



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

IVAN GUILHERME DE BARROS ABRAÃO DE SOUZA

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS MODELO ENVOLVENDO
GLICEROL, ACETATOS E ÁCIDO CARBOXÍLICO UTILIZANDO
CROMATOGRAFIA GASOSA

CAMPINAS

2023

IVAN GUILHERME DE BARROS ABRAÃO DE SOUZA

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS MODELO ENVOLVENDO
GLICEROL, ACETATOS E ÁCIDO CARBOXÍLICO UTILIZANDO
CROMATOGRAFIA GASOSA

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Ceriani

Coorientadora: Profa. Dra. Marcela Cravo Ferreira

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO IVAN GUILHERME DE BARROS
ABRAÃO DE SOUZA, E ORIENTADA PELA
PROFA. DRA. ROBERTA CERIANI

CAMPINAS

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So89e Souza, Ivan Guilherme de Barros Abraão de, 1996-
Equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo envolvendo glicerol, acetatos e ácido carboxílico utilizando cromatografia gasosa / Ivan Guilherme de Barros Abraão de Souza. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Roberta Ceriani.

Coorientador: Marcela Cravo Ferreira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Glicerol. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Cromatografia gasosa. 4. Biodiesel. 5. Extração por solventes. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Ferreira, Marcela Cravo, 1986-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Liquid-liquid equilibrium of model systems involving glycerol, acetates, and carboxylic acid using gas chromatography

Palavras-chave em inglês:

Glycerol

Liquid-liquid equilibrium

Gas chromatography

Biodiesel

Solvent extraction

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Klicia Araujo Sampaio

Marcos Rogério Mafra

Data de defesa: 11-12-2023

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5989-3673>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7747073494830869>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **IVAN GUILHERME DE BARROS ABRAÃO DE SOUZA – RA 223117**, e aprovada em 11/12/2023 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Roberta Ceriani

Presidente e Orientadora

FEQ/ UNICAMP

Profa. Dra. Klicia Araujo Sampaio -

FEA/ UNICAMP

Dr. Marcos Rogério Mafra

Departamento de Engenharia Química /Curitiba

Universidade Federal do Paraná

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico esta dissertação aos meus amados pais, Edmar e Ana, cujo apoio primordial tem sido uma presença constante ao longo desta jornada e de todas as outras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu Deus pelo presente da vida e pela salvação que me alcançou por meio de sua infindável graça e amor. Toda glória àquele que é digno de tudo: o Verbo que estava no princípio, pelo qual todas as coisas foram feitas, e que sem ele nada do que foi feito se fez.

Agradeço a meus pais, Edmar e Ana, por me ensinarem o amor pelo conhecimento, pela leitura, pelo trabalho e pela verdade; e por me mostrarem por meio de suas vidas e história o real valor dessas virtudes. A palavra convence, o exemplo arrasta.

Agradeço aos amigos que fazem parte da minha vida, tenho muito orgulho de vocês e sem vocês tudo seria mais chato. Em especial quero destacar o Fernando, a Karoline, a Mariana e o Ericsem, do grupo de pesquisa do LPT, que participaram muito de perto de todo o desenvolvimento desse trabalho. E também quero agradecer aos meus companheiros de moradia em Campinas: Breno, Kauê e Teo, obrigado por fazerem ser tudo mais leve, foram dias memoráveis.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a Dr^a Roberta Ceriani, por ter gentilmente me aceitado como seu aluno e ter me orientado de maneira excepcional durante esses anos. E estendo esse agradecimento à Prof^a Dr^a Marcela Cravo Ferreira, minha coorientadora, que com extraordinária dedicação e paciência me ajudou a vencer os desafios da técnica de cromatografia gasosa.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra por ter feito eu me encantar pela termodinâmica e por ter me dado a primeira oportunidade de pesquisa durante a graduação. E também à minha grande amiga Prof^a Dr^a Fabiana Pelinson Chas por ter me incentivado a ingressar no mestrado, obrigado por me impulsionar.

Agradeço aos membros do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE/FEA/UNICAMP), em especial à Dr^a Patrícia Tonon de Souza, por todo o apoio referentes às análises de cromatografia gasosa.

Agradeço ao Centro Paulista de Estudos da Transição Energética (CPTEn) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio a esse projeto pelo processo 21/11380-5 e 16/10636-8. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (Processo 88887.646483/2021-00).

“A ciência aumenta o valor moral da vida, pois promove o amor pela verdade e a reverência - o amor pela verdade se manifesta no constante esforço para alcançar um conhecimento mais preciso do mundo da mente e da matéria ao nosso redor, e a reverência, porque cada avanço no conhecimento nos coloca diante do mistério de nosso próprio ser.”

(Max Planck)

RESUMO

O interesse em biocombustíveis alternativos, como o biodiesel, está em ascensão devido à crescente escassez de combustíveis fósseis, ao aumento dos preços do petróleo e à demanda global por fontes de energia renovável. No entanto, o custo elevado do biodiesel tem sido um obstáculo para sua adoção em larga escala. Como resposta a essa questão, o glicerol, um coproduto da produção de biodiesel, tem sido objeto de pesquisa para reduzir os custos finais de produção. Uma abordagem para alcançar esse objetivo envolve o estudo de técnicas de purificação do chamado bioglicerol. O coproduto obtido na produção de biodiesel apresenta grande variabilidade de impurezas, fazendo necessário uso de técnicas de purificação como adsorção em carvão ativado, destilação a vácuo e o uso de resinas de troca iônica, que, no entanto, podem ser dispendiosas. Nesse contexto, o processo de extração líquido-líquido tem emergido como uma alternativa promissora aos métodos tradicionais de purificação do bioglicerol. Nesse trabalho de pesquisa, foram avaliados solventes para a extração líquido-líquido da classe dos acetatos, incluindo acetato de etila, propila e butila, sendo inicialmente avaliados os dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas binários. Para o primeiro foi avaliado o intervalo de 30 °C a 55 °C e para os demais esse intervalo foi de 40 °C a 65 °C. Para isso foi utilizada a técnica de quantificação direta por cromatografia gasosa numa tentativa de suplantar as limitações técnicas do método do ponto de névoa para determinar a curva binodal em sistemas de alta viscosidade. Os resultados revelaram que os acetatos demonstraram baixa miscibilidade com o glicerol, mesmo em temperaturas mais elevadas, sendo o acetato de butila o menos solúvel entre eles. Para um estudo no contexto da extração, o ácido hexanoico foi utilizado como soluto em um sistema ternário a 40 °C, com concentrações de até 3%, sendo utilizado o acetato de butila como solvente. Os resultados apontaram este como um solvente promissor para a remoção do ácido hexanoico do glicerol, que apresenta seletividade ao soluto. Além disso, modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram ajustados aos dados de equilíbrio, havendo sucesso para os sistemas binários e ternário. A ferramenta do Perfil sigma foi avaliada e demonstrou um potencial para prever solventes eficazes para extração.

Palavras-chave: bioglicerol; equilíbrio líquido-líquido; cromatografia gasosa.

ABSTRACT

The interest in alternative biofuels, such as biodiesel, is on the rise due to the increasing scarcity of fossil fuels, rising oil prices, and the global demand for renewable energy sources. However, the high cost of biodiesel has been a barrier to its widespread adoption. In response to this issue, glycerol, a byproduct of biodiesel production, has been the subject of research to reduce the final production costs. One approach to achieving this goal involves the study of bioglycerol purification techniques. The byproduct obtained in biodiesel production exhibits a wide range of impurities, necessitating the use of purification techniques such as activated carbon adsorption, vacuum distillation, and ion-exchange resins, which can, however, be costly. In this context, the liquid-liquid extraction process has emerged as a promising alternative to traditional bioglycerol purification methods. In this research work, solvents for liquid-liquid extraction from the acetate class, including ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, were evaluated, initially focusing on liquid-liquid equilibrium data in binary systems. For ethyl acetate, the temperature range of 30°C to 55°C was evaluated, while for the others, the range was from 40°C to 65°C. The direct quantification technique using gas chromatography was employed to overcome technical limitations of the cloud point method in determining the binodal curve in highly viscous systems. The results revealed that acetates exhibited low miscibility with glycerol, even at higher temperatures, and the butyl acetate was the least soluble among all. For a study in the context of extraction, hexanoic acid was used as a solute in a ternary system at 40°C, with concentrations of up to 3%, using butyl acetate as the solvent. The results indicated that this solvent showed promise for the removal of hexanoic acid from glycerol, exhibiting selectivity for the solute. Furthermore, thermodynamic models NRTL and UNIQUAC were successfully fitted to binary and ternary systems data. The Sigma-profile tool was evaluated and demonstrated promising potential for predicting effective extraction solvents.

Keywords: bioglycerol; liquid-liquid equilibrium; gas chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação de triacilgliceróis com álcool.	23
Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de transesterificação com catálise homogênea alcalina	23
Figura 3 – Ilustração esquemática do processo de purificação da fase glicerina.....	26
Figura 4 – Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido entre metanol ■ (1) e óleo de soja (2) e etanol □ (1) e óleo de soja (2).....	28
Figura 5 - Exemplo de diagrama ternário tipo triângulo equilátero acetato de etila (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 30 °C	29
Figura 6 - Perfil sigma do glicerol	38
Figura 7 - Esquema do sistema de equilíbrio líquido-líquido.....	41
Figura 8 - Modelo de cromatograma para o método ASTM D 6584	45
Figura 9 - Curvas analíticas 1 (●) e 2 (■) para os sistemas binários.....	55
Figura 10 - Curvas analíticas de glicerol (●) e ácido hexanoico (▲) para o sistema ternário.....	55
Figura 11 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).	59
Figura 12 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido no extrato para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).....	60
Figura 13 -Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido no refinado para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).....	60
Figura 14 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido de glicerol e acetato de etila com o método de volatilização de solvente (■) e cromatografia gasosa (●).....	62
Figura 15 - Diagrama ternário para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.....	66
Figura 16 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de etila.....	68
Figura 17 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de propila.	69
Figura 18 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de butila.....	69

Figura 19 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + acetato de butila + ácido hexanoico a 40 °C. Dados experimentais (●) com os modelos NRTL (△) e UNIQUAC (□) ajustados.....	71
Figura 20 - Perfis sigma referentes aos compostos dos sistemas binários.	73
Figura 21 - Perfil sigma para os compostos referentes ao sistema ternário	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Lista de reagentes, número CAS, fornecedor e pureza	40
Quadro 2 - Configurações utilizadas no cromatógrafo gasoso.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa molar dos compostos.....	48
Tabela 2 - Parâmetros r_i e q_i calculados.....	50
Tabela 3 - Dados para construção da curva analítica 1 de glicerol.....	53
Tabela 4 - Dados para construção da curva analítica 2 de glicerol.....	53
Tabela 5 - Dados para construção da curva analítica 3 de glicerol.....	53
Tabela 6 - Dados para construção da curva analítica de ácido hexanoico.....	54
Tabela 7 – Resultados da regressão linear das curvas analíticas.	54
Tabela 8 - Dados de equilíbrio de acetato de etila (2) em glicerol (1) em base mássica.	56
Tabela 9 - Dados de equilíbrio de acetato de propila (2) em glicerol (1) em base mássica.....	56
Tabela 10 - Dados de equilíbrio de acetato de butila (2) em glicerol (1) em base mássica.....	57
Tabela 11 - Dados de equilíbrio de acetato de etila (2) em glicerol (1) em base molar.	57
Tabela 12 - Dados de equilíbrio de acetato de propila (2) em glicerol (1) em base molar.	57
Tabela 13 - Dados de equilíbrio de acetato de butila (2) em glicerol (1) em base molar.	58
Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol (1) e acetato de etila (2) utilizando as metodologias de volatilização de solvente e cromatografia gasosa.	61
Tabela 15 – Desvios entre os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol e acetato de etila utilizando as metodologias volatilização de solvente e cromatografia gasosa.....	61
Tabela 16 - Parâmetros r e e obtidos no sistema ternário.	64
Tabela 17 - Dados de equilíbrio líquido-líquido em fração mássica para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.....	64
Tabela 18 – Incertezas associadas aos dados de equilíbrio líquido-líquido em fração mássica para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.	65

Tabela 19 - Dados de equilíbrio líquido-líquido em fração molar para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.	65
Tabela 20 - Incertezas associadas aos dados de equilíbrio líquido-líquido em fração molar para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.	65
Tabela 21 – Coeficientes de distribuição e seletividade para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40 °C.	67
Tabela 22 - Parâmetros de interação binários regredidos para os modelos NRTL e UNIQUAC e desvio quadrático médio do ajuste para os sistemas binários.	68
Tabela 23 - Parâmetros de interação binários regredidos para os modelos NRTL e UNIQUAC e desvio quadrático médio do ajuste para o sistema ternário.	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVO	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	BIODIESEL	21
3.2	BIOGLICEROL.....	24
3.3	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIOGLICEROL.....	26
3.4	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	32
3.4.1	Modelos moleculares para cálculo de coeficiente de atividade	34
3.4.2	Perfil sigma (Perfil- σ).....	37
4	MATERIAL E MÉTODO	39
4.1	LISTA DE EQUIPAMENTOS E <i>SOFTWARES</i> UTILIZADOS NA EXECUÇÃO DO TRABALHO	39
4.2	REAGENTES.....	39
4.3	OBTENÇÃO DAS FASES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	40
4.3.1	Obtenção das fases em equilíbrio líquido-líquido para os sistemas binários	40
4.3.2	Obtenção das fases em equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário..	42
4.4	QUANTIFICAÇÃO DIRETA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	43
4.4.1	Construção da curva analítica.....	46
4.4.2	Quantificação das fases	47
4.5	DETERMINAÇÃO DAS INCERTEZAS	48
4.6	AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	CURVA ANALÍTICA.....	52
5.2	SISTEMAS BINÁRIOS	55
5.3	SISTEMA TERNÁRIO	63
5.4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	67
5.4.1	Modelagem termodinâmica para sistemas binários	67
5.4.2	Modelagem termodinâmica para o sistema ternário	70
5.4.3	Avaliação do perfil- σ	72
6	CONCLUSÃO	75

REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A – PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	85

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel tem se consolidado como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, apresentando uma série de vantagens ambientais e econômicas. Originado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, o biodiesel é biodegradável, menos tóxico e emite quantidades substancialmente menores de monóxido de carbono e outros poluentes em comparação com os combustíveis tradicionais. Além disso, sua composição caracteriza-se por conter uma quantidade significativamente inferior de enxofre, contribuindo para a redução da poluição atmosférica e seus efeitos adversos (Mathew *et al.*, 2021).

Do ponto de vista econômico, o biodiesel oferece vantagens cruciais para a diversificação da matriz energética e para a redução da dependência do petróleo. A indústria do petróleo é suscetível a flutuações significativas nos preços, devido a fatores geopolíticos, variações na oferta e demanda e outros eventos imprevisíveis, resultando em vulnerabilidade à volatilidade dos preços. Além disso, a busca por recursos petrolíferos frequentemente leva a conflitos geopolíticos e tensões entre países produtores e consumidores, impactando a estabilidade geopolítica. A adoção de fontes alternativas, como o biodiesel, não apenas diversifica a matriz energética, mas também reduz a exposição a esses problemas inerentes à dependência do petróleo.

Com exemplo disso, pode-se citar a trajetória do Brasil, que tem adotado medidas para promover o uso de biodiesel. De acordo com dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022) em 2022, a porcentagem de biodiesel adicionada ao óleo diesel variou de 10% a 13% no ano de 2021. Adicionalmente, a produção desse biocombustível mais que dobrou de volume entre os anos de 2012 e 2021, evidenciando o comprometimento do país com a redução da dependência do petróleo (MME, 2023).

Apesar das vantagens, o biodiesel frequentemente enfrenta o desafio do alto preço em comparação ao diesel fóssil. Estudos como os conduzidos por Mathew *et al.* (2021) apontam que o preço do biodiesel pode ser de 1,5 a 3 vezes maior que o diesel fóssil em cenários analisados de economias avançadas. Para incentivar sua produção, a busca pela diminuição de custos tem sido uma abordagem crucial. Isso inclui o aprimoramento do processo produtivo, além de estratégias para agregar valor ao principal coproduto do biodiesel, o bioglicerol. Essas abordagens não apenas

tornam o biodiesel mais competitivo em termos de preço, mas também fortalecem sua posição como uma alternativa sustentável e economicamente viável.

Entretanto, a valorização do bioglicerol enfrenta obstáculos notáveis, sobretudo em seu custoso processo de purificação. Em um estudo recente realizado por Maquirriain *et al.* (2020), uma considerável variabilidade de impurezas foi observada entre amostras provenientes de diversos produtores de biodiesel na Argentina. Essa variação se origina de discrepâncias na qualidade da matéria-prima, nas tecnologias empregadas na produção do biodiesel e até nas dimensões da indústria produtora de biodiesel. Consequentemente, o processo de obtenção do glicerol com alto grau de pureza, um requisito essencial para aplicações de maior prestígio, enfrenta desafios significativos. Devido a isso, métodos de purificação adicionais são adotados hoje, e incluem adsorção com carvão ativado, destilação a vácuo e a utilização de resina de troca iônica (Pal e Chaurasia, 2016).

Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo introduzir a extração com solvente como um método de purificação do bioglicerol. Para esse fim, é examinado o equilíbrio líquido-líquido em sistemas modelo que possam servir como base para investigações posteriores. A abordagem já foi previamente proposta por Contreras-Andrade *et al.* (2015), empregando duas etapas de extração com solvente, sendo a primeira usando éter de petróleo e a segunda empregando tolueno. No entanto, o estudo careceu da apresentação de dados de equilíbrio líquido-líquido, e, além disso, considerando o foco ambiental associado ao biodiesel, o uso de solventes derivados de fontes fósseis não é interessante. Como resultado, a partir de 2021, o grupo de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) tem se dedicado à análise do equilíbrio líquido-líquido, direcionando seus esforços à purificação do bioglicerol por meio da extração com solventes de origem renovável e baixa toxicidade.

Contudo, surgem obstáculos na obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo compostos altamente viscosos, como é o caso do glicerol. O método convencional para mapear a região bifásica em um sistema, conhecido como método de ponto de névoa, apresenta limitações técnicas, especialmente em baixas temperaturas, conforme ressaltado por Matsuda *et al.* (2003). Para superar tais desafios, neste estudo adotou-se a técnica de quantificação por cromatografia gasosa, como uma possível forma de contornar essas restrições. Além disso, na escolha do solvente, priorizou-se a seleção de solventes de origem renovável e de baixa

toxicidade, de acordo com a classificação do Food and Drug Administration (FDA) pelo *International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use* (IHC) (FDA, 2017). Nesse contexto, a presente pesquisa concentra-se na classe dos acetatos, mais precisamente nos acetatos de etila, propila e butila.

Para a seleção do soluto, cuja representatividade abrangeria as impurezas orgânicas presentes no bioglicerol bruto, categorizadas como matéria orgânica não-glicerol (MONG) (Maquirriain *et al.*, 2020), optou-se por focar a classe de compostos odoríferos. Esses compostos, tais como aldeídos e ácidos carboxílicos, derivam da oxidação de ácidos graxos livres e estão presentes no bioglicerol (Shahidi e Zhong, 2020). Vale ressaltar que esses compostos são considerados impurezas orgânicas, conforme indicado na monografia da glicerina no Food Chemicals Codex (FCC) da U.S. Pharmacopeial (USP), que estabelece um limite de 0,1% m/m, calculado como ácido butírico (USP, 2008). Sendo assim, os estudos de equilíbrio líquido-líquido conduzidos neste trabalho empregaram o ácido hexanoico (ou ácido capróico) como soluto, de modo a representar essas características.

Portanto, uma vez que os sistemas de estudo tenham sido definidos, procedeu-se à obtenção de dados binários do equilíbrio líquido-líquido entre os solventes e o glicerol em diferentes temperaturas. Com base nesses resultados, um dos solventes foi selecionado para os experimentos em conjunto com o soluto, constituindo um sistema ternário. A partir desses dados, os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram empregados para a determinação dos parâmetros de interação binária e subsequentemente avaliados quanto à sua capacidade de reproduzir matematicamente os resultados experimentais obtidos. Adicionalmente, o perfil sigma (perfil- σ) do diluente, soluto e dos solventes, foi utilizado como forma de analisar o comportamento destas substâncias no equilíbrio líquido-líquido (Mullins *et al.*, 2006, 2008; Dantas, 2023).

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento do equilíbrio líquido-líquido em um sistema modelo, avaliando os acetatos de etila, propila e butila como solventes e o ácido hexanoico como soluto, com o intuito de explorar a aplicação da extração com solvente para a purificação do bioglicerol. Com esse fim, foram executadas as seguintes etapas:

- Coleta de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas binários constituídos por glicerol e solvente (acetatos de etila, propila e butila) em diferentes temperaturas, a fim de investigar o efeito da cadeia carbônica do acetato na miscibilidade diluente-solvente;
- Avaliação da capacidade de um dos acetatos avaliados nos sistemas binários em extrair o ácido hexanoico do glicerol mediante o levantamento de dados isotérmicos de equilíbrio líquido-líquido em um sistema ternário;
- Determinação dos parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC a partir dos dados experimentais, avaliando a qualidade dos ajustes e a capacidade dos modelos em representá-los.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um monoéster alquilado obtido a partir de lipídios renováveis, como óleos vegetais, óleo de cozinha usado, microalgas e gorduras animais (Kalu-Uka *et al.*, 2021). Comercialmente, o biodiesel pode ser produzido por transesterificação de lipídios renováveis com álcoois. Ele pode ser mesclado em proporções específicas com o diesel de petróleo para criar um combustível mais renovável que pode ser usado como alternativa em motores a diesel. Essas misturas são denominadas B5, B10, B20 e B100, em que os números representam a porcentagem de biodiesel combinada com o diesel de petróleo (Casas *et al.*, 2011; Babadi *et al.*, 2022).

A primeira tentativa de alimentar um motor de combustão interna com biodiesel foi registrada no início do século XIX (Kovarík, 2013). O biodiesel é isento de enxofre, não tóxico e biodegradável, com uma capacidade de lubrificação muito maior em comparação com o diesel de petróleo. Além disso, os motores a diesel atuais podem operar com biodiesel sem qualquer modificação (Musthafa, 2018). Portanto, países sem petróleo bruto reduziram sua dependência das importações de petróleo, desenvolvendo sua própria produção local e fornecimento de biodiesel (Rahman *et al.*, 2021). Infelizmente, o consumo mundial de biodiesel tem sido limitado por dois fatores críticos: o custo de produção e a sobreposição com o consumo da matéria-prima como alimento (Kumar e Singh, 2019). O custo do catalisador, energia em excesso, remoção do catalisador e processo de purificação do biodiesel representam de 15% a 30% do custo operacional total, enquanto os 70% a 85% restantes correspondem ao custo da matéria-prima (Sitepu *et al.*, 2020).

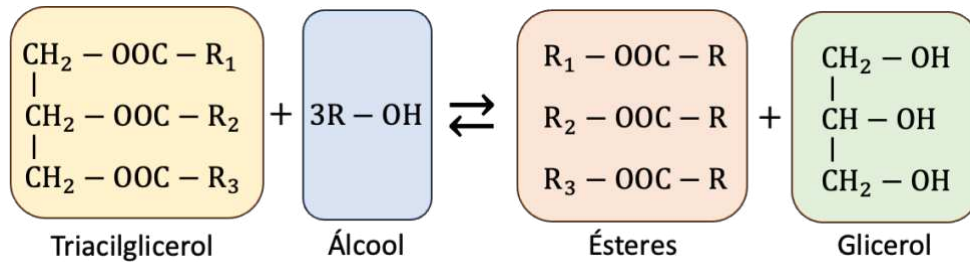
Em termos de produção global, Indonésia e Estados Unidos figuraram entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, com 7,9 e 6,5 bilhões de litros produzidos em 2019, respectivamente. Até 2025, prevê-se que os Estados Unidos produzam mais de 1 bilhão de galões de biodiesel. Após a aprovação da Lei de Política Energética de 2005, que concedeu alívio fiscal para algumas fontes de energia, a produção de biodiesel nos Estados Unidos começou a aumentar (REN21, 2021).

Segundo estimativas, o biodiesel poderia substituir até 7% do volume total de combustíveis fósseis do mundo até 2030 (Wancura et al., 2020).

Já o Brasil produziu 5,9 bilhões de litros de biodiesel em 2019 (REN21, 2021), e se coloca como terceiro maior produtor do mundo. Em 2020, esse número aumentou para 6,4 bilhões de litros, mantendo-se crescente até 2021, com 6,8 bilhões de litros produzidos. Já em 2022 os dados apontam uma queda na produção, que foi de pouco mais de 6,2 bilhões de litros (ANP, 2022). Entretanto, o país tem se empenhado em impulsionar a produção de biodiesel, alinhando-se com metas globais de sustentabilidade e em resposta à demanda interna por crescimento econômico, bem-estar social e preservação ambiental. Exemplos disso são a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), uma ação federal de fomento à participação da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel (MDA, 2023) e a aprovação do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) a resolução do aumento de 10% para 12% do biodiesel adicionado ao diesel a partir de Abril de 2023 (MME, 2023).

A produção do biodiesel é realizada em larga escala através da reação de transesterificação, em que a matéria-prima oleaginosa é misturada a álcoois, que são catalisados para formar o biodiesel como produto final, juntamente com a formação de bioglicerol como subproduto. Após o processo de separação tanto do subproduto quanto do produto final, o excesso de álcool é recuperado e reciclado de volta para a primeira etapa do processo de transesterificação. Metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico são álcoois comumente usados neste processo (Navas *et al.*, 2018). Na primeira etapa da transesterificação, os triacilgliceróis são convertidos em diacilgliceróis, que, subsequentemente, são convertidos em monoacilgliceróis, seguidos pela conversão destes em glicerol (Algoufi *et al.*, 2017). Durante essa etapa, três moléculas de ésteres alquílicos são produzidas para cada molécula de glicerol (Figura 1). No geral, é um processo ecologicamente amigável capaz de converter uma variedade de matérias-primas oleaginosas a temperaturas moderadas. Parâmetros específicos do processo que afetam a reação de transesterificação incluem temperatura, tempo, pressão, a proporção de álcool para óleo, concentração, tipo de catalisador, intensidade de mistura e matéria-prima oleaginosa (Babadi *et al.*, 2022).

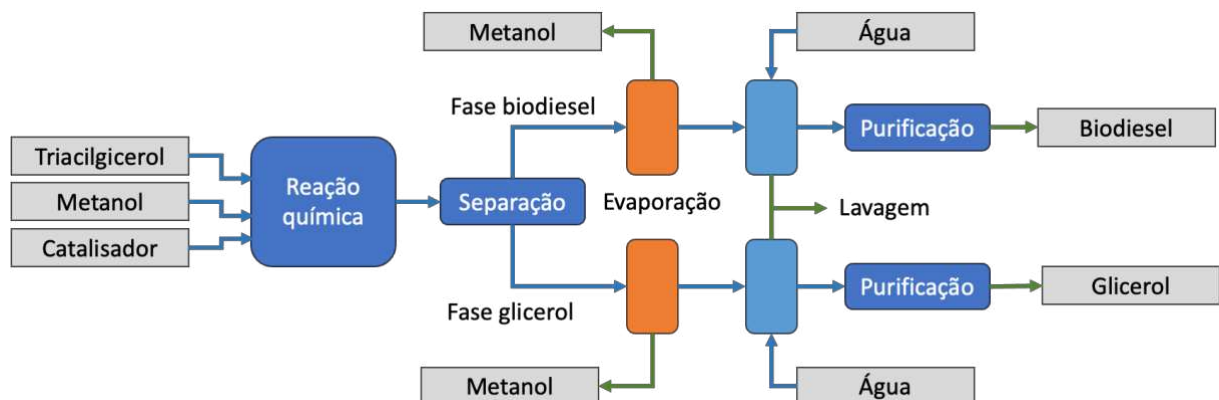
Figura 1 - Transesterificação de triacilgliceróis com álcool.



Fonte: Adaptado de Babadi *et al.* (2022)

Os processos tradicionais são catalíticos, podendo ser de catálise homogênea, heterogênea ou enzimática. A catálise homogênea é a mais utilizada comercialmente, e emprega catalisadores alcalinos (básicos) ou ácidos, como NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄ e HNO₃ (Hasni *et al.*, 2017). A Figura 2 mostra o processo de catálise homogênea alcalina. Já a catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa, procurando maiores taxas de conversão e diminuição de processos de purificação (Shaheen *et al.*, 2018). Entretanto, além dos processos catalíticos, uma diversidade de outros processos vêm sendo investigados, como transesterificação com líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos (DES), catálise enzimática, transesterificação auxiliada magneticamente, com membranas, ultrassom, plasma, eletrólise e uso de álcool supercrítico (Babadi *et al.*, 2022).

Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de transesterificação com catálise homogênea alcalina



Fonte: Adaptado de Babadi *et al.* (2022)

A extensa pesquisa voltada para a produção de biodiesel reflete o significativo interesse tanto da comunidade acadêmica quanto da indústria em buscar avanços tecnológicos, aprimorar a eficiência na produção desse combustível e, consequentemente, reduzir seus custos de fabricação. Esses esforços também abrem portas para otimizar os processos associados ao coproduto intrínseco da produção de biodiesel: o bioglicerol.

3.2 BIOGLICEROL

A crescente produção de biodiesel aumentou significativamente a oferta de glicerol no mercado. Foi gerado cerca de 200.000 toneladas de glicerol bruto em 2003, um número que aumentou exponencialmente para 2 milhões de toneladas em 2012. Grande parte desse suprimento foi excedente, criando um problema de descarte, uma vez que o glicerol bruto tem pouco valor econômico e é de uso limitado devido à presença de sais inorgânicos e outras impurezas (Ciriminna *et al.*, 2014; Chol *et al.*, 2018).

Portanto, existem vários autores desenvolvendo novas aplicações para este poliálcool como matéria-prima de baixo custo e expandindo as aplicações já existentes. Babadi *et al.* (2022) apontam algumas aplicações do glicerol que têm sido estudadas, que incluem: aditivos na indústria alimentícia (como umectante, solvente, antioxidante, adoçante, etc.), setores médico, farmacêutico e de cuidados pessoais (imunoterapias para alergias, xaropes para tosse, creme dental, enxaguantes bucais, etc.), extratos botânicos (prevenção de taninos, alternativas sem álcool, agentes conservantes, etc.), anticongelante (aplicações automotivas, reagentes enzimáticos, etc.) e intermediários químicos (nitroglicerina, fabricação de sabão, comprimidos sublinguais, etc.).

Outra abordagem para a valorização do bioglicerol que impactaria na indústria do biodiesel está na melhora em seu processo de purificação. Chol *et al.* (2018) destacou que o preço do glicerol bruto em 2014 era de US\$ 240 por tonelada, enquanto o glicerol puro (grau USP) era de US\$ 900 por tonelada (Ciriminna *et al.*, 2014). Portanto, a purificação do bioglicerol aumenta seu valor econômico e de aplicação, tornando a produção de biodiesel mais viável (Dhabhai *et al.*, 2016).

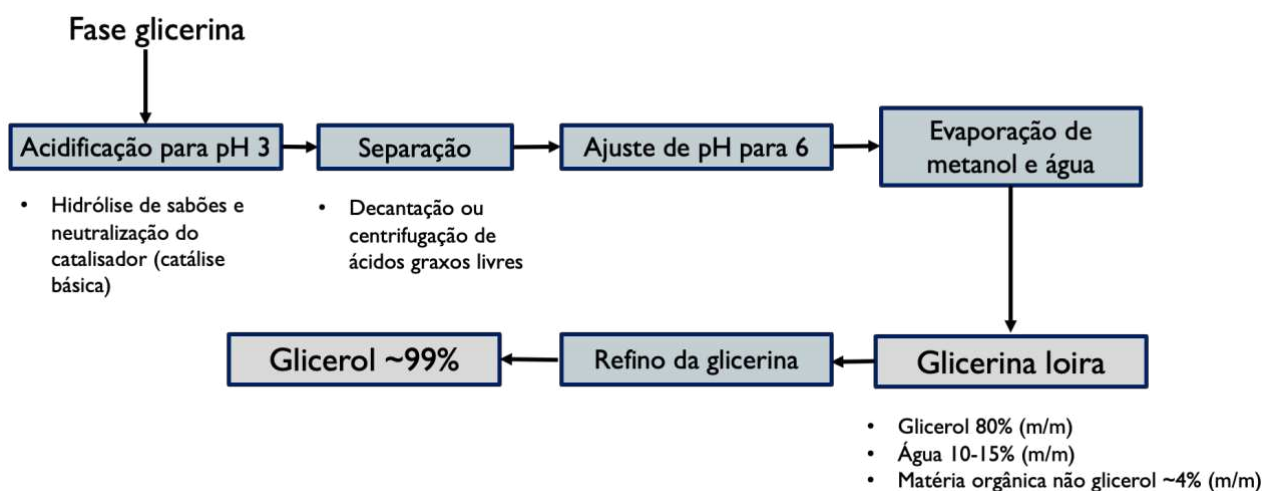
Entretanto, o processo de purificação do bioglicerol tem se mostrado uma tarefa desafiadora. Em estudo recente de Maquirriain *et al.*, (2020), foi evidenciada uma grande variabilidade dessas impurezas dentre amostras proveniente de diferentes

fornecedores, com variações na qualidade da matéria-prima, na tecnologia empregada para a produção do biodiesel e no tamanho da indústria produtora de biodiesel (desde pequenas plantas locais até plantas processadoras de até 200.000 toneladas/ano). Essas impurezas incluem majoritariamente água, sais e matéria orgânica não-glicerol (MONG), que consiste em compostos como fosfolipídios, pigmentos, sabão e matéria saponificável composta por ácidos graxos livres, ésteres de ácido graxo, mono, di e triacilgliceróis (Maquirriain *et al.*, 2020). Pal e Chaurasia (2016) acrescentam que a variabilidade na qualidade do glicerol bruto está também relacionada ao catalisador utilizado e sua concentração e à quantidade de álcool empregada na reação.

O processo de purificação mostrado pela Figura 3 ocorre após a reação de transesterificação, onde o bioglicerol é produzido em uma razão de 1:10 em massa em relação ao biodiesel, duas fases líquidas são formadas, uma rica no biocombustível e a outra rica em glicerina (Ayoub e Abdullah, 2012). A fase contendo o glicerol geralmente é tratada na mesma planta em que foi produzido o biodiesel, sendo ela acidificada a um pH de aproximadamente 3, visando hidrolisar os sabões, formados pela presença de ácidos graxos livres no óleo, e neutralizar o catalisador, no caso de catálise básica. Nessa etapa, os ácidos graxos livres formados são separados por decantação ou centrifugação. Na sequência, o pH é ajustado para aproximadamente 6, o metanol é eliminado por evaporação e a água é ajustada também por evaporação para cerca de 10% – 15% m/m. Esse produto é o que é chamado de glicerol bruto, ou glicerina loira (Maquirriain *et al.*, 2020).

No entanto, para obter glicerol de grau alimentício e farmacêutico com uma pureza mínima de 99,0% m/m, conforme estabelecido pela U.S. Pharmacopeia (USP, 2008), é necessário empregar técnicas adicionais de purificação. De acordo com Pal e Chaurasia (2016), o processo de purificação do bioglicerol é dispendioso e enfrenta desafios relacionados ao manuseio e à separação. As abordagens para a purificação do bioglicerol incluem a adsorção por carvão ativado, destilação a vácuo e uso de resina de troca iônica, sendo que a combinação de mais de uma dessas técnicas pode resultar em glicerol de qualidade superior, alcançando o padrão farmacêutico desejado (Pal e Chaurasia, 2016). Portanto, o objetivo desse trabalho parte da necessidade da busca de processos de purificação alternativos e desejavelmente mais viáveis para o bioglicerol, como por exemplo o processo de extração por solvente.

Figura 3 – Ilustração esquemática do processo de purificação da fase glicerina



Fonte: Adaptado de Maquirriain *et al.* (2020)

3.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIOGLICEROL

A extração líquido-líquido ou extração por solvente é uma técnica que tem por objetivo a extração de um soluto de um diluente pela adição de um solvente. Nesse processo, por transferência de massa sob agitação, o solvente adicionado solubiliza o soluto, formando uma fase rica em solvente, chamada de extrato, e outra fase rica no diluente, denominada de refinado (Sandler, 2017).

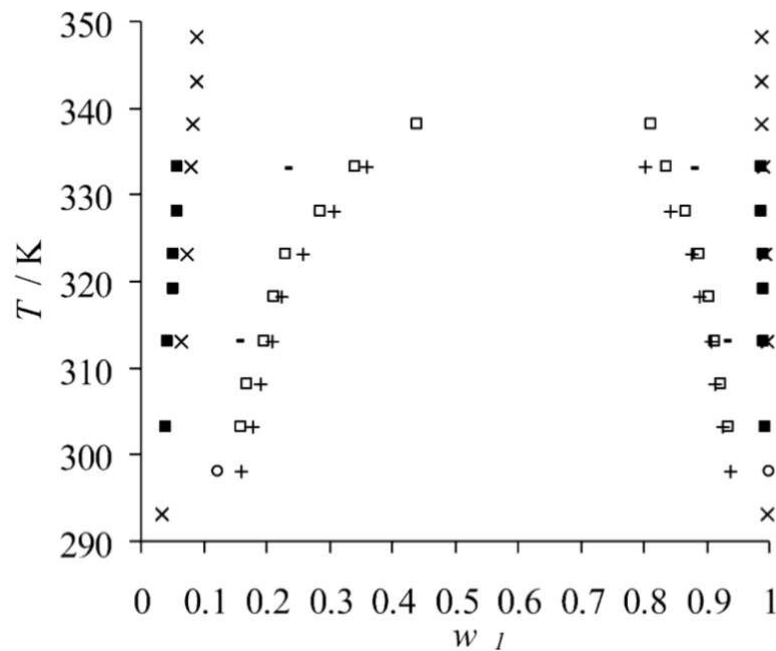
A extração líquido-líquido representa uma alternativa à destilação, uma vez que pode ser realizada sob pressão atmosférica e temperaturas moderadas. Isso, por sua vez, contribui para a redução do alto consumo de energia durante o processo de destilação. Segundo Sholl e Lively (2016), nos Estados Unidos, a destilação corresponde a 49% de todo consumo energético industrial. Além disso, a extração líquido-líquido ganha especial atratividade em situações em que a destilação enfrenta desafios significativos, como a presença de componentes com baixa volatilidade relativa na mistura ou a formação de azeótropos, o que demanda abordagens específicas, como destilação extrativa ou azeotrópica. Além disso, a extração líquido-líquido pode se tornar mais vantajosa que a destilação quando esta última é conduzida sob condições extremas de pressão ou quando os componentes do processo são sensíveis à temperatura (Frank *et al.*, 2007).

O processo pode ocorrer em diversas configurações de equipamentos, como extrator centrífugo, tanques de mistura seguidos de decantação e colunas de recheio ou pratos com partes fixas ou em rotação. As colunas de extração funcionam em estágios regulados pelo equilíbrio termodinâmico de fases, seguindo duas configurações predominantes: a contracorrente, na qual o solvente e o diluente são introduzidos nos pontos extremos da coluna e percorrem-na em direções opostas; ou a corrente cruzada, em que a corrente de refinado proveniente de cada estágio entra em contato com uma corrente fresca de solvente (Frank *et al.*, 2007).

Entretanto, seja qual for a configuração escolhida, a extração líquido-líquido é sempre ditada pelas condições do equilíbrio. Dessa forma, o solvente e o diluente devem apresentar imiscibilidade total ou miscibilidade parcial, formando duas fases líquidas distintas, uma rica em diluente (refinado) e outra rica em solvente (extrato). O soluto que deve ser removido está disperso no diluente e deseja-se que, idealmente, quando em contato com o solvente, ele tenha mais afinidade com o solvente do que com o diluente, promovendo uma corrente de extrato mais rica em soluto do que a do refinado. Outro fator de interesse é a baixa solubilidade do solvente com o diluente, de forma que uma quantidade mínima de diluente passe para a fase extrato e de solvente para o refinado, evitando perda tanto de diluente quanto de solvente (Sandler, 2017).

Diagramas de equilíbrio líquido-líquido podem ser utilizados para obter informações acerca da viabilidade de um processo de extração. Em um diagrama binário (Figura 4), em que a composição, em fração molar ou mássica, compõe o eixo horizontal e a temperatura compõe o eixo vertical, pode-se observar a miscibilidade entre o solvente e o diluente, sendo que quanto maior a região delimitada pela curva binodal, que corresponde à região bifásica, menor é a sua miscibilidade. Também pode-se observar o quanto a miscibilidade é afetada com o aumento da temperatura. No caso do exemplo da Figura 3 o metanol sofre menos influência da temperatura em comparação com o etanol, que apresenta aumento considerável de miscibilidade com o aumento da temperatura.

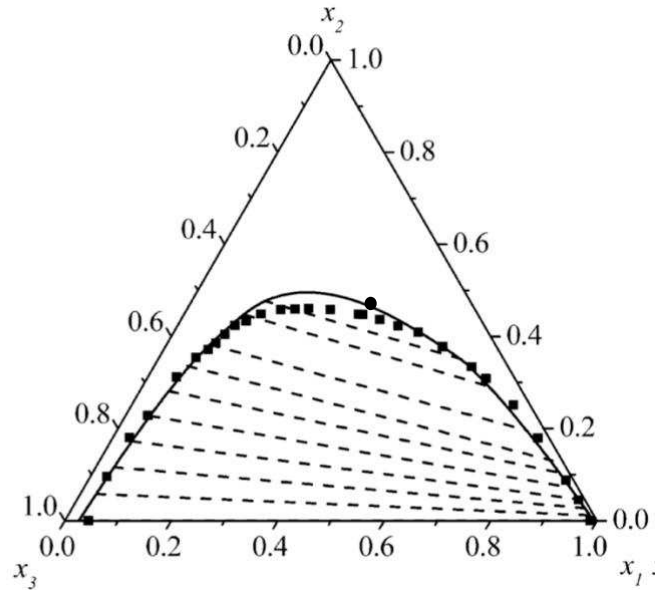
Figura 4 – Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido entre metanol ■ (1) e óleo de soja (2) e etanol □ (1) e óleo de soja (2)



Fonte: Andreatta e Arposio (2014)

Já em um diagrama ternário, que pode ser representado nas formas de triângulo equilátero ou triângulo retângulo, as composições das fases, em fração molar ou mássica, compõem os eixos, e o diagrama é sempre construído para uma única temperatura. A Figura 5 exemplifica um diagrama triângulo equilátero, em que a região sob a curva binodal, analogamente ao diagrama binário, representa a região de formação de duas fases líquidas. Assim, qualquer mistura cuja composição esteja dentro da região de miscibilidade parcial formará duas fases líquidas, sendo que a composição dessas fases formadas é determinada pelos pontos em que a respectiva linha de amarração cruza a curva binodal. O ponto P (●) é chamado de *plait point* e ele separa os lados extrato e refinado, pois este é o ponto em que as duas fases formadas têm a mesma composição.

Figura 5 - Exemplo de diagrama ternário tipo triângulo equilátero acetato de etila (1) + metanol (2) + glicerol (3) a 30 °C



Fonte: Andreatta e Arposio (2014)

A partir do diagrama ternário é possível observar tanto o tamanho da região de miscibilidade parcial quanto a inclinação das linhas de amarração, sendo a primeira um indicativo da miscibilidade entre solvente e diluente e a segunda um indicativo da capacidade de extração do solvente. Essas informações também podem ser determinadas numericamente em termos de coeficiente de distribuição e seletividade.

O coeficiente de distribuição pode ser atribuído a qualquer uma das espécies i , sendo sempre a razão entre a fração molar da espécie no extrato pela da espécie no refinado, como mostrado na Equação 1. Já a seletividade, representada pela Equação 2, é a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto i pelo do diluente j .

$$k_i = \frac{x_i^{ext}}{x_i^{raf}} \quad (1)$$

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2)$$

O coeficiente de distribuição indica a preferência da permanência de uma espécie química entre o extrato e o refinado. Assim, para o solvente e o soluto é interessante que o coeficiente de distribuição seja o maior possível, concentrando esses compostos preferencialmente na fase extrato. Já para o diluente é interessante

que o coeficiente de distribuição seja o menor possível, indicando a preferência do diluente em permanecer na fase refinado.

A seletividade, ao relacionar os coeficientes de distribuição do soluto pelo diluente, indica o quão seletivo um solvente é em extrair o soluto sem carregar consigo o diluente, sendo que quanto maior for a seletividade mais adequado é o solvente para a extração desejada.

Entretanto, não só a capacidade de extração deve ser levada em conta. A escolha do solvente é uma etapa crucial no planejamento do processo de extração líquido-líquido. Frank *et al.* (2007) apontam algumas características devem ser seguidas quanto à escolha do solvente:

- i. Ser estável e não pode reagir com o diluente, solvente e até com o material dos equipamentos;
- ii. Estar disponível a baixo custo e ter propriedades que permitam a sua recuperação com facilidade;
- iii. Oferecer alta seletividade e distribuição do soluto na fase extrato e baixa miscibilidade com o diluente;
- iv. Não deve ser viscosos, pois isso dificulta a transferência de massa;
- v. Não deve ter baixíssima densidade, pois prolonga o tempo necessário para a separação de fases;
- vi. Gerar uma tensão interfacial média, pois valores baixos emulsificam facilmente enquanto valores altos aumentam a coalescência das gotas e diminuem a área superficial para transferência de massa;
- vii. Não oferecer riscos ao processo, ao meio-ambiente e à saúde humana.

Para esse trabalho, a classe dos acetatos foi escolhida e segue a maior parte dos critérios listados, sendo que o critério *iii.*, que trata de questões ligadas ao equilíbrio, não seria possível de ser verificado antes da realização dos experimentos. No entanto, a metodologia proposta por Cusack *et al.* (1991) oferece possibilidade para triagem de solventes, indicando classes de solventes que aumentam, diminuem ou não alteram o coeficiente de atividade para determinadas classes de solutos. E, a partir disso, é possível previamente elencar os acetatos como bons candidatos a solvente para extração de ácidos carboxílicos.

O grupo de pesquisa do LPT já vem estudando a extração líquido-líquido como alternativa à destilação em processos de desodorização de óleos vegetais e,

mais recentemente, de glicerol. Trabalhos como os de Homrich (2015), May *et al.*, (2016), Homrich e Ceriani (2016), Homrich *et al.* (2017) e Homrich e Ceriani (2018) estudaram esse processo aplicado à desodorização de óleos vegetais. Os trabalhos envolvendo o glicerol foram: Ximenes *et al.* (2022) investiga o equilíbrio líquido-líquido envolvendo glicerol, gama-valerolactona (GVL) e ácido butírico a 50 °C e Moraes e Ceriani (2023a, 2023b) e Moraes (2022) investigam a GVL como solvente, o ácido propanoico como soluto e o glicerol como diluente, sendo este puro, a 50 °C, e diluído em água (50% molar) a 25 °C. Estes trabalhos foram os pioneiros na pesquisa do processo de desodorização do bioglicerol, utilizando metodologia indireta de quantificação a partir do ponto de névoa, e a partir desses trabalhos foi encaminhado o desenvolvimento dessa dissertação.

Adicionalmente, outros trabalhos já apresentaram dados de equilíbrio líquido-líquido envolvendo o glicerol com álcoois e acetatos. Andreatta e Arposio (2014) apresentam dados de miscibilidade mútua entre glicerol e alcanos (pentano, hexano e propano) e acetato de etila em temperaturas de 25 °C e 75 °C, assim como dois sistemas ternários de acetato de etila, metanol ou etanol e glicerol a 30 °C, 40 °C e 50 °C. Cháfer *et al.* (2008) apresentam os dados de equilíbrio contendo acetato de isobutila, álcool isobutílico e glicerol a 10 °C e 50 °C. Já Katayama *et al.* (1997) apresentam três sistemas ternários 2-propanona, glicerol e metanol, 2-butanona, glicerol e etanol e 2-butanona, glicerol e 2-propanol, em três temperaturas distintas de 10 °C, 20 °C e 30 °C. Por fim, Matsuda *et al.* (2003) avaliaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas viscosos, incluindo um sistema binário de glicerol com 1-pentanol de 16,7 °C à temperatura consoluta superior de 39,7 °C.

Quanto à metodologia utilizada por esses autores, Andreatta e Arposio (2014) quantificaram os sistemas binários por evaporação dos solventes, que são voláteis, e obteve a fração de glicerol por diferença e para os sistemas ternários os autores utilizaram da metodologia do ponto de névoa e quantificação indireta. Cháfer *et al.* (2008) e Katayama *et al.* (1997) utilizaram cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (TCD), mas os autores não explicitam se todos os analitos foram obtidos no cromatograma, apenas reporta que houve separação de picos e que as análises de calibração foram realizadas a fim de obter as frações mássicas. Entretanto, como os valores de fração de glicerol não foram diretamente reportados, entende-se que esse foi obtido por diferença. Por fim, Matsuda *et al.* (2003) utilizam o

método de ponto de névoa, mas empregam uma técnica automatizada de espalhamento a laser que substitui a visualização do ponto de névoa pelo analista.

3.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Um dos pilares fundamentais do estudo da termodinâmica reside na exploração do equilíbrio de fases e sua respectiva modelagem. Esse tópico assume uma importância de destaque no avanço dos processos químicos industriais, uma vez que inúmeras operações unitárias operam em estágios regidos pelo equilíbrio. A extração líquido-líquido, destilação e separação flash são apenas alguns exemplos de operações em que esse equilíbrio desempenha um papel vital. Além disso, a compreensão do equilíbrio de fases de uma mistura é crucial para delimitar as capacidades operacionais de um equipamento, uma vez que o estado de equilíbrio representa a máxima eficácia de separação alcançável em determinadas condições de temperatura e pressão. A termodinâmica, portanto, assume a responsabilidade de retratar o comportamento dos sistemas em estado de equilíbrio, além de oferecer modelos para cálculos e previsões, possibilitando a simulação e otimização de processos industriais.

Entre os critérios delineados para a descrição do estado de equilíbrio, a minimização da energia de Gibbs assume uma posição proeminente. No contexto dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido conduzidos, é possível considerar que a célula de equilíbrio constitui um sistema fechado, no qual a pressão atmosférica é constante e a temperatura é mantida controlada através do uso de um banho termostático. Sob essas condições, em um sistema que contém i componentes distribuídos entre duas fases distintas (I e II), no ponto de equilíbrio, a energia de Gibbs total do sistema atinge seu valor mínimo (Equação 3). A partir dessa premissa, é possível inferir que a energia de Gibbs parcial molar de um mesmo componente é igual nas duas fases (Equação 4) (Sandler, 2017).

$$dG = dG^I(T, P, N_1, \dots, N_i) + dG^{II}(T, P, N_1, \dots, N_i) = 0 \quad (3)$$

$$\bar{G}_i^I(T, P, x^I) = \bar{G}_i^{II}(T, P, x^{II}) = 0 \quad (4)$$

onde, G – energia de Gibbs total ou parcial nas fases I e II, T – temperatura, P – pressão, N_i – número de mols do componente i em cada fase, $\bar{G}_i$ – energia de Gibbs parcial molar (definida como potencial químico, μ_i) e x – fração molar dos componentes i nas fases I e II.

Nesse sentido, a fim de atingir a minimização da energia de Gibbs, o estado de equilíbrio implica a uniformidade de T e P ao longo do sistema, de forma que múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio de forma que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases (Smith *et al.*, 2007). Logo, o conjunto de equações 5 a 7 é definitivo para a descrição do estado de equilíbrio em um sistema de i componentes e π fases:

$$T_i^I = T_i^{II} = \dots = T_i^\pi \quad (5)$$

$$P_i^I = P_i^{II} = \dots = P_i^\pi \quad (6)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (7)$$

No entanto, o potencial químico, diretamente ligado à propriedade residual da energia de Gibbs, é definido com relação à energia interna e à entropia. E, como é muito difícil conhecer os valores absolutos de energia interna, foi introduzida a fugacidade, uma propriedade que pode tomar o lugar do potencial químico driblando suas características menos desejáveis, definida pela Equação 8 a partir de um estado padrão (Smith *et al.*, 2007). Dessa maneira, para o estado de equilíbrio, define-se um critério alternativo ao potencial químico, escrito em termos da fugacidade, mostrado na Equação 9. A esse critério dá-se o nome de isofugacidade.

$$\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o}\right) \quad (8)$$

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (9)$$

onde, μ_i – é o potencial químico do componente i , μ_i^o – é o potencial químico do componente i no estado de referência, R – a constante universal dos gases, T – temperatura, $\hat{f}_i$ – a fugacidade do componente i na mistura, f_i^o – a fugacidade do componente i na mistura e no estado de referência e $\hat{f}_i^\pi$ – a fugacidade do componente i na mistura na fase π .

Para a descrição do equilíbrio para a fase líquida, que é onde reside o interesse do trabalho, é introduzido o coeficiente de atividade, definido pela Equação 10.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot \hat{f}_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \quad (10)$$

onde, γ_i – é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida e $\hat{f}_i^{id}$ – a fugacidade do componente i na mistura e no estado de referência de idealidade.

Então, com a introdução do coeficiente de atividade a Equação 9 pode ser expressa pela Equação 11, que é descrita pelos coeficientes de atividade e pelas frações molares de cada espécie em duas fases líquidas.

$$x_i^I \cdot \gamma_i^I = x_i^{II} \cdot \gamma_i^{II} \quad (11)$$

3.4.1 Modelos moleculares para cálculo de coeficiente de atividade

O êxito na determinação do equilíbrio de fases líquidas está intimamente ligado à capacidade dos modelos termodinâmicos em descrever o coeficiente de atividade. Para isso, os modelos mais amplamente reconhecidos na literatura estão enraizados na energia de Gibbs em excesso. Os modelos termodinâmicos frequentemente empregados nessas análises incorporam parâmetros que são ajustados com base em dados experimentais de equilíbrio, os quais abrangem informações de composição, temperatura e pressão.

Consequentemente, esses modelos são capazes de reproduzir fielmente os diagramas de fases obtidos experimentalmente. Inicialmente, os primeiros modelos retratavam a energia de Gibbs em excesso por meio de séries de potências. No

entanto, tais modelos careciam de uma sólida fundamentação teórica, o que resultava em deficiências ao abordar a extensão para sistemas multicomponentes. Ademais, eles não incorporavam uma dependência explícita dos parâmetros em relação à temperatura (Smith *et al.*, 2007).

Desenvolvimentos teóricos na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão frequentemente baseados no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares. O conceito foi introduzido por G. M. Wilson em 1964, com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções desde então conhecido como a equação de Wilson (Wilson, 1964). O sucesso dessa equação na correlação de dados do equilíbrio líquido-vapor incitou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, mais notadamente a equação NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (Renon e Prausnitz, 1968) e a equação UNIQUAC (*UNiversal QUAsi-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (Abrams e Prausnitz, 1975) (Smith *et al.*, 2007).

Ambos os modelos incorporam parâmetros de interação binária que podem ser ajustados com base em dados experimentais. No caso do NRTL, são utilizados τ_{ij} e G_{ij} , e o modelo introduz um parâmetro, denominado α_{ij} , que caracteriza o grau de não aleatoriedade na mistura. Um valor de α_{ij} igual a zero indica o mais alto grau de aleatoriedade, enquanto valores maiores indicam maior estruturação na fase líquida.

No modelo UNIQUAC, parâmetros semelhantes são usados para representar as interações entre moléculas na mistura (τ_{ij}). A escolha adequada desses parâmetros é crucial para a qualidade do ajuste do modelo. A Equação 12 apresenta o modelo NRTL, enquanto os cálculos a partir dos parâmetros τ_{ij} e α_{ij} são detalhados nas Equações 13 a 15.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \cdot \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (12)$$

$$\ln G_{ij} = e^{-\alpha_{ij} \tau_{ij}}, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (14)$$

$$A_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot T \quad (15)$$

onde, γ_i é o coeficiente de atividade; x_i é a fração molar; τ_{ij} representa a interação intermolecular entre os componentes i e j , relacionando os parâmetros a_{ij} e b_{ij} , sendo que o segundo relaciona uma dependência com a temperatura e é ajustado em sistemas não isotérmicos; a_{ij} é um parâmetro associado à não aleatoriedade da mistura e à interação intermolecular.

O modelo UNIQUAC é fundamentado na mecânica estatística e decompõe o cálculo do coeficiente de atividade em duas componentes distintas (Equação 16). A primeira componente, conhecida como componente combinatorial ou entrópica (Equação 17), leva em consideração as variações no tamanho e na geometria das moléculas presentes na mistura. A segunda componente, denominada componente residual ou entálpica (Equação 18), reflete o impacto das interações intermoleculares no coeficiente de atividade. Os procedimentos necessários para aplicar o modelo UNIQUAC são detalhados nas Equações 19 a 22, sendo o termo de interação binária A_{ij} calculado pela mesma Equação 15 do modelo NRTL.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{resid} \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (17)$$

$$\ln \gamma_i^{resid} = q_i \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (18)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (19)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (20)$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (21)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{T} \right) \quad (22)$$

onde, γ_i denota o coeficiente de atividade, γ_i^{comb} é o coeficiente de atividade da parcela combinatorial, γ_i^{resid} é o coeficiente de atividade da parcela residual, Φ_i indica a fração de volume da molécula i , x_i corresponde à fração molar do componente i , z é o número de coordenação ($z = 10$), q_i é a área superficial da molécula i , θ_i é a fração de área superficial da molécula i , r_i é o volume da molécula i , e τ_{ij} denota a interação molecular entre os componentes i e j , calculado pelas Equações 15 e 22.

Esses modelos, quando ajustados corretamente com base em dados experimentais relevantes, são ferramentas valiosas para prever e descrever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido em sistemas complexos.

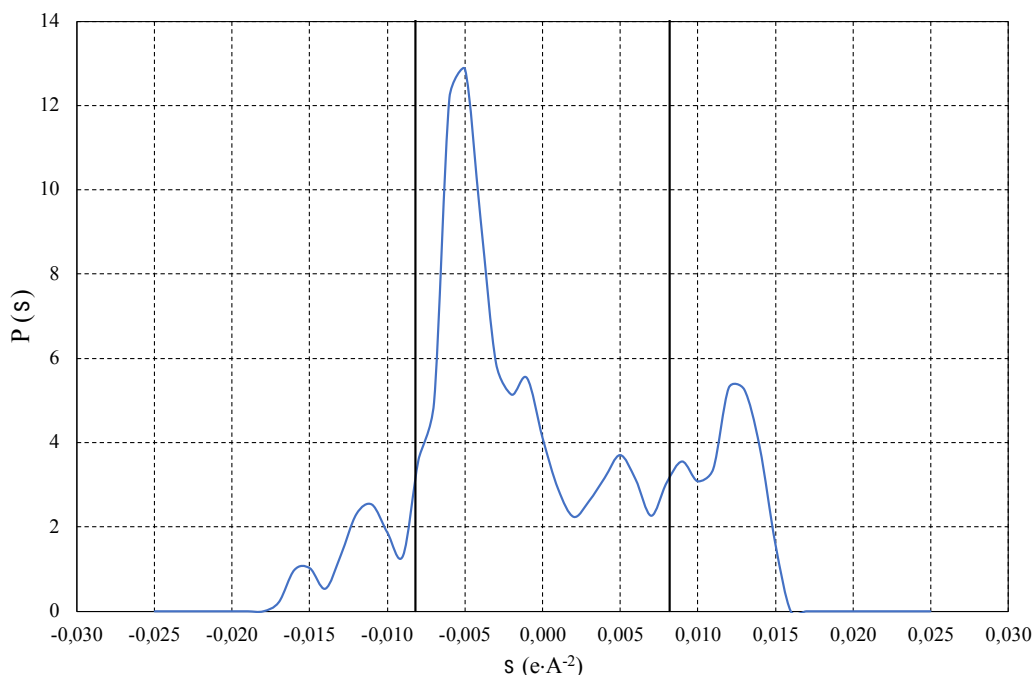
3.4.2 Perfil sigma (Perfil- σ)

Para superar a dependência de dados experimentais, foram desenvolvidos modelos baseados em cálculos quânticos, com o objetivo de inferir propriedades termofísicas e, até mesmo, equilíbrio de fases a partir exclusivamente de informações de propriedades puras. Entre esses modelos, destacam-se os baseados no Conductor-like Screening MOdel (COSMO) como o COSMO Solvent Activity Coefficient Model (COSMO-SAC) (Lin e Sandler, 2002), o qual tem obtido reconhecimento na literatura. A abordagem COSMO baseia-se na termodinâmica de solvatação, ou seja, na interação entre íons e moléculas polares em solução. Essa metodologia centraliza-se na criação do Perfil- σ , que representa a distribuição da densidade de carga superficial de uma molécula. Para ampliar a acessibilidade a esses métodos, Mullins *et al.* (2006; 2008) disponibilizaram o Perfil- σ livremente para nos bancos de dados VT-2005 Sigma Profile Database e VT-2006 Sigma Profile Database (VT, 2005).

O perfil sigma disponibilizado pode ser então usado para inferir resultados qualitativos referente ao equilíbrio de fases, atuando como uma ferramenta de análise preditiva de como seria a distribuição do soluto entre o solvente e o diluente ou de quais solventes poderiam executar uma determinada extração com maior seletividade (Zhu *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2022).

A partir dos dados de perfil sigma é possível traçar gráficos como os da Figura 5, onde as regiões delimitadas representam a habilidade de doar ligação de hidrogênio ($\sigma < -0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$), receber ligação de hidrogênio ($\sigma > 0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$) ou estabelecer interações dissipativas ($-0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2} < \sigma < 0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$). Quanto maior o pico, maior essas interações.

Figura 6 - Perfil sigma do glicerol



Fonte: Autoria própria com dados de Mullins *et al.* (2008)

No caso do glicerol, como mostrado na Figura 5, o Perfil- σ apresenta dois picos predominantes, um na região apolar, na marca dos $-0,005 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ e outro menor na região de recepção de ligações de hidrogênio, em aproximadamente $0,012 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$. Isso indica que a molécula de glicerol é predominantemente apolar, visto o pico de maior intensidade nessa região, mas também pode apresentar característica de recepção de ligações de hidrogênio.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 LISTA DE EQUIPAMENTOS E *SOFTWARES* UTILIZADOS NA EXECUÇÃO DO TRABALHO

Os equipamentos abaixo foram utilizados para os procedimentos experimentais de obtenção das linhas de amarração e quantificação direta por cromatografia gasosa, enquanto os *softwares* foram utilizados para o ajuste de parâmetros binários de interação.

- Célula de equilíbrio líquido-líquido de vidro encamisada de 20 mL;
- Agitador magnético Fisatron (modelo 742);
- Banho termostático Tecnal (modelo TE-2005) com precisão $\pm 0,1$ °C;
- Balança analítica Shimadzu (modelo ATY224) com precisão $\pm 0,01$ mg;
- Estufa marca Marconi (modelo MA-184);
- Cromatógrafo gasoso GC System Agilent Technologies (modelo 7890B) com coluna DB-5HT (não polar de (5%-fenil)-metilpolisiloxano, 15 m de comprimento, 0,320 mm de diâmetro e 0,1 μ m de espessura de filme);
- Código em Fortran TML-LLE 2.0 executado pelo Visual Studios 2019 com compilador Intel Fortran Compiler;
- Aspen Plus v.10

4.2 REAGENTES

O Quadro 1 apresenta os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais, trazendo informações de número de registro CAS, fornecedor e o grau de pureza mínimo do reagente de acordo com sua especificação.

Quadro 1 - Lista de reagentes, número CAS, fornecedor e pureza

Nome	CAS	Fornecedor	Pureza
Glicerol	56-81-5	ACS Científica	99%
Acetato de etila	141-78-6	Sigma-Aldrich	99,5%
Acetato de propila	109-60-4	Sigma-Aldrich	99,5%
Acetato de butila	123-86-4	Sigma-Aldrich	99,5%
Ácido hexanoico	142-62-1	Fluka Analytical	99%
Tetraidrofurano (THF)	109-99-9	Êxodo Científica	99,8%
Heptano	142-82-5	Sigma-Aldrich	99%
Piridina	110-86-1	Sigma-Aldrich	99,9%
N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) (derivatizante)	24589-78-4	Sigma-Aldrich	98,5%
1,2,4-butanotriol (padrão interno)	3068-00-6	Sigma-Aldrich	98,5%

4.3 OBTENÇÃO DAS FASES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Para a determinação das linhas de amarração do sistema, a composição de cada uma das duas fases líquidas obtidas deve ser conhecida. E, para isso, neste trabalho foi utilizada a determinação direta por cromatografia gasosa. No entanto, primeiramente, deve-se obter as duas fases em equilíbrio e, para isso, foram utilizados métodos distintos para os sistemas binários e ternários.

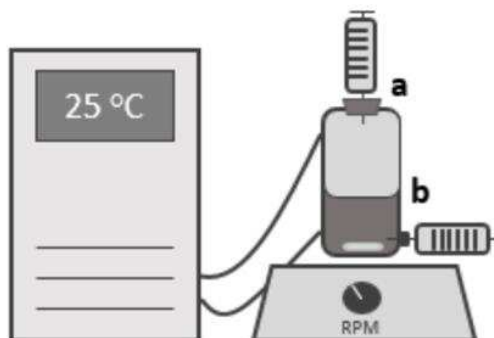
4.3.1 Obtenção das fases em equilíbrio líquido-líquido para os sistemas binários

Inicialmente, um ponto de mistura é definido para o sistema e as massas conhecidas de solvente e diluente são adicionadas a uma célula de equilíbrio com agitação magnética ligada a um banho ultratermostatizado, mantendo a temperatura da célula constante. Para os sistemas estudados nesse trabalho, o ponto de mistura foi definido na relação mássica 30/70 de glicerol e solvente. Isso se justifica pois, como o glicerol é um líquido bastante viscoso, a maior quantidade possível de solvente deve ser adicionada para que a agitação magnética seja efetiva, tomando o cuidado da interface formada não ficar abaixo do ponto de coleta da fase inferior na célula de equilíbrio.

A mistura, então, é agitada mecanicamente por 60 minutos e espera-se pelo menos 12 horas para a coleta de amostras de cada fase líquida límpida formada, cuja interface deve estar bem definida. As amostras são coletadas cuidadosamente

utilizando seringas com agulhas de aço inox, sendo que a fase superior é coletada primeiro, pela saída superior da célula. Em seguida, a fase inferior é coletada pela saída lateral inferior, como mostra a Figura 7. Essa ordem foi definida para que não houvesse nenhuma perturbação na interface do sistema.

Figura 7 - Esquema do sistema de equilíbrio líquido-líquido



Legenda: a) Abertura superior para enchimento da célula e retirada da fase superior; b) Abertura inferior para retirada da fase inferior. **Fonte:** Dantas (2022)

Em seguida, as amostras são diluídas no solvente tetraidrofurano (THF) para terem uma concentração aproximada de glicerol dentro dos limites da curva analítica obtida para a quantificação por cromatografia gasosa. Essa diluição nem sempre era acertada na primeira tentativa, uma vez que a concentração de glicerol nas fases é desconhecida. Pensando nesses casos, as amostras sempre eram guardadas em *vials* de vidro âmbar vedados com septo de borracha até que o valor de diluição promovesse uma concentração de glicerol dentro dos limites da curva analítica. Além disso, antes de pesagem, as amostras da fase concentrada eram guardadas em estufa a 60 °C para que não ficassem turvas, pois em temperatura ambiente as amostras apresentam comportamento bifásico. A partir dessa etapa, um valor percentual de diluição foi calculado para cada amostra, de acordo com a Equação 23:

$$D = \frac{m_{amostra}(g)}{m_{amostra}(g) + m_{THF}(g)} \cdot 100 \quad (23)$$

onde: $m_{amostra}$ é a massa coletada de amostra e $m_{THF}(g)$ é a massa de THF adicionada.

4.3.2 Obtenção das fases em equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário

Para o sistema ternário o procedimento foi na maior parte análogo ao descrito acima para os sistemas binários, no entanto, em vez de coletar a fase inferior (refinado) e realizar a diluição para a quantificação, as massas das fases em equilíbrio foram pesadas. Essa mudança na metodologia foi necessária pois o método de quantificação para a fase refinado não se mostrou adequado por dois motivos: em termos de precisão, como será discutido na sessão de resultados, e, também, porque o soluto não era detectável na fase refinado.

Dessa forma, como feito para os sistemas binários, o ponto de mistura foi definido na proporção mássica de 30/70 de glicerol e solvente, sendo adicionado também o soluto em concentrações que variaram de 0,5 a 3%, em massa. As massas de todos os componentes adicionados foram anotadas, e o procedimento seguiu como no tópico anterior. No entanto, após o sistema atingir o equilíbrio, a fase superior foi recolhida cuidadosamente em quase a sua totalidade, deixando intacta a interface, e a massa da fase refinado foi obtida. Em seguida a interface também foi recolhida cuidadosamente com uma seringa, até que sobrasse apenas a fase inferior. A seringa contendo a interface também foi pesada, e, em seguida, foi devidamente vedada e deixada imersa verticalmente no banho termostático por pelo menos 12 horas, de forma que um novo sistema de duas fases fosse obtido, com duas fases nítidas e interface bem definida. Essa seringa contendo a interface foi então retirada do banho e a fase inferior da interface (refinado) foi cuidadosamente removida e pesada. Este procedimento foi adotado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa com sucesso como nos trabalhos de Homerich e Ceriani (2016), Moraes e Ceriani (2023b) e Moraes (2023). Dessa forma é possível obter a massa de cada fase que foi formada, cuja precisão é possível de ser quantificada, a partir da metodologia de propagação de erros. A massa de cada fase foi calculada seguindo as Equações 24 a 28, abaixo.

$$m_E^T = m_E + m_E^I \quad (24)$$

$$m_E^I = m_I - m_R^I \quad (25)$$

$$m_R^T = m_M - m_E^T \quad (26)$$

$$r = \frac{m_R^T}{m_M} \quad (27)$$

$$e = \frac{m_E^T}{m_M} = 1 - r \quad (28)$$

sendo, m_E^T a massa total de refinado, m_E a massa de refinado coletada, m_I a massa da interface coletada, m_R^I a massa de refinado coletada da interface, m_E^I a massa de extrato presente na interface, m_R^T a massa total de refinado, m_M a massa total pesada na célula, r a fração de fase refinado formada e e a fração de fase extrato formada.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DIRETA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Usualmente, para a determinação da curva binodal o método do ponto de névoa é usado. Esse método consiste no mapeamento da curva binodal através da visualização da formação de turbidez na célula de equilíbrio ao gotejar o diluente no solvente (ou vice-versa), indicando o início da região de miscibilidade parcial. A partir do conhecimento da quantidade exata de cada componente no momento do aparecimento da névoa é possível traçar a curva binodal a partir de um número suficiente de pontos obtidos. A partir desses dados, propriedades como densidade ou índice de refração são medidas e modeladas matematicamente, relacionando a composição sobre a curva binodal e propriedades físicas mensuráveis. Então, a partir disso, é possível quantificar indiretamente a composição de linhas de amarração experimentais geradas a partir de um ponto de mistura, seguindo a metodologia descrita em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, como no trabalho de Dantas (2023), Dantas *et al.* (2020) e Moraes (2023).

No entanto, uma vez que a qualidade dos dados depende da acurácia do experimentalista na visualização do ponto de névoa, para sistemas com um componente de alta viscosidade, como é o caso do glicerol, essa visualização é muito dificultada. Matsuda *et al.* (2003) utilizaram uma técnica de espalhamento de laser em sistemas de alta viscosidade a fim de determinar de forma mais automatizada a curva binodal, sendo um dos sistemas trabalhados pelos autores, o binário glicerol + 1-pentanol em diferentes temperaturas. Os autores observaram que os dados obtidos

com o auxílio desta técnica apresentaram um sistema mais miscível, do que os dados reportados na literatura por Mel'nikova e Zhuravlev (1965) para a fase rica no solvente.

Neste sentido, este trabalho investigou a cromatografia gasosa como um método de quantificação alternativo à metodologia de quantificação indireta do ponto de névoa para sistemas com glicerol. Como a composição de glicerol e de ácido hexanoico podem ser obtidas diretamente das fases formadas a partir das linhas de amarração, o mapeamento da curva binodal não é necessário, sendo essa formada a partir dos próprios pontos das linhas de amarração, por isso esse método pode ser denominado como um método de quantificação direta.

O método de quantificação estudado foi adaptado do método ASTM D 6584 (ASTM, 2000), utilizado para quantificação de glicerol livre e total em metil ésteres de ácidos graxos, tipicamente advindos de amostras de biodiesel. Esse método utiliza o n-heptano como solvente, o N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MTSFA) como derivatizante e o 1,2,4- butanotriol como padrão interno. O método foi adaptado, uma vez que os sistemas de interesse são as fases extrato e refinado formadas a partir de misturas envolvendo glicerol + acetatos + ácido carboxílico. Dessa forma, a corrida pode ser encurtada, uma vez que não estavam presentes os ésteres de ácido graxos (biodiesel), que possuem maior tempo de retenção. A Figura 7 foi obtida do método, e é destacada a região onde os picos referentes aos compostos que foram utilizados aparecem no cromatograma.

Dessa forma, a rampa de temperatura foi alterada de forma a otimizar a análise. O Quadro 2 contém informações relevantes quanto à configuração do equipamento que foi utilizada, incluindo a alteração na rampa de temperatura.

Outra adaptação foi a quantificação do ácido hexanoico na análise, que não estava previsto no método original. Essa análise foi possível pois o ácido hexanoico pode ser detectado em um pico isolado no cromatograma alguns segundos antes do glicerol. Assim, ele foi quantificado utilizando o mesmo padrão interno e o mesmo procedimento feito para o glicerol, descrito adiante.

4.4.1 Construção da curva analítica

Uma curva analítica deve ser construída para cada analito a ser quantificado, e no caso desse trabalho foram quantificados o glicerol e o ácido hexanoico, sendo o solvente sempre obtido por diferença. No caso dos sistemas binários diluente-solvente, apenas o glicerol foi quantificado. A primeira etapa consiste na produção de soluções padrão de 1,2,4-butanotriol (padrão interno) a 1 mg/mL, glicerol a 0,5 mg/mL e ácido hexanoico a 0,5 mg/mL, sendo que todas as soluções têm a piridina como solvente. Nessa etapa, os compostos são pesados em balança analítica e são utilizados balões volumétricos para medir o volume de solvente adicionado. A quantidade adicionada de piridina também foi pesada, e a concentração em percentual mássico também foi calculada. Essa estratégia foi adotada para obter mais precisão na curva analítica, uma vez que a balança analítica possui maior precisão e é calibrada com maior constância do que os equipamentos volumétricos.

Em seguida, em tubos de ensaio com tampa, devidamente identificados, as soluções preparadas de glicerol ou ácido hexanoico são adicionadas utilizando micropipetas. Essas quantidades variam de 10 a 360 μL e a massa adicionada é também pesada. Da mesma forma, adiciona-se 100 μL do padrão interno 1,2,4-butanotriol em cada tubo de ensaio, seguido por 100 μL do derivatizante MSTFA. Então espera-se 20 minutos em temperatura ambiente para a reação de derivatização se completar. Depois, 8 mL de n-heptano são adicionados com ajuda de uma pipeta e a mistura homogeneizada é colocada em *vials* de 1,5 mL.

A curva de calibração é dada por uma reta (Equação 29), de tal forma que o eixo x corresponde à variável de resposta (rsp_i), dada pela razão entre as áreas dos picos de analito (A_i) e do padrão interno (A_s) (Equação 31), e o eixo y corresponde à razão entre as massas adicionadas de analito (W_i) e de padrão interno (W_s), definida pela variável amt_i (Equação 30). Os parâmetros de ajuste a e b da Equação 28 são obtidos pelo método de mínimos quadrados.

$$amt_i = a.rsp_i + b \quad (29)$$

$$amt_i = \frac{W_i (g)}{W_s (g)} \quad (30)$$

$$rsp_i = \frac{A_i}{A_s} \quad (31)$$

4.4.2 Quantificação das fases

Para quantificar o glicerol e/ou o ácido hexanoico nas amostras das fases em equilíbrio, o procedimento é análogo ao do preparo da curva analítica, sendo que, em vez das soluções padrão, são adicionados cerca de 100 mg de amostra das fases diluídas anteriormente no solvente THF, além disso é adicionado 100 µL de derivatizante e 100 µL de padrão interno. Para o cálculo da concentração de analito (Equação 32), são utilizados os parâmetros obtidos pelo ajuste da curva analítica. As análises de cromatografia para a quantificação foram feitas em triplicata para cada amostra diluída.

$$C_i = \frac{\left(a \cdot \frac{A_i}{A_s} + b\right) \cdot W_s (g)}{m_i (g)} \cdot 100 \quad (32)$$

onde: C – concentração em massa de analito na amostra e m_i – massa total da amostra.

Por fim, a fração mássica de analito na amostra é dada a partir da concentração calculada e da diluição da amostra, segundo a equação 33.

$$w_i = \frac{C_i}{D} \quad (33)$$

A fração mássica de solvente é sempre obtida por diferença em cada fase. Para o sistema binário as frações mássicas de glicerol foram obtidas para as fases refinado e extrato. Já para o sistema ternário, como a fase refinado não foi quantificada, é necessário utilizar as informações obtidas a partir da pesagem de cada fase formada, sendo r a fração de refinado formada e e a fração de extrato formada (Equações 27 e 28).

Para determinar as frações mássicas no lado refinado, é preciso partir do balanço de massa por componente, dado de forma geral pela Equação 34. Dividindo os dois lados pela massa da mistura (m_M) e aplicando as Equações 27 e 28, obtém-se a Equação 35. Por fim, isolando o termo de interesse w_i^R , obtém-se a Equação 36, usada para determinar as frações mássicas do lado refinado no sistema ternário.

$$w_i^M \cdot m_M = w_i^E \cdot m_E^T + w_i^R \cdot m_R^T \quad (34)$$

$$w_i^M = w_i^E \cdot e + w_i^R \cdot r \quad (35)$$

$$w_i^R = \frac{w_i^M - w_i^E \cdot e}{r} \quad (36)$$

Assim, as frações mássicas são obtidas para as duas fases formadas. Para utilizar a base molar, no entanto, é necessário expressar essas frações em termos molares. Para isso utiliza-se a Equação 37, e as massas molares utilizadas estão contidas na Tabela 1.

$$x_i = \frac{w_i / MM_i}{\sum_i w_i / MM_i} \quad (37)$$

Tabela 1 - Massa molar dos compostos.

Composto	Massa molar (g/mol)
Glicerol	92,094
Acetato de etila	88,110
Acetato de propila	102,131
Acetato de butila	116,158
Ácido hexanoico	116,158

Fonte: NIST-TDE

4.5 DETERMINAÇÃO DAS INCERTEZAS

Sabe-se que toda medida experimental tem uma incerteza associada, e, nesse trabalho, uma vez que os dados foram obtidos através de uma série de procedimentos experimentais, essas incertezas foram propagadas de forma que os dados finais apresentaram essa incerteza. Dessa forma, tem-se que uma grandeza Y , dependente de n grandezas mensuráveis X_n por uma relação, sendo σ_{X_i} as incertezas

associadas a cada medida X_n , como mostra a Equação 38. Então, a propagação dessa incerteza se dá pela relação explicitada na Equação 39.

$$Y = F(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (38)$$

$$\sigma_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \cdot \sigma_{X_i} \right)^2} \quad (39)$$

Assim, aplicando a Equação 39 todas as incertezas foram propagadas pelos cálculos. As equações de propagação estão apresentadas em detalhes no Apêndice A. Já para a curva analítica, foi utilizada a Equação 41 para determinar o desvio padrão da variável dependente *amt* obtido por cromatografia, utilizando como reta de ajuste a Equação 40 (Holler *et al.*, 2009).

$$y = b + m \cdot x \quad (40)$$

$$\sigma_y = \frac{S_y}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \hat{y})^2}{m^2 \cdot S_{xx}}} \quad (41)$$

Sendo, σ_y o desvio para a medida *amt*, S_y o erro padrão na determinação de y , m o coeficiente angular, b o coeficiente linear, k o número de replicatas, n o número de pontos que compõem a reta, y a resposta obtida (denominada anteriormente de *amt*), $\hat{y}$ o valor médio de y na curva e S_{xx} corresponde à soma dos quadrados dos desvios dos valores de x em relação à média (obtida pela função *DEVSQ* do Excel). As demais variáveis podem ser obtidas pela função *LINEST* do Excel.

Dessa forma, a incerteza da medida obtida por cromatografia, além da qualidade do ajuste da reta, também depende da posição em que o ponto medido está contido na reta, pois as incertezas aumentam nas extremidades da curva analítica.

4.6 AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

Os parâmetros foram estimados utilizando o código em Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997). O procedimento de ajuste dos

parâmetros parte do método Simplex modificado (Nelder and Mead, 1965) a fim de obter uma boa estimativa de parâmetros iniciais e utiliza o Princípio de Máxima Verossimilhança (Anderson *et al.*, 1978; Niesen e Yesavage, 1989; Stragevitch e d'Ávila, 1997) a fim de minimizar a função objetivo S (Equação 42) (Sé e Aznar, 2002).

$$S = \sum_k^D \sum_j^{N_k} \left\{ \left(\frac{T_{jk}^{calc} - T_{jk}^{exp}}{\sigma_{T_{jk}}} \right)^2 + \sum_i^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^{I,calc} - x_{ijk}^{I,exp}}{\sigma_{x_{ijk}^I}} \right)^2 + \left(\frac{x_{ijk}^{II,calc} - x_{ijk}^{II,exp}}{\sigma_{x_{ijk}^{II}}} \right)^2 \right] \right\} \quad (42)$$

onde, D é o número de sistemas, N_k é o número de linhas de amarração e C_k é o número de componentes em cada sistema k . $\sigma_{T_{jk}}$ é o desvio padrão da temperatura (igual a 0,01 K), enquanto $\sigma_{x_{ijk}^I}$ e $\sigma_{x_{ijk}^{II}}$ são os desvios padrões na composição das fases I e II em equilíbrio (iguais a 0,005).

Para o modelo UNIQUAC, os parâmetros estruturais dos componentes puros precisaram ser calculados, sendo estes r_i , o volume de van der Waals, e q_i , a área superficial da molécula. Esses dados foram obtidos pelo método de contribuição de grupos a partir dos dados fornecidos por Bondi (1968) (Poling *et al.*, 2004). Para os compostos estudados nesse trabalho os valores de r_i e q_i calculados estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros r_i e q_i calculados.

Nome	r_i	q_i
Glicerol	5,0232	5,220
Acetato de etila	3,4786	3,116
Acetato de propila	4,1530	3,656
Acetato de butila	4,8274	4,196
Ácido hexanoico	3,9900	2,984

Fonte: Elaborado pelo autor com dados de Bondi (1968)

Para se certificar que os parâmetros obtidos representam os sistemas, o *software* Aspen Plus v.10 foi utilizado para realizar simulações de processo a partir da composição do ponto de mistura de cada linha de amarração. Para isso foi utilizado o bloco *Decanter* e inseridos manualmente os parâmetros de interação. Dessa forma, forma obtidas as composições calculadas das duas fases líquidas formadas a partir do modelo termodinâmico utilizado.

Por fim, a partir dos dados obtidos pelo Aspen Plus v.10, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo termodinâmico, o desvio global (raiz do desvio quadrático médio) foi calculado (Equação 43).

$$\delta_x^{QM}(\%) = 100. \sqrt{\frac{\sum_j^N \sum_i^C \left[\left(x_{ji}^{I,exp} - x_{ji}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ji}^{II,exp} - x_{ji}^{II,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (43)$$

sendo, N o número de linhas de amarração, C o número de compostos e o termo $x_{ji}^{exp} - x_{ji}^{calc}$ refere-se à diferença entre os valores experimentais e calculados de cada ponto de cada composto em cada linha de amarração em cada fase.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado. Inicialmente serão apresentados os resultados dos sistemas binários, em seguida, a partir do que foi definido como o melhor solvente, estão apresentados os resultados do sistema ternário. Depois, foi feita uma discussão acerca das incertezas experimentais obtidas com o método de quantificação direta e se houve ou não melhora na acurácia dos dados na comparação com dados da literatura. Em seguida, está apresentada a modelagem termodinâmica para os sistemas binários e ternário, sendo avaliada a qualidade do ajuste matemático. E, por fim, foi feita uma análise qualitativa dos resultados, a partir do Perfil- σ dos compostos das misturas investigadas.

5.1 CURVA ANALÍTICA

O primeiro passo para realizar a quantificação do glicerol e do ácido hexanoico por cromatografia é a construção de uma curva analítica. Durante o decorrer dos experimentos foram construídas quatro curvas analíticas distintas, sendo três para o glicerol e uma para o ácido hexanoico. A necessidade da construção de mais de uma curva analítica para o glicerol vem do fato do equipamento passar por manutenção e também da solução de padrão interno precisar ser trocada periodicamente.

Os dados obtidos para as curvas analíticas 1 e 2 do glicerol são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, e estas foram utilizadas nos sistemas binários, sendo a curva analítica 1 utilizada para o acetato de propila e a curva analítica 2 para os acetatos de etila e butila. A curva analítica 3 do glicerol e a curva analítica do ácido hexanoico foram utilizadas para o sistema ternário e são apresentadas nas Tabelas 5 e 6. São reportados os tempos de retenção dos picos (t_r) em minutos de analito e de padrão interno, assim como suas áreas. Também são reportados os valores das variáveis amt_i e rsp_i , calculadas a partir das Equações 30 e 31, assim como as concentrações de glicerol ou ácido hexanoico em cada ponto, calculadas a partir da Equação 32.

Tabela 3 - Dados para construção da curva analítica 1 de glicerol.

Volume (μL)	tr_{glicerol}	tr_{padrão}	A_{glicerol}	A_{padrão}	amt_i	rsp_i	Conc. glicerol
10	5,089	5,886	5,076	76,773	0,0598	0,0661	0,0059%
50	5,088	5,885	20,083	72,897	0,2538	0,2755	0,0250%
90	5,089	5,886	39,378	74,676	0,4839	0,5273	0,0476%
130	5,090	5,885	58,961	75,469	0,7252	0,7813	0,0714%
170	5,090	5,885	79,228	80,687	0,9219	0,9819	0,0907%

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4 - Dados para construção da curva analítica 2 de glicerol.

Volume (μL)	tr_{glicerol}	tr_{padrão}	A_{glicerol}	A_{padrão}	amt_i	rsp_i	Conc. glicerol
10	5,115	5,92	20,410	238,089	0,0481	0,0857	0,0049%
50	5,117	5,919	75,227	240,14	0,2632	0,3133	0,0265%
90	5,118	5,919	130,552	239,624	0,4643	0,5448	0,0468%
130	5,120	5,919	180,193	218,938	0,7050	0,8230	0,0711%
170	5,121	5,917	236,813	225,109	0,9136	1,0520	0,0921%

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Dados para construção da curva analítica 3 de glicerol.

Volume (μL)	tr_{glicerol}	tr_{padrão}	A_{glicerol}	A_{padrão}	amt_i	rsp_i	Conc. glicerol
10	5,120	5,925	13,99	259,559	0,0456	0,0539	0,005%
60	5,121	5,925	79,718	265,497	0,2916	0,3003	0,029%
110	5,123	5,923	134,362	231,43	0,5594	0,5806	0,056%
160	5,125	5,923	206,911	244,453	0,8134	0,8464	0,082%
210	5,126	5,924	265,344	245,395	1,0523	1,0813	0,106%
260	5,128	5,923	332,512	238,205	1,3185	1,3959	0,132%
310	5,129	5,922	394,917	237,394	1,5635	1,6636	0,157%
360	5,131	5,924	444,014	231,865	1,8120	1,9150	0,182%

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6 - Dados para construção da curva analítica de ácido hexanoico.

VOLUME (μ L)	$tr_{\text{ácido}}$	$tr_{\text{padrão}}$	$A_{\text{ácido}}$	$A_{\text{padrão}}$	amt_i	rsp_i	Conc. ácido
50	3,048	5,925	42,16	259,559	0,2384	0,1624	0,024%
100	3,048	5,925	86,105	265,497	0,4869	0,3243	0,049%
150	3,05	5,923	114,089	231,43	0,7316	0,4930	0,073%
200	3,051	5,923	160,202	244,453	0,9646	0,6553	0,097%
250	3,052	5,924	202,95	245,395	1,2127	0,8270	0,122%
350	3,054	5,923	285,153	238,205	1,6850	1,1971	0,169%
450	3,057	5,922	367,838	237,394	2,1681	1,5495	0,218%
550	3,058	5,924	431,641	231,865	2,6228	1,8616	0,263%

Fonte: Elaborado pelo autor

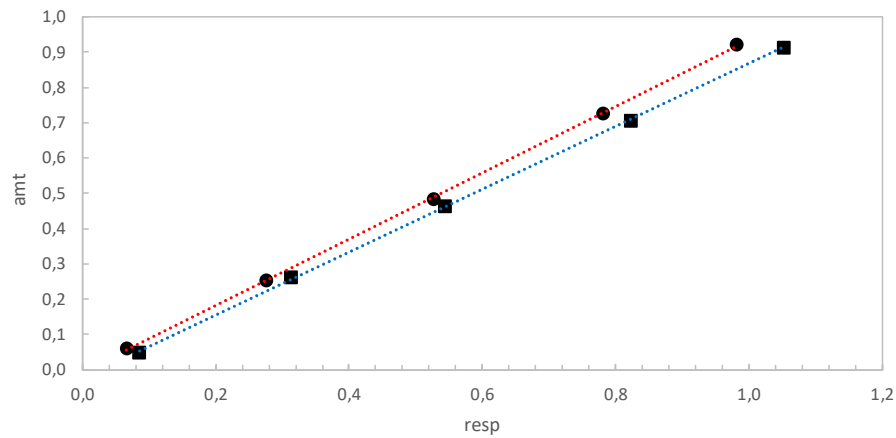
Dada a dificuldade de acertar a diluição das fases a fim de obter a concentração dos analitos dentro da curva analítica, para o sistema ternário essa curva foi expandida para abranger um maior alcance de concentração. Assim a concentração máxima de glicerol na amostra analisada passou de cerca de 0,09% para 0,18%. Essa expansão não estava prevista no método original, mas como foi mantida a linearidade na curva, ela foi adotada. Além disso, um maior número de pontos na curva promove resultados com menores desvios. Os dados da linearização das curvas são apresentados na Tabela 7, e os pontos e ajuste das curvas nas Figuras 9 e 10.

Tabela 7 – Resultados da regressão linear das curvas analíticas.

Curva analítica	a	b	R^2	S_y	S_{xx}
Curva glicerol 1	0,9392	-0,0055	0,9998	0,0055	0,4828
Curva glicerol 2	0,8893	-0,0225	0,9998	0,0067	0,4724
Curva glicerol 3	0,9426	0,0087	0,9996	0,0141	2,6857
Curva ácido	1,3850	0,0397	0,9998	0,0142	4,8725

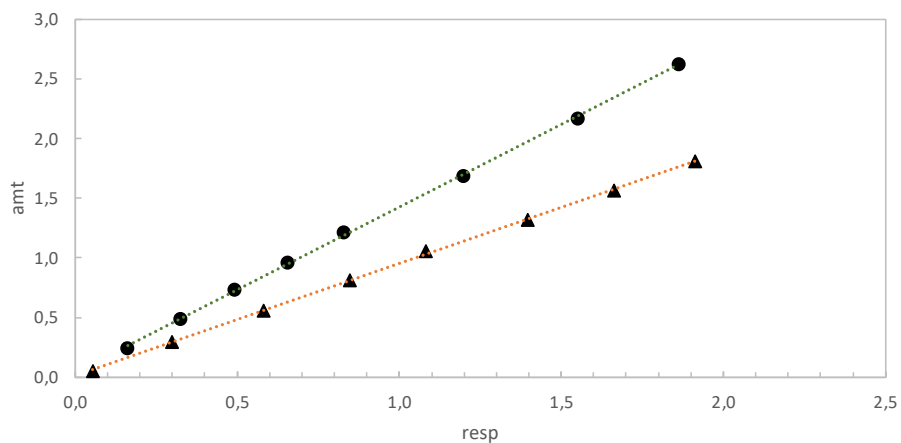
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 9 - Curvas analíticas 1 (●) e 2 (■) para os sistemas binários



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 - Curvas analíticas de glicerol (●) e ácido hexanoico (▲) para o sistema ternário



Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto à construção das curvas analíticas pode-se dizer que estas se ajustaram muito bem, obtendo coeficientes de correlação altos, mesmo quando foram acrescentados pontos na curva. Os dados de erro padrão em y (S_y) e à soma dos quadrados dos desvios dos valores de x (S_{xx}) foram usados no cálculo de incerteza (Equação 41).

5.2 SISTEMAS BINÁRIOS

Para os sistemas binários, os experimentos foram realizados em seis temperaturas distintas, obtendo, assim, doze pontos experimentais. Para os sistemas utilizando acetato de propila e butila as temperaturas foram de 40 °C a 65 °C, em

intervalos de 5 °C. Já para o sistema de acetato de etila as temperaturas partiram de 30 °C, seguindo os mesmos 5 °C de intervalo, até 55 °C. Essa medida foi tomada principalmente pelo fato do acetato de etila ter baixa temperatura de ebulição (77,1 °C, segundo a base de dados NIST-ThermoData Engine (TDE-NIST) e trabalhar com temperaturas próximas a essa pode causar a volatilização do solvente e aumento de pressão na célula de equilíbrio.

Os dados de equilíbrio obtidos encontram-se nas Tabelas 8 a 10 em base mássica e nas Tabelas 11 a 13 em base molar. Para as fases refinado, como foi quantificada somente a fração de glicerol, a incerteza mostrada é referente a esse composto, mas vale notar que o valor é o mesmo para a fração de solvente, que foi obtida por diferença.

Tabela 8 - Dados de equilíbrio de acetato de etila (2) em glicerol (1) em base mássica.

T (°C)	Ponto de mistura				Fase refinado			Fase extrato		
	w ₁	w ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	w ₁	w ₂	σ_1	w ₁	w ₂	σ_1
30	0,2997	0,7003	5	6	1,02	-0,02	0,04	0,0080	0,9920	0,0004
35	0,2998	0,7002	5	6	1,01	-0,01	0,05	0,0113	0,9887	0,0005
40	0,2998	0,7002	5	6	0,98	0,02	0,04	0,0144	0,9856	0,0006
45	0,2997	0,7003	5	6	0,96	0,04	0,04	0,0152	0,9848	0,0006
50	0,3002	0,6998	5	6	0,96	0,04	0,04	0,0160	0,9840	0,0007
55	0,3001	0,6999	5	6	0,94	0,06	0,04	0,0159	0,9841	0,0007

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9 - Dados de equilíbrio de acetato de propila (2) em glicerol (1) em base mássica.

T (°C)	Ponto de mistura				Fase refinado			Fase extrato		
	w ₁	w ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	w ₁	w ₂	σ_1	w ₁	w ₂	σ_1
40	0,3004	0,6996	5	6	1,00	0,00	0,04	0,0094	0,9906	0,0004
45	0,2998	0,7002	5	6	1,00	0,00	0,04	0,0119	0,9881	0,0005
50	0,3003	0,6997	5	6	0,99	0,01	0,04	0,0115	0,9885	0,0005
55	0,2996	0,7004	5	6	0,97	0,03	0,04	0,0132	0,9868	0,0005
60	0,2996	0,7004	5	6	0,94	0,06	0,04	0,0135	0,9865	0,0006
65	0,3007	0,6993	5	6	0,93	0,07	0,04	0,0146	0,9854	0,0006

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 10 - Dados de equilíbrio de acetato de butila (2) em glicerol (1) em base mássica.

Ponto de mistura					Fase refinado			Fase extrato		
T (°C)	w ₁	w ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	w ₁	w ₂	σ_1	w ₁	w ₂	σ_1
40	0,2990	0,7010	5	6	1,03	-0,03	0,04	0,0063	0,9937	0,0003
45	0,3002	0,6998	5	6	1,01	-0,01	0,05	0,0063	0,9937	0,0003
50	0,3000	0,7000	5	6	1,01	-0,01	0,04	0,0076	0,9924	0,0004
55	0,3000	0,7000	5	6	0,99	0,01	0,04	0,0083	0,9917	0,0004
60	0,3000	0,7000	5	6	0,98	0,02	0,04	0,0091	0,9909	0,0004
65	0,3000	0,7000	5	6	0,97	0,03	0,04	0,0099	0,9901	0,0004

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11 - Dados de equilíbrio de acetato de etila (2) em glicerol (1) em base molar.

Ponto de mistura					Fase refinado			Fase extrato		
T (°C)	x ₁	x ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	x ₁	x ₂	σ_1	x ₁	x ₂	σ_1
30	0,2905	0,7095	5	6	1,03	-0,03	0,05	0,0076	0,9924	0,0004
35	0,2906	0,7094	5	6	1,01	-0,01	0,05	0,0108	0,9892	0,0005
40	0,2906	0,7094	5	6	0,98	0,02	0,05	0,0138	0,9862	0,0006
45	0,2905	0,7095	5	6	0,95	0,05	0,04	0,0145	0,9855	0,0006
50	0,2910	0,7090	5	6	0,96	0,04	0,04	0,0153	0,9847	0,0006
55	0,2908	0,7092	5	6	0,94	0,06	0,04	0,0152	0,9848	0,0006

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 12 - Dados de equilíbrio de acetato de propila (2) em glicerol (1) em base molar.

Ponto de mistura					Fase refinado			Fase extrato		
T (°C)	x ₁	x ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	x ₁	x ₂	σ_1	x ₁	x ₂	σ_1
40	0,3226	0,6774	5	6	1,00	0,00	0,04	0,0104	0,9896	0,0004
45	0,3220	0,6780	5	6	1,00	0,00	0,04	0,0131	0,9869	0,0005
50	0,3224	0,6776	5	6	0,99	0,01	0,04	0,0128	0,9872	0,0005
55	0,3217	0,6783	5	6	0,97	0,03	0,04	0,0146	0,9854	0,0006
60	0,3218	0,6782	5	6	0,95	0,05	0,03	0,0149	0,9851	0,0006
65	0,3229	0,6771	5	6	0,93	0,07	0,03	0,0161	0,9839	0,0006

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 13 - Dados de equilíbrio de acetato de butila (2) em glicerol (1) em base molar.

T (°C)	Ponto de mistura				Fase refinado			Fase extrato		
	x ₁	x ₂	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	x ₁	x ₂	σ_1	x ₁	x ₂	σ_1
40	0,3498	0,6502	5	6	1,02	-0,02	0,04	0,0079	0,9921	0,0004
45	0,3511	0,6489	5	6	1,01	-0,01	0,04	0,0080	0,9920	0,0004
50	0,3509	0,6491	5	6	1,01	-0,01	0,03	0,0096	0,9904	0,0004
55	0,3509	0,6491	5	6	1,00	0,00	0,03	0,0105	0,9895	0,0005
60	0,3509	0,6491	5	6	0,98	0,02	0,03	0,0115	0,9885	0,0005
65	0,3509	0,6491	5	6	0,98	0,02	0,03	0,0125	0,9875	0,0005

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados de equilíbrio mostrados nota-se uma clara inconsistência física com relação a algumas frações da fase refinado, que reportam fração maior do que 1 para o glicerol e, conseqüentemente, frações negativas para os solventes. Entretanto, nota-se que também há um valor de incerteza alto para esses dados que, quando considerados, apontam que o valor real pode estar contido em uma faixa que engloba valores maiores do que 1 e, portanto, fisicamente impossíveis, mas também contemplam valores muito próximos a 1, que são fisicamente coerentes. O maior problema desses dados, portanto, não está no valor encontrado para a média em si, mas sim na alta incerteza associada, que atingiu valores de até de 5%.

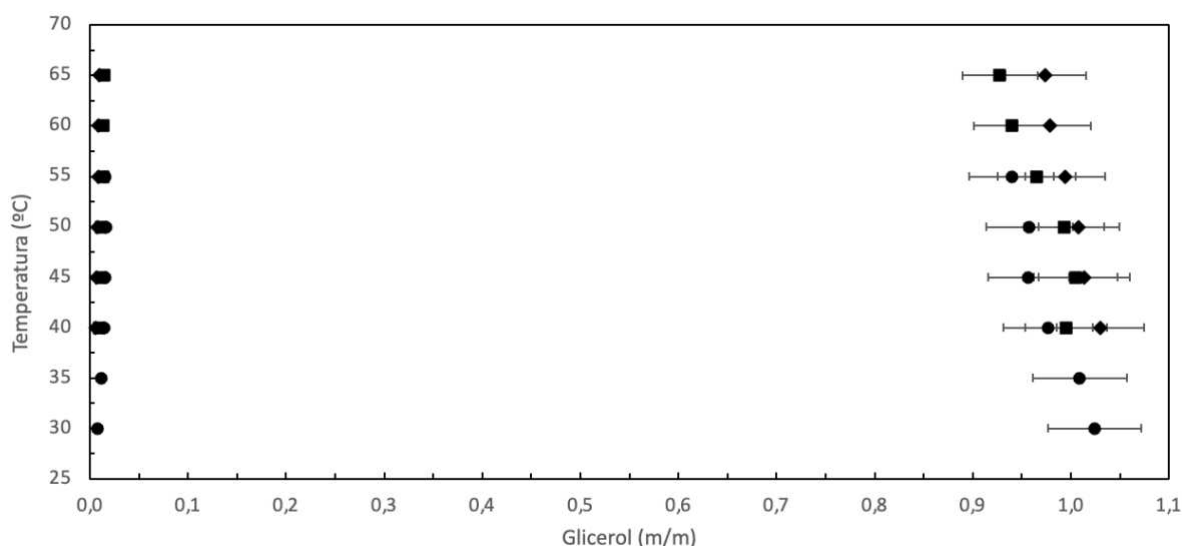
Esse valor alto de incerteza para a fase refinado descobriu-se ser uma limitação da metodologia proposta, mais especificamente na etapa de diluição das amostras em preparação para serem quantificadas por cromatografia gasosa. Isso fica evidente quando comparadas as incertezas obtidas na fase refinado com a fase extrato, onde foi utilizada a mesma metodologia, e as incertezas apresentadas são 100 vezes menores.

Como o método de quantificação foi adaptado de um método criado para análise de glicerol residual em amostras de biodiesel, a concentração de glicerol na amostra analisada é bastante baixa, chegando a no máximo a cerca de 0,09% para as curvas usadas nos sistemas binários. Essa baixa concentração exige que a amostra seja muito diluída, especialmente na fase refinado em que o glicerol é obtido praticamente puro. Dessa forma, a quantidade de amostra que era pesada dessa fase era muito pequena, não passando de 40 mg, e ao propagar o erro de pesagem de 0,1 mg até o cálculo da fração mássica, essa incerteza cresce e acaba se tornando maior

que o esperado. Em comparação, os valores pesados na fase extrato podiam chegar a até 720 mg, mas para obter a diluição correta na fase refinado utilizando a mesma ordem de grandeza da massa pesada da fase extrato, seria necessária uma quantidade exorbitante de solvente para cada ponto experimental.

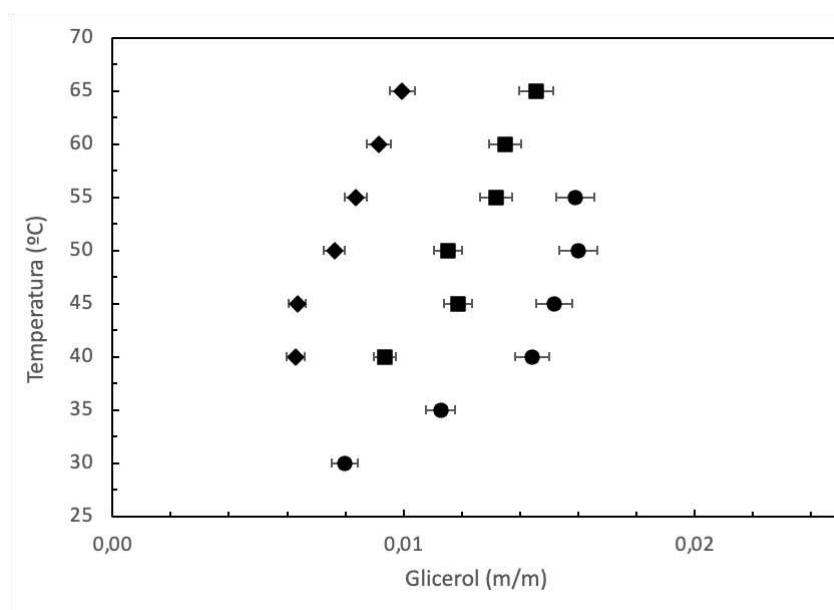
Entretanto, apesar da baixa precisão dos pontos na fase refinado, ainda é possível tirar conclusões a partir dos dados de equilíbrio e das curvas de solubilidade traçadas (Figuras 11 a 13). Observa-se que a classe dos acetatos tem baixa solubilidade com o glicerol, produzindo uma larga região de imiscibilidade, e que não se altera muito com o aumento da temperatura. Isso é algo positivo, pois é desejável que um mínimo de solvente fique na fase refinado e que o mínimo de diluente fique na fase extrato, aumentando, assim, o coeficiente de distribuição do solvente e diminuindo o do diluente. Portanto, a classe dos acetatos se confirma ter potencialmente um bom solvente para a extração. Com relação ao aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, essa foi baixa, o que abre a possibilidade de aumentar a temperatura do processo, o que melhora a cinética de transferência de massa, especialmente para o glicerol, que é um composto muito viscoso, sem sacrificar a seletividade.

Figura 11 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).



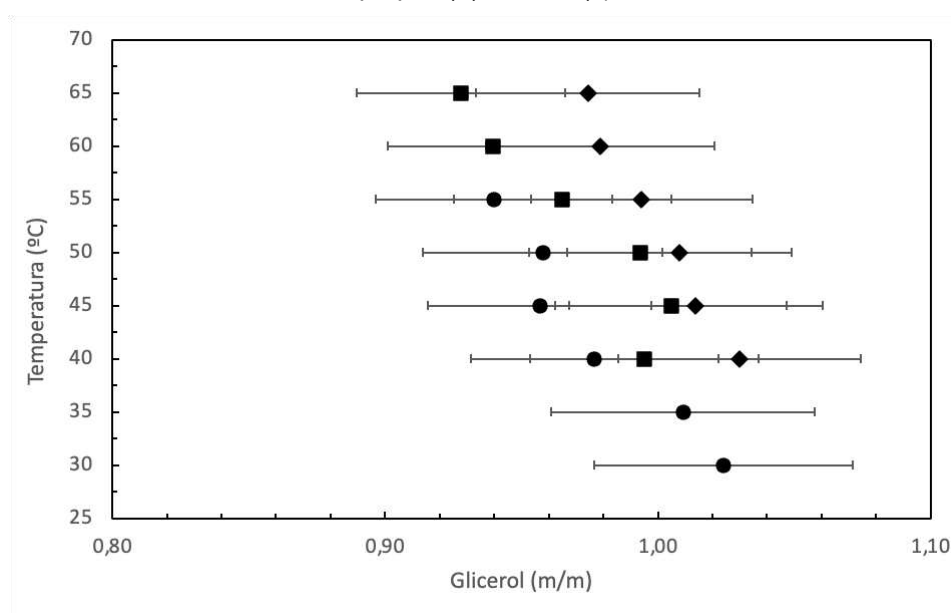
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido no extrato para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido no refinado para os acetatos de etila (●), propila (■) e butila (◆).



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra observação interessante que pode ser feita é de que a solubilidade dos acetatos diminui com o aumento da cadeia carbônica da molécula de acetato. Esse fenômeno pode ser visto principalmente ao analisar a composição mais detalhada da fase extrato (Figura 12), onde claramente observa-se o deslocamento da curva de solubilidade para a esquerda (menos solúvel) à medida que a cadeia carbônica

aumenta. Por esse motivo o acetato de butila foi eleito como o solvente mais adequado entre os três acetatos estudados, e foi utilizado para o estudo do sistema ternário. Além disso, ele é o menos volátil entre os três, característica que também o faz mais amigável para ser tratado experimentalmente, tanto por questões de segurança como por evitar que haja perda de massa por evaporação durante o experimento de equilíbrio.

Dados de equilíbrio líquido-líquido entre glicerol e acetato de etila foram reportados por Andreatta e Arposio (2014) em que foi utilizada a metodologia de quantificação a partir da volatilização do solvente, no caso o acetato de etila. Esses dados são apresentados na Tabela 14, e seus desvios são comparados com os dados obtidos pela metodologia direta na Tabela 15.

Tabela 14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol (1) e acetato de etila (2) utilizando as metodologias de volatilização de solvente e cromatografia gasosa.

T (°C)	Refinado		Extrato	
	w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
28			0,011	0,989
30	0,955	0,045	0,012	0,988
35	0,954	0,046	0,013	0,987
40	0,952	0,048	0,015	0,985
46	0,951	0,049	0,017	0,983
50	0,951	0,049	0,022	0,978
52	0,950	0,050	0,021	0,979
56			0,026	0,974
61	0,948	0,052	0,030	0,970
70	0,947	0,053	0,034	0,966
75	0,946	0,054	0,038	0,962

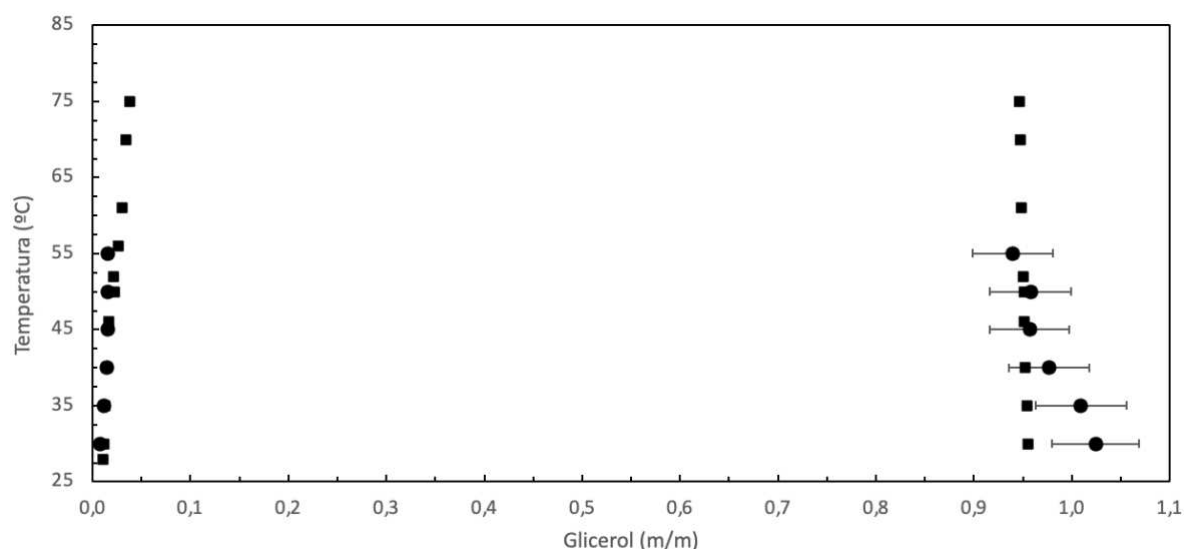
Fonte: Andreatta e Arposio (2014)

Tabela 15 – Desvios entre os dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema de glicerol e acetato de etila utilizando as metodologias volatilização de solvente e cromatografia gasosa.

T (°C)	Desvio absoluto		Desvio percentual	
	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
30	0,069	-0,0040	7,2%	-33,5%
35	0,055	-0,0017	5,8%	-13,3%
40	0,025	-0,0006	2,6%	-3,9%
50	0,007	-0,0060	0,7%	-27,2%

Fonte: Elaborado pelo autor com dados de Andreatta e Arposio (2014)

Figura 14 - Diagrama binário de equilíbrio líquido-líquido de glicerol e acetato de etila com o método de volatilização de solvente (■) e cromatografia gasosa (●).



Fonte: Elaborado pelo autor com os dados de Andreatta e Arposio (2014)

Os autores Andreatta e Arposio (2014) reportaram uma incerteza uniforme de 0,002 para os valores de fração mássica. Já no caso dos dados desse trabalho, para o sistema de acetato de etila, as incertezas foram de cerca de 0,04 para a fase refinado e de 0,0006 para a fase extrato. Dessa forma, pode-se dizer que a cromatografia gasosa foi uma metodologia mais precisa do que a evaporação de solvente para a fase extrato, e menos precisa para a fase refinado. Comparando os dados obtidos com os reportados com os reportados por Andreatta e Arposio (2014), pode-se dizer que houve baixo desvio para a fase extrato, sendo esses inferiores às incertezas apontadas pelos autores. Já para a fase refinado os dados também concordam com os publicados na literatura, sendo somente os pontos a 30 °C e 35 °C divergentes com os dados reportados se considerados as incertezas obtidas.

Em comparação à metodologia do ponto de névoa, não há dados publicados para os sistemas trabalhados nessa dissertação a fim de se fazer uma comparação direta. Entretanto, com base no procedimento do trabalho de Dantas (2022), as incertezas calculadas por Moraes (2023) para sistemas com o glicerol encontram-se em sua maioria em torno da terceira casa decimal, chegando a valores tão altos como 0,01 e tão baixos como 0,0005. Além disso, em trabalho recente, Cia *et al.* (2023) publicaram dados comparativos entre as metodologias do ponto de névoa e a metodologia usada nesse trabalho, por cromatografia gasosa, e foram notados

desvios na terceira casa decimal para o método do ponto de névoa e na quarta casa decimal para o método utilizando cromatografia gasosa. Outro fato importante reportado é que se percebe que à medida que a temperatura foi elevada, os desvios entre as metodologias diminuíram consistentemente. Essa observação corrobora com as conclusões de Matsuda *et al.* (2003) acerca da utilização da metodologia do ponto de névoa para sistemas de alta viscosidade, pois com o aumento da temperatura a viscosidade do sistema foi diminuindo, tornando assim mais assertiva a observação do ponto de névoa pelo analista.

Entretanto, apesar da constatação dessa limitação da metodologia do ponto de névoa, a metodologia proposta nesse trabalho para os sistemas também possui a sua grande limitação, que reside na alta incerteza gerada nas frações para a fase refinado. Por isso, a fim de contornar isso, a metodologia proposta para o sistema ternário foi alterada, eliminando a necessidade de realizar a quantificação da fase refinado a fim de obter todas as variáveis que definem o equilíbrio líquido-líquido. Para isso, então, foram computadas as massas formadas de cada fase na célula de equilíbrio, sendo esse o procedimento adotado nos resultados a seguir.

5.3 SISTEMA TERNÁRIO

Para o sistema ternário, o acetato de butila foi adotado como solvente, e o ácido hexanoico foi o soluto, cuja concentração variou de 0% a 3% no ponto de mistura, sendo acrescida a de 0,5% em cada uma das 6 linhas de amarração (LA). A razão para essa seleção se baseia no fato de que, normalmente, os compostos odoríferos encontrados no bioglicerol, como os ácidos carboxílicos de cadeia curta representados pelo ácido hexanoico, ocorrem em baixas concentrações.

Com relação à temperatura foi escolhido trabalhar a 40° C. Essa escolha se justifica pois esta era a menor temperatura utilizada no sistema binário de acetato de etila, e, além de ser mais seguro, nessa etapa as fases precisaram ser quantificadas, e uma menor temperatura diminui o risco de perda de solvente por evaporação. Dessa forma, a quantidade pesada de cada fase líquida formada, assim como o cálculo das variáveis r e e (Equações 27 e 28) podem ser vistas na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros r e e obtidos no sistema ternário.

LA	Rafinado (g)	Extrato (g)	Total (g)	r	e	σ_r	σ_e
1	6,0711	13,9479	20,0190	0,3033	0,6967	0,00001	0,00001
2	6,2048	13,7988	20,0036	0,3102	0,6898	0,00001	0,00001
3	6,2907	13,7343	20,025	0,3141	0,6859	0,00001	0,00001
4	6,4763	13,5322	20,0085	0,3237	0,6763	0,00001	0,00001
5	6,5765	13,4317	20,0082	0,3287	0,6713	0,00001	0,00001
6	6,8706	13,1933	20,0639	0,3424	0,6576	0,00001	0,00001

Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, os resultados obtidos em fração mássica estão na Tabela 17, e as incertezas referentes às medidas estão na Tabela 18. Para a base molar, os dados estão na Tabela 19 e as incertezas na Tabela 20. As linhas de amarração foram numeradas em ordem crescente da concentração de soluto, sendo a LA denominada “base” uma repetição do dado obtido a 40 °C para o sistema binário.

Tabela 17 - Dados de equilíbrio líquido-líquido em fração mássica para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.

LA	Ponto de mistura			Fase extrato			Fase refinado		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
Base	0,2990	0,7010	0,0000	0,0063	0,9937	0,0000	1,03	-0,03	0,00
1	0,2989	0,6960	0,0051	0,0051	0,9889	0,0060	0,9739	0,0230	0,0031
2	0,2970	0,6929	0,0101	0,0063	0,9814	0,0123	0,943	0,051	0,005
3	0,2954	0,6887	0,0160	0,0072	0,9742	0,0186	0,9245	0,065	0,010
4	0,2942	0,6858	0,0200	0,0077	0,969	0,023	0,893	0,094	0,013
5	0,2926	0,6824	0,0251	0,0084	0,963	0,028	0,8729	0,109	0,018
6	0,2903	0,6798	0,0299	0,0085	0,957	0,034	0,832	0,147	0,021

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 18 – Incertezas associadas aos dados de equilíbrio líquido-líquido em fração mássica para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.

Ponto de mistura				Fase extrato			Fase refinado		
LA	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	$\sigma_3 \cdot 10^6$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_1	σ_2	σ_3
Base	5	6	5	0,0003	0,0003	0,0000	0,04	0,04	0,0000
1	5	6	5	0,0003	0,0004	0,0003	0,0007	0,0009	0,0007
2	5	6	5	0,0004	0,0008	0,0007	0,001	0,002	0,002
3	5	6	5	0,0004	0,0009	0,0008	0,0009	0,002	0,002
4	5	6	5	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
5	5	6	5	0,0004	0,001	0,001	0,0009	0,003	0,003
6	5	6	5	0,0006	0,002	0,001	0,001	0,003	0,003

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 19 - Dados de equilíbrio líquido-líquido em fração molar para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.

Ponto de mistura				Fase extrato			Fase refinado		
LA	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
Base	0,3498	0,6502	0,0000	0,0079	0,9921	0,0000	1,023	-0,023	0,000
1	0,3497	0,6456	0,0047	0,0064	0,9876	0,0060	0,979	0,018	0,002
2	0,3476	0,6430	0,0094	0,0079	0,9798	0,0123	0,955	0,041	0,004
3	0,3458	0,6393	0,0148	0,0090	0,9724	0,0186	0,939	0,052	0,008
4	0,3446	0,6369	0,0186	0,0097	0,967	0,0232	0,913	0,076	0,011
5	0,3428	0,6339	0,0233	0,0106	0,961	0,028	0,897	0,089	0,015
6	0,3404	0,6319	0,0278	0,0107	0,955	0,034	0,862	0,121	0,018

Fonte: Elaborado pelo autor

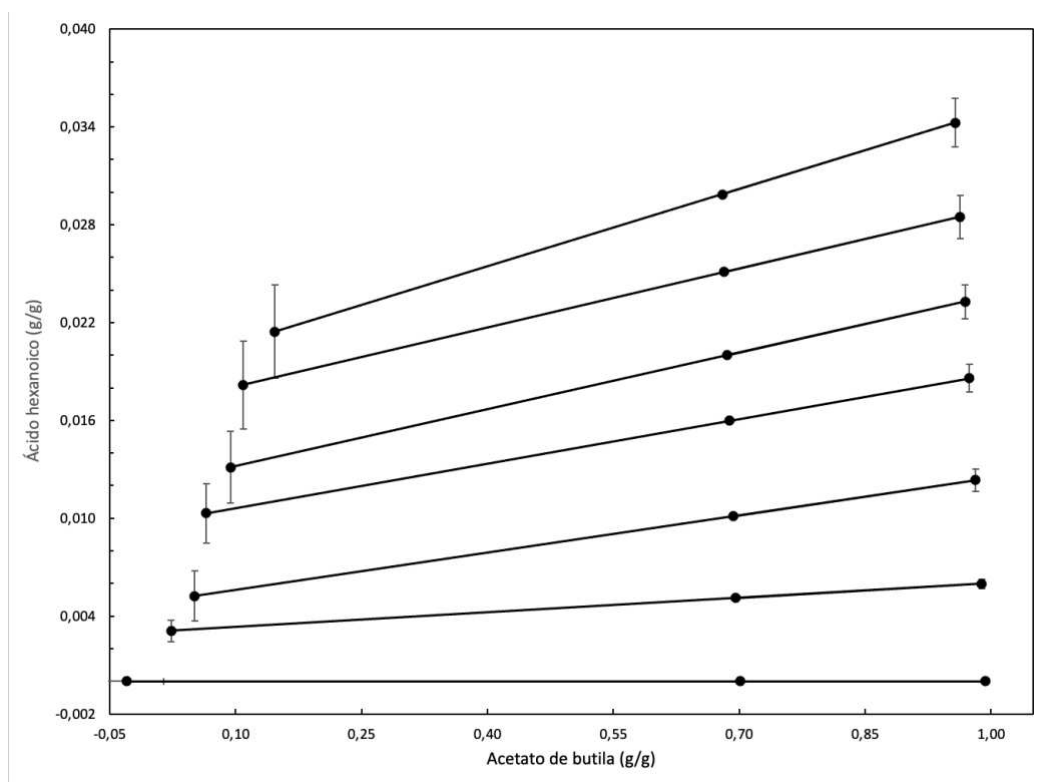
Tabela 20 - Incertezas associadas aos dados de equilíbrio líquido-líquido em fração molar para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.

Ponto de mistura				Fase extrato			Fase refinado		
LA	$\sigma_1 \cdot 10^6$	$\sigma_2 \cdot 10^6$	$\sigma_3 \cdot 10^6$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_1	σ_2	σ_3
Base	5	5	5	0,0003	0,0003	0,0000	0,05	0,05	0,000
1	6	5	5	0,0003	0,0004	0,0002	0,001	0,001	0,001
2	6	5	5	0,0005	0,0007	0,0006	0,002	0,002	0,002
3	6	5	5	0,0004	0,0008	0,0007	0,003	0,002	0,002
4	6	5	5	0,0005	0,001	0,0009	0,003	0,002	0,002
5	6	5	4	0,0005	0,001	0,001	0,004	0,003	0,002
6	6	5	4	0,0006	0,001	0,001	0,004	0,003	0,003

Fonte: Elaborado pelo autor

Para esse sistema, foi possível observar uma redução da incerteza associada às medidas da fase refinado, que foi da segunda casa decimal para a terceira casa decimal. Dessa forma, a mudança na metodologia foi avaliada como positiva e melhora a qualidade dos dados de equilíbrio. O diagrama ternário para esse sistema (Figura 15) foi construído em coordenadas retangulares para facilitar a visualização, uma vez que foram trabalhadas baixas concentrações de soluto. No eixo horizontal encontram-se as frações mássicas de solvente e no eixo vertical as frações mássicas de soluto. O diagrama também contém as barras de erro referentes às incertezas calculadas.

Figura 15 - Diagrama ternário para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Pela análise do diagrama é possível notar que a solubilidade do acetato de butila no glicerol (fase refinado) aumentou com a adição do ácido hexanoico, o que também aconteceu com relação à solubilidade do glicerol no acetato de butila (fase extrato), mas em menor intensidade. Além disso, observa-se que as linhas de amarração estão inclinadas no sentido da preferência do soluto para a fase extrato, o que é positivo quando se propõe à realização de um processo de extração com

solvente. Ademais, os coeficientes de distribuição e seletividade também foram calculados (Tabela 21), e estes fornecem uma perspectiva numérica e confirmam essa observação.

Tabela 21 – Coeficientes de distribuição e seletividade para o sistema glicerol (1) + acetato de butila (2) + ácido hexanoico (3) a 40 °C.

LA	k_1	k_2	k_3	S	σ_{k1}	σ_{k2}	σ_{k3}	σ_s
Base	0,0077	-42,2	-	-	0,0005	86,7	-	-
1	0,0065	53,8	2,4	372	0,0003	2,8	0,7	106
2	0,0083	23,8	2,9	356	0,0005	1,1	1,1	135
3	0,0096	18,5	2,2	233	0,0005	0,7	0,5	53
4	0,0106	12,7	2,2	206	0,0005	0,4	0,4	44
5	0,0118	10,8	1,9	163	0,0005	0,3	0,3	28
6	0,0124	7,9	1,9	156	0,0007	0,2	0,3	26

Fonte: Elaborado pelo autor

O aumento da solubilidade do glicerol e do acetato de butila com o aumento da concentração de ácido podem ser vistos no aumento o coeficiente de distribuição do diluente (k_1) e na diminuição do coeficiente de distribuição do solvente (k_2). Já com relação ao soluto, a diminuição de seu coeficiente de distribuição, com exceção da LA nº 2, indica que a preferência do soluto pela fase extrato diminui com o aumento de sua concentração, o que pode ser visto também ao verificar o mesmo comportamento para a seletividade. Entretanto, os valores de seletividade estão positivos em toda a faixa de concentração estudada, indicando a possibilidade do acetato de butila de ser utilizado como solvente na extração do ácido hexanoico de glicerol.

5.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

5.4.1 Modelagem termodinâmica para sistemas binários

A modelagem termodinâmica dos sistemas binários foi realizada para os modelos NRTL e UNIQUAC, utilizando o ajuste dos parâmetros a partir do princípio da máxima verossimilhança. Os parâmetros de interação binários obtidos, conforme a Equação 16, e os desvios globais estão na Tabela 22.

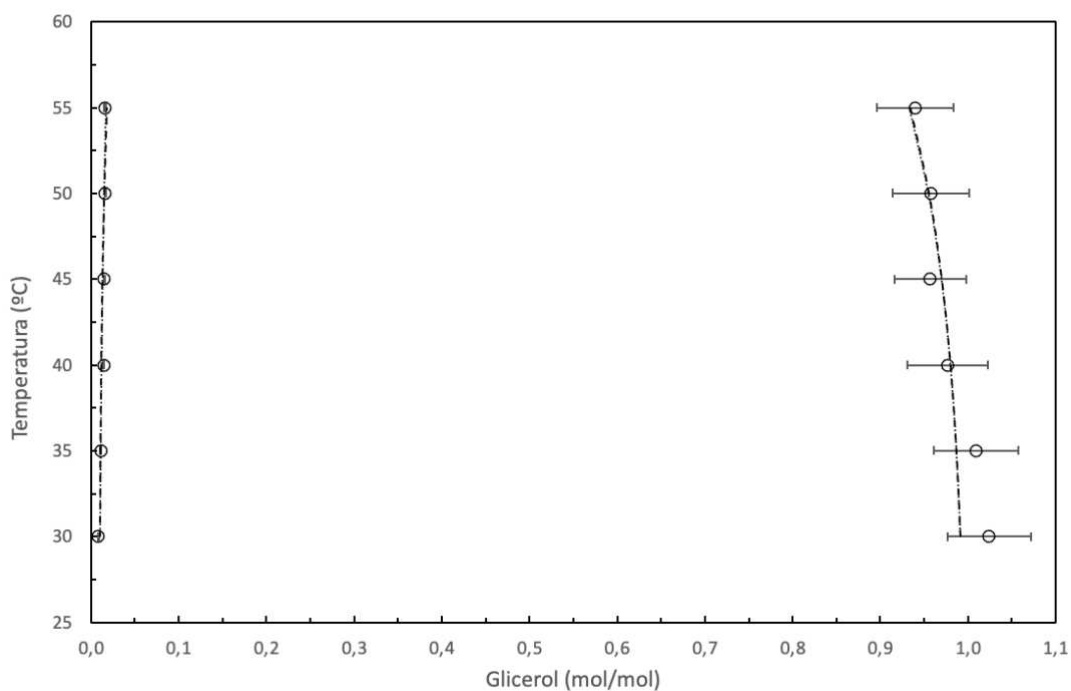
Tabela 22 - Parâmetros de interação binários regredidos para os modelos NRTL e UNIQUAC e desvio quadrático médio do ajuste para os sistemas binários.

i	j	Modelo	$a_{ij} (K)$	$a_{ji} (K)$	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}	δ_{QM}
Glicerol	Acetato de etila	NRTL	6855,2	1255,5	-19,029	-0,57421	0,30	1,24%
		UNIQUAC	2766,2	-592,89	-7,7381	2,0720	-	1,25%
Glicerol	Acetato de propila	NRTL	9478,3	813,54	-26,140	0,85449	0,30	0,75%
		UNIQUAC	3644,1	-1310,4	-10,372	4,2738	-	0,78%
Glicerol	Acetato de butila	NRTL	12726	2835,2	-34,756	-5,03	0,30	1,10%
		UNIQUAC	3861,4	-1072,5	-10,836	3,4984	-	1,10%

Fonte: Elaborado pelo autor

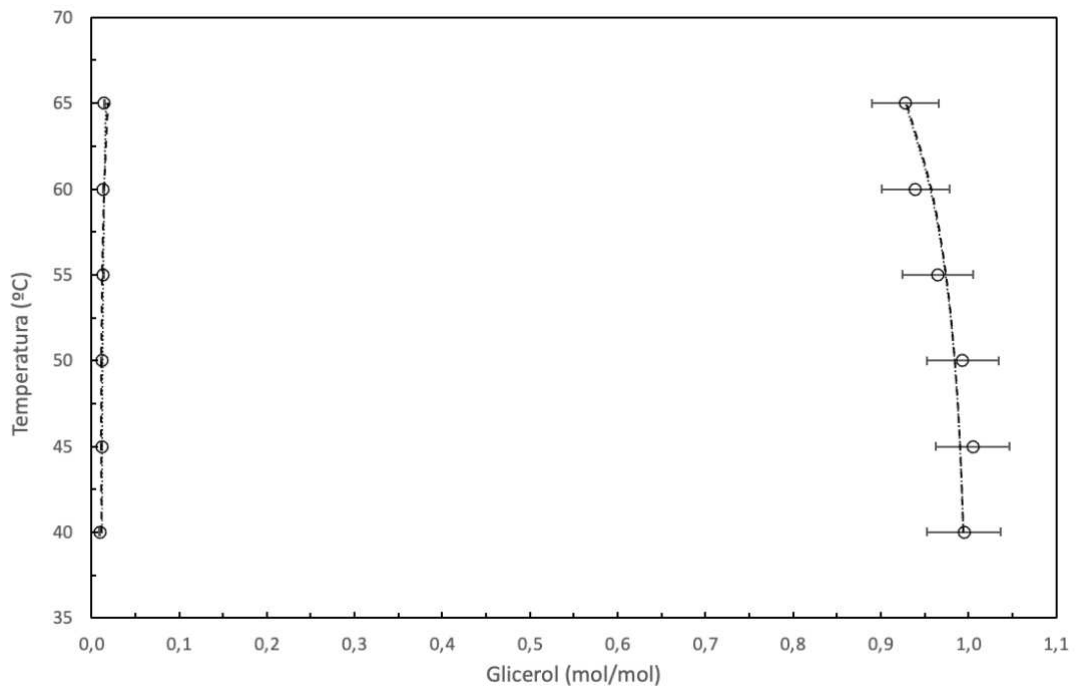
Os gráficos com os dados experimentais ajustados são mostrados nas Figuras 16 a 18.

Figura 16 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de etila.



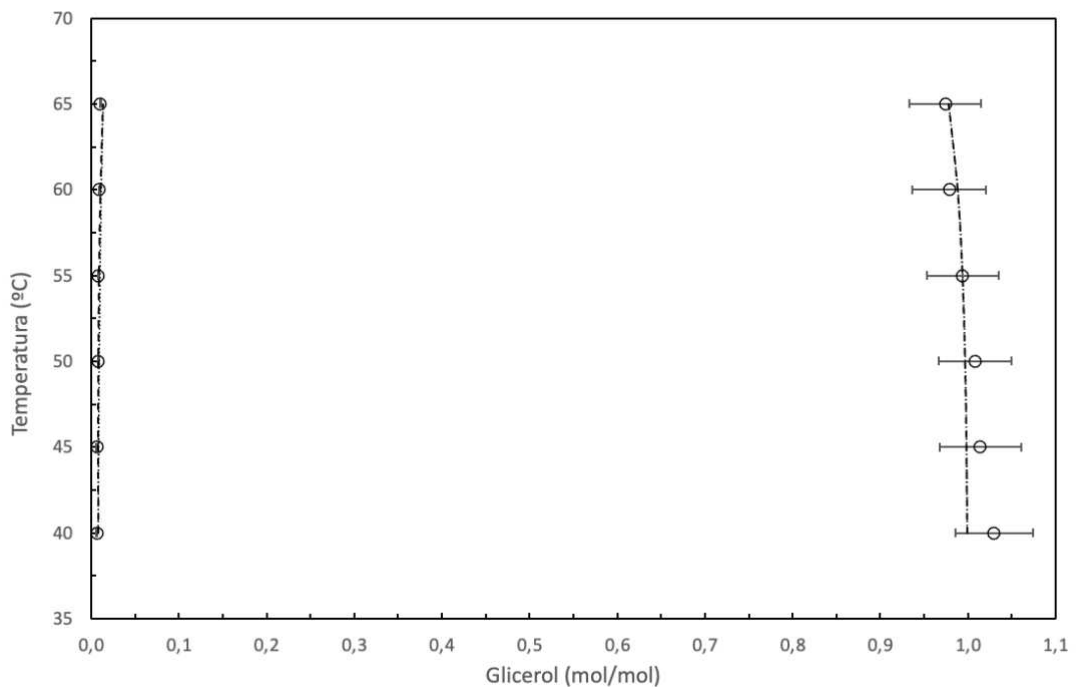
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de propila.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 - Ajuste dos modelos termodinâmicos para o sistema glicerol + acetato de butila.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados dos ajustes foram muito bons, dados os altos valores de incerteza e dados com médias sem sentido físico. Mesmo para a fase refinado, que

possui maior incerteza, o ajuste dos modelos sempre estimou valores dentro da barra de erro dos dados experimentais.

5.4.2 Modelagem termodinâmica para o sistema ternário

Para o sistema ternário, como os experimentos foram realizados em uma só temperatura, o termo b_{ij} para os binários soluto-diluyente e soluto-solvente não foram ajustados, pois este denota a dependência com a temperatura. Os termos de interação do glicerol com o acetato de butila inicialmente não seriam ajustados, e o valor obtido para o sistema binário seria utilizado. Entretanto, a fim de melhorar o ajuste, este termo também foi incluído no ajuste. Os parâmetros de interação binária e o desvio quadrático médio do ajuste estão na Tabela 23. Já os diagramas de equilíbrio líquido-líquido experimentalmente calculas juntamente com os ajustes dos modelos NRTL e UNIQUAC podem ser vistos na Figura 19.

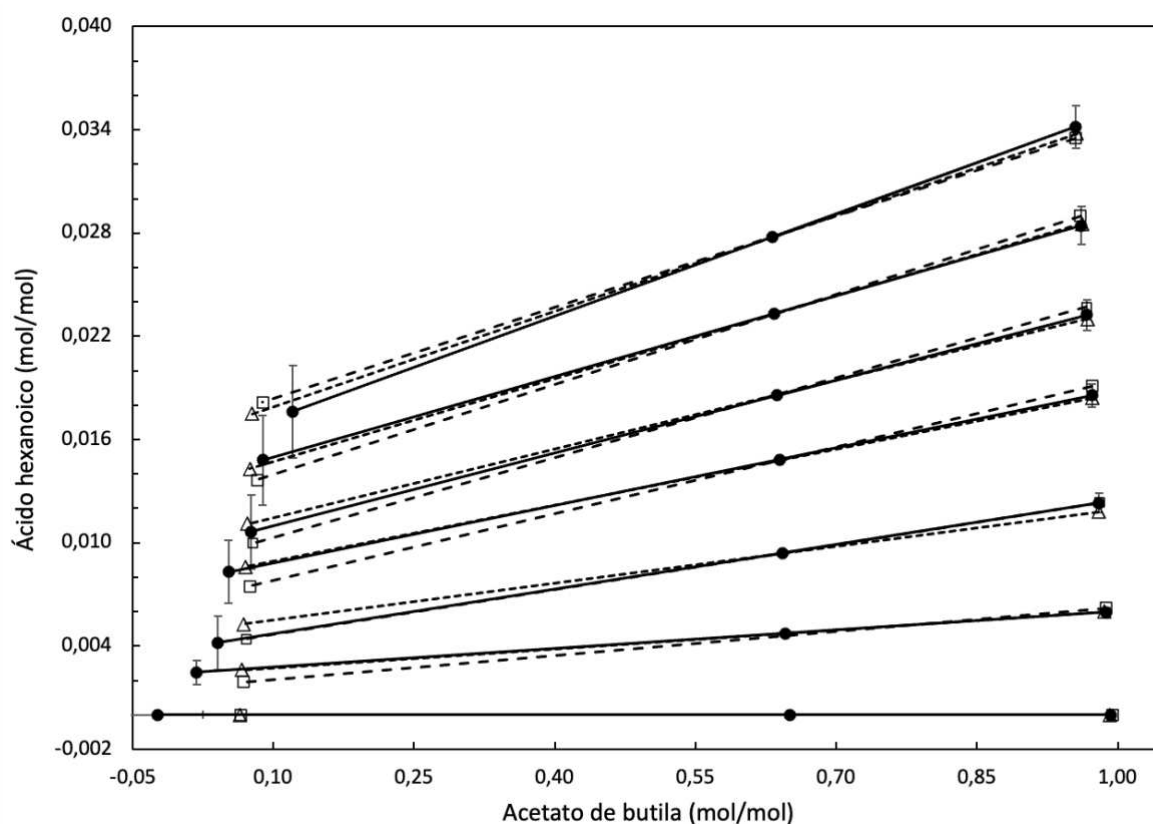
Tabela 23 - Parâmetros de interação binários regredidos para os modelos NRTL e UNIQUAC e desvio quadrático médio do ajuste para o sistema ternário.

Modelo	i	j	$a_{ij} (K)$	$a_{ji} (K)$	α_{ij}	δ_{QM}
NRTL	Glicerol	Acetato de butila	622,42	1201,4	0,3	1,75%
	Glicerol	Ácido hexanoico	-413,2	2010,5	0,3	
	Acetato de butila	Ácido hexanoico	368,59	-558,18	0,3	
UNIQUAC	Glicerol	Acetato de butila	38,820	-591,74	-	1,65%
	Glicerol	Ácido hexanoico	-525,14	120,32	-	
	Acetato de butila	Ácido hexanoico	-14,62	-279,20	-	

Fonte: Elaborado pelo autor

Pela análise dos desvios quadráticos médios isoladamente, pode-se argumentar que os modelos não se ajustaram aos dados de forma satisfatória, apresentando valores superiores a 1,5%. Entretanto, pela análise gráfica, observa-se que as linhas de amarração preditas pelos modelos NRTL e UNIQUAC preveem muito bem a composição do lado extrato, com os valores calculados dentro da incerteza experimental, e também concordam com as linhas de amarração experimentais quanto às suas inclinações.

Figura 19 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + acetato de butila + ácido hexanoico a 40 °C. Dados experimentais (●) com os modelos NRTL (△) e UNIQUAC (□) ajustados.



Fonte: Elaborado pelo autor

No lado refinado, entretanto, observa-se que os modelos calcularam uma tendência na delimitação da região bifásica diferente do que é observado nos pontos experimentais, superestimando a fração de solvente até a linha de amarração nº 3 e subestimando, ligeiramente, a fração de solvente a partir da linha de amarração nº 4 (do menor teor para o maior valor de ácido hexanoico). Contudo, é importante destacar que os pontos experimentais não foram quantificados diretamente na fase refinado, mas foram obtidos através da avaliação do tamanho das fases formadas, e carregam incertezas experimentais importantes, como pode ser visualizado na Figura 8 nas barras de erro.

Essa é uma das características desse sistema que fizeram com que o ajuste dos modelos termodinâmicos fosse pouco convencional. A outra característica que impactou no procedimento de ajuste é a baixa concentração de soluto, com valor máximo de 3,42% molar. Como a modelagem é feita matematicamente a partir da minimização de uma função objetivo, o algoritmo de cálculo buscava sempre

minimizar o quadrado da diferença de cada fração molar, independente da fração ser de glicerol, de acetato de butila ou de ácido hexanoico. Contudo, enquanto um desvio absoluto nas frações molares de, por exemplo, 0,005 impacta em pouco mais de 0,5% a fração de glicerol no refinado, esse mesmo desvio impacta em quase 30% o valor da fração de ácido hexanoico nesse mesmo ponto.

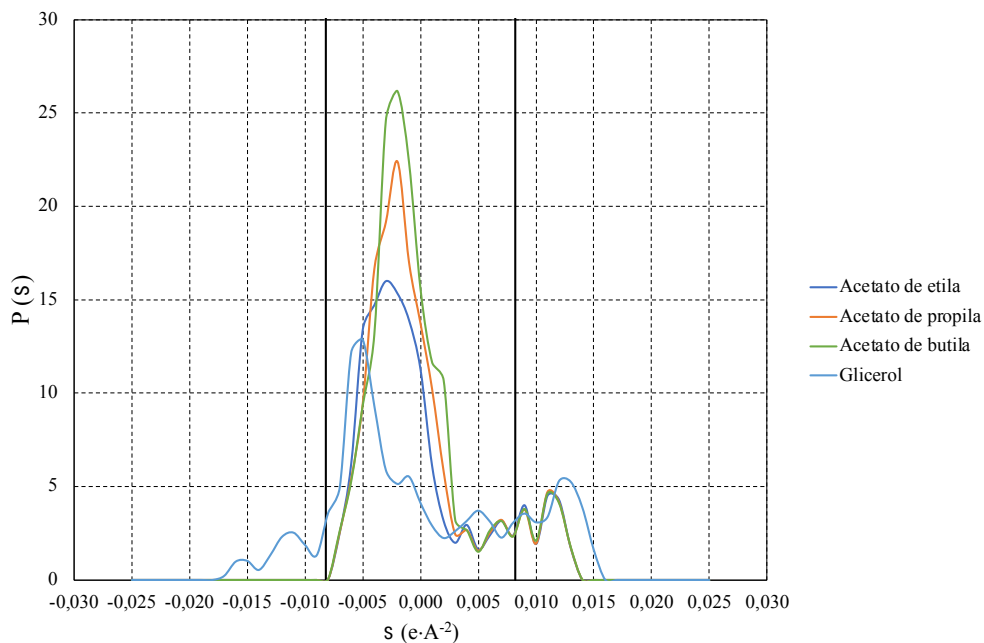
Dessa forma, o ajuste dos modelos termodinâmicos foi dificultado para esse sistema, tendendo sempre a calcular parâmetros binários de interação que minimizavam a função objetivo de forma geral, mas que produziam linhas de amarração com inclinações totalmente distorcidas com relação às observadas experimentalmente. Para que o ajuste respeitasse essas inclinações e, de certa forma, priorizasse a fração de soluto frente a fração de diluente na fase refinado, ele foi feito em várias etapas, um parâmetro por vez, sempre buscando o resultado que colocasse em primeiro plano a inclinação das linhas de amarração em detrimento da delimitação a partir da curva binodal para a fase refinado.

Deste modo, pode-se dizer que os modelos NRTL e UNIQUAC se ajustaram bem aos dados experimentais, e que, apesar dos altos desvios quadráticos médios, predizem a partir da análise gráfica o comportamento do equilíbrio líquido-líquido observado quanto às variáveis mais cruciais obtidas pelos experimentos, que são a composição da fase extrato e a inclinação das linhas de amarração.

5.4.3 Avaliação do perfil- σ

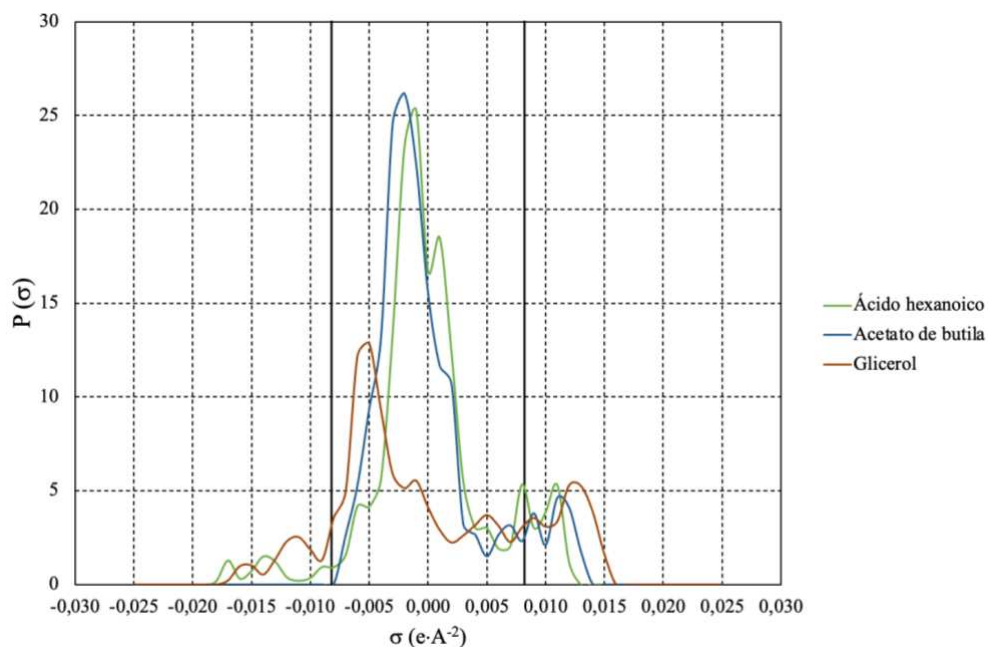
O perfil-sigma (σ), gerado por meio do modelo COSMO, descreve a probabilidade de distribuição da densidade de carga superficial em toda a molécula, permitindo a previsão e a explicação do comportamento dos sistemas de equilíbrio líquido-líquido (Zhu *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2022). Além disso, fornece percepção quanto a polaridade da molécula e sua capacidade de formar ou receber ligações de hidrogênio. Para facilitar a visualização, os Perfis sigma dos componentes analisados neste estudo estão separados para os sistemas binários (Figura 20) e ternário (Figura 21). As três áreas delimitadas nos gráficos representam o seguinte: Região I, onde ocorre a doação de ligações de hidrogênio para $\sigma < -0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$; Região II, caracterizada como apolar, com $-0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2} < \sigma < 0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$; e Região III, indicando a capacidade de receber ligações de hidrogênio, com $\sigma > 0,0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$.

Figura 20 - Perfis sigma referentes aos compostos dos sistemas binários.



Fonte: Elaborado pelo autor com os dados de Mullins *et al.* (2008)

Figura 21 - Perfil sigma para os compostos referentes ao sistema ternário



Fonte: Elaborado pelo autor com os dados de Mullins *et al.* (2008)

Tanto o glicerol quanto os acetatos, apresentam um pico proeminente em torno de $\sigma \approx -0,005$ a $0,000 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-2}$, na região apolar, favorecendo a interação entre moléculas não polares, caracterizadas pelas forças de dispersão. Quanto mais elevado esse pico

na região apolar, menos polar é o componente em questão. Com relação aos acetatos, observa-se que o glicerol possui o menor pico, indicando que este é um composto mais polar, ou menos apolar, dentre os avaliados. Ao comparar os acetatos no contexto dos sistemas binários (Figura 20), percebe-se que o aumento no comprimento da cadeia carbônica resulta em um aumento no pico da região apolar, diminuindo a afinidade desses compostos com o diluente, o glicerol. Isso corrobora com as observações anteriores, em que a solubilidade dos acetatos no glicerol diminuiu com o aumento da cadeia carbônica.

Já no contexto apresentado para o sistema ternário (Figura 21), observa-se que o ácido hexanoico apresenta um pico na região apolar praticamente sobreposto ao pico do acetato de butila. Consequentemente, é esperado que o ácido tenha mais afinidade com o acetato de butila do que com o glicerol, e assim se distribua preferencialmente na fase extrato, tornando o solvente seletivo. Portanto, o perfil sigma desses componentes também confirma as descobertas obtidas experimentalmente.

A análise do Perfil sigma demonstrou grande concordância para com os resultados obtidos experimentalmente, e pode ser uma boa ferramenta qualitativa para uma triagem de solventes. Entretanto, para obter um resultado preditivo para a simulação de misturas reais, pode ser apropriado empregar modelos que considerem os efeitos de todos os compostos no equilíbrio de fases e nas propriedades da fase líquida, como, por exemplo, aqueles que aplicam métodos de contribuição de grupos.

6 CONCLUSÃO

Dados de equilíbrio líquido-líquido inéditos foram levantados para todos os sistemas propostos e mostraram que os acetatos de etila, propila e butila podem ser bons candidatos a solvente para a extração líquido-líquido em sistemas com o glicerol, visto a promoção de uma larga região de miscibilidade parcial ao serem traçadas curvas de solubilidade. O acetato de butila, inclusive, foi avaliado em um sistema ternário, com ácido hexanoico em baixas concentrações, e se mostrou seletivo para esse soluto, o que qualifica esse solvente a ser utilizado no processo de remoção de ácidos carboxílicos de cadeia curta do glicerol.

A metodologia de quantificação adotada para o levantamento dos dados de equilíbrio, que utiliza a cromatografia gasosa como método de quantificação, mostrou algumas limitações, gerando valores altos de incerteza, principalmente para o lado refinado do diagrama. Essa limitação, entretanto, pode ser contornada com o aprimoramento das técnicas de preparo de amostra antes de serem quantificadas no cromatógrafo. Assim, esse trabalho foi pioneiro ao adaptar uma nova abordagem de uma metodologia já existente e, ao pontuar suas limitações, abre margem para o aprimoramento da técnica de cromatografia gasosa para a quantificação de glicerol e de ácido hexanoico.

A modelagem termodinâmica para os modelos NRTL e UNIQUAC foi muito bem-sucedida para os sistemas binários e ternário e, apesar das altas incertezas na fase refinado, gerou parâmetros de interação binária inéditos para os sistemas estudados. Já o Perfil sigma mostrou ser um bom guia para uma seleção de solvente que possam desempenhar um processo de extração, podendo reduzir tempo e custos experimentais nesse processo.

REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico 2022**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>>. Acesso em: 8 set. 2023.

ALGOUFI, Y. T. et al. Upgrading of glycerol from biodiesel synthesis with dimethyl carbonate on reusable Sr–Al mixed oxide catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 183–189, 1 abr. 2017.

ANDERSON, T. F.; ABRAMS, D. S.; GRENS, E. A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. **AIChE Journal**, v. 24, n. 1, p. 20–29, jan. 1978.

ANDREATTA, A. E.; ARPOSIO, A. Liquid–Liquid Equilibrium in Mixtures Containing Propane-1,2,3-triol and Mixtures Containing Vegetable Oils at Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 9, p. 2773–2780, 18 ago. 2014.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, jun. 2012.

BABADI, A. A. et al. Emerging technologies for biodiesel production: Processes, challenges, and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 163, n. 163, p. 106521, ago. 2022.

BONDI, A. A. **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses**. New York: Wiley, 1968.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, maio 2011.

CHOL, C. G. et al. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel Processing Technology**, v. 178, p. 78–87, set. 2018.

CIA, Karoline Aparecida et al. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO GLICEROL EM GAMA-VALEROLACTONA A DIFERENTES TEMPERATURAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA E POR PONTO DE NÉVOA. In: ANAIS DO 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2023, Salvador. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2023. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/determinacao-da-solubilidade-do-glicerol-em-gama-valerolactona-a-diferentes-temp?lang=pt-br>>. Acesso em: 31 out. 2023.

CIRIMINNA, R. et al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432–1439, 22 jul. 2014.

CONTRERAS-ANDRADE, I. et al. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR. **Fuel Processing Technology**, v. 132, n. 132, p. 99–104, abr. 2015.

CORRÊA, L.; CERIANI, R. Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Mixtures of γ -Valerolactone + *n*-Tetradecane + (Butanoic Acid or Hexanoic Acid or Methyl Myristate) at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 5, p. 2045–2051, 21 mar. 2019.

CORRÊA, L.; RAFAEL; CERIANI, R. Solubility behavior of γ -valerolactone + *n*-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 484, p. 239–244, 1 abr. 2019.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction. **Chemical Engineering**, p. 66–76, fev. 1991.

DANTAS, C. E. S.; CERIANI, R. Prediction of liquid-liquid equilibria of multicomponent fatty systems using the ASOG method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 506, p. 112400, fev. 2020.

DANTAS, C. E. S. **Equilíbrio Líquido-Líquido E Modelagem Termodinâmica Para Avaliação Da Gama-Valerolactona (GVL) Como Solvente Verde Na Extração De Solutos Oxigenados**. Tese—Universidade Estadual de Campinas. 2023.

DHABHAI, R. et al. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 101–106, ago. 2016.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Q3C – Tables and List Guidance for Industry**. [s.l.] U.S. Department of Health and Human, 1998. Disponível em: <<https://www.fda.gov/media/71737/download>>. Acesso em: 11 set. 2023.

FRANK, T. C. et al. Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment. In: **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. [s.l.] McGraw-Hill Professional Publishing, 2007. p. 1–105.

HASNI, K. et al. Optimization of biodiesel production from Brucea javanica seeds oil as novel non-edible feedstock using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 392–400, out. 2017.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6th e d. ed. [s.l.] Bookman, 2009.

HOMERICH, P. O. B.; CERIANI, R. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the Pseudoternary Model System of Refined Sunflower Seed Oil + (*n*-Hexanal, or 2-Nonenal, or 2,4-Decadienal) + Anhydrous Ethanol at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 9, p. 3069–3076, 1 ago. 2016.

HOMERICH, P. O. B. et al. Solubility behavior of mixtures containing refined soybean oil and low-toxic solvents at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, n. 1, p. 87–95, 1 jun. 2017.

HOMERICH, P. O. B.; CERIANI, R. Phase Equilibria for Systems Containing Refined Soybean Oil plus Cosolvents at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63, n. 6, p. 1937–1945, 15 maio 2018.

HOMRICH, P. O. B. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas-modelos formados por óleo de semente de girassol + aldeídos + etanol anidro a 25 °C sob pressão atmosférica**. Dissertação—Universidade Estadual de Campinas, 2015.

JIANG, Y. et al. Liquid-liquid equilibrium data measurement and thermodynamic modelling for ternary mixtures composed of water, diethylene glycol dimethyl ether and different solvents at 298.2 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 165, n. 1, p. 106669, fev. 2022.

KALU-UKA, G. M. et al. Prospects for biodiesel production from *Macrotermes nigeriensis*: Process optimization and characterization of biodiesel properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, n. 146, p. 105980, mar. 2021.

KOVARIK, B. Biofuels Crops: Production, Physiology and Genetics. In: **History of Biofuels**. [s.l.] CABI, 2013.

KUMAR, D.; SINGH, B. Algal biorefinery: An integrated approach for sustainable biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 131, p. 105398, dez. 2019.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, mar. 2002.

MAQUIRRIAIN, M. A. et al. Crude glycerine characterization: analysis of free fatty acids, fatty acid methyl esters, and acylglycerides. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 11, p. 4889–4899, 24 ago. 2020.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148751, nov. 2021.

MATSUDA, H.; AND MEGUMI FUJITA; OCHI, K. Measurement and Correlation of Mutual Solubilities for High-Viscosity Binary Systems: Aniline + Methylcyclohexane,

Phenol + Heptane, Phenol + Octane, and Glycerol + 1-Pentanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 4, p. 1076–1080, 29 abr. 2003.

MAY, C. P. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Modelos Formados por Óleo De Semente de Girassol + Ácidos Carboxílicos de Cadeia Curta + Etanol Anidro a 25 °C**. Dissertação—Universidade Estadual de Campinas, 2016.

MAY, C. P.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, n. 1, p. 297–302, 15 nov. 2016.

MEL'NIKOVA, I. K.; ZHURAVLEV, E. F. Phase Diagrams of Ternary Liquid Systems Containing Three Binary Conjugate Solutions with Upper Critical Temperatures of Dissolution. VI. Equilibri-ums in the Glycerol-n-AmOH-Nitromethane System. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 39, p. 664–671, jan. 1965.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **CNPE aprova resolução que restabelece o aumento para 12% da mistura de biodiesel ao diesel a partir de abril**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/cnpe-aprova-resolucao-que-restabelece-o-aumento-para-12-da-mistura-de-biodiesel-ao-diesel-a-partir-de-abril>>. Acesso em: 8 set. 2023.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO E AGRICULTURA FAMILIAR (MDA). **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mda/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acesso em: 8 set. 2023.

MORAES, F. S. **Estudo Do Equilíbrio Líquido-Líquido Visando A Desodorização Do Bioglicerol Por Extração Por Solvente**. Dissertação—Universidade Estadual de Campinas, 2023.

MORAES, Fernando da Silva; CERIANI, Roberta. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA TERNÁRIO GLICEROL + GAMA-VALEROLACTONA + ÁCIDO PROPANOICO A 50 °C. In: ANAIS DO 24° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2023a, Salvador. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2023. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/equilibrio->

liquido-liquido-do-sistema-ternario-glicerol-plus-gama-valerolactona?lang=pt-br>.

Acesso em: 31 out. 2023.

MORAES, Fernando da Silva; CERIANI, Roberta. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA PSEUDOTERNÁRIO (GLICEROL+H₂O, 50% MOLAR) + GAMA-VALEROLACTONA + ÁCIDO PENTANÓICO A T = 25 °C. In: ANAIS DO 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2023, Salvador. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2023b. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/equilibrio-liquido-liquido-do-sistema-pseudoternario-glicerol-plus-h2o-50-percen?lang=pt-br>>. Acesso em: 31 out. 2023.

MULLINS, E. et al. Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4389–4415, 3 maio 2006.

MULLINS, E. et al. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1707–1725, 1 fev. 2008.

MUSTHAFA, M. M. et al. A comparative study on performance, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled by biodiesel blends with and without an additive. **Fuel**, v. 225, n. 225, p. 343–348, ago. 2018.

NAVAS, M. B. et al. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 444–454, set. 2018.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1 jan. 1965.

NIESEN, V. G.; V.F. YESAVAGE. Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, n. 3, p. 249–266, 1 out. 1989.

PAL, P.; CHAURASIA, S. P. **Characterization of Crude and Purified Glycerol from Biodiesel Production and Purification Techniques**. ISFT. **Anais...** In: VTH International Symposium On “Fusion of Science & Technology”. 18 jan. 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/335757054_Characterization_of_Crude_and_Purified_Glycerol_from_Biodiesel_Production_and_Purification_Techniques>. Acesso em: 8 set. 2023

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition** /. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 2004.

RAHMAN, A.; DARGUSCH, P.; WADLEY, D. The political economy of oil supply in Indonesia and the implications for renewable energy development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, p. 111027, 1 jul. 2021.

REN21. **Leading Biodiesel Producers Worldwide in 2019, 2021 by country (in billion liters)**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>>.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.

SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical and engineering thermodynamics**. Hoboken, Nj: Wiley, 2017.

SÉ, R. A. G.; AZNAR, M. Thermodynamic modelling of phase equilibrium for water + poly(Ethylene glycol) + salt aqueous two-phase systems. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 2, p. 255–266, abr. 2002.

SHAHEEN, A. et al. Assessing the potential of different nanocomposite (MgO, Al₂O₃-CaO and TiO₂) for efficient conversion of *Silybum eburneum* seed oil to liquid biodiesel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 511–521, 1 jan. 2018.

SHAHID, F.; ZHONG, HY. J. **Methods for Measuring Lipid Oxidation**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2020.

SHOLL, D. S.; LIVELY, R. P. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, v. 532, n. 7600, p. 435–437, 26 abr. 2016.

SITEPU, E. K. et al. Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109762, 1 maio 2020.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7th e d. ed. [s.l.] LTC, 2007.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in The Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 41–52, 1 mar. 1997.

UNITED STATES PHARMACOPEIAL (USP). **Food Chemicals Codex**. 6. ed. [s.l.] United States Pharmacopeial Convention, 2008. p. 533–534

VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE AND STATE UNIVERSITY (VT). **VT Sigma Profile Databases**. Disponível em: <https://design.che.vt.edu/Downloads/VT_Sigma_Profile_Databases.html>. Acesso em: 9 set. 2023.

WANCURA, J. H. C. et al. Lipases in liquid formulation for biodiesel production: Current status and challenges. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 67, n. 4, p. 648–667, 11 nov. 2019.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127–130, jan. 1964.

XIMENES, S. F.; CERIANI, R. **Solvent screening as a tool for investigating bioglycerin purification using liquid-liquid extraction**. In: 23º Congresso Brasileiro Em Engenharia Química. 2020.

XIMENES, S. F.; MORAES, F. S.; CERIANI, R. **Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Glycerol + Gama-Valerolactone + Butyric Acid at 323.15 K**. In: XI Brazilian Conference on Applied Thermodynamics. 2022.

ZHU, Z. et al. Measurement and correlation of liquid - Liquid equilibria of three imidazolium ionic liquids with acetone and cyclohexane. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, n. 1, p. 111947–111947, 1 jan. 2020.

APÊNDICE A – Propagação de incertezas

A propagação de incertezas foi feita a partir das Equações 38 e 39. Dessa forma, esse apêndice traz de forma detalhada algumas expressões mais complexas que partiram dessa equação original. Para uma razão simples (Equação A.1) a expressão resultante é a Equação A.2.

$$R = \frac{A}{B} \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\frac{1}{B} \cdot \sigma_A\right)^2 + \left(\frac{-A}{B^2} \cdot \sigma_B\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Para a conversão de fração mássica para fração molar em um sistema de três componentes (Equação A.3), obtida a partir da Equação 37, a expressão resultante é o conjunto de Equações A.4 a A.14, sendo as Equações A.6 a A.14 substituídas na Equação A.5 e esta, por sua vez, substituída na Equação A.4. A mesma expressão pode ser utilizada para sistemas binários, basta excluir a componente 3.

$$x_1 = \frac{w_1/MM_1}{w_1/MM_1 + w_2/MM_2 + w_3/MM_3} \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{x_i} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial w_1} \cdot \sigma_{w_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial w_2} \cdot \sigma_{w_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial w_3} \cdot \sigma_{w_3}\right)^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial w_j} = \frac{N_{ij}}{(MM_1MM_2w_3 + MM_1MM_3w_2 + MM_2MM_3w_1)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$N_{1,1} = MM_1MM_2MM_3 \cdot (MM_2w_3 + MM_3w_2) \quad (\text{A.6})$$

$$N_{1,2} = MM_1MM_2MM_3^2w_1 \quad (\text{A.7})$$

$$N_{1,3} = MM_1MM_2^2MM_3w_1 \quad (\text{A.8})$$

$$N_{2,1} = MM_1MM_2MM_3^2w_2 \quad (\text{A.9})$$

$$N_{2,2} = MM_1MM_2MM_3.(MM_1w_3 + MM_3w_1) \quad (A.10)$$

$$N_{2,3} = MM_1^2MM_2MM_3w_2 \quad (A.11)$$

$$N_{3,1} = MM_1MM_2^2MM_3w_3 \quad (A.12)$$

$$N_{3,2} = MM_1^2MM_2MM_3w_3 \quad (A.13)$$

$$N_{3,3} = MM_1MM_2MM_3.(MM_1w_2 + MM_2w_1) \quad (A.14)$$

Para o cálculo das frações mássicas para o lado refinado no sistema ternário (Equação 28) a expressão da incerteza da medida resulta na Equação A.15, sendo a série de Equações A.16 a A.19 as derivadas parciais a serem substituídas na Equação A.15.

$$\sigma_{w_i^R} = \sqrt{\left(\frac{\partial w_i^R}{\partial w_i^M} \cdot \sigma_{w_i^M}\right)^2 + \left(\frac{\partial w_i^R}{\partial w_i^E} \cdot \sigma_{w_i^E}\right)^2 + \left(\frac{\partial w_i^R}{\partial e} \cdot \sigma_e\right)^2 + \left(\frac{\partial w_i^R}{\partial r} \cdot \sigma_r\right)^2} \quad (A.15)$$

$$\frac{\partial w_i^R}{\partial w_i^M} = \frac{1}{r} \quad (A.16)$$

$$\frac{\partial w_i^R}{\partial w_i^E} = -\frac{e}{r} \quad (A.17)$$

$$\frac{\partial w_i^R}{\partial e} = -\frac{w_i^E}{r} \quad (A.18)$$

$$\frac{\partial w_i^R}{\partial r} = -\frac{e \cdot w_i^E - m}{r^2} \quad (A.19)$$

Por fim, para o cálculo concentração na quantificação por cromatografia gasosa (Equação 32), a expressão que resulta do cálculo de incerteza é a Equação A.20.

$$\sigma_{C_i} = \sqrt{\left(\frac{W_S}{m_i} \cdot \sigma_{amt_i}\right)^2 + \left(\frac{amt_i}{m_i} \cdot \sigma_{W_S}\right)^2 + \left(\frac{-amt_i W_S}{m_i^2} \cdot \sigma_{m_i}\right)^2} \cdot 100 \quad (A.20)$$

