 45 solventes puros e das misturas de solventes. Os solventes dietil éter, acetato de *n*-butila e acetato de etila foram classificados como os melhores solventes para esses compostos, devido aos menores valores de *RED* exibido por esses solventes.

Tabela 22 - Valores de *RED* dos solventes e misturas de solventes para o diesel.

| Solvents | Unidades em | | | Diesel | B10 | B20 |
|----------------------------|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | MPa ^(1/2) | | | | | |
| | δ_D | δ_P | δ_H | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 1. <i>n</i> -Hexano | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 0,642 | 0,707 | 0,781 |
| 2. <i>n</i> -Heptano | 15,3 | 0,0 | 0,0 | 0,655 | 0,716 | 0,786 |
| 3. Ciclohexano | 16,8 | 0,0 | 0,2 | 0,757 | 0,806 | 0,863 |
| 4. Benzeno | 18,4 | 0,0 | 2,0 | 0,877 | 0,912 | 0,954 |
| 5. <i>o</i> -Xileno | 17,6 | 1,0 | 3,1 | 0,675 | 0,699 | 0,730 |
| 6. Tolueno | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 0,776 | 0,804 | 0,839 |
| 7. Etil benzeno | 17,8 | 0,6 | 1,4 | 0,794 | 0,830 | 0,873 |
| 8. Cumeno | 18,1 | 1,2 | 1,2 | 0,834 | 0,868 | 0,909 |
| 9. α -Metilestireno | 18,6 | 1,0 | 4,1 | 0,818 | 0,838 | 0,864 |
| 10. Metanol | 15,1 | 12,3 | 22,3 | 1,768 | 1,806 | 1,836 |
| 11. Etanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 1,395* | 1,414* | 1,427* |
| 12. Propan-2-ol | 15,8 | 6,1 | 16,4 | 1,051* | 1,056* | 1,055* |
| 13. Octan-1-ol | 17,0 | 3,3 | 11,9 | 0,731 | 0,720 | 0,706 |
| 14. Hexan-1-ol | 15,9 | 5,8 | 12,5 | 0,714 | 0,699 | 0,678 |
| 15. 2-Metilpropan-1-ol | 15,1 | 5,7 | 15,9 | 0,973 | 0,979 | 0,978 |
| 16. Butan-1-ol | 16,0 | 5,7 | 15,8 | 0,998 | 1,000 | 0,996 |
| 17. EG ^a | 17,0 | 11,0 | 26,0 | 2,083 | 2,132 | 2,173 |

Tabela 22 - Continuação

| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Diesel | B10 | B20 |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | <i>RED</i> | <i>RED</i> | <i>RED</i> |
| 18. Acetona | 15,5 | 10,4 | 7,0 | 0,713 | 0,704 | 0,692 |
| 19. Ciclohexanona | 17,8 | 6,3 | 5,1 | 0,692 | 0,684 | 0,678 |
| 20. Butanona | 16,0 | 9,0 | 5,1 | 0,622 | 0,613 | 0,604 |
| 21. Acetato de etila | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 0,336 | 0,299 | 0,258 |
| 22. Acetato de <i>n</i> -butila | 15,8 | 3,7 | 6,3 | 0,250 | 0,222 | 0,200 |
| 23. Dietil malonato | 16,1 | 7,7 | 8,3 | 0,566 | 0,539 | 0,508 |
| 24. <i>m</i> -Cresol | 18,0 | 5,1 | 12,9 | 0,946 | 0,939 | 0,928 |
| 25. Piridina | 19,0 | 8,8 | 5,9 | 0,999 | 1,000 | 1,000 |
| 26. DMF ^b | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 1,239 | 1,244 | 1,243 |
| 27. Acetonitrila | 15,3 | 18,0 | 6,1 | 1,406 | 1,435 | 1,461 |
| 28. Anilina | 19,4 | 5,1 | 10,2 | 1,021 | 1,021 | 1,017 |
| 29. Etanolamina | 17,0 | 15,5 | 21,2 | 1,907 | 1,944 | 1,973 |
| 30. Nitrobenzeno | 15,8 | 8,6 | 5,1 | 0,593 | 0,589 | 0,588 |
| 31. Dietil éter | 14,5 | 2,9 | 5,1 | 0,086 | 0,133 | 0,191 |
| 32. 1,4-dioxano | 19,0 | 1,8 | 7,4 | 0,868 | 0,875 | 0,884 |
| 33. DMSO ^c | 18,4 | 16,4 | 10,2 | 1,501 | 1,519 | 1,532 |
| 34. Água | 15,5 | 16,0 | 42,3 | 3,640 | 3,764 | 3,879 |
| 35. Acetato de butilglicol | 16,0 | 4,1 | 8,2 | 0,362 | 0,394 | 0,293 |
| 36. Dietilenoglicol | 16,6 | 12,0 | 20,7 | 1,667 | 1,695 | 1,715 |
| 37. Trietilenoglicol | 16,0 | 12,5 | 18,6 | 1,508 | 1,528 | 1,542 |
| 38. Anisol | 17,8 | 4,1 | 6,7 | 0,631 | 0,619 | 0,610 |
| 39. Glicerina | 17,4 | 12,1 | 29,3 | 2,419 | 2,483 | 2,539 |
| 40. Tetrahidrofurano | 16,8 | 5,7 | 8,0 | 0,529 | 0,501 | 0,471 |
| 41. Tetracloreto de carbono | 17,8 | 0,0 | 0,6 | 0,855 | 0,898 | 0,949 |
| 42. IMP ^c | 18,0 | 12,3 | 7,2 | 1,090 | 1,091 | 1,089 |
| 43. 4-Metil pentan-2-ona | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 0,359 | 0,355 | 0,359 |
| 44. 1,2-Dicloroetano | 16,5 | 7,8 | 3,0 | 0,640 | 0,642 | 0,648 |
| 45. Ácido metanóico | 14,3 | 11,9 | 16,6 | 1,298 | 1,316 | 1,327 |
| Mistura de solventes (vol %) | | | | | | |
| 46. Metanol/acetona 80/20 | 15,2 | 11,9 | 19,2 | - | - | 1,542 |
| 47. Metanol/acetona 70/30 | 15,2 | 11,7 | 17,7 | - | - | 1,402 |
| 48. Metanol/acetona 60/40 | 15,3 | 11,5 | 16,2 | - | 1,264 | - |
| 49. Metanol/acetona 50/50 | 15,3 | 11,4 | 14,7 | 1,141 | 1,147 | - |
| 50. Metanol/acetona 40/60 | 15,3 | 11,2 | 13,1 | 1,024 | - | - |
| 51. DMSO/propan-2-ol 90/10 | 18,2 | 15,3 | 10,8 | - | - | 1,435 |
| 52. DMSO/propan-2-ol 80/20 | 17,9 | 14,3 | 11,3 | - | - | 1,389 |
| 53. DMSO/propan-2-ol 60/40 | 17,4 | 12,3 | 12,7 | 1,194 | 1,196 | - |
| 54. DMSO/propan-2-ol 50/50 | 17,1 | 11,3 | 13,3 | 1,139 | 1,138 | - |
| 55. Metanol/hexan-1-ol 90/10 | 15,2 | 11,7 | 21,3 | - | - | 1,717 |
| 56. Metanol/hexan-1-ol 80/20 | 15,3 | 11,0 | 20,3 | 1,548 | 1,574 | - |
| 57. Etanolamina/etanol 30/70 | 16,2 | 10,8 | 19,9 | - | - | 1,570 |
| 58. Etanolamina/etanol 20/80 | 16,0 | 10,1 | 19,8 | 1,486 | 1,508 | - |
| 59. Dietilenoglicol/acetona 50/50 | 16,1 | 11,2 | 13,9 | 1,106 | 1,106 | 1,099 |

Tabela 22 - Continuação

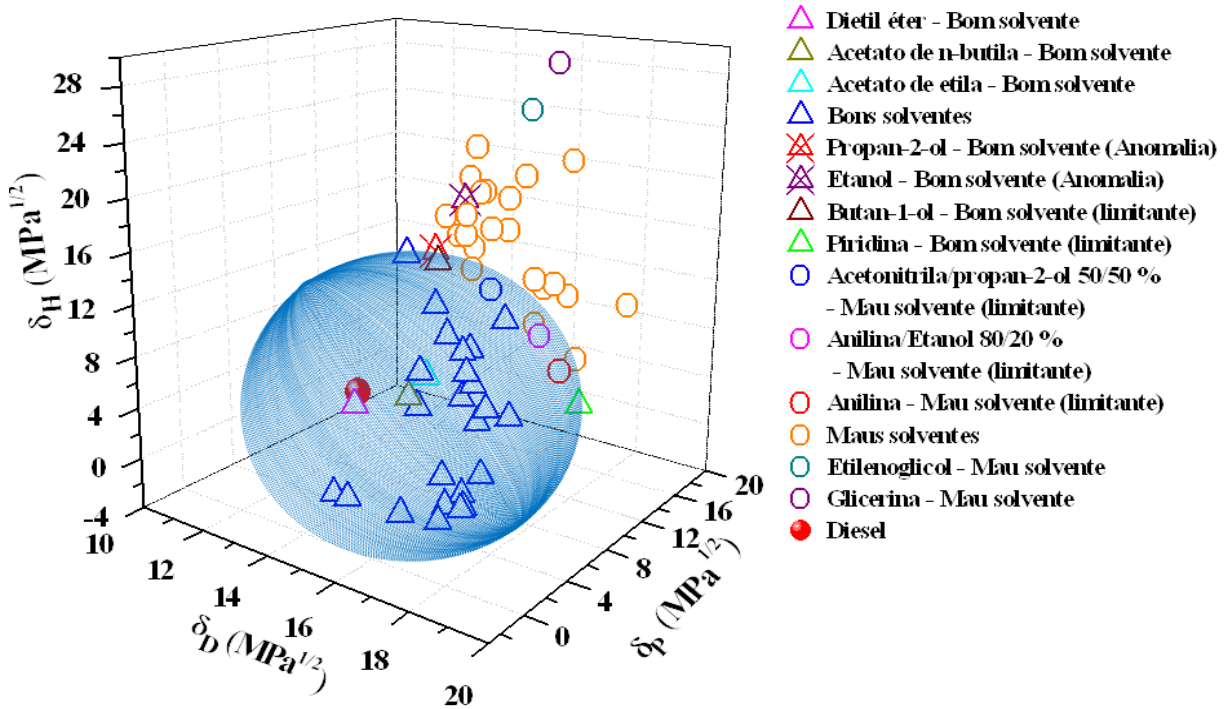
| Solventes | Unidades em MPa ^(1/2) | | | Diesel | B10 | B20 |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|--------|-------|-------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | RED | RED | RED |
| 60. Etilenoglicol/butan-1-ol 40/60 | 16,4 | 7,8 | 19,9 | - | 1,450 | 1,464 |
| 61. Etilenoglicol/butan-1-ol 30/70 | 16,3 | 7,3 | 18,9 | 1,324 | - | - |
| 72. Metanol/ <i>m</i> -cresol 90/10 | 15,4 | 11,6 | 21,4 | - | - | 1,724 |
| 73. Metanol/ <i>m</i> -cresol 70/30 | 16,0 | 10,1 | 19,5 | - | 1,481 | - |
| 74. Metanol/ <i>m</i> -cresol 50/50 | 16,6 | 8,7 | 17,6 | 1,277 | - | - |
| 75. Etanolamina/hexan-1-ol 60/40 | 16,6 | 11,6 | 17,7 | - | 1,433 | 1,441 |
| 76. Etanolamina/hexan-1-ol 50/50 | 16,5 | 10,7 | 16,9 | 1,307 | - | - |
| 77. DMF/propan-2-ol 90/10 | 17,2 | 12,9 | 11,8 | - | - | 1,118 |
| 78. DMF/propan-2-ol 80/20 | 17,1 | 12,2 | 12,3 | 1,149 | 1,148 | - |
| 79. Metanol/acetato de etila 80/20 | 15,2 | 10,9 | 19,3 | - | - | 1,498 |
| 80. Metanol/acetato de etila 70/30 | 15,3 | 10,2 | 17,8 | - | 1,321 | - |
| 81. Metanol/acetato de etila 60/40 | 15,4 | 9,5 | 16,3 | 1,155 | - | - |
| 82. Acetonitrila/propan-2-ol 60/40 | 15,5 | 13,2 | 10,2 | - | - | 1,043 |
| 83. Acetonitrila/propan-2-ol 50/50 | 15,6 | 12,1 | 11,3 | 1,006 | 1,003 | - |
| 84. Etanol/anilina 30/70 | 18,3 | 6,2 | 13,0 | - | - | 1,001 |
| 85. Etanol/anilina 20/80 | 18,7 | 5,8 | 12,0 | 1,005 | 1,000 | - |
| 86. EG/metanol/octan-1-ol 20/60/20 | 15,9 | 10,2 | 21,0 | - | - | 1,634 |
| 87. EG/metanol/octan-1-ol 20/50/30 | 16,1 | 9,3 | 19,9 | 1,467 | 1,488 | - |

^aEtilenoglicol; ^bdimetilformamida; ^cdimetilsulfóxido; ^d1-metil-2-pirrolidona.

De acordo com a Tabela 22, os solventes e misturas de solventes que limitaram a região de solubilidade do diesel e blendas foram: butan-1-ol, anilina, etanol/anilina 30/70 %, etanol/anilina 20/80 %, acetonitrila/propan-2-ol 50/50 % e acetonitrila/propan-2-ol 60/40 %.

As Figuras 43 representa o gráfico tridimensional do diesel. Esta figura expõem os melhores solventes, as anomalias, os solventes ou as misturas de solventes que possuem valores de RED \approx 1 (limitantes) e os piores solventes. Para melhorar a construção da região esférica (principalmente o eixo do δ_H) foram desconsiderados os parâmetros de solubilidade da água.

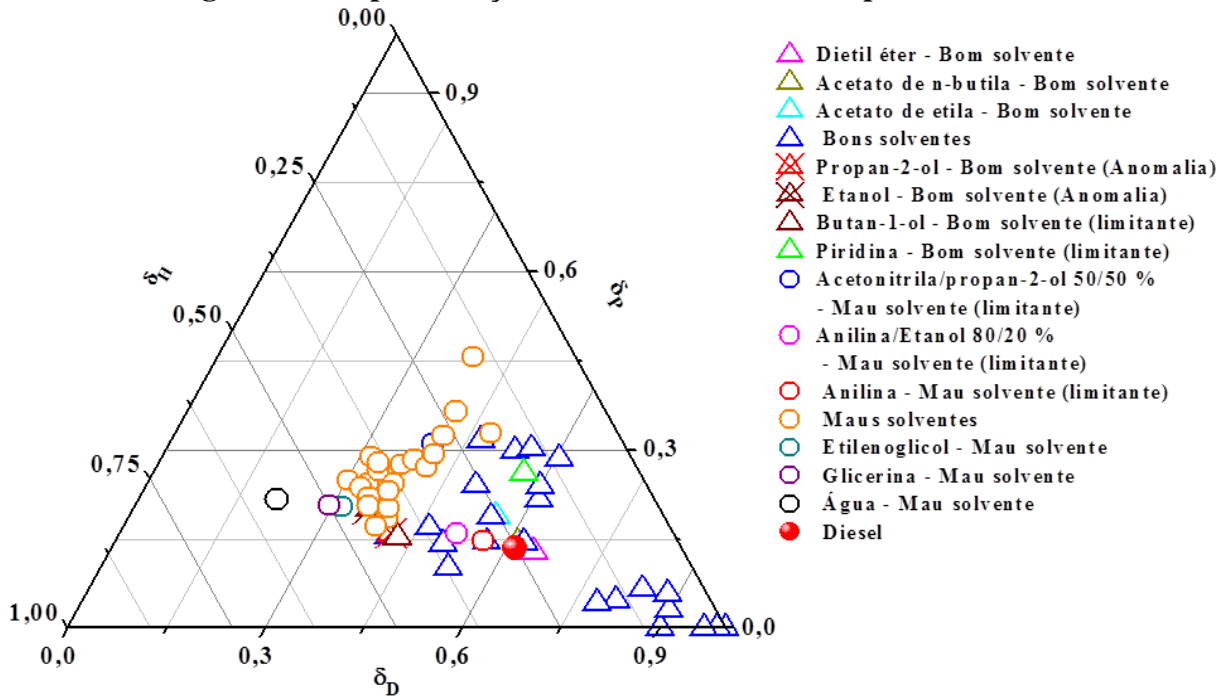
Figura 43 - Região esférica para o diesel.



Fonte: (Próprio autor)

A Figura 44 representa o gráfico ternário para o diesel.

Figura 44 - Representação de um sistema ternário para o diesel.

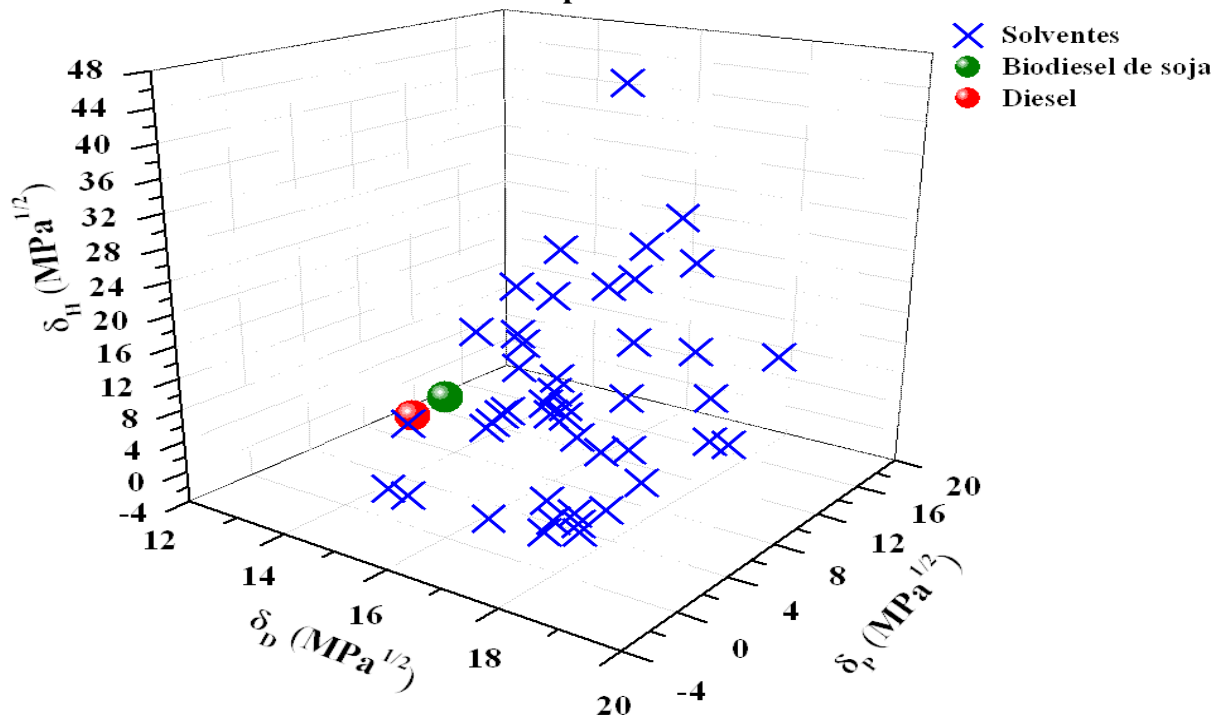


Fonte: (Próprio autor)

Os solventes e misturas de solventes foram bem representados na Figura 44, com uma boa separação entre bons solventes (próximos do vértice inferior direito) e maus solventes (centro do gráfico).

Pode ser visto na Figura 45 (representação tridimensional), que o biodiesel de soja e diesel estão muito próximos devido aos seus respectivos parâmetros de solubilidade, principalmente o parâmetro de solubilidade polar (δ_p). Essa proximidade dos valores se deve a solubilidade nos 45 solventes puros, o diesel apresentou quatro resultados diferentes, quando comparado com o biodiesel de soja. Os solventes, dimetilformamida, 1-metil-2-pirrolidona, anilina e dietil malonato foram insolúveis para o diesel, e solúveis para o biodiesel de soja, portanto, na intersecção das regiões de solubilidade desses dois combustíveis, encontram-se 33 solventes.

Figura 45 - Representação tridimensional entre o biodiesel de soja e diesel nos 45 solventes puros.



Fonte: (Próprio autor)

Se considerarmos os biodieseis como solventes para o diesel teríamos, de acordo com a Equação (32), os seguintes valores de *RED* (Tabela 23):

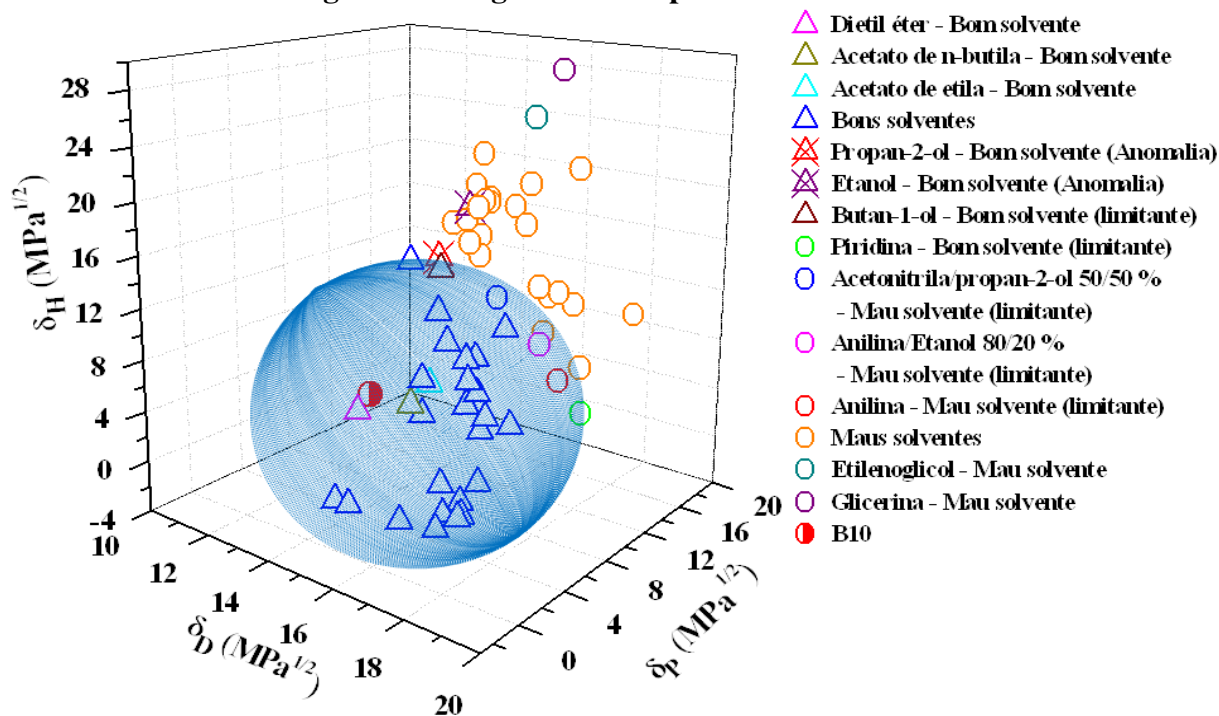
Tabela 23 - Valores de RED dos biodieseis em relação ao diesel.

| Biodiesel | Diesel (RED) |
|-----------|-----------------|
| Soja | 0,299 |
| Palma | 0,270 |
| Coco | 0,399 |
| Mamona | 0,538 |

Baseados nesses valores de RED da Tabela 23, os biodieseis de soja e palma estariam entre os melhores solventes para o diesel, inferior apenas ao dietil éter ($RED = 0,086$) e do acetato de n-butila ($RED = 0,250$), e essa afinidade é de grande importância, principalmente se consideramos o biodiesel como um aditivo para o diesel comercial.

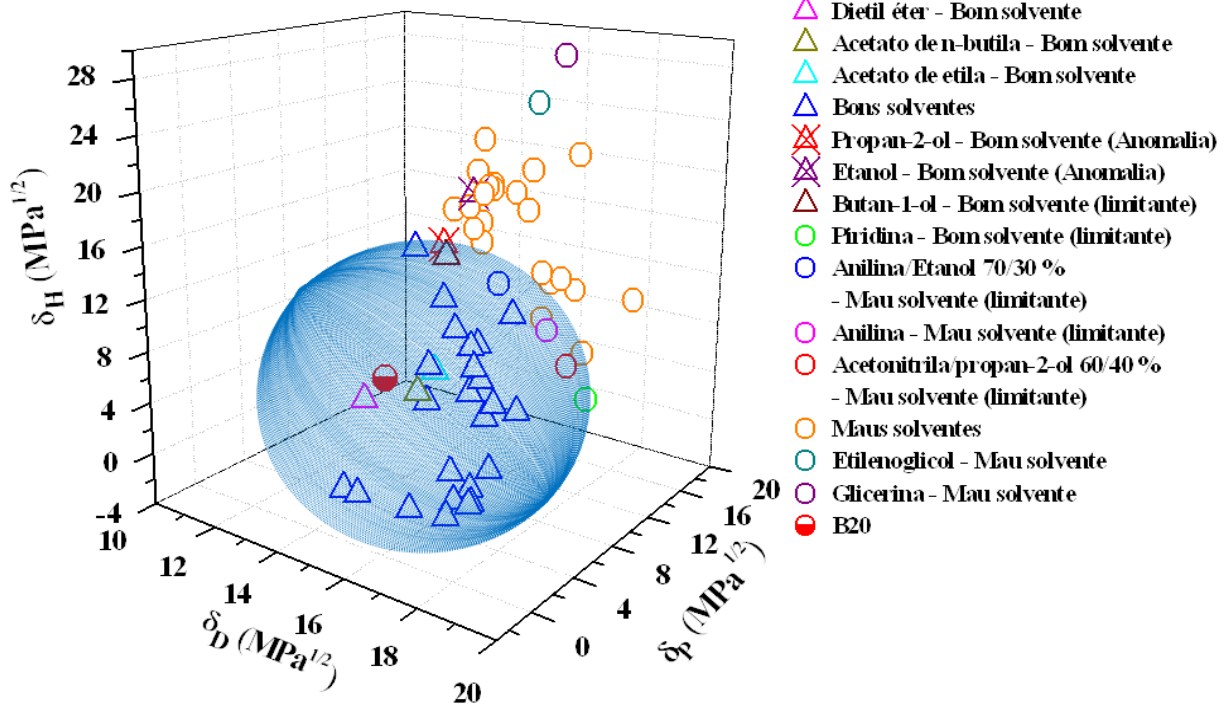
Nas Figuras 46-47 são representados os gráficos (tridimensional e bidimensional) para as blendas B10 e B20. Estas figuras expõem os melhores solventes, as anomalias, os solventes ou as misturas de solventes que possuem valores de RED $\approx 1,000$ (limitantes) e os piores solventes. Para melhorar a construção da região esférica (principalmente o eixo do δ_H) foram desconsiderados os parâmetros de solubilidade da água.

Figura 46 - Região esférica para a blenda B10.



Fonte: (Próprio autor)

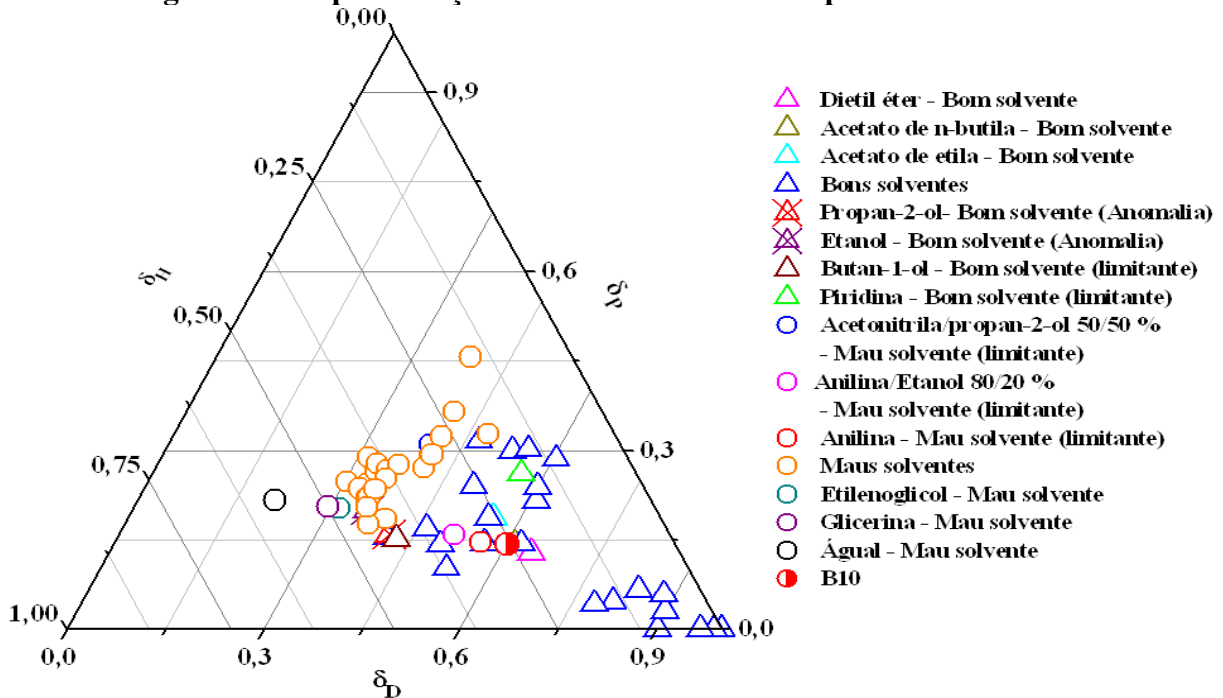
Figura 47 - Região esférica para a blenda B20.



Fonte: (Próprio autor)

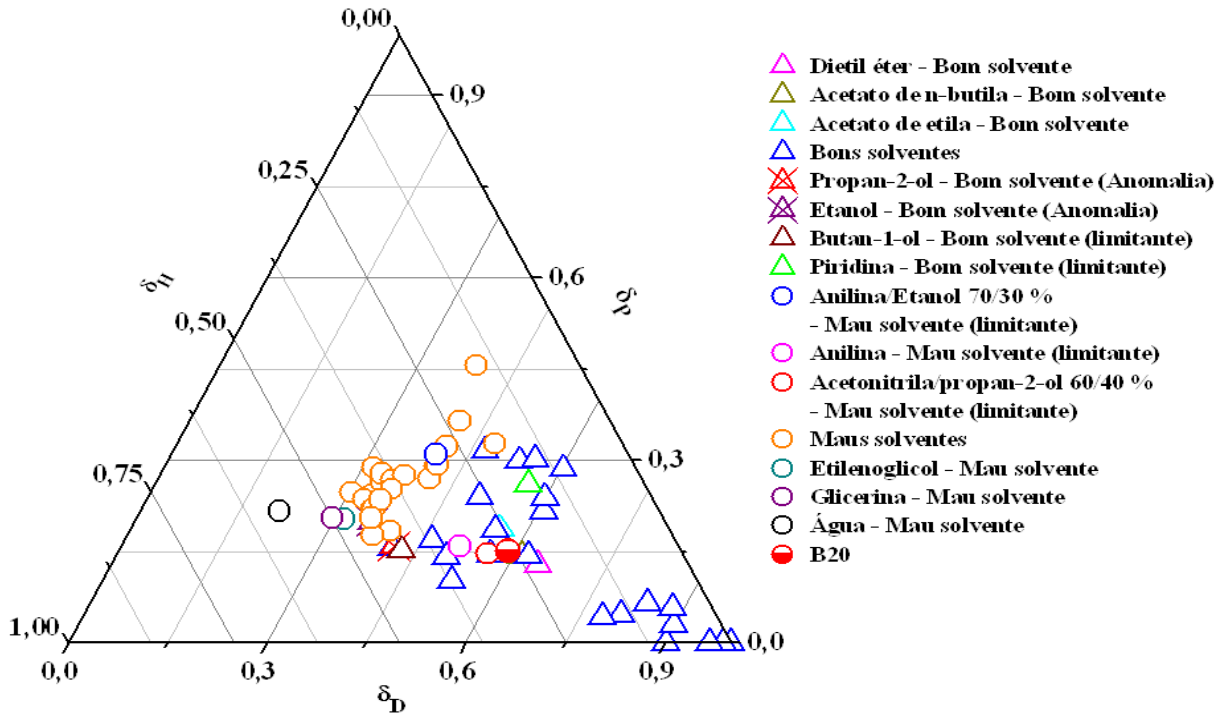
As Figuras 48-49 representam gráficos ternários para as blendas B10 e B20.

Figura 48 - Representação de um sistema ternário para a blenda B10.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 49 - Representação de um sistema ternário para a blenda B10.

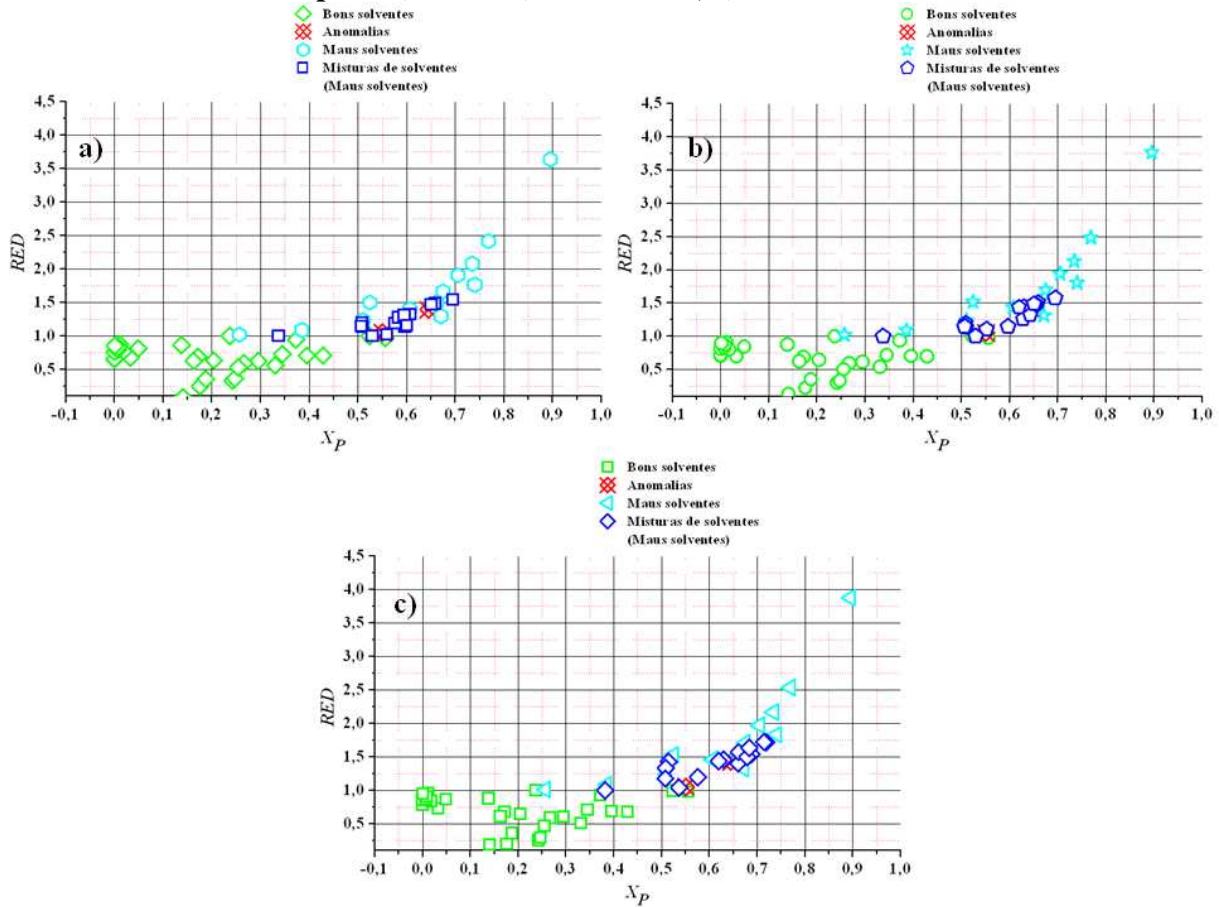


Fonte: (Próprio autor)

Os solventes e misturas de solventes foram bem representados nas Figuras 47-48, com uma boa separação entre bons solventes (próximos do vértice inferior direito) e maus solventes (centro do gráfico).

A Figura 50 exibe os valores de *RED* dos solventes e misturas dos solventes para o diesel e blendas B10 e B20 em relação aos seus respectivos valores de polaridade.

Figura 50 - Valores de RED em relação a polaridade dos solventes e misturas de solventes para a) diesel b) blenda B10, c) blenda B20.



Fonte: (Próprio autor)

Como pode ser visto na Figura 50, grande parte dos maus solventes e misturas de solventes que possuem valores de polaridade acima de 0,50 não solubilizam o diesel e blendas B10 e B20.

4.11 Validação do Método de Hansen Aplicado no Diesel e Blendas B10 e B20

Para verificar a confiabilidade dos resultados dos parâmetros de solubilidade de Hansen e raio da esfera de solubilidade do diesel e das blendas B10 e B20, um teste de validação foi realizado com base no cálculo de “RED” entre outras misturas de solventes (maus e bons solventes), através de um novo teste de solubilidade dessas misturas de solventes no diesel e nas blendas B10 e B20. A Tabela 24 mostra os resultados do teste de solubilidade com outras misturas de solventes.

Tabela 24 - Solubilidade e valores de *RED* do diesel e blendas B10 e B20 em diferentes misturas de solventes.

| Mistura de solventes (vol %) | Diesel | | B10 | | B20 | |
|-------------------------------------|------------------|------------|-----|------------|-----|------------|
| | ^b Sol | <i>RED</i> | Sol | <i>RED</i> | Sol | <i>RED</i> |
| 1. ^a EG/hexan-1-ol 90/10 | I | 1,950 | I | 1,992 | I | 2,028 |
| 2. EG/hexan-1-ol 80/20 | I | 1,809 | I | 1,845 | I | 1,874 |
| 3. EG/hexan-1-ol 70/30 | I | 1,674 | I | 1,704 | I | 1,727 |
| 4. EG/hexan-1-ol 60/40 | I | 1,533 | I | 1,557 | I | 1,573 |
| 5. EG/hexan-1-ol 50/50 | I | 1,402 | I | 1,419 | I | 1,429 |
| 6. EG/hexan-1-ol 40/60 | I | 1,257 | I | 1,267 | I | 1,271 |
| 7. EG/hexan-1-ol 30/70 | I | 1,125 | I | 1,129 | I | 1,128 |
| 8. EG/hexan-1-ol 20/80 | S | 0,982 | S | 0,980 | S | 0,972 |
| 9. EG/hexan-1-ol 10/90 | S | 0,852 | S | 0,843 | S | 0,829 |
| 10. Etanolamina/butan-1-ol 90/10 | I | 1,810 | I | 1,842 | I | 1,867 |
| 11. Etanolamina/butan-1-ol 80/20 | I | 1,706 | I | 1,734 | I | 1,754 |
| 12. Etanolamina/butan-1-ol 70/30 | I | 1,617 | I | 1,641 | I | 1,657 |
| 13. Etanolamina/butan-1-ol 60/40 | I | 1,518 | I | 1,535 | I | 1,548 |
| 14. Etanolamina/butan-1-ol 50/50 | I | 1,424 | I | 1,440 | I | 1,449 |
| 15. Etanolamina/butan-1-ol 40/60 | I | 1,335 | I | 1,347 | I | 1,353 |
| 16. Etanolamina/butan-1-ol 30/70 | I | 1,240 | I | 1,249 | I | 1,251 |
| 17. Etanolamina/butan-1-ol 20/80 | I | 1,160 | I | 1,166 | I | 1,166 |
| 18. Etanolamina/butan-1-ol 10/90 | I | 1,072 | I | 1,076 | S | *1,073 |

^a Etilenoglicol; ^b Solubilidade (S = Solúvel e I = Insolúvel); * Anomolia

De acordo com a Tabela 24, a mistura etanolamina/butan-1-ol 10/90 % foi considerada anomalia para a blenda B20. Nesse caso, experimentalmente foi solúvel, entretanto, ficou fora da esfera de solubilidade. O restante das misturas de solventes foram bem sucedidas na solubilização do diesel e blendas B10 e B20. Portanto, pode-se afirmar que os parâmetros de solubilidade e raio da esfera desses compostos apresentam valores com alta confiabilidade.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram realizados testes de solubilidades dos óleos de soja, fritura, palma, coco e mamona, dos biodieseis derivados destes óleos, do diesel e das blendas B10 e B20 (blendas formadas a partir do biodiesel de soja e do óleo diesel). Esses resultados permitiram o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen, bem como as esferas de solubilidade usando uma função de ajuste de dados. O uso de misturas de solventes resultou em ajustes mais precisos e conjuntos de dados mais consistentes, devido a utilização de “pseudosolvente” próximos da região de solubilidade.

Os óleos de soja e fritura apresentaram os mesmos resultados de solubilidade, portanto, os seus valores de parâmetros de solubilidade foram idênticos ($\delta_D = 15,33 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,77 \text{ MPa}^{1/2}$, e $\delta_H = 6,87 \text{ MPa}^{1/2}$), e semelhantes àqueles obtidos para o óleo de coco ($\delta_D = 14,95 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 4,63 \text{ MPa}^{1/2}$, e $\delta_H = 6,98 \text{ MPa}^{1/2}$). Como o óleo de mamona foi solúvel em solventes fortemente polares como metanol e dimetilsulfóxido, apresentou maiores valores de parâmetros de solubilidade polar ($\delta_P = 6,20 \text{ MPa}^{1/2}$) e ligação de hidrogênio ($\delta_H = 8,97 \text{ MPa}^{1/2}$). Já o óleo de palma foi insolúvel nos solventes que possuem altos valores de parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio, como por exemplo, propan-2-ol, hexan-1-ol e butan-1-ol, por isso, esse óleo apresentou o menor valor de δ_P e δ_H dentre os óleos estudados.

Os biodieseis de soja e fritura exibiram os mesmos valores de parâmetros de solubilidade ($\delta_D = 15,03 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,69 \text{ MPa}^{1/2}$, e $\delta_H = 8,92 \text{ MPa}^{1/2}$) e similares àqueles obtidos para o biodiesel de coco ($\delta_D = 15,43 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,99 \text{ MPa}^{1/2}$, e $\delta_H = 9,25 \text{ MPa}^{1/2}$). O valor δ_D do biodiesel de palma também foi muito semelhante aos dos biodieseis de soja e coco, mas o valor de δ_P foi maior e δ_H foi menor. O biodiesel de mamona foi insolúvel em solventes fortemente polares tais como: metanol, dimetilsulfóxido e acetonitrila, gerando maior valor de δ_P .

Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos biocombustíveis, obtidos através dos métodos de contribuição de grupos foram empiricamente investigados através da sua solubilidade em 45 solventes, usando as metodologias de van Krevelen, Greenhalgh e Bagley. *o*-Xileno e o acetato de butilglicol foram os melhores solventes de acordo com a abordagem de van

Krevelen; o ciclohexano e alfa-metilestireno pela abordagem Greenhalgh; o ciclohexano, éter dietílico e 4-metilpenta-2-ona pela abordagem Bagley.

Métodos de contribuição de grupos para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos biocombustíveis são baseados no conhecimento de fragmentos estruturais de ésteres graxos metílicos. Há ainda uma diferença entre os métodos estimados e experimentais, Tais erros, existentes são para o grupo funcional carboxila. O parâmetro de solubilidade polar (proveniente do grupo funcional carboxila (CCOO)) fornecida pelos métodos contribuição de grupos (Tabela 12) foram substancialmente menores, do que o esperado, especialmente se comparado com os valores experimentais, exibidos na Tabela 17. O método de otimização é superior aos outros métodos, pois considera os dados dos maus solventes, como parte do procedimento para a obtenção dos parâmetros de solubilidade de Hansen.

Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen para as blendas B10 ($\delta_D = 14,68 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,49 \text{ MPa}^{1/2}$ e $\delta_H = 6,26 \text{ MPa}^{1/2}$) e B20 ($\delta_D = 14,84 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,89 \text{ MPa}^{1/2}$ e $\delta_H = 6,58 \text{ MPa}^{1/2}$) foram muito semelhantes aos obtidos para o diesel ($\delta_D = 14,51 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,18 \text{ MPa}^{1/2}$ e $\delta_H = 5,97 \text{ MPa}^{1/2}$) mas aumentaram de acordo com o aumento da quantidade de biodiesel de soja adicionado no óleo diesel.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo em vista que há poucos dados de solubilidade e parâmetros de solubilidade de Hansen de óleos vegetais, biodiesel e blendas biodiesel-diesel, disponíveis na literatura, as seguintes sugestões são para uma possível continuação deste trabalho:

1. Determinar os parâmetros de solubilidade dos óleos vegetais e biodieseis em função da temperatura, usando a técnica de cromatografia gasosa inversa, comparando os resultados com abordagem de solubilidade de Hansen.
2. Determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen da fase inferior (glicerol e impurezas) da mistura reacional, obtida na transesterificação. Uma vez que estes dados termodinâmicos podem ser utilizados para a remoção dos solutos alcoólicos (álcool em excesso usado na reação de transesterificação) do glicerol.
3. Determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos óleos vegetais e biodieseis variando a concentração, por exemplo: 1,0 %, 5,0 %, 15,0 % e 20,0 % dos solutos, com a finalidade de verificar a solubilidade desses solutos em diferentes proporções.

4. Determinar os parâmetros de solubilidade de Hansen de outras matérias-primas para produção de biodiesel etílico, tais como, *jatropha*, canola, algodão, girassol e gordura animal.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, S. e HANSEN, C. M. *Hansen solubility parameters in practice*: Software, eBook and Datasets, 2008. www.hansen-solubility.com.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C. e SUAREZ, P. A. Z. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 209, P. 29-33, 2004.

ACHTEN, W. M. J.; VERCHIT, L.; MATHIJS, F. Y. J.; SINGH, E.; AERTS, V. P. e MUYS, R. B. Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass Bioenergy*, Vol. 32(12), P. 1063-1084, 2008.

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; VÁSQUEZ, E.; MARCANO, F. e RANAUDO, M. A. Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy & Fuels*. Vol. 24(11), P. 5921-5933, 2010.

ADDISON, K. e HIRAGA, M., Oil yields and characteristics. *Journey to forever*. Handmade projects, Tamba, Japan, 2010.

ALBUQUERQUE, GEUZA ARAUJO. Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Brassica Napus*). João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, 2006. (Dissertação de Mestrado em Química).

AMALIA KARTIKA, I.; YANI, M.; ARIONO, D.; EVON, P. e RIGAL, L. Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*, Vol. 106, P. 111-117, 2013.

AMARANTE, R. C., OLIVEIRA, P. M., SCHWANTES, F. K. e MORÓN-VILLARREYES, J. A. Oil Extraction from Castor Cake Using Ethanol: Kinetics and Thermodynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 53(16), P. 6824-6829, 2014.

AMINI-NIAKI, S. R. e GHAZANFARI, A. Comparison of fuel and emission properties of petro diesel and sunflower biodiesel prepared by optimized production variables. *Fuel*, Vol. 109, P. 384-388, 2013.

ANDERSON, R. Ph.D. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of California, Berkeley. 1961.

ANP. Agência nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Brasília, 2005. Disponível em <[HTTPS: WWW.anp.gov.br](https://www.anp.gov.br)>. Acessado em 16 Abril 2014.

ARAÚJO, G. S. Produção de biodiesel de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.). Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

ARCHER, W. L. Using the Hansen solubility parameter theory in reformulating 291 solvent-based F coatings. *American Paint and Coatings Journal*. March, P. 46-48, 1992.

ARCHER, W. L. *Industrial solvents Handbook*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H. e MEKHILF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16(4), P. 2070-2093, 2012.

BABICZ, V. *Produção de diacilgliceróis via hidrólise enzimática de óleo de palma*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química).

BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P. e SCIGLIANO, J. M. Three-dimensional Solubility Parameters a Their Relationship to Internal Pressure Measurements in Polar and H-Bonding Solvents. *Journal of Paint Technology*. Vol. 43, P. 35-42 1971.

BARBOSA, F. G. F. T. *Avaliação Econômica de um Processo de Produção de Biodiesel Utilizando THF como Co-solvente*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. (2012). (Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

BARTON, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, Boca Raton, Florida. CRC Press, Inc., 1991.

BATISTA, M. M. *Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de ésteres graxos etílicos*. Universidade Estadual de Campinas. 2010. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

BATISTA, M. M.; GUIRARDELLO, R. e KRAHENBUHL, M. A. Determination of the Solubility Parameters of Biodiesel from Vegetable Oils. *Energy & Fuels*. Vol. 27(12), P. 7497-7509, 2013.

BLANKS, R. F.; PRAUSNITZ, J. M.; Thermodynamic of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 3, P.1-8, 1964.

BORUGADDA, V. B. e GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16(7), P. 4763-4784, 2012.

BRASIL, MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, SECRETARIA DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL, *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*. Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Serviços de Editoração, Brasília, P. 364, 1985.

BRAZILIO, M.; BISTACHIO, N. J.; SILVA, V. C. e NASCIMENTO, D. D. O Dendzeiro (*Elaeis Guineensis Jacq*) – Revisão. *Bioenergia em revista*. 2012.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D. e LILLEY, A. E. V. Food Engineering Operations. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.

BRUSANTIN, A. M. *Predição de Solubilidade em Solventes*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2000. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

BURKE, J. *Solubility Parameters: Theory and Application*. Vol. 3, 1984.

CALAND, L. B. *Desenvolvimento de Métodos Alternativos para a Determinação de Íons Metálicos Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio em Amostra de Biodiesel*. Universidade Estadual de Campinas, 2011. (Tese de Doutorado em Química).

CARVALHO, C. O. Comparação entre Métodos de Extração do óleo de *Mauritia flexuosa* L.f. (ARECACEAE - buriti) para o uso Sustentável na Reserva de Desenvolvimento Tupé: Rendimento e Atividade Antimicrobiana.

CASTRO, H. F., MENDES, A. A., dos SANTOS, J. C. e de AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, Vol. 27(1), P.146-156, 2004.

CATALDO, F., URSINI, O. e ANGELINI, G. Biodiesel as a Plasticizer of a SBR-Based Tire Tread Formulation. *ISRN Polymer Science*, V. 2013, 2013.

CONSTATINOU, M. L.; PRICKETT, S. E. e MAVROVOUNIOTIS, M.L. Estimation of Thermodynamic and Physical Properties of Acyclic Hydrocarbons Using the ABC Approach and Conjugation Operators. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 32, P. 1734-1746, 1993.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P. Transesterificação de óleo comestível usado produção de biodiesel e uso em transporte. Disponível em: www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/biocombustivel-aternativo.html. Acessado em 08 de novembro 2010.

DAI, J. Y.; LI, D. Y.; ZHAO, Y. C. e XIU, Z. Statistical optimization for biodiesel production from soybean oil in a micro-channel reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 53, P. 9325–9330, 2014.

DA SILVA, N. D. L.; MACIEL, M. R. W.; BATISTELLA, C. B. e MACIEL FILHO, R. Optimization of biodiesel production from castor oil. *Applied biochemistry and biotechnology*. Vol. 130(1-3), P. 405-414, 2006.

DEJOYE TANZI, C.; ABERT VIAN.; GINIES, C.; ELMAATAOUI, M. e CHEMAT, F. Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. *Molecules*, Vol. 17(7), P. 8196-8205, 2012.

DERMICAN, D.; KIBARER, G.; GÜNER, A.; RZAEV, A. M. O. e ERSOY, E. The Synthesis of Poly(MA-*alt*-NIPA) Copolymer, Spectroscopic Characterization, and The Investigation of Solubility Profile-Viscosity Behavior. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 72, P. 682-694, 2008.

DE AZEVEDO ROCHA, E. G. *Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol+ água*. Universidade Estadual de Campinas. 2012. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

DE SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V. e ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Vol. 44(10), P. 1328-1335, 2009.

DIAS, J. M.; ARAÚJO, J. M.; COSTA, J. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. e ALMEIDA, M. F. Biodiesel production from raw castor oil. *Energy*, Vol. 53, P. 58-66, 2013.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. e SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 45, P. 3009-3014, 2006.

DMYTRYSHYN, S. L.; DALAI, A. K.; CHAUDHARI, S. T.; MISHRA, H. K. e REANEY, M. J. Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation for their Diesel Additive Properties. *Bioresour Technol.* Vol. 92, P. 55-64, 2004.

DUNKEL, M. Z. Calculation of Intermolecular Forces in Organic Compounds. *Phys. Chem.* Vol. 138, P. 42-54, 1928.

DURKEE, J. *Cleaning with Solvents: Science and Technology.* William Andrew, 2013.

EMBRAPA. Embrapa Amazônia Ocidental. Projeto de dendê/palma Amazonas: Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Agroindústria do dendê no Amazonas. Manaus, 2002. www.cpaa.embrapa.br/portfolio/sistemadeproducao/dende/projetodedendepalmaamazonas.pdf Acessado em 20 de setembro de 2013.

EMBRAPA. Comissão de Meio Ambiente da Câmara dos Deputados realiza o seminário “BIODIESEL: Produzindo energia e limpando o ambiente”. <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1738218/comissao-de-meio-ambiente-da-camara-dos-deputados-realiza-o-seminario-biodiesel-produzindo-energia-e-limpando-o-ambiente>. Acessado em 25 de maio de 2014.

FARDI, T.; STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C.; ABBOTT, S. e VAN LOON, S. Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: A novel methodology towards critical solvent selection. *Journal of Cultural Heritage.* 2013.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova.* Vol. 28, P. 19-23. 2005.

FIRESTONE, D. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. AOCS Press, 151p, 1999.

FREEDMAN, B. E. H. P.; PRYDE, E. H. e MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society.* Vol. 61(10), P. 1638-1643, 1984.

GALVÃO, L. P. F. C. *Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona.* Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007. (Dissertação de Mestrado em Química).

- GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G. e WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca–Al hydrotalcite catalyst. *Biomass and bioenergy*, Vol. 34(9), P. 1283-1288, 2010.
- GEANKOPLIS, C. J. Transport process and separations process principles. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.
- GERIS, R.; CARMO, N. A.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. e CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*. Vol. 30, P. 31-36. 2007.
- GHARAGHEIZI, F. New Procedure to Calculate the Hansen Solubility Parameters of Polymers. *Journal of Applied Polymers Science*. Vol. 103, P. 31-36, 2007.
- GHARAGHEIZI, F.; SATTARI, M. e ANGAJI, M. T. Effect of Calculation Method on Values of Hansen Solubility Parameters of Polymers. *Polym. Bull*. Vol. 57, P. 377-384, 2006.
- GRASSO, F. V.; MONTOYA, P. A.; CAMUSSO, C. C. e MAROTO, B. G. Improvement of Soybean Oil Solvent Extraction through Enzymatic Pretreatment. *International Journal of Agronomy*, 2012.
- GREENHALGH, D. J.; WILLIAMS, A. C.; TIMMINS, P. e YORK, P. Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions. *Journal of pharmaceutical sciences*. Vol. 88(11), P. 1182-1190, 1999.
- GREENPEACE. Media briefing on Greenpeace International's investigation of how P&G's palm oil suppliers are pushing Sumatran tigers and orang-utans closer to extinction. https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/greenpeace-mediabriefing_dirty_palmoil_feb2014.pdf. Acessado em 16 de abril de 2014.
- GUNSTONE, F. D. *Vegetable Oils in Food Technology Composition: Properties and Uses*. Oxford: Blackwell Publishing, 2002.
- GUSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. e PADLEY, F. B. *The Lipid Handbook*; 2nd ed.; Chapman & Hall: London, 1994.
- HANSEN, C. M. *Hansen Solubility Parameter – A User's Handbook*. New York. Boca Raton, P. 208, 2000.

HANSEN, C. M., The Three Dimensional solubility Parameters – Key to Paint Component Affinities: I. Solvents Plasticizers, Polymers, and Resins. *Journal of Paint Technology*. Vol. 39, 1967a.

HANSEN, C. M., The Three Dimensional solubility Parameters – Key to Paint Component Affinities: II. Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility, and Pigments. *Journal of Paint Technology*. Vol. 39, 1967b.

HANSEN, C. M., The Three Dimensional solubility Parameters – Key to Paint Component Affinities: III. Independent Calculation of the Parameter Components. *Journal of Paint Technology*. Vol. 39, 1967c.

HENRY, L. F. Prediction and Evaluation of Susceptibilities of Glassy Thermoplastics to environmental Stress Cracking. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 14, P.167-176, 1974.

HILDEBRAND, J. H. *The Solubility of Nonelectrolytes*. New York. Reinhold Publishing Corp, 1936.

HILDEBRAND, J. e SCOTT, R. L. *Regular Solutions* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

HOERNSCHEMEYER, D. Influence of Solvent Type on Viscosity of Concentrated Polymer-Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 48, P. 61-75, 1974.

HOFTYZER, P. J. e VAN KREVELEN, D. W. *Properties of Polymers*, 2nd, Elsevier, Amsterdam, 1976.

HRON SR, R. J.; KOLTUN, S. P. e GRACI JR, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Vol. 59(9), P.674A-684A, 1982.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S. e MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource technology*. Vol. 101(19), P. 7201-7210, 2010.

KAYA, C.; HAMANCI, E.; BAYSAL, A.; AKBA, O.; ERDOGAN, S. e SAYDUT, A. Methyl Ester of Peanut (*Arachis hypogea* L.) Seed Oil as a Potential Feedstock for Biodiesel Production. *Renewable Energy*. Vol. 34. P. 1257-1260, 2009.

KELLER, R. A. e SNYDER, L. R. Relation between the solubility parameter and the liquid-solid solvent strength parameter. *Journal of Chromatographic Science*. Vol. 9(6), P. 346-349, 1971.

KEGL, B. KEGL, M. e PEHAN, S. *Green Diesel Engines: Biodiesel Usage in Diesel Engines*. Springer. 2013.

KING, J. W. Determination of the solubility Parameter of Soybean Oil by Inverse Gas Chromatography. *Lebensm-Wiss u.-Technol*. Vol. 28, P. 190-195, 1995.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. e BAGBY, M. O. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivates as Alternative Diesel Fuels. *American Chemical Society*. P. 172-208, 1997.

KNOTHE, G. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. *Fuel Processing Technology*. Vol. 86, P. 1059-1070, 2005.

KOENHEN, D. M. e SMOLDERS, C. A. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 19(4), P. 1163-1179, 1975.

KOLENSKE, J. V. *Paint and coating Testing Manual*, Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook, ASTM Manual series MNL 17, 1995.

KRAUSE, L. C. *Desenvolvimento de Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2008. (Tese de doutorado em Química).

KULKARNI, M. G. e SAWANT, S. B. Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters. *European journal of lipid science and technology*. Vol. 105(5), P. 214-218, 2003.

LAGO, R. C. A., et al. Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras. Rio de Janeiro: Embrapa. Trabalho não publicado. 1997.

LEVIN, M. e REDELIUS, P. Determination of three-dimensional solubility parameters and solubility spheres for naphthenic mineral oils. *Energy & Fuels*. Vol. 22(5), P. 3395-3401, 2008.

LEVIN, M. e REDELIUS, P. Determining the Hansen Solubility Parameter of Three Corrosion Inhibitors and the Correlation with Mineral Oil. *Energy & Fuels*. Vol. 26(12), P. 7243-7250, 2012.

LI, Y.; FABIANO-TIXIER, A. S. GINIES, C. e CHEMAT, F. Direct extraction of volatile aroma compounds with vegetable oils as solvents: Theoretical and experimental solubility study. *LWT-Food Science and Technology*. 2014.

LI, Y.; TAULIER, N.; RAUTH, A. M. e WU, X. Y. Screening of lipid carriers and characterization of drug-polymer-lipid interactions for the rational design of polymer-lipid hybrid nanoparticles (PLN). *Pharmaceutical research*. Vol. 23(8), P. 1877-1887, 2006.

LIDE, D. K. *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida. CRC Press, Inc., 2011-2012.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGGIAN, S. e MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*. Vol. 88(4), P. 1020-1031, 2011.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; e PIAO, X. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel*. Vol. 87, P. 216-221, 2008a

MA, F. e HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, vol.70, P.1-15, 1999.

MA, J. e ZHOU, L. A new procedure for calculating Hansen solubility parameters of carbon nanotube/polymer composites. *Polymer bulletin*. Vol. 68(4), P. 1053-1063, 2012.

MACHUI, F.; LANGNER, S.; ZHU, X.; ABBOT, S. e BRABEC, C. J. Determination of the P3HT: PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 100, P. 138-146, 2012.

MAHANTA, P. e SHRIVASTAVA, A. Technology development of bio-diesel as an energy alternative. Department of Mechanical Engineering Indian Institute of Technology. 2004.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U. e ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*. Vol. 11(6), P. 1300-1311, 2007.

MARK, J. E. *Physical properties of polymers handbook*. New York: Springer, 2007.

MAVROVOUNIOTIS, M.L. Estimation of Properties from Conjugate Forms of Molecular structures: The ABC Approach. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 29, P. 1943-1953, 1990.

MEDINA GONZALEZ, Y.; CARO, P. e THIEBAUD-ROUX, S. Fatty Acid Methyl Esters as Biosolvents of Epoxy Resins: A physicochemical Study. *Journal Solution Chemistry*. Vol. 36, P. 437-446, 2007.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D. e NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. Vol. 10(3), P. 248-268, 2006.

MILLIMAN, H. W.; BORIS, D. e SCHIRALDI, D. A. Experimental Determination of Hansen Solubility Parameters for Select POSS and Polymer Compounds as a Guide to POSS–Polymer Interaction Potentials. *Macromolecules*. Vol. 45.4, P. 1931-1936, 2012.

MOHAMMAD, M. A.; ALHALAWEH, A. e VELAGA, S. P. Hansen solubility parameter as a tool to predict cocrystal formation. *International journal of pharmaceutics*. Vol. 407(1), 63-71, 2011.

MOLAEI DEHKORDI, A. e GHASEMI, M. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*, Vol. 97, P.45-51, 2012.

MORETTO, E. e FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 1998.

MORRISON, R. T. e BOYD, R. N. Organic Chemistry, 3rd ed. Allyn and Bacon, Boston, USA, 1973.

MURTA, A. L. S. *Análise da Viabilidade de Autoprodução de Biodiesel por Frotistas: O Caso da Vale*. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008. (Tese de doutorado em Engenharia de Transportes).

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. e SLVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. *Eclét. Quím.* Vol. 34, P. 37-48, 2009.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*. Vol. 97(9), P. 1086-1091, 2006.

OLIVEIRA, M. F. e VIEIRA, O. V. Extração de Óleo de Girassol Utilizando Miniprensa. Londrina: Embrapa Soja, P. 27, 2004.

ONOREVOLI, B. Estudo do *Crambe Abyssinica* como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, biodiesel e bio-óleo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais).

ORME, C. J.; HARRUP, M. K.; MCCOY, J. D.; WEINKAUF, D. H. e STEWART, F. F. Pervaporation of water-dye, alcohol-dye, and water-alcohol Mixtures Using a Polyphosphazene Membrane. *Journal of Membrane Science*. Vol. 197, P. 89-101, 2002.

ÖZDEMIR, C. e GÜNER, A. Solubility Profiles of Poly (ethylene glycol) / Solvent Systems, I: Qualitative Comparison of Solubility Parameter Approaches. *European Polymer Journal*. Vol. 43, P. 3068-3093, 2007

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza, Ceará: Tecbio, Vol. 66, 2003.

PARUTA, A. N.; SCIARRONE, B. J. e LORDI, N. G. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. Vol. 51, 1962.

PENA, R.; ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S. L.; RAMOS, M. J.; MARTÍNEZ, A. e NATIVIDAD, R. Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 48(3), P. 1186-1189, 2008.

PEREIRA, F. E. A. Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Sementes de *Mabea fistulifera* Mart. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2007. (Dissertação de Mestrado em Agroquímica).

PEREZ, H. I. Q. *Produção de biolubrificante para usos especiais*. Universidade Estadual de Campinas. 2009. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

PIMENTEL, G. C. e MCCLELLAN, A. L. *The Hydrogen Bond*. Freeman. San Francisco, 1960.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A. e ANDRADE, J. B. D. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Vol. 16(6B), P. 1313-1330, 2005.

PUERTO, J. A. *Programa de biocombustíveis no Brasil e na Colômbia: uma análise da implantação, resultados e perspectivas*. Universidade de São Paulo. 2007. (Dissertação de

mestrado do Programa Interunidades de Pós-graduação em Energia da Universidade de São Paulo).

PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, N. L. e AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Upper Saddle River-Prentice Hall, 1986.

RAMALHO, H. F. e SUAREZ, P. A. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Revista Virtual de Química*, Vol. 5(1), P. 2-15, 2012.

RAMANJANEYULU, A. V.; REDDY, A. V. e MADHAVI, A. The impact of sowing date and irrigation regime on castor (*Ricinus communis* L.) seed yield, oil quality characteristics and fatty acid composition during post rainy season in South India. *Industrial Crops and Products*. Vol. 44, P. 25-31, 2013.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T. e WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*. Vol. 31, P. 28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S. e CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*. Vol. 3 P. 385-405, 2011.

REDELIUS, P. Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter. *Energy & fuels*. Vol. 18.4, P. 1087-1092, 2004.

RIBEIRO, L. M.; SANTOS, B. C. D. S. e ALMEIDA, R. M. Studies on reaction parameters influence on ethanolic production of coconut oil biodiesel using immobilized lipase as a catalyst. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 47, P. 498-503, 2012.

ROCHA, S. A. *Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Misturas Binárias por Meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade*. Universidade Estadual de Campinas. 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

ROWE, R. C. Adhesion of film coatings to tablet surfaces - a theoretical approach based on solubility parameters. *International Journal of Pharmaceutics*. Vol. 41.3, P. 219-222, 1988.

SANDROLHOSSEINI, A. R.; MOKSIN, M. M.; NANG, H. L. L.; NOROZI, M.; YUNUS, W. M. M. e ZAKARIA, A. Physical properties of normal grade biodiesel and winter grade biodiesel. *International Journal of Molecular Science*. Vol.11, P.2100-2111, 2011.

SANTOS, L. K. e CESTARI, A. Aluminato de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável Para Uso na Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*. Vol. 6(4), P. 1021-1032, 2014.

SANTOS, N. A. Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*). Universidade Federal da Paraíba. 2008. (Dissertação em Química).

SANTOS, R. D. e FERRARI, R. A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. *Ciência y Tecnologia Alimentaria*, Vol. 25, P. 132-138, 2005.

SCHLESING, S. A Soja no Brasil. Brasil Sustentável e Democrático 2004. Disponível em <uma.terra.free.fr/2Agrobusiness/soja-Brasil.rtf/. Acesso em: outubro 2013.

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b (02)]. *European journal of lipid science and technology*. Vol. 105(1), P. 45-48, 2003.

SILVA, O. C. *Análise do aproveitamento econômico energético do óleo de palma na Guiné - Bissau na perspectiva do desenvolvimento sustentável*. Universidade de São Paulo. 1997. (Dissertação de Mestrado em Energia).

SINGH, J. e BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of food engineering*, Vol. 43(2), P. 75-82, 2000.

SINGH, S. P. e SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 14(1), P. 200-2016, 2010.

SMALL, P. A. Some factors affecting the solubility of polymers. *Journal of Applied Chemistry*. Vol. 3(2), P. 71-80, 1953.

SOLOMONS, T. W. *Química Orgânica 2*, 7ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SRINIVAS, K.; KING, J. W.; MONRAD, J. K.; HOWARD, L. R. e HANSEN, C. M. Optimization of subcritical fluid extraction of bioactive compounds using Hansen solubility parameters. *Journal of food science*. Vol. 74(6), P. 342-354, 2009.

SRINIVAS, K.; POTTS, T. M. e KING, J. W. Characterization of solvent properties of methyl soyate by inverse gas chromatography and solubility parameters. *Green chemistry*. Vol. 11, P. 1581-1588, 2009.

STEFANIS, E; CONSTANTINO, L. e PANAYIOTOU, C. A group-contribution method for predicting pure component properties of biochemical and safety interest. *Industrial & engineering chemistry research*. Vol. 43(19), P. 6253-6261, 2004.

STEFANIS, E. e PANAYIOTOU, C. Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-contribution Method. *International Journal Thermophys*. Vol. 29, P. 568-585, 2008.

STEFANIS, E. e PANAYIOTOU, C. A new expanded solubility parameter approach. *International journal of pharmaceuticals*. Vol. 426(1), P. 29-43, 2012.

SUAREZ, P. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. e WOLF C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*. Vol. 30(3), P. 667-676, 2007.

TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN, P. J. Introduction to fats and oils technology. Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, 1991.

THIEBAUD-ROUX, S. e DE CARO, P. Soy-based biosolvents: a real alternative to VOC-generating industrial solvents. International Seminar "Soybean – Renewable Resource for Industrial Non-Food Uses"; Rio de Janeiro, Brazil, 2007.

TOLMASQUIM, M. T. e SZKLO, A. S. A Matriz Energética Brasileira na Virada do Milênio. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ; ENERGE, 2000.

TOMASEVIC, A. V. e SILER-MARINKOVIC S. S. Methanolysis of used Frying Oil. *Fuel Process Technol*. Vol. 81, P. 1-6, 2003.

VAN ARKEL, A. E. Mutual solubility of liquids. *Transactions of the Faraday Society*. Vol. 42, P. B081-B084, 1946.

VAN KREVELEN, D.W. *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, 1990.

VEBBER, G. C.; PRANKE, P. e PEREIRA, C. N. Calculating Hansen solubility parameters of polymers with genetic algorithms. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 131.1, 2014.

VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, A. P. e NOGUEIRA, R. F. P. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo. *Química Nova*. Vol. 34 (9), P. 1501-1506, 2011.

VONGSAYSY, U.; PAVAGEAU, B.; WANTZ, G., BASSAMI, D. M.; SERVANT, L. e AZIZ, H. Guiding the Selection of Processing Additives for Increasing the Efficiency of Bulk Heterojunction Polymeric Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. Vol. 4, 2013.

WATTAgNet. Forecast for this year also indicates gains in worldwide soybean production. <http://www.wattagnet.com/PrintPage.aspx?id=158990>. Acessado em 16 de abril de 2014.

WESZ JR, V. J. Dinâmicas e estratégias das agroindústrias esmagadoras de soja no Brasil. 2011.

WIŚNIEWSKI, R.; ŚMIESZEK, E. e KAMIŃSKA, E. Three-dimensional solubility parameters: simple and effective determination of compatibility regions. *Progress in organic coatings*. Vol. 26 (2), P. 265-274, 1995.

YAMAGUCHI, T., S. NAKAO e KIMURA. Solubility and Pervaporation Properties of the Filling Polymerised Membrane Prepared by Plasma-Graft Polymerization for Pervaporation of Organic-Liquid Mixtures. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 31, P. 1914-1919, 1992.

ZELLERS, E. T. Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. Modeling the solubility of organic solvents in Viton® golves. *Journal of applied polymer science*. Vol. 50(3), P. 513-530, 1993.

ZHOU, W.; KONAR, S. K. e BOOCOOCK, D. G. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 80(4), P. 367-371, 2003.

ZOGRAFI, G. e TAM, S. S. Wettability of pharmaceutical solids: estimates of solid surface polarity. *Journal of pharmaceutical sciences*. Vol. 65(8), P. 1145-1149, 1976.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R. e JU, Y. U. A Two-Step Acid-catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil. *Bioresour Technol*. Vol. 96, P. 1889-1896, 2005.

APÊNDICE A

Implementação em GAMS

\$offlisting

\$include tese_solventes

\$include tese_dispersao

\$include tese_polar

\$include tese_hidrogenio

\$include tese_solubilidade_substancia

variables

deltadp parametro dispersao

deltapp parametro polar

deltahp parametro hidrogenio

datafit funcao de ajuste

ra(i) raio de interacao de i

ro raio de solubilidade do polimero

erro(i) erro de distancia

errot soma dos erros

z funcao objetivo;

positive variables deltadp, deltapp, deltahp, ra, ro, erro, datafit;

equations

eqra(i) equacao para calcular ra(i)

eqs1(i) equacao para calcular erro(i)

eqs2(i) equacao para calcular erro(i)

somer soma dos erros

final equacao para calculo do valor de datafit

obj equacao para calculo da funcao objetivo ;

eqra(i) .. ra(i) =e= sqrt(4*(delta_d(i)-deltadp)*(delta_d(i)-deltadp)+ (delta_p(i)-deltapp)*(delta_p(i)-deltapp)+ (delta_h(i)-deltahp)*(delta_h(i)-deltahp)) ;

eqs1(i)\$(sol(i)=1) .. erro(i) =g= ra(i)-ro ;

eqs2(i)\$(sol(i)=0) .. erro(i) =g= ro-ra(i) ;

somer .. errot =e= sum(i,erro(i)) ;

Continuação

```
final ..      datafit =e= exp(-errot/N) ;
obj ..      z =e= errot ;
model ajuste /all/ ;
option solprint = off ;
option limcol = 0 ;
option limrow = 0 ;
option decimals = 6 ;
deltadp.l =
deltapp.l =
deltahp.l =
ro.l = 0 ;
solve ajuste using NLP minimizing z ;
display deltdp.l, deltapp.l, deltahp.l ;
display ro.l ;
display ra.l ;
display erro.l, errot.l ;
display datafit.l ;
display z.l ;
```

APÊNDICE B

As misturas de solventes destacados em negrito foram empregadas na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos óleos vegetais. Essas proporções foram selecionadas com objetivo de aumentar o número de limitantes da região de solubilidade de cada óleo. Os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes foram calculados utilizando a Equação (31).

Tabela B1 - Misturas de bons e maus solventes (LPT-ÓLEO).

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Óleos vegetais | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|----------------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 1. Metanol/acetona 90/10 | 15,1 | 12,1 | 20,8 | I | I | I | S |
| 2. Metanol/acetona 80/20 | 15,2 | 11,9 | 19,2 | I | I | I | S |
| 3. Metanol/acetona 70/30 | 15,2 | 11,7 | 17,7 | I | I | I | S |
| 4. Metanol/acetona 60/40 | 15,3 | 11,5 | 16,2 | I | I | I | S |
| 5. Metanol/acetona 50/50 | 15,3 | 11,4 | 14,7 | I | I | I | S |
| 6. Metanol/acetona 40/60 | 15,3 | 11,2 | 13,1 | S | I | S | S |
| 7. Metanol/acetona 30/70 | 15,4 | 11,0 | 11,6 | S | I | S | S |
| 8. Metanol/acetona 20/80 | 15,4 | 10,8 | 10,1 | S | I | S | S |
| 9. Metanol/acetona 10/90 | 15,5 | 10,6 | 8,5 | S | I | S | S |
| 10. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 90/10 | 17,1 | 15,2 | 19,8 | I | I | I | I |
| 11. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 80/20 | 17,2 | 14,9 | 18,4 | I | I | I | S |
| 12. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 70/30 | 17,3 | 14,5 | 17,0 | I | I | I | S |
| 13. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 60/40 | 17,4 | 14,2 | 15,6 | I | I | I | S |
| 14. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 50/50 | 17,5 | 13,9 | 14,2 | I | I | I | S |
| 15. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 40/60 | 17,6 | 13,6 | 12,8 | S | I | S | S |
| 16. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 30/70 | 17,7 | 13,3 | 11,4 | S | I | S | S |
| 17. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 20/80 | 17,8 | 12,9 | 10,0 | S | I | S | S |
| 18. Etanolamina/1-metil-2-pirrolidona 10/90 | 17,9 | 12,6 | 8,6 | S | I | S | S |
| 19. Metanol/2-metil propan-1-ol 90/10 | 15,1 | 11,6 | 21,7 | I | I | I | S |
| 20. Metanol/2-metil propan-1-ol 80/20 | 15,1 | 11,0 | 21,0 | I | I | I | S |
| 21. Metanol/2-metil propan-1-ol 70/30 | 15,1 | 10,3 | 20,4 | I | I | I | S |
| 22. Metanol/2-metil propan-1-ol 60/40 | 15,1 | 9,7 | 19,7 | I | I | S | S |
| 23. Metanol/2-metil propan-1-ol 50/50 | 15,1 | 9,0 | 19,1 | I | I | S | S |
| 24. Metanol/2-metil propan-1-ol 40/60 | 15,1 | 8,3 | 18,5 | S | I | S | S |
| 25. Metanol/2-metil propan-1-ol 30/70 | 15,1 | 7,7 | 17,8 | S | I | S | S |
| 26. Metanol/2-metil propan-1-ol 20/80 | 15,1 | 7,0 | 17,2 | S | I | S | S |
| 27. Metanol/2-metil propan-1-ol 10/90 | 15,1 | 6,4 | 16,5 | S | I | S | S |
| 28. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 90/10 | 15,3 | 16,8 | 7,1 | I | I | I | I |

Tabela B1 –Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Óleos vegetais | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|----------------|-------|------|--------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 29. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 80/20 | 15,3 | 15,5 | 8,1 | I | I | I | S |
| 30. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 70/30 | 15,2 | 14,3 | 9,0 | I | I | I | S |
| 31. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 60/40 | 15,2 | 13,1 | 10,0 | I | I | S | S |
| 32. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 50/50 | 15,2 | 11,9 | 11,0 | S | I | S | S |
| 33. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 40/60 | 15,2 | 10,6 | 12,0 | S | I | S | S |
| 34. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 30/70 | 15,2 | 9,4 | 13,0 | S | I | S | S |
| 35. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 20/80 | 15,1 | 8,2 | 13,9 | S | I | S | S |
| 36. Acetonitrila/2-Metil propan-1-ol 10/90 | 15,1 | 6,9 | 14,9 | S | I | S | S |
| 37. Etilenoglicol/acetona 90/10 | 16,9 | 10,9 | 24,1 | I | I | I | I |
| 38. Etilenoglicol/acetona 80/20 | 16,7 | 10,9 | 22,2 | I | I | I | I |
| 39. Etilenoglicol/acetona 70/30 | 16,6 | 10,8 | 20,3 | I | I | I | I |
| 40. Etilenoglicol/acetona 60/40 | 16,4 | 10,8 | 18,4 | I | I | I | S |
| 41. Etilenoglicol/acetona 50/50 | 16,3 | 10,7 | 16,5 | I | I | I | S |
| 42. Etilenoglicol/acetona 40/60 | 16,1 | 10,6 | 14,6 | I | I | I | S |
| 43. Etilenoglicol/acetona 30/70 | 16,0 | 10,6 | 12,7 | S | I | S | S |
| 44. Etilenoglicol/acetona 20/80 | 15,8 | 10,5 | 10,8 | S | I | S | S |
| 45. Etilenoglicol/acetona 10/90 | 15,7 | 10,5 | 8,9 | S | I | S | S |
| 46. Dietilenoglicol/m-cresol 90/10 | 16,7 | 11,3 | 19,9 | I | I | I | I |
| 47. Dietilenoglicol/m-cresol 80/20 | 16,9 | 10,6 | 19,1 | I | I | I | I |
| 48. Dietilenoglicol/m-cresol 70/30 | 17,0 | 9,9 | 18,4 | I | I | I | S |
| 49. Dietilenoglicol/m-cresol 60/40 | 17,2 | 9,2 | 17,6 | I | I | I | S |
| 50. Dietilenoglicol/m-cresol 50/50 | 17,3 | 8,6 | 16,8 | I | I | I | S |
| 51. Dietilenoglicol/m-cresol 40/60 | 17,4 | 7,9 | 16,0 | I | I | I | S |
| 52. Dietilenoglicol/m-cresol 30/70 | 17,6 | 7,2 | 15,2 | I | I | I | S |
| 53. Dietilenoglicol/m-cresol 20/80 | 17,7 | 6,5 | 14,5 | S | I | S | S |
| 54. Dietilenoglicol/m-cresol 10/90 | 17,9 | 5,8 | 13,7 | S | I | S | S |
| 55. Etilenoglicol/propan-2-ol 90/10 | 16,9 | 10,5 | 25,0 | I | I | I | I |
| 56. Etilenoglicol/propan-2-ol 80/20 | 16,8 | 10,0 | 24,1 | I | I | I | I |
| 57. Etilenoglicol/propan-2-ol 70/30 | 16,6 | 9,5 | 23,1 | I | I | I | I |
| 58. Etilenoglicol/propan-2-ol 60/40 | 16,5 | 9,0 | 22,2 | I | I | I | I |
| 59. Etilenoglicol/propan-2-ol 50/50 | 16,4 | 8,6 | 21,2 | I | I | I | I |
| 60. Etilenoglicol/propan-2-ol 40/60 | 16,3 | 8,1 | 20,2 | I | I | I | S |
| 61. Etilenoglicol/propan-2-ol 30/70 | 16,2 | 7,6 | 19,3 | I | I | I | S |
| 62. Etilenoglicol/propan-2-ol 20/80 | 16,0 | 7,1 | 18,3 | I | I | I | S |
| 63. Etilenoglicol/propan-2-ol 10/90 | 15,9 | 6,6 | 17,4 | I | I | S | S |

Tabela B1 –Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Óleos vegetais | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|----------------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 64. Etanolamina/anilina 90/10 | 17,2 | 14,5 | 20,1 | I | I | I | I |
| 65. Etanolamina/anilina 80/20 | 17,5 | 13,4 | 19,0 | I | I | I | I |
| 66. Etanolamina/anilina 70/30 | 17,7 | 12,4 | 17,9 | I | I | I | S |
| 67. Etanolamina/anilina 60/40 | 18,0 | 11,3 | 16,8 | I | I | I | S |
| 68. Etanolamina/anilina 50/50 | 18,2 | 10,3 | 15,7 | I | I | I | S |
| 69. Etanolamina/anilina 40/60 | 18,4 | 9,3 | 14,6 | I | I | I | S |
| 70. Etanolamina/anilina 30/70 | 18,7 | 8,2 | 13,5 | I | I | I | S |
| 71. Etanolamina/anilina 20/80 | 18,9 | 7,2 | 12,4 | I | I | I | S |
| 72. Etanolamina/anilina 10/90 | 19,2 | 6,1 | 11,3 | S | I | S | S |
| 73. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 90/10 | 18,1 | 15,4 | 10,8 | I | I | I | S |
| 74. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 80/20 | 17,9 | 14,3 | 11,4 | I | I | I | S |
| 75. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 70/30 | 17,6 | 13,3 | 12,1 | I | I | I | S |
| 76. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 60/40 | 17,4 | 12,3 | 12,7 | I | I | I | S |
| 77. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 50/50 | 17,1 | 11,3 | 13,3 | I | I | S | S |
| 78. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 40/60 | 16,8 | 10,2 | 13,9 | S | I | S | S |
| 79. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 30/70 | 16,6 | 9,2 | 14,5 | S | I | S | S |
| 80. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 20/80 | 16,3 | 8,2 | 15,2 | S | I | S | S |
| 81. Dimetilsulfóxido/propan-2-ol 10/90 | 16,1 | 7,1 | 15,8 | S | I | S | S |
| 82. Metanol/acetato de etila 90/10 | 15,2 | 11,6 | 20,8 | I | I | I | S |
| 83. Metanol/acetato de etila 80/20 | 15,2 | 10,9 | 19,3 | I | I | I | S |
| 84. Metanol/acetato de etila 70/30 | 15,3 | 10,2 | 15,3 | I | I | I | S |
| 85. Metanol/acetato de etila 60/40 | 15,4 | 9,5 | 16,3 | I | I | S | S |
| 86. Metanol/acetato de etila 50/50 | 15,5 | 8,8 | 14,8 | S | I | S | S |
| 87. Metanol/acetato de etila 40/60 | 15,5 | 8,1 | 13,2 | S | I | S | S |
| 88. Metanol/acetato de etila 30/70 | 15,6 | 7,4 | 11,7 | S | I | S | S |
| 89. Metanol/acetato de etila 20/80 | 15,7 | 6,7 | 10,2 | S | I | S | S |
| 90. Metanol/acetato de etila 10/90 | 15,7 | 6,0 | 8,7 | S | S | S | S |
| 91. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 90/10 | 16,7 | 12,0 | 19,4 | I | I | I | I |
| 92. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 80/20 | 16,9 | 12,1 | 18,0 | I | I | I | S |
| 93. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 70/30 | 17,0 | 12,1 | 16,7 | I | I | I | S |
| 94. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 60/40 | 17,2 | 12,1 | 15,3 | I | I | I | S |
| 95. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 50/50 | 17,3 | 12,2 | 14,0 | I | I | I | S |
| 96. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 40/60 | 17,4 | 12,2 | 12,6 | I | I | I | S |
| 97. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 30/70 | 17,6 | 12,2 | 11,3 | I | I | I | S |
| 98. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 20/80 | 17,7 | 12,2 | 9,9 | I | I | I | S |
| 99. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 10/90 | 17,9 | 12,3 | 8,6 | S | I | S | S |

Tabela B1 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Óleos vegetais | | | |
|---|--------------------|------------|-------------|----------------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 100. Etilenoglicol/anilina 90/10 | 17,2 | 10,4 | 24,4 | I | I | I | I |
| 101. Etilenoglicol/anilina 80/20 | 17,5 | 9,8 | 22,8 | I | I | I | I |
| 102. Etilenoglicol/anilina 70/30 | 17,7 | 9,2 | 21,3 | I | I | I | I |
| 103. Etilenoglicol/anilina 60/40 | 18,0 | 8,6 | 19,7 | I | I | I | I |
| 104. Etilenoglicol/anilina 50/50 | 18,2 | 8,1 | 18,1 | I | I | I | S |
| 105. Etilenoglicol/anilina 40/60 | 18,4 | 7,5 | 16,5 | I | I | I | S |
| 106. Etilenoglicol/anilina 30/70 | 18,7 | 6,9 | 14,9 | I | I | I | S |
| 107. Etilenoglicol/anilina 20/80 | 18,9 | 6,3 | 13,4 | I | I | I | S |
| 108. Etilenoglicol/anilina 10/90 | 19,2 | 5,7 | 11,8 | S | I | I | S |
| 109. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/70/10 | 15,7 | 11,1 | 22,0 | I | I | I | S |
| 110. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/60/20 | 15,9 | 10,2 | 21,0 | I | I | I | S |
| 111. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/50/30 | 16,1 | 9,3 | 19,9 | I | I | I | S |
| 112. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/40/40 | 16,2 | 8,4 | 16,2 | S | I | S | S |
| 113. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/30/50 | 16,4 | 7,5 | 17,8 | S | I | S | S |
| 114. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/20/60 | 16,6 | 6,6 | 16,8 | S | I | S | S |
| 115. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/10/70 | 16,8 | 5,7 | 15,8 | S | I | S | S |

S = Solúvel; I = Insolúvel.

As misturas de solventes destacados em negrito e itálico foram empregadas na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos biodieseis. Essas proporções foram selecionadas com objetivo de aumentar o número de limitantes da região de solubilidade de cada biodiesel. Os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes foram calculados utilizando a Equação (31).

Tabela B2- Misturas de bons e maus solventes (LPT-BIO).

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Biodiesel | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|-----------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 1. Dietilenoglicol/etanol 90/10 | 16,5 | 11,7 | 20,6 | I | I | I | I |
| 2. Dietilenoglicol/etanol 80/20 | 16,4 | 11,4 | 20,4 | I | I | I | S |
| 3. Dietilenoglicol/etanol 70/30 | 16,4 | 11,0 | 20,3 | I | I | I | S |
| 4. Dietilenoglicol/etanol 60/40 | 16,3 | 10,7 | 20,2 | I | I | I | S |
| 5. Dietilenoglicol/etanol 50/50 | 16,2 | 10,4 | 20,1 | I | I | S | S |
| 6. Dietilenoglicol/etanol 40/60 | 16,1 | 10,1 | 19,9 | S | S | S | S |
| 7. Dietilenoglicol/etanol 30/70 | 16,0 | 9,8 | 19,8 | S | S | S | S |
| 8. Dietilenoglicol/etanol 20/80 | 16,0 | 9,4 | 19,7 | S | S | S | S |
| 9. Dietilenoglicol/etanol 10/90 | 15,9 | 9,1 | 19,5 | S | S | S | S |

Tabela B2 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Biodiesel | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|-----------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 10. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 90/10 | 18,4 | 16,0 | 9,9 | I | I | I | S |
| 11. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 80/20 | 18,3 | 15,6 | 9,6 | I | I | I | S |
| 12. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 70/30 | 18,3 | 15,2 | 9,3 | I | I | S | S |
| 13. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 60/40 | 18,2 | 14,8 | 9,0 | S | S | S | S |
| 14. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 50/50 | 18,2 | 14,4 | 8,7 | S | S | S | S |
| 15. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 40/60 | 18,2 | 13,9 | 8,4 | S | S | S | S |
| 16. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 30/70 | 18,1 | 13,5 | 8,1 | S | S | S | S |
| 17. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 20/80 | 18,1 | 13,1 | 7,8 | S | S | S | S |
| 18. Dimetilsulfóxido/1-metil-2-pirrolidona 10/90 | 18,0 | 12,7 | 7,5 | S | S | S | S |
| 19. Glicerina/etanol 90/10 | 17,2 | 11,8 | 28,3 | I | I | I | I |
| 20. Glicerina/etanol 80/20 | 17,1 | 11,4 | 27,3 | I | I | I | I |
| 21. Glicerina/etanol 70/30 | 16,9 | 11,1 | 26,3 | I | I | I | I |
| 22. Glicerina/etanol 60/40 | 16,8 | 10,8 | 25,3 | I | I | I | I |
| 23. Glicerina/etanol 50/50 | 16,6 | 10,5 | 24,4 | I | I | I | I |
| 24. Glicerina/etanol 40/60 | 16,4 | 10,1 | 23,4 | I | I | I | S |
| 25. Glicerina/etanol 30/70 | 16,3 | 9,8 | 22,4 | I | I | S | S |
| 26. Glicerina/etanol 20/80 | 16,1 | 9,5 | 21,4 | S | I | S | S |
| 27. Glicerina/etanol 10/90 | 16,0 | 9,1 | 20,4 | S | I | S | S |
| 28. Etanolamina/anilina 90/10 | 17,2 | 14,5 | 20,1 | I | I | I | I |
| 29. Etanolamina/anilina 80/20 | 17,5 | 13,4 | 19,0 | I | I | I | S |
| 30. Etanolamina/anilina 70/30 | 17,7 | 12,4 | 17,9 | I | I | I | S |
| 31. Etanolamina/anilina 60/40 | 18,0 | 11,3 | 16,8 | I | I | I | S |
| 32. Etanolamina/anilina 50/50 | 18,2 | 10,3 | 15,7 | I | I | I | S |
| 33. Etanolamina/anilina 40/60 | 18,4 | 9,3 | 14,6 | S | I | S | S |
| 34. Etanolamina/anilina 30/70 | 18,7 | 8,2 | 13,5 | S | S | S | S |
| 35. Etanolamina/anilina 20/80 | 18,9 | 7,2 | 12,4 | S | S | S | S |
| 36. Etanolamina/anilina 10/90 | 19,2 | 6,1 | 11,3 | S | S | S | S |
| 37. Etilenoglicol/acetona 90/10 | 16,9 | 10,9 | 24,1 | I | I | I | I |
| 38. Etilenoglicol/acetona 80/20 | 16,7 | 10,9 | 22,2 | I | I | I | I |
| 39. Etilenoglicol/acetona 70/30 | 16,6 | 10,8 | 20,3 | I | I | I | I |
| 40. Etilenoglicol/acetona 60/40 | 16,4 | 10,8 | 18,4 | I | I | I | S |
| 41. Etilenoglicol/acetona 50/50 | 16,3 | 10,7 | 16,5 | S | I | S | S |
| 42. Etilenoglicol/acetona 40/60 | 16,1 | 10,6 | 14,6 | S | S | S | S |
| 43. Etilenoglicol/acetona 30/70 | 16,0 | 10,6 | 12,7 | S | S | S | S |
| 44. Etilenoglicol/acetona 20/80 | 15,8 | 10,5 | 10,8 | S | S | S | S |
| 45. Etilenoglicol/acetona 10/90 | 15,7 | 10,5 | 8,9 | S | S | S | S |

Tabela B2 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Biodiesel | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|-----------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 46. Dietilenoglicol/m-cresol 90/10 | 16,7 | 11,3 | 19,9 | I | I | I | I |
| 47. Dietilenoglicol/m-cresol 80/20 | 16,9 | 10,6 | 19,1 | I | I | I | S |
| 48. Dietilenoglicol/m-cresol 70/30 | 17,0 | 9,9 | 18,4 | I | I | S | S |
| 49. Dietilenoglicol/m-cresol 60/40 | 17,2 | 9,2 | 17,6 | S | S | S | S |
| 50. Dietilenoglicol/m-cresol 50/50 | 17,3 | 8,6 | 16,8 | S | S | S | S |
| 51. Dietilenoglicol/m-cresol 40/60 | 17,4 | 7,9 | 16,0 | S | S | S | S |
| 52. Dietilenoglicol/m-cresol 30/70 | 17,6 | 7,2 | 15,2 | S | S | S | S |
| 53. Dietilenoglicol/m-cresol 20/80 | 17,7 | 6,5 | 14,5 | S | S | S | S |
| 54. Dietilenoglicol/m-cresol 10/90 | 17,9 | 5,8 | 13,7 | S | S | S | S |
| 55. Etilenoglicol/propan-2-ol 90/10 | 16,9 | 10,5 | 25,0 | I | I | I | I |
| 56. Etilenoglicol/propan-2-ol 80/20 | 16,8 | 10,0 | 24,1 | I | I | I | I |
| 57. Etilenoglicol/propan-2-ol 70/30 | 16,6 | 9,5 | 23,1 | I | I | I | I |
| 58. Etilenoglicol/propan-2-ol 60/40 | 16,5 | 9,0 | 22,2 | I | I | I | S |
| 59. Etilenoglicol/propan-2-ol 50/50 | 16,4 | 8,6 | 21,2 | S | I | S | S |
| 60. Etilenoglicol/propan-2-ol 40/60 | 16,3 | 8,1 | 20,2 | S | S | S | S |
| 61. Etilenoglicol/propan-2-ol 30/70 | 16,2 | 7,6 | 19,3 | S | S | S | S |
| 62. Etilenoglicol/propan-2-ol 20/80 | 16,0 | 7,1 | 18,3 | S | S | S | S |
| 63. Etilenoglicol/propan-2-ol 10/90 | 15,9 | 6,6 | 17,4 | S | S | S | S |
| 64. Etanolamina/dimetilformamida 90/10 | 16,9 | 10,5 | 25,0 | I | I | I | S |
| 65. Etanolamina/dimetilformamida 80/20 | 16,8 | 10,0 | 24,1 | I | I | I | S |
| 66. Etanolamina/dimetilformamida 70/30 | 16,6 | 9,5 | 23,1 | I | I | I | S |
| 67. Etanolamina/dimetilformamida 60/40 | 17,2 | 14,8 | 17,2 | I | I | I | S |
| 68. Etanolamina/dimetilformamida 50/50 | 16,4 | 8,6 | 21,2 | S | I | S | S |
| 69. Etanolamina/dimetilformamida 40/60 | 17,2 | 14,4 | 15,3 | S | I | S | S |
| 70. Etanolamina/dimetilformamida 30/70 | 16,2 | 7,6 | 19,3 | S | S | S | S |
| 71. Etanolamina/dimetilformamida 20/80 | 16,0 | 7,1 | 18,3 | S | S | S | S |
| 72. Etanolamina/dimetilformamida 10/90 | 15,9 | 6,6 | 17,4 | S | S | S | S |
| 73. Dimetilsulfóxido/etanol 90/10 | 18,1 | 15,6 | 11,1 | I | I | I | S |
| 74. Dimetilsulfóxido/etanol 80/20 | 17,9 | 14,9 | 12,0 | S | I | S | S |
| 75. Dimetilsulfóxido/etanol 70/30 | 17,6 | 14,1 | 13,0 | S | S | S | S |
| 76. Dimetilsulfóxido/etanol 60/40 | 17,4 | 13,4 | 13,9 | S | S | S | S |
| 77. Dimetilsulfóxido/etanol 50/50 | 17,1 | 12,6 | 14,8 | S | S | S | S |
| 78. Dimetilsulfóxido/etanol 40/60 | 16,8 | 11,8 | 15,7 | S | S | S | S |
| 79. Dimetilsulfóxido/etanol 30/70 | 16,6 | 11,1 | 16,6 | S | S | S | S |

Tabela B2 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Biodiesel | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|-----------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 80. Dimetilsulfóxido/etanol 20/80 | 16,3 | 10,3 | 17,6 | S | S | S | S |
| 81. Dimetilsulfóxido/etanol 10/90 | 16,1 | 9,6 | 18,5 | S | S | S | S |
| 82. Etanolamina/etanol 90/10 | 16,9 | 14,8 | 21,0 | I | I | I | S |
| 83. Etanolamina/etanol 80/20 | 16,8 | 14,25 | 20,8 | I | I | I | S |
| 84. Etanolamina/etanol 70/30 | 16,6 | 13,5 | 20,7 | I | I | I | S |
| 85. Etanolamina/etanol 60/40 | 16,5 | 12,8 | 20,5 | I | I | S | S |
| 86. Etanolamina/etanol 50/50 | 16,4 | 12,2 | 20,3 | S | I | S | S |
| 87. Etanolamina/etanol 40/60 | 16,3 | 11,5 | 20,1 | S | I | S | S |
| 88. Etanolamina/etanol 30/70 | 16,2 | 10,8 | 19,9 | S | S | S | S |
| 89. Etanolamina/etanol 20/80 | 16,0 | 10,1 | 19,8 | S | S | S | S |
| 90. Etanolamina/etanol 10/90 | 15,9 | 9,5 | 19,6 | S | S | S | S |
| 91. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona 90/10 | 16,7 | 12,1 | 19,6 | I | I | I | I |
| 92. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona80/20 | 16,9 | 12,1 | 18,0 | I | I | I | S |
| 93. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona70/30 | 17,0 | 12,1 | 16,7 | I | I | I | S |
| 94. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona60/40 | 17,2 | 12,1 | 15,3 | I | I | I | S |
| 95. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona50/50 | 17,3 | 12,2 | 14,0 | S | I | S | S |
| 96. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona40/60 | 17,4 | 12,2 | 12,6 | S | S | S | S |
| 97. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona30/70 | 17,6 | 12,2 | 11,3 | S | S | S | S |
| 98. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona20/80 | 17,7 | 12,2 | 9,9 | S | S | S | S |
| 99. Dietilenoglicol/1-metil-2-pirrolidona10/90 | 17,9 | 12,3 | 8,6 | S | S | S | S |
| 100. Etilenoglicol/anilina 90/10 | 16,7 | 12,1 | 19,6 | I | I | I | I |
| 101. Etilenoglicol/anilina 80/20 | 17,5 | 9,8 | 22,8 | I | I | I | I |
| 102. Etilenoglicol/anilina 70/30 | 17,9 | 9,2 | 21,3 | I | I | I | I |
| 103. Etilenoglicol/anilina 60/40 | 18,0 | 8,6 | 19,7 | I | I | I | S |
| 104. Etilenoglicol/anilina 50/50 | 18,2 | 8,1 | 18,1 | I | I | I | S |
| 105. Etilenoglicol/anilina 40/60 | 18,4 | 7,5 | 16,5 | S | I | S | S |
| 106. Etilenoglicol/anilina 30/70 | 18,7 | 6,9 | 14,9 | S | S | S | S |
| 107. Etilenoglicol/anilina 20/80 | 18,9 | 6,3 | 13,4 | S | S | S | S |
| 108. Etilenoglicol/anilina 10/90 | 19,2 | 5,7 | 11,8 | S | S | S | S |
| 109. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 50/40/10 | 16,2 | 10,8 | 23,1 | I | I | I | I |
| 110. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 50/30/20 | 16,4 | 9,9 | 22,1 | I | I | I | S |
| 111. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 50/20/30 | 16,6 | 9,0 | 21,0 | I | I | I | S |
| 112. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 50/10/40 | 16,8 | 8,1 | 20,0 | S | S | S | S |
| 113. Etilenoglicol/metanol/dimetilformamida 50/30/20 | 16,5 | 11,9 | 22,0 | I | I | I | I |

Tabela B2 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Biodiesel | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Soja | Palma | Coco | Mamona |
| 114. Etilenoglicol/metanol/dimetilformamida 40/20/30 | 16,7 | 12,1 | 20,9 | I | I | I | S |
| <i>115. Etilenoglicol/metanol/dimetilformamida 30/10/40</i> | <i>17,0</i> | <i>12,2</i> | <i>19,8</i> | <i>I</i> | <i>I</i> | <i>I</i> | <i>S</i> |

S = Solúvel; I = Insolúvel.

As misturas de solventes destacados em negrito e sublinhado foram empregadas na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen do diesel. Essas proporções foram selecionadas com objetivo de aumentar o número de limitantes da região de solubilidade do diesel. Os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes foram calculados utilizando a Equação (31).

Tabela B3 - Misturas de bons e maus solventes (LPT – DIESEL E BLENDA).

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Diesel | B10 | B20 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | | | |
| 1. Metanol/acetona 90/10 | 15,1 | 12,1 | 20,8 | I | I | I |
| <u>2. Metanol/acetona 80/20</u> | <u>15,2</u> | <u>11,9</u> | <u>19,2</u> | I | I | <u>I</u> |
| <u>3. Metanol/acetona 70/30</u> | <u>15,2</u> | <u>11,7</u> | <u>17,7</u> | I | I | <u>I</u> |
| <u>4. Metanol/acetona 60/40</u> | <u>15,3</u> | <u>11,5</u> | <u>16,2</u> | I | <u>I</u> | S |
| <u>5. Metanol/acetona 50/50</u> | <u>15,3</u> | <u>11,4</u> | <u>14,7</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | S |
| <u>6. Metanol/acetona 40/60</u> | <u>15,3</u> | <u>11,2</u> | <u>13,1</u> | <u>I</u> | S | S |
| 7. Metanol/acetona 30/70 | 15,4 | 11,0 | 11,6 | S | S | S |
| 8. Metanol/acetona 20/80 | 15,4 | 10,8 | 10,1 | S | S | S |
| 9. Metanol/acetona 10/90 | 15,5 | 10,6 | 8,5 | S | S | S |
| <u>10. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 90/10</u> | <u>18,2</u> | <u>15,3</u> | <u>10,8</u> | I | I | <u>I</u> |
| <u>11. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 80/20</u> | <u>17,9</u> | <u>14,3</u> | <u>11,3</u> | I | I | <u>I</u> |
| 12. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 70/30 | 17,7 | 13,2 | 11,9 | I | I | S |
| <u>13. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 60/40</u> | <u>17,4</u> | <u>12,3</u> | <u>12,7</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | S |
| <u>14. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 50/50</u> | <u>17,1</u> | <u>11,3</u> | <u>13,3</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | S |
| 15. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 40/60 | 17,0 | 10,0 | 13,6 | S | S | S |
| 16. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 30/70 | 16,7 | 8,9 | 14,1 | S | S | S |
| 17. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 20/80 | 16,5 | 7,8 | 14,7 | S | S | S |
| 18. Dimetilsulfóxido/butan-1-ol 10/90 | 16,2 | 6,8 | 15,2 | S | S | S |
| 19. Metanol/hexan-1-ol 90/10 | 15,2 | 11,7 | 21,3 | I | I | <u>I</u> |
| <u>20. Metanol/hexan-1-ol 80/20</u> | <u>15,3</u> | <u>11,0</u> | <u>20,3</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | S |
| 21. Metanol/hexan-1-ol 70/30 | 15,3 | 10,4 | 19,4 | S | S | S |
| 22. Metanol/hexan-1-ol 60/40 | 15,4 | 9,7 | 18,4 | S | S | S |

Tabela B3 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Diesel | B10 | B20 |
| 23. Metanol/hexan-1-ol 50/50 | 15,5 | 9,1 | 17,4 | S | S | S |
| 24. Metanol/hexan-1-ol 40/60 | 15,6 | 8,4 | 16,4 | S | S | S |
| 25. Metanol/hexan-1-ol 30/70 | 15,7 | 7,8 | 15,4 | S | S | S |
| 26. Metanol/hexan-1-ol 20/80 | 15,7 | 7,1 | 14,5 | S | S | S |
| 27. Metanol/hexan-1-ol 10/90 | 15,8 | 6,5 | 13,5 | S | S | S |
| 28. Etanolamina/etanol 90/10 | 16,9 | 14,8 | 21,0 | I | I | I |
| 29. Etanolamina/etanol 80/20 | 16,8 | 14,3 | 20,8 | I | I | I |
| 30. Etanolamina/etanol 70/30 | 16,6 | 13,5 | 20,7 | I | I | I |
| 31. Etanolamina/etanol 60/40 | 16,5 | 12,8 | 20,5 | I | I | I |
| 32. Etanolamina/etanol 50/50 | 16,4 | 12,2 | 20,3 | I | I | I |
| 33. Etanolamina/etanol 40/60 | 16,3 | 11,5 | 20,1 | I | I | I |
| 34. Etanolamina/etanol 30/70 | 16,2 | 10,8 | 19,9 | I | I | I |
| 35. Etanolamina/etanol 20/80 | 16,0 | 10,1 | 19,8 | I | I | S |
| 36. Etanolamina/etanol 10/90 | 15,9 | 9,5 | 19,6 | S | S | S |
| 37. Dietilenoglicol/acetona 90/10 | 16,5 | 11,8 | 19,3 | I | I | I |
| 38. Dietilenoglicol/acetona 80/20 | 16,4 | 11,7 | 18,0 | I | I | I |
| 39. Dietilenoglicol/acetona 70/30 | 16,3 | 11,5 | 16,6 | I | I | I |
| 40. Dietilenoglicol/acetona 60/40 | 16,2 | 11,4 | 15,2 | I | I | I |
| 41. Dietilenoglicol/acetona 50/50 | 16,1 | 11,2 | 13,9 | I | I | I |
| 42. Dietilenoglicol/acetona 40/60 | 15,9 | 11,0 | 12,5 | I | I | I |
| 43. Dietilenoglicol/acetona 30/70 | 15,8 | 10,9 | 11,1 | I | I | I |
| 44. Dietilenoglicol/acetona 20/80 | 15,7 | 10,7 | 9,74 | S | S | S |
| 45. Dietilenoglicol/acetona 10/90 | 15,6 | 10,6 | 8,4 | S | S | S |
| 46. Etilenoglicol/butan-1-ol 90/10 | 16,9 | 10,5 | 25,0 | I | I | I |
| 47. Etilenoglicol/butan-1-ol 80/20 | 16,8 | 9,9 | 24,0 | I | I | I |
| 48. Etilenoglicol/butan-1-ol 70/30 | 16,7 | 9,4 | 22,9 | I | I | I |
| 49. Etilenoglicol/butan-1-ol 60/40 | 16,6 | 8,9 | 21,9 | I | I | I |
| 50. Etilenoglicol/butan-1-ol 50/50 | 16,5 | 8,4 | 20,9 | I | I | I |
| 51. Etilenoglicol/butan-1-ol 40/60 | 16,4 | 7,8 | 19,9 | I | I | I |
| 52. Etilenoglicol/butan-1-ol 30/70 | 16,3 | 7,3 | 18,9 | I | S | S |
| 53. Etilenoglicol/butan-1-ol 20/80 | 16,2 | 6,8 | 17,8 | S | S | S |
| 54. Etilenoglicol/butan-1-ol 10/90 | 16,1 | 6,2 | 16,8 | S | S | S |
| 55. Metanol/<i>m</i>-cresol 90/10 | 15,4 | 11,6 | 21,4 | I | I | I |
| 56. Metanol/ <i>m</i> -cresol 80/20 | 15,7 | 10,9 | 20,4 | I | I | S |
| 57. Metanol/<i>m</i>-cresol 70/30 | 16,0 | 10,1 | 19,5 | I | I | S |
| 58. Metanol/ <i>m</i> -cresol 60/40 | 16,3 | 9,4 | 18,5 | I | S | S |

Tabela B3 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | Diesel | B10 | B20 |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | | | |
| <u>59. Metanol/<i>m</i>-cresol 50/50</u> | <u>16,6</u> | <u>8,7</u> | <u>17,6</u> | <u>I</u> | S | S |
| 60. Metanol/ <i>m</i> -cresol 40/60 | 16,8 | 8,0 | 16,7 | S | S | S |
| 61. Metanol/ <i>m</i> -cresol 30/70 | 17,1 | 7,3 | 15,7 | S | S | S |
| 62. Metanol/ <i>m</i> -cresol 20/80 | 17,4 | 6,5 | 14,8 | S | S | S |
| 63. Metanol/ <i>m</i> -cresol 10/90 | 17,7 | 5,8 | 13,8 | S | S | S |
| 64. Etanolamina/ hexan-1-ol 90/10 | 16,9 | 14,5 | 20,3 | I | I | I |
| 65. Etanolamina/ hexan-1-ol 80/20 | 16,8 | 13,6 | 19,5 | I | I | I |
| 66. Etanolamina/ hexan-1-ol 70/30 | 16,7 | 12,6 | 18,6 | I | I | I |
| <u>67. Etanolamina/ hexan-1-ol 60/40</u> | <u>16,6</u> | <u>11,6</u> | <u>17,7</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | <u>I</u> |
| <u>68. Etanolamina/ hexan-1-ol 50/50</u> | <u>16,5</u> | <u>10,7</u> | <u>16,9</u> | <u>I</u> | S | S |
| 69. Etanolamina/ hexan-1-ol 40/60 | 16,3 | 9,7 | 16,0 | S | S | S |
| 70. Etanolamina/ hexan-1-ol 30/70 | 16,2 | 8,7 | 15,1 | S | S | S |
| 71. Etanolamina/ hexan-1-ol 20/80 | 16,1 | 7,7 | 14,2 | S | S | S |
| 72. Etanolamina/ hexan-1-ol 10/90 | 16,0 | 6,8 | 13,4 | S | S | S |
| <u>73. Dimetilformamida/propan-2-ol 90/10</u> | <u>17,2</u> | <u>12,9</u> | <u>11,8</u> | I | I | <u>I</u> |
| <u>74. Dimetilformamida/propan-2-ol 80/20</u> | <u>17,1</u> | <u>12,2</u> | <u>12,3</u> | <u>I</u> | <u>I</u> | S |
| 75. Dimetilformamida/propan-2-ol 70/30 | 16,9 | 11,4 | 12,8 | S | S | S |
| 76. Dimetilformamida/propan-2-ol 60/40 | 16,8 | 10,7 | 13,3 | S | S | S |
| 77. Dimetilformamida/propan-2-ol 50/50 | 16,6 | 9,9 | 13,9 | S | S | S |
| 78. Dimetilformamida/propan-2-ol 40/60 | 16,4 | 9,1 | 14,4 | S | S | S |
| 79. Dimetilformamida/propan-2-ol 30/70 | 16,3 | 8,4 | 14,9 | S | S | S |
| 80. Dimetilformamida/propan-2-ol 20/80 | 16,1 | 7,6 | 15,4 | S | S | S |
| 81. Dimetilformamida/propan-2-ol 10/90 | 16,0 | 6,9 | 15,9 | S | S | S |
| 82. Metanol/acetato de etila 90/10 | 15,2 | 11,6 | 20,8 | I | I | I |
| <u>83. Metanol/acetato de etila 80/20</u> | <u>15,2</u> | <u>10,9</u> | <u>19,3</u> | I | I | <u>I</u> |
| <u>84. Metanol/acetato de etila 70/30</u> | <u>15,3</u> | <u>10,2</u> | <u>15,3</u> | I | <u>I</u> | S |
| <u>85. Metanol/acetato de etila 60/40</u> | <u>15,4</u> | <u>9,5</u> | <u>16,3</u> | <u>I</u> | S | S |
| 86. Metanol/acetato de etila 50/50 | 15,5 | 8,8 | 14,8 | S | S | S |
| 87. Metanol/acetato de etila 40/60 | 15,5 | 8,1 | 13,2 | S | S | S |
| 88. Metanol/acetato de etila 30/70 | 15,6 | 7,4 | 11,7 | S | S | S |
| 89. Metanol/acetato de etila 20/80 | 15,7 | 6,7 | 10,2 | S | S | S |
| 90. Metanol/acetato de etila 10/90 | 15,7 | 6,0 | 8,7 | S | S | S |
| 91. Acetonitrila/propan-2-ol 90/10 | 15,4 | 16,8 | 7,1 | I | I | I |
| 92. Acetonitrila/propan-2-ol 80/20 | 15,4 | 15,6 | 8,2 | I | I | I |
| 93. Acetonitrila/propan-2-ol 70/30 | 15,5 | 14,4 | 9,2 | I | I | I |
| <u>95. Acetonitrila/propan-2-ol 60/40</u> | <u>15,5</u> | <u>13,2</u> | <u>10,2</u> | I | I | <u>I</u> |

Tabela B3 – Continuação.

| Misturas de solventes (% em volume) | MPa ^{1/2} | | | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | Diesel | B10 | B20 |
| 96. Acetonitrila/propan-2-ol 50/50 | 15,6 | 12,1 | 11,3 | I | I | S |
| 97. Acetonitrila/propan-2-ol 40/60 | 15,6 | 10,9 | 12,3 | S | S | S |
| 98. Acetonitrila/propan-2-ol 30/70 | 15,7 | 9,7 | 13,3 | S | S | S |
| 99. Acetonitrila/propan-2-ol 20/80 | 15,7 | 8,5 | 14,3 | S | S | S |
| 100. Acetonitrila/propan-2-ol 10/90 | 15,8 | 7,3 | 15,4 | S | S | S |
| 101. Etanol/anilina 90/10 | 16,2 | 8,4 | 18,5 | I | I | I |
| 102. Etanol/anilina 80/20 | 16,5 | 8,1 | 17,6 | I | I | I |
| 103. Etanol/anilina 70/30 | 16,9 | 7,7 | 16,6 | I | I | I |
| 104. Etanol/anilina 60/40 | 17,2 | 7,3 | 15,7 | I | I | I |
| 105. Etanol/anilina 50/50 | 17,6 | 7,0 | 14,8 | I | I | I |
| 106. Etanol/anilina 40/60 | 18,0 | 6,4 | 13,7 | I | I | I |
| 107. Etanol/anilina 30/70 | 18,3 | 6,2 | 13,0 | I | I | I |
| 108. Etanol/anilina 20/80 | 18,7 | 5,8 | 12,0 | I | I | S |
| 109. Etanol/anilina 10/90 | 19,0 | 5,5 | 11,1 | S | S | S |
| 110. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/70/10 | 15,7 | 11,1 | 22,0 | I | I | I |
| 111. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/60/20 | 15,9 | 10,2 | 21,0 | I | I | I |
| 112. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/50/30 | 16,1 | 9,3 | 19,9 | I | I | S |
| 113. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/40/40 | 16,2 | 8,4 | 18,9 | S | S | S |
| 114. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/30/50 | 16,4 | 7,5 | 17,8 | S | S | S |
| 115. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/20/60 | 16,6 | 6,6 | 16,8 | S | S | S |
| 116. Etilenoglicol/metanol/octan-1-ol 20/10/70 | 16,8 | 5,7 | 15,8 | S | S | S |

S = Solúvel; I= Insolúvel

APÊNDICE C

Parâmetros de Solubilidade pelos Métodos de Contribuição de Grupos

As Tabelas C1-C2 apresentam exemplos dos cálculos dos parâmetros de solubilidade para três tipos de ésteres: Estearato de metila, oleato de metila e ricinoleato de metila. Para os outros ésteres, os cálculos são idênticos, apenas mudando a quantidade de grupos $-CH_2-$ ou número de insaturações.

C1. - Método de van Krevelen (1990)

As Equações (37) - (39) foram utilizadas para determinar os parâmetros de solubilidade pelo método de van Krevelen

Tabela C1 - Parâmetros de solubilidade de três ésteres graxos metílicos pelo método de van Krevelen.

| | Grupo estrutural | N (ocorrências) | N^*F_{di} | $N^*F_{pi}^2$ | N^*E_{hi} |
|-----------------------------|--------------------|-----------------|-------------|---------------|-------------|
| Estearato de metila | -CH ₃ | 2 | 840 | 0 | 0 |
| | -CH ₂ - | 16 | 4320 | 0 | 0 |
| | -COO- | 1 | 390 | 240100 | 7000 |
| | Soma | | 5550 | 240100 | 7000 |
| Parâmetros de solubilidade: | | | δ_D | δ_P | δ_H |
| | | | 15,8 | 1,4 | 4,5 |
| | Grupo estrutural | N (ocorrências) | N^*F_{di} | $N^*F_{pi}^2$ | N^*E_{hi} |
| Oleato de etila | -CH ₃ | 2 | 840 | 0 | 0 |
| | -CH ₂ - | 14 | 3780 | 0 | 0 |
| | =CH- | 2 | 400 | | |
| | -COO- | 1 | 390 | 240100 | 7000 |
| | | Soma | 5410 | 240100 | 7000 |
| Parâmetros de solubilidade: | | | δ_D | δ_P | δ_H |
| | | | 16,0 | 1,5 | 4,6 |

Tabela C1 – Continuação.

| | Grupo estrutural | N (ocorrências) | $N * F_{di}$ | $N * F_{pi}^2$ | $N * E_{hi}$ |
|------------------------------|--------------------|-----------------|--------------|----------------|--------------|
| Ricinoleato de metila | -CH ₃ | 2 | 840 | 0 | 0 |
| | -CH ₂ - | 16 | 3510 | 0 | 0 |
| | >CH- | 1 | 80 | 0 | 0 |
| | =CH- | 2 | 400 | 0 | 0 |
| | -OH | 1 | 210 | 250000 | 20000 |
| | -COO- | 1 | 390 | 240100 | 7000 |
| | Soma | | 5430 | 490100 | 27000 |
| Parâmetros de solubilidade: | | | δ_D | δ_P | δ_H |
| | | | 16,1 | 2,1 | 8,9 |

C2. - Método de Stefanis e Panayiotou (2012)

As Equações (46) - (49) foram utilizadas para determinar os parâmetros de solubilidade pelo método de Stefanis-Panayiotou. Apenas o ricinoleato de metila apresenta grupo de segunda ordem, para os outros ésteres o termo W é igual a zero.

Tabela C2 - Parâmetros de solubilidade de três ésteres graxos metílicos pelo método de Stefanis-Panayiotou.

| | Grupos de 1ª ordem | N _i , ocorrências | C _i , contribuições | N _i C _i |
|------------|---|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| δ_D | -CH ₃ | 2 | -123,01 | -246,02 |
| | -CH ₂ | 15 | 1,82 | 27,30 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 89,11 | 89,11 |
| | Constante, C | | | 959,11 |
| | $\delta_D = \left(\sum N_i C_i + C \right)^{0,4126}$ | | | |
| δ_P | -CH ₃ | 2 | -0,7107 | -1,4214 |
| | -CH ₂ | 15 | -0,1361 | -2,0415 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 2,2096 | 2,2096 |
| | Constante, C | | | 2,6560 |
| | $\delta_P = \left(\sum N_i C_i + C \right)$ | | | |
| δ_H | -CH ₃ | 2 | -0,7458 | -1,4916 |
| | -CH ₂ | 15 | -0,3877 | -5,8155 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 1,3893 | 1,3893 |
| | Constante, C | | | 7,7003 |
| | $\delta_H = \left(\sum N_i C_i + C \right)$ | | | |

Tabela C2 – Continuação.

| Oleato de metila | Grupos de 1ª ordem | N_i, ocorrências | C_i, contribuições | N_iC_i |
|-------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| δ_D | -CH ₃ | 2 | -123,01 | -246,02 |
| | -CH ₂ | 13 | 1,82 | 23,66 |
| | -CH=CH- | 1 | 28,65 | 28,65 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 89,11 | 89,11 |
| | Constante, C | | | 959,11 |
| | $\delta_D = \left(\sum N_i C_i + C\right)^{0,4126}$ | | | |
| δ_P | -CH ₃ | 2 | -0,7107 | -1,4214 |
| | -CH ₂ | 13 | -0,1361 | -1,7693 |
| | -CH=CH- | 1 | -0,1503 | -0,1503 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 2,2096 | 2,2096 |
| | Constante, C | | | 2,6560 |
| | $\delta_P = \left(\sum N_i C_i + C\right)$ | | | |
| δ_H | -CH ₃ | 2 | -0,7458 | -1,4916 |
| | -CH ₂ | 13 | -0,3877 | -5,0401 |
| | -CH=CH- | 1 | -0,1253 | -0,1253 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 1,3893 | 1,3893 |
| | Constante, C | | | 7,7003 |
| | $\delta_H = \left(\sum N_i C_i + C\right)$ | | | |

Tabela C2 – Continuação.

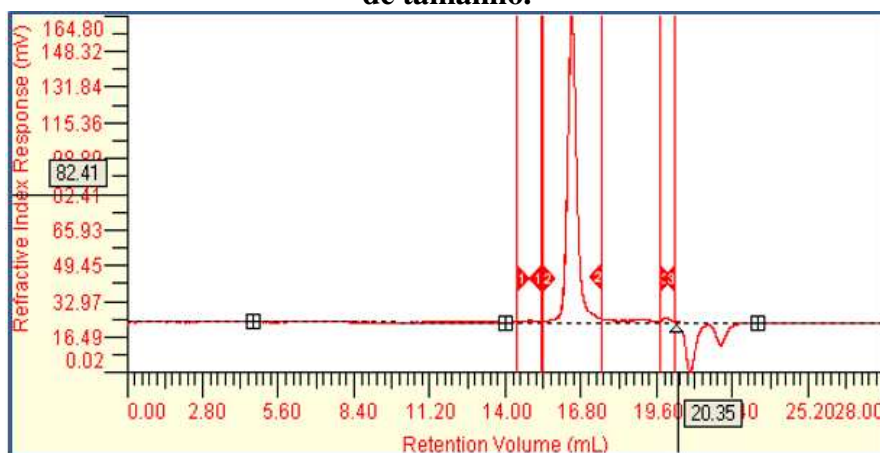
| Ricinoleato de metila * | Grupos de 1ª ordem | N_i , ocorrências | C_i , contribuições | $N_i C_i$ |
|-------------------------|--|---------------------|-----------------------|--------------|
| δ_D | -CH ₃ | 2 | -123,01 | -246,02 |
| | -CH ₂ | 12 | 1,82 | 21,84 |
| | -CH=CH- | 1 | 28,65 | 28,65 |
| | -CH< | 1 | 82,94 | 82,94 |
| | -OH | 1 | -29,97 | -29,97 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 89,11 | 89,11 |
| | Grupos de 2ª ordem | M_j , ocorrências | D_j , contribuições | $M_j D_j$ |
| >CHOH | 1 | 16,54 | 16,54 | |
| Constante, C | | | 959,11 | |
| | $\delta_D = \left(\sum N_i C_i + 1 * \sum M_j D_j + C \right)^{0,4126}$ | | | 16,70 |
| δ_P | -CH ₃ | 2 | -1,6444 | -3,2888 |
| | -CH ₂ | 12 | -0,3141 | -3,7692 |
| | -CH=CH- | 1 | -0,5303 | -0,5303 |
| | -CH< | 1 | 0,6051 | 0,6051 |
| | -OH | 1 | 1,0587 | 1,0587 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 3,4942 | 3,4942 |
| | Grupos de 2ª ordem | M_j , ocorrências | D_j , contribuições | $M_j D_j$ |
| >CHOH | 1 | -0,238 | -0,238 | |
| Constante, C | | | 7,6134 | |
| | $\delta_P = \left(\sum N_i C_i + 1 * \sum M_j D_j + C \right)$ | | | 4,90 |
| δ_H | -CH ₃ | 2 | -0,7458 | -1,4916 |
| | -CH ₂ | 12 | -0,3877 | -4,6524 |
| | -CH=CH- | 1 | -0,1253 | -0,1253 |
| | -CH< | 1 | -0,2064 | -0,2064 |
| | -OH | 1 | 7,3609 | 7,3609 |
| | -CH ₂ COO (ésteres) | 1 | 1,3893 | 1,3893 |
| | Grupos de 2ª ordem | M_j , ocorrências | D_j , contribuições | $M_j D_j$ |
| >CHOH | 1 | -0,245 | -0,245 | |
| Constante, C | | | 7,7003 | |
| | $\delta_H = \left(\sum N_i C_i + C \right)$ | | | 9,70 |

*Para o ricinoleato foram utilizadas as equações para δ_P e δ_H maiores do que 3 MPa^{1/2}. Devido à presença de um grupo funcional hidroxila na sua estrutura carbônica.

APÊNDICE D

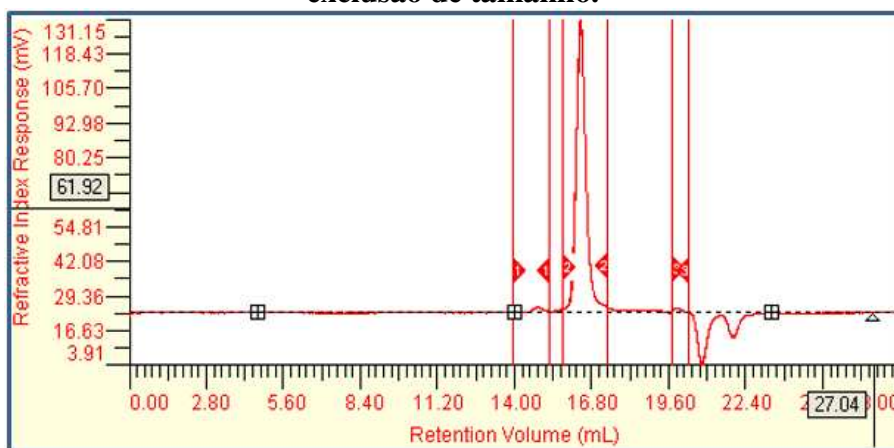
A cromatografia por exclusão tem sua resolução baseada no tamanho real das moléculas dos constituintes da amostra em solução. A conversão em ésteres metílicos foi fornecida pelo cromatógrafo, conforme a Equação (51). As Figuras 51-55 representam os cromatogramas dos ésteres metílicos obtidos na transesterificação dos óleos de soja, fritura, palma, coco e mamona, nos quais, os picos dos ésteres ficam entre o do glicerol e do monoacilglicerol.

Figura 51 - Cromatograma do biodiesel de soja usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho.



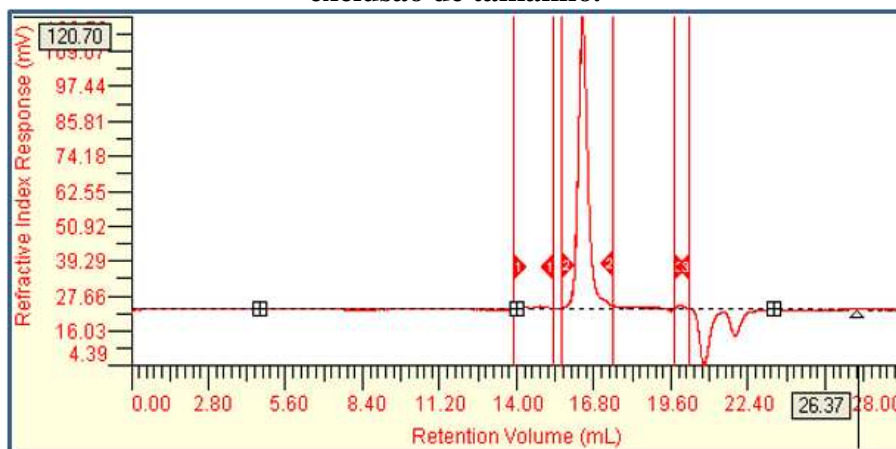
Fonte: (Próprio autor)

Figura 52 - Cromatograma do biodiesel óleo de fritura usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho.



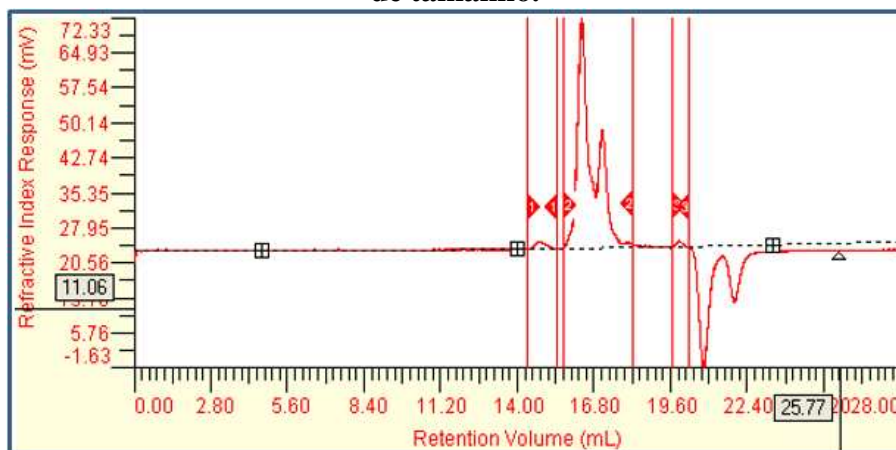
Fonte: (Próprio autor)

Figura 53 - Cromatograma do biodiesel de palma usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho.



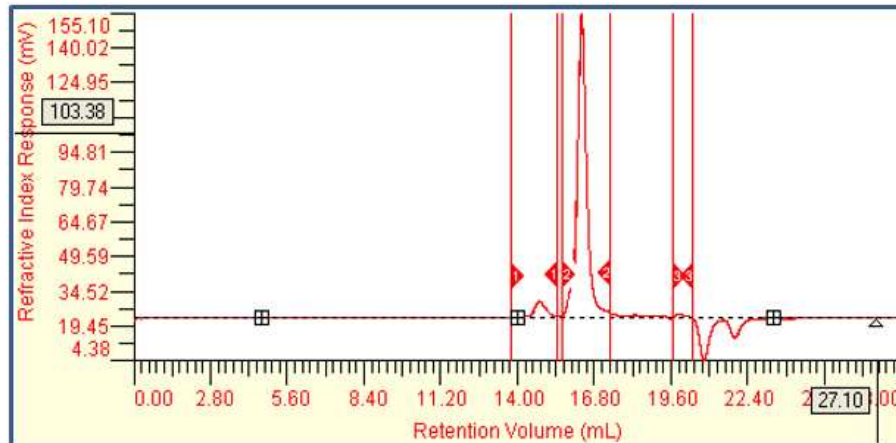
Fonte: (Próprio autor)

Figura 54 - Cromatograma do biodiesel de coco usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho.



Fonte: (Próprio autor)

Figura 55 - Cromatograma do biodiesel de mamona usando cromatografia líquida por exclusão de tamanho.



Fonte: (Próprio autor)

Nos cromatogramas das Figuras 51-55 identificaram-se os tempos de retenção dos ésteres metílicos, os quais são visíveis por volta de 15,68 min. O tempo de retenção de cada cromatograma foi próximo do reproduzido na literatura (ver Figura 19) (Da Silva et al., 2006).

ANEXO A

Tabela A1.A - Componentes de contribuição de grupos pelo método de van Krevelen(1990).




| Grupo estrutural | $F_{Di} \text{ (MJ/m}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ | $F_{Pi} \text{ (MJ/m}^3)^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ | $F_{Hi} \text{ (J/mol)}$ |
|---|--|--|--------------------------|
| -CH ₃ | 420 | 0 | 0 |
| -CH ₂ - | 270 | 0 | 0 |
| >CH- | 80 | 0 | 0 |
| >C< | -70 | 0 | 0 |
| =CH ₂ | 400 | 0 | 0 |
| =CH- | 200 | 0 | 0 |
| =C< | 70 | 0 | 0 |
|  | 1620 | 0 | 0 |
|  | 1430 | 110 | 0 |
|  (o,m,p) | 1270 | 110 | 0 |
| -F | 220 | - | - |
| -Cl | 450 | 550 | 400 |
| -Br | 550 | - | - |
| -CN | 430 | 1100 | 2500 |
| -OH | 210 | 500 | 20000 |
| -O- | 100 | 400 | 3000 |
| -COH | 470 | 800 | 4500 |
| -CO- | 290 | 770 | 2000 |
| -COOH | 530 | 420 | 10000 |
| -COO- | 390 | 490 | 7000 |
| -HCOO- | 530 | 490 | - |
| -NH ₂ | 280 | - | 8400 |
| -NH- | 160 | 210 | 3100 |
| >N- | 20 | 800 | 5000 |
| -NO ₂ | 500 | 1070 | 1500 |
| -S- | 400 | - | - |
| =PO ₄ | 740 | 1890 | 13000 |
| Anel | 190 | - | - |
| Um Plano de simetria | - | 0,5 x | - |
| Dois Planos de simetria | - | 0,25 x | - |
| Mais Planos de simetria | - | 0 x | - |

Tabela A2.A - Contribuição de grupos de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio (Stefanis e Panayiotou, 2012).

| Grupos de primeira-ordem | δ_D | δ_P | δ_H | Exemplos |
|--|------------|------------|------------|--------------------------------|
| -CH ₃ | -123,01 | -1,6444 | -0,7458 | Propano |
| -CH ₂ | 1,82 | -0,3141 | -0,3877 | Butano |
| -CH< | 82,94 | 0,6051 | -0,2064 | Isobutano |
| >C< | 182,13 | 2,0249 | -0,00113 | Neopentano |
| CH ₂ =CH- | -126,15 | -2,0170 | -1,1783 | Propileno |
| -CH=CH- | 28,65 | -0,5037 | -0,1253 | <i>cis</i> -But-2-eno |
| CH ₂ =C< | -31,62 | -0,9052 | -0,7191 | Isobuteno |
| -CH=C< | 62,48' | -1,1018 | -1,7171 | 2-Metilbut-2-eno |
| >C=C< | 50,10 | 0,9957 | -1,9773 | 2,3-Dimetilbut-2-eno |
| CH ₂ =C=CH- | -161,71 | **** | -0,7545 | But-1,2-dieno |
| CH≡C- | 45,86 | -1,5147 | 1,2582 | Propino |
| C≡C | 9,56 | -0,9552 | -1,0176 | But-1-ino |
| ACH | 29,87 | -0,5771 | -0,3554 | Benzeno |
| AC | 98,84 | 0,7661 | -0,1553 | Naftaleno |
| ACCH ₃ | 27,67 | -0,6212 | -1,1409 | Tolueno |
| ACCH ₂ - | 89,07 | 0,8019 | -0,2298 | <i>m</i> -Etiltolueno |
| CH ₃ CO | -29,41 | 2,1567 | -1,1683 | Metil etil cetona |
| CH ₂ CO | 114,74 | 3,6103 | -0,3929 | Ciclopentanona |
| CHO (aldeído) | -31,35 | 3,3159 | 0,2062 | Butanal |
| COOH | -38,16 | 0,7153 | 3,8422 | Ácido vinil |
| CH ₃ COO | -53,86 | -0,6075 | 1,7051 | Acetato de etila |
| CH ₂ COO | 89,11 | 3,4942 | 1,3893 | Propionato de metila |
| HCOO | **** | 1,7056 | 2,3049 | <i>n</i> -Metanoato de propila |
| COO | 27,57 | 3,3401 | 1,1999 | Acrilato de etila |
| OH | -29,97 | 1,0587 | 7,3609 | Isopropanol |
| ACOH | 58,52 | 1,0520 | 6,9757 | Fenol |
| CH ₃ O | -68,07 | 0,0089 | 0,2676 | Metil etil éter |
| CH ₂ O | 13,40 | 0,8132 | -0,1196 | Etil vinil éter |
| CHO (éteres) | 111,46 | 1,6001 | 0,4873 | Diisopropilamina |
| C ₂ H ₅ O ₂ | 15,51 | 3,3880 | 8,5893 | 2-Metoxietanol |
| CH ₂ O (cíclico) | 49,32 | 0,1227 | 0,1763 | 1,4-Dioxano |
| CH ₂ NH ₂ | -49,96 | -0,3449 | 2,7280 | 1-Aminopropan-2-ol |
| CHNH ₂ | 18,53 | -1,4337 | 0,5647 | Isopropilamina |
| CH ₃ NH | **** | 0,5060 | 5,7321 | <i>n</i> -Metilanilina |
| CH ₂ NH | 96,18 | 0,2616 | 1,4053 | di- <i>n</i> -Propilamina |
| CH ₃ N | 170,59 | 1,0575 | 1,8500 | Trimetilamina |
| CH ₂ N | 152,54 | 2,6766 | 1,5557 | Trietilamina |
| ACNH ₂ | 253,66 | 1,6493 | 4,4945 | Anilina |
| CONH ₂ | -1,22 | 5,9361 | 5,3646 | 2-Metilacrilamina |
| CON(CH ₃) ₂ | 95,97 | 5,5309 | 3,2455 | <i>n,n</i> -Dimetilacetamida |
| CH ₂ SH | 214,84 | -0,9940 | 4,5321 | <i>n</i> -Butil mercaptano |
| CH ₃ S | **** | 0,2451 | -1,2669 | Metil etil sulfido |
| CH ₂ S | 168,57 | 0,5730 | -0,0838 | Sulfeto de etila |

Tabela A2.A – Continuação.

| Grupos de primeira-ordem | δ_D | δ_P | δ_H | Exemplos |
|---------------------------------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| I | 197,67 | 0,1060 | 0,3321 | Iodeto isopropílico |
| Br | 109,79 | 0,5207 | -0,9087 | 2-Bromopropano |
| CH ₂ Cl | 47,17 | 0,5013 | -0,4498 | Cloreto de <i>n</i> -butila |
| CHCl | 73,01 | 2,6796 | -1,3563 | Cloreto de isopropila |
| CCl | 385,39 | 1,8196 | 0,1473 | Cloreto de <i>t</i> -butila |
| CHCl ₂ | 197,67 | 1,6255 | -3,0669 | 1,1-Dicloropropano |
| CCl | 72,60 | 0,1035 | -1,3220 | Pentaclorociclopropano |
| CCl ₃ | **** | 1,1060 | -2,5679 | Fenilclorfórmio |
| ACCl | 141,54 | -0,0941 | -0,7512 | <i>m</i> -Diclorobenzeno |
| ACF | 27,74 | 0,1293 | -0,6613 | Fluorobenzeno |
| Cl-(C=C) | 45,32 | 2,2673 | -0,5258 | 2,3-Dicloropropeno |
| CF ₃ | -13,79 | -2,1381 | -1,2997 | Perafluorohexano |
| CH ₂ NO ₂ | **** | 6,6451 | -1,0669 | 1-Nitropropano |
| CHNO ₂ | **** | 7,7753 | -2,1087 | 2-Nitropropano |
| ACNO ₂ | 219,22 | 4,4640 | -0,7302 | Nitrobenzeno |
| CH ₂ CN | -29,09 | 6,3586 | -0,7297 | <i>n</i> -Butironitrilo |
| CF ₂ | -103,83 | **** | **** | Perflurometilciclohexano |
| CF | 20,32 | **** | **** | Perflurometilciclohexano |
| F (exceto nos casos acima) | -80,11 | **** | **** | 2-Fluoropropano |
| CH ₂ =C=C< | 6,64 | **** | -1,7087 | 3-Metilbuta-1,2-dieno |
| O (exceto nos casos acima) | 18,09 | 3,5248 | 0,0883 | Divinil éter |
| Cl (exceto nos casos acima) | 76,53 | 1,7491 | -0,2917 | Hexaclorociclopentadieno |
| >C=N- | -10,55 | -0,1692 | -5,3820 | 2,4,6-Trimetilpiridina |
| -CH=N- | 186,40 | 2,7015 | 0,5507 | Isoquinolina |
| NH (exceto nos casos acima) | **** | -0,00746 | 2,20646 | Bibenzopirrol |
| CN (exceto nos casos acima) | 49,36 | 6,3705 | -0,5239 | <i>cis</i> -Crotonitrila |
| O=C=N- | 15,22 | 1,4695 | 4,1129 | Isocianato de <i>n</i> -butila |
| SH (exceto nos casos acima) | 190,87 | 1,8229 | 4,9279 | 2-Mercaptobenzotiazol |
| S (exceto nos casos acima) | 201,91 | 8,5982 | -0,4013 | Tiofeno |
| SO ₂ | 182,83 | 11,0254 | -0,3602 | Sulfona butadieno |
| >C=S | -0,46 | 0,5216 | 3,0519 | <i>n</i> -Metiltiopirrolidona |
| >C=O (exceto nos casos acima) | 127,16 | 0,7691 | 1,7033 | Antraquinona |
| N (exceto nos casos acima) | 267,06 | 2,2212 | 1,3655 | Trifenilamina |

**** Não estão disponíveis

Tabela A3.A - Contribuição de grupos de segunda-ordem para os parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e ligação de hidrogênio (Stefanis e Panayiotou, 2012).

| Grupos de segunda-ordem | δ_D | δ_P | δ_H | Exemplos |
|---|------------|------------|------------|-----------------------|
| (CH ₃) ₂ -CH- | 7,63 | 0,0365 | 0,3019 | Isobutano |
| (CH ₃) ₃ -C- | -0,03 | 1,1593 | -0,1924 | Neopentano |
| Anel de 5 carbonos | -81,93 | -2,3673 | 0,2586 | Ciclopentano |
| Anel de 6 carbonos | -26,15 | -3,6661 | **** | Ciclohexano |
| -C=C-C=C- | -5,69 | -3,3100 | -1,2207 | Buta-1,3-dieno |
| CH ₃ -C= | -4,45 | 0,3461 | 0,4418 | Isobuteno |
| -CH ₂ -C= | -29,67 | -2,3189 | -0,5613 | But-1-eno |
| >C{H ou C}-C= | -5,38 | ***** | -1,0241 | 3-metilbut-1-eno |
| Seqüência em cíclico | -54,05 | ***** | ***** | Etilciclohexano |
| CH ₃ (CO)CH ₂ - | 3,57 | -0,4108 | -0,3628 | Metil etil cetona |
| C _{cíclico} =O | -40,57 | 0,1972 | -0,4496 | Ciclopentanona |
| ACCOOH | -37,57 | -0,6284 | -0,8552 | Ácido benzóico |
| >C{H ou C}-COOH | **** | -0,2450 | 1,2554 | Ácido isobutirico |
| CH ₃ (CO)OC{H ou C}< | -40,56 | -0,0652 | 0,3864 | Acetato de isopropila |
| (CO)C{H ₂ }COO | **** | -2,3624 | 0,8545 | Acetoacetato de etila |
| (CO)O(CO) | -92,46 | -0,9818 | 1,5759 | Anidrido acético |
| ACHO | 46,84 | -1,8120 | -0,9192 | Benzaldeido |
| >CHOH | 16,54 | -0,238 | -0,2453 | Propan-2-ol |
| >C<OH | -5,97 | -0,0069 | 1,3813 | <i>Tert</i> -Butanol |
| -C(OH)C(OH)- | **** | 0,6669 | 0,2493 | Propano-1,2-diol |
| -C(OH)C(N) | -7,03 | 0,8750 | -0,7322 | 1-Aminopropan-2-ol |
| C _{cíclico} -OH | -6,40 | -3,6065 | 0,5836 | Ciclohexanol |
| C-O-C=C | 25,23 | 0,5480 | 1,1279 | Etil vinil éter |
| AC-O-C | 35,82 | 0,7781 | 0,6689 | Fenil metil éter |
| >N{H ou C}(em cíclico) | 53,29 | -1,6876 | -0,0132 | Piperidina |
| -S- (em cíclico) | 91,57 | 0,2513 | 0,2663 | Tetrahidrotiofeno |
| ACBr | 33,35 | -0,4478 | 0,3149 | Bromobenzeno |
| (C=C)-Br | -85,85 | 0,0686 | -1,1154 | 2-Bromopropeno |
| Anel de três carbonos | 15,35 | 1,7962 | -0,7224 | Ciclopropano |
| ACCOO | -38,39 | 0,3670 | -0,2340 | Benzoato de metila |
| AC(ACH _m) ₂ AC(ACH _n) ₂ | -33,14 | -1,4784 | 0,7468 | Naftaleno |
| O _{cíclico} -C _{cíclico} =O | 13,89 | 2,7261 | 0,2185 | Diceteno |
| AC-O-AC | -136,10 | -3,4995 | 1,8763 | Difenileter |
| N _{cíclico} H _m -C _{cíclico} =O | 53,11 | -0,5075 | -2,1004 | 2-Pirrolidona |
| C _{cíclico} H _m =N _{cíclico} -C _{cíclico} H _n =C _{cíclico} H _p | 93,54 | 2,0813 | 1,2226 | 2,6-Difenilpiridina |
| -O-CH _m -O-CH _n - | 31,52 | 0,3293 | 0,2527 | Metilal |
| C(=O)-C-C(=O) | -61,38 | -0,4126 | 1,2240 | Pentano-2,4-diona |

****Não estão disponíveis

Tabela A4.A - Contribuição de grupos de primeira-ordem para os parâmetros de solubilidade polar ($\delta_P < 3\text{MPa}^{1/2}$) e ligação de hidrogênio ($\delta_H < 3\text{MPa}^{1/2}$)(Stefanis e Panayiotou, 2012).

| Grupos de primeira-ordem | δ_P | δ_H |
|---------------------------------|------------|------------|
| -CH ₃ | -0,7107 | 0,2990 |
| -CH ₂ | -0,1361 | -0,1161 |
| -CH< | 0,6477 | 0,1386 |
| CH ₂ =CH- | -0,2511 | 1,3552 |
| -CH=CH- | -0,1503 | 0,4819 |
| CH ₂ =C< | 0,6956 | 0,1115 |
| -CH=C< | 1,2761 | -0,0307 |
| >C=C< | **** | -0,1212 |
| CH ₂ =C=CH- | -0,2453 | **** |
| CH≡C- | -0,7049 | 0,4385 |
| C≡C | **** | -0,3511 |
| ACH | -0,1930 | 0,1353 |
| AC | 0,1745 | -0,1740 |
| ACCH ₃ | -0,4493 | -0,2873 |
| ACCH ₂ - | -0,2857 | -0,8808 |
| ACH< | 0,9303 | -1,4467 |
| CH ₃ COO | 2,9098 | **** |
| CH ₂ COO | 1,7711 | **** |
| COO | 1,4783 | 0,3720 |
| OH | **** | **** |
| CH ₃ O | -0,3600 | **** |
| CH ₂ O | **** | **** |
| CHO | **** | -0,4067 |
| CH ₂ O (cíclico) | -0,2919 | **** |
| CH ₂ NH ₂ | **** | **** |
| CH ₂ NH | 0,8875 | **** |
| CH ₃ N | **** | -0,1700 |
| CH ₂ N | 0,7055 | -1,0369 |
| CH ₂ S | **** | 0,1461 |
| CH ₂ Cl | **** | 0,4895 |
| CHCl | **** | 0,1300 |
| CHCl ₂ | **** | 0,5254 |
| ACCl | -0,0927 | 0,4424 |
| ACF | **** | -0,3718 |
| Cl-(C=C) | **** | 0,6606 |
| CF ₃ | **** | -0,0887 |
| CH ₂ =C=C< | 1,2654 | **** |
| O (exceto nos casos acima) | -0,5555 | **** |
| Cl (exceto nos casos acima) | **** | 1,1251 |
| S (exceto nos casos acima) | 0,0445 | **** |
| >C=O (exceto nos casos acima) | **** | -0,0553 |

**** Não estão disponíveis

Tabela A5.A - Contribuição de grupos de segunda-ordem para os parâmetros de solubilidade polar ($\delta_P < 3\text{MPa}^{1/2}$) e ligação de hidrogênio ($\delta_H < 3\text{MPa}^{1/2}$)(Stefanis e Panayiotou, 2012).

| Grupos de segunda-ordem | δ_P | δ_H |
|---|------------|------------|
| (CH ₃) ₂ -CH- | 0,2246 | 0 |
| Anel de 5 carbonos | -0,9657 | 0,1944 |
| Anel de 6 carbonos | -0,9615 | 0 |
| -C=C-C=C- | 0,6463 | **** |
| CH ₃ -C= | -0,0063 | -0,0614 |
| -CH ₂ -C= | 0,0192 | 0,0660 |
| >C{H ou C}-C= | -0,4460 | 0,3422 |
| Seqüência em cíclico | ***** | -0,2809 |
| ACCOO | ***** | 0 |
| AC(ACH _m) ₂ AC(ACH _n) ₂ | ***** | 0,0864 |
| -O-CM _m -O-CH _n - | 0 | **** |

**** As contribuições grupo específico para esse parâmetro não estão disponíveis