



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Fernando da Silva Moraes

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO VISANDO A DESODORIZAÇÃO DO
BIOGLICEROL POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Campinas

2023

Fernando da Silva Moraes

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO VISANDO A DESODORIZAÇÃO DO
BIOGLICEROL POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

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

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Fernando da Silva Moraes e orientada pela Profa. Dra. Roberta Ceriani.

Campinas

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizângela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

M791e Moraes, Fernando da Silva, 1996-
Estudo do equilíbrio líquido-líquido visando a desodorização do bioglicerol por extração por solvente / Fernando da Silva Moraes. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Roberta Ceriani.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Glicerol. 2. Glicerina. 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Desodorização. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Study of liquid-liquid equilibrium aiming at the deodorization of bioglycerol by solvent extraction

Palavras-chave em inglês:

Glycerol

Glycerin

Liquid-liquid equilibrium

Deodorization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Marcela Cravo Ferreira

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Data de defesa: 10-08-2023

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4758-4926>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3830254762693695>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por **FERNANDO DA SILVA MORAES** e aprovada em 10 de agosto de 2023 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Roberta Ceriani – Presidente e Orientadora

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Profa. Dra. Marcela Cravo Ferreira

FT / UNICAMP

Videoconferência

Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP

Videoconferência

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.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha mãe, a mulher guerreira que inspira minha vida todo os dias e me enche de força.

Dedico também a minha companheira Yasmin por todo incentivo e apoio incondicional em todos os momentos da nossa história junto.

Por fim, dedico aos meus amigos e amigas, guerreiros e guerreiras de todas as batalhas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe por ter feito o possível e o impossível para me garantir acesso à educação e ao prato de comida de todo santo dia. Mulher guerreira, mãe de sete filhos e sem qualificação escolar, dona “Joaninha” é o mais puro exemplo de mãe solteira brasileira que faz o impossível para dar aos seus filhos aquilo que não teve acesso durante sua vida.

Agradeço aos meus irmãos e irmãs, avós e demais familiares que de alguma forma contribuíram com minha trajetória e deram muita força e incentivo.

Agradeço aos grandes amigos, os quais não terão seus nomes citados por receio de eu esquecer de mencionar algum. Amigos que batalharam ao meu lado desde sempre, na infância, adolescência, graduação, meu grande amigo Tássio, e pós graduação, em especial Guilherme, Karol e Mariana. Aos amigos do IMECC-UNICAMP: Erivaldo, Alexandre, Bia, Luana, Os Maranhenses, Samo e Claudemir.

Agradeço aos professores Nagel, Josilene, Sharline e Flávio da Universidade Federal da Paraíba por darem sempre seu melhor em prol dos alunos, elevando o cargo de professor para um nível mais humanizado e verdadeiramente justo.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo (2020 / 14412-2) pelo financiamento do projeto de pesquisa, tornando possível a produção desta tese.

Agradeço ainda à FAPESP pelos demais projetos nº 2021/11380-5, Centro Paulista de Estudos da Transição Energética (CPTEn) e processos nº 2016/18253-0 e 2014/21252-0. Estendo esse agradecimento à professora Roberta Ceriani pela orientação e à professora Cintia Bernardo Gonçalves, minha eterna coorientadora.

Agradeço aos membros do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE/FEA/UNICAMP), em especial à técnica Patrícia Tonon pelos ensinamentos referentes à titulação Karl Fischer.

Agradeço a minha companheira Yasmin e a toda sua família (Jany, Nadyne, Thyago e Said) pelo apoio incondicional e por sempre acreditarem no meu potencial. Yasmin, obrigado por ser inspiração, força e luz na minha vida.

RESUMO

O bioglicerol é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel, formado em aproximadamente 10% m/m em relação à quantidade de óleo utilizado como matéria prima. Então a indústria tem purificado a fase glicerina para obter bioglicerol a uma pureza adequada para comercializá-lo. No entanto, purificar a fase glicerina não tem se mostrado uma tarefa simples, pois são necessários vários processos para atingir altas purezas, a exemplo da neutralização, decantação, evaporação, destilação a vácuo, desodorização por esgotamento por vapor de arraste a altas temperaturas e adsorção em carvão ativado. A desodorização, em particular, é conduzida em altas temperaturas, apresentando alto custo energético e condições adversas de operação, com o fim de retirar compostos oxigenados de curta cadeia carbônica. Com isso, surge a necessidade de estudar processos de separação alternativos, que sejam mais seguros e menos onerosos, a exemplo da extração líquido-líquido. Para tanto, primeiramente, é preciso determinar o comportamento de equilíbrio líquido-líquido (ELL) das substâncias utilizando sistemas modelos para gerar informações que irão fomentar o conhecimento para uma futura implementação na indústria. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi de avaliar a extração líquido-líquido por meio de estudos de ELL dos sistemas glicerol (diluyente) + γ -valerolactona (solvente) + ácido valérico ou propanoico (solutos) a 50 °C e (glicerol+H₂O, 16% mássico) (diluyente) + γ -valerolactona + ácido valérico a 25 °C. Os resultados demonstraram que a γ -valerolactona (GVL) conseguiu extrair os solutos da fase rica em glicerol em todos os sistemas estudados, com coeficientes de distribuição de soluto maior que 1 e apresentando boa seletividade ao soluto, com valores maiores que 7, sendo que para o sistema contendo a mistura glicerol+H₂O como diluyente, a GVL foi ainda mais seletiva ao soluto. As incertezas das frações mássicas calculadas para os dois primeiros sistemas experimentais foram obtidas na terceira casa decimal e para o sistema contendo água no diluyente foram obtidos valores entre a segunda e a terceira casas. Por fim, as composições do ELL foram modeladas por meio do *NRTL* e do *UNIQUAC* e os resultados indicaram que ambos são capazes de modelar os sistemas estudados com boa precisão, todavia, para o sistema com água, a modelagem termodinâmica precisa ser melhorada. Os métodos preditivos testados (*UNIFAC-DMD* e *COSMO-SAC*) falharam para os sistemas estudados.

Palavras-chave: bioglicerol, γ -valerolactona, equilíbrio líquido-líquido.

ABSTRACT

Bioglycerol is the main co-product generated in biodiesel production, formed at approximately 10% w/w in relation to the amount of oil used as raw material. Therefore, the industry has been purifying the glycerin phase to obtain bioglycerol at a purity suitable for commercialization. However, purifying the glycerin phase has not proven to be a simple task, as several processes are required to achieve high purities, such as neutralization, decantation, evaporation, vacuum distillation, deodorization at high-temperature and with steam stripping injection, and adsorption on activated carbon. Deodorization, in particular, is carried out at high temperatures, presenting high energy costs and adverse operating conditions, in order to remove short-chain oxygenated compounds. As a result, there is a need to study alternative separation processes that are safer and less costly, such as liquid-liquid extraction. To do so, it is necessary to first determine the liquid-liquid equilibrium (LLE) behavior of the substances using model systems to generate information that will provide the knowledge for future implementation in the industry. Therefore, the aim of this study was to evaluate the liquid-liquid extraction through LLE studies of glycerol (diluent) + γ -valerolactone (solvent) + valeric or propanoic acid (solute) systems at 50°C and (glycerol + H₂O, 16% mass) (diluent) + γ -valerolactone + valeric acid at 25°C. The results showed that γ -valerolactone (GVL) was able to extract the solutes from the glycerol-rich phase in all studied systems, with solute distribution coefficients greater than 1 and presenting good solute selectivity, with values greater than 7. For the system containing the glycerol+H₂O mixture as a diluent, GVL was even more selective to the solute. The uncertainties of the calculated mass fractions for the first two experimental systems were obtained in the third decimal place and for the system containing water in the diluent, values between the second and third decimal places were obtained. Finally, the LLE compositions were modeled using the *NRTL* and *UNIQUAC* and the results indicated that both models were capable of accurately modeling the studied systems, however, for the system with water, thermodynamic modeling needs to be improved. The tested predictive methods (*UNIFAC-DMD* and *COSMO-SAC*) failed for the studied systems.

Keywords: bioglycerol, γ -valerolactone, liquid-liquid equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel B100 no Brasil de 2012 a 2021 de acordo com a ANP.....	20
Figura 2 – Extração sequencial para purificação do bioglicerol realizada por Contreras-Andrade <i>et al.</i> (2015)	23
Figura 3 – Etapa da produção do biodiesel e do bioglicerol que está inserido os estudos realizados.....	24
Figura 4 – Estrutura molecular da γ -valerolactona.....	25
Figura 5 – Equilíbrio de fases e critério de isofugacidade para um sistema com duas fases líquidas.....	29
Figura 6 – Metodologia para determinação dos pontos da curva binodal para os sistemas 1 e 2 na temperatura de 50 °C.....	35
Figura 7 – Metodologia para determinação dos pontos da curva binodal rico em GVL para o sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) a 25 °C.....	36
Figura 8 – Esquema de simulação realizada no <i>Aspen Plus</i> para modelagem termodinâmica.....	43
Figura 9 – Curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C. Dados reportados por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022), (\square) obtidos em trabalho anterior e (\blacktriangle) obtidos no treinamento experimental.....	46
Figura 10 – Diagrama de equilíbrio para o sistema glicerol + GVL + ácido butírico na temperatura de 50 °C.....	47
Figura 11 – Tampa da célula de equilíbrio com líquido condensado.....	52
Figura 12 – Partes laterais superiores da célula de equilíbrio com líquido condensado.....	52
Figura 13 – Diagrama de equilíbrio do sistema glicerol + GVL + ácido valérico a 50 °C em formato de triângulo equilátero.....	56
Figura 14 – Curva binodal para os sistemas glicerol (1) + GVL (2) + ácido carboxílicos (3) na temperatura de 50 °C. (Δ) ácido valérico (C5), (o) ácido butanoico (C4) e (\diamond) ácido propanoico (C3), (\square) ácido valérico (C5) do sistema com água e T = 25 °C.....	57
Figura 15 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) a 50 °C. (\blacktriangle) curva binodal, (\bullet) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (o) <i>NRTL</i> e (\square) <i>UNIQUAC</i>	62
Figura 16 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) a 50 °C. (\blacktriangle) curva binodal, (\bullet) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (\square) <i>NRTL</i> e (o) <i>UNIQUAC</i>	62

Figura 17 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) a 25 °C. (♦) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais e (□) <i>NRTL</i>	64
Figura 18 – Distribuição do soluto nas fases extrato e refinado em todos os sistemas experimentais estudados. (□) sistema 1, (o) sistema 2 e (Δ) sistema 3.....	65
Figura 19 – Coeficiente de distribuição do soluto em relação a sua concentração nos pontos de misturas. (□) sistema 1, (o) sistema 2 e (Δ) sistema 3.....	65
Figura 20 – Seletividade da GVL em relação à composição mássica do soluto nos pontos de mistura para os sistemas experimentais estudados. (□) sistema 1, (o) sistema 2 e (Δ) sistema 3.....	65
Figura 21 – Perfil sigma das moléculas dos sistemas ternários glicerol + GVL + ácido valérico ou ácido propanoico.....	67
Figura 22 – Perfil sigma das moléculas de glicerol, GVL, ácido valérico e água.....	68
Figura 23 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (■) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (○) <i>UNIFAC-DMD</i>	71
Figura 24 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (■) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (□) <i>UNIFAC-DMD</i>	71
Figura 25 – Diagrama de equilíbrio para o sistema glicerol + GVL + ácido valérico + água a 25 °C. (♦) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais e (□) <i>UNIFAC-DMD</i>	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Substâncias químicas utilizadas nos experimentos.....	33
Tabela 2 – Pontos da curva binodal determinados para o sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C.....	45
Tabela 3 – Dados dos pontos de misturas experimentais do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C e densidades das fases geradas...	46
Tabela 4 – Densidade das substâncias puras dos sistemas 1 e 2, a 50 °C.....	47
Tabela 5 – Índice de refração das substâncias puras dos sistemas 1 e 2, a 50 °C....	48
Tabela 6 – Densidade, em g.cm ⁻³ , das substâncias puras do sistema 3, a 25 °C.....	48
Tabela 7 – Índice de refração (n_D) das substâncias puras do sistema 3, a 25 °C.....	48
Tabela 8 – Pontos de misturas experimentais, em fração mássica, para obtenção das fases extrato e refinado dos sistemas experimentais estudados e as densidades experimentais (g.cm ⁻³) e respectivas incertezas das fases obtidas.....	50
Tabela 9 – Teor de água (%) nas fases extrato e refinado das linhas de amarração...	51
Tabela 10 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C.....	53
Tabela 11 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C.....	53
Tabela 12 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C.....	54
Tabela 13 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C.....	57
Tabela 14 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C.....	58
Tabela 15 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C.....	58
Tabela 16 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.....	59
Tabela 17 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.....	59

Tabela 18 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.....	60
Tabela 19 – Resultados da modelagem termodinâmica para os sistemas experimentais estudados.....	70
Tabela 20 – Quantidades de massas totais adicionadas aos tubos e quantidades de massas totais coletadas com as seringas.....	80
Tabela 21 – Massas coletadas das fases extrato e refinado límpidas diretamente dos tubos e oriundas da separação de fases da interface coletada.....	80
Tabela 22 – Quantidades de massas total coletada na interface dos tubos e quantidades de massas total obtidas separando fase na seringa.....	80
Tabela 23 – Medidas de teor de água das substâncias puras.....	86
Tabela 24 – Teor de água no diluente puro e nas fases extrato e refinado das linhas de amarração do sistema experimental 3.....	87
Tabela 25 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 1....	90
Tabela 26 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 2....	90
Tabela 27 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 3....	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Biodiesel	18
3.2. Bioglicerol.....	21
3.3. Estado da arte da molécula γ -valerolactona	25
3.4. Estado de equilíbrio e equilíbrio de fases.....	27
3.5. Modelos moleculares e métodos preditivos para cálculo do coeficiente de atividade	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Material.....	33
4.2. Substâncias químicas	33
4.3. Medidas das propriedades físicas	34
4.4. Determinação dos pontos da curva binodal	34
4.5. Linhas de amarração	37
4.6. Determinação das composições das fases em equilíbrio, coeficientes de distribuição do soluto e seletividade do solvente	37
4.6.1. Sistemas 1 (glicerol + GVL + ácido valérico a 50 °C) e 2 (glicerol + GVL + ácido propanoico a 50 °C).....	38
4.6.2. Sistema 3 (glicerol + H ₂ O + GVL + ácido valérico a 25 °C)	39
4.7. Determinação das incertezas das composições das fases em equilíbrio	41
4.8. Modelagem termodinâmica.....	42
4.8.1. Cálculos de regressão dos parâmetros de interação binária dos modelos <i>UNIQUAC</i> e <i>NRTL</i>	42
4.8.2. Simulações das linhas de amarração – cálculo <i>flash</i> líquido-líquido	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. Treinamento experimental	45
5.2. Propriedades físicas das substâncias puras.....	47
5.3. Obtenção das fases extrato e refinado e suas medidas de densidades experimentais	49
5.4. Curvas binodais e obtenção das equações de ajustes	52
5.5. Frações mássicas das fases extrato e refinado e suas incertezas, distribuição do soluto e seletividade do solvente	59

5.6. Modelagem termodinâmica e simulações das linhas de amarração	69
6. CONCLUSÕES	72
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS	80
APÊNDICE B - METODOLOGIA DE PESAGEM DAS FASES – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS.....	81
APÊNDICE C - METODOLOGIA DE PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS.....	82
APÊNDICE D - TEOR DE ÁGUA DAS SUBSTÂNCIAS PURAS.....	87
APÊNDICE E - MEDIDAS DO TEOR DE ÁGUA NAS LINHAS DE AMARRAÇÃO VIA METODOLOGIA KARL FISCHER A 25 °C	88
APÊNDICE F – VALORES DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO E SELETIVIDADE DO SOLUTO.....	91

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é visto como uma alternativa bastante viável aos combustíveis fósseis convencionais, de acordo com Oliveira *et al.* (2011). Este biocombustível é, como citado por Asoodeh, Eslami e Sadrameli (2019), uma mistura de mono alquil ésteres, os quais podem ser produzidos a partir de óleos vegetais, gordura animal e outras fontes similares. Ainda neste contexto, o biodiesel apresenta algumas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, como por exemplo, ser oriundo de fonte renovável, biodegradável, menos tóxico, emitir menos monóxido de carbono e outros poluentes e possuir menor quantidade de enxofre (MATHEW *et al.*, 2021; MAHESHWARI *et al.*, 2022). No processo produtivo do biodiesel são obtidas como produtos duas fases líquidas majoritárias, a fase biodiesel (superior) e a fase glicerina (inferior), a qual contém o bioglicerol em pureza entre 55-90% m/m e representa cerca 10% m/m da produção, de acordo com Contreras-Andrade *et al.* (2015) e Wan Isahak *et al.* (2015); portanto uma quantidade expressiva.

No Brasil, segundo o Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022), no ano de 2021, o Brasil produziu mais de 6,8 milhões de m³ de biodiesel e mais de 613 mil m³ de glicerina. Com todo esse volume produzido, é importante que a indústria faça a purificação da fase glicerina gerada, visando obter o bioglicerol com pureza compatível com a demanda de outras indústrias, que o utilizam como matéria prima em outros processos produtivos, a exemplo da indústria alimentícia e a de cosméticos (MOTA; PINTO; LIMA, 2017). No entanto, a complexidade química da fase rica em bioglicerol (fase glicerina), oriunda do reator de transesterificação do biodiesel, faz com que a indústria utilize mais de um processo para purificá-la (MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020). Essa fase normalmente contém 65% m/m de glicerol, sendo o restante formado por impurezas. Esta porcentagem depende da rota de produção de biodiesel e do óleo de partida. De fato, Yang, Hanna e Sun (2012) reportaram que a fase glicerina obtida na produção de biodiesel a partir de óleo de girassol possuía apenas 30% m/m de glicerol. A rota de purificação da fase glicerina mais comumente utilizada compreende as seguintes etapas, de acordo com Maquirriain *et al.* (2020):

- (i) Acidificação para pH em torno de 3, com intuito de hidrolisar os sabões e neutralizar o catalizador;
- (ii) Separação dos ácidos graxos livres formados por decantação ou centrifugação;
- (iii) Ajuste do pH para aproximadamente 6;
- (iv) Evaporação para retirada de metanol, o qual é regenerado ao processo, na entrada do reator de transesterificação, e ajuste do teor de água para 10 a 15% m/m.

Com isso, é obtida a chamada glicerina bruta ou glicerina loira. Maquirriain *et al.* (2020) reportam que a glicerina bruta/loira deve conter cerca de 80% m/m de glicerol e de 11 a 15% m/m de água, 0,2% m/m ou menos de metanol e 4% m/m ou menos de matéria orgânica não glicerol (MONG). Ainda, segundo Maquirriain *et al.* (2020), a MONG é uma mistura de diversos compostos orgânicos, como fosfolípidios, pigmentos, sabões, ácidos graxos livres, ésteres metílicos de ácidos graxos, dentre outros. Dentre as impurezas encontradas na glicerina loira, pode-se destacar os compostos odoríferos, como aldeídos e ácidos carboxílicos, gerados a partir da oxidação de ácidos graxos livres. Esses compostos, inclusive, são classificados como

impurezas orgânicas 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).

Para se obter maior pureza e se atingir um maior padrão de qualidade (para além da glicerina bruta/loira), outros processos de purificação são empregados. Dentre eles, a destilação a vácuo, desodorização por esgotamento a vapor e adsorção em carvão ativado (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015; MOTA; PINTO; LIMA, 2017). A glicerina em grau alimentício e farmacêutico (grau USP) tem 99,0 %m/m mínimo, segundo a U.S. Pharmacopeia (USP, 2008). Assim, é possível compreender que obter o bioglicerol com maior pureza exige o uso de processos de demanda de alto custo energético e de utilidades, ou mesmo de agentes de separação, como o material adsorvente (MOTA; PINTO; LIMA, 2017). Isso porque a destilação a vácuo por si só já exige emprego de pressões subatmosféricas e altas temperaturas, condição que também está presente no processo de desodorização por esgotamento com vapor de arraste. Consequentemente, a indústria do biodiesel busca por processos de purificação que sejam menos onerosos, para trazer mais ganho econômico, sendo vital para seu crescimento (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015).

Muito autores têm estudado processos alternativos à destilação a vácuo visando propor novas tecnologias para a indústria do biodiesel que implicarão na redução de custos para purificar a fase rica em bioglicerol, a exemplo da troca iônica e da separação por membranas, como destacaram Mota, Pinto e Lima (2017). Contreras-Andrade *et al.* (2015) publicaram um estudo muito interessante que visou purificar a fase glicerina com duas etapas de extração com solventes. A primeira extração se deu com éter de petróleo e a segunda extração foi feita com tolueno, solventes oriundos de combustível fóssil, o que não seria interessante do ponto de vista da sustentabilidade ambiental. A fase glicerina foi obtida com quase 80% m/m de pureza. No entanto, os autores não reportaram dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para a aplicação dos solventes não renováveis, o que viria a ser uma dificuldade no projeto de um processo industrial de extração por solvente.

Na literatura, até o presente momento e com as buscas realizadas constantemente no período do desenvolvimento deste mestrado, não foram encontrados trabalhos com o fim específico de estudar a desodorização do bioglicerol por extração por solvente, produzindo um conjunto de dados de ELL robusto. Ou seja, que contemple a investigação da extração com solvente como uma possível alternativa para a indústria de biodiesel, na qual sejam utilizadas temperaturas mais brandas, entre 25 e 50 °C, e a pressão atmosférica, utilizando solventes renováveis. Diante do exposto, esta dissertação de mestrado investigou a extração líquido-líquido como alternativa para a desodorização do bioglicerol, produzindo dados inéditos de ELL com sistemas modelos representativos. Para tanto, foram estudados os seguintes sistemas:

- (1) Glicerol + γ -valerolactona (GVL) + ácido valérico a 50 °C
- (2) Glicerol + γ -valerolactona + ácido propanoico a 50 °C
- (3) (Glicerol+H₂O, 16% mássico ou 50% molar) + γ -valerolactona + ácido valérico a 25 °C.

Os solutos ácido valérico (C5) e ácido propanoico (C3) foram selecionados por fazerem parte da classe orgânica dos ácidos carboxílicos, que são indicados como

produtos de oxidação dos ácidos graxos livres (USP, 2008) encontrados na fase glicerina como componente do MONG, de acordo com Maquirriain *et al.* (2020). O ácido butírico, que é apontado pelo Food Chemical Codex (USP, 2008) já foi investigado em outro trabalho de mestrado (XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022), não concluído até o presente momento.

A GVL foi selecionada como solvente por ser uma substância de origem natural, presente por exemplo em frutas, e que pode ser obtida a partir da biomassa lignocelulósica (KLAJMON *et al.*, 2015; SIDDIQUI *et al.*, 2022; SOSZKA *et al.*, 2022). Além disso, a GVL apresenta ausência de azeótropo com a água, baixa toxicidade e alta temperatura normal de ebulição (DANTAS; CERIANI, 2022a). Diante de seus atributos, a GVL tem despertado grande interesse de aplicações industriais diversas. No contexto de aplicação em processos de extração por solvente, o Laboratório de Propriedades Termodinâmica da FEQ/UNICAMP tem estudado e elucidado o comportamento de equilíbrio líquido-líquido da GVL em sistemas binários e ternários com o n-tetradecano como diluente (DANTAS, 2022).

Klajmon *et al.* (2015) estudaram experimentalmente o comportamento do equilíbrio líquido-líquido binário da GVL com alguns hidrocarbonetos. Além disso, Klajmon *et al.* (2016) destacaram que, dado o potencial da GVL em aplicações industriais, havia até à época poucos estudos de equilíbrio líquido-líquido de misturas contendo essa substância em contextos industriais. Os autores modelaram os dados obtidos por meio do modelo *NRTL* com êxito. Em termos de equilíbrio líquido-líquido ternário, diversos autores têm expandido a fronteira do conhecimento com sistemas contendo a GVL, reportando dados experimentais e parâmetros de interação binária inéditos na literatura. Por exemplo, Côrrea, Soares e Ceriani (2019) estudaram o sistema ternário n-tetradecano + GVL + (ácido butanoico, ácido hexanoico e miristato de metila) a 25 °C e Dantas e Ceriani (2022a) estudaram a GVL como um potencial solvente verde para a extração de ácidos carboxílicos e álcoois de uma fase rica em n-tetradecano a 25 °C. Em ambos os estudos, a GVL conseguiu extrair os solutos com êxito e sendo seletiva a estes. Estudos em temperatura de 50 °C com a GVL em contexto de ELL ainda são escassos na literatura, assim como estudos voltados para aplicação da GVL dentro da indústria de biodiesel. Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) estudaram o sistema glicerol + GVL + ácido butanoico a 50 °C, visando a extração do ácido da fase rica em glicerol, com potencial de aplicação da desodorização do bioglicerol por extração por solvente. Os resultados reportados pelos autores indicaram que a GVL tende a extrair o soluto oxigenado com êxito e boa seletividade, demonstrando potencial para aplicação, sendo necessário novos estudos para ampliar o entendimento do ELL.

Neste contexto, o objetivo deste projeto de mestrado foi investigar a GVL na desodorização do bioglicerol por extração do solvente, produzindo dados de equilíbrio líquido-líquido inéditos para averiguar se, de fato, a GVL é um solvente hábil para extrair solutos oxigenados da fase rica em glicerol. Em especial, investigar o equilíbrio líquido-líquido do sistema contendo glicerol + H₂O a 16% mássico como diluente, uma vez que essa mistura binária já é obtida no processo industrial de purificação da fase glicerina (MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020) e é termodinamicamente estável, de acordo com os estudos de Zaoui-Djelloul-Daouadji *et al.* (2014). Além disso, modelar matematicamente os resultados obtidos pelos modelos termodinâmicos *UNIQUAC* e *NRTL* para determinar parâmetros de interação binária das substâncias envolvidas, visando analisar se esses modelos são ferramentas capazes de reproduzir os resultados experimentais. Por fim, testar se o *UNIFAC-DMD* e o *COSMO-SAC* são

ferramentas preditivas eficazes para reproduzir o estado de equilíbrio dos sistemas estudados.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo de mestrado foi de elucidar o comportamento de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelos (ternários e pseudoternário) visando avaliar a possibilidade de a desodorização do bioglicerol ocorrer por extração líquido-líquido. Além disso, para alcançar esse objetivo principal, houve os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar se a GVL é um solvente capaz de extrair solutos oxigenados de curta cadeia carbônica do glicerol puro a 50 °C.
- Avaliar se a mistura binária glicerol+H₂O 16% mássico (50% molar), que já é obtida na indústria, apresenta comportamento de equilíbrio, como parte em um sistema modelo, mais favorável para a extração líquido-líquido.
- Determinar os parâmetros de interação binária para os modelos *NRTL* e *UNIQUAC*.
- Avaliar a capacidade de determinar o equilíbrio dos sistemas modelos por meio dos métodos preditivos *UNIFAC-DMD* e *COSMO-SAC*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

O biodiesel é um substituto do diesel de petróleo (MATHEW *et al.*, 2021), consistindo de uma mistura de éster alquílicos de ácidos graxos produzida industrialmente por reação de transesterificação, reagindo óleos de fontes diversas, gorduras animais ou restos de óleo de cozinha com álcool em excesso (OLIVEIRA *et al.*, 2011; BASHIR *et al.*, 2022), formando o biodiesel e o bioglicerol, seu principal coproduto (MAQUIRRIAIN *et al.* 2020). Rocha *et al.* (2014) afirmam que na indústria, a rota mais comum para produção do biodiesel é a metílica, ou seja, utilizando o metanol como o álcool da reação, devido ao custo desse álcool ser considerado baixo. No entanto, o etanol pode ser uma alternativa, tanto por ser bastante produzido no Brasil como também por ser obtido de fonte renovável, tornando o processo produtivo do biodiesel ainda mais sustentável (ROCHA *et al.*, 2014). Inclusive já houve estudos voltados para o equilíbrio líquido-líquido entre o biodiesel, o etanol e o glicerol (MAQUIRRIAIN *et al.* 2020; FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2012; ROCHA *et al.*, 2014).

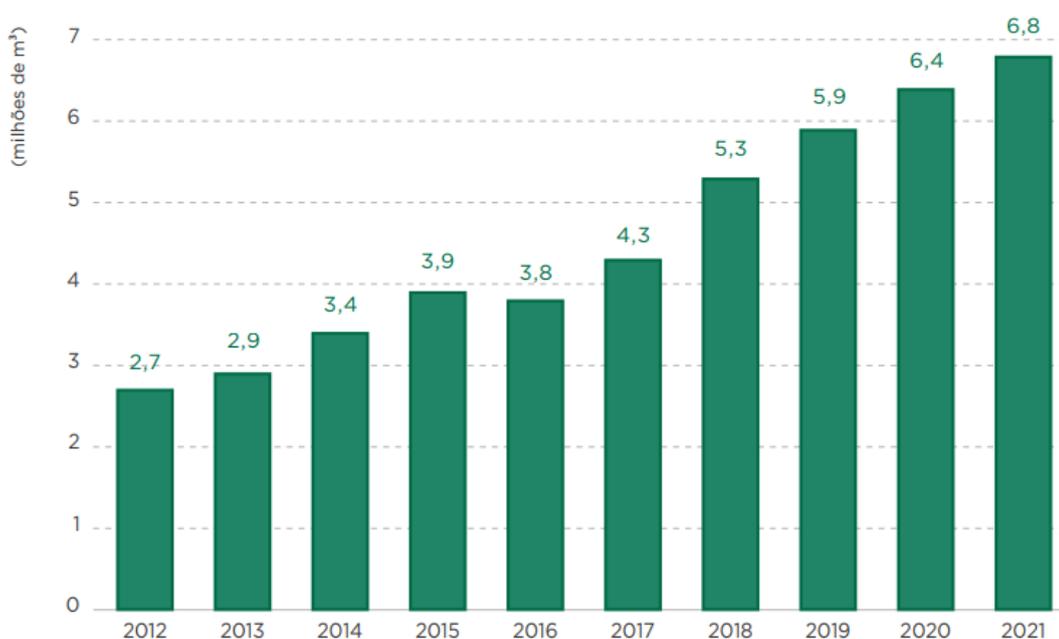
Por ser obtido de óleos de origem vegetal e gordura animal, o biodiesel é considerado um combustível mais sustentável que os derivados do petróleo. De acordo com Singhabhandhu e Tezuka (2010), esse biocombustível possui temperatura

normal de ebulição relativamente alta, configurando vantagem para seu transporte e armazenamento, em relação ao diesel de petróleo. Além disso, o biodiesel tem sido um dos principais agentes para substituição de combustível fóssil também por ser biodegradável e não tóxico, como afirmam Merzougui *et al.* (2015). De fato, Singhabhandhu e Tezuka (2010) e Bashir *et al.* (2022) enfatizaram que o biodiesel como uma fonte alternativa de energia apresenta diversas vantagens, dentre elas se destacam: (i) diminuição de emissão de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa, (ii) eficiente aproveitamento de recursos naturais e de resíduos de óleos e gorduras, (iii) diminuição na quantidade de importação de combustíveis fósseis, (iv) diminuição do impacto da volatilidade do mercado de petróleo e (v) ser livre de enxofre e compostos aromáticos.

Com isso a produção de biodiesel por todo o mundo vem ganhando destaque e ênfase, com intuito de buscar um futuro mais sustentável e atender as demandas sociais e os acordos internacionais. No entanto, produzir biodiesel é desafiador, visto que durante a produção há diversos equilíbrios de fases, sendo um dos mais notórios o equilíbrio líquido-líquido (ELL) estabelecido entre a fase biodiesel e a fase glicerina, o qual já foi estudado por diversos autores por meio de testes com sistemas modelos. Dentre estes autores, Oliveira *et al.* (2011) estudaram o comportamento de ELL do sistema composto por biodiesel de óleo de canola + etanol + glicerol, buscando elucidar como se dá a separação de fases, determinando regiões de miscibilidade entre as substâncias e suas curvas binodais de linhas de amarração, nas temperaturas de 303,15 K, 318,15 K e 333,15 K. Outro exemplo são Rocha *et al.* (2014), que estudaram o ELL do sistema ternário biodiesel de óleo de palma + etanol + glicerol/água a 298,15 K e 323,15 K, com objetivo de determinar o comportamento de equilíbrio e a separação de fases para a purificação do biodiesel produzido por rota etílica. Estes trabalhos foram destacados por buscarem ampliar a tecnologia de produção de biodiesel no Brasil utilizando o etanol que é produzido como um dos componentes do processo produtivo e por terem utilizado biodiesel de fontes de óleo abundantes no país, assim prestando grande contribuição científica para a indústria nacional.

Ainda nesse contexto, a produção nacional de biodiesel vem sendo impulsionada por incentivos governamentais e normas regulatórias ano após ano. Como resultado, de acordo com o Anuário Estatístico referente ao ano de 2021, divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022), a porcentagem de biodiesel adicionada ao óleo diesel em 2021 variou de 10% a 13% e a produção desse biocombustível de 2012 a 2021 mais que dobrou de volume, como mostra a Figura 1 a seguir que foi retirada da página 195 do anuário citado.

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel B100 no Brasil de 2012 a 2021 de acordo com a ANP.



Fonte: Anuário Estatístico de 2022 da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2022).

Dados governamentais revelam que, em 2022, a produção nacional de biodiesel sofreu uma leve queda em relação ao ano de 2021, tendo sido produzido 6.254.736 m³. Já em 2023, com os dados publicados até o mês de março, também vem sendo registrada uma leve queda, tendo o país produzido até então 1.435.452 m³ do biocombustível. De forma mais específica, ainda de acordo com o Anuário Estatístico da ANP, no ano de 2021, a região sudeste era apenas a quarta maior produtora de biodiesel no país. O estado de São Paulo é o maior produtor da região sudeste, no entanto sua produção vem sofrendo queda desde o ano de 2018, quando produziu mais de 233 mil m³, contra os pouco mais de 175 mil m³ produzidos em 2021. Mas, indo na contramão, o setor de biodiesel no estado de São Paulo vem se desenvolvendo. Como noticiado pela União Nacional da Bioenergia em matéria de julho de 2022, a JBS biodiesel, principal produtora do estado, localizada no município de Lins, abriu uma unidade que dobrou a capacidade de produção de biodiesel pela companhia. Segundo a ANP a capacidade de produção dessa empresa em 2021 foi de 560,2 m³/dia.

Ainda com relação à expansão da produção de biodiesel em São Paulo e no Brasil como um todo, há implementada no âmbito do Congresso Nacional a Frente Parlamentar Mista do Biodiesel (FPBio) e, a nível do executivo federal, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Essas entidades irão discutir o cronograma de crescimento da adição do biodiesel no óleo diesel, com o objetivo de aumentar o percentual do biocombustível adicionado de 10% para 15% nos primeiros meses do ano de 2024 (APROBIO, 2023). A FPBio atualmente defende que, para o ano de 2026, o objetivo é que o percentual adicionado chegue a 20%. Ainda nesse sentido, o atual líder da FPBio, o deputado Alceu Moreira (MDB-RS), diz que há pretensão por parte da entidade de buscar financiamento para estudos na área de tecnologia do biodiesel e futuramente também em desenvolvimento de motores 100% utilizadores de biodiesel (APROBIO, 2023). Aliás, agora em 2023, a ANP concedeu autorização para

uso experimental de biodiesel puro em até 300 caminhões da empresa Amaggi, um passo bastante inovador.

Por fim, vale destacar o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o qual é um programa interministerial do Governo Federal, possui como diretrizes principais: (i) implantar um programa sustentável, promovendo a inclusão produtiva da agricultura familiar, (ii) garantir preços mínimos, qualidade e suprimento e (iii) produzir o biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, fortalecendo as potencialidades regionais (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA, 2023). O programa tem ênfase em dar suporte à agricultura familiar, inclusive criando o Selo Biocombustível Social que visa promover o fortalecimento da agricultura familiar na produção de biodiesel (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA, 2023).

Portanto, o Brasil tem buscado avançar na produção de biodiesel, orientado por metas internacionais de cunho ambiental e pela demanda interna de desenvolvimento econômico, social e ambiental. No entanto, é preciso o país avançar no financiamento e fomento de políticas públicas e projetos de desenvolvimento tecnológico, que são objetivos do governo, do setor produtivo e da sociedade.

3.2. Bioglicerol

No início dos anos 2000, o mercado do glicerol bruto tinha como principal fornecedor a indústria oleoquímica e o mercado encontrava-se estável no ano de 2003, como citam Ye e Ren (2014). Os autores mencionam ainda que esse cenário mudou bastante a partir de 2004, com o crescimento acelerado na produção de biodiesel por todo o mundo, até que em 2006, a indústria de biodiesel já se consolidava como a principal fornecedora do glicerol bruto. De acordo com Hájek e Skopal (2010), na produção de biodiesel por transesterificação, duas fases líquidas são obtidas: uma fase superior que é rica em biodiesel e uma fase inferior, a qual é rica em glicerol e diversos outros compostos. O bioglicerol é o glicerol (ou glicerina) oriundo da produção de biodiesel. Este é o principal coproduto obtido na produção desse biocombustível, sendo obtido normalmente numa proporção de 10% em massa com relação à matéria prima inicial (MOTA; PINTO; LIMA, 2017; MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020).

O glicerol pode ser aplicado em diversas indústrias e processos produtivos, sendo um composto químico muito versátil para produção de diversos outros produtos. Segundo Contreras-Andrade *et al.* (2015), o glicerol é aplicado na produção de polímeros, medicamentos, alimentos, cosméticos, entre outros. Ye e Ren (2014), destacam que novos estudos visando a conversão do glicerol em produtos químicos de valor agregado seriam vitais para poder dar um destino adequado à quantidade exorbitante de glicerol que estava sendo produzida em um ritmo acelerado, devido ao forte crescimento da indústria de biodiesel. Os autores citam algumas aplicações importantes do glicerol, por exemplo, a conversão do glicerol em ácido láctico via fermentação e via reação catalítica, produção de acroleína e ácido acrílico e produção de propileno glicol via reação catalítica. Portanto, o glicerol possui diversas aplicações

industriais, claro que dependendo de seu grau de pureza, e possivelmente outras irão surgir.

Então, dado que há uma grande produção de bioglicerol e que este possui muitas aplicações industriais, torna-se interessante que a própria indústria de biodiesel purifique a fase glicerina obtida em seu processo produtivo para poder agregar valor a seu principal coproduto, tornando a indústria mais viável e favorecendo seu crescimento e expansão. No entanto, purificar a fase glicerina tem se mostrado uma tarefa bastante complicada para a indústria. Um dos fatores que gera dificuldade, de acordo com Contreras-Andrade *et al.* (2015), são os altos custos dos processos de purificação, o que tem levado a indústria a preferir não fazer a purificação e tentar comercializar o glicerol do jeito que este é obtido. Outro fator muito relevante é que o processo de purificação em si é bastante complexo, sendo necessárias diversas etapas para atingir graus de pureza diferentes para o bioglicerol. Isso porque, a fase glicerina gerada na produção de biodiesel possui composição química bastante complexa. Yang, Hanna e Sun (2012) explicam que a composição da fase glicerina varia de acordo com diversos fatores, a citar o tipo de catalizador empregado na transesterificação e a eficiência dessa reação (rendimento), a eficiência da separação da fase biodiesel da fase glicerina, impurezas contidas nas matérias primas do processo, entre outras. Com isso, apesar da fase glicerina ser rica em bioglicerol, é encontrada nesta outros compostos químicos em diferentes concentrações.

Yang, Hanna e Sun (2012) citaram que Hansen *et al.* (2009) estudaram a composição química de 11 amostras de fase glicerina, ou glicerol bruto como chamaram os autores, provenientes de 7 produtores de biodiesel da Austrália. Os autores reportaram que a composição do bioglicerol nessas amostras variaram de 38% a 96% em massa, ainda contendo percentuais de metanol acima de 14%. Asadur-Rehman *et al.* (2008) obtiveram glicerol bruto por meio da produção de biodiesel partindo de óleo de girassol com composição de bioglicerol de 30% m/m, metanol 50% m/m, dentre outras impurezas. Então, não há um padrão de composição química bem definida para a fase glicerina. Além disso, os compostos e impurezas presentes nesta fase possuem natureza química bem distintas, o que faz com que para que haja a separação desses compostos e impurezas, mais de um processo de separação seja empregado.

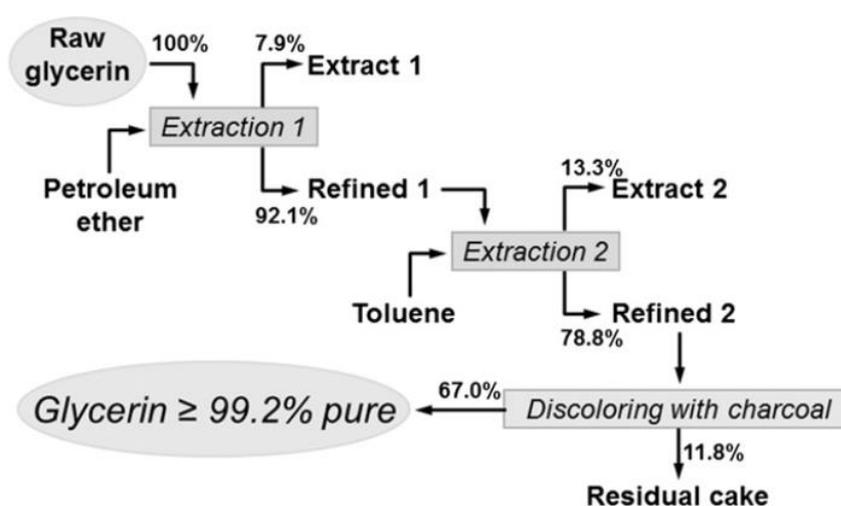
Ainda nesse contexto, Maquirriain *et al.* (2020) argumentaram que a fase glicerina formada a partir da transesterificação usando catálise alcalina e homogênea contém aproximadamente 65% m/m de glicerol e o restante é composto por metanol, catalizador, sabões, água, fosfolípidios, dentre outros. Os autores ainda afirmaram que a purificação da fase glicerina segue, tipicamente, a seguinte rota:

1. Acidificação para chegar a pH de aproximadamente 3, com o objetivo de hidrolisar sabões e neutralizar o catalizador.
2. Decantação ou centrifugação, cuja finalidade é de separar os ácidos graxos livres formatos na etapa 1.
3. Ajuste do pH para aproximadamente 6
4. Evaporação, para retirar o metanol e ajustar o teor de água para ficar entre 11 e 15%.

Segundo Maquirriain *et al.* (2020), para a pureza alcançada essa fase é normalmente chamada de glicerina bruta ou glicerina de grau técnico. Sua composição é de aproximadamente 80% m/m de glicerol, 11-15% m/m de água, <0,2% m/m de metanol, 4-5% m/m de sais e <4% m/m de matéria orgânica não glicerol, também chamado de MONG. A composição específica desse MONG não é bem conhecida ainda e consiste em toda a matéria orgânica presente na fase glicerina que não seja o glicerol, por exemplo os ácidos graxos livres que não tenham sido eliminados 100% por meio da decantação ou centrifugação, produtos de oxidação dos ácidos graxos, fosfolipídios, entre outras substâncias. Ademais, os autores enfatizam que há diferentes graus comerciais de glicerina, quais sejam o US Pharmacopeia (USP), quimicamente pura, grau alimentício, alta gravidade, dinamite e a glicerina bruta, que é a única a não possuir concentração de glicerol acima de 95% m/m. Para obter o bioglicerol com pureza superior e atender aos demais graus comerciais, outros processos de purificação precisam ser realizados a partir da glicerina bruta. A forma mais usual de obter o bioglicerol com maior pureza é a destilação a vácuo (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015; MOTA, PINTO; LIMA, 2017; MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020). Outros processos podem ser realizados para aumentar a pureza como a desodorização por esgotamento com vapor de arraste e adsorção em carvão ativado.

No entanto, estes processos representam um grande custo para a indústria e há muito gasto energético e com utilidades. Além disso, alguns dos processos citados, a exemplo da destilação a vácuo e a desodorização, requerem condições severas de operação, aumentando o risco de acidente no âmbito industrial. Diante disso, alguns autores têm buscado desenvolver processos de separação alternativos para que sejam aplicados na purificação da fase glicerina. Mota, Pinto e Lima (2017) citaram a troca iônica e a separação por membrana como possíveis alternativas em estudo. Contreras-Andrade *et al.* (2015) estudaram a extração líquido-líquido como alternativa para purificar a fase glicerina, obtendo resultados promissores. Na ocasião os autores realizaram duas extrações em sequência utilizando éter de petróleo e tolueno, como mostra a Figura 2 a seguir retirada do artigo publicado.

Figura 2 – Extração sequencial para purificação do bioglicerol realizada por Contreras-Andrade *et al.* (2015).

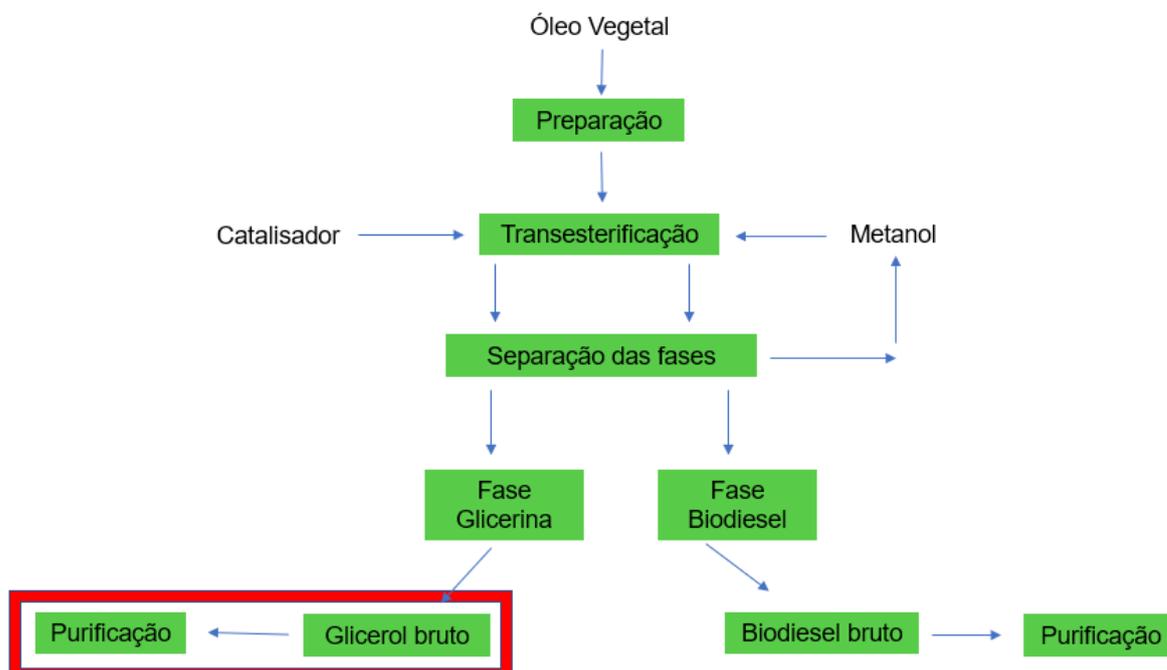


Fonte: Contreras-Andrade *et al.* (2015).

Os autores não realizaram um estudo de equilíbrio líquido-líquido, já que dados de equilíbrio não foram reportados, o que é fundamental para projetar processos de separação. No entanto, dado o bom resultado reportado pelos autores, nota-se que a extração líquido-líquido pode ser uma alternativa para o futuro. Para tanto, novos estudos precisam ser realizados, não apenas da extração em si, mas contendo dados de equilíbrio para dar suporte a um possível projeto industrial.

Então, diante do exposto, a presente dissertação de mestrado teve por objetivo principal contribuir com o processo de purificação da fase glicerina, mais especificamente voltado para a etapa de desodorização do bioglicerol, como uma tentativa de substituir o esgotamento por vapor de arraste por uma extração líquido-líquido, mas primeiramente produzindo dados de equilíbrio, investigando como esse é alcançado, sob quais condições de temperatura é possível operar de forma eficiente e testando um solvente sustentável como é o caso da GVL (KLAJMON *et al.*, 2015; DANTAS; CERIANI, 2022a). Olhando para a produção de biodiesel como um todo, na Figura 3 abaixo é apresentada a etapa em específico na qual o trabalho desenvolvido na presente dissertação se encaixa.

Figura 3 – Etapa da produção do biodiesel e do bioglicerol na qual se insere os estudos realizados na presente pesquisa.



Fonte: autoria própria.

Indo além, vale ressaltar que o Brasil possui demanda de tecnologia para purificação da fase glicerina, uma vez que a produção de biodiesel cresceu consideravelmente no país na última década, e com ela veio também o crescimento na produção do bioglicerol, como mostram os dados do o anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022). Em 2012, o Brasil produziu um total de pouco mais de 274 mil m³ de glicerol gerado na produção

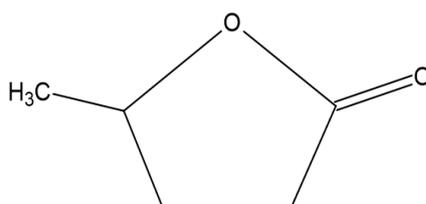
de biodiesel. No ano de 2021, o volume total produzido foi de mais de 613 mil m³. Portanto, um crescimento forte para o período em questão.

Até o presente momento, não foram encontrados na literatura estudos publicados contendo estudo de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo voltados para a purificação do bioglicerol, mais especificamente da etapa de desodorização. A única publicação com esse fim encontrada foi a realizada por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) que estudaram o equilíbrio do sistema modelo composto por glicerol + GVL + ácido butírico na temperatura de 50 °C. Com isso, o trabalho de mestrado aqui dissertado vem a prestar essa contribuição com a grande área da termodinâmica, mas principalmente prestar uma contribuição relevante para a indústria produtora de biodiesel no Brasil.

3.3. Estado da arte da molécula γ -valerolactona

A γ -valerolactona (GVL) é um composto de origem natural, que pode ser encontrado, por exemplo, em frutas (KLAJMON *et al.*, 2015), mas que também pode ser obtido via conversão de biomassa lignocelulósica e derivados, como o ácido levulínico por meio da reação de hidrogenação na presença de catalizador (SIDDIQUI *et al.*, 2022; SOSZKA *et al.*, 2022), sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 4 abaixo. Além disso, como discutido por alguns autores, a GVL desperta grande interesse industrial por esta ter baixa pressão de vapor, baixa toxicidade, ser renovável e biodegradável, não formar azeótropo com a água, ser fácil e segura para armazenamento e ter alto conteúdo energético (SOSZKA *et al.*, 2022; HORVATH *et al.*, 2008), que a faz ser competitiva com etanol, por não formar azeótropo com a água e ter potencial para ser um aditivo alternativo para biocombustíveis. De acordo com Siddiqui *et al.* (2022), a GVL também tem ganhado bastante atenção por possuir aplicação como ingrediente alimentício, solvente e uma plataforma química para produção de diversos outros compostos de interesse industrial. Portanto, diversos estudos têm sido publicados visando a produção de GVL por rotas sintéticas das mais diversas e com diferentes catalizadores (SIDDIQUI *et al.*, 2022; GOLUBEVA; MAXIMOV, 2021), visando futuramente sua produção em larga escala industrial.

Figura 4 – Estrutura molecular da γ -valerolactona.



Fonte: autoria própria.

No contexto de estudo de equilíbrio líquido-líquido (ELL), a GVL tem sido estudada por alguns autores com objetivo de aplicação na área de combustíveis e síntese Fischer-Tropsch (KLAJMON *et al.*, 2016; DANTAS; CERIANI, 2022). Com a expectativa de elucidar o comportamento da GVL como um possível aditivo para

combustíveis, por exemplo a gasolina, Klajmon *et al.* (2015) estudaram o comportamento de equilíbrio de misturas binárias de hidrocarbonetos (n-heptano, n-decano, n-dodecano, ciclohexano e 2,4,4-trimetil-1-penteno). De acordo com os autores, a GVL apresentou menor solubilidade com os hidrocarbonetos estudados que o etanol, fato que é bastante relevante, porque nesse caso o etanol continua sendo um aditivo melhor. Ademais, os autores modelaram os dados experimentais com o modelo *NRTL* e produziram dados de parâmetros de interação binária inéditos, sendo de grande ajuda para modelagem de processos de separação.

Alguns autores também têm estudado a GVL como um solvente verde e alternativo para extração de substâncias consideradas impurezas em processos, como o próprio Fischer-Tropsch, e para produção de dados de ELL, comportamento das substâncias em equilíbrio e determinação de parâmetros de modelos de coeficientes de atividade (DANTAS; CERIANI, 2022a; CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; PAZ; CÔRREA; CERIANI, 2020). Nestes trabalhos, produzidos pelo grupo de pesquisa liderado pela professora Roberta Ceriani, têm sido corriqueira a conclusão de que a GVL é um solvente capaz de extrair compostos oxigenados e de cadeia carbônica curta, a exemplo de ácidos carboxílicos – ácido butanoico, pentanoico e hexanoico –, de cetonas – propanona, 2-butanona e 2-heptanona –, e de álcoois – 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol (DANTAS; CERIANI, 2022a,b; CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; PAZ; CÔRREA; CERIANI, 2020). O que tem sido bem discutido por esses e por outros autores, é que a GVL com sua estrutura química é uma molécula muito hábil para interagir com diversas classes de compostos orgânicos. Sua estrutura química de caráter polar e apolar a torna muito atrativa para processos de extração líquido-líquido. A GVL possui um grupo éster de caráter polar, podendo formar interações do tipo dipolo-dipolo com outras moléculas e sua parte alquílica apresenta uma região de dispersão de forças, formando interações do tipo de Van der Waals (DANTAS; CERIANI, 2022a). Tudo isso ajuda a explicar o porquê a GVL é capaz de extrair compostos oxigenados de curta cadeia carbônica tanto de uma fase rica em n-tetradecano como de uma rica em glicerol (XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022) ou glicerol+H₂O 16% mássico, como será apresentado nos resultados obtidos neste trabalho.

Estudos de ELL com sistemas contendo a GVL também apresentam grande importância para melhoria dos métodos preditivos, como o *UNIFAC* e suas versões posteriores, a exemplo do *UNIFAC-Dortmund*, *UNIFAC-Lyngby*, dentre outros (KLAJMON *et al.*, 2016). Ainda de acordo com esses autores, predições de ELL são comumente pouco confiáveis e os métodos frequentemente apresentam falhas, mesmo os que são baseados em número muito expressivo de dados experimentais de diversas misturas. Os autores citam que as principais falhas estão na predição da curva binodal. Outro fator muito interessante citado pelos autores é que os parâmetros de grupo da GVL não estão disponíveis na literatura não comercial, ou seja, não são dados de base aberta, nesse caso em especial, imagina-se que estavam se referindo ao *The UNIFAC Consortium*. No entanto, os estudos publicados de ELL da GVL em contextos de misturas de interesse industrial, irão colaborar com a melhoria dos métodos preditivos no geral, pois a partir de novos dados experimentais, os modelos podem ser aprimorados para representar de forma mais precisa as interações dos grupos da GVL com os demais. Zaitseva *et al.* (2016) concluíram em seus estudos de

equilíbrio líquido-vapor (ELV) de GVL-H₂O, que a determinação experimental dos dados de equilíbrio foi mandatória, pois os modelos preditivos, dentre eles o *UNIFAC-Dortmund* e o *COSMO-RS*, não se mostraram confiáveis para predição do equilíbrio do sistema estudado. Recentemente, valores de parâmetros de interação de grupos da GVL para o método *NIST-UNIFAC* foram obtidos por Dantas (2022) e Dantas; Ceriani (2022a) sendo o primeiro autor a obter esses resultados, representando um avanço muito importante para os modelos preditivos.

Seguindo o conhecimento e as conclusões apresentadas nestes trabalhos citados, a capacidade da GVL em extrair ácidos carboxílicos e a necessidade de estudar o processo de extração líquido-líquido como alternativa para as biorrefinarias purificarem a glicerina, surgiu a ideia de estudar habilidade da GVL como um solvente para extrair ácido valérico (C5) e ácido propanoico (C3) do glicerol, visto que a GVL apresenta propriedades físicas e químicas bastante promissoras para aplicações industriais mais sustentáveis. Além disso, Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) comprovaram que a GVL consegue extrair de forma satisfatória o ácido butírico do glicerol puro na temperatura de 50 °C. Portanto, servindo de embasamento para continuar mapeando o comportamento de ELL da GVL com compostos de interesse da indústria de biodiesel, fortalecendo, dessa forma, conhecimentos importantes para o setor de bioenergia.

3.4. Estado de equilíbrio e equilíbrio de fases

O conhecimento dos princípios e dos conceitos da termodinâmica de equilíbrio, a modelagem termodinâmica em si e como se dá o correto equacionamento do estado de equilíbrio de um sistema, são aspectos fundamentais para as engenharias química e de processos. No geral, projetos de processos de separação de misturas dependem de estudos prévios de equilíbrio para serem corretamente desenvolvidos, com a finalidade de separar os componentes desejados nas condições de operações (temperatura e pressão) adequadas. Isso se aplica, por exemplo, ao processo de destilação, separação via vaso flash, a extração líquido-líquido, dentre outras.

O estado de equilíbrio pode ser definido como o estado no qual o sistema não apresenta mais tendência de mudança espontânea em suas propriedades macroscópicas (TASSIOS, 1993; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Por vezes, macroscopicamente não são observadas mudanças acontecendo no sistema, no entanto, a nível molecular, há interações ocorrendo, de forma que as propriedades daquele sistema estejam mudando com o passar do tempo, como acontece na troca de massa, por exemplo. No estado de equilíbrio, diz-se que as forças motrizes da termodinâmica, como chamava o saudoso professor Nagel Alves Costa da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), estão constantes. Estas são a temperatura, a pressão e o potencial químico. Por sua vez, estas são as geradoras da transferência de calor, de momento e de massa, respectivamente, dentro do sistema termodinâmico. Então, considerando um sistema de π fases, tem-se que

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

$$p^I = p^{II} = \dots = p^\pi \quad (2)$$

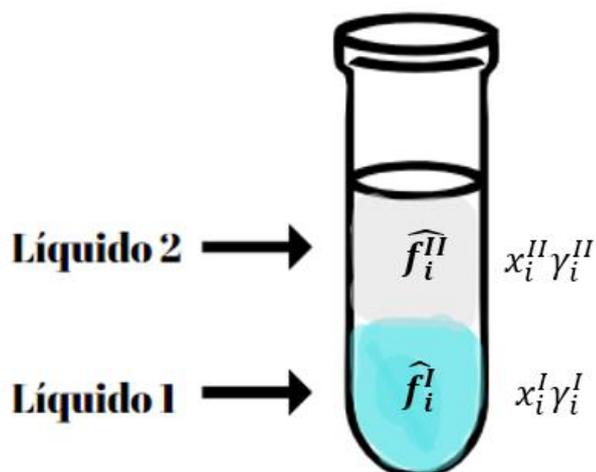
$$\mu^I = \mu^{II} = \dots = \mu^\pi \quad (3)$$

No entanto, o estado de equilíbrio pode ser perturbado, fazendo com que o sistema sofra uma alteração, podendo ou não retornar ao estado de equilíbrio ao qual se encontrava. Se, após a alteração sofrida, o sistema e suas vizinhanças consigam retornar aos seus estados originais utilizando a mesma quantidade de energia, diz então que o sistema sofreu uma alteração reversível. Do contrário, tem-se que sofreu uma alteração irreversível.

Trazendo para o contexto de sistemas contendo líquidos, a termodinâmica de equilíbrio consegue descrever bem a miscibilidade, a solubilidade e o equilíbrio de fases (MATSOUKAS, 2012). Dois ou mais líquidos quando misturados podem ou não formar mais de uma fase líquida. Há diversos casos em que dois líquidos são misturados e são estáveis nessa condição. No entanto, há casos em que ao se adicionar um terceiro agente líquido nessa mistura, este irá promover uma separação de fases, dando então origem a 2 fases líquidas. Em termos da energia de Gibbs, pode-se dizer que o sistema está na condição de equilíbrio, juntos ou em fases separadas, se é obedecido que essa energia é mínima e que $dG = 0$ e $d^2G > 0$. Desta forma, surge então um equilíbrio líquido-líquido dentro do sistema, que é um fenômeno muito estudado, pois é útil a nível industrial, já que são o conhecimento desse fenômeno que leva à operação de separação denominada de extração líquido-líquido.

Matsoukas (2012) discute que líquidos apresentam miscibilidade parcial quando a interação entre eles a partir de uma determinada composição de um no outro não é favorável, isto é, possuindo fortes desvios positivos em relação à idealidade. Com isso, a miscibilidade total não é possível de ser alcançada. Ainda de acordo com o autor, quando dois líquidos são misturados e formam duas fases líquidas separadas, isso reflete que estarem separados é um estado termodinâmico e energético mais favorável para ambos. Se um desses componentes vier a ser adicionado no sistema líquido em equilíbrio, este irá se particionar dentre as duas fases. Mas, essa distribuição não se dá de forma ao acaso ou de forma aleatória. Ela é governada pelo critério da isofugacidade (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000; MATSOUKAS, 2012). Esse critério requer que a fugacidade de um componente seja a mesma em ambas as fases, como ilustra a Figura 5 abaixo, em que x é fração molar, \hat{f}_i é fugacidade do componente i na mistura e γ_i é o seu coeficiente de atividade.

Figura 5 – Equilíbrio de fases e critério de isofugacidade para um sistema com duas fases líquidas.



Fonte: autoria própria.

Então, o critério de isofugacidade estabelece que

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

Considerando que a temperatura do sistema como um todo está em equilíbrio (condição isotérmica), temos que as pressões de saturações dos componentes do sistema também são as mesmas. Então, pode-se escrever que

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (5)$$

Dessa forma, essas duas equações acima nos fornecem duas informações muito interessantes, quais sejam: 1) se houver um meio apropriado para calcular os coeficientes de atividade, é possível determinar e conhecer as composições do estado de equilíbrio e 2) havendo um meio de determinar experimentalmente as composições do equilíbrio, é possível realizar cálculos dos coeficientes de atividade. Assim, as composições de equilíbrio líquido-líquido foram determinadas em laboratório e por meio do *software Aspen Plus* v.10 foram realizados cálculos de regressão, que determinaram parâmetros de interação binária para modelos termodinâmicos no âmbito do cálculo dos γ_i .

Um conceito fundamental dentro da termodinâmica de equilíbrio é o conceito de atividade. A atividade é oriunda das interações das substâncias dentro de uma solução real e pode ser considerada como uma forma de composição corrigida ou composição efetiva de uma substância em uma fase. Tomando os conceitos e definições matemáticas da fugacidade e considerando um estado real qualquer e um estado de referência, tem-se a equação abaixo, em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, o argumento do logaritmo são as fugacidades do componente i na mistura em um estado qualquer e em um estado padrão, \hat{f}_i e \hat{f}_i^o , respectivamente, \bar{G}_i e \bar{G}_i^o são a energia livre de Gibbs parcial molar para um componente i num estado qualquer e no estado padrão, assim como μ_i e μ_i^o são os potenciais químicos de um composto i nos mesmos estados citados anteriormente (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000).

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right) \quad (6)$$

Para um sistema líquido, lançamos mão então da atividade a_i , de forma que esta pode ser definida por

$$a_i = x_i \gamma_i(T, P, x) \quad (7)$$

Ou seja, de fato a atividade é uma composição x_i que é corrigida pelo coeficiente de atividade γ_i que tem justamente por função contabilizar o caráter não ideal da solução. Para calcular apropriadamente o γ_i , são necessários modelos matemáticos que levem em conta conceitos fundamentais como interações moleculares, forças intermoleculares, tamanho e formas das moléculas dos sistemas e as interações energéticas entre elas. Por meio desses modelos, poder-se-ia então resolver a Equação 5 e determinar as composições de equilíbrio de um sistema. No entanto, para muitas interações entre pares de moléculas, alguns modelos não possuem os valores dos parâmetros de interação entre elas determinados. Uma forma de contornar isso, seriam os métodos preditivos baseados no conceito de contribuição de grupos, que utilizam parâmetros de interação entre grupos funcionais das moléculas, mas são métodos que ainda precisam de aprimoramento para fornecer resultados consistentes para sistemas contendo moléculas menos usuais ou de grande interesse industrial, como é o caso da GVL e do glicerol. Esse tema em específico será melhor abordado na próxima subseção.

3.5. Modelos moleculares e métodos preditivos para cálculo do coeficiente de atividade

Atualmente, são diversos modelos termodinâmicos e matemáticos que existem para realizar cálculos de equilíbrio. Os mais simples são baseados em séries de potência como Margules 2 e 3 sufixos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999), no entanto não são capazes de descrever com precisão sistemas até que relativamente simples, pois seu arcabouço teórico é limitado. Então, com a constante necessidade de se obter melhores descrições do estado de equilíbrio de misturas de interesse industrial, principalmente da indústria petroquímica, novos modelos surgiram com arcabouço teórico mais robusto.

Um desses modelos é o *NonRandom Two-Liquid (NRTL)* desenvolvido por Renon e Prausnitz em 1968. Esse modelo surgiu de bases teóricas muito fortes na época, utilizando do modelo de composição local de Wilson, derivando também da teoria quasichemical de Guggenheim e da teoria de dois-líquidos de Scott e introduzindo um parâmetro que iria levar em conta a não aleatoriedade da mistura, o α_{ij} , uma constante empírica e independente da temperatura, diferentemente do que assumia Guggenheim na teoria quasichemical, que utilizava o conceito de *lattice* (Renon e Prausnitz, 1968). O *NRTL* representou à época de sua criação um avanço importante, pois a equação de Wilson não conseguia descrever sistemas líquido-líquido, apesar do *NRTL* ter agora 3 (três) parâmetros ajustáveis. O modelo *NRTL* representou, ainda à época, um avanço na descrição do equilíbrio líquido-líquido para sistema ternário, principalmente quando há a presença de compostos cujas interações se afastam consideravelmente da idealidade, como afirmaram Renon e Prausnitz

(1968), superando as limitações que havia inclusive na equação de Heil, que falhava quando modelando sistemas que se afastavam da não idealidade. Além disso, de acordo com Renon e Prausnitz (1968), o *NRTL* considera apenas interações binárias, com isso, a partir de dados binários é possível realizar cálculos para sistemas multicomponentes. A equação generalizada para um sistema multicomponente para o *NRTL* é apresentada abaixo.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^C x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{ki}} \right) \right] \quad (8)$$

Sendo que $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$, que vai levar em conta a não aleatoriedade da mistura e τ_{ij} é um parâmetro de interação binária entre as moléculas i e j , por exemplo.

Outro modelo muito utilizado dentro da termodinâmica e com base teórica muito forte, principalmente para sua época, é o *Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)*. Este modelo foi desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975) e possui arcabouço teórico na mecânica estatística. Os autores utilizaram a generalização quasi-chemical de Guggenheim e introduziram a fração de área local como a variável de concentração primária. Agora, este modelo, diferentemente do *NRTL*, apresenta apenas dois parâmetros ajustáveis. Além disso, é um modelo que facilmente também é generalizado para sistemas multicomponentes, sem que conceitos e informações adicionais sejam necessárias, tornando-o muito útil. Uma de suas principais inovações foi utilizar duas parcelas para somadas darem o coeficiente de atividade. O modelo considera uma parte combinatorial e uma parte residual. O termo combinatorial leva em conta a não idealidade da fase líquida devido à diferença no tamanho e forma das moléculas. O termo residual leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às interações intermoleculares. Segundo os autores, além do modelo representar bem hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, água, dentre outros, ainda era capaz de ser aplicado para soluções poliméricas. Portanto, para moléculas que diferem bastante em tamanho e forma, inclusive formando ligações de hidrogênio, o *UNIQUAC* é capaz de fornecer bons resultados (ABRANS; PRAUSNITZ, 1975). O equacionamento desse modelo é apresentado a seguir.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

Para a parte combinatorial, temos que

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + L_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j \quad (10)$$

$$L_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (11)$$

Para a parte residual

$$\ln \gamma_i^R = -q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}} \right] \quad (12)$$

Nas equações acima, temos que φ_i e θ_i são as frações de volume e de área da espécie i na mistura, respectivamente, calculadas a partir dos parâmetros de volume (r_i) e de área superficial (q_i) da mesma; Z é o número de coordenação, definido como 10 e τ_{ij} é um parâmetro de interação binária.

Os modelos apresentados acima, *NRTL* e *UNIQUAC*, são bons modelos para cálculos de equilíbrio e tem sido vastamente utilizado por diversos autores para modelar sistemas binários, ternários e multicomponentes (KLAJMON *et al.*, 2016; ZAITSEVA *et al.*, 2016; HAVASI; MIZSEY; MIKA, 2016; CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; PAZ; CÔRREA; CERIANI, 2020; DANTAS; CERIANI, 2022a,b; XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022).

Dado que é difícil e bastante oneroso produzir experimentos e obter dados experimentais de equilíbrio em laboratório, há métodos preditivos que podem determinar o estado de equilíbrio de um sistema. Neste caso, os métodos de contribuição de grupos, que propõem contornar o problema da escassez de dados experimentais para sistemas mais complexos, realizando cálculos por meio de grupos funcionais, os quais em conjunto são capazes de representar moléculas, das mais simples às mais complexas. Então, ao invés de moléculas interagindo, tem-se grupos funcionais interagindo entre si. Com isso, uma vez tendo o valor de um parâmetro de interação entre dois grupos funcionais, esse valor pode ser utilizado sempre que ele aparecer em quaisquer moléculas. Mas, claro isso não é exatamente verdade, é apenas a ideia, pois se sabe que a contribuição do CH_3 em um hidrocarboneto pode ser diferente daquela de um CH_3 na molécula de GVL, por exemplo. Um dos métodos mais conhecidos de contribuição de grupos é o *UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient (UNIFAC)* e suas diversas variações que foram surgindo ao longo dos anos. Por exemplo, pode-se citar o *UNIFAC-LL* (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981), o *UNIFAC-Lyngby* (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) e o *UNIFAC-Dortmund* (WEIDLICH; GMEHLING, 1987).

O *UNIFAC* original, que foi proposto por Fredenslund, Jones e Prausnitz em 1975 apresentou bons resultados à época, porém o banco de dados utilizado para as regressões ainda era bastante limitado e com o tempo os métodos adaptados foram surgindo. Dentre esses, surgiu o *UNIFAC-Dortmund* (WEIDLICH; GMEHLING, 1987). Este é uma adaptação do *UNIFAC* original, que nele foi modificado de forma sutil o equacionamento do cálculo de uma fração volumétrica e introduziu uma nova forma de dependência da temperatura na função, incluiu novos parâmetros de interação de grupos funcionais, já que utilizou e ainda utiliza uma grande quantidade de dados para melhorar os parâmetros. Com isso, o *UNIFAC-DMD* tem apresentado resultados melhores que o *UNIFAC* original. Há inclusive um consórcio do *UNIFAC* que conta com a ajuda financeira em parceria com a iniciativa privada de empresas mundialmente conhecidas para ampliar seus bancos de dados e produzir novos valores de parâmetros de interações de grupos e estar constantemente se atualizando. Por este motivo, muitos parâmetros importantes são de base fechada, estando disponível apenas para membros do consórcio. Comparando o *UNIFAC-Dortmund* com o *UNIFAC* original, há apenas as seguintes diferenças em termos de equacionamento:

- UNIFAC original

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i + \ln \phi_i - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (13)$$

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (14)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (15)$$

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (16)$$

- UNIFAC-Dortmund

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi'_i + \ln \phi'_i - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (17)$$

$$\phi'_i = \frac{r_j^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j} \quad (18)$$

$$\psi_{nm} = \exp \left(-(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)/T \right) \quad (19)$$

Nas equações acima, ϕ_i é a fração volumétrica, θ_i é a fração de área, γ_i^C é o coeficiente de atividade referente à parte combinatorial, r é o parâmetro de volume e q o parâmetro de área, ψ é o parâmetro de interação entre grupos, assim como também são os termos a , b e c .

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

1. Seringas de plástico de 5, 10 e 20 mL
2. Agulhas de aço inox
3. Célula de equilíbrio líquido-líquido de vidro encamisada
4. Agitador mecânico IKA R20 digital
5. Refratômetro RM40 Mettler Toledo
6. Densímetro DM45 Delta Range Mettler Toledo
7. Banho termostático TE-2005 Tecnal
8. Karl Fischer 870 KF Titrino plus (Metrohm)
9. Balança analítica
10. Estufa Marconi

4.2. Substâncias químicas

Tabela 1 – Substâncias químicas utilizadas nos experimentos.

Substância	Fornecedor	CAS	Pureza*	% H ₂ O**
Glicerol	ACS Científica	56-81-5	≥ 99,5%	0,49%
γ-Valerolactona (GVL)	Sigma Aldrich	108-29-2	≥ 99%	0,67%
Ácido Valérico	Alfa Aesar	109-52-4	99%	0,55%
Ácido Propanoico	Sigma Aldrich	79-09-4	≥ 99,5%	≤ 0,25%*
Ácido Butanoico	Sigma Aldrich	107-92-6	≥ 99%	0,62%

*Pureza e teor de água fornecido pelo fabricante na folha de especificações.

**Teor de água medido por titulação Karl Fischer.

Os teores de água para as substâncias puras foram determinados por titulação Karl Fischer com a colaboração do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio, da Faculdade de Engenharia de Alimentos (*ExTrAE – FEA/UNICAMP*), todas as análises foram feitas em triplicata.

4.3. Medidas das propriedades físicas

As medidas das densidades, em g.cm⁻³, das substâncias puras e das misturas foram realizadas no densímetro DM45 Delta Range Mettler Toledo, em triplicata. O equipamento foi sempre calibrado semanalmente no primeiro dia de uso de cada semana e diariamente foi feita checagem com medida de densidade de água destilada a 20 °C. Para efetuar medidas a 25 °C, o equipamento teve sua configuração ajustada para medir nessa temperatura. Para efetuar medidas a 50 °C foi realizada a mesma alteração de configuração e as substâncias a serem inseridas no equipamento para medida de densidade foram previamente aquecidas em estufa com temperatura igual a 60 °C por 5 minutos.

As medidas do índice de refração (n_D) das substâncias puras e das misturas foram realizadas no refratômetro RM40 Mettler Toledo, também calibrado semanalmente e diariamente feita checagem com medida da propriedade física de água destilada a 20 °C. Para efetuar medidas a 25 °C e a 50 °C o equipamento foi configurado para operar nas temperaturas desejadas. As substâncias que tiveram o índice de refração medido a 50 °C também foram previamente aquecidas em estufa a 60 °C por 5 minutos.

4.4. Determinação dos pontos da curva binodal

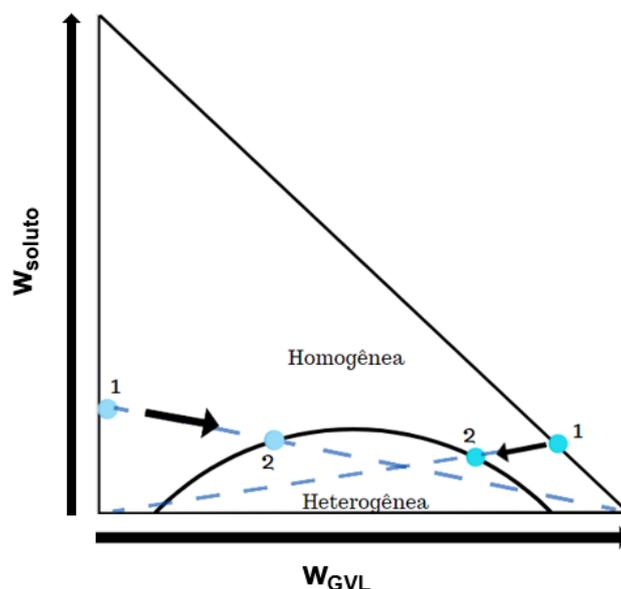
A depender do sistema, diferentes metodologias para a determinação dos pontos da curva binodal foram empregadas, conforme descrito a seguir.

A determinação dos pontos da curva de solubilidade (curva binodal) para os sistemas 1 (glicerol + GVL + ácido valérico, a 50 °C) e 2 (glicerol + GVL + ácido propanoico, a 50 °C) seguiram a mesma metodologia experimental. Para o lado rico em glicerol, inicialmente na célula de equilíbrio líquido-líquido, encamisada e com entrada de água com temperatura controlada de 50 °C, se tratando do ponto da base,

ou seja, do binário glicerol-GVL, foi adicionada uma massa conhecida de glicerol puro na célula e então esta foi conectada à agitação mecânica. Com uma seringa contendo GVL, também com massa conhecida, foi gotejada aos poucos essa substância até perceber uma característica turva dentro da célula, indicando que uma nova fase surgiu no sistema. Para os pontos ternários, foi preparada na célula uma mistura binária de glicerol-ácido valérico (ou propanoico), ponto 1 da Figura 6, e a GVL foi adicionada aos poucos, sob agitação, até atingir o ponto de névoa, ponto 2 da Figura 6. Após atingir os pontos de névoa, em todos os casos, foram adicionadas algumas gotas de soluto para o sistema voltar à homogeneidade e novamente foi adicionado GVL para determinar o ponto, com o objetivo de obter valores de composições mássicas mais precisos. Por fim, foi adicionado novamente algumas gotas de soluto até obter um sistema homogêneo e a mistura foi coletada por meio de seringa e agulha inox para serem efetuadas as medidas em triplicata das propriedades físicas. Para o lado da curva rico em GVL, o procedimento foi exatamente o mesmo detalhado acima, dessa vez gotejando glicerol (CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; DANTAS; CERIANI, 2022a).

Ainda neste sentido, como os experimentos foram realizados a 50 °C, as propriedades físicas foram medidas na mesma temperatura. Nesta etapa é muito importante ressaltar que ao coletar as alíquotas, estas foram mantidas em estufa aquecida por volta de 60 °C, para evitar que houvesse separação de fases antes de inserir as alíquotas nos equipamentos para efetuar as medidas. Entre uma medida e outra da triplicata, as seringas foram mantidas por cerca de 10 minutos na estufa.

Figura 6 – Metodologia para determinação dos pontos da curva binodal para os sistemas 1 e 2 na temperatura de 50 °C.



Fonte: autoria própria

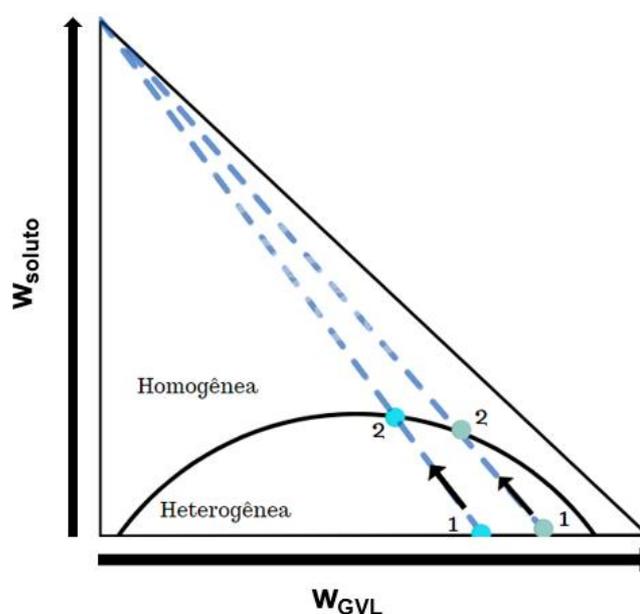
No que se refere ao sistema 3, composto por (glicerol+H₂O, 16% mássico) + GVL + ácido valérico, a 25 °C, a metodologia teve que ser diferente dos demais sistemas, dado que o diluente foi uma mistura de glicerol+H₂O, a 16% mássico, e não seria possível obter os pontos de névoa o lado rico em GVL gotejando a mistura. De

fato, em trabalho anterior foi notado que gotejar uma mistura ao invés de um composto puro não gerava resultados coerentes (HOMRICH, 2015). Então, para este lado da curva, para o ponto da base, partiu-se de uma mistura pseudobinária turva de diluente + solvente e foi adicionado GVL até obter uma mistura homogênea, sendo considerado o ponto de névoa o de composição imediatamente anterior à obtenção da homogeneidade da mistura.

Para os pontos ternários da curva binodal, inicialmente foram realizados testes experimentais para verificar se os pontos poderiam ser obtidos pelo mesmo modo que foi o ponto da base (diluente + solvente). Com isso, partiu-se de uma mistura pseudoternária heterogênea, portanto, turva, contendo (glicerol+H₂O) + ácido valérico + GVL, de composição conhecida, e foi gotejada GVL até obter uma mistura homogênea, cuja composição imediatamente anterior à homogeneidade, foi considerado o ponto da curva que estávamos buscando. No entanto, estes testes experimentais falharam. Isto porque, para misturas pseudoternárias heterogêneas com composições diferentes, os pontos, ao atingir a homogeneidade, estava ficando sempre concentrados em uma pequena região do diagrama ternário. Assim, o mapeamento correto da curva binodal (pontos espaçados) seria prejudicado.

Então, diante do exposto acima, a metodologia para determinar os pontos da curva binodal do lado rico em GVL foi novamente modificada. Desta vez, a estratégia adotada foi de partir de uma mistura pseudobinária heterogênea composta por (glicerol+H₂O) + GVL, de composição conhecida (ponto 1 da Figura 7), e ir gotejando o ácido valérico até obter uma mistura homogênea (ponto 2 da Figura 7). Foram feitos alguns testes iniciais que deram certo e, com isso, todos os pontos do lado da curva rico em GVL foram determinados por meio desta metodologia. Mais uma vez, ao fim de cada experimento, foram coletadas alíquotas que foram utilizadas para medidas, em triplicata, de suas propriedades físicas, também a 25 °C.

Figura 7 – Metodologia para determinação dos pontos da curva binodal rico em GVL para o sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) a 25 °C.



Fonte: autoria própria

Para o lado rico em diluente (glicerol+H₂O) não foi possível determinar os pontos da curva binodal, nem gotejando GVL e nem gotejando o ácido. Isto ocorreu por dificuldades relacionadas à visualização do ponto de névoa e pelo tempo restante para a conclusão do trabalho experimental. Optou-se, por estas razões, adotar uma quantificação distinta para a fase refinado deste sistema, conforme discutido a seguir.

4.5. Linhas de amarração

Ao todo foram preparadas seis linhas de amarração, partindo de seis pontos de mistura de composições conhecidas, sendo essas com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% m/m de soluto. Com isso, foram preparadas as misturas ternárias, todas com massas conhecidas de cada substância e foram inseridas na célula de equilíbrio também a temperatura controlada de 50 °C. Essa mistura foi mantida sob agitação por uma hora e meia, tendo o cuidado de agitar o máximo possível a mistura sem que fossem projetadas gotas para as paredes da célula. No geral, foram utilizadas agitações entre 900 e 1000 RPM. Encerrada a agitação, a mistura foi deixada em repouso por no mínimo doze horas, até serem obtidas duas fases líquidas homogêneas e límpidas, separadas por uma interface bem definida (CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019). A partir disso, foram coletadas alíquotas das fases superior (extrato) e inferior (refinado), para medir suas propriedades físicas, em triplicata, tendo também nesse caso o cuidado de deixar as seringas contendo as misturas dentro da estufa para evitar separação de fases. Este procedimento foi executado para os sistemas 1 e 2 e é importante que as coletas das alíquotas sigam esta ordem: primeiro a fase extrato e depois a refinado. Isto porque ao se coletar primeiro a fase refinado, que é a fase inferior, pode ocorrer de perturbar a interface e a fase extrato, perturbando o estado de equilíbrio do sistema.

Para o sistema 3, que foi trabalhado na temperatura de 25 °C, foram também preparadas inicialmente seis misturas ternárias para obter as fases extrato e refinado, seguindo o mesmo procedimento citado acima para os sistemas 1 e 2. Ao fim dos experimentos, as fases foram coletadas para medidas de suas propriedades físicas e também para medir os teores de água de cada uma das fases por metodologia Karl Fischer. No entanto, devido às observações experimentais da impossibilidade de determinar os pontos da curva binodal do lado rico em diluente, novas linhas de amarração precisaram ser realizadas modificando a metodologia. Isto possibilitou aplicar uma abordagem diferente para se obter as frações mássicas da fase refinado, por meio de pesagem das fases extrato e refinado oriundas de pontos de misturas de mesmas frações mássicas que os das linhas de amarração que tiveram as propriedades físicas e os teores de água determinados. Mais detalhes da metodologia empregada estão na subseção a seguir.

4.6. Determinação das composições das fases em equilíbrio, coeficientes de distribuição do soluto e seletividade do solvente

4.6.1. Sistemas 1 (glicerol + GVL + ácido valérico a 50 °C) e 2 (glicerol + GVL + ácido propanoico a 50 °C)

Para determinar as composições das fases em equilíbrio, nos sistemas 1 e 2, foi utilizada a metodologia indireta de quantificação, que consiste em obter as composições por meio de equações matemáticas, com auxílio de um *solver* apropriado para resolver um problema de minimização, que será abordado mais à frente (CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; PAZ; CÔRREA; CERIANI, 2020; DANTAS; CERIANI, 2022a,b; XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022), mais detalhes a respeito da metodologia indireta pode ser encontrado no trabalho de Dantas (2022). Primeiramente, foram determinadas equações de ajustes dos dados experimentais da curva binodal no software *Origin* v.8.1. Os ajustes foram feitos para o lado rico em GVL relacionando $\rho_{ext} = f(w_2^{ext})$ e $w_3^{ext} = f(w_2^{ext})$ e para o lado rico em glicerol, por sua vez, $\rho_{raf} = f(w_1^{raf})$ e $w_3^{raf} = f(w_1^{raf})$, que são as Equações 20 a 23 a seguir, em que a, b, c, d, f, g e h são parâmetros ajustados e k_1 a k_8 são constantes, cujos valores e incertezas, no caso dos parâmetros, estão tabelados dentro do tópico de resultados, 2 refere-se à GVL, 1 ao glicerol, *ext* à fase extrato e *raf* à fase refinado.

$$\rho_{ext} = a - b \cdot \exp(k_1 \cdot w_{2,ext}^{k_2}) \quad (20)$$

$$w_3^{ext} = c - d \cdot \exp(k_3 \cdot w_{2,ext}^{k_4}) \quad (21)$$

$$\rho_{raf} = e - f \cdot \exp(k_5 \cdot w_{1,raf}^{k_6}) \quad (22)$$

$$w_3^{raf} = g - h \cdot \exp(k_7 \cdot w_{1,raf}^{k_8}) \quad (23)$$

Determinadas estas equações de ajustes, o próximo passo consistiu em resolver o problema de minimização da Equação 24 a seguir, na qual estão as densidades experimentais medidas em laboratório e as densidades calculadas por meio as equações de ajustes. A solução do problema de minimização foi obtida pelo *solver* do software *Excel*, tendo como entradas de dados a composição de GVL na fase extrato e a composição do glicerol na fase refinado, que são as estimativas iniciais. Ainda neste sentido, para que o *solver* possa finalizar o cálculo e fornecer os valores das composições de GVL e glicerol citadas, com coerência física, é preciso que seja fornecida uma restrição. Neste caso, foi utilizada a proposta por Marcilla, Ruiz e García (1995), que representa um erro associado ao balanço de massa, segundo a Equação 25. Além disso, também é calculado o parâmetro h (Equação 26), que não é uma restrição e representa a distância entre o ponto de mistura e a linha de amarração que foi originada por este ponto (ANTON; RORES, 2005), que no caso mais ideal possível deveria ser zero, porém na literatura é tido como aceitáveis desvios de 0,005.

$$\min_{w_{2,ext}, w_{1,raf}} = \left\{ [\rho_{ext}^{exp} - \rho_{ext}^{cal}(w_{2,ext})]^2 + [\rho_{raf}^{exp} - \rho_{raf}^{cal}(w_{1,raf})]^2 \right\} \quad (24)$$

$$\left| \frac{w_2^{mis} \cdot (w_1^{ext} - w_1^{raf}) - w_1^{mis} \cdot (w_2^{ext} - w_2^{raf})}{w_2^{raf} \cdot w_1^{ext} - w_2^{ext} \cdot w_1^{raf}} - 1 \right| \leq 0,005 \quad (25)$$

$$h = \frac{|a \cdot w_2^{mis} + b \cdot w_3^{mis} + c|}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (26)$$

$$a = w_3^{raf} - w_3^{ext} \quad (26.1)$$

$$b = w_2^{ext} - w_2^{raf} \quad (26.2)$$

$$c = w_2^{raf} \cdot w_3^{ext} - w_2^{ext} \cdot w_3^{raf} \quad (26.3)$$

Portanto, uma vez solucionado o problema via *solver*, são determinadas as frações mássicas w_2^{ext} e w_1^{raf} . Então, por meio das equações de ajustes de $w_3^{ext} = f(w_2^{ext})$ e $w_3^{raf} = f(w_1^{raf})$, são determinadas as frações mássicas dos solutos nas duas fases. Por fim, dado que $w_1^{ext} = 1 - w_2^{ext} - w_3^{ext}$, e analogamente para a fase refinado, podem ser determinadas as frações mássicas de glicerol no extrato e de GVL no refinado, finalizando esta etapa.

4.6.2. Sistema 3 (glicerol + H₂O + GVL + ácido valérico a 25 °C)

Para o Sistema 3, (glicerol+H₂O, 16% mássico ou 50% molar) + GVL + ácido valérico a 25 °C, a quantificação dos compostos nas fases extrato e refinado se deu de forma diferente de como foi feito para os sistemas 1 e 2, onde não havia o diluente como uma mistura binária. Então, diante da impossibilidade de determinar os pontos da curva binodal do lado rico em diluente, foi adotada a estratégia apresentada a seguir, sendo adaptada dos trabalhos de Homrich (2015) e Oliveira (2020).

Com os dados da curva binodal do lado rico em GVL foram obtidas equações de ajustes das propriedades físicas e em conjunto com os valores de densidades da fase extrato, utilizou-se a metodologia indireta de quantificação para determinar as frações mássicas dos componentes dessa fase. Então, foram obtidas assim w_D^{ext} , w_2^{ext} , w_3^{ext} , em que D significa diluente, ou seja, glicerol (1) + H₂O (4). Com isso, tendo a fração mássica de água (w_4^{ext}) obtida via titulação Karl Fischer, foi calculada a fração mássica do glicerol por diferença, qual seja $w_1^{ext} = w_D^{ext} - w_4^{ext}$. Ademais, também são conhecidas todas as frações mássicas dos pontos de mistura que originaram todas as fases extrato e refinado, pois as massas de cada composto da mistura inicial são pesadas e, conseqüentemente, suas frações mássicas são conhecidas. Agora, restando apenas as frações mássicas da fase refinado, rica em glicerol+H₂O, a serem determinadas.

Com vistas a resolver esse problema, todas as seis linhas de amarração foram reproduzidas na célula de equilíbrio líquido-líquido a 25 °C, desta vez com o objetivo de fazer a pesagem das massas de cada fase extrato e refinado originadas. Então, foram preparadas novamente as misturas iniciais, com massas pesadas e conhecidas, com os mesmos valores de frações mássicas das linhas de amarração anteriormente

feitas (desvio máximo de aproximadamente 0,004). As massas que compunham os pontos de misturas foram inseridas em seis tubos Falcon previamente pesados (porque são seis linhas de amarração). Estes foram agitados em um vórtex por dez minutos a 3500 RPM e então foram deixados em um banho termostático sob temperatura controlada de 25 °C por doze horas. Passado esse tempo, foram obtidas duas fases líquidas límpidas separadas por uma interface bem definida.

Em seguida, foram utilizadas seis seringas previamente pesadas para coletar as fases extrato, até uma certa quantidade de volume acima da interface, e, por diferença de massa, foram obtidas as massas referentes a essa fase. As interfaces presentes nos seis tubos foram cada uma coletadas por outras seis seringas, também previamente pesadas. Nesta etapa em específico, foi tomado o cuidado de coletar o que restou da fase extrato mais uma certa quantidade da fase refinado, fazendo com que a interface não fosse mais observada dentro do tubo. Essas seis seringas foram mantidas em um banho também a 25 °C para que o extrato e o refinado que lá havia fossem separados. Desta forma, as massas dessas duas fases foram obtidas da seguinte forma: em um béquer colocado dentro da balança analítica, previamente tarada, foi gotejada a fase inferior da seringa (fase refinado) até que esta não fosse mais observada dentro da seringa e, após isso, a massa da fase extrato foi obtida por diferença de massa entre a seringa vazia e a seringa com essa fase em seu interior. Os valores dessas massas obtidas foram acrescentados às massas das fases extrato e refinado límpidas para compor os valores finais de massas dessas duas fases.

Por fim, a fase refinado foi o que restou dentro dos seis tubos e suas massas foram obtidas por diferença, pois foram anotadas as massas dos tubos fechados vazios. Portanto, uma vez possuindo os valores de massas totais dos pontos de misturas e as frações mássicas deste, as massas das fases extratos e suas frações mássicas quantificadas pela metodologia indireta e as massas das fases refinado, restaram apenas as frações mássicas do refinado a serem quantificadas. Para alcançar esse propósito, foram utilizadas as Equações 27 a 29 a seguir, tendo como termos desconhecidos as frações mássicas da fase refinado. Ressalta-se que “*mis*” refere-se à mistura, “*ext*” à fase extrato, “*raf*” à fase refinado e que a fração mássica da água (w_4^{raf}), é conhecido, pois foi medido por titulação Karl Fischer.

$$m^{mis} \cdot w_2^{mis} = m^{ext} \cdot w_2^{ext} + m^{raf} \cdot w_2^{raf} \quad (27)$$

$$m^{mis} \cdot w_3^{mis} = m^{ext} \cdot w_3^{ext} + m^{raf} \cdot w_3^{raf} \quad (28)$$

$$w_1^{raf} = 1 - w_2^{raf} - w_3^{raf} - w_4^{raf} \quad (29)$$

Então, uma vez resolvidas as equações acima, foram determinadas as frações mássicas do glicerol (1), da GVL (2) e do ácido valérico (3).

Com a composição das fases extrato e refinado obtidas para os sistemas 1-3, a próxima etapa foi calcular os coeficientes de distribuição (K) do soluto (3) e do diluente (1) e a seletividade do solvente ($S_{3/1}$), conforme a Equação 30.

$$S_{3/1} = \frac{K_3}{K_1} = \frac{w_3^{ext}/w_3^{raf}}{w_1^{ext}/w_1^{raf}} \quad (30)$$

4.7. Determinação das incertezas das composições das fases em equilíbrio

A determinação das incertezas associadas a cada uma das composições obtidas na etapa anterior, para os sistemas 1 e 2, foi realizada pela metodologia de propagação de incertezas (ou propagação de erro), que consiste em determinar matematicamente estes valores, sendo preciso, para tanto, determinar as derivadas parciais das equações em que as composições estão presentes, que são as equações de ajustes dos dados experimentais da curva binodal (DANTAS, 2022). Por exemplo, na Equação 20 é possível isolar o termo da fração mássica de GVL e obter $w_2^{ext} = f(a, b, \rho^{ext})$. Na Equação 21, tem-se a fração de soluto isolada em que $w_3^{ext} = f(c, d, w_2^{ext})$ e $w_1^{ext} = f(w_2^{ext}, w_3^{ext})$. Para as frações mássicas do lado refinado é exatamente igual.

Diante disso, é possível determinar as derivadas parciais de cada fração mássica em relação aos seus termos dependentes, para aplicar nas Equações 31 a 33, determinando, assim, as incertezas associadas a cada composição obtida na etapa anterior. As derivadas parciais determinadas e uma abordagem mais completa e desenvolvida desta metodologia está no Apêndice C.

$$u_c(w_2^{ext}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_2^{ext}}{\partial \rho^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(\rho^{ext}) + \left(\frac{\partial w_2^{ext}}{\partial a}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{\partial w_2^{ext}}{\partial b}\right)^2 \cdot u^2(b)} \quad (31)$$

$$u_c(w_3^{ext}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_3^{ext}}{\partial c}\right)^2 \cdot u^2(c) + \left(\frac{\partial w_3^{ext}}{\partial d}\right)^2 \cdot u^2(d) + \left(\frac{\partial w_3^{ext}}{\partial w_2^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{ext})} \quad (32)$$

$$u_c(w_1^{ext}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_1^{ext}}{\partial w_2^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{ext}) + \left(\frac{\partial w_1^{ext}}{\partial w_3^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(w_3^{ext})} \quad (33)$$

Nas equações acima, as incertezas das densidades, tanto do extrato como também do refinado, são oriundas das medidas em triplicata das densidades das fases obtidas nos experimentos das linhas de amarração e as incertezas de a, b, c e d são obtidas na etapa de determinação das equações de ajustes no software *Origin*.

Para o sistema 3, o cálculo das incertezas das composições da fase extrato, para a GVL (2) e para o ácido valérico (3), se deu pela aplicação da metodologia apresentada acima nas equações de ajustes dos dados experimentais da curva binodal. Para a água (4), os valores de incertezas das composições foi o desvio obtido das medidas do teor de água na titulação Karl Fischer. Para o glicerol (1), os valores

de incertezas foram obtidos aplicando a metodologia de propagação de incertezas na Equação 34. A equação de quantificação da incerteza do glicerol na fase extrato está apresentada a seguir.

$$u(w_{gli}^{ext}) = \sqrt{u(w_D^{ext})^2 + u(w_{H2O}^{ext})^2} \quad (34)$$

Para as composições dos pontos de mistura que originaram as linhas de amarração, os valores das incertezas foram tomados como sendo 0,0001, já que as incertezas associadas a essas composições são oriundas das medidas das massas das substâncias na balança analítica, de precisão na quarta casa decimal, cuja incerteza é de 0,0005 gramas. As incertezas das frações mássicas da fase refinado foram obtidas aplicando a metodologia de propagação de incertezas nas equações de balanço de massa da GVL (2) e do ácido valérico (3), apresentadas na subseção anterior. Para o glicerol (1), aplicou-se a mesma metodologia da Equação 34. Já para a água (4), as incertezas foram oriundas dos desvios das medidas do teor de água. As equações resultantes estão apresentadas a seguir, maiores detalhes do desenvolvimento para obtê-las estão no Apêndice C. Nas equações abaixo, m^{mis} é a massa total do ponto de mistura, m^{ext} é a massa total da fase extrato coletada e m^{raf} é a massa total coletada da fase refinado.

$$u_c(w_2^{raf}) = \sqrt{\left(\frac{m^{mis}}{m^{raf}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{mis}) + \left(-\frac{m^{ext}}{m^{raf}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{ext})} \quad (35)$$

$$u_c(w_3^{raf}) = \sqrt{\left(\frac{m^{mis}}{m^{raf}}\right)^2 \cdot u^2(w_3^{mis}) + \left(-\frac{m^{ext}}{m^{raf}}\right)^2 \cdot u^2(w_3^{ext})} \quad (36)$$

$$u(w_{gli}^{raf}) = \sqrt{u(w_2^{raf})^2 + u(w_3^{raf})^2 + u(w_4^{raf})^2} \quad (37)$$

4.8. Modelagem termodinâmica

4.8.1. Cálculos de regressão dos parâmetros de interação binária dos modelos *UNIQUAC* e *NRTL*

Os resultados obtidos para os sistemas experimentais foram modelados termodinamicamente pelos modelos *UNiversal QUAsiChemical (UNIQUAC)* (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) e o *NonRandom Two Liquids (NRTL)* (RENON; PRAUSNITZ, 1968). O primeiro passo foi converter as frações mássicas em frações molares. Em seguida foram efetuados cálculos de regressão no software *Aspen Plus* v.10 para determinar os parâmetros de interação binária tanto para o *UNIQUAC* quanto para o *NRTL* e o parâmetro de não aleatoriedade para esse último. Os cálculos de regressão foram todos realizados com as configurações padrão pré-estabelecidas pelo próprio *software* (algoritmo de Britt-Luecke e método de inicialização de Deming),

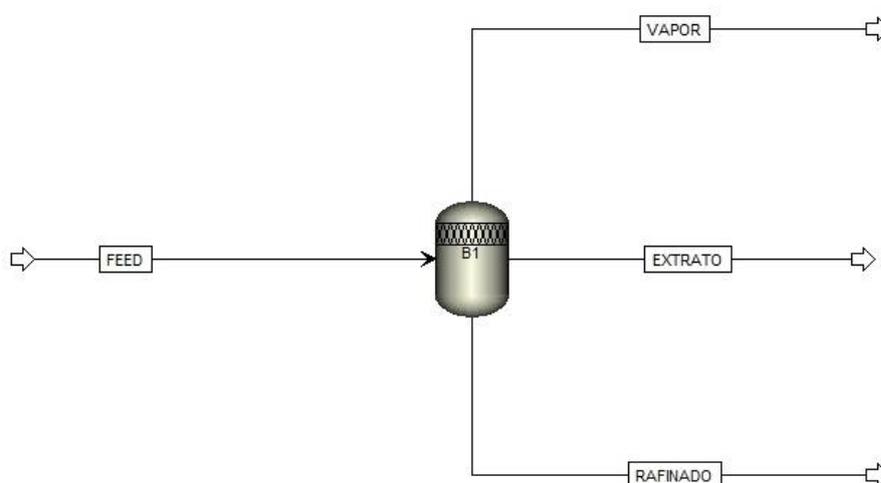
tendo sido especificado os dados de frações molares, a temperatura em que os dados foram determinados.

Para os sistemas 1 e 2, trabalhados na temperatura de 50 °C, e composto de apenas 3 componentes, foram calculados 3 parâmetros b_{ij} e 3 b_{ji} para o UNIQUAC e para o NRTL, pois com o valor do parâmetro de não aleatoriedade fixo em 0,30 os resultados foram satisfatórios. Caso não fossem, os seus valores deveriam também ser regredidos, a fim de obter resultados consistentes. Isso foi exatamente o que se observou para o sistema 3, trabalhos na temperatura de 25 °C, que continha no total 4 componentes, incluindo a água. Para esse sistema, fixando o valor do parâmetro de não aleatoriedade em 0,30 ou em 0,20, os resultados não foram coerentes. Com isso, para esse sistema foram calculados 18 parâmetros, sendo 6 b_{ij} , 6 b_{ji} e 6 α_{ij} .

4.8.2. Simulações das linhas de amarração – cálculo *flash* líquido-líquido

Obtidos os parâmetros de interação dos modelos citados acima, foram realizadas simulações utilizando um vaso flash também no software Aspen Plus v.10 para verificar a eficácia dos parâmetros regredidos na obtenção de resultados coerentes com os obtidos experimentalmente. As simulações foram realizadas nas temperaturas de 25 °C, para o sistema 3, e de 50 °C, para os sistemas 1 e 2. O esquema da simulação está apresentado na Figura 8, em que por formalidade foi inserida uma corrente de vapor (*Flash 3*). Além disso, os dados da corrente de alimentação foram as frações molares de cada ponto de mistura experimental para os sistemas estudados e especificando que o componente chave da segunda fase líquida era o glicerol.

Figura 8 – Esquema de simulação realizada no *Aspen Plus* para o cálculo *flash* líquido-líquido.



Fonte: autoria própria.

Com a finalidade de ampliar o conhecimento de modelagem termodinâmica dos sistemas trabalhados, foram também feitas simulações com os métodos *COSMO-SAC* e o *UNIFAC-Dortmund*, para testar se seriam capazes de reproduzir as linhas de

amarração determinadas de forma experimental. Vale destacar que para o *UNIFAC-Dortmund*, a molécula de GVL foi remodelada, tendo sido especificados os grupos que a compunham, que foram 1 CH₃, 1 CH₂, 1 CH e 1 CH₂COO, assim formando a molécula apresentada na Figura 4 seguir, mas como um éster linear.

Com os resultados obtidos em todas as simulações, foram efetuados cálculos de desvios entre as frações molares obtidas experimentalmente e as calculadas pelo *Aspen Plus*, por meio da Equação 38 a seguir, em que N é o número de linhas de amarração (foram 6 estudadas experimentalmente), C o número de componentes da mistura e os termos “*exp*” e “*calc*” referem-se, respectivamente, à experimental e à calculado, I refere-se à fase refinado e II à fase extrato.

$$\delta_x(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C [(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,calc})^2 + (x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,calc})^2]}{2NC}} \quad (38)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os sistemas experimentais estudados ao longo desse mestrado se mostraram bastante desafiadores de terem seus pontos de névoa determinados. Os sistemas 1 e 2, em particular, por terem sido estudados na temperatura de 50 °C trouxeram consigo algumas dificuldades, a exemplo de ter que aquecer as misturas coletadas com as seringas antes de medir suas propriedades físicas. Dessa forma, sendo mais trabalhoso e requerendo maior cautela durante a realização do procedimento experimental. No geral, trabalhar a 50 °C foi uma boa estratégia para lidar com a alta viscosidade do glicerol. De acordo com Ferreira *et al.* (2017), a viscosidade do glicerol a 298,10 K é de 978,8 mPa.s e a 323,88 K é de 80 à 120 mPa.s. Portanto, trabalhar em temperatura mais elevada em relação à ambiente foi a melhor forma de se trabalhar com o glicerol puro como diluente, já que sua viscosidade em 50 °C é bem menor que a 25 °C.

O sistema 3 foi um desafio completamente novo, pois o estudo da mistura glicerol+H₂O, 16% mássico, como diluente visando o estudo de desodorização do bioglicerol é inédito, de acordo com a revisão bibliográfica realizada. Então, não haviam, ao iniciar os estudos com esse sistema, informações do comportamento das substâncias envolvidas referente ao estado de equilíbrio, característica visual do ponto de névoa, entre outras. Como reflexo, o desafio do trabalho foi ainda maior, tanto que foram testadas mais de uma metodologia experimental para determinar os pontos de névoa desse sistema. Além disso, utilizar a mistura citada como diluente foi uma ótima estratégia para lidar com a alta viscosidade do glicerol a 25 °C, pois com a adição da água na proporção 50% molar ou 16% mássico, a viscosidade da mistura é menor e, logo, mais fácil de agitar e promover a mistura com os demais componentes do sistema. Dado todo o trabalho árduo, foram obtidos bons resultados, coerentes e consistentes, que irão certamente nortear os trabalhos futuros do grupo de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT).

5.1. Treinamento experimental

A etapa de treinamento experimental se deu com dois sistemas experimentais. O primeiro deles foi o sistema água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3) na temperatura de 20 °C, para fixação do conceito do ponto de névoa, entendimento das etapas de determinação desses pontos para ambos os lados da curva, inclusive notando as diferenças entre trabalhar no lado rico em água e no rico em 1-hexanol. Com esse sistema experimental em particular, foram realizados apenas 3 experimentos de determinação de pontos da curva binodal e 2 experimentos de obtenção das linhas de amarração. Por fim, esse sistema foi o primeiro escolhido na etapa de treinamento por este já ter sido trabalhado por outros membros do grupo de pesquisa, estando bem fixado o conhecimento de seu comportamento (HOMRICH, 2015; CÔRREA, 2019).

Tendo compreendido o que é o ponto de névoa, a metodologia e todas as suas etapas, partiu-se então para o segundo sistema experimental de treinamento, que foi o sistema composto por glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) a 50 °C. Esse sistema é parte de projeto de mestrado anterior, mas inconcluso até o presente momento, e o treinamento experimental aqui abordado teve o papel de produzir dados para complementar os estudos realizados no referido projeto. Esse sistema experimental é muito similar aos sistemas experimentais 1 e 2 desse projeto de mestrado, compostos por glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico / ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C. Nesse sentido, realizar treinamento experimental com o sistema inicialmente estudado em trabalho anterior, possibilitou o primeiro contato com um sistema contendo glicerol como diluente e a GVL como solvente. Então, essa etapa foi primordial para se entender e assimilar as dificuldades de manusear o glicerol, a GVL e o ácido butanoico e poder observar o comportamento dessas substâncias quando em mistura. Esta etapa por primordial, já que ter entendimento de como é o ponto de névoa, isto é, sua característica visual, para os lados da curva binodal rico em glicerol e rico em GVL, é muito importante para determinar os pontos da forma correta e mais precisa possível.

A primeira parte do treinamento com esse segundo sistema experimental foi determinar as propriedades físicas das substâncias puras na temperatura de 50 °C. Para isso, foram coletadas substâncias puras com seringas e agulhas de aço inox, que foram mantidas em estufa a 60 °C por 10 minutos entre uma análise e outra e o densímetro e o refratômetro foram programados para 50 °C. Os resultados obtidos estão na Tabela 2. A segunda parte foi obter duas linhas de amarração partindo de pontos de mistura com 1% e 4% (m/m) de ácido butanoico (Tabela 3).

Tabela 2 – Pontos da curva binodal determinados para o sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C.

w_1	w_2	w_3	ρ (g. cm ³)	η_D
0,8100	0,1797	0,0103	1,18473	1,4542
0,1304	0,8564	0,0132	1,04658	1,4253
0,1349	0,8460	0,0191	1,04847	1,4254
0,1798	0,7701	0,0501	1,05466	1,4269

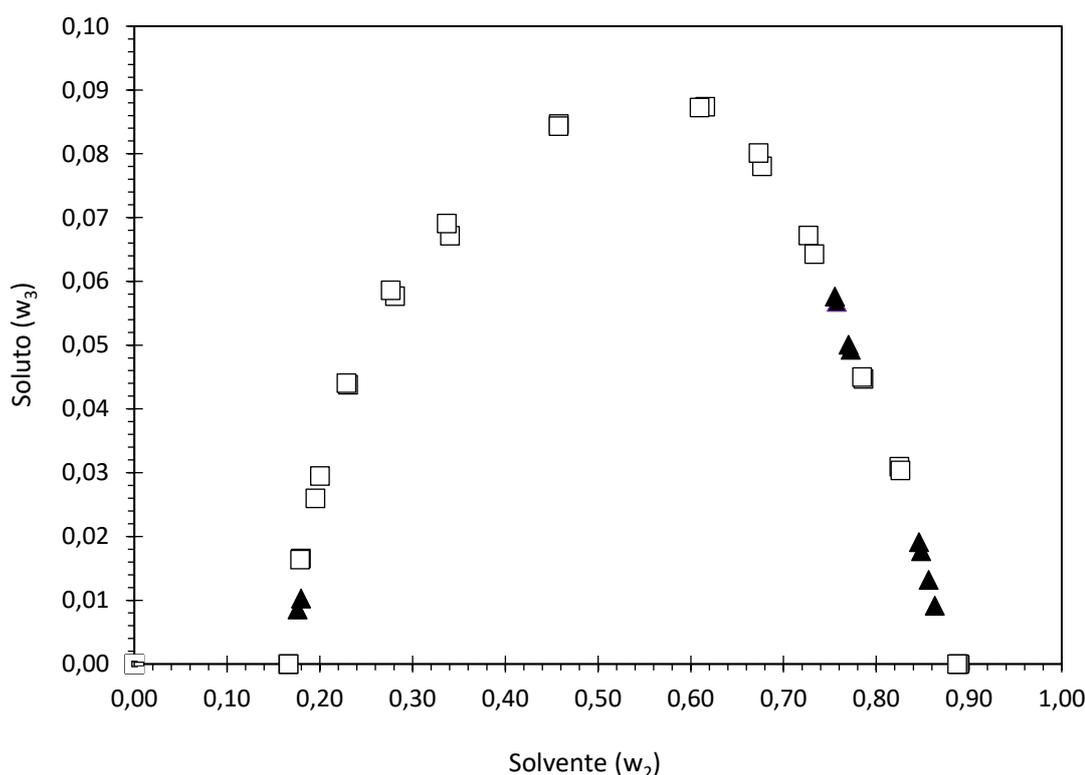
0,1870 0,7554 0,0576 1,05511 1,4263

Tabela 3 – Dados dos pontos de misturas experimentais do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C e densidades das fases geradas.

w_1^{mist}	w_2^{mist}	w_3^{mist}	ρ^{ext}	ρ^{raf}
0,4996	0,4904	0,0101	1,04852	1,19728
0,4992	0,4605	0,0403	1,05815	1,18075

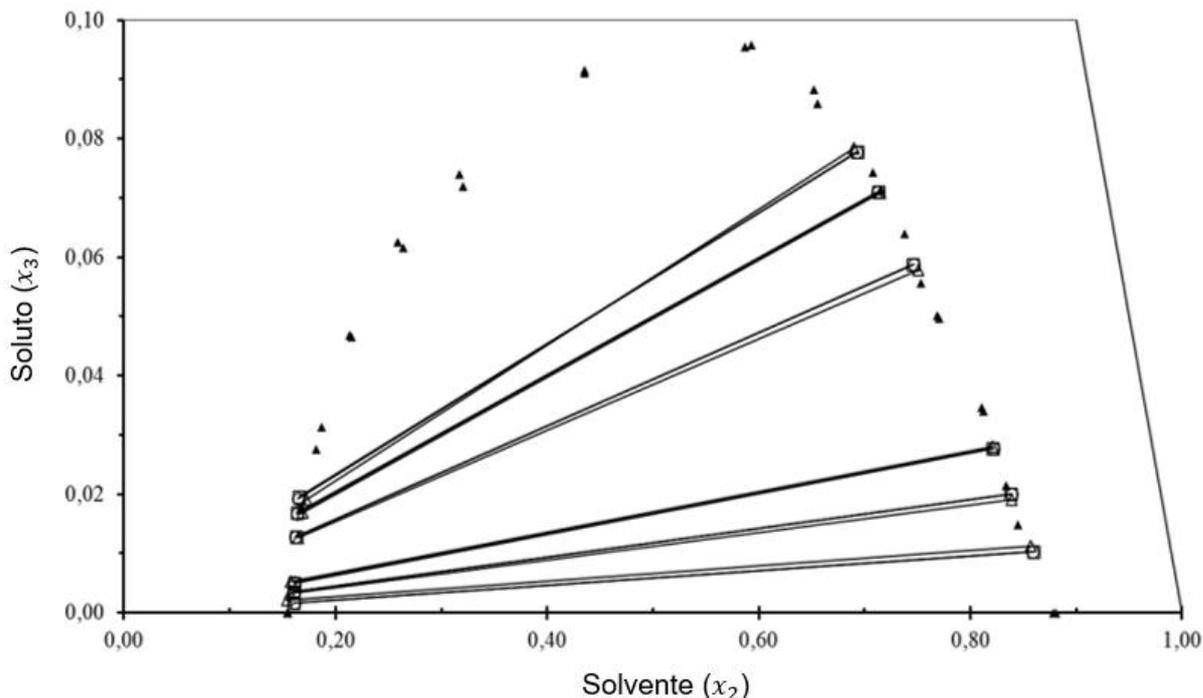
Para confirmar o êxito na etapa de treinamento, os dados obtidos foram comparados constantemente com os obtidos no trabalho anterior, para verificar se estavam coerentes (Figura 9). Vale ressaltar que os dados aqui apresentados já foram publicados conjuntamente e, portanto, não comprometem o trabalho de mestrado ainda em andamento.

Figura 9 – Curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido butanoico (3) na temperatura de 50 °C. Dados reportados por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022), (□) obtidos em trabalho anterior e (▲) obtidos no treinamento experimental.



A Figura 10 traz o diagrama de equilíbrio líquido-líquido, com as linhas de amarração experimentais (inclusive aquelas reportadas na Tabela 3) e as calculadas a partir dos parâmetros de interação binária ajustados para os modelos *UNIQUAC* e *NRTL*.

Figura 10 – Diagrama de equilíbrio para o sistema glicerol + GVL + ácido butírico na temperatura de 50 °C.



Fonte: Adaptado de XIMENES; MORAES; CERIANI (2022).

5.2. Propriedades físicas das substâncias puras

As medidas das densidades ($\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e dos índices de refração (n_D) das substâncias puras é uma importante etapa inicial dos experimentos. É por meio delas, que é possível confirmar se os produtos químicos estão dentro da especificação dos rótulos fornecidos pelos fabricantes. Para isso, os valores de propriedades físicas medidos devem estar de acordo com os valores da literatura. Além disso, com as densidades das substâncias puras, é possível calcular a densidade de suas misturas, que é um passo útil para o planejamento de determinação dos pontos da curva binodal. A seguir estão apresentadas, nas Tabelas 4 e 5, as propriedades físicas das substâncias puras que compuseram os sistemas experimentais 1 e 2, na temperatura de 50 °C.

Tabela 4 – Densidade das substâncias puras dos sistemas 1 e 2, a 50 °C.

Substância	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio
Glicerol	1,24213	1,24219	1,24215	1,24216	0,00003
GVL	1,02615	1,02613	1,02609	1,02612	0,00003
Ácido Valérico	0,91230	0,91229	0,91229	0,91229	0,00001
Ácido Propanoico	0,96105	0,96100	0,95095	0,96100	0,00005

Tabela 5 – Índice de refração das substâncias puras dos sistemas 1 e 2, a 50 °C.

Substância	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio
Glicerol	1,4661	1,4661	1,4660	1,4661	0,0001
GVL	1,4210	1,4210	1,4211	1,4210	0,0001
Ácido Valérico	1,3959	1,3959	1,3959	1,3959	0,0000
Ácido Propanoico	1,3737	1,3738	1,3738	1,3959	0,0001

Nas tabelas acima, é possível notar que os desvios obtidos das triplicatas foram baixos e dentro da precisão esperada, sendo para a densidade na quinta casa decimal e para o índice de refração na quarta casa decimal, assim como obtido por Dantas e Ceriani (2022a) e Ximenes, Moraes e Ceriani (2022). Isso demonstra que os dados da triplicata apresentaram precisão e repetibilidade entre si adequadas e, com isso, fica depreendido que os experimentos de medida dessas propriedades foram executados de maneira correta. Além disso, estes resultados estão em concordância com outros reportados na literatura para estas mesmas substâncias na temperatura de 50 °C.

Para o ácido valérico, Vong e Tsai (1997) reportaram valor de 0,9111 g.cm⁻³. Para a GVL, Klajmon *et al.* (2015) reportaram valor de 1,02631 g.cm⁻³, Han *et al.* (2016) reportaram valor de 1,0252 g.cm⁻³ e Ariba *et al.* (2020) reportaram valor de 1,0258 g.cm⁻³ para a densidade e de 1,4210 para o índice de refração. No que se refere ao glicerol, Ge, Ma e Chu (2010), Egorov e Makarov (2014) reportaram valores de 1,2423 e 1,24211 g.cm⁻³, respectivamente. Para o ácido propanoico, Behroozi e Zarei (2012) reportaram densidade igual a 0,91616 g.cm⁻³ e Kondaiah *et al.* (2012) reportaram valor de 0,9614 g.cm⁻³ na temperatura de 50 °C.

As propriedades físicas dos compostos puros do sistema 3, glicerol+H₂O 16% mássico, GVL e ácido valérico, foram medidas seguindo a mesma metodologia experimental, no entanto configurando os equipamentos para a temperatura de 25 °C. Os resultados estão expostos nas Tabelas 6 e 7 abaixo.

Tabela 6 – Densidade, em g.cm⁻³, das substâncias puras do sistema 3, a 25 °C.

Substância	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio
Glicerol+H ₂ O	1,21459	1,21460	1,21459	1,21459	0,00001
GVL	1,04964	1,04960	1,04960	1,04961	0,00002
Ácido Valérico	0,93490	0,93489	0,93489	0,93489	0,00001

Tabela 7 – Índice de refração (η_D) das substâncias puras do sistema 3, a 25 °C.

Substância	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio
Glicerol+H ₂ O	1,4473	1,4473	1,4473	1,4473	0,0000
GVL	1,4313	1,4313	1,4312	1,4313	0,0001
Ácido Valérico	1,4064	1,4064	1,4064	1,4064	0,0000

No geral, as medidas das propriedades físicas na temperatura de 25 °C apresentaram menor desvio entre as medidas da triplicata, se compararmos com as medidas na temperatura de 50 °C. Outro aspecto relevante de se trabalhar na

temperatura mais baixa foi que a parte experimental foi facilitada por não ser mais preciso aquecer constantemente as substâncias contidas nas seringas dentro da estufa para manutenção da temperatura, a fim de facilitar e agilizar as medidas realizadas pelo densímetro e pelo refratômetro. Diante do exposto, nota-se que trabalhar a 25 °C foi mais vantajoso que a 50 °C e isso de fato foi notado nas outras etapas experimentais, as quais serão abordadas ao logo dessa dissertação.

Os resultados para a mistura glicerol+H₂O são coerentes com a literatura. Egorov, Makarov e Kolker (2013) estudaram propriedades volumétricas de misturas binárias de glicerol+H₂O em temperaturas de 278,15 a 348,15 K, para várias composições molares. Os autores reportaram valores de densidades para glicerol puro a 298,15 K de 1,25791 g.cm⁻³ e para a mistura com 49,071% molar de glicerol valor de 1,21375 g.cm⁻³, resultado muito próximo do reportado neste relatório. Negadi *et al.* (2017) reportaram para a mesma mistura com 49,89% molar de glicerol valor de 1,212 g.cm⁻³ para temperatura de 303,15 K. Observa-se que a mistura que compõe o diluente possui densidade menor que o glicerol puro a 25 °C, configurando uma vantagem para os experimentos, dado que essa mistura pode ser agitada mais facilmente. O mesmo vale para a operação de uma coluna de extração líquido-líquido ou para um conjunto de misturadores-decantadores (MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020).

Para a GVL, os resultados também estão em conformidade com o que há na literatura. Dentro desse contexto, Dantas e Ceriani (2022a) obtiveram valor de densidade igual a 1,04932 g.cm⁻³ e de índice de refração igual a 1,4313. Côrrea, Soares e Ceriani (2019) reportaram densidade de 1,04925 g.cm⁻³ e 1,4312 para índice de refração. Diante disso, os resultados das tabelas acima encontram-se de acordo com a literatura, com diferenças para a densidade e índice de refração na quarta casa decimal. No que se refere ao ácido valérico (pentanóico), Dantas e Ceriani (2022a) obtiveram valores de 0,9345 g.cm⁻³ para a densidade e de 1,4063 para o índice de refração, também para temperatura de 298,15 K.

5.3. Obtenção das fases extrato e refinado e suas medidas de densidades experimentais

Seguindo experiências prévias, sendo um exemplo o treinamento experimental abordado anteriormente, no presente trabalho, optou-se por primeiro proceder os experimentos de obtenção das fases extrato e refinado (experimentos de linhas de amarração) para determinar os valores de densidades experimentais das fases geradas. Isso porque, com esses valores é possível ter um melhor entendimento e previsibilidade dos pontos e regiões da curva binodal a serem melhor “mapeadas”. Para ilustrar a estratégia aqui adotada, considere a Figura 10, que é o diagrama de equilíbrio reportado por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022). Tendo previamente determinadas as densidades das fases extrato e refinado das linhas de amarração, os autores poderiam ter determinado menos pontos da curva binodal ou ter determinado mais pontos nas regiões onde as linhas de amarração estariam, já que de fato as extremidades das linhas de amarração se sobrepõem à curva binodal. Considerando, por exemplo, que as densidades das fases refinado se encontrassem no intervalo de

1,18000 à 1,20000 g.cm⁻³, seria possível determinar apenas pontos da curva binodal que viessem a ter valores de densidade dentro desta faixa ou ainda determinar mais pontos com densidades dentro desse intervalo. Dessa forma, economiza-se reagentes químicos e se obtém um mapeamento da binodal ainda mais eficaz. Portanto, conhecer as densidades das fases antes de determinar os pontos da binodal pode configurar uma estratégia válida para obter resultados mais rápidos e de forma mais econômica, sem perder a qualidade na obtenção dos resultados.

Na Tabela 8 estão apresentados os dados em fração mássica (w_i^{mist}) dos compostos dos três sistemas experimentais que foram preparados nas misturas heterogêneas, que geraram as fases extrato e refinado, além das densidades médias e as incertezas associadas às medidas de cada uma das fases extrato e refinado coletadas ao fim dos experimentos.

Tabela 8 – Pontos de misturas experimentais, em fração mássica, para obtenção das fases extrato e refinado dos sistemas experimentais estudados e as densidades experimentais (g.cm⁻³) e respectivas incertezas das fases obtidas.

glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3), T = 50 °C						
w_1^{mist}	w_2^{mist}	w_3^{mist}	ρ^{ext}	$u(\rho^{ext})$	ρ^{raf}	$u(\rho^{raf})$
0,5000	0,4947	0,0053	1,04628	0,00003	1,19949	0,00003
0,4994	0,4899	0,0107	1,04661	0,00002	1,19847	0,00004
0,4900	0,4900	0,0200	1,04758	0,00004	1,19726	0,00006
0,4896	0,4798	0,0306	1,04882	0,00003	1,19416	0,00004
0,4783	0,4818	0,0400	1,05039	0,00003	1,19112	0,00003
0,4753	0,4746	0,0501	1,05330	0,00001	1,18850	0,00007
glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3), T = 50 °C						
0,4997	0,4952	0,0051	1,04705	0,00004	1,19943	0,00004
0,4993	0,4906	0,0101	1,04748	0,00006	1,19847	0,00004
0,4933	0,4864	0,0203	1,04846	0,00005	1,19726	0,00006
0,4896	0,4798	0,0306	1,04936	0,00004	1,19416	0,00004
glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4), T = 25 °C						
w_1^{mist}	w_2^{mist}	w_3^{mist}	w_4^{mist}	ρ^{ext}	$u(\rho^{ext})$	
0,4162	0,4969	0,0055	0,0815	1,05763	0,00001	
0,4183	0,4897	0,0101	0,0819	1,05719	0,00001	
0,4179	0,4792	0,0212	0,0818	1,05626	0,00002	
0,4095	0,4801	0,0302	0,0802	1,05567	0,00001	
0,4008	0,4807	0,0401	0,0784	1,05521	0,00002	
0,3982	0,4735	0,0504	0,0779	1,05453	0,00001	

Os valores de densidade das fases refinado, nos sistemas 1 e 2, apresentam tendência decrescente com a fração mássica de soluto, o que é coerente, uma vez que os sistemas se tornam mais miscíveis, e as frações mássicas do ácido e da GVL foram aumentando gradativamente, fazendo com que os valores de densidade diminuíssem, já que o ácido e a GVL são menos densos que o glicerol puro (VONG; TSAI, 1997; BEHROOZI; ZAREI, 2012; KLAJMON *et al.*, 2015). Para a fase extrato,

os valores de densidades apresentaram tendência de crescimento, que se justifica pelo aumento gradativo da fração mássica de glicerol que é mais denso (EGOROV; MAKAROV, 2014) e compensa inclusive o aumento da fração mássica dos ácidos valérico e propanoico nessas fases. No que se refere às incertezas, os valores são considerados satisfatórios, por sua vez, por estarem todos na última casa decimal, estando de acordo com a precisão desejada para a densidade.

Para o sistema 2, foram feitos apenas 4 pontos de mistura porque os pontos com maiores concentrações de ácido propanoico geraram fases extrato em região da curva binodal mais difícil de ser determinada, próxima ao *plait point*. Isto foi verificado pela comparação dos dados de densidade das fases extrato e refinado das linhas de amarração e as densidades da curva binodal. Para o sistema 3, estão reportados apenas os dados de densidade para a fase extrato, visto que as frações mássicas dessa fase foram determinadas pela metodologia indireta de quantificação (CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; DANTAS; CERIANI, 2022a). Além disso, com as fases extrato e refinado geradas para o sistema 3, amostras foram coletadas para ambas as fases, para determinar o teor de água em cada uma delas, cujos resultados estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Teor de água (%) nas fases extrato e refinado das linhas de amarração.

	L.A. 0,5% soluto		L.A. 1,0% soluto		L.A. 2,0% soluto	
	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado
Média	2,42	14,33	2,64	14,33	3,38	14,59
Incerteza	0,14	1,00	0,16	0,83	0,05	1,56
	L.A. 3,0% soluto		L.A. 4,0% soluto		L.A. 5,0% soluto	
	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado
Média	3,50	14,63	3,86	14,54	3,86	13,28
Incerteza	0,58	0,45	0,28	0,46	0,51	1,48

Os resultados apresentados acima demonstram que a água apresenta tendência de permanecer majoritariamente com o glicerol, o que nos leva a concluir que o sistema experimental 3 é de fato um sistema pseudoternário. Esse é um resultado bastante interessante. Isso porque, de acordo com Maquirriain *et al.* (2020), a indústria produtora de biodiesel dentro de suas etapas de purificação da fase glicérica já obtém uma mistura de glicerol e água na proporção mássica entre 11% a 15% de água, que no processo de extração viria a ser a corrente de alimentação, cujos valores são próximos dos teores reportados para a fase refinado na Tabela 9.

Ainda com relação aos experimentos para obtenção das fases em equilíbrio, há uma observação experimental importante a ser registrada, durante os experimentos realizados na temperatura de 50 °C, mais especificamente na etapa de repouso do sistema para que houvesse a separação de fases, que durou no mínimo 12 (doze) horas. Ao abrir a célula, já após ter coletado as fases, para proceder com o desmonte do aparato experimental, foi observado que havia gotas na parte superior da tampa da célula (Figura 11), indicando que houve evaporação e depois condensação de uma (ou mais) substâncias no período citado. Além disso, também

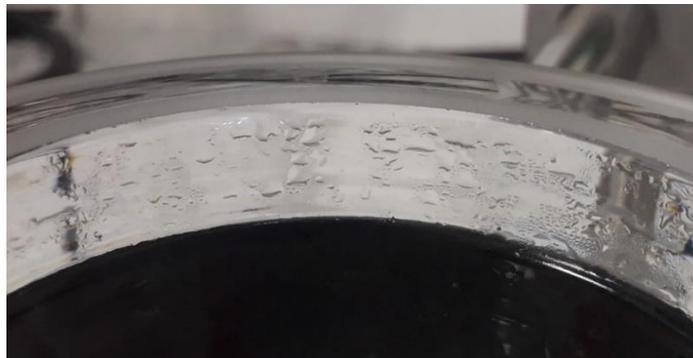
foi possível observar que havia gotas na parte superior da célula, também oriunda de evaporação e condensação (Figura 12). Pela ausência de odor desagradável, pode-se inferir que não eram os solutos, ácido valérico ou ácido propanoico. Seria possível ser a GVL ou mesmo a água, apesar das substâncias puras possuírem pequeno teor de água, como reportado na Tabela 1.

Figura 11 – Tampa da célula de equilíbrio com líquido condensado.



Fonte: autoria própria.

Figura 12 – Partes laterais superiores da célula de equilíbrio com líquido condensado.



Fonte: autoria própria.

Esta evaporação de líquido evidenciada nas Figuras 11 e 12 não era esperada, pois os experimentos foram realizados a 50 °C, valor de temperatura muito abaixo das temperaturas normais de ebulição dos componentes da mistura. Os valores presentes na base de dados *ThermoData Engine* (TDE-NIST), do *Aspen Plus* v.10, para a GVL é igual a 204,08 °C (477,23 K), para o glicerol 291,22 °C (564,37 K), para o ácido valérico é de 186,14 °C (459,29 K) e para o ácido propanoico é igual a 140,99 °C (414,14 K). Vale destacar que esta evaporação se deu para o estudo com os sistemas 1 e 2, ambos trabalhados a 50 °C. Por fim, os resultados obtidos a partir dos dados apresentados nessa subseção podem ter sofrido influência da evaporação e condensação apresentada acima, mas não foi possível quantificar tal influência.

5.4. Curvas binodais e obtenção das equações de ajustes

Dentre os sistemas experimentais estudados, o sistema 3 (glicerol + água + GVL + ácido valérico, 25 °C) foi o mais difícil de ter os pontos da curva binodal determinados, pois a metodologia experimental precisou passar por modificações pontuais a fim de atender os objetivos almejados. Os sistemas 1 e 2 (glicerol + GVL + ácido valérico ou ácido propanoico, 50 °C) foram mais fáceis de trabalhar, porque o treinamento experimental realizado foi muito eficiente para adquirir conhecimento sobre o comportamento do sistema. A seguir são apresentados, nas Tabelas 10 a 12, os dados experimentais em fração mássica dos pontos das curvas binodais, as densidades médias de cada ponto e os valores médios de índice de refração dos três sistemas estudados.

Tabela 10 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C.

w_1	w_2	w_3	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(\rho)$	η_D	$u(\eta_D)$
0,1105	0,8895	0,0000	1,04550	0,00002	1,4251	0,0000
0,1192	0,8701	0,0107	1,04563	0,00002	1,4252	0,0001
0,1275	0,8529	0,0196	1,04645	0,00005	1,4252	0,0000
0,1334	0,8387	0,0279	1,04654	0,00001	1,4254	0,0001
0,1414	0,8225	0,0360	1,04709	0,00004	1,4251	0,0001
0,1558	0,7989	0,0453	1,04836	0,00002	1,4259	0,0000
0,1601	0,7869	0,0530	1,04875	0,00003	1,4260	0,0000
0,1688	0,7699	0,0612	1,04943	0,00003	1,4261	0,0001
0,1726	0,7582	0,0692	1,04999	0,00005	1,4258	0,0000
0,1866	0,7384	0,0750	1,05177	0,00005	1,4265	0,0000
0,2024	0,7166	0,0811	1,05365	0,00004	1,4273	0,0001
0,8339	0,1661	0,0000	1,20352	0,00007	1,4586	0,0000
0,8258	0,1692	0,0050	1,19936	0,00005	1,4574	0,0000
0,8224	0,1679	0,0096	1,19758	0,00003	1,4573	0,0001
0,8100	0,1718	0,0182	1,19321	0,00004	1,4566	0,0000
0,8025	0,1764	0,0211	1,19183	0,00005	1,4562	0,0003
0,7929	0,1811	0,0260	1,18822	0,00002	1,4554	0,0001
0,7708	0,1951	0,0341	1,18275	0,00002	1,4539	0,0002
0,7552	0,2034	0,0414	1,17761	0,00003	1,4534	0,0001

Tabela 11 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C.

w_1	w_2	w_3	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(\rho)$	η_D	$u(\eta_D)$
0,1105	0,8895	0,0000	1,04550	0,00001	1,4251	0,0001
0,1254	0,8641	0,0105	1,04678	0,00002	1,4251	0,0001
0,1434	0,8373	0,0193	1,04809	0,00001	1,4255	0,0000
0,1609	0,8122	0,0269	1,05136	0,00002	1,4257	0,0002
0,1758	0,7896	0,0346	1,05353	0,00002	1,4261	0,0001
0,1844	0,7729	0,0426	1,05782	0,00001	1,4263	0,0001
0,2001	0,7506	0,0493	1,06048	0,00004	1,4267	0,0000
0,2125	0,7308	0,0566	1,06310	0,00000	1,4267	0,0001
0,2501	0,6874	0,0626	1,07045	0,00001	1,4285	0,0001

0,8339	0,1661	0,0000	1,20352	0,00007	1,4587	0,0001
0,8213	0,1733	0,0055	1,19923	0,00002	1,4560	0,0000
0,8098	0,1801	0,0100	1,19476	0,00002	1,4553	0,0001
0,7948	0,1866	0,0185	1,19099	0,00004	1,4553	0,0000
0,7748	0,1998	0,0254	1,18714	0,00002	1,4542	0,0001
0,7540	0,2134	0,0326	1,18207	0,00004	1,4531	0,0001
0,7206	0,2401	0,0393	1,17862	0,00003	1,4527	0,0001

Tabela 12 – Dados da curva binodal do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C.

w_1	w_2	w_3	w_4	$\rho(g.cm^{-3})$	$u(\rho)$	η_D	$u(\eta_D)$
0,0540	0,9354	0,0000	0,0106	1,05808	0,00000	1,4318	0,0000
0,0572	0,9158	0,0158	0,0112	1,05732	0,00001	1,4312	0,0000
0,0616	0,9023	0,0241	0,0121	1,05685	0,00001	1,4313	0,0000
0,0627	0,8952	0,0297	0,0123	1,05648	0,00001	1,4313	0,0001
0,0664	0,8827	0,0378	0,0130	1,05613	0,00002	1,4313	0,0000
0,0694	0,8700	0,0471	0,0136	1,05572	0,00001	1,4309	0,0000
0,0722	0,8582	0,0554	0,0141	1,05527	0,00001	1,4311	0,0000
0,0793	0,8305	0,0746	0,0155	1,05444	0,00001	1,4312	0,0001

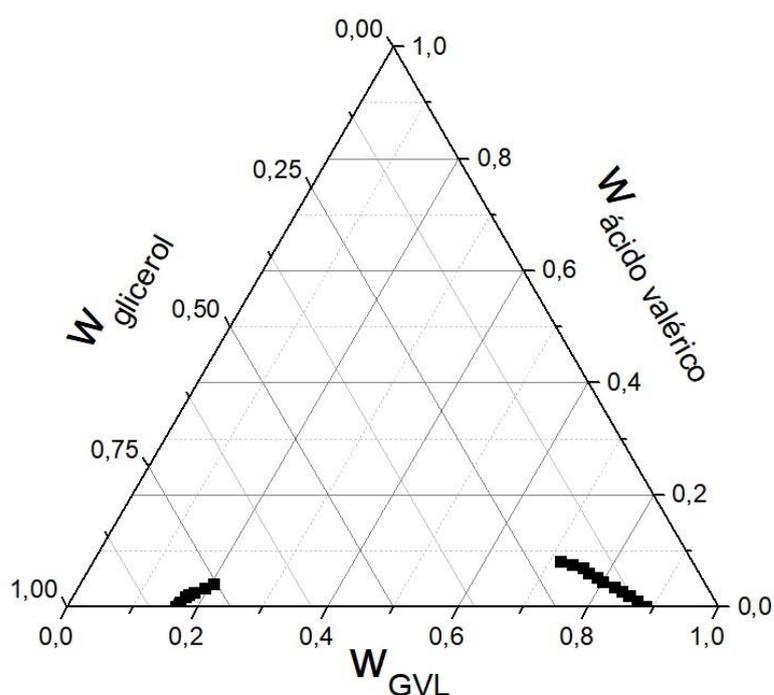
Na Tabela 12, estão reportados os dados da curva binodal do sistema 3 referentes ao lado extrato da curva binodal. Isto porque, o lado refinado da curva binodal (rico em glicerol + água, 16% mássico) não foi determinado por ponto de névoa, conforme descrito na seção “material e métodos”.

Com relação aos sistemas 1 e 2, é importante reportar o aspecto visual dos pontos de névoas para os dois lados da curva, pois a característica a ser observada pelo experimentalista pode ser completamente distinta, apesar de se estar trabalhando com os mesmos compostos. No geral, há maior dificuldade em determinar os pontos da curva binodal do lado rico em glicerol, pois a característica visual da névoa é distinta e mais difícil de enxergar, se comparado com a característica visual observada para os pontos do lado da curva rica em GVL. Para o primeiro caso, a névoa apresenta-se de forma acinzentada, que é uma característica que pode ser despercebida pelo experimentalista e ter sua percepção afetada por fatores como iluminação ambiente e eventuais sujeiras na água do banho que circula por fora da célula de equilíbrio. Com isso, recomenda-se que neste tipo de experimento, posicione-se a célula na bancada do laboratório em que a iluminação seja a melhor possível. Para o lado rico em GVL, a característica da névoa a ser observada é mais facilmente percebida, pois, uma vez que o glicerol é mais denso que a GVL, ao chegar no ponto de imiscibilidade este não se dissolve completamente e é possível observar pequenas gotículas da fase refinado movimentando-se no líquido. Além disso, ao cessar a agitação da mistura dentro da célula e aguardar por alguns minutos, é possível notar que no fundo da célula há substância não dissolvida, que neste caso é a fase rica em glicerol, que, por ser mais pesada, fica na parte inferior. Essas são informações fundamentais para se trabalhar com esses sistemas. De fato, a mudança

do soluto, de ácido valérico (C5), ácido butírico (C4) e ácido propanoico (C3), não gerou alterações nas características dos pontos de névoa observadas acima.

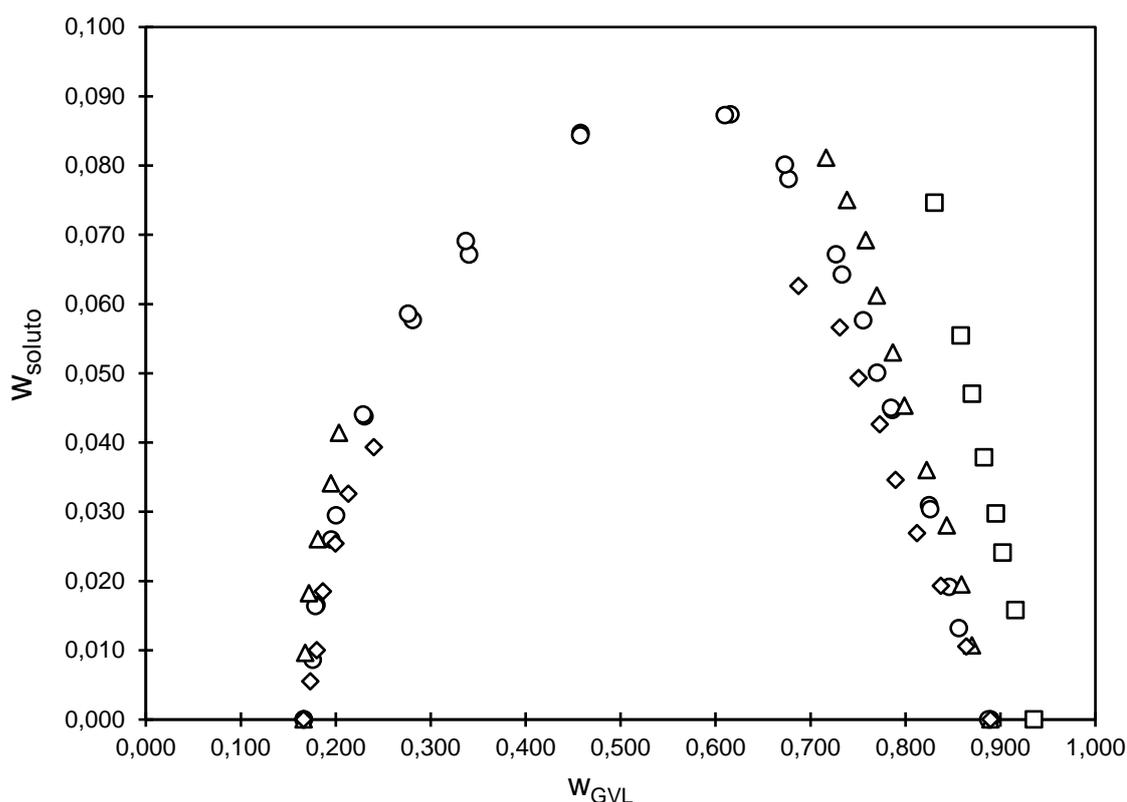
Com a finalidade de aprofundar a discussão dos resultados, foi elaborada a Figura 14 abaixo que contém as curvas binodais de todos os sistemas estudados, incluindo o sistema de treinamento composto por glicerol + GVL + ácido butírico. Além disso, destaca-se que o formato de diagrama de equilíbrio apresentado foi o de triângulo retângulo, com eixos compostos por fração mássica de GVL (eixo x) e fração mássica de soluto (eixo y). Isso porque, a região heterogênea para esses sistemas é pequena, como ilustrado na Figura 13 para o sistema glicerol + GVL + ácido valérico a 50 °C. Por esse motivo, optou-se por utilizar o diagrama como um triângulo retângulo e não o equilátero.

Figura 13 – Diagrama de equilíbrio do sistema glicerol + GVL + ácido valérico a 50 °C em formato de triângulo equilátero.



Fonte: autoria própria.

Figura 14 – Curva binodal para os sistemas glicerol (1) + GVL (2) + ácido carboxílico (3) na temperatura de 50 °C. (Δ) ácido valérico (C5), (o) ácido butanoico (C4) e (\diamond) ácido propanoico (C3), (\square) ácido valérico (C5) do sistema com água e T = 25 °C.



Analisando a figura acima, é possível notar que para todos os sistemas experimentais estudados a região de imiscibilidade é pequena, sequer chegando à composição de soluto acima de 10% em massa. Como esperado, o tamanho da região heterogênea, aumentou com o aumento da cadeia carbônica do soluto: ácido propanoico (C3), ácido butanoico (C4), ácido valérico (C5) a 50 °C, e ácido valérico (C5) no sistema com água (T = 25 °C). Esse fato evidencia a influência do tamanho da cadeia alquílica do soluto nas interações moleculares nos sistemas, sendo fator determinante para a miscibilidade. Adendo a isso, é interessante observar que o sistema contendo a mistura glicerol+H₂O 16% mássico, que se aproxima mais da realidade industrial (MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020), é o que possui a maior região heterogênea, se comparado a todos os demais solutos, inclusive comparado com o próprio ácido valérico no sistema contendo glicerol puro como diluente na temperatura de 50 °C. Dessa forma, fica demonstrado que o sistema com a água, trabalhado a 25 °C, produz uma região heterogênea maior e isso está diretamente ligado ao fato do diluente ser uma mistura de glicerol e água, não apenas glicerol puro.

De forma mais aprofundada, é conhecido que a GVL possui caráter polar e apolar, pois esta é um éster cíclico, logo possui uma parte alquil de caráter apolar e o grupo orgânico éster de caráter polar (KLAJMON *et al.*, 2015). Portanto, a GVL tende a interagir bem com outras substâncias que possuem esse tipo de estrutura molecular, como é o caso dos ácidos carboxílicos. Isso porque, essa classe de composto orgânico possui sua parte alquil e sua parte polar. Então, a interação GVL e ácidos carboxílicos tende a ser favorável.

Dentro desse contexto, Côrrea, Soares e Ceriani (2019) estudaram o sistema composto por n-tetradecano + GVL + (ácido butanoico ou ácido hexanoico ou miristato

de metila) na temperatura de 298,15 K. Os autores na ocasião também notaram uma relação direta entre o tamanho da cadeia alquil de seus solutos e a região de imiscibilidade do sistema. Por ter o n-tetradecano como diluente, o qual é apolar, a região de imiscibilidade diminui à medida que a cadeia apolar da molécula de soluto aumenta, o que faz sentido pelo diluente ser apolar. Pode-se ainda colocar que os solutos, que possuem uma parte alquil em sua cadeia, podem gerar forças dissipativas e interações do tipo Van der Waals com a parte apolar da molécula de GVL e do n-Tetradecano. Paz, Côrrea e Ceriani (2020) também obtiveram resultados como esses dos autores citados acima, na ocasião em que estudaram o sistema n-tetradecano + GVL + (1-heptanol ou propanona ou 2-butanona ou 2-heptanona) a 298,15 K. Foi observado que quanto maior o caráter polar dos solutos, maiores foram as regiões de imiscibilidades obtidas, conseqüentemente, quanto mais apolar seus solutos mais miscíveis eram os sistemas. Dantas e Ceriani (2022a) observaram que para o sistema contendo n-tetradecano + GVL + álcool ou ácido carboxílico também havia relação entre o tamanho da região de imiscibilidade e a polaridade do soluto.

Ainda que os diluentes investigados neste trabalho (glicerol e a mistura glicerol+H₂O, 16% mássico), os quais possui polaridade muito distinta do n-tetradecano, a tendência entre tamanho da região imiscível e o caráter polar e apolar dos solutos também foi observada. Então, nota-se como a GVL é um solvente promissor para diversas aplicações, visto que tanto em mistura com diluente apolar como com diluente polar, esta molécula consegue estabelecer interações moleculares com tendência bem definida, mantendo certa regularidade e coerência.

Dando prosseguimento, a próxima etapa foi obter as equações de ajustes com os dados de densidade da curva binodal. Neste caso, não se utiliza os dados de índice de refração porque a densidade é medida com cinco (5) casas decimais, gerando menores incertezas nas frações mássicas determinadas pela metodologia indireta. As Tabelas 13 a 15 abaixo contém os valores dos parâmetros ajustados, dos termos constantes e o coeficiente de determinação dos ajustes (R^2) referentes às Equações 20 a 23.

Tabela 13 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C.

	<i>a</i>	<i>b</i>	k_1	k_2	R^2
Lado rico em GVL	1,0440 (0,0001)*	-0,57 (0,01)	-7,3335	1,7584	0,9956
	<i>c</i>	<i>d</i>	k_3	k_4	R^2
	0,0943 (0,0008)	0,213 (0,003)	-0,4185	-5,7346	0,9981
	<i>e</i>	<i>f</i>	k_5	k_6	R^2
Lado rico em glicerol	1,140 (0,002)	-0,0185 (0,0008)	3,2566	5,2782	0,9889
	<i>g</i>	<i>h</i>	k_7	k_8	R^2
	0,091 (0,002)	0,0241 (0,0007)	3,8404	5,8595	0,9968

*incerteza dos parâmetros ajustados no *software Origin v8.1*

Tabela 14 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C.

Lado rico em GVL	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>R</i> ²
	1,0448 (0,0003)*	-0,0390 (0,0009)	-11,0259	8,6802	0,9961
Lado rico em glicerol	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>k</i> ₃	<i>k</i> ₄	<i>R</i> ²
	-0,014 (0,001)	-0,092 (0,002)	-5,3557	9,2932	0,9960
Lado rico em glicerol	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>k</i> ₅	<i>k</i> ₆	<i>R</i> ²
	1,1584 (0,0008)	-0,0119 (0,0003)	4,4613	6,5155	0,9969
Lado rico em glicerol	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>k</i> ₇	<i>k</i> ₈	<i>R</i> ²
	0,0414 (0,0004)	0,103 (0,002)	-0,1507	-9,8981	0,9986

*incerteza dos parâmetros ajustados no software *Origin v8.1*

Tabela 15 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados e das constantes obtidos para as equações de ajustes do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C.

Lado rico em GVL	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>R</i> ²
	1,0421 (0,0002)*	-0,000417 (0,000005)	3,6524	0,8203	0,9990
Lado rico em glicerol	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>k</i> ₃	<i>k</i> ₄	<i>R</i> ²
	0,392 (0,003)	0,000266 (0,000003)	7,4137	0,2449	0,9995

*incerteza dos parâmetros ajustados no software *Origin v8.1*

Os valores das incertezas dos parâmetros ajustados para todos os sistemas experimentais foram entre 10^{-2} e 10^{-6} , configurando um bom resultado, já que no cálculo das incertezas das frações mássicas do equilíbrio esses valores entram diretamente no cálculo, como será apresentado na próxima subseção. Esses resultados são compatíveis com os reportados por Dantas e Ceriani (2022b), que reportaram valores de incertezas entre 10^{-2} e 10^{-5} , mesmo resultado também foi obtido por Paz, Côrrea e Ceriani (2020). Ainda nesse sentido, Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) obtiveram valores entre 10^{-3} e 10^{-4} , sendo que foram utilizadas as mesmas equações esse trabalho (Equações 20 a 23). Ademais, os valores dos coeficientes de determinação dos ajustes realizados indicam que estes foram feitos com ótima precisão, sendo todos os valores maiores que 0,9950, com exceção de apenas um dos ajustes, que foi para o lado rico em glicerol do sistema 1. No entanto, isso não comprometeu os resultados posteriores. Por fim, é importante destacar que é possível fazer os ajustes aqui mencionados por meio do software *Matlab*, obtendo os parâmetros ajustados e os termos constantes e depois inserindo os dados no *Statistica* para obter as incertezas dos parâmetros. Nesse presente trabalho, optou-se por utilizar o software *Origin v8.1* por esse fornecer todos os valores de interesse já com suas respectivas incertezas associadas.

5.5. Frações mássicas das fases extrato e refinado e suas incertezas, distribuição do soluto e seletividade do solvente

Os valores de frações mássicas dos compostos presentes nas fases líquidas em equilíbrio foram calculados com a ferramenta *solver* do software *Excel*. O objetivo é resolver o problema de minimização da Equação 26 entre as densidades experimentais da Tabela 8 e as calculadas por meio das Equações 22 a 25, impondo a restrição da Equação 27. Como estimativas iniciais a serem fornecidas ao *solver* foram utilizadas as frações mássicas do equilíbrio determinadas por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022). Então, assim foram calculados os valores apresentados nas Tabelas 16 a 18 a seguir. Os cálculos das incertezas associadas às frações mássicas foram realizados pela metodologia de propagação de incertezas (DANTAS, 2022).

Tabela 16 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) na temperatura de 50 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.

w_1^{ext}	$u(w_1^{ext})$	w_2^{ext}	$u(w_2^{ext})$	w_3^{ext}	$u(w_3^{ext})$
0,119	0,005	0,872	0,004	0,009	0,003
0,126	0,005	0,856	0,004	0,018	0,002
0,142	0,004	0,824	0,003	0,034	0,002
0,157	0,003	0,793	0,003	0,050	0,002
0,171	0,003	0,766	0,002	0,063	0,001
0,193	0,002	0,730	0,002	0,077	0,001
w_1^{raf}	$u(w_1^{raf})$	w_2^{raf}	$u(w_2^{raf})$	w_3^{raf}	$u(w_3^{raf})$
0,828	0,004	0,167	0,006	0,005	0,004
0,823	0,004	0,169	0,006	0,008	0,004
0,818	0,004	0,170	0,006	0,012	0,004
0,811	0,004	0,172	0,006	0,017	0,004
0,803	0,004	0,176	0,006	0,021	0,004
0,795	0,004	0,180	0,006	0,025	0,003

Tabela 17 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) na temperatura de 50 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.

w_1^{ext}	$u(w_1^{ext})$	w_2^{ext}	$u(w_2^{ext})$	w_3^{ext}	$u(w_3^{ext})$
0,126	0,002	0,866	0,001	0,008	0,001
0,139	0,002	0,8465	0,0009	0,015	0,001
0,161	0,002	0,8100	0,0006	0,029	0,001
0,181	0,002	0,7790	0,0005	0,040	0,002
w_1^{raf}	$u(w_1^{raf})$	w_2^{raf}	$u(w_2^{raf})$	w_3^{raf}	$u(w_3^{raf})$
0,824	0,001	0,172	0,002	0,004	0,001
0,813	0,001	0,178	0,002	0,009	0,001

0,799	0,002	0,185	0,002	0,016	0,0009
0,776	0,002	0,199	0,002	0,025	0,0008

Tabela 18 – Frações mássicas das fases líquidas em equilíbrio no sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) na temperatura de 25 °C, com suas respectivas incertezas calculadas.

w_1^{ext}	$u(w_1^{ext})$	w_2^{ext}	$u(w_2^{ext})$	w_3^{ext}	$u(w_3^{ext})$	w_4^{ext}	$u(w_4^{ext})$
0,043	0,009	0,924	0,006	0,009	0,007	0,024	0,001
0,044	0,009	0,913	0,007	0,017	0,007	0,026	0,002
0,04	0,01	0,887	0,007	0,035	0,007	0,0338	0,0005
0,05	0,01	0,870	0,007	0,047	0,007	0,035	0,005
0,05	0,01	0,856	0,008	0,057	0,007	0,039	0,003
0,06	0,01	0,834	0,008	0,072	0,007	0,039	0,005
w_1^{raf}	$u(w_1^{raf})$	w_2^{raf}	$u(w_2^{raf})$	w_3^{raf}	$u(w_3^{raf})$	w_4^{raf}	$u(w_4^{raf})$
0,699	0,007	0,155	0,005	0,003	0,005	0,143	0,008
0,691	0,007	0,161	0,005	0,005	0,005	0,143	0,006
0,683	0,008	0,161	0,005	0,010	0,005	0,15	0,01
0,684	0,008	0,153	0,006	0,016	0,006	0,146	0,003
0,678	0,009	0,152	0,007	0,025	0,006	0,145	0,004
0,68	0,01	0,156	0,007	0,032	0,006	0,13	0,01

Dos resultados apresentados acima, destaca-se que os valores de frações mássicas são reportados com os mesmos números de casas decimais das respectivas incertezas associadas. As incertezas obtidas para os sistemas 1 e 2 (glicerol + GVL + ácido valérico ou ácido propanoico a 50 °C) foram todas na terceira e na quarta casa decimal, configurando um resultado bastante preciso, estando de acordo com o que vem sendo reportado na literatura (HOMRICH; CERIANI, 2016; CÔRREA; SOARES; CERIANI, 2019; PAZ; CÔRREA; CERIANI, 2020; DANTAS; CERIANI, 2022a,b; XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022).

No que se refere ao sistema experimental 3 (glicerol + GVL + ácido valérico + água a 25 °C), as incertezas das frações mássicas da água são oriundas dos desvios das medidas de teor de água por titulação Karl Fischer. Os valores de incertezas das composições mássicas da fase extrato desse sistema 3 estão todos na terceira casa decimal. Já para a fase refinado, os valores das incertezas estão na segunda e na terceira casa decimal. Nota-se que os valores que estão na segunda casa decimal são das frações mássicas do glicerol no refinado. Isto pode ser justificado, por carregarem as incertezas associadas aos pontos de misturas experimentais e as incertezas associadas à fase extrato. Isso porque, para calcular as frações mássicas da fase refinado, foram utilizadas as frações mássicas tanto do ponto de mistura quanto da fase extrato. Adendo a isso, a fração mássica do glicerol na fase refinado em cada linha de amarração foi calculada de forma indireta por meio da Equação 29, que o levou a ter as incertezas associadas à GVL, ao ácido valérico e à água nessa mesma fase. Esses valores refletem ainda a complexidade experimental para se obter

os dados experimentais necessários para determinar o equilíbrio do sistema 3, pois dentro da metodologia adotada e adaptada de Homrich (2015) e de Oliveira (2020), a medida das massas das fases requer várias etapas de pesagens, levando à maiores incertezas. Os dados completos da metodologia praticada encontram-se no Apêndice B dessa dissertação.

Ainda com relação ao sistema 3, vale mais uma vez destacar como a composição da água na fase refinado é bem maior que na fase extrato, com valores praticamente constantes em ambas as fases, dentro das incertezas associadas. Esse resultado é muito promissor e importante, pois com a água permanecendo majoritariamente na fase refinado, é possível inferir que a indústria poderia realizar a desodorização do bioglicerol por meio de um processo de extração líquido-líquido sem que seja necessário gastos energéticos e de insumos para remover a água previamente. Vale lembrar que a indústria obtém uma mistura de composição mássica de glicerol + água muito próxima da utilizada nesse trabalho (MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020), a qual o sistema experimental aqui tratado é um modelo representativo. Além disso, a pequena quantidade de água que resta na fase rica em GVL não seria um empecilho para a purificação da mesma, já que a água e a GVL possuem temperaturas normais de ebulição bastante distintas e não formam azeótropo entre si, podendo ser separadas por destilação simples (HORVÁTH *et al.*, 2008). Outra observação importante é que enquanto para os sistemas 1 e 2 as frações mássicas de glicerol no extrato estão entre 0,119 e 0,193, essas estão entre 0,04 e 0,06 para o sistema 3. Ou seja, para o sistema contendo a água no diluente, menos glicerol é retido pela GVL, tornando a fase refinado ainda mais rica em glicerol, aumentando sua pureza, que é o objetivo principal da indústria produtora de biodiesel.

Com os dados das tabelas reportadas anteriormente, foram elaborados os diagramas de equilíbrio (Figuras 15 a 17), os quais já contém os resultados da modelagem termodinâmica que será abordada na próxima subseção. Da mesma forma, as Figuras 18 a 20 ilustram os valores dos coeficientes de distribuição do soluto e a seletividade da GVL aos solutos em relação ao diluente.

Figura 15 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (o) *NRTL* e (□) *UNIQUAC*.

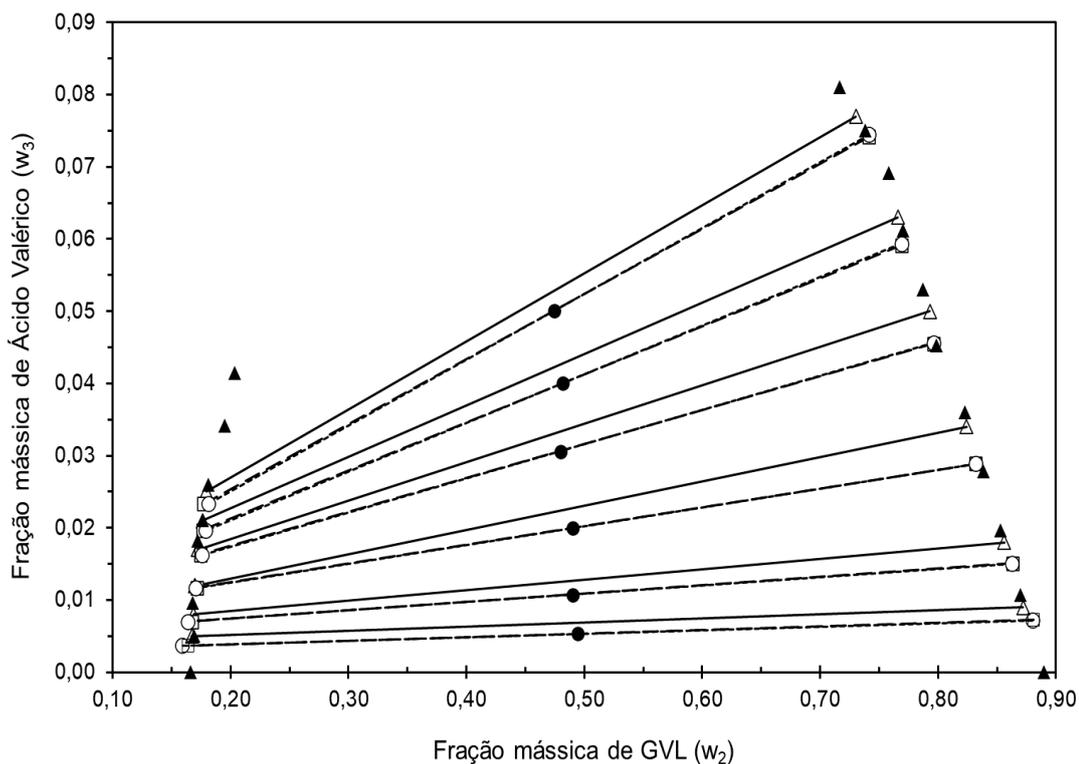
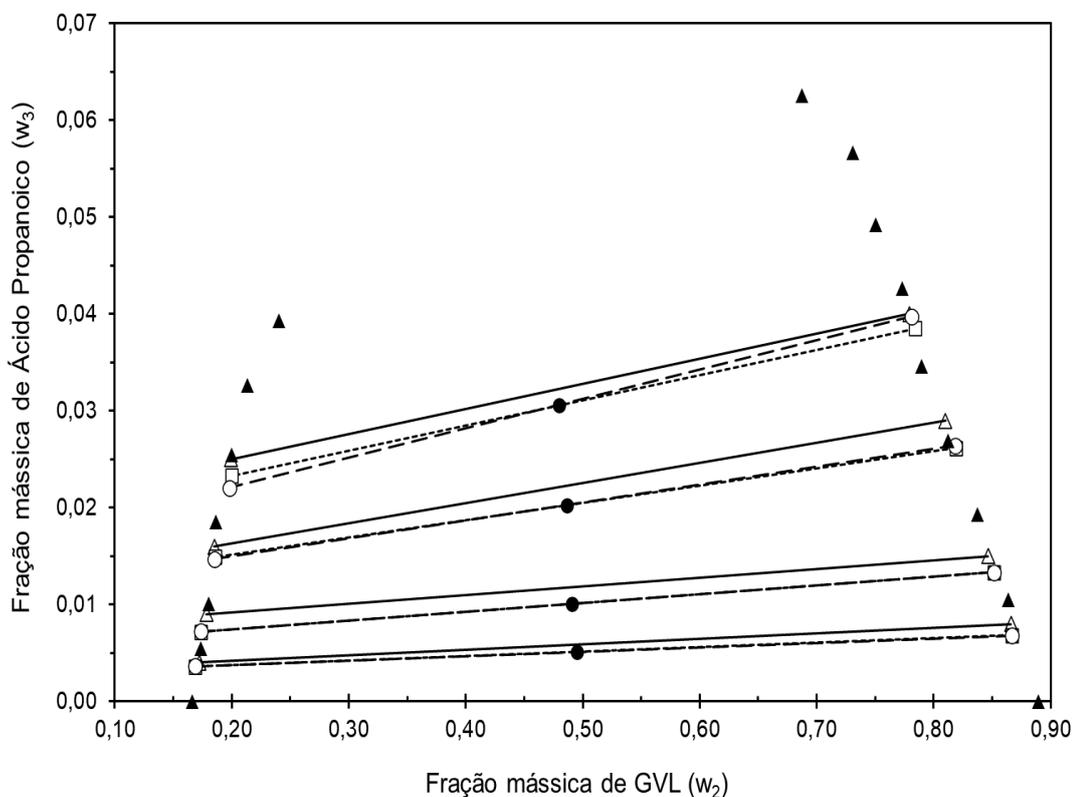


Figura 16 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (□) *NRTL* e (○) *UNIQUAC*.

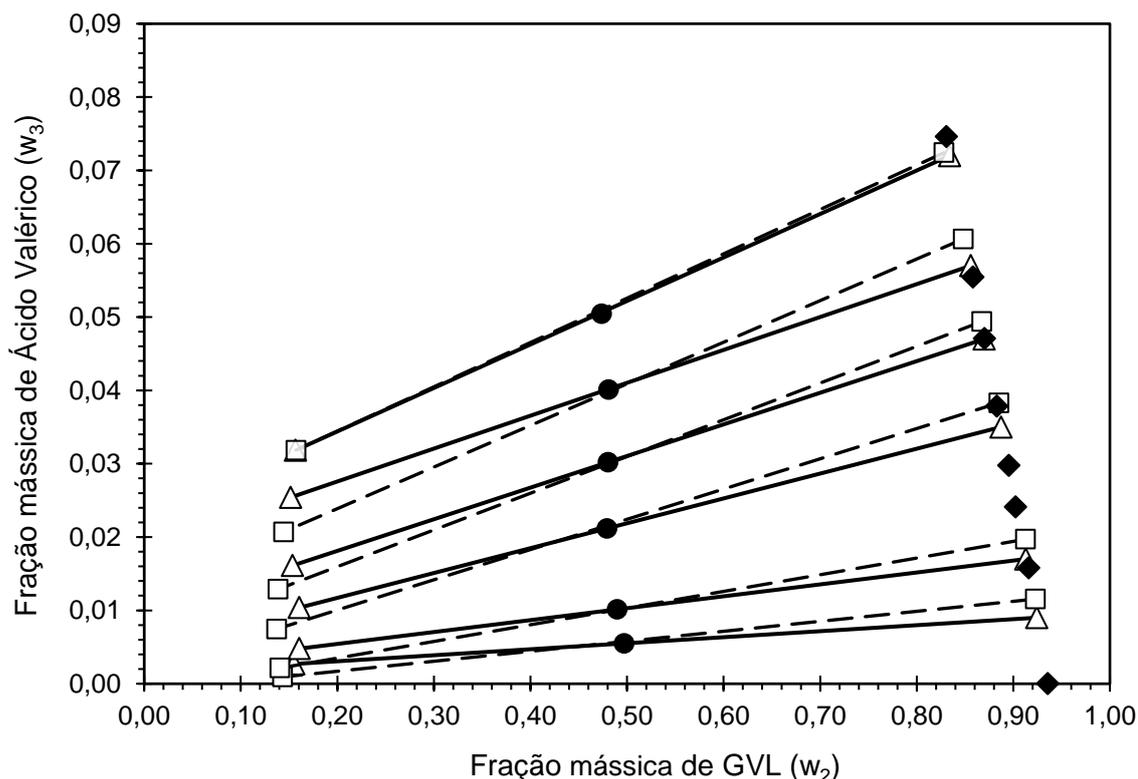


Nos dois diagramas acima, as linhas de amarração experimentais, cujos dados são os das Tabelas 16 e 18, não estão passando exatamente pelo ponto de mistura,

pois nas etapas de cálculos para quantificar as frações mássicas do equilíbrio há o desvio tolerado do balanço de massa da Equação 6 e o cálculo do parâmetro h , que representa justamente a distância entre a linha de amarração e o ponto de mistura que a originou. Para ambos os sistemas experimentais os valores do parâmetro h ficaram entre 0,001 e 0,003. Vale ressaltar que na restrição adicionada ao *solver*, que é o balanço de massa proposto por Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), cuja tolerância de desvio é de 0,005 o ideal é testar valores entre 0,001 e 0,005. Isso porque, no *Excel* não há a opção de inserir a restrição como “menor” ($<$), há apenas como inserir que é “menor ou igual” (\leq). Diante disso, o software irá executar os cálculos e assim que encontrar valores de frações mássicas que façam com que o desvio do balanço de massa já seja igual a 0,005 ele irá parar os cálculos e fornecer os resultados, os quais nem sempre serão de fato satisfatórios. Portanto, é necessário se atentar a este fato, pois resultados que satisfazem um mínimo local para a restrição imposta pode ser obtido, gerando resultados de frações mássicas que podem estar equivocados. Conseqüentemente, testes precisam ser realizados a fim de se obter os melhores resultados, que é o que foi feito nesse trabalho.

É importante ressaltar que nas Figuras 15 e 16, as linhas de amarração foram obtidas pelo vaso flash 3, considerando os parâmetros reportados na Tabela 19. Vale lembrar que na metodologia indireta, há uma tolerância de desvio do balanço de massa $< 0,005$. Com relação ao sistema 3, a modelagem com o *UNIQUAC* não apresentou bons resultados. As linhas de amarração calculadas pelo modelo, por meio dos parâmetros obtidos na regressão, não foram capazes de representar os resultados experimentais. Uma possível explicação para isso é que o *UNIQUAC* por possuir uma soma entre a parte combinatorial e a parte residual no seu modelo de cálculo, pode estar falhando no que se refere à forma da molécula de GVL, não conseguindo levar em conta que esta é uma molécula de cadeia carbônica cíclica, gerando assim inconsistência nos cálculos. Já para o *NRTL*, nota-se na Figura 17 que o lado extrato foi melhor ajustado que o lado refinado. Esse fato corrobora com as maiores incertezas experimentais associadas à fase refinado. Já as inclinações das linhas de amarração estimadas diferiram das experimentais, a menos a de maior concentração de soluto.

Figura 17 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4) a 25 °C. (♦) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais e (□) *NRTL*.



No diagrama da figura acima, é possível notar que as frações mássicas da fase refinado apresenta uma tendência tortuosa, decorrente das incertezas associadas a determinação pela metodologia empregada no trabalho. Mesmo assim, os desvios observados estão dentro das incertezas associadas reportadas para as frações mássicas da fase refinado.

De fato, Maquirriain *et al.* (2020) relataram que a mistura citada possui caráter mais polar que o glicerol puro e esse é um fator que faz com que a GVL consiga reter mais ácido valérico, gerando interações moleculares mais favoráveis e fortes, e consequentemente produzindo uma região de imiscibilidade maior. Essa configura uma vantagem bastante interessante, pois leva à conclusão de que a GVL é mais seletiva ao soluto no sistema com a presença da água no diluente. Como possíveis consequências, em um processo de extração líquido-líquido a recuperação do solvente pode ser facilitada e menos solvente poderia vir a ser empregado para poder extrair o soluto oxigenado e até mesmo utilizar menos estágios na coluna de extração (DANTAS, 2022).

Figura 18 – Distribuição do soluto nas fases extrato e refinado em todos os sistemas experimentais estudados. (\square) sistema 1, (\circ) sistema 2 e (Δ) sistema 3.

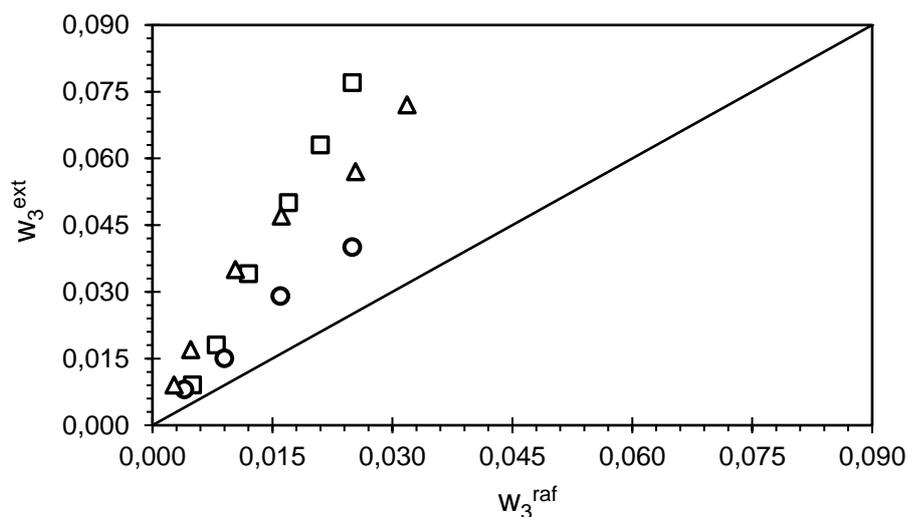


Figura 19 – Coeficiente de distribuição do soluto em relação a sua concentração nos pontos de misturas. (□) sistema 1, (o) sistema 2 e (Δ) sistema 3.

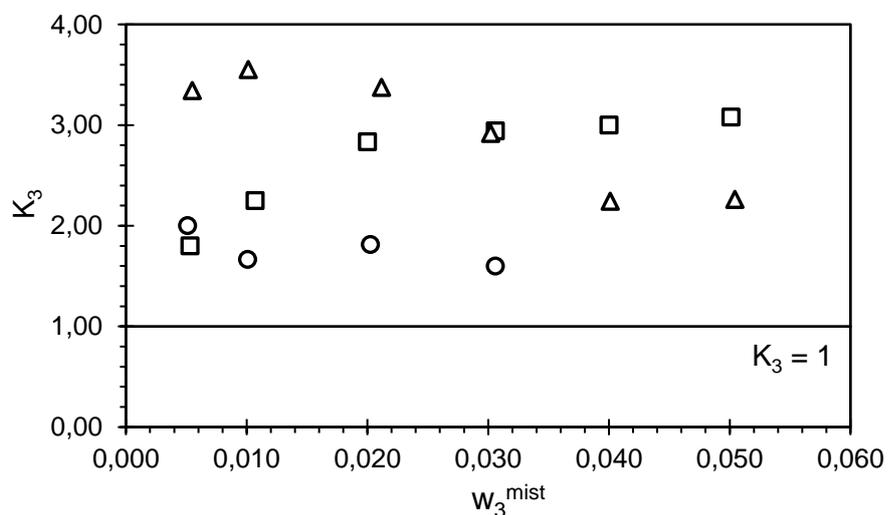
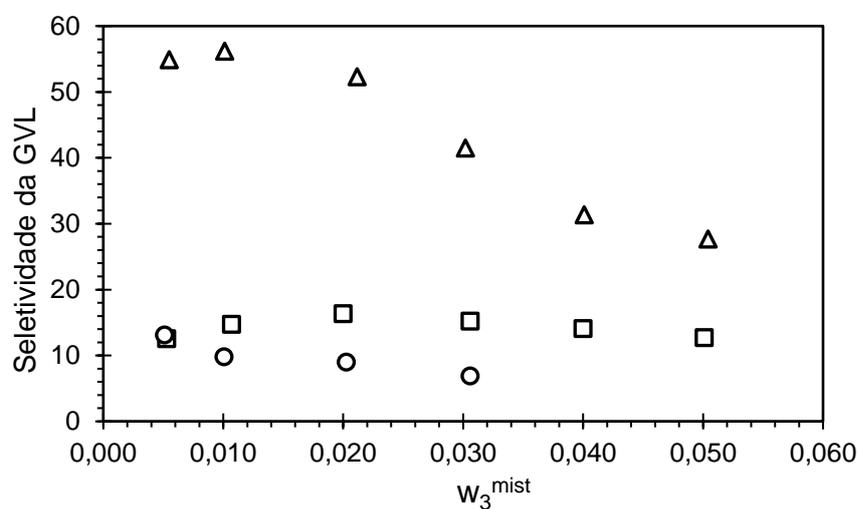


Figura 20 – Seletividade da GVL em relação à composição mássica do soluto nos pontos de mistura para os sistemas experimentais estudados. (□) sistema 1, (o) sistema 2 e (Δ) sistema 3.

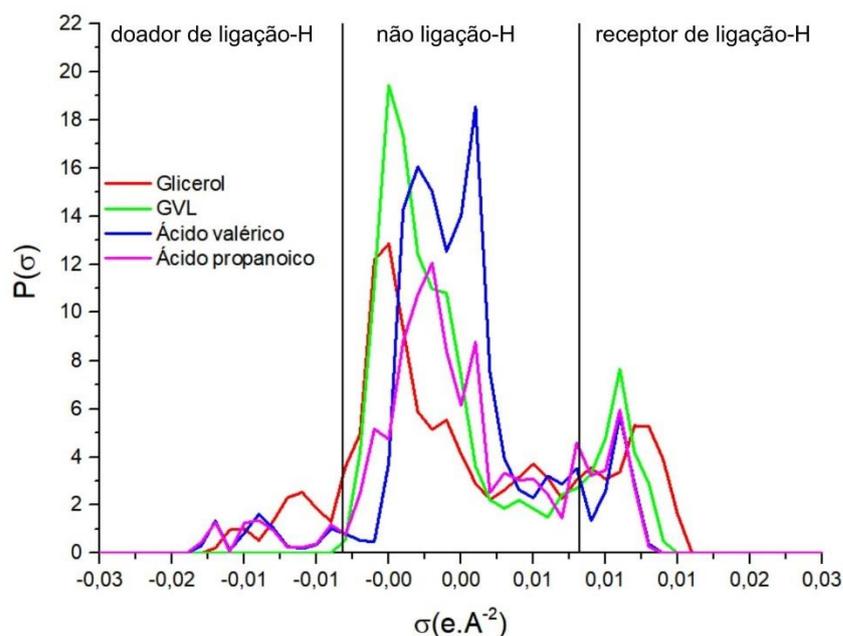


Nas Figuras 18 e 19, foi apresentada a distribuição do soluto. Fazendo uma comparação entre os dois sistemas estudados na temperatura de 50 °C, conclui-se que a GVL consegue extrair melhor o ácido valérico (C5) que o ácido propanoico (C3) da fase rica em glicerol puro. Em termos numéricos, os valores do coeficiente de distribuição do ácido valérico foram de 1,80 a 3,08, enquanto que para o ácido propanoico foram de 1,60 a 2,00. Esse resultado está intrinsecamente ligado à estrutura das moléculas envolvidas nos sistemas e suas interações, como já discutido anteriormente. Pode-se inferir que na parte polar, as moléculas de soluto têm interações similares com o glicerol e com a GVL e que na parte esta interação é mais forte para o ácido valérico com a GVL, em comparação com o ácido propanoico. De fato, os resultados apresentados demonstram que o soluto com maior cadeia carbônica é extraído em maior concentração. Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) obtiveram resultados muito semelhantes e também atribuíram ao caráter polar e apolar do ácido butírico.

Dantas e Ceriani (2022a) discutem de forma assertiva que forças dissipativas oriundas das partes não polares do soluto tornam-se mais relevantes conforme aumenta a parte alquil das moléculas que foram investigadas (compostos oxigenados). Isso também ajuda a explicar por que a região heterogênea do sistema contendo o ácido valérico como soluto é maior que a do sistema contendo o ácido propanoico, pois para esse último. Como a força dissipativa da parte alquílica é menor, o caráter polar da molécula é maior, fazendo com que o glicerol consiga reter esse ácido de forma mais eficaz. Por conta da parte apolar, esta colabora para que aumentar a miscibilidade do sistema como um todo.

O perfil sigma (σ), obtido da *VT Sigma Profile Databases*, das moléculas envolvidas nos sistemas 1 e 2, conforme a Figura 21 contribui para a análise dos resultados. Como discutido por Dantas (2022) e Dantas e Ceriani (2022a), a região nomeada como “doador de ligação-H” é a que se encontra na faixa de $\sigma < -0,0082$, a nomeada por “não ligação-H” compreende a região de $-0,0082 < \sigma < 0,0082$ e é um indicativo do quão apolar é a molécula. Por fim, a região nomeada por “receptor de ligação-H” compreende $\sigma > 0,0082$.

Figura 21 – Perfil sigma das moléculas dos sistemas ternários glicerol + GVL + ácido valérico ou ácido propanoico.



Fonte: autoria própria.

Na figura acima, nota-se que tanto os ácidos carboxílicos (solutos) quanto o glicerol (diluyente) possuem picos na região doadora de ligação-H, já que esses compostos possuem os hidrogênios dos grupos hidroxila e carboxila que podem eventualmente serem doados, apesar de ser difícil isso acontecer, e por isso os picos são pequenos. No mais, observa-se que a GVL não possui pico nessa região, isso porque não há hidrogênio a ser doado em sua molécula. Ainda nesse sentido, na região apolar (não ligação-H), percebe-se que o caráter apolar da GVL e do ácido valérico são parecidos, isto é, seus picos apresentam intensidades muito próximas, o que favorece a interação entre as moléculas, em detrimento do glicerol, que possui um pico de menor tamanho. Além disso, pode ser notado que o ácido propanoico há caráter apolar mais próximo do glicerol que da GVL. Mas, ao observar a região receptora de ligação-H, vemos que o ácido propanoico apresenta um pico muito semelhante ao da GVL, mais que em relação ao glicerol. Com isso, a interação entre ácido propanoico e GVL é também favorecida, no entanto de forma mais semelhante, entre GVL e glicerol, o que explica tanto a região de imiscibilidade para esse ternário ser menor, como também a GVL ter mais dificuldade em extrair o ácido propanoico do glicerol, na comparação com o ácido valérico.

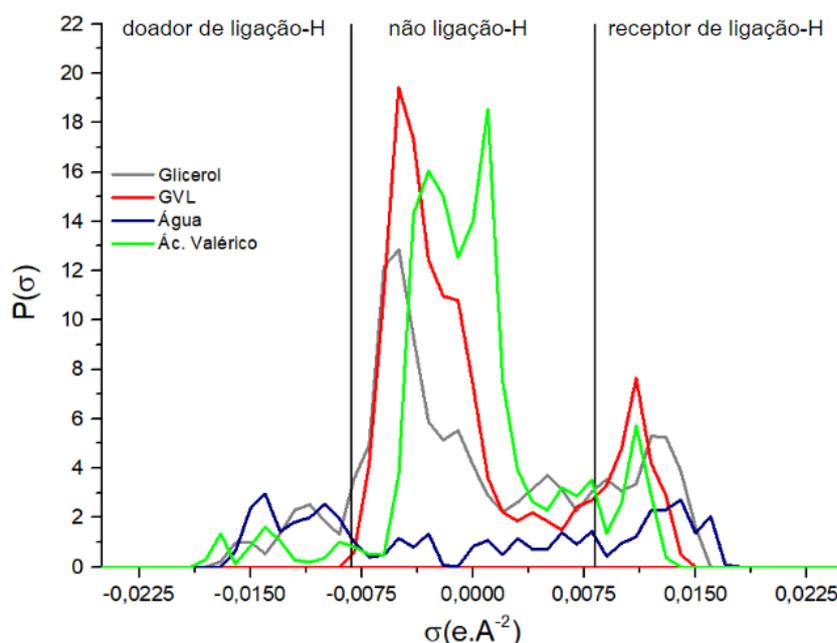
Mudando agora o enfoque para fazer uma comparação entre os resultados dos sistemas 1 e 3, tem-se que a mistura glicerol + água como diluyente forneceu bons resultados, sendo promissora para estudos futuros. Isso porque, analisando as Figuras 18 a 20, nota-se facilmente que para frações mássicas muito baixas de soluto nas misturas iniciais que geraram as fases extrato e refinado ($w_3^{mist} < 0,03$), a GVL conseguiu extrair o ácido valérico com mais facilidade, refletindo em uma distribuição do soluto maior na fase extrato para o sistema 3 que para o sistema 1. Adendo a isso, também é possível observar que a seletividade da GVL ao soluto no sistema 3 foi maior que para o sistema contendo o glicerol puro como diluyente, com valores entre 60 e 30 para a seletividade no sistema 3 e valores menores que 20 para o sistema 1.

Então, nota-se que há claramente um efeito pronunciado da adição de água ao sistema.

O que pode justificar a maior seletividade da GVL ao ácido valérico no sistema 3 é que a mistura glicerol + água é mais polar que o glicerol puro de acordo com Maquirriain *et al.* (2020). Isso faz com que a GVL e o glicerol não interajam da forma como interagiam quando esses dois compostos estavam puros, isto é, sem a presença da água. A água estabelece fortes ligações de hidrogênio com o glicerol e ambos se mantêm mais fortemente ligados entre si, tornando mais fraca a interação do glicerol com a GVL. Já no que se refere à distribuição do ácido valérico entre a fase extrato e a refinado, temos que os valores de K_3 se mantiveram constantes para as três primeiras linhas de amarração. Uma possível explicação e interpretação para esse fato é que com o aumento gradativo da concentração do ácido nas misturas iniciais havia mais moléculas dele para interagir com a GVL, o glicerol e a água. Então houve mais soluto no geral formando ligações dipolo-dipolo com a GVL e ligações de hidrogênio com o glicerol e a água, fazendo com que a GVL fosse gradativamente extraíndo menos ácido, já que a ligação de hidrogênio é conhecida por ser uma interação molecular muito forte.

A Figura 22 abaixo apresenta o perfil sigma para as moléculas do sistema 3. Desde logo, percebe-se que a água praticamente não apresenta pico na região apolar (não ligação-H), ao passo que a GVL apresenta um pico grande, e na região doadora de ligação-H, a água e o glicerol possuem picos, enquanto a GVL não. Já na região receptora de ligação-H, a água e o glicerol possuem picos melhores alinhados que a água e a GVL. Tudo isso reforça o que vem sendo discutido e apresentado nos resultados, ou seja, que a água de fato tende a possuir interação mais forte e estável com o glicerol. Conseqüentemente, o sistema 3 se comporta como um pseudoternário.

Figura 22 – Perfil sigma das moléculas de glicerol, GVL, ácido valérico e água.



Fonte: autoria própria.

Pensando em termos de processo de extração líquido-líquido para a desodorização do bioglicerol, os resultados apresentados para os sistemas 1 e 2 são satisfatórios, pois evidenciou-se que a GVL, um solvente verde e sustentável (HORVÁTH *et al.*, 2008; DANTAS; CERIANI, 2022a), consegue extrair os solutos estudados com coeficientes de distribuição do soluto e seletividade favoráveis. Além disso, por terem sido estudado na temperatura de 50 °C, a viscosidade da fase refinado, rica em glicerol, foi bastante reduzida, o que favorece o fluxo de líquido dentro da coluna de extração e facilita o processo de agitação e mistura. Por consequência, a troca de massa entre as fases dentro da coluna também seria favorecida (XIMENES; MORAES; CERIANI, 2022). Com isso, ficam aqui registrados indícios de que a extração líquido-líquido a nível industrial pode ser uma alternativa. No entanto, novos estudos de equilíbrio de fases com outros sistemas modelos são necessários.

Agora, trazendo os resultados e discussões pertinentes ao sistema 3 para o contexto de extração líquido-líquido para a desodorização do bioglicerol, temos que os resultados são, no mínimo, animadores. Isso porque, a adição de água ao glicerol puro, 16% mássico, que já é uma mistura rotineiramente obtida no processo mais usual de purificação do bioglicerol (YANG; HANNA; SUN, 2012; MAQUIRRIAIN *et al.*, 2020), gerou resultados promissores. Primeiramente, pode-se citar que pela mistura glicerol + água ser termodinamicamente estável, a GVL tornou-se mais seletiva ao soluto, fazendo com que a fase extrato tivesse menos glicerol e pouca água, configurando vantagem para a etapa de recuperação do solvente, além de requerer menos estágios na coluna de extração e até mesmo a utilização de menos solvente na operação. Ainda nesse sentido, pode-se destacar que a adição da água ao glicerol gerou redução na viscosidade da fase refinado, fato que favorece a agitação, a mistura, o fluxo de líquido na coluna de extração e a troca de massa. Adendo a isso, é importante citar que por ter sido trabalhada na temperatura de 25 °C e a pressão ambiente, tem-se que o processo de extração líquido-líquido poderia ser projetado para condições, diferentemente dos processos mais usuais para desodorizar o bioglicerol, como a destilação a vácuo, troca iônica e o esgotamento com vapor de arraste (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015; MOTA; PINTO; LIMA, 2017).

5.6. Modelagem termodinâmica e simulações das linhas de amarração

A modelagem termodinâmica dos sistemas experimentais estudados foi realizada com êxito. Os cálculos de regressão dos parâmetros de interação binária para os modelos *UNIQUAC* e *NRTL* foram realizados no *Aspen Plus* v.10 com as configurações padrões do *software*. Foi necessário fornecer estimativas numéricas iniciais para os valores dos parâmetros de interação para facilitar a convergência. Tais valores foram os resultados reportados por Ximenes, Moraes e Ceriani (2022) e Dantas e Ceriani (2022a). Após obtidos os parâmetros ajustados, foram realizadas simulações para verificar se com estes parâmetros era possível reproduzir as linhas de amarração obtidas experimentalmente, cujas composições foram obtidas por meio

da metodologia indireta. Os parâmetros obtidos e os desvios entre as composições experimentais e as oriundas das simulações estão na Tabela 19 a seguir.

Tabela 19 – Resultados da modelagem termodinâmica para os sistemas experimentais estudados.

glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3), T = 50 °C						
Modelo	Composto <i>i</i>	Composto <i>j</i>	b_{ij}/T	b_{ji}/T	α_{ij}	$\delta/\%$
UNIQUAC	glicerol	GVL	-122,70	-174,16		0,43%
	glicerol	ácido	-447,33	113,96		
	GVL	ácido	-489,92	194,89		
NRTL	glicerol	GVL	511,38	599,80	0,30	0,46%
	glicerol	ácido	437,02	813,78	0,30	
	GVL	ácido	1471,03	-576,37	0,30	
Glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3), T = 50 °C						
UNIQUAC	glicerol	GVL	-125,70	-167,75		0,33%
	glicerol	ácido	-932,46	223,12		
	GVL	ácido	-622,67	125,57		
NRTL	glicerol	GVL	505,59	574,54	0,30	0,35%
	glicerol	ácido	-730,63	-137,74	0,30	
	GVL	ácido	-944,36	-242,68	0,30	
Glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) + água (4), T = 25 °C						
NRTL	água	glicerol	7638,56	-258,89	0,10	2,32%
	água	GVL	409,32	751,38	0,16	
	água	ácido	-10000,00	5848,20	0,11	
	glicerol	GVL	1840,38	719,98	0,40	
	glicerol	ácido	5921,71	7531,33	0,50	
	GVL	ácido	5352,12	-555,44	0,35	

Para os sistemas 1 e 2, os resultados obtidos demonstram que tanto o *UNIQUAC* quanto o *NRTL* foram capazes de modelar os dados experimentais de forma satisfatória, resultando em valores de desvios globais menores que 0,5%. Adendo a isso, mesmo que os resultados experimentais reportados tenham sofrido alguma interferência da evaporação a 50 °C, os resultados obtidos pela modelagem termodinâmica mostram que ainda assim os dados experimentais são consistentes e os parâmetros reportados podem ser utilizados para estudos de modelagem com os modelos utilizados, dentro de uma margem de incerteza menor que 0,5 %.

Ainda no *Aspen Plus* v.10, foram realizadas simulações das linhas de amarração por meio do método *COSMO-SAC*, que gerou como resultado que os 3 os sistemas foram totalmente miscíveis para todos os pontos de mistura considerados. Já para o método *UNIFAC-DMD*, as Figuras 23 a 25 a seguir apresentam os resultados obtidos. No geral, observa-se que o método preditivo não é capaz de calcular corretamente o estado de equilíbrio dos sistemas. Isto porque, a GVL foi modelada como um éster de estrutura linear, o que faz bastante diferença na interação

da mesma com o glicerol e ácidos. Os desvios calculados entre as composições experimentais e as calculadas foram todos acima de 6,5 %.

Figura 23 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido valérico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (■) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (○) UNIFAC-DMD.

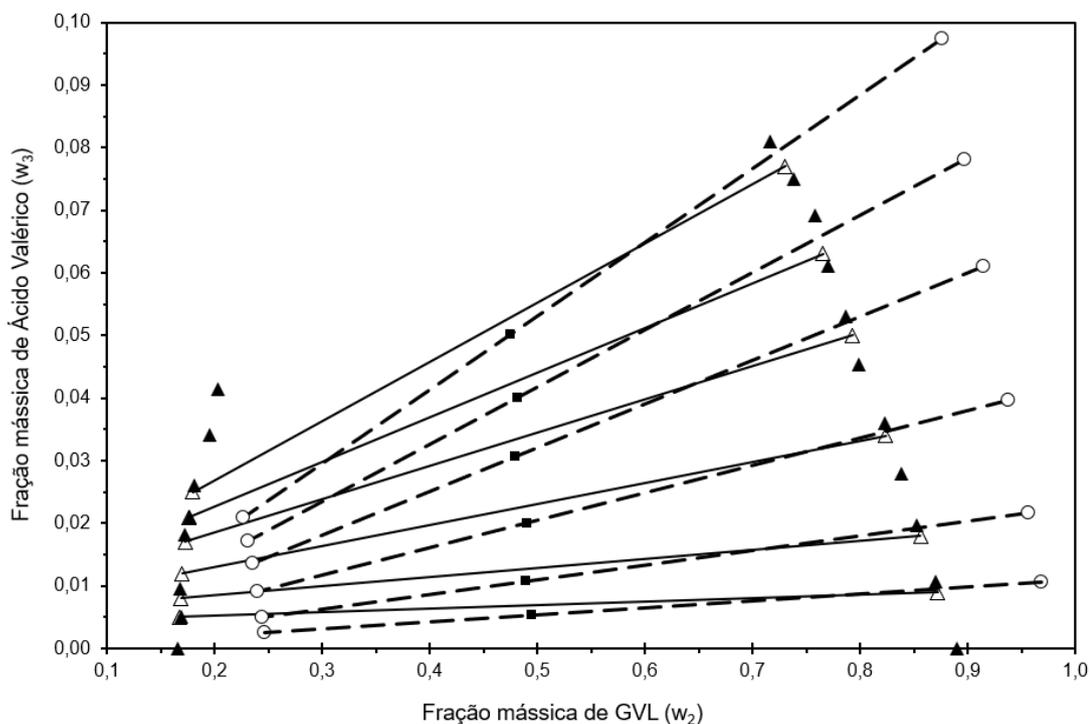


Figura 24 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol (1) + GVL (2) + ácido propanoico (3) a 50 °C. (▲) curva binodal, (■) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais, (□) UNIFAC-DMD.

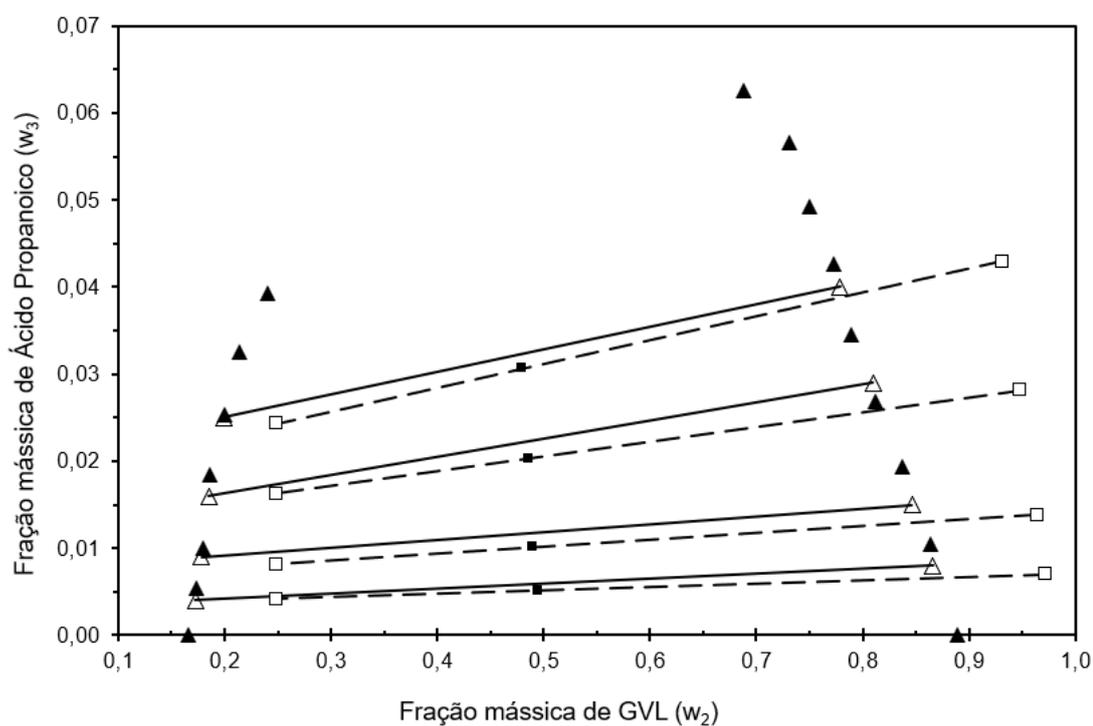
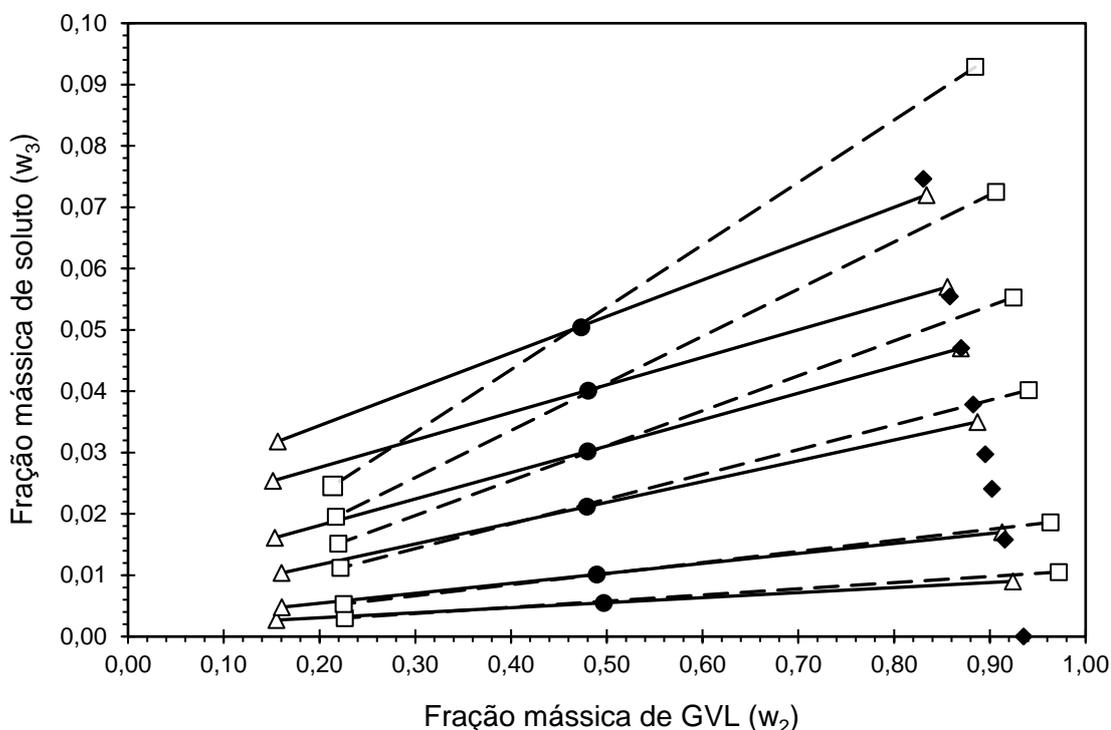


Figura 25 – Diagrama de equilíbrio para o sistema glicerol + GVL + ácido valérico + água a 25 °C. (♦) curva binodal, (●) pontos de mistura, (Δ) linhas de amarração experimentais e (□) UNIFAC-DMD.



6. CONCLUSÕES

Os três sistemas investigados nesta dissertação tiveram seu comportamento de equilíbrio líquido-líquido elucidado de forma criteriosa e com bastante rigor experimental. Foi necessário aplicar diferentes metodologias de quantificação das frações mássicas das fases em equilíbrio, que forneceram resultados dentro das incertezas esperadas. A evaporação de líquido a 50 °C nos sistemas 1 e 2 pode ter influenciado nos resultados obtidos e reportados, ainda que esta influência não tenha sido quantificada. A GVL demonstrou bom potencial de extração dos solutos oxigenados estudados, tanto a 50 °C como a 25 °C, visando a desodorização do bioglicerol por extração por solvente, caracterizando-se como um potencial candidato para uma futura aplicação industrial.

O sistema 3, composto por (glicerol+H₂O, 16% mássico) + GVL + ácido valérico a 25 °C, o qual se aproxima mais da realidade industrial, foi o mais desafiador para se determinar o comportamento de equilíbrio. No entanto, ficou evidenciado que o sistema se comporta como um pseudoternário, uma vez que a água tende a permanecer na fase refinado, rica em glicerol. Além disso, estudando esse sistema, percebeu-se que a GVL se tornou mais seletiva ao ácido valérico e isso se deve à presença da água no sistema, o faz com que a mistura diluente (glicerol+H₂O) possua menor afinidade por esse soluto em condições que este se encontre em pequenas concentrações. Tais conclusões são valiosas e importantes para o contexto industrial,

já que não seria preciso retirar a água da fase glicerina para se desodorizar o bioglicerol por extração líquido-líquido. A GVL seria recuperada posteriormente sem maiores problemas, pois ficou evidenciado também que para esse sistema há menos glicerol na fase extrato. Além disso, pela GVL ter sido mais seletiva ao ácido valérico, um processo de extração líquido-líquido viria a demandar o emprego de menos solvente, na comparação com o diluente glicerol, uma vez que a seletividade reportada foi maior. Portanto, os resultados reportados são bastante promissores.

Por fim, a modelagem termodinâmica para os sistemas 1 e 2, por meio do *UNIQUAC* e do *NRTL* foi realizada com sucesso, tendo sido obtidos valores de desvios inferiores a 0,5%. Para o sistema 3, o *UNIQUAC* não forneceu bons resultados. Já o *NRTL* conseguiu modelar os dados experimentais, com desvio elevado (2,3%). O método *COSMO-SAC* não conseguiu prever a separação de fases nos sistemas estudados e o método *UNIFAC-DMD* apresentou resultados falhos, alertando para a necessidade de melhora dos métodos preditivos.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos e apresentados nessa dissertação de mestrado, apresentam-se como promissoras as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

1. Estudar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas pseudoternários contendo glicerol+H₂O 16% mássico como diluente, GVL como solvente e outros compostos oxigenados como solutos (ácidos carboxílicos e álcoois). Aldeídos e cetonas reagem com álcoois, como o glicerol, numa reação conhecida como formação de acetal.
2. Expandir os estudos para sistemas experimentais contendo glicerol+H₂O 16% mássico como diluente e compostos oxigenados como solutos, empregando novos solventes oriundos de origens renováveis, assim como é a GVL, para ter uma triagem de solventes com potencial de desodorizar o bioglicerol por extração por solvente, determinando quais seriam mais seletivos ao soluto, além de extraí-lo com maior coeficiente de distribuição.
3. Aplicar metodologias de quantificação direta, como a cromatografia gasosa, para as substâncias nas fases em equilíbrio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, 1975.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2022. Acesso em: 01 de maio de 2023. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022> >.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados Abertos. 2023. Acesso em: 01 de maio de 2023. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/dados-abertos> > .
- ANTON, H.; RORRES, C. **Elementary Linear Algebra: Applications Version**. 9ed. Wiley: Hoboken, 2005.
- ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIOCOMBUSTÍVEIS DO BRASIL (APROBIO). Disponível em < <https://aprobio.com.br/noticias> >. Acesso em: maio de 2023.
- ARIBA, H. *et al.* Physicochemical Properties for the Reaction Systems: Levulinic Acid, Its Esters, and γ -Valerolactone. **J. Chem. Eng. Data**. 65, 3008–3020, 2020.
- ASAD-UR-REHMAN. *et al.* Pre-treatment and utilization of raw glycerol from sunflower oil biodiesel for growth and 1,3-propanediol production by *Clostridium butyricum*. **J Chem Technol Biotechnol**. 83:1072–1080, 2008.
- ASOODEH, A.; ESLAMI, F.; SADRAMELI, S. M. Liquid–liquid equilibria of systems containing linseed oil biodiesel + methanol + glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. **Fuel**. 253 (2019) 460–473.
- BASHIR, M. A. *et al.* Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. **Fuel Processing Technology**. 227 (2022) 107120.
- BEHROOZI, M.; ZAREI, H. Volumetric Properties of Highly Nonideal Binary Mixtures Containing Ethanoic Acid and Propanoic Acid with Butan-2-ol, Methyl-2-propanol, and 2-Methyl-2-butanol at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**. 2012, 57, 1089–1094. dx.doi.org/10.1021/je201102x.
- CAREY, F. A.; GIULIANO, M. **Organic Chemistry**. McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 9th Revised ed. 2013. 1232p.
- CÔRREA, L. F. F. **Estudo via equilíbrio líquido-líquido do potencial da gama-valerolactona como solvente verde e aditivo para (bio)combustíveis**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. 91p.
- CÔRREA, L. F. F.; SOARES, R. P.; 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**. 2019, 64, 2045–2051.

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

DANTAS, C. E. S.; CERIANI, R. γ -Valerolactone as a Green Solvent for Extracting Carboxylic Acids and Alcohols from n-Tetradecane: Equilibrium Data for Model Systems at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2022 67 (6), 1460–1473. DOI: 10.1021/acs.jced.2c00082.

DANTAS, C. E. S.; CERIANI, R. Liquid–Liquid Equilibria of Ternary Mixtures Containing n-Tetradecane + γ -Valerolactone + Aldehyde [Butanal or Pentanal or (E)-2-Undecenal] at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2022 67 (2), 393–403. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00688.

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 (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2022. 234p.

EGOROV, G. I.; MAKAROV, D. M.; KOLKER, A. M. Volume properties of liquid mixture of water + glycerol over the temperature range from 278.15 to 348.15 K at atmospheric pressure. **Thermochim. Acta**, 2013, 570, 16–26.

EGOROV, G. I.; MAKAROV, D. M. Volumetric properties of binary liquid-phase mixture of (water + glycerol) at temperatures of (278.15 to 323.15) K and pressures of (0.1 to 100) MPa. **J. Chem. Thermodynamics**. 79 (2014) 135–158.

FERREIRA, A. G. M. *et al.* The viscosity of glycerol. **J. Chem. Thermodynamics**. 113, 162–182, 2017.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. *et al.* Liquid–liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**. 94, 386–394, 2012.

FOOD CHEMICALS CODEX, US Pharmacopeial Convention, v. 6, p. 533–534, 2008.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086–1099, 1975.

GE, M. L.; MA, J. L.; CHU, B. Densities and Viscosities of Propane-1,2,3-triol + Ethane-1,2-diol at T = (298.15 to 338.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2010, 55(7), 2649–2651.

GOLUBEVA, M. A.; MAXIMOV, A. L. Selective production of γ -valerolactone and ethyl valerate from ethyl levulinate using unsupported nickel phosphide. **Applied Catalysis A: General**. 628 (2021) 118401. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118401>.

HAN, G. *et al.* Solubilities and thermodynamic properties of SO_2 in five biobased solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 92, 207–213, 2016.

- HANSEN, C. F. *et al.* A chemical analysis of samples of crude glycerol from the production of biodiesel in Australia, and the effects of feeding crude glycerol to growing-finishing pigs on performance, plasma metabolites and meat quality at slaughter. **Animal Production Science**. 49(2) 154-161, 2009. <https://doi.org/10.1071/EA08210>.
- HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**. 101 (2010) 3242–3245.
- HAVASI, D.; MIZSEY, P.; MIKA, L. T. Vapor–Liquid Equilibrium Study of the Gamma-Valerolactone–Water Binary System. **J. Chem. Eng. Data**. 61, 1502–1508, 2016.
- 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 (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015. 173p.
- HOMRICH, 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 (Online)**, v. 61, p. 3069-3076, 2016.
- HAN, G. *et al.* Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in five biobased solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2016, 92, 207-213.
- HORVÁTH, I.T. *et al.* gamma-valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. **Green Chemistry**. 2008, 10, 238-242. <https://doi.org.ez88.periodicos.capes.gov.br/10.1039/B712863K>.
- ISAHAK, W. N. R. *W et al.* Recovery and Purification of Crude Glycerol from Vegetable Oil Transesterification. **Separation & Purification Reviews**. 44: 250–267, 2015. <https://doi.org/10.1080/15422119.2013.851696>.
- KLAJMON, M. *et al.* Binary liquid-liquid equilibria of g-valerolactone with some hydrocarbons. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2015, 60(5), 1362-1370.
- KLAJMON, M. *et al.* Experimental and computational study on liquid-liquid equilibrium in ternary systems of γ -valerolactone, toluene, and hydrocarbons. **J. Chem. Eng. Data**. 2016, 61, 391–397.
- KONDAIAH, M. *et at.* Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Propanoic Acid with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline at T = (303.15, 313.15, and 323.15) K. **J. Chem. Eng. Data**. 2012, 57, 352–357. [dx.doi.org/10.1021/je200862b](https://doi.org/10.1021/je200862b).
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 2274–2286, 1987.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; Fredenslund, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 20(2), 331–339. doi:10.1021/i200013a024.

MAHESHWARI, P. *et al.* A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. **Journal of Cleaner Production**. 355 (2022) 131588.

MAQUIRRIAIN, M. A. *et al.* Crude glycerine characterization: analysis of free fatty acids, fatty acid methyl esters, and acylglycerides. **Biomass Conv. Bioref.** (2020). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00962-0>.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, p. 273–289, 1995.

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

MATSOUKAS, T. **Fundamentals of chemical engineering thermodynamics**. Pearson Educacion; 1st International edition, January, 2012.

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 (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. 2016.

MERZOUGUI, A. *et al.* Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using Backtracking Search Optimization. **Fluid Phase Equilibria**. 388, 84–92, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. 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: maio de 2023.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; LIMA, A. N. Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. **Springer Cham**. 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59375-3>.

NEGADI, L. *et al.* Effect of temperature on density, sound velocity, and their derived properties for the binary systems glycerol with water or alcohols. **J. Chem. Thermodynamics**. 109 (2017) 124–136.

OLIVEIRA, M. B. *et al.* Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel**. 90 (2011) 2738–2745.

OLIVEIRA, A. C. **Equilíbrio líquido-líquido e partição de albumina de soro bovino e lisozima em sistemas aquosos bifásicos envolvendo peg e sais**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020. 175p.

PAZ, B. E. R.; CÔRREA, L. F. F.; CERIANI, R. Liquid–Liquid equilibria of ternary mixtures (1-heptanol, propanone, 2-butanone or 2-heptanone + g-valerolactone + n-tetradecane). **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2020 65 (1), 19-25. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00590.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, H. E.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5ª edição. The McGraw-Hill Companies. 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

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

ROCHA, E. G. A. *et al.* Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. **Fuel**. 128, 356-365, 2014.

SIDDIQUI, N. *et al.* Study of γ -valerolactone production from hydrogenation of levulinic acid over nanostructured Pt-hydrotalcite catalysts at low temperature. **Fuel**. 323 (2022) 124272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124272>.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, t. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**. 35, 2493-2504, 2010.

SOSZKA, E. *et al.* Influence of the presence of impurities and of the biomass source on the performance of Ru catalysts in the hydrolytic hydrogenation of cellulose towards γ -valerolactone. **Fuel**. 319 (2022) 123646.

TASSIOS, D. P. **Applied Chemical Engineering Thermodynamics**. 1ª edição. Nova York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 1993.

VONG, W. T.; TSAI, F. N. Densities, molar volumes, thermal expansion coefficients, and isothermal compressibilities of organic acids from 293.15 K to 323.15 K and at pressures up to 25 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 1997, 42, 1116-1120.

XIMENES, S.F.; MORAES, F.S.; CERIANI, R. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Glycerol + γ -Valerolactone + Butyric Acid at 323.15 K. *In*: XI **Brazilian Conference on Applied Thermodynamics**, 2022, Campinas/SP. Anais. p. 26-33.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . **Industrial and Engineering Chemistry and Research**, v. 26, p. 1372-1381, 1987.

YANG, F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol - a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**. 5, 13. 2012.

YE, X. P.; REN, S. Value-Added Chemicals from Glycerol. **Soy-Based Chemicals and Materials**, 43-80. doi:10.1021/bk-2014-1178.ch003.

ZAITSEVA, A. *et al.* Vapor-Liquid Equilibria, Excess Enthalpy, and Density of Aqueous γ -Valerolactone Solutions. **J. Chem. Eng. Data**. 2016, 61, 881-890. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00724.

ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI M. *et al.* (Vapor-liquid) equilibria and excess Gibbs free energy functions of (ethanol + glycerol), or (water + glycerol) binary mixtures at several temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**. 69, 165-171, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.046>.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

- Publicadas

XIMENES, S.F.; MORAES, F.S.; CERIANI, R. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Glycerol + γ -Valerolactone + Butyric Acid at 323.15 K. *In: XI Brazilian Conference on Applied Thermodynamics*, 2022, Campinas/SP. Anais. p. 26-33.

- Submetidas

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química:

MORAES, F.S.; CERIANI, R. Equilíbrio Líquido-Líquido Do Sistema Pseudoternário (Glicerol+H₂O, 16% mássico ou 50% molar) + γ -Valerolactona + Ácido Pentanóico a T = 25 °C.

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química:

MORAES, F.S.; CERIANI, R. Equilíbrio Líquido-Líquido Do Sistema Ternário Glicerol + γ -Valerolactona + Ácido Propanoico A 50 °C.

APÊNDICE B - METODOLOGIA DE PESAGEM DAS FASES – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

Tabela 20 – Quantidades de massas totais adicionadas aos tubos e quantidades de massas totais coletadas com as seringas.

Massa total adicionada	Massa total coletada	Desvio absoluto	Desvio Relativo
14,0100	14,0180	0,0080	0,06%
13,9910	13,9892	0,0018	0,01%
13,9975	13,9888	0,0087	0,06%
13,9986	14,0002	0,0016	0,01%
14,0018	13,9413	0,0605	0,43%
14,1104	13,9859	0,1245	0,88%

Tabela 21 – Massas coletadas das fases extrato e refinado límpidas diretamente dos tubos e oriundas da separação de fases da interface coletada.

Extrato tubo	Rafinado tubo	Extrato Interface	Rafinado Interface
4,9063	6,9495	1,3196	0,8426
5,0623	7,2127	1,0587	0,6555
4,8943	7,1380	1,2462	0,7103
5,3464	6,5177	1,0374	1,0987
5,3808	6,1871	1,1756	1,1978
5,4830	6,4525	1,1501	0,9003

Tabela 22 – Quantidades de massas total coletada na interface dos tubos e quantidades de massas total obtidas separando fase na seringa.

Massa total coletada	Massa total pós separação	Desvio absoluto	Desvio Relativo
2,1767	2,1622	0,0145	0,67%
1,7179	1,7142	0,0037	0,22%
1,9603	1,9565	0,0038	0,19%
2,1377	2,1361	0,0016	0,07%
2,4289	2,3734	0,0555	2,28%
2,0784	2,0504	0,0280	1,35%

APÊNDICE C - METODOLOGIA DE PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Inicialmente vamos considerar uma função ξ que relacione variáveis independentes entre si a uma variável dependente y , como a seguir.

$$y = \xi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n) \quad (C.1)$$

Sendo as incertezas associadas a cada uma das variáveis independentes conhecidas, podemos calcular a incerteza combinada da variável dependente y , por meio da seguinte expressão.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_i} \right)^2 \cdot u^2(\varepsilon_i) \quad (C.2)$$

A Equação C.2 é utilizada na forma de raiz quadrada para fins de cálculos. Além disso, as Equações C.1 e C.2 são fórmulas genéricas, as quais devem ser particularizadas para cada caso, como faremos a seguir para as equações 1 a 4 utilizadas para o ajuste dos dados experimentais da curva binodal do sistema glicerol-GVL-ácido valérico.

As Equações utilizadas para ajustar os dados da densidade, tanto do lado extrato (rico em GVL) quanto refinado (rico em glicerol), foram do tipo

$$\rho = a - b \cdot \exp(k_i \cdot w_z^{k_j}) \quad (C.3)$$

Em que i é diferente de j . Então, uma vez que esta mesma Equação C.3 foi utilizada para as duas fases, vamos tratar o caso particular para a fase extrato e vamos nos referir a w_2^{ext} apenas como w_2 , para simplificar a notação. Logo, temos que C.3 torna-se

$$\rho^{ext} = a - b \cdot \exp(k_1 \cdot w_2^{k_2}) \quad (C.4)$$

Para calcular a incerteza combinada da fração mássica de GVL (w_2) na fase extrato, precisamos ter esta fração como uma função das demais variáveis do problema, no caso a densidade e os parâmetros ajustados a e b . Portanto, a seguir está exposto este processo de manipulações algébricas, partindo de C.4.

$$\frac{\rho^{ext} - a}{-b} = \exp(k_1 \cdot w_2^{k_2}) \quad (C.5)$$

$$\ln\left(\frac{\rho^{ext} - a}{-b}\right) = k_1 \cdot w_2^{k_2} \quad (C.6)$$

$$w_2 = \left[\frac{\ln\left(\frac{a - \rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \right]^{k_2} \quad (C.7)$$

Na Equação C.7 temos que

$$w_2 = \xi(\rho^{ext}, a, b) \quad (C.8)$$

As incertezas de ρ^{ext} , a , b são conhecidas. Para a densidade a incerteza provém do desvio padrão da triplicata medida em laboratório para cada fase extrato gerada por cada linha de amarração e as incertezas dos parâmetros ajustados a e b provém do ajuste de dados e são fornecidas pelo Origin, cujos dados estão na Tabela X.

Agora, seguindo o exposto na Equação C.2, precisamos obter as derivadas parciais da fração mássica em relação as variáveis da Equação C.8.

Para obter a derivada parcial de w_2 com relação a ρ^{ext} , temos que

$$\frac{\partial w_2}{\partial \rho^{ext}} = \frac{\partial}{\partial \rho^{ext}} \left\{ \left[\frac{\ln\left(\frac{a-\rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \right]^{k_2} \right\} \quad (C.9)$$

Para tanto, podemos fazer uso de uma mudança de variável da seguinte maneira

$$w_2 = u^{k_2} \quad (C.10)$$

$$u = \frac{\ln\left(\frac{a-\rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \quad (C.11)$$

Logo, utilizando a regra da cadeia é possível obter que

$$\frac{\partial w_2}{\partial \rho^{ext}} = \frac{1}{k_2 \left[\frac{\ln\left(\frac{a-\rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \right]^{k_2}} \cdot \left[-\frac{1}{k_1(a-\rho^{ext})} \right] \quad (C.12)$$

Para calcular as derivadas parciais $\frac{\partial w_2}{\partial a}$ e $\frac{\partial w_2}{\partial b}$ são calculadas de maneira análoga, pois é a mesma Equação C.7 e os parâmetros ajustados a e b se encontram dentro do argumento da função \ln . Além disso, também é utilizada a mudança de variável apresentada em C.10 e C.11. Então, as derivadas parciais citadas resultam em

$$\frac{\partial w_2}{\partial a} = \frac{1}{k_2 \left[\frac{\ln\left(\frac{a-\rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \right]^{k_2}} \cdot \frac{1}{k_1(a-\rho^{ext})} \quad (C.13)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial b} = \frac{1}{k_2 \left[\frac{\ln\left(\frac{a-\rho^{ext}}{b}\right)}{k_1} \right]^{k_2}} \cdot \left(-\frac{1}{k_1 b} \right) \quad (C.14)$$

Agora, já determinadas as derivadas parciais, podemos escrever a equação C.15, que é a forma de calcular a incerteza combinada da fração mássica de GVL na fase extrato.

$$u_c(w_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_2}{\partial \rho^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(\rho^{ext}) + \left(\frac{\partial w_2}{\partial a}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{\partial w_2}{\partial b}\right)^2 \cdot u^2(b)} \quad (C.15)$$

Esta etapa de calcular a incerteza combinada desta fração mássica de GVL precisa ser realizada primeiro, pois para calcular a incerteza combinada da fração mássica do ácido valérico é preciso ter o valor obtido na Equação C.15 por termos que $w_3^{ext} = \xi(w_2^{ext}, c, d)$.

Então, vamos agora calcular a incerteza combinada da fração mássica do soluto, também para a fase extrato, cuja equação que relaciona esta fração à da GVL é dada pela equação C.16 a seguir.

$$w_3^{ext} = c - d \cdot \exp(k_3 w_2^{k_4}) \quad (C.16)$$

Note que a Equação C.16 não requer manipulação algébrica, porque ela já traz a variável dependente (w_3) em função das independentes (c, d, w_2). Logo, precisamos apenas calcular as derivadas parciais.

$$\frac{\partial w_3}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial c}(c) + \frac{\partial}{\partial c}[-d \cdot \exp(k_3 w_2^{k_4})] \quad (C.17)$$

$$\frac{\partial w_3}{\partial c} = 1 \quad (C.18)$$

Esta derivada resulta em 1 porque a segunda parte do lado após a igualdade em C.17 não depende do parâmetro ajustado c .

$$\frac{\partial w_3}{\partial d} = \frac{\partial}{\partial d}(c) + \frac{\partial}{\partial d}[-d \cdot \exp(k_3 w_2^{k_4})] \quad (C.19)$$

$$\frac{\partial w_3}{\partial d} = -\exp(k_3 w_2^{k_4}) \quad (C.20)$$

Desta vez, a primeira derivada parcial após a igualdade em C.19 resulta em zero por não depender do parâmetro ajustado d e a segunda derivada parcial após a igualdade é resolvida de forma simples pela regra da multiplicação.

$$\frac{\partial w_3}{\partial w_2} = \frac{\partial}{\partial w_2}(c) + \frac{\partial}{\partial w_2}[-d \cdot \exp(k_3 w_2^{k_4})] \quad (C.21)$$

$$\frac{\partial w_3}{\partial w_2} = -d \cdot \exp(k_3 w_2^{k_4}) \cdot k_3 k_4 w_2^{(k_4-1)} \quad (C.22)$$

Mais vez, a primeira derivada parcial após a igualdade em C.21 resulta em zero por não depender de w_2 . Já a segunda derivada parcial após a igualdade é resolvida com o auxílio de mudança de variável no termo exponencial. Então, uma vez obtidas as derivadas parciais, podemos montar a Equação C.23, a qual é utilizada para calcular a incerteza combinada da composição do ácido valérico.

$$u_c(w_3) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_3}{\partial c}\right)^2 \cdot u^2(c) + \left(\frac{\partial w_3}{\partial d}\right)^2 \cdot u^2(d) + \left(\frac{\partial w_3}{\partial w_2}\right)^2 \cdot u^2(w_2)} \quad (C.23)$$

Por fim, podemos calcular a incerteza combinada da fração mássica de glicerol na fase extrato, já que determinamos as incertezas combinadas de w_2 e w_3 .

$$w_1^{ext} = 1 - w_2^{ext} - w_3^{ext} \quad (C.24)$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial w_2} = -1 \quad (C.25)$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial w_3} = -1 \quad (C.26)$$

Então, a expressão para o cálculo da incerteza combinada de w_1 , resulta em

$$u_c(w_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_1}{\partial w_2}\right)^2 \cdot u^2(w_2) + \left(\frac{\partial w_1}{\partial w_3}\right)^2 \cdot u^2(w_3)} \quad (C.27)$$

Desta forma, são calculadas as incertezas combinadas de todas as composições para a fase extrato obtida no experimento de linha de amarração. Para a fase refinado, o procedimento com as equações é o mesmo, porque neste sistema em particular os dados experimentais da curva binodal para as duas fases foram ajustados por equações iguais.

Para o sistema experimental 3, o qual foi (glicerol+H₂O, 16% mássico) + GVL + ácido valérico a 25 °C, tiveram as incertezas das composições da fase refinado também determinada por meio da metodologia de propagação de incertezas, porém aplicada à equação da lei de balanço de massa, da forma como está apresentada a seguir.

Lei de balanço de massa:

$$m^{mist} \cdot w_i^{mist} = m^{ext} \cdot w_i^{ext} + m^{raf} \cdot w_i^{raf} \quad (C.28)$$

$$w_i^{raf} = \frac{m^{mist} \cdot w_i^{mist} - m^{ext} \cdot w_i^{ext}}{m^{raf}} \quad (C.29)$$

Para a GVL, por exemplo:

$$w_2^{raf} = \frac{m^{mist} \cdot w_2^{mist} - m^{ext} \cdot w_2^{ext}}{m^{raf}} \quad (C.30)$$

A fórmula para calcular a incerteza é

$$u_c(w_2^{raf}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{mist}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{mist}) + \left(\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{ext}}\right)^2 \cdot u^2(w_2^{ext})} \quad (C.31)$$

Possuo $u^2(w_2^{mist})$ e $u^2(w_2^{ext})$ também, falta as derivadas parciais, então vamos lá

$$\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{mist}} = \frac{\partial \left(\frac{m^{mist} \cdot w_2^{mist} - m^{ext} \cdot w_2^{ext}}{m^{raf}} \right)}{\partial w_2^{mist}} = \frac{1}{m^{raf}} \frac{\partial (m^{mist} \cdot w_2^{mist} - m^{ext} \cdot w_2^{ext})}{\partial w_2^{mist}}$$

$$\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{mist}} = \frac{1}{m^{raf}} * m^{mist} = \frac{m^{mist}}{m^{raf}}$$

$$\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{ext}} = \frac{\partial \left(\frac{m^{mist} \cdot w_2^{mist} - m^{ext} \cdot w_2^{ext}}{m^{raf}} \right)}{\partial w_2^{ext}} = \frac{1}{m^{raf}} \frac{\partial (m^{mist} \cdot w_2^{mist} - m^{ext} \cdot w_2^{ext})}{\partial w_2^{ext}}$$

$$\frac{\partial w_2^{raf}}{\partial w_2^{ext}} = \frac{1}{m^{raf}} * (-m^{ext}) = -\frac{m^{ext}}{m^{raf}}$$

Logo,

$$u_c(w_2^{raf}) = \sqrt{\left(\frac{m^{mist}}{m^{raf}} \right)^2 \cdot u^2(w_2^{mist}) + \left(-\frac{m^{ext}}{m^{raf}} \right)^2 \cdot u^2(w_2^{ext})} \quad (C.32)$$

Para o ácido valérico, basta particularizar a fórmula acima.

Para o glicerol, aplica-se a propagação de incertezas na equação que determina a composição do glicerol, qual seja $w_{gli}^{raf} = 1 - w_{GVL}^{raf} - w_{AV}^{raf} - w_{H2O}^{raf}$.

Então temos que

$$u(w_{gli}^{raf})^2 = \left(\frac{\partial w_{gli}^{raf}}{\partial w_{GVL}^{raf}} \right)^2 \cdot u(w_{GVL}^{raf})^2 + \left(\frac{\partial w_{gli}^{raf}}{\partial w_{AV}^{raf}} \right)^2 \cdot u(w_{AV}^{raf})^2 + \left(\frac{\partial w_{gli}^{raf}}{\partial w_{H2O}^{raf}} \right)^2 \cdot u(w_{H2O}^{raf})^2 \quad (C.33)$$

Diante disso, segue que

$$\frac{\partial w_{gli}^{raf}}{\partial w_{GVL}^{raf}} = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial w_{gli}^{raf}}{\partial w_{GVL}^{raf}} \right)^2 = 1$$

O mesmo segue para as demais derivadas parciais. Portanto, obtemos finalmente que

$$u(w_{gli}^{raf}) = \sqrt{u(w_{GVL}^{raf})^2 + u(w_{AV}^{raf})^2 + u(w_{H2O}^{raf})^2} \quad (C.34)$$

APÊNDICE D - TEOR DE ÁGUA DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

Tabela 23 – Medidas de teor de água das substâncias puras.

Amostra	Medidas	massa (g)	V _{titulante} (mL)	% H ₂ O	m _{H₂O} (g)	W _{H₂O}
GVL	1	0,1635	0,206	0,65	0,0011	0,006
	2	0,1617	0,31	0,99	0,0016	0,01
	3	0,0924	0,134	0,75	0,0007	0,007
	4	0,0877	0,042	0,25	0,0002	0,002
	5	0,2039	0,237	0,6	0,0012	0,006
	6	0,278	0,208	0,39	0,0011	0,004
					<i>u(w)</i>	0,003
ácido butírico	1	0,195	0,265	0,7	0,0014	0,007
	2	0,1915	0,09	0,24	0,0005	0,002
	3	0,1877	0,196	0,54	0,001	0,005
	4	0,2024	0,241	0,62	0,0013	0,006
					<i>u(w)</i>	0,002
ácido valérico	1	0,0996	0,127	0,64	0,0006	0,006
	2	0,0739	0,035	0,24	0,0002	0,002
	3	0,0644	0,116	0,9	0,0006	0,009
	4	0,1068	0,111	0,52	0,0006	0,005
	5	0,1513	0,148	0,49	0,0007	0,005
					<i>u(w)</i>	0,003
glicerol	1	0,1222	0,144	0,61	0,0007	0,006
	2	0,127	0,07	0,28	0,0004	0,003
	3	0,1357	0,153	0,58	0,0008	0,006
					<i>u(w)</i>	0,002

**APÊNDICE E - MEDIDAS DO TEOR DE ÁGUA NAS LINHAS DE AMARRAÇÃO
VIA METODOLOGIA KARL FISCHER A 25 °C**

Tabela 24 – Teor de água no diluente puro e nas fases extrato e refinado das linhas de amarração do sistema experimental 3.

Misturas	Medidas	Massa da amostra (g)	V _{titulante} (mL)	% H ₂ O	m _{H₂O} (g)	
Diluente puro: glicerol + H ₂ O	1	0,0258	0,7770	12,96	0,0033	
	2	0,0152	0,6450	18,26	0,0028	
	3	0,0099	0,4100	17,83	0,0018	
	4	0,0169	0,6320	16,10	0,0027	
				média	16,29	0,0027
			desvio	2,41	0,0007	
L.A. w ₃ = 0,005	Fase Extrato	1	0,1018	0,5510	2,33	0,0024
		2	0,1110	0,6690	2,59	0,0029
		3	0,1091	0,5960	2,35	0,0026
				média	2,42	0,0026
				desvio	0,14	0,0003
L.A. w ₃ = 0,01	Fase Refinado	1	0,0207	0,6870	14,28	0,0030
		2	0,012	0,4000	14,35	0,0017
		3	0,0156	0,4750	13,11	0,0020
	4	0,0171	0,6180	15,56	0,0027	
				média	14,33	0,0023
			desvio	1,00	0,0006	
L.A. w ₃ = 0,01	Fase Extrato	1	0,1372	0,8660	2,72	0,0037
		2	0,1417	0,9050	2,75	0,0039
		3	0,1327	0,7590	2,46	0,0033
				média	2,64	0,0036
				desvio	0,16	0,0003
L.A. w ₃ = 0,01	Fase Refinado	1	0,0318	1,0990	14,87	0,0047
		2	0,0209	0,6366	13,16	0,0028
		3	0,0195	0,6490	14,32	0,0028
	4	0,0217	0,7540	14,96	0,0032	
				média	14,33	0,0034
			desvio	0,83	0,0009	
L.A.	Fase Extrato	1	0,0585	0,4600	3,41	0,0020

$w_3 = 0,02$		2	0,0583	0,4500	3,32	0,0019
		3	0,0651	0,5140	3,40	0,0022
				média	3,38	0,0020
				desvio	0,05	0,0001
	Fase Refinado	1	0,0207	0,5900	12,27	0,0025
		2	0,0155	0,5590	15,52	0,0024
		3	0,0254	0,9130	15,47	0,0039
		4	0,0286	1,4320	15,08	0,0043
				média	14,59	0,0033
				desvio	1,56	0,0010
	Fase Extrato	1	0,0322	0,2130	2,85	0,0009
		2	0,0256	0,2360	3,97	0,0010
		3	0,0297	0,2530	3,67	0,0011
				média	3,50	0,0010
				desvio	0,58	0,0001
L.A. $w_3 = 0,03$	Fase Refinado	1	0,0158	0,6680	14,55	0,0023
		2	0,0140	0,5820	14,23	0,0020
		3	0,0153	0,6900	15,11	0,0023
				média	14,63	0,0022
				desvio	0,45	0,0002
	Fase Extrato	1	0,0251	0,2810	3,66	0,0009
		2	0,021	0,2820	3,75	0,0008
		3	0,0153	0,2570	4,18	0,0006
				média	3,86	0,0008
				desvio	0,28	0,0001
L.A. $w_3 = 0,04$	Fase Refinado	1	0,0101	0,6050	15,02	0,0015
		2	0,0137	0,7950	14,10	0,0019
		3	0,0092	0,6840	14,51	0,0013
				média	14,54	0,0016
				desvio	0,46	0,0003
	Fase Extrato	1	0,0284		3,29	0,0009
L.A. $w_3 = 0,05$		2	0,0214		4,29	0,0009
		3	0,0379		3,99	0,0015
				média	3,86	0,0011

			desvio	0,51	0,0003
	1	0,0253		13,70	0,0035
Fase	2	0,0230		11,64	0,0027
Rafinado	3	0,0219		14,51	0,0032
			média	13,28	0,0031
			desvio	1,48	0,0004

APÊNDICE F – VALORES DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO E SELETIVIDADE DO SOLUTO

Tabela 25 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 1.

k_3	$S_{3/1}$
1,8	13
2,3	15
2,8	16
2,9	15
3,0	14
3,1	13

Tabela 26 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 2.

k_3	$S_{3/1}$
2,0	13
1,7	10
1,8	9
1,6	7

Tabela 27 – Coeficiente de distribuição e seletividade do sistema experimental 3.

k_3	$S_{3/1}$
3,3	42
3,6	42
3,4	36
2,9	29
2,2	21
2,3	20

Eu, Fernando da Silva Moraes, declaro que esse trabalho é de autoria própria e que as partes que não o são foram devidamente referenciadas ao longo do trabalho.