

**URI - CAMPUS DE ERECHIM**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS  
CONTENDO GLICEROL E ÓLEO DE OLIVA EM PROPANO NA  
PRESENÇA DE SURFACTANTE**

**TONI LUIS BENAZZI**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

**ERECHIM, RS - BRASIL**

**MARÇO DE 2005**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS  
CONTENDO GLICEROL E ÓLEO DE OLIVA EM PROPANO NA  
PRESENÇA DE SURFACTANTE**

Toni Luis Benazzi

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

---

Cláudio Dariva, D.Sc.  
(Orientador)

---

José Vladimir de Oliveira, D.Sc.  
(Orientador)

---

(Membro)

---

(Membro)

Erechim, 10 de Março de 2005.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

*Dedico este trabalho:*

À minha mãe, Rosmari, e ao meu pai, Luis que sempre participaram de minhas decisões e conquistas, bem como a deste trabalho, que será de grande importância para minha vida profissional, dando-me amor, carinho e acima de tudo muito incentivo, para que eu pudesse concretizar mais este sonho...

Aos meus irmãos, Taís e Tássio, pelo amor, alegrias e credibilidade.

A minha cara metade, por todo amor e carinho transmitidos nesta caminhada....

## AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus pais que são exemplo de vida para mim, a qual pretendo seguir...

Aos meus orientadores Cláudio Dariva e José Vladimir de Oliveira que me orientaram e acompanharam desde o início deste trabalho. E ao mesmo tempo não mediram esforços em me auxiliar nas horas difíceis as quais me deparei, dando-me motivação e ensinamentos, que serviram de alicerce para a conclusão deste trabalho;

Aos meus amigos Papa, Marcelo (Caiçara), Corazza e Elton que me deram suporte técnico detalhado dos procedimentos utilizados para se manipular uma unidade com célula a alta pressão. Contribuindo com a minha formação profissional;

Aos demais colegas e amigos do Laboratório de Termodinâmica Aplicada;

Aos demais professores do curso de Engenharia de Alimentos que de alguma forma participaram deste trabalho.

Ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos, e é claro à amiga Cláudia (secretária do programa) pela sua amizade e dedicação prestada no decorrer deste mestrado;

Aos colegas de mestrado pela convivência, nos estudos e dificuldades superadas que enfrentamos juntos;

A empresa INTECNIAL pelo suporte financeiro e concessão de bolsa;

A URI – Campus de Erechim pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do programa de mestrado;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Segundo Padre Bolzan:

"Não somos os melhores, mas  
também não somos os piores..."

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

## **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS CONTENDO GLICEROL E ÓLEO DE OLIVA EM PROPANO NA PRESENÇA DE SURFACTANTE**

Toni Luis Benazzi

Março/2005

Orientadores: Cláudio Dariva

José Vladimir de Oliveira

O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento de fases a alta pressão dos componentes óleos de oliva, surfactante AOT (bis (2-etil-hesil) sulfossuccinato de sódio) e glicerol em propano. O comportamento de fases deste sistema foi medido em uma unidade de bancada empregando o método estático sintético com uma célula de equilíbrio de fases de volume variável. Para o sistema contendo surfactante AOT + propano a faixa de temperatura investigada foi de 25 a 70°C e frações mássicas variando entre 0,95 e 0,99 de solvente. Neste sistema as pressões de transição tiveram aumento pouco significativo se comparadas as pressões de vapor do propano puro. Para o sistema contendo o surfactante AOT + propano + glicerol a faixa de temperatura investigada foi de 25 a 70°C e frações mássicas de 0,065 e 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol, tendo sido possível dispersar frações mássicas na faixa de 0,021 a 0,065 de glicerol em propano base livre de AOT. Neste sistema ocorreu um aumento significativo na pressão de transição com a adição de glicerol ao sistema para toda a faixa de temperatura investigada se comparado ao propano puro. O tipo de equilíbrio de fases encontrado

para este sistema foi líquido-líquido. Para o sistema contendo surfactante AOT + propano + glicerol + óleo de oliva a faixa de temperatura investigada foi de 25 a 70°C e frações mássicas de 0,05 e 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol/óleo de oliva (2:1 molar). Verificou-se que o AOT para as frações mássicas de 0,050 e 0,100 foi capaz de dispersar varias frações mássicas de glicerol/óleo de oliva para várias temperaturas, obtendo pressões de transição amenas ao redor de 20 bar com equilíbrio líquido-vapor, bem como também se obtiveram equilíbrio líquido-líquido com pressões de transições ao redor de 40 bar. Verificou-se com a fração mássica de 0,10 de AOT para a faixa de fração mássica de 0,28 a 0,42 de glicerol/óleo de oliva o surgimento de equilíbrio trifásico líquido-líquido-líquido e equilíbrio quadrifásico líquido-líquido-líquido-vapor para a faixa de temperatura de 65 e 70°C. Para entender melhor este comportamento investigou-se o sistema até a temperatura de 100°C. Com o aumento da temperatura ocorreu um aumento significativo na pressão de transição do equilíbrio líquido-líquido-líquido destacando ainda mais o envelope de fases do sistema. Os tipos de equilíbrios verificados nestes sistemas foram líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, líquido-líquido-líquido e líquido-líquido-líquido-vapor.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

**STUDY PHASE BEHAVIOR OF SYSTEMS WITH GLYCEROL AND OIL  
OLIVE IN COMPRESSED SOLVENT PROPANE IN PRESENCE OF  
SURFACTANT**

Toni Luis Benazzi

March/2005

Advisors: Cláudio Dariva

José Vladimir de Oliveira

The objective of this work was to investigate the high-pressure phase behavior of systems containing glycerol and olive oil in compressed propane in the presence of OAT - (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate). Phase equilibrium data were measured using the static synthetic method with a high-pressure variable-volume view cell. For the system containing propane + OAT the temperature range investigated was from 25 to 70°C, for solvent compositions varying from 95 to 99 wt%. Results show that, an increase in OAT results in negligible pressure transitions enhancement for the whole temperature range.

For the system containing propane and glycerol in the presence of OAT, the temperature investigated ranged from 25 to 70°C, for OAT-propane compositions of 0.065 and 0.100 wt% and glycerol-propane mass fractions ranging from 0.021 and 0.065. Results show that the addition of glycerol leads to a significant increase of pressure transitions for all temperatures involved.

For the other systems, containing propane, glycerol and olive oil in the presence of OAT, the experimental investigation was carried out from 25 to 100°C, for OAT-propane compositions of 5 to 10 wt% and for glycerol/oil olive (molar ratio 2:1) mass fractions from 0.100 to 0.500. For this quaternary system five equilibrium types were identified: vapor-liquid, liquid-liquid, vapor-liquid-liquid, liquid-liquid-liquid and vapor-liquid-liquid-liquid. Pressure transitions values for 5 and 10wt% of OAT were relatively low (below 40 bar). At 0.100wt% of OAT, from 0.280-0.420wt% of glycerol/oil olive composition in propane, it was observed the occurrence of liquid-liquid-liquid and vapor-liquid-liquid-liquid phase equilibrium envelopes from 65 to 100°C.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Referências Bibliográficas.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1 Tecnologias de Produção de Biodiesel .....	7
2.1.1 Pré-tratamento das Matérias Primas.....	8
2.1.2 Transesterificação .....	9
2.2 Glicerina.....	13
2.2.1 Utilizações da Glicerina.....	15
2.3 Óleo de Oliva .....	16
2.4 Agente Tensoativo .....	17
2.4.1 Micro-emulsões .....	19
2.4.2 Métodos Experimentais para Determinação de Micro-emulsões	20
2.4.3 Aplicações de Micro-emulsões.....	21
2.5 Considerações Parciais .....	23
2.6 Referências Bibliográficas.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais: Especificações e Caracterização.....	30
3.2 Descrição do Aparato Experimental.....	31
3.3 Procedimento Experimental .....	40
3.4 Teste Preliminar.....	44
3.5 Algumas Considerações .....	45
3.6 Referências Bibliográficas.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	50

4.1 Intervalo Experimental Investigado .....	50
4.2 Sistema AOT/Propano .....	51
4.3 Sistema AOT/Propano/Glicerol .....	53
4.4 Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva .....	59
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES .....	74
5.1 Conclusões .....	74
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros .....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de Produção de Biodiesel Metílico via Transesterificação .....	8
Figura 2.2 - Saponificação de Triglicerídios. ....	9
Figura 2.3 - Saponificação de Ácidos Graxos .....	9
Figura 2.4 - Reação de Transesterificação .....	10
Figura 2.5 – Esquema genérico da reação de hidrólise de ácidos graxos .....	12
Figura 2.6 - Tipos de micro-emulsões: a) tipo O/A, b) bicontínua, c) tipo A/O .....	20
Figura 2.7 - Estrutura plana da molécula de AOT - bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio.....	22
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para investigar o comportamento de fases.....	33
Figura 3.2 - Célula de equilíbrio de volume variável.....	34
Figura 3.3 - Pistão utilizado na célula de equilíbrio .....	35
Figura 3.4 - Detalhe das conexões de fechamento da célula com respectivos anéis de vedação e janelas de safira.....	35
Figura 3.5 - Posicionamento do visor de safira na célula de equilíbrio.....	36
Figura 3.6 - Célula conectada a cuba de imersão .....	38
Figura 3.7 - Vista geral da unidade de equilíbrio de fases .....	39
Figura 3.8 - Detalhe da célula indicando o posicionamento do termopar .....	39
Figura 3.9 - Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; $z_1$ = composição global do componente 1; $x_1$ = composição do componente 1 na fase líquida .....	43
Figura 3.10 – Calibração da unidade com propano puro .....	45
Figura 4.1 – Visualização da transição de fases no sistema AOT(1)/propano(2).....	52

Figura 4.2 - Pressão de transição de fases para o sistema AOT(1)/Propano(2) em função da concentração de AOT .....	52
Figura 4.3 – Visualização da transição de fases do sistema AOT/Propano/Glicerol mantendo fixa a fração mássica de 0,065 de AOT variando a fração mássica de glicerol .....	54
Figura 4.4 - Pressão de Transição de Fases <i>versus</i> Temperatura para o Sistema AOT (1)/Propano (2)/Glicerol (3) mantendo fixa a fração mássica de 0,065 de AOT em propano base livre de glicerol variando a fração mássica de glicerol.....	54
Figura 4.5 – Visualização da transição de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol .....	57
Figura 4.6 - Pressão de Transição de Fases <i>versus</i> Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol.....	58
Figura 4.7 - Comportamento de fases do sistema AOT (1)/Propano (2)/Glicerol (3) para as frações mássicas de AOT de 0,065 e 0,100.....	59
Figura 4.8 – Visualização da transição de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva .....	62
Figura 4.9 - Pressão de Transição de Fases <i>versus</i> Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar Glicerol/Óleo de Oliva .....	63
Figura 4.10 – Visualização da transição de fases do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva .....	68
Figura 4.11 - Pressão de Transição de Fases <i>versus</i> Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar Glicerol/Óleo de Oliva .....	69

Figura 4.12 - Pressão versus Composição para a temperatura de 65 °C do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano .....	71
Figura 4.13 - Pressão versus Composição para a temperatura de 70 °C do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano .....	71
Figura 4.14 - Pressão versus Composição para temperatura para o sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano .....	72
Figura 4.15 - Comportamento de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) quando acrescida a fração mássica de AOT. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Produção mundial de glicerina (x 1.000 ton.) .....	14
Tabela 2.2 - Aplicações para o glicerol .....	16
Tabela 2.3 - Agentes tensoativos de uso comum em Química Analítica.....	18
Tabela 2.4 - Aparência da emulsão como função do tamanho da partícula da fase dispersa.....	21
Tabela 2.5 - Sistemas enzimáticos que utilizam o surfactante AOT para obter micro-emulsões em meio reacional.....	22
Tabela 3.1 - Características das substâncias utilizadas .....	30
Tabela 3.2 – Caracterização química do óleo de oliva.....	31
Tabela 3.3 - Valores experimentais (este trabalho) e calculado (equação de Wagner) de Transição de Fases de propano puro.....	45
Tabela 4.1 - Faixa operacional de trabalho para realização dos experimentos.....	50
Tabela 4.2 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano(2) ...	51
Tabela 4.3 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano (2)/Glicerol(3) mantendo a fração mássica de 0,065 de AOT para diferentes frações mássicas de Glicerol .....	53
Tabela 4.4 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) com fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol.....	56
Tabela 4.5 - Pressão de Transição de Fases do Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo do Oliva) (3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano base livre da razão molar glicerol/óleo .....	60
Tabela 4.6 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo para a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de	

glicerol/óleo de oliva em diferentes frações mássicas da razão molar de glicerol/óleo  
.....64

## 1 INTRODUÇÃO

Com exceção de hidrelétricas e da energia nuclear, a maior parte da energia consumida no mundo vem do petróleo, do carvão e do gás natural. Como essas fontes são não-renováveis devendo se esgotar no futuro, a busca por fontes alternativas de energia é de vital importância (NASCIMENTO et al., 2001). Há estudos que permitem situar por volta do ano de 2030 uma aguda escassez de petróleo, com o seu correspondente encarecimento. A elevação do preço dos combustíveis deverá reduzir a competitividade industrial dos países que não tenham desenvolvido fontes alternativas de energia (OLIVEIRA, 1999).

Tendo em vista estes aspectos, um crescente interesse na modificação de óleos e gorduras tem sido verificado nos últimos anos. Esta tendência pode ser atribuída ao fato de que os oleoquímicos (substâncias químicas derivadas das gorduras e dos óleos naturais) são obtidos de fontes renováveis, podendo ser produzidos em muitos países. Além disso, a crescente disponibilidade de óleos e gorduras nos países desenvolvidos tem estimulado tanto a pesquisa fundamental quanto a aplicada na direção da obtenção de produtos alternativos de maior valor, derivados de lipídeos (MALCATA et al., 1990). Neste sentido, o biodiesel tem sido uma proposta promissora como combustível alternativo. O biodiesel (mistura de ésteres metílicos ou etílicos) é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais (MURAYAMA, 1994; ISO et al., 2001), tendo como subproduto a glicerina em proporções na ordem de 10 a 12 % p/p.

Devido à combinação das suas propriedades físicas e químicas, a glicerina apresenta uma ampla variedade de aplicações. O fato de não ser tóxica, incolor e inodora são aspectos apreciados pela indústria. A glicerina pode ser utilizada como amaciante em produtos de panificação, tornando os produtos mais macios e crocantes. Devido a sua alta viscosidade permite sua utilização em xaropes, constituindo-se em um importante insumo na indústria farmacêutica, cosmética e alimentar. Além disso trata-se ainda de um bom solvente para muitos compostos orgânicos e inorgânicos. A glicerina pode também ser utilizada como lubrificante em equipamentos e/ou materiais na indústria têxtil, alimentar, farmacêutica e

cosmética e pode ser utilizada na produção de ésteres, poligliceróis e clorohidrinas (FELIZARDO et al., 2003).

A preocupação com relação a utilização da glicerina esta no fato de que a substituição de apenas 5% (p/p) do diesel metropolitano, que representa cerca de 30% (p/p) da demanda total brasileira, pelo biodiesel implica na produção de um montante de glicerina superior ao dobro do que é consumido no mercado interno brasileiro.

Apesar deste produto dispor de aplicações no mercado de cosméticos, o aumento de sua oferta precisa ser precedido de análise sobre aplicação em outros segmentos, o que pode configurar uma área específica de pesquisa, a gliceroquímica (OLIVEIRA e COSTA, 2002). Neste sentido, existem estudos para encontrar novas aplicações e novos mercados para a glicerina, que tornariam ainda mais interessante a produção de biodiesel (FELIZARDO, 2003).

Dentre as diversas aplicações potenciais ganha destaque nos últimos anos a produção de monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são utilizados como emulsificantes em indústrias de alimentos e fármacos, tais como agentes para realçar maciez em pães e auxiliar na textura de cosméticos (KAEWTHONG e H-KITTIKUN, 2004).

A produção de monoglicerídeos pelo método convencional é realizada através da glicerólise de gorduras e óleos empregando solventes orgânicos líquidos a altas temperaturas (220 a 250 °C), em atmosfera nitrogenada. O produto deste processo possui vários inconvenientes, sendo os mais relevantes o escurecimento do mesmo pela alta temperatura e a necessidade de separação do solvente orgânico ao término da reação (KAEWTHONG e H-KITTIKUN, 2004)

Uma alternativa para auxiliar a separação entre os produtos e reduzir a temperatura da reação é a substituição do solvente líquido por solventes pressurizados e o emprego de enzimas como catalisadores das reações de glicerólise. O trabalho de OLIVEIRA (1999), por exemplo, reporta um estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO<sub>2</sub> supercrítico.

A utilização de solventes pressurizados para reações requer o estudo do comportamento de fases do sistema, uma vez que o número e tipos de fases presentes podem ser bastante distintas. A literatura indica que o fluido mais empregado para tal fim é o dióxido de carbono. Estudos conduzidos para os

sistemas envolvendo CO<sub>2</sub> e óleos vegetais em faixas de temperatura entre 40 e 70°C indicaram pressões de transição relativamente altas, superiores a 300 bar, apresentando uma grande sensibilidade em relação a composição e a temperatura (NDIAYE, 2004). O estudo do comportamento de fases utilizando propano e butano comprimidos com solventes para óleo de soja e oliva indicou uma miscibilidade em toda a faixa de composição em pressões na ordem de 50 a 130 bar, respectivamente (LANZA, 2004). Nos trabalhos supracitados, investigações preliminares indicaram que o glicerol apresenta miscibilidade extremamente limitada em todos os solventes investigados.

Um dos fatores primordiais para que ocorra a reação de produção de monoglicerídeos reside no fato de que o glicerol deve estar disperso no óleo. Devido a natureza polar do glicerol e apolar dos óleos vegetais, tais compostos apresentam miscibilidade mútua bastante limitada (KAEWTHONG, et al. 2004). Uma alternativa para dispersar o glicerol no óleo é utilizar uma molécula com características polares e apolares, substância esta denominada de surfactante ou agente tensoativo. O surfactante pela sua característica molecular tem a capacidade de dispersar solventes polares em apolares a nível de micro-emulsões ou micelas-reversas. Com as micro-emulsões de glicerol em óleo obtém-se um meio reacional alternativo para a produção de monoglicerídeos.

Dentre os diversos surfactantes disponíveis, a literatura indica que o AOT – Bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio - é amplamente utilizado para dispersar substâncias polares em solventes orgânicos líquidos e pressurizados. Vários trabalhos utilizando AOT como surfactante para dispersar moléculas polares em propano podem ser encontrados (STAMATIS, 1999).

Porém, até o momento não foram identificados trabalhos que investigaram o comportamento de fases entre propano e glicerol na presença de surfactantes nem o meio reacional para a produção de monoglicerídeos em solventes pressurizados. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar tal comportamento de fases com vistas a fornecer subsídios para a produção de monoglicerídeos em meio pressurizado.

Especificamente, os objetivos podem ser assim delineados.

- Verificar o comportamento de fases do sistema AOT/propano, comparando-o com propano puro;

- Verificar o comportamento de fases do sistema AOT/propano/glicerol, com o intuito de verificar qual a influência da adição de glicerol ao sistema no que diz respeito a pressão de transição;
- Verificar o comportamento de fases do sistema AOT/propano/glicerol/óleo de oliva, com o intuito de verificar qual a influência da adição de óleo de oliva ao sistema no que diz respeito a pressão de transição.

Para a apresentação deste trabalho adotou-se o seguinte esquema:

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica com relação às tecnologias de produção de biodiesel, desde o pré-tratamento da matéria prima até a purificação dos ésteres. Apresenta-se uma breve revisão sobre a glicerina e sua obtenção a partir do processo de produção de biodiesel e também a respeito do óleo de oliva. Os principais agentes tensoativos e suas aplicações são tópicos também abordados. Em particular, tal tópico contempla o emprego do surfactante AOT e suas aplicações em reações químicas.

No Capítulo 3 é apresentada uma descrição dos materiais e métodos utilizados para obtenção dos dados experimentais de comportamento de fases dos sistemas investigados neste trabalho. Os resultados experimentais obtidos são relatados e discutidos no Capítulo 4.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões pertinentes ao trabalho desenvolvido e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 1.1 Referências Bibliográficas

FELIZARDO, P. M. G., **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. QUERCUS - Centro de Informação de Resíduos. Outubro/2003.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S., **Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol using Immobilized Lipase..** Journal of Molecular Catalysis, v. 16, pp. 53-58, 2001.

KAEWTHONG W.; H-KITTIKUN A., **Glycerolysis of Palm Olein by Immobilized Lipase PS in Organic Solvents**. Enzyme and Microbial Technology, vol. 35, pg. 218 – 222. 2004.

LANZA, M., **Comportamento de Fases dos Óleos de Oliva, Soja e Mamona em N-Butano e Propano e Alta Pressão**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. URI-Campus de Erechim. 2004.

MALCATA, F. X.; REYES, H. R.; GARCIA, H. S.; HILL, C. G.; AMUNDSON, C. H., **Immobilized Lipase Reactors for Modification of Fats and Oils - A Review**, Journal of the American Oil Chemist Society, v.67, pp.890-910, 1990.

MURAYAMA, T., **Evaluating Vegetable Oils as a Diesel Fuel**. Inform, v.5, n.10, pp.1138-1145, 1994.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M., **Biotransformação de Óleos e Gorduras**. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, ano 3, n.19 , pp. 28-31, 2001.

NDIAYE, P., M., **Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO<sub>2</sub>, Propano e N-Butano**. Tese de Doutorado UFRJ. Rio de Janeiro. 2004.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O., **Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável**. IX CBE , vol. 4, pg. 1772, Rio de Janeiro. 2002.

OLIVEIRA, D., **Estudo Comparativo da Produção Enzimática de Ésteres a partir de Óleos Vegetais em Solvente Orgânico e CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro. 1999.

STAMATIS, H., **Bioorganic Reactions in Microemulsions: the Case of Lipases**. *Biotechnology Advances* 17 (1999) 293–318.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O biodiesel é uma alternativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada por aproveitamento de óleos vegetais “in natura”. Pode ser obtido através da reação de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta com ou sem a presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os principais produtos desta reação química são uma mistura de ésteres (o biodiesel) e o glicerol (OLIVEIRA e COSTA, 2002).

O presente capítulo aborda de maneira sucinta a principal tecnologia existente no mercado para a produção de biodiesel, as características do glicerol como sub-produto da reação, as peculiaridades do óleo de oliva e o emprego de surfactantes, em particular o AOT, como agente promotor de micro-emulsões.

### 2.1 Tecnologias de Produção de Biodiesel

As técnicas de produção de biodiesel podem diferir em muitos aspectos nas várias etapas do processo. São três as etapas do processo de transesterificação ou alcoólise:

- Pré-tratamento das matérias primas;
- Reação propriamente dita;
- Purificação do produto final.

A Figura 2.1 apresenta o esquema de um processo genérico de produção de biodiesel metílico.

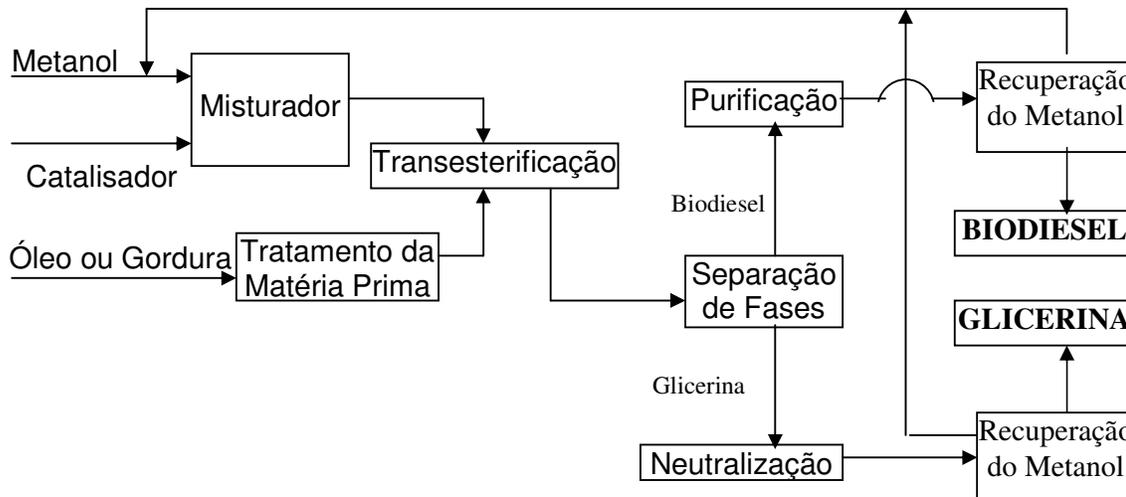


Figura 2.1 - Processo de Produção de Biodiesel Metílico via Transesterificação (FELIZARDO, 2003).

### 2.1.1 Pré-tratamento das Matérias Primas

A matéria prima utilizada no processo de produção de biodiesel pode ser de diversas origens. Contudo, a maioria das matérias primas necessitam de um pré-tratamento antes de serem alimentadas à etapa que envolve a sua transformação em alquilésteres de ácidos graxos. Assim, os óleos e gorduras podem sofrer diversos tipos de tratamento, tais como a remoção de gomas, a desodorização, a redução dos ácidos graxos livres e o branqueamento (TYSON, 2003).

A remoção de gomas é muito comum para óleos e gorduras em estado bruto que contêm, normalmente, grandes quantidades de fosfatídeos. O processo utilizado consiste na precipitação das gomas após adição de ácido fosfórico e injeção de vapor de água. A desodorização permite reduzir a quantidade de cetonas e aldeídos, clarificar o produto através da destruição de carotenóides, reduzir a quantidade de pesticidas, detergentes, metais, etc. Esta operação consiste numa destilação sob vácuo (2 a 5 mmHg) a 240 – 270° C, sendo por isso dispendiosa em termos energéticos (ULLMANN, 1992 ; TYSON, 2003).

A redução dos ácidos graxos livres pode ser efetuada por neutralização ou por extração por solvente. A primeira consiste em adicionar uma base (NaOH, KOH) que leva à formação de sabão (Figuras 2.2 e 2.3), que pode ser removido antes de

qualquer outro tratamento subsequente. O segundo processo consiste em utilizar um solvente para remover os ácidos graxos livres ou os triglicerídeos. Assim, por exemplo, o etanol permite reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo de 20% para menos de 3%. Outro exemplo é a utilização de propano líquido que, remove unicamente os triglicerídeos, sendo por isso muito eficiente na redução da cor (TYSON, 2003).

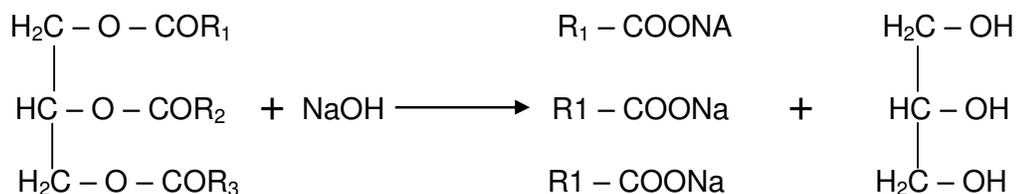


Figura 2.2 - Saponificação de Triglicerídeos.



Figura 2.3 - Saponificação de Ácidos Graxos.

Por último, o branqueamento é conseguido através da adição de carvão ativado conseguindo-se a remoção de metais, água, insolúveis e pigmentos, reduzindo a cor e a possível turvação dos óleos e gorduras (TYSON, 2003).

### 2.1.2 Transesterificação

De um modo geral chama-se transesterificação à reação de um lipídio com um álcool para produzir ésteres e glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários, conforme apresentados na Figura 2.4. Nesta reação, são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeos (VARGAS et al., 1998). Na prática, é sempre utilizado álcool em excesso de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar

a reação para o lado dos produtos) e ao mesmo tempo permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (por exemplo, NaOH, NaOCH<sub>3</sub> ou KOH) de forma a acelerar a reação (SHEEHAM et al.,1998).

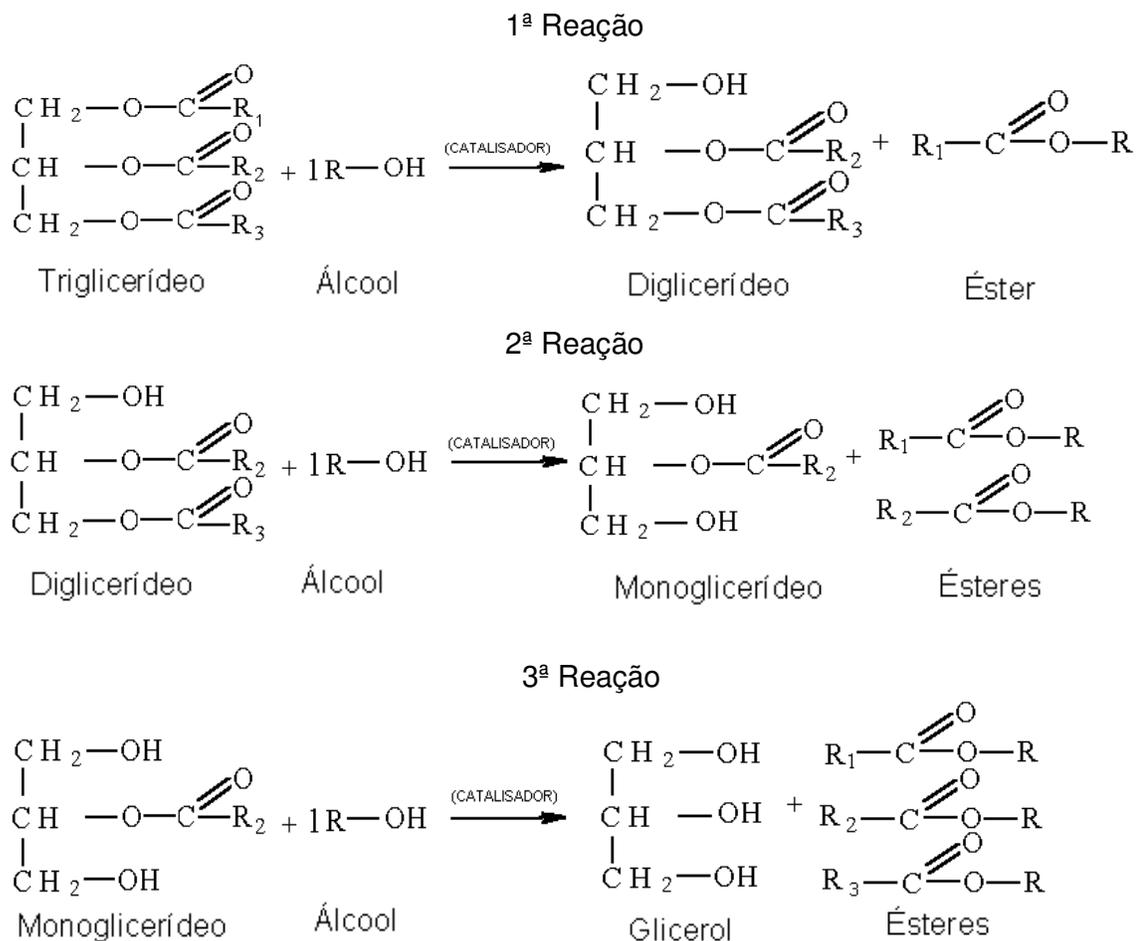


Figura 2.4 - Reação de Transesterificação.

É importante referir que, apenas os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação (SHEEHAM et al.,1998). Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados pelas razões expostas a seguir.

A utilização de metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo. De fato, o metanol é mais barato que o etanol isento de água possuindo cadeia mais curta e maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a

glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não apresenta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água e que o óleo utilizado como matéria prima apresente um baixo conteúdo de água (teor máximo de 0,06% p/p), pois caso contrário a separação da glicerina torna-se dificultosa (FUDUKA, 2001; HANNA, 1999; FREEDMAN, et al., 1984).

Como citado anteriormente, para acelerar a reação de transesterificação utiliza-se, normalmente, um catalisador. Assim, pode-se citar os processos de catálise ácida, básica ou, mais recentemente, processos enzimáticos. Tais processos são brevemente descritos em seguida.

#### *Processos de Catálise Ácida*

Nos processos de catálise ácida, a transesterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente o ácido sulfônico ou sulfúrico. O rendimento obtido pode ser satisfatório (acima de 96%), porém a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima de 100° C) e mais de 8 horas para alcançar um valor assintótico (SHEEHAM et al., 1998).

#### *Processos de Catálise Básica*

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida. Esta característica, aliada ao fato dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, torna os processos de catálise básica mais atrativos do ponto de vista industrial. Como catalisadores podem ser utilizados alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio) e hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), assim como o carbonato de sódio e de potássio (SHEEHAM et al., 1998).

Os alcóxidos, nomeadamente o metóxido de sódio, são os catalisadores mais ativos, conduzindo a rendimentos elevados num reduzido tempo de reação (cerca de 30 minutos). No entanto, estes catalisadores são desativados pela água e, desta forma, necessitam que o teor de água no álcool e no óleo seja muito baixo. A

utilização dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos ativos. De fato, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado. Possui, no entanto, o inconveniente de produzirem água na sua reação com o álcool, o que leva à ocorrência da hidrólise de alguns ésteres conforme mostra a Figura 2.5, com posterior saponificação dos ácidos graxos livres formados nesta reação (ver Figura 2.4).

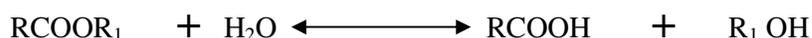


Figura 2.5 – Esquema genérico da reação de hidrólise de ácidos graxos.

A reação de saponificação reduz a conversão em ésteres e dificulta a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões. Por último, a utilização de carbonato de potássio como catalisador, também permite obter rendimentos elevados de produção de biodiesel, embora inferiores à catalise básica, apresentando a redução da formação de sabão como principal vantagem. De fato, a reação do álcool com o catalisador dá origem a um bicarbonato em vez de água, o qual não hidrolisa os ésteres (SHEEHAM et al., 1998).

#### *Processos Catalisados por Enzimas*

Este tipo de processo encontra-se em franca expansão. De fato, a utilização de enzimas no processo de transesterificação já foi testada em alguns óleos e gorduras, mas a sua utilização em processos industriais ainda não é viável (VARGAS et al., 1998; FACCIO, 2004), em função do elevado custo das enzimas (FUKUDA et al. 2001). Embora em alguns casos elevados rendimentos (superiores a 98%) possam ser obtidos, altos tempos para que sejam atingidos esses rendimentos são necessários tornando desta forma o processo pouco atrativo, quando comparado com a catálise básica (VARGAS et al., 1998; FACCIO, 2004).

#### *Utilização de Co-solventes*

A adição de co-solventes permite a conversão simultânea dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos. Como solventes são utilizados o hexano e o metil-terc-butil

éter (MTBE), o tetrahidrofurano (THF), entre outros, que tornam o metanol, os ácidos graxos e os triglicerídeos completamente miscíveis e permitem assim acelerar a reação. Contudo, a utilização de solventes requer etapas adicionais para a purificação dos produtos (SHEEHAM et al., 1998).

### *Purificação dos Ésteres*

Em geral, as reações químicas, incluindo a transesterificação, dificilmente atingem 100% de conversão e por isso os produtos da reação pretendidos (os ésteres) encontram-se misturados a outros compostos. Esses compostos podem ser os triglicerídeos que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diglicerídeos, sabão e glicerol. Por esta razão, após a transesterificação é necessária a existência de uma etapa de purificação.

Pela Norma Europeia prEN14214, os ésteres têm de representar pelo menos 96,5% do produto final. Desta forma, é necessário utilizar um conjunto de processos químicos e físicos para a purificação do produto.

Para a separação dos produtos principais, a glicerina e os ésteres, distintos processos podem ser empregados. Estes dois produtos têm densidades diferentes, pelo que a fase mais densa, a glicerina, pode ser separada por gravidade da fase menos densa, os ésteres, num decantador. Como alternativa à decantação pode ser utilizada uma centrifugação, sendo esta uma operação mais rápida, porém mais dispendiosa. A glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Por último, os ésteres devem ainda ser lavados para remover vestígios de catalisador, de sabão e de glicerol livre e conjugado. O biodiesel sofre então uma etapa de secagem antes de ser enviado para armazenagem. Em alguns sistemas, procede-se ainda à destilação do biodiesel com vistas à obtenção de um produto de maior pureza (www.biodiesel.org, 2003).

## **2.2 Glicerina**

O glicerol (1,2,3-propanotriol, glicerina) pode ser encontrado em todas as gorduras e óleos e é um intermediário importante no metabolismo dos seres vivos. O

termo glicerol aplica-se geralmente ao composto puro, ou seja, ao 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais que contenham 95%, ou mais, de glicerol na sua composição (FELIZARDO et al., 2003).

Até 1949 toda a glicerina era obtida a partir de glicerídeos existentes em gorduras e óleos, mas a descoberta de novas vias para produzir glicerol a partir de propileno e de açúcar aumentou a produção de glicerina sintética, até atingir um máximo (60% da produção) em 1965 (FELIZARDO et al., 2003).

A glicerina natural, produzida a partir de óleos e gorduras, pode ser obtida como subproduto na produção de sabão, biocombustíveis, ácidos graxos, álcoois de ácidos graxos, etc. A glicerina assim obtida representava, em 1998, cerca de 93% da produção mundial de glicerina. A Tabela 2.1 apresenta a produção mundial de glicerina de 1992 a 1998.

A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer purificação, ou purificada. São comercializados dois tipos de glicerina natural. O primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto o segundo impõe como especificação 88 a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99.5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 99.5% de glicerol) (ULLMANN, 1992; FELIZARDO, et al. 2003).

Tabela 2.1 - Produção mundial de glicerina ( x 1.000 ton.) (FELIZARDO et al., 2003).

<b>Produções</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>
Sabão	210	209	208	210	200
Ácidos Graxos	268	274	281	286	315
Biocombustíveis	6	27	58	40	35
Álcoois de Ácidos Graxos	78	101	109	99	115
Outros Ésteres	-	-	-	15	15
Substituto de Gordura	-	-	-	-	8
Glicerina Sintética	78	72	62	80	50
Outros	-	-	-	-	15

A partir de 1995, a crescente oferta de glicerol, produzido como sub-produto do biodiesel, fez baixar o seu preço. Foi assim necessário encontrar novas saídas para a utilização da glicerina (FELIZARDO et al., 2003). Como mencionado anteriormente, a glicerina produzida na reação de transesterificação encontra-se contaminada principalmente por mono e diglicerídeos, sabão, metanol, água e

catalisador. Assim, a glicerina obtida na transesterificação pode sofrer apenas uma neutralização ácida e ser enviada para armazenamento. Contudo, se não existir escoamento para a glicerina tal qual ela é recuperada do processo de produção de biodiesel ou se não for economicamente atrativa a sua venda, pode ser necessário proceder à sua purificação (FELIZARDO et al., 2003).

Este processo de purificação da glicerina envolve a recuperação dos sais presentes na glicerina para posterior utilização como fertilizantes, e a recuperação do álcool e da água por evaporação, de forma a produzir uma glicerina com 80 a 88% de glicerol (FELIZARDO et al., 2003).

O refino da glicerina para cumprir as especificações rígidas impostas para a utilização em alimentos, embalagem de alimentos, produtos farmacêuticos ou cosméticos, entre outros, é geralmente alcançado através da destilação, seguida por um tratamento em carvão ativado. No entanto, em alguns casos é possível alcançar o grau de pureza suficiente através da utilização de resinas de permuta iônica (resinas catiônicas e aniônicas) (FELIZARDO et al., 2003). A extensão da purificação da glicerina depende muito da utilização a ser dada e dos requisitos a serem cumpridos, nomeadamente, a quantidade de glicerol que deve incluir.

### 2.2.1 Utilizações da Glicerina

Devido à combinação das suas propriedades físicas e químicas, a glicerina apresenta uma ampla gama de aplicações. O fato de não ser tóxica, incolor e inodora são propriedades apreciadas pela indústria. Além disso, a glicerina pode ser utilizada como amaciante em pães e a sua alta viscosidade permite a sua utilização em xaropes (ULLMANN, 1992).

A glicerina é utilizada como lubrificante em equipamentos e/ou materiais na indústria têxtil, alimentar, farmacêutica e cosmética. Além disso pode ser utilizada na produção de ésteres, poliglicerois e clorohidrinas (ULLMANN, 1992). A Tabela 2.2 apresenta as aplicações mais importantes da glicerina. Além das utilizações atuais, existem estudos para encontrar novas aplicações e novos mercados para a glicerina, que tornariam ainda mais interessante a produção de biodiesel.

Tabela 2.2 - Aplicações para o glicerol (CLAUDE, 1999 e ULLMANN, 1992).

<b>Aplicações</b>	<b>Consumo Global (%)</b>
Cosmética/Detergentes/Farmacêutica	28
Resinas	6
Alimentares e Bebidas	8
Poligliceróis	12
Tabaco	3
Filmes de Celulose	5
Ésteres	13
Papel	1
Revenda	14
Outros	10

### 2.3 Óleo de Oliva

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

Dentre os óleos vegetais comestíveis comercializados mundialmente, o azeite de oliva (*Olea europaea sativa*) é um dos mais importantes e antigos do mundo, sendo largamente empregado nos países que margeiam o Mediterrâneo. Dentre os óleos vegetais não refinados, o óleo de oliva apresenta um dos mais apreciados "flavours" (Goodacre et al., 1993). Apresenta, ainda, algumas propriedades nutricionais que fazem com que os habitantes do Mediterrâneo tenham menor incidência de doenças coronarianas do que povos de outras regiões que consomem mais gorduras saturadas (KIRITSAKIS e MARKAKIS, 1987).

O azeite extraído de olivas contém em torno de 75 % de trioleína, triglicerídeo composto por 3 ácidos oléicos, mas possui também outros compostos que, dependendo do processamento para a obtenção do óleo, podem ser reduzidos ou alterados. Os diferentes métodos de processamento dão a classificação ao tipo de

óleo, o qual pode ser extra virgem, virgem, virgem comum, refinado e azeite (AUED-PIMENTEL et al., 2002).

O azeite extra virgem é o único que não é extraído por solventes, sendo obtido por compressão da oliva a frio, o que não altera as propriedades da semente. Este azeite conserva seus componentes originais, entre os quais os polifenóis agliconados, característicos pelo odor do azeite. No entanto, quando o processamento inclui o uso de solventes (azeites refinados), boa parte destes compostos fenólicos são perdidos. Isto ocorre também quando o azeite é alcalinizado para reduzir a acidez, constituindo assim em perda de qualidade do produto (ANGELIS, 2001).

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse na transformação química e biotecnológica de óleos e gorduras para produção de compostos de maior valor agregado e de uso potencial na indústria de alimentos, farmacêutica e oleoquímica. Tecnologias como fracionamento e hidrogenação, entre outras, tornaram possível o uso de óleos em diversas áreas da indústria de oleoquímicos (SCHMID, 1987).

Diante disso, a busca por métodos de processamento alternativos que possam melhorar ou criar novos processos de industrialização de oleaginosas e de obtenção de produtos de valor agregado cresce constantemente. Recentemente, pesquisas sobre extração e o fracionamento de misturas de óleos e gorduras (BHASKAR et al., 1993; KING et al., 1987; RANALLI e De MATTIA, 1997; SHIOMORI et al., 1995) e reações utilizando solventes alternativos têm sido apresentados na literatura (ADSCHIRI et al., 1992; NAKAMURA, 1990; RÉNDON et al., 2001; JACKSON e KING, 1997; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000 e 2001).

## **2.4 Agente Tensoativo**

Tensoativos (surfactantes) são importantes, devido principalmente, a sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares. A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “surface-active agents”.

Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido (WEEST, 1992).

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 a 18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo polar (ou iônico). Dependendo da característica do grupo X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (MANIASSO, 2001).

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi ou um halogênio (MANIASSO, 2001).

Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como o sulfúrico, o sulfônico ou o fosfórico, contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (MANIASSO, 2001).

A Tabela 2.3 indica os principais agentes tensoativos empregados para o estabelecimento de ambientes organizados visando melhoria de desempenho em métodos analíticos.

Tabela 2.3 - Agentes tensoativos de uso comum em Química Analítica (MANIASSO, 2001).

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$CH_3(CH_2)_{15}N^+ \text{ (piridina)} Cl^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^- Na^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[CH_3(CH_2)_5CH(C_2H_5)CH_2OCO]_2CHSO_3^- Na^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[CH_3(CH_2)_{15}O]_2PO_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(CH_3)_3C(CH_2)C(CH_3)_2 \text{ (fenol)} (OCH_2CH_2)_{23}OH$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$

### 2.4.1 Micro-emulsões

Microemulsões são misturas altamente interdispersas de dois líquidos (usualmente referidos como componentes água e óleo, embora nenhum dos dois seja de espécies puras) que não formam soluções no nível molecular. A extensa e convoluta fronteira entre os domínios de óleo e água é estabilizada por um terceiro componente, o surfactante (TALMON, 1982).

O termo micro-emulsão foi introduzido por Schulmann (1943) e é definido como sendo uma dispersão transparente, fluída, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de surfactante e, algumas vezes, também um co-surfactante (KAWACHI et al., 2002). São opticamente transparentes em decorrência do diminuto tamanho dos microdomínios de água e óleo (10-200 nm) que não espalham luz visível (BAGWE et al., 2001).

A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear hidrofóbica (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar (MANIASSO, 2001).

Do ponto de vista micro-estrutural, as micro-emulsões podem ser encaradas como agregados de surfactantes (micelas) de água dispersos em óleo (a/o) ou micro-emulsões de óleo dispersos em água (o/a). Mais precisamente poderiam ser interpretadas como micelas inchadas (pela incorporação de óleo ou água). Em uma micela, as moléculas de surfactante estão organizadas em monocamadas com seus grupos polares (cabeça) orientadas na direção da água e suas caudas na direção do óleo (JIAN, 2001).

As micro-emulsões podem ser de três tipos: O/A, A/O ou bicontínua (Figura 2.6). Geralmente, os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa; os do tipo A/O são formados quando a concentração de fase aquosa é baixa e os do tipo bicontínuo se formam quando as concentrações de fase aquosa e fase oleosa são similares e tanto o óleo quanto a água existem como uma fase contínua (TENJARLA, 1999 e LAWRENCE et al., 2000).



Figura 2.6 - Tipos de micro-emulsões: a) tipo O/A, b) bicontínua, c) tipo A/O (TENJARLA, 1999 e LAWRENCE et al., 2000)

A formação da micro-emulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o co-tensoativo. A principal característica do sistema é formar espontaneamente a fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo (MANIASSO, 2001).

As micro-emulsões são consideradas interessantes nas áreas alimentícias e de nutrição e podem ser utilizadas em processos de separação e purificação (EZRAHI et al., 1998). A utilização das micro-emulsões no ramo de fármacos é relativamente recente e, devido às potenciais vantagens oferecidas, elas têm despertado grande interesse, como por exemplo, os sistemas de liberação controlada de drogas. O interesse na aplicação das micro-emulsões como veículos de preparações farmacêuticas se deve à capacidade desses sistemas de solubilizar substâncias hidrofílicas e lipofílicas ao mesmo tempo, e, também, de melhorar a solubilidade e estabilidade dos fármacos. A presença de emulsionantes aumenta a permeabilidade da membrana celular, o que facilita a absorção do fármaco, possibilitando uma maior biodisponibilidade (BAGWE et al., 2001).

#### 2.4.2 Métodos Experimentais para Determinação de Micro-emulsões

Segundo BARTSCHERER et al. (1995), há vários métodos para determinar micro-emulsões, tais como: medidas de condutividade, espectrofotometria e método visual.

A viscosidade da emulsão e sua aparência são controladas em parte pelo tamanho das partículas da fase dispersa e a proporção entre as fases internas e externas. Quando o tamanho das partículas da fase dispersa diminui, a emulsão muda de um branco leitoso para transparente (micro-emulsão). Se as partículas são maiores do que 1  $\mu\text{m}$  a emulsão adquire aparência branco leitoso e esta impressão visual é devida ao espalhamento de luz, consequência dos diferentes índices de refração do meio dispersado e o dispersante (fase contínua) (LYSSANT, 1974).

A Tabela 2.4 compara a aparência de micro-emulsão com a faixa de tamanho de partícula.

Tabela 2.4 - Aparência da emulsão como função do tamanho da partícula da fase dispersa (LYSSANT, 1974).

<b>Tamanho da Partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Aparência</b>
> 1	Branco
0,1 – 1	Azul-esbranquiçado
0,05 – 0,1	Semitransparente
< 0,05	Transparente

### 2.4.3 Aplicações de Micro-emulsões

A maioria dos trabalhos sobre micro-emulsões de água-em-óleo em sistemas biológicos empregou bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio ou AOT como surfactante. Este surfactante aniônico tem a habilidade para formar micelas reversas onde um grande número de solventes orgânico apolares (óleos) incorpora quantias consideráveis de água e vários outros solventes polares. A água possui estrutura agrupada, que pode ter raio de 15 Å até 100 Å; permitindo assim, a solubilização de biomoléculas hidrofílicas de vários tamanhos. De importância considerável é o fato que micelas reversas são caracterizadas pelo diâmetro definido e peso molecular (número de agregação) e exibe uma estrutura relativamente ordenada. Os diâmetros das micelas reversas dependem fortemente da relação molar de água/surfactante (STAMATIS, 1999).

A estrutura plana da molécula de AOT encontra-se apresentada na Figura 2.7 (BASILO et al., 1997).

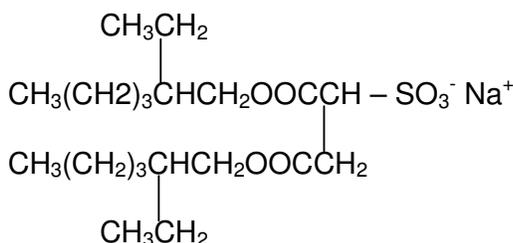


Figura 2.7 - Estrutura plana da molécula de AOT - bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio

O surfactante, bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) forma micela reversa em fluidos apolares sem adição de um co-surfactante e desta forma é possível estudar amostras de sistemas com três componentes água/AOT/óleo (FULTON et al., 1988). Stamatis (1999) em um trabalho de revisão aponta que o surfactante AOT tem sido utilizado em vários sistemas reacionais, na presença de enzimas. A Tabela 2.5 apresenta um panorama dos sistemas enzimáticos estudados com AOT.

Tabela 2.5 - Sistemas enzimáticos que utilizam o surfactante AOT para obter micro-emulsões em meio reacional (STAMATIS, 1999).

Lípase (origem)	Sistema Microemulsões	Substrato	Referência*
<i>Rhizopus delemar</i>	AOT/heptano	Ácido Acetil Salicílico	[156]
	AOT/isooctano	Vários Triglicerídeos	[75]
	AOT/isooctano	Trioleína/tributirina	[96]
	AOT/hexano	Óleo de Palma	[88]
	CTAB/isooctano	Trioleína/tributirina	[96]
	C12E3/hexano	Óleo de Palma	[88]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	AOT/isooctano	Óleo de Palma	[139]
<i>Rhizopus sp.</i>	AOT/isooctano	Óleo de Palma	[95]
	C12E5/isooctano	Óleo de Palma	[95]
<i>C. viscosum</i>	AOT/isooctano	Óleo de Oliva/trioleína	[90,91,147]
	CTAB/heptano:chloroformio	Esteres p-Nitrofenil	[97]
<i>Candida rugosa</i>	AOT/heptano	Esteres p-Nitrofenil	[59]
	AOT/isooctano	Óleo de Oliva	[92,106,143]
	AOT/isooctano	Trilinoleína	[158]
	AOT/isooctano	Óleo de Oliva	[104]
	AOT/ciclohexano	Vários acetatos	[105]
	Lecitina/isooctano	Gordura do Leite	[100]
Lipase pancreática	AOT/octano	Trioleína/tributirina	[87]
	AOT/isooctano	Óleo Vegetal	[66]
<i>Rhizomucor miehei</i>	AOT/isooctano	Óleo de Palma	[94]
	C12E5/isooctano	Óleo de Palma	[94]
Phospholipase A2	Lecitina:AOT/isooctano	Lecitina	[89]

\* As referências se encontram na revisão de STAMATIS 1999.

A literatura aponta vários trabalhos onde se utilizou o surfactante AOT para dispersar solventes polares em solventes pressurizados como propano e etano. FULTON e SMITH (1988) apontam em seu trabalho o estudo de sistemas contendo propano/AOT/água, e etano/AOT/água a temperatura de 103°C. SMITH et al. (1989) apontam o estudo de sistemas contendo propano/AOT/água e etano/AOT/água a temperatura de 25 e 103°C. YAZDI et al. (1990) apontam o estudo de sistemas contendo propano/AOT/água e etano/AOT/água a temperatura de 25°C. KLIEN e PRAUSNITZ (1990) apontam o estudo de sistemas contendo propano/AOT/água a temperatura de 25 e 35°C. MCFANN e JOHNSTON (1990) apontam o estudo de sistemas contendo propano/AOT/salmoura a temperatura de 37°C. Conforme pesquisa realizada na literatura, não se verificou nenhum estudo a respeito do comportamento de fases para o sistema propano/AOT/óleo de oliva/glicerol.

## 2.5 Considerações Parciais

Atualmente, a frota nacional consome cerca de 37 bilhões de litros de óleo diesel por ano. Estima-se que em 2005, esse volume alcançará 40 bilhões de litros, conforme projeção da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Se for substituído 5% do óleo diesel metropolitano consumido pela frota brasileira por biodiesel, haveria a produção de subproduto glicerol em um montante de volume que supriria mais que o dobro da demanda do mercado brasileiro. Devido a grande produção e tendo em vista agregar valor ao glicerol, vislumbra-se a possibilidade do emprego deste como matéria-prima na produção de monoglicerídeos, compostos de ampla aplicação na indústria alimentícia e de fármacos. Para tanto, propõe-se o levantamento de dados fundamentais que subsidiem a proposição de um processo alternativo de produção de monoglicerídeos, a saber, a realização de glicerólise em fluidos pressurizados.

Tal rota, implica na utilização de um óleo vegetal, no presente caso óleo de oliva, glicerol em um fluido pressurizado, cuja proposta aqui é o propano e sob a ação de um surfactante, aqui o AOT. Embora a consecução de tal reação seja possível em solventes orgânicos, a baixa solubilidade dos reagentes aliada a necessidade de etapas posteriores de remoção dos mesmos (KAEWTHONG et al., 2004) aponta como promissor o emprego de surfactantes e fluidos pressurizados

como meio reacional. Não se verificou, no entanto, através da leitura do estado da arte nenhum trabalho que apresentasse dados experimentais pertinentes ao sistema sob investigação.

## 2.6 Referência Bibliográfica

ADSCHIRI, T.; AKIYA, H.; CHIN, L. C.; ARAI, K.; FUJIMOTO, K., **Lipase-Catalyzed Interesterification of Triglyceride with Supercritical Carbon Dioxide Extraction**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 25, n. 1, p. 104 -105, 1992.

ANGELIS, R. C., **Novos Conceitos em Nutrição. Reflexões a Respeito do Elo Dieta e Saúde**. Arquivos de Gastroenterologia, v. 38, n. 4, São Paulo, Oct/Dec. 2001.

AUED-PIMENTEL, S.; TAKEMOTO, E.; MINAZZI-RODRIGUES, R. S.; BADOLATO, E. S. G., **Azeite de oliva: Incidência de Adulterações entre os Anos de 1993 a 2000**. Revista Instituto Adolfo Lutz, v. 61, n. 2, p. 69 - 75, 2002.

BARTSCHERER, K. A.; MINIER, M.; RENON H., **Microemulsions in Compressible Fluids -- A Review**. Fluid Phase Equilibria 107 (1995) 93-150.

BAGWE R.P.; KANICKY J.R.; PALLA B.J.; PATANJALI P.K.; SHAH, D.O., **Improved drug delivery using microemulsions: rationale, recent progress, and new horizons**. Crit Rev Ther Drug Carrier Syst 2001;18:77-140.

BAZITO R.C.; EL SEOUD, O. A., **Reações de Transferência de Acila em Microemulsões Água/Óleo: Hidrolise de Benzoatos de Fenila Catalizada pelo Ânion o-iodosobenzoato**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – USP, 1997.

BENDER J. P., **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel**, URI - Campus Erechim. Erechim. 2004.

CLAUDE, S., **Uses of glycerol and competition with other polyols**. Workshop “By-products”, CTVO-net, 1999.

- FACCIO, C., **Estudo da Produção de Ésteres Etílicos a partir da Alcoólise de Óleos Vegetais**. Dissertação de Mestrado, URI – Campus de Erechim, 2004.
- FELIZARDO, P. M. G., BERKEMEIER R.; BORDADO J. C.; CORREIA M. J. N., **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura** - Licenciatura em Engenharia Química. Outubro de 2003.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T- L., **Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils**; J. Am. Oil Chem. Soc., 61(10), pag. 1638-1643, 1984.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., **Review – Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering. 2001, 92, 405-416.
- FULTON, J. L.; SMITH, R. D., **Reverse Micelle and Microemulsion Phases in Supercritical Fluids**. J. Phys. Chem. Vol. 92. p. 2903-2907. 1988.
- GARTY N.; LUSKY M., **Pilocarpine in submicron emulsion formulation for treatment of ocular hypertension: a phase II clinical trial**. Invest Ophthalmol Vis Sci 1994;35:2175-9. [Presented at Annual Meeting of Association for Research in Vision and Ophthalmology; 1994 May 1-6; Sarasota, Florida].
- HANNA, A., MA, F., **Biodiesel production: a review**. Bioresouce Technology. 70, 1-15, 1999.
- JACKSON, M. A.; KING, J. W., **Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide**. Journal American Oil Chemists' Society, v. 74, n. 2, p. 103-106, 1997.
- JIAN, X., et al, Colloids and Surfaces A **191**, 269-278, **2001**.

- KAEWTHONG W.; H-KITTIKUN A., **Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents**. Enzyme and Microbial Technology, vol. 35, pg. 218 – 222, 2004.
- KAWACHI, E. Y., **Síntese de nanopartículas de fosfatos de cálcio em ambientes confinados no sistema Renex-100 / cicloexano / brine**, Tese de Doutorado, Departamento de físico-química – UNICAMP, 2002.
- KIRITSAKIS, A.; MARKAKIS, P., **Olive Oil: A Review**. Advances in Food Research, v. 31, p. 453 - 483, 1987.
- KLEIN, T.; PRAUSNITZ, J. **Phase Behavior of Reverse Micelles in Compressed Propane at 35°C and Pressure to 30 Mpa. Solubilization of Poly (ethylene glycol)**. J. Phys. Chem. Vol. 94. p. 8811- 8816. 1990.
- LAWRENCE M.J.; REES G.D., **Microemulsion-based media as a novel drug delivery systems**. Adv Drug Deliv Rev. 2000; 45:89-121.
- LYSSANT, K., **Emulsions and Emulsions Technology; Surfactant Science Series**. Volume 6, New York, 1974, capítulos 1, 2 e 13.
- MANIASSO, N., **Ambientes Micelares em Química Analítica**. Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.
- MCFANN, G. J.; JOHNSTON, K. P., **Phase Behavior of AOT Microemulsions in Compressible Líquids**. J. Phys. Chem. Vol. 95. p. 4889-4896. 1991.
- MORETTO, E.; FETT, R., **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. Livraria Varela, São Paulo, 1998.
- NAKAMURA, K., **Biochemical Reactions in Supercritical Fluids**. Trends in Biotechnology, v. 8, p. 288 - 292, 1990.

- OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O., **Biodiesel – Uma experiência de desenvolvimento sustentável**. IX CBE , vol. 4, pg. 1772, Rio de Janeiro, 2002.
- OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V., **Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in n-hexane and in SCCO<sub>2</sub>**. Journal of Supercritical Fluids, v. 19, n. 2, p. 141 - 148, 2001.
- OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.; FORMARIZ, T.P., **Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos**. Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, 131-138, 2004.
- RENDÓN, X.; LÓPEZ-MUNGUÍA, A.; CASTILLO, E., **Solvent Engineering Applied to Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Triolein**. Journal American Oil Chemists' Society, v. 78, n. 10, p. 1061 - 1066, 2001.
- SCHMID, R. D., **Biotechnology: Application to Oleochemistry**. Journal American Oil Chemists' Society, v. 64, n. 4, p. 563 - 570, 1987.
- SHEEHAM, **An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles**; National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- SMITH, R. D.; FULTON, J. L.; BLITZ, J. P.; TINGEY, J. M., **Reverse Micelles and Microemulsion in Near-Critical and Supercritical fluids**. J. Phys. Chem. Vol. 94. p. 781-787. 1990.
- STAMATIS, H., **Bioorganic reactions in microemulsions: the case of lipases**. Biotechnology Advances 17 (1999) 293–318.
- TALMON, Y.; Prager, S., J. Chem. Phys. 76 (3), 1535-1538, 1982.
- TENJARLA S. **Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications**. Crit Rev Ther Drug Carrier Syst 1999;16:461-521.

TYSON, K. Shaine; **Biodiesel Technology and Feedstocks**; Eastern Connecticut State Univ., Março de 2003.

ULLMANN'S **Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fats and Fatty Oils**, 1992, Vol. A10, 173-244.

ULLMANN'S **Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol**, 1992, Vol. A12, 477-489.

VARGAS, **Transesterification of Vegetable Oils: a Review** ; J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

YAZDI, P., **Reverse Micelles in Supercritical Fluids. 2. Fluorescence and Absorption Spectral Probes of Adjustable Aggregation in the Two-Phase Region**. J. Phys. Chem. Vol. 94. p. 7224- 7232. 1990.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H.; **Environ. Sci. and Techn.** **1992**, 26, 2324.

[www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org), consultado em 17/09/2003;

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais: Especificações e Caracterização

O solvente utilizado neste trabalho foi o propano em cilindro de 5 Kg de procedência da White Martins S. A., sem tratamento posterior. O óleo vegetal utilizado (oliva) de procedência Otoyán, foi armazenado em recipientes adequados em local seco e escuro para que não sofresse nenhum tipo de alteração, não tendo sofrido qualquer tratamento suplementar. Uma quantidade significativa de óleo foi homogeneizada e armazenada para que todos os experimentos fossem conduzidos sempre com amostras de um mesmo lote. Na Tabela 3.1 encontram-se relacionadas todas as substâncias utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.1 - Características das substâncias utilizadas.

<b>Componentes</b>	<b>Procedência</b>	<b>Pureza</b>
Propano	White Martins S.A.	99,5% (fase líquida)
Óleo de Oliva	Otoyán	*
Surfactante AOT	Sigma	99 %
Glicerol	Nuclear	99 %

\* não especificado.

O óleo de oliva foi analisado no Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A caracterização química do óleo de oliva utilizado neste trabalho se encontra na Tabela 3.2 e foi realizada segundo os Métodos Oficiais da AOCS (Americam Oil Chemists' Society) em um Cromatógrafo Gasoso Capilar CG Agilent 6850 Series GC System, com as seguintes condições de operação do cromatógrafo: Coluna Capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl) – methylpolysiloxane, dimensões 60 m,  $\phi$  int. = 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m de filme. Temperatura do forno = 175 °C - 5 minutos, 175 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C –

37 minutos; Temperatura do detector = 280 °C; Temperatura do injetor = 250 °C; Gás de arraste = Hélio; Split = 1:50; Volume injetado = 1,0 µL/min.

Tabela 3.2 – Caracterização química do óleo de oliva.

Ácidos Graxos	Óleo de Oliva (%)
Ác. Palmítico (C16:0)	8,8 ± 0,04
Ác. Palmitoléico (C16:1)	0,5 ± 0,01
Ác. Esteárico (C18:0)	2,9 ± 0,05
Ác. Oléico (C18:1)	75,1 ± 0,09
Ác. Oléico (C18:1 isômero)	-
Ác. Linoléico (C18:2)	11,7 ± 0,01
Ác. Linolênico (C18:3)	0,4 ± 0,01
Ác. Linolênico (C18:3 Trans)	-
Ác. Araquídico (C20:0)	0,3 ± 0,01
Ác. Gadoleico (C20:1)	0,2 ± 0,01
Ác. Behênico (C22:0)	0,1 ± 0,01
Ác. Ricinoléico (12-OH 9-C18:1)	-

### 3.2 Descrição do Aparato Experimental

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético, onde a unidade utilizada é similar as apresentadas por LANZA (2004) e CORAZZA (2002). A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental empregado, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com as respectivas funções:

**C1)** Cilindro de Solvente. Armazenamento do solvente empregado nos experimentos;

**V1)** Válvula de esfera (Marca HOKE, Modelo 7155F2Y): quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba;

**BR1)** Banho de recirculação 1 (Marca QUIMIS, Modelo 214M2): utilizado para manter a temperatura do embolo da bomba constante;

**BS)** Bomba de alta pressão para medidas de equilíbrio de fases através desta técnica é necessário um equipamento que permita a quantificação da massa de fluido deslocada e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno onde pode ser computado o volume ou massa de fluido e, ao mesmo tempo, permite a pressurização e depressurização do sistema conforme este fluido é deslocado (a partir ou para dentro) deste reservatório, respectivamente. Neste trabalho foi utilizada uma bomba de seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro interno com capacidade de 500 mL, pressão de trabalho de até 300 bar e fluxo de até 107 ml/min. O cilindro da bomba é encamisado, o que possibilita a manutenção da temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

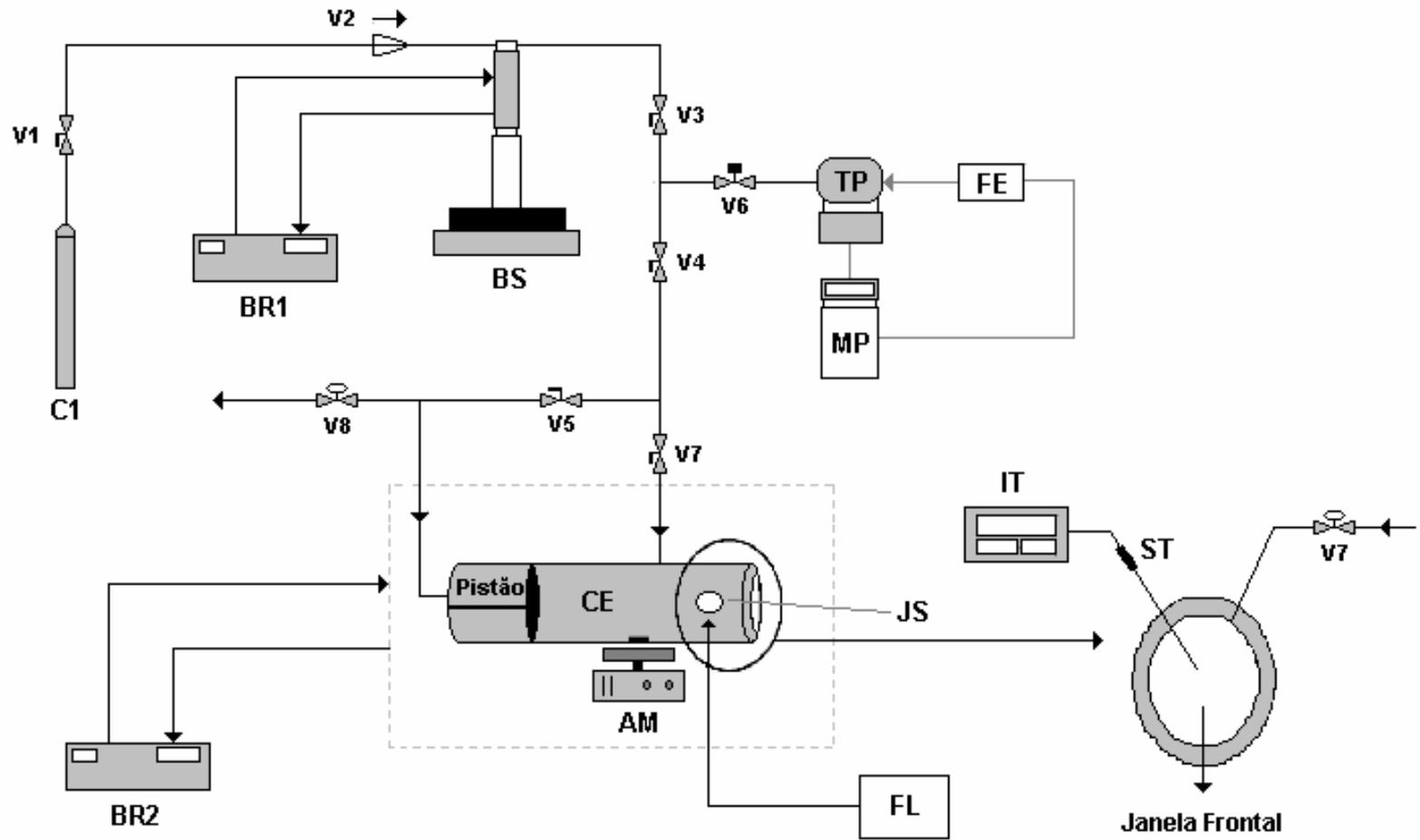


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para investigar o comportamento de fases.



**CE)** Célula de equilíbrio: consiste de um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, possuindo um diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. No interior da célula existe um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. Na Figura 3.2 pode ser visualizada a célula de equilíbrio utilizada. A célula possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar (ST) e outra com a válvula de alimentação (V7); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela de safira frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V5);

**Pistão)** Pistão móvel inserido no interior da célula: este pistão possui dois anéis de BUNA N90 localizados em suas extremidades, que permitem o pistão deslizar pelo interior da célula e garantem a vedação entre o fundo e a frente da célula. Através da manipulação deste pistão controla-se a pressão dentro da célula. A Figura 3.3 apresenta o pistão utilizado nos experimentos, onde na parte superior da figura pode ser visualizado o pistão montado e na parte inferior os componentes do mesmo;

**JS e Janela Frontal)** A célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma **Janela Frontal** ( $d = 25,4$  mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (**JS**) ( $d = 15,87$  mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz. As janelas podem ser visualizadas na Figura 3.4 e são fixadas à célula conforme apresenta a Figura 3.5.



Figura 3.2 - Célula de equilíbrio de volume variável.



Figura 3.3 - Pistão utilizado na célula de equilíbrio.



Figura 3.4 - Detalhe das conexões de fechamento da célula com respectivos anéis de vedação e janelas de safira.

Na Figura 3.4 estão apresentadas as conexões da célula e seus respectivos anéis de vedação. Da esquerda para direita tem-se a rosca de fechamento frontal, a rosca de fechamento lateral e a rosca de fechamento do fundo da célula, respectivamente. As roscas maiores (na parte superior da imagem) servem para vedar a célula quando conectada a uma cuba a qual é inundada com água através de um banho de recirculação para controle da temperatura do sistema. Na Figura 3.5 está identificado o posicionamento dos visores e dos anéis de vedação da célula.

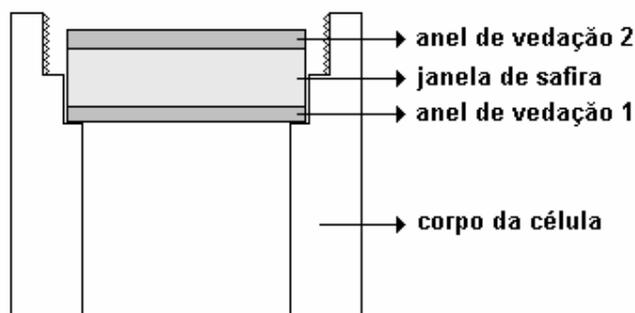


Figura 3.5 - Posicionamento do visor de safira na célula de equilíbrio.

Os anéis de vedação da Figura 3.5 podem ser de borracha, teflon ou cobre. Para temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) é mais indicado o uso de anéis de teflon e/ou borracha; para temperaturas mais elevadas (superiores a 70 °C) os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, recomenda-se o uso de anéis de cobre ou até mesmo de teflon mais resistente. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para o lateral. Neste trabalho, para a janela frontal foi utilizado um anel de borracha na posição do anel de vedação 1 e um anel de cobre na posição do anel de vedação 2. Para a janela lateral foram utilizados dois anéis de teflon.

**V2)** Válvula de via única (check-valve, Marca HOKE, Modelo 6133F2Y): a função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba após a válvula V1 com o intuito de evitar que pressões elevadas (pressão do experimento) fossem aplicadas na cabeça do cilindro;

**V3, V4, V5)** Válvulas de esferas (Marca SWAGELOK, Modelo SS-H83PF2): a função das válvulas de esfera é interromper e ou permitir o fluxo em uma determinada linha. As válvulas empregadas na unidade são do tipo esfera, com pressão de trabalho de até 690 bar à temperatura ambiente. Válvula V3: utilizada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio. Válvula V4: utilizada para isolar a câmara do transdutor durante o processo de descarga do sistema. A função principal desta válvula era impedir que qualquer quantidade de soluto entrasse na câmara do transdutor. Válvula V5: Sua função é impedir a passagem de fluxo para o fundo da

célula durante o processo de carga do solvente ao sistema e também para permitir a pressurização do fundo da célula através da passagem do líquido comprimido até o fundo do pistão;

**V6)** Válvula de alívio (Marca SWAGELOK, Modelo SS-4R3A): válvula de segurança do sistema. Quando a pressão do sistema aumenta demasiadamente, esta válvula se abre automaticamente evitando riscos de operação. Estas válvulas de alívio possuem uma faixa de abertura que pode ser regulada (275 – 340 bar para o modelo citado). Após a redução da pressão do sistema, a válvula fecha mecanicamente;

**V7)** Válvula de alimentação (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1): permite a alimentação do líquido comprimido à célula. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula;

**V8)** Válvula de descarga (Válvula Agulha, Marca HIP, Modelo 1511AF1): usada para descarga do sistema e despressurização do fundo da célula. Esta válvula foi inserida nesta posição com o intuito de minimizar o efeito Joule-Thompson durante a descarga;

**BR2 e Linha Pontilhada)** Sistema de Aquecimento da Célula: o sistema de aquecimento é composto por uma cuba de metal adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio a qual possui roscas de fechamento alongadas para a fixação dentro da cuba. O controle de temperatura é realizado por um banho termostático de recirculação (**BR2**) (Marca MARCONI, Modelo MA 184/6) onde há circulação de água do banho passando para a cuba e retornando ao banho. As roscas de fechamento da célula (Figura 3.4) são alongadas para permitir que se possa realizar a entrada de luz e a visualização do equilíbrio através das janelas de safira. Uma vista da célula inserida na cuba é apresentada na Figura 3.6;

**IT)** Indicador de temperatura (Marca DIGMEC, Modelo FHMD): é um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo J e um indicador de temperatura. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula;



Figura 3.6 - Célula conectada a cuba de imersão.

**TP)** Transdutor de pressão (Marca SMAR, Modelo LD 301): é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão do sistema. Foi utilizado um transdutor de pressão absoluto com faixa de operação de 6 – 250 bar para medida da pressão do sistema. De acordo com especificação de fábrica, a precisão do equipamento é de 0,125 % da faixa operacional (0,31 bar);

**MP)** Monitorador de pressão (Marca SMAR, Modelo HT2, Versão 5.08): os valores de pressão eram coletados em um indicador que recebe um sinal digital do **TP** indicando a pressão da linha. Para tal foi utilizado um programador portátil (SMAR HT2 Versão 5.08). Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador eram alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V por uma fonte de alimentação de energia (**FE**);

**FE)** Fonte de alimentação de energia: utilizada para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o monitorador de pressão;

**AM)** Agitador magnético (Marca Velp Científica): o sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal foi inserido dentro da célula um “peixinho” (barra de ferro coberto com uma camada de teflon), acionado pelo agitador magnético inserido logo abaixo da célula de equilíbrio;

**FL)** Fonte de luz; foi utilizado um feixe de luz branca na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o interior da célula e facilitar a visualização das transições de fases;

Todas as válvulas, conexões e tubos foram utilizados seguindo as instruções do Manual Hip e Swagelok. A operação da unidade bem como a montagem do aparato experimental foram baseados nos trabalhos de Corazza (2002) e Lanza

(2004). Para maiores detalhes sobre a construção e operação da célula de equilíbrio e seus componentes recomenda-se à leitura de tal trabalho.

Uma vista geral da unidade pode ser verificada na Figura 3.7, enquanto a Figura 3.8 apresenta detalhe da posição do termopar no interior da célula onde era tomada a medida da temperatura.



Figura 3.7 - Vista geral da unidade de equilíbrio de fases.



Figura 3.8 - Detalhe da célula indicando o posicionamento do termopar.

### 3.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões, utilizando o aparato experimental descrito no item 3.2, inicia com o carregamento da bomba com propano proveniente do cilindro de estocagem.

A carga de solvente envolve algumas etapas, sendo a primeira a transferência do solvente do cilindro para a câmara interna da bomba. Deve-se dispor uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba já que o próprio solvente era utilizado como fluido pressurizador. Uma vez que a pressão de vapor do solvente empregado é baixa a temperatura ambiente (por exemplo, o propano a 25 °C tem pressão de vapor em torno de 9,5 bar), a simples abertura do cilindro de solvente não era suficiente para deslocar uma quantidade razoável de solvente para a câmara da bomba. Desta forma, a temperatura na camisa do cilindro da bomba era ajustada em torno de - 5 °C e o cilindro era deixado aberto por cerca de 3 horas. Este tempo e temperatura são funções do solvente que está sendo usado. Para o propano, com tais valores eram deslocados cerca de 250 ml de solvente no estado líquido para dentro do cilindro da bomba. Para uma corrida experimental eram necessários cerca de 30 ml de solvente liquefeito. É importante notar que, quanto maior a quantidade de solvente transferida para dentro da câmara da bomba, menos vezes será necessário repetir o procedimento de carga na mesma.

Posteriormente, ajustava-se a temperatura, em torno de 7 °C no banho de recirculação (BR1), para manter a temperatura no cilindro da bomba constante e a pressão era mantida em torno de 20 bar. As válvulas V3 e V4 eram então abertas e a pressão elevada através da bomba, pressurizando toda a linha.

Enquanto a pressão estabilizava, era procedida a montagem da célula de equilíbrio. Primeiramente, o pistão era montado, sendo que o fechamento das extremidades do pistão era efetuado de forma que o mesmo pudesse deslizar pelo interior da célula e não permitisse a passagem de volume do fundo para frente e vice-versa. Posteriormente, manipulava-se as roscas de fechamento do fundo da célula. Realizava-se a pesagem e carga dos reagentes pela parte frontal da célula. Após isso, manipulava-se as roscas de fechamento da frente da célula e então a

célula era conectada na cuba e fechada com roscas para evitar o vazamento de água e colocada na posição adequada na unidade experimental.

Na metodologia sintética estática aqui empregada, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. Assim, dependendo do sistema a ser analisado e a composição desejada, uma quantidade de surfactante AOT, glicerol e óleo oliva era pesada em uma balança de precisão (Marca GIBERTINI, Modelo E154, com precisão de 0,0001 g).

A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado - cilindro da bomba - de forma que se pode conhecer o volume de solvente dentro do reservatório a uma determinada pressão e temperatura. A medida do volume deslocado, a fim de formar uma mistura de composição desejada, era computada baseada no decaimento do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V7. Para tal, era necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba.

A temperatura e pressão do solvente na bomba eram mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada era computada com base em sua densidade. Desta forma, a célula era carregada com composição global conhecida. Uma vez que dados experimentais PVT do solvente na condição selecionada (7 °C e 20 bar) para o reservatório da bomba não foram encontrados na literatura aberta, os valores de densidade do propano em tal temperatura e pressão foram obtidos através do Método de Hankinson-Brost-Thomson (HBT) (REID et al., 1987).

Retornando à técnica experimental, uma vez que o sistema encontra-se estabilizado (fluxo da bomba estável em  $\pm 0,001$  ml/min – em torno de 30 minutos), a válvula V7 era aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atingisse o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula de equilíbrio. Durante o processo de carga do solvente, nenhuma pressão era aplicada no fundo do pistão, para permitir que o experimento começasse com a célula em seu volume máximo. Após a alimentação, a pressão do sistema era então reduzida (definindo-se um valor baixo na bomba de 5 a 10 bar) e, com a válvula V7 fechada, a válvula de esfera V5 era aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão. Neste instante iniciava-se a agitação da mistura por meio do agitador magnético. O sistema de aquecimento era então acionado.

O sistema de temperatura consistiu em dois subsistemas diferentes. O primeiro consistia de um sistema de aquecimento utilizando um banho de recirculação (BR2) e uma cuba onde se fixava a célula de equilíbrio, como apresentados anteriormente nas Figuras 3.1 e 3.6. Este sistema foi utilizado para os sistemas contendo, Propano/AOT, Propano/AOT/Glicerol e Propano/AOT/Glicerol/Óleo de Oliva, devido o limite de temperatura para obtenção dos dados experimentais, 70 °C.

Para o sistema contendo Propano/AOT/Glicerol/Óleo houve o interesse em investigar o equilíbrio de fases a temperaturas acima de 70 °C, utilizando-se para tanto um sistema alternativo de aquecimento. Para este sistema, substituiu-se o banho de aquecimento por uma resistência elétrica acoplada a um controlador PID – **CT** - (Marca DIGMEC, Modelo FHMD) e utilizou-se um agitador acoplado a cuba para homogeneizar a solução de glicerina 50%, que foi empregada como fluido de aquecimento.

Quando a temperatura encontrava-se estabilizada no valor desejado para o experimento, a pressão era aumentada com auxílio da bomba de seringa (utilizando-se o próprio solvente como fluido pneumático), até a visualização de uma única fase no interior da célula de equilíbrio (ponto A na Figura 3.9).

Mantendo-se a temperatura constante e a solução sob agitação, iniciava-se a despressurização lenta do sistema através da diminuição gradativa da pressão pela bomba. A despressurização era mantida até o surgimento incipiente de uma segunda fase (ponto B na Figura 3.9), sendo que ao menor sinal da transição de fases a ação da bomba era interrompida e aguardava-se alguns minutos para a estabilização do sistema para identificação do tipo de transição e da estabilização da interface entre as fases segregadas. Após estabilizar a oscilação da pressão neste ponto, anotava-se o valor desta e em seguida pressurizava-se novamente o sistema para repetir o procedimento. Como a bomba de seringa possui uma opção de programação de taxas de despressurização/pressurização, eram selecionados os valores inicial e final de pressão. O tempo do programa era fixado de forma que resultasse em taxas da ordem de 1,0 a 1,5 bar/min.

Este procedimento era repetido (aumento de pressão até que se formasse uma fase e redução da pressão, ocorrendo a transição de fases), no mínimo três vezes para avaliar a repetibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio da pressão de transição, à temperatura e composição global constantes.

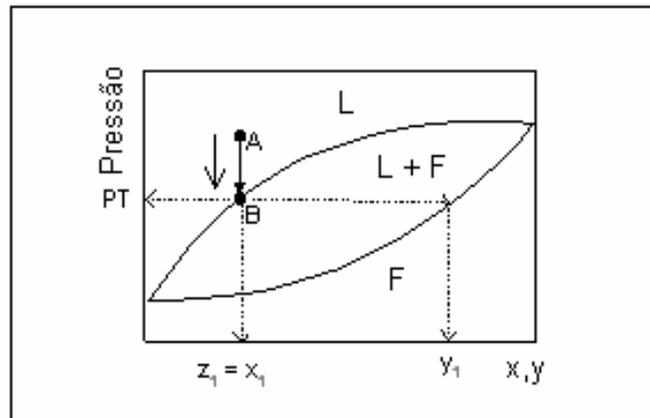


Figura 3.9 - Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição;  $z_1$  = composição global do componente 1;  $x_1$  = composição do componente 1 na fase líquida.

Uma transição era denominada ponto de bolha quando pequenas bolhas apareciam no topo da célula ou ponto de orvalho, quando uma fina névoa e/ou gotículas de líquido surgiam dentro da célula. Em ambos os casos, a composição da fase predominante era considerada igual à composição global da mistura.

O aparato experimental forneceu uma repetibilidade média de pressão na transição de fases em torno de 1,0 bar. Após a medida de um ponto experimental, a temperatura era alterada e todo o procedimento repetido. Desta forma, para uma composição global constante, era possível obter uma curva P-T para o sistema em análise.

Após a realização das medidas experimentais a pressão era reduzida ao máximo possível (pressão de vapor do solvente) para recuperar uma boa quantidade de solvente a partir do fundo da célula e câmara do transdutor e após realizava-se a descarga do sistema. Fechava-se a válvula V4 para evitar que qualquer soluto residual entrasse na câmara do transdutor de pressão e a válvula V3 por segurança abrindo-se lentamente a válvula V8 na qual a saída era conectada à capela por meio de um tubo de (silicone) descarregando o solvente remanescente. Neste ponto, dentro da célula existia uma fase vapor que continha praticamente solvente puro. A célula de equilíbrio era resfriada até a temperatura ambiente para evitar riscos devido à alta temperatura. Mantendo a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, o próximo procedimento consistiu em desconectar muito sutilmente o termopar para o descarregamento do solvente como fase vapor. O tempo para a

descarga do solvente girava em torno de 20 minutos. Terminada a descarga do solvente (observada visualmente), toda a célula de equilíbrio era desconectada da unidade e limpa – geralmente com água quente e detergente – para a remoção de reagentes residuais existentes no seu interior e nas conexões. Para facilitar a secagem e a retirada de outras impurezas, a célula era submetida a uma segunda lavagem com álcool etílico. Uma típica corrida, onde são medidas as transições para 10 temperaturas diferentes, demandava em torno de 8 horas.

Uma vez construído e montado o aparato experimental e definido o procedimento experimental, foram realizados testes preliminares para validar o equipamento e a metodologia. Tais testes encontram-se apresentados na próxima seção.

### 3.4 Teste Preliminar

Para verificar a repetibilidade e confiabilidade da unidade experimental construída para medida de dados experimentais de equilíbrio de fases, testes preliminares foram realizados usando o procedimento descrito anteriormente. Os testes consistiram na reprodução de uma curva de equilíbrio de fases do propano puro. Os valores obtidos foram então comparados com aqueles da equação de Wagner (REID et al., 1988), que representa muito bem as pressões de transição de fases do propano com um erro de 0,1 bar. A Figura 3.10 e a Tabela 3.3 apresentam a comparação entre os pontos de bolha obtidos neste trabalho e os obtidos através da equação de Wagner (REID et al., 1988).

Analisando a Figura 3.10 e a Tabela 3.3, verifica-se uma boa concordância entre os dados obtidos e resultados oriundos da equação de Wagner podendo-se concluir que o aparato e o procedimento experimental estão adequados para a medida de dados de equilíbrio de fases em sistemas a altas pressões.

Tabela 3.3 - Valores experimentais (este trabalho) e calculado (equação de Wagner) de transição de fases de propano puro.

n*	T/°C	Pressão (bar)		
		Equação de Wagner	Experimental	Desvio (%)**
3	25	9,5	9,4 ± 0,01	1,6
3	30	10,8	10,6 ± 0,02	1,6
3	35	12,2	12,1 ± 0,01	1,0
3	40	13,7	13,7 ± 0,02	0,4
3	45	15,4	15,4 ± 0,01	0,0
3	50	17,2	16,9 ± 0,02	1,6
3	55	19,1	18,9 ± 0,01	0,9
3	60	21,2	21,0 ± 0,01	1,0
3	65	23,5	23,1 ± 0,01	1,5
3	70	25,9	25,6 ± 0,01	1,4

\* número de réplicas

$$** \frac{|P_{EXP} - P_{CALC}|}{P_{EXP}} \times 100$$

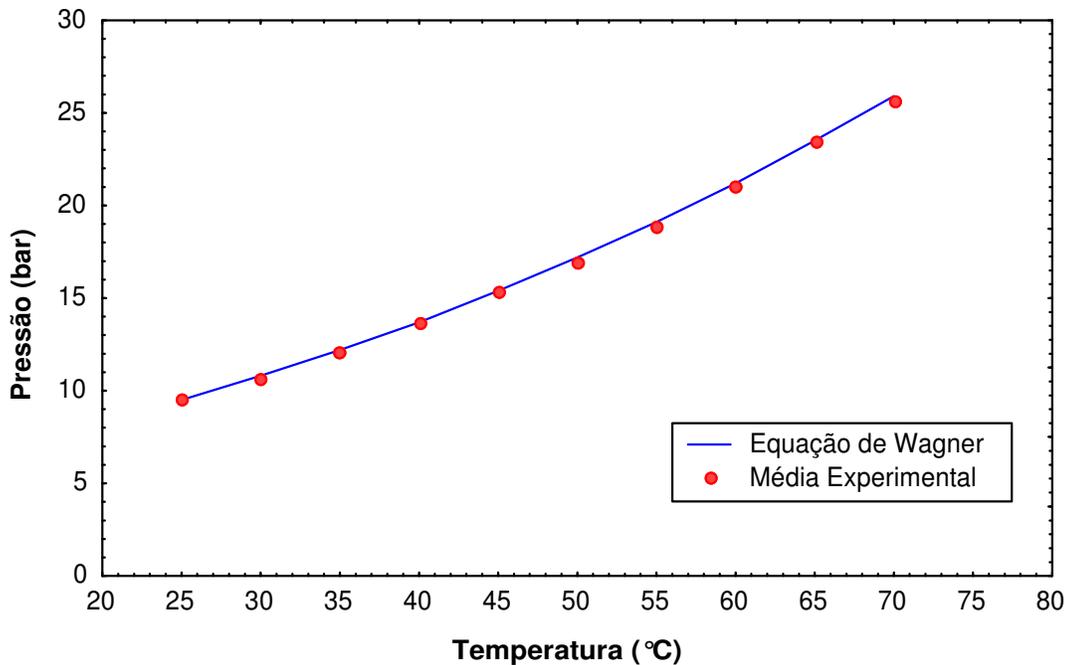


Figura 3.10 – Calibração da unidade com propano puro.

### 3.5 Algumas Considerações

**Tubulações:** Todas as linhas do equipamento foram construídas em aço inox 316L. Sempre que possível é interessante utilizar tubos de 1/16”, com o intuito de

minimizar o volume das tubulações, bem como propiciar uma maior flexibilidade nas linhas. É importante salientar que todos os tubos devem ser sem costura eletrônica.

**Conexões:** Uma questão interessante na montagem do equipamento diz respeito às conexões utilizadas. Existem no mercado diversas marcas (Swagelok, Gyrolok, HIP, NPT, Detroit, Valco, etc...). Conexões do tipo Swagelok ou Gyrolok são intercambiáveis e possuem um sistema de anilha e base de anilha que permitem uma vedação satisfatória de conexões e devido ao desenho destas, estes tipos de conexões são recomendadas para serem usadas em válvulas e em linhas. Quando uma conexão precisa ser aberta e fechada inúmeras vezes, como é o caso da célula de equilíbrio, que necessita ser conectada e desconectada da unidade no mínimo uma vez por dia, não se aconselha conexões do tipo Swagelok ou Gyrolok. Neste sentido, todas as conexões da célula de equilíbrio são do tipo HIP, onde o macho da conexão fica do lado do tubo (ao contrário das anteriores).

**Testes para o Pistão:** Os anéis do pistão devem ser manipulados de tal forma que o mesmo não permita passagem de fluido da parte frontal da célula para a traseira e vice-versa. O pistão também não pode oferecer resistência ao escoamento, de forma que um gradiente de pressão ( $\Delta P$ ) seja formado entre a parte frontal e traseira da célula. O teste para verificar se existe  $\Delta P$  entre a parte frontal e traseira da célula consistiu em carregar a célula com fluido em um volume entre 8 e 12 mililitros (com a válvula V5 fechada), abre-se à válvula V5 (com as válvulas V7 e V8 fechadas) e pressuriza-se o sistema até uma pressão acima da pressão de vapor do fluido na temperatura em questão. Teoricamente, as pressões devem estar equalizadas (notar que o pistão não deve estar “dando passagem”). Para verificar esta asserção, fecha-se a válvula V3 (isolando a unidade da bomba) e abre-se vagarosamente a válvula V7. Se ocorrer uma queda de pressão apreciável na leitura do transdutor (da ordem de 1 atm ou superior), então as pressões não estavam equalizadas. É importante observar que uma ligeira queda de pressão vai ocorrer em função do volume da agulha da válvula. Porém, este volume pode ser minimizado, abrindo-se muito levemente a válvula.

Desta forma, existe um ponto ideal de aperto para os anéis do pistão. Se o aperto não for suficiente, o pistão deixará o fluido passar através dele. Por outro lado, se o aperto for excessivo, o pistão terá uma resistência ao escoamento e

produzirá um  $\Delta P$  entre a parte frontal e traseira da célula. Heuristicamente, encontrou-se que um ponto ideal para o aperto do pistão consistia em girar sua conexão com a mão até onde possível e depois, com auxílio de uma chave, girar a conexão até os anéis de buna sobressaltarem levemente acima do corpo do pistão e quando colocado no interior da célula pudesse ser deslocado com a força das mãos e deslizar com um certo grau de rigidez.

**Fechamento da Célula de Equilíbrio:** Antes de conectar a célula de equilíbrio à unidade, a mesma precisa ser fechada, já que era extremamente difícil dar um “aperto adicional” à célula após sua inserção na unidade. Desta forma, sugere-se que, quando se opera em temperaturas superiores a 100 °C, no caso do sistema óleo de oliva/AOT/Propano/Glicerol, se aumente a temperatura no corpo da célula, simulando temperaturas da ordem daquela experimental, antes de conectá-la à unidade. Feito isto, era realizado um aperto adicional suave, girando a rosca frontal e a lateral da célula no mínimo 90 graus. Isto se deve ao fato de os anéis de vedação se dilatarem um pouco em função da maior temperatura. Com este procedimento, os eventuais vazamentos durante a operação – principalmente pela janela frontal – eram minimizados. É importante lembrar que caso ocorra qualquer tipo de vazamento na célula durante a operação, a corrida experimental deve ser invalidada.

**Válvula Agulha V7:** Esta válvula tem a função de alimentar o solvente à célula de equilíbrio. Desta forma, a linha que vai desde a conexão com a célula até a válvula é, rigorosamente, uma extensão da célula de equilíbrio. Assim, esta linha deve ter o menor volume possível, pois a temperatura desta linha pode ser diferente daquela do fluido no interior da célula e a eficiência da agitação é muito pequena comparada àquela da solução na célula. O que se sugere neste ponto é minimizar ao máximo o volume desta linha, utilizando-se uma tubulação com diâmetro interno muito pequeno. Porém, o mais crítico é o volume que a própria válvula possui. Neste ponto existem duas alternativas. A primeira é utilizar uma válvula com conexão NPT, o que minimiza o volume adicional com reduções, e uma segunda é utilizar uma válvula com saída Swagelok ou Gyrolok e utilizar uma combinação de tubos soldados um dentro do outro, o que reduz mais eficazmente o volume morto do corpo da célula. Estima-se que o volume entre a conexão da célula até a válvula

seja de no máximo 0,10 ml, o que pode ser considerado desprezível comparando-se com os 25 ml de volume máximo da célula de equilíbrio.

### 3.6 Referências Bibliográficas

- CORAZZA, M. L., **Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO<sub>2</sub>-SC**. Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá - PR, 2002.
- HARRISON, R. H., **Pressure-Volume-Temperature Relations of Propane J.** *Chem. Eng. Data* 1982, 27, 1-11
- LANZA, M., **Comportamento de Fases dos Óleos de Oliva, Soja e Mamona em N-Butano e Propano a Alta Pressão**. Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos. URI-Campus de Erechim, Erechim – RS, 2004.
- MURRIETA-GUEVARA, F.; RODRIGUEZ, A. T., **Liquid Density as a Function of Temperature of Five Organic Solvents**. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 29, n. 2, p. 204 - 206, 1984.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J.M. POLING, B.E., **The Properties of Gases & Liquids**. McGraw-Hill, Fourth Edition, 1988.
- SPENCER, C. F.; DANNER, R. P., **Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density**. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 17, n. 2, p. 236 - 241, 1972.
- STUART, G. R., **Estudo do Fracionamento do Óleo de Laranja por Destilação à Vácuo e Dióxido de Carbono Supercrítico**. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1999.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Intervalo Experimental Investigado

Visto que o objetivo deste trabalho é a obtenção de dados fundamentais pertinentes ao meio reacional para produção de monoglicerídeos via reação enzimática utilizando lipases em meio comprimido, pesquisou-se na literatura as condições experimentais para temperatura, composição de AOT, razão molar glicerol/óleo e pressão,

Para temperatura, optou-se pela faixa entre 25 e 70°C que, segundo a literatura, é o intervalo em que as lipases apresentam atividade acentuada. Com relação à composição de surfactante AOT, optou-se pelo intervalo de 0 a 10% em fração mássica, tendo em vista que para sistemas semelhantes como óleo/AOT/água, utilizou-se em torno de 5% em fração mássica. Para a razão molar glicerol/óleo, adotou-se a relação estequiométrica da reação de produção de monoglicerídeos. A faixa de pressão a ser investigada foi de até 300 bar por ser este o limite operacional da unidade de medida de equilíbrio de fases.

Com base nestes dados citados acima, estipulou-se uma faixa operacional de trabalho para a realização dos experimentos, conforme explicitado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Faixa operacional de trabalho para realização dos experimentos.

Faixa de Temperatura °C	Fração Mássica AOT	Razão Molar Glicerol/Óleo	Faixa de Pressão (bar)
25 a 70	Até 10%	2:1	Até 300

Com as faixas operacionais definidas o comportamento de fases dos seguintes sistemas foi investigado:

- AOT/Propano;
- AOT/Propano/Glicerol;
- AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva.

Para os sistemas investigados no presente trabalho, o percentual de AOT ( $w$ ) refere-se unicamente a fração mássica deste no solvente propano em base livre dos demais componentes.

#### 4.2 Sistema AOT/Propano

O objetivo destes experimentos foi verificar a influência do surfactante AOT no que diz respeito à pressão de transição de fases quando comparado às pressões de transição de fase do propano puro. Os resultados encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano(2).

T/°C	n <sup>(*)</sup>	P/bar	Erro <sup>(**)</sup>	Transição	n <sup>(*)</sup>	P/bar	Erro <sup>(**)</sup>	Transição
<b>w<sub>1</sub> = 0,013</b>					<b>w<sub>1</sub> = 0,063</b>			
25	3	11,5	0,02	ELV	6	10,83	0,02	ELV
30	3	12,8	0,02	ELV	6	11,70	0,11	ELV
35	3	14,5	0,03	ELV	6	13,21	0,11	ELV
40	3	16,0	0,02	ELV	6	14,89	0,17	ELV
45	3	16,5	0,02	ELV	6	16,55	0,09	ELV
50	3	19,1	0,03	ELV	6	18,19	0,09	ELV
55	3	21,2	0,02	ELV	6	20,31	0,11	ELV
60	3	23,1	0,03	ELV	6	22,49	0,02	ELV
65	3	25,1	0,02	ELV	3	24,64	0,12	ELV
70	3	27,3	0,03	ELV				
<b>w<sub>1</sub> = 0,038</b>								
25	6	11,1	0,31	ELV				
30	6	12,4	0,28	ELV				
35	6	13,7	0,39	ELV				
40	6	15,4	0,34	ELV				
45	6	17,2	0,31	ELV				
50	6	18,7	0,31	ELV				
55	6	21,2	0,32	ELV				
60	6	22,8	0,37	ELV				
65	6	24,9	0,27	ELV				
70	6	27,3	0,24	ELV				

\* n = número de experimentos

\*\* erro da média

Na Figura 4.1 é mostrado um esquema da visualização das transições de fases neste sistema. Para cada temperatura estabelecida de 25 a 70°C (em intervalos de 5°C) aumentou-se a pressão até que o mesmo se encontrasse em uma fase homogênea líquida transparente. Após, reduzia-se a pressão do sistema lentamente até encontrar a pressão de transição de fases. É importante ressaltar que para o sistema AOT/Propano foram obtidas transições de fase do tipo líquido-vapor.

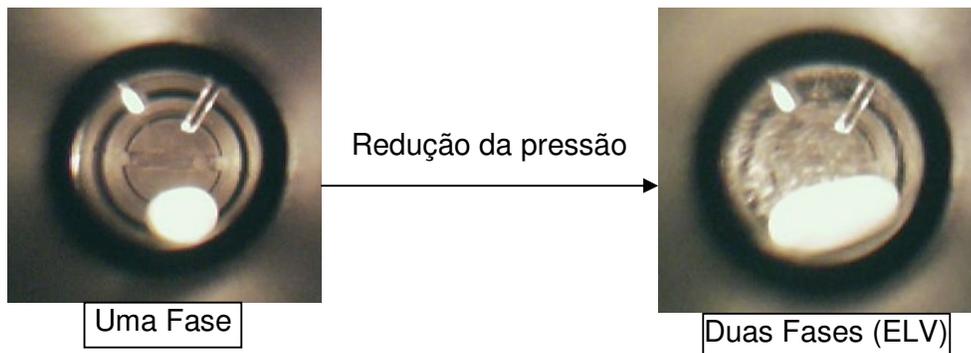


Figura 4.1 – Visualização da transição de fases no sistema AOT(1)/propano(2).

Na Figura 4.2 é apresentado um diagrama P-T para o sistema propano/AOT. Pode ser verificado que houve uma alteração pouco expressiva na pressão de transição de fases do sistema propano/AOT, quando comparado aos dados do propano puro para as frações mássicas de AOT de 0,013; 0,038 e 0,063. Acréscimos em torno de 2 a 3 bar para toda a faixa de temperatura estudada foram observados em fração mássica de AOT de até 0,063.

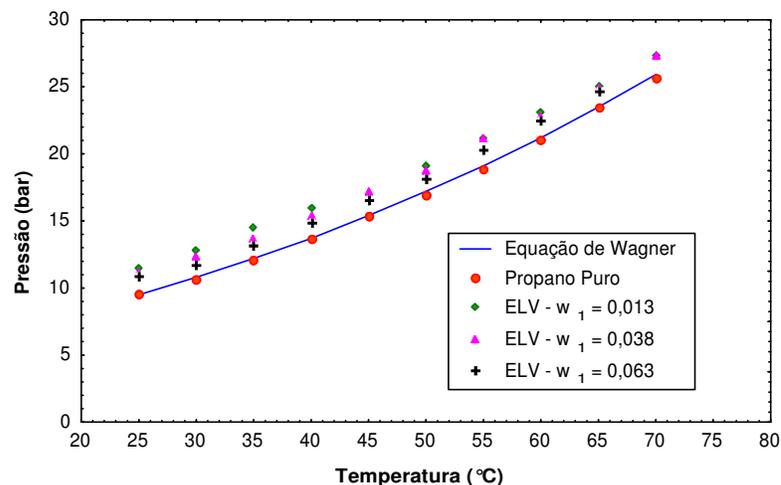


Figura 4.2 - Pressão de transição de fases para o sistema AOT(1)/Propano(2) em função da concentração de AOT.

### 4.3 Sistema AOT/Propano/Glicerol

Após o estudo do comportamento de fases do sistema AOT/Propano realizaram-se experimentos para o sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3). Objetivou-se verificar o quanto de glicerol o surfactante AOT seria capaz de dispersar em propano, e também investigar qual a influência do glicerol na pressão de transição de fases do sistema.

Com o sistema AOT(1)/propano(2)/glicerol(3), inicialmente mensurou-se as pressões de transição de fases para a fração mássica de 0,065 de AOT em propano em base livre de glicerol. A fração mássica de glicerol no sistema (base livre de AOT) foi avaliada em três proporções 0,029; 0,041 e 0,053. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano (2)/Glicerol(3) mantendo a fração mássica de 0,065 de AOT para diferentes frações mássicas de Glicerol.

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	n	P/bar	Erro	Transição	
<b>w<sub>3</sub> = 0,029</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,053</b>				
25	9	59,2	0,88	ELL	3	209,0	0,32	ELL	
30	9	83,9	0,38	ELL	3	241,2	0,20	ELL	
35	9	110,7	0,60	ELL	3	285,7	0,36	ELL	
40	9	133,1	0,63	ELL					
45	9	155,0	0,68	ELL					
50	9	176,4	0,88	ELL					
55	9	204,5	0,72	ELL					
60	9	226,7	0,40	ELL					
65	9	242,0	0,36	ELL					
70	9	254,6	0,60	ELL					
<b>w<sub>3</sub> = 0,041</b>									
25	6	108,5	0,57	ELL					
30	6	153,0	0,47	ELL					
35	6	187,5	0,39	ELL					
40	6	220,6	0,38	ELL					
45	6	253,5	0,29	ELL					
50	6	273,6	0,62	ELL					

Na Figura 4.3 é mostrado como foram verificadas as transições de fases relativas aos dados da Tabela 4.3. Nas condições investigadas, o tipo de transição encontrado foi líquido-líquido (ELL) na faixa experimental investigada.

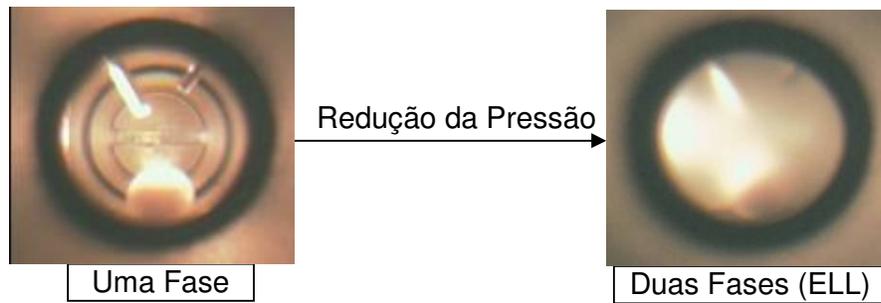


Figura 4.3 – Visualização da transição de fases do sistema AOT/Propano/Glicerol mantendo fixa a fração mássica de 0,065 de AOT variando a fração mássica de glicerol.

A Figura 4.4 mostra um diagrama P-T para o sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3). Pode ser observado que o surfactante é capaz de dispersar glicerol em propano. No entanto, um pequeno acréscimo na fração mássica de glicerol, proporciona um aumento significativo na pressão de transição de fases. Isto evidencia que o sistema é significativamente dependente da adição de glicerol.

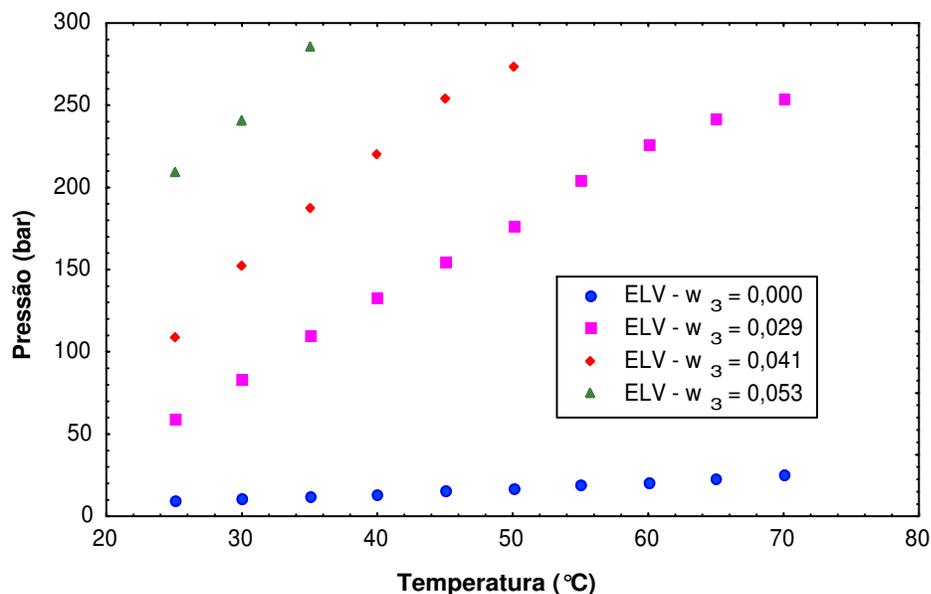


Figura 4.4 - Pressão de Transição de Fases *versus* Temperatura para o Sistema AOT (1)/Propano (2)/Glicerol (3) mantendo fixa a fração mássica de 0,065 de AOT em propano base livre de glicerol variando a fração mássica de glicerol.

A partir da Figura 4.4 e Tabela 4.3 pode ser constatado também que o aumento da temperatura acarretou um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema. Para a fração mássica de 0,029 em cada aumento de temperatura de 5°C um aumento de pressão de transição na ordem de 25 bar foi observado para toda a faixa de temperatura investigada. Desta forma verifica-se que o sistema é bastante sensível a temperatura.

Se compararmos as pressões de transição de fases à temperatura de 25 e 50°C para a fração mássica de glicerol de 0,000; 0,029 e 0,041 em propano base livre de glicerol verifica-se que, a temperatura de 25°C há um aumento de pressão de transição de fases de 10,8 (propano puro) para 59,2 e para 108,5 bar, respectivamente, tendo um aumento muito significativo na pressão de transição na ordem de 50 bar quando acrescido glicerol ao sistema. Para a temperatura de 50°C há um aumento de pressão de transição de 18,2 (propano puro) a 176,4 e a 273,6, respectivamente, tendo um aumento muito significativo na pressão de transição na ordem de 160 bar com o aumento da fração mássica de 0,000 para 0,029 bar bem como um aumento na ordem de 100 bar para o aumento da fração mássica de 0,029 para 0,041. Com estas pressões de transição obtidas verifica-se que o aumento da fração mássica de glicerol tem como consequência um aumento muito significativo na pressão de transição de fases do sistema.

É importante ressaltar que, para composições acima de 0,029, as pressões de transição de fases estão fora da faixa experimental investigada devido a não solubilização do sistema com pressões de até 300 bar.

Como a pressão de transição do sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) mostrou-se fortemente dependente da fração mássica de glicerol, optou-se por incrementar a fração mássica de AOT de 0,065 para 0,100. Verificaram-se as pressões de transição para as seguintes frações mássicas de glicerol: 0,021; 0,031; 0,041; 0,051; 0,055; 0,061 e 0,065 cujos valores estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) com fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol.

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,021</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,051</b>				
25	6	11,3	0,18	ELL	25	6	86,3	1,01	ELL
30	6	16,4	0,28	ELL	30	6	117,9	2,06	ELL
35	6	36,0	0,42	ELL	35	6	150,3	2,07	ELL
40	6	56,3	0,59	ELL	40	6	178,7	1,02	ELL
45	6	76,0	0,23	ELL	45	6	200,2	1,67	ELL
50	6	92,6	0,47	ELL	50	6	220,8	1,67	ELL
55	6	111,9	0,60	ELL	55	6	249,8	2,74	ELL
60	6	127,9	0,28	ELL	60	6	273,8	1,89	ELL
65	6	139,2	0,32	ELL	65	6	287,7	1,72	ELL
70	6	152,0	0,53	ELL					
<b>w<sub>3</sub> = 0,031</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,055</b>				
25	6	28,4	0,56	ELL	25	6	136,0	1,99	ELL
30	6	56,6	0,72	ELL	25	6	11,2	0,08	ELLV
35	6	77,8	0,33	ELL	30	6	174,7	2,31	ELL
40	6	98,0	0,19	ELL	30	6	12,0	0,08	ELLV
45	6	118,1	0,33	ELL	35	6	204,6	3,25	ELL
50	6	133,9	0,26	ELL	35	6	13,0	0,12	ELLV
55	6	159,1	0,62	ELL	40	6	249,7	2,84	ELL
60	6	176,5	1,11	ELL	40	6	14,5	0,09	ELLV
65	6	186,0	0,77	ELL	45	6	280,0	2,49	ELL
70	6	200,3	0,99	ELL	45	6	15,9	0,09	ELLV
<b>w<sub>3</sub> = 0,041</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,061</b>				
25	6	52,2	0,96	ELL	25	6	160,4	0,80	ELL
30	6	79,7	0,68	ELL	25	6	12,2	0,25	ELLV
35	6	113,8	0,43	ELL	30	6	214,2	0,82	ELL
40	6	133,0	0,49	ELL	30	6	13,2	0,12	ELLV
45	6	167,9	0,36	ELL	35	6	262,6	0,52	ELL
50	6	182,4	0,63	ELL	35	6	15,5	0,12	ELLV

Tabela 4,4 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) com fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol (continuação).

T/°C	N	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,041</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,065</b>				
55	6	205,4	0,76	ELL	25	6	193,8	2,21	ELL
60	6	221,3	0,14	ELL	25	6	14,7	0,11	ELLV
65	6	239,7	0,45	ELL	30	6	256,6	1,43	ELL
70	6	257,1	0,70	ELL	30	6	15,7	0,13	ELLV
					35	6	294,8	0,64	ELL
					35	6	16,8	0,03	ELLV

A Figura 4.5 indica como foram verificadas as transições de fases. Nas condições investigadas, os tipos de transição obtidos foram líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

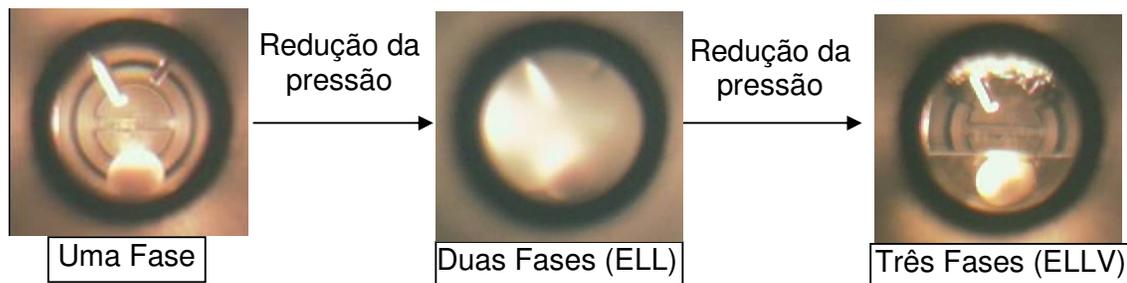


Figura 4.5 – Visualização da transição de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre de glicerol.

A Figura 4.6 apresenta o diagrama P-T para o sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3). Pode ser constatado novamente que com um pequeno acréscimo da fração mássica de glicerol, tem-se um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema.

Pode-se verificar na Figura 4.6 e Tabela 4.4 que para cada fração mássica de glicerol o aumento da temperatura acarretou um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema. Para a fração mássica de 0,100 de AOT, cada aumento de temperatura de 5°C acarretou em um aumento progressivo de pressão que variaram em torno de 5 a 13 bar. Para a fração mássica de 0,041 cada aumento de temperatura de 5°C acarretou em aumentos progressivos de pressão que

variaram em torno de 15 a 30 bar. Assim, verifica-se novamente que o sistema é bastante sensível a temperatura.

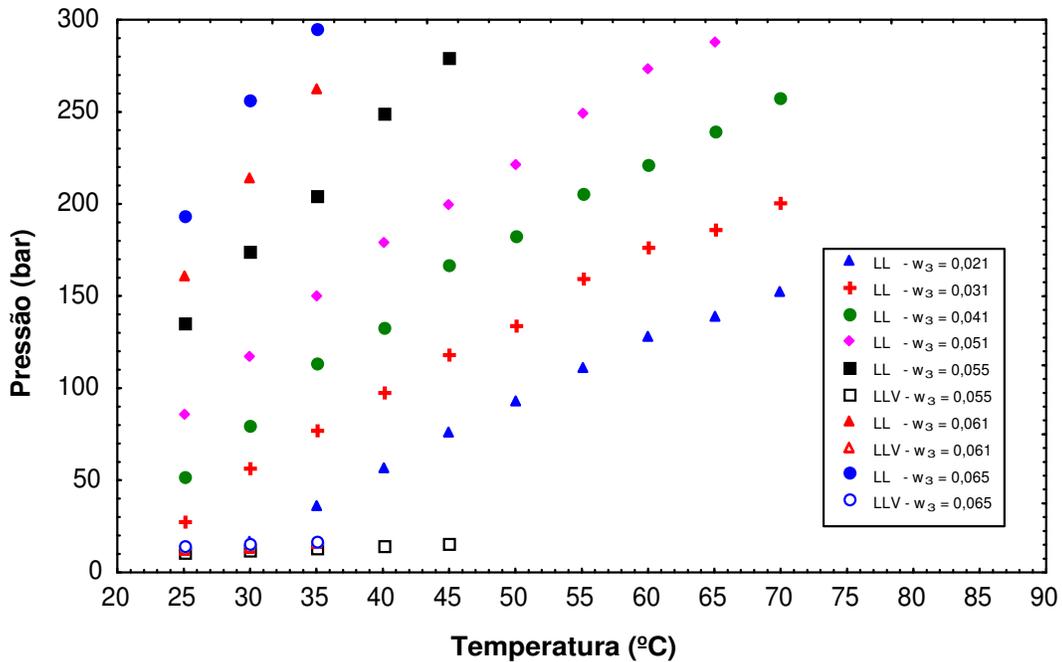


Figura 4.6 - Pressão de Transição de Fases *versus* Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol.

Se compararmos as pressões de transição de fases a 25 e 50°C para as frações mássicas de glicerol de 0,021; 0,031 e 0,041, pode-se verificar que na temperatura de 25°C ocorreu um aumento de pressão de transição de fases de 11,3 para 28,4 e para 52,2 bar, respectivamente. Para a temperatura de 50°C, um aumento das pressões de transição de 92,6, para 133,9 e para 182,4 bar foram, respectivamente, observados. Com base nestes dados verifica-se que o aumento da fração mássica tem como consequência um aumento muito significativo na pressão de transição de fases do sistema.

Para as frações mássicas de 0,021; 0,031 e 0,041 obtiveram-se pressões de transição dentro da faixa experimental investigada de pressão (até 300 bar) e temperatura (25 a 70°C). É importante ressaltar que, para frações mássicas de glicerol acima de 0,041, não foi possível a mensuração de pressões de transição de fases dentro da faixa experimental investigada, devido a não homogeneidade do sistema.

A Figura 4.7 apresenta o efeito de diferentes frações mássicas de AOT no sistema AOT/Propano/Glicerol.

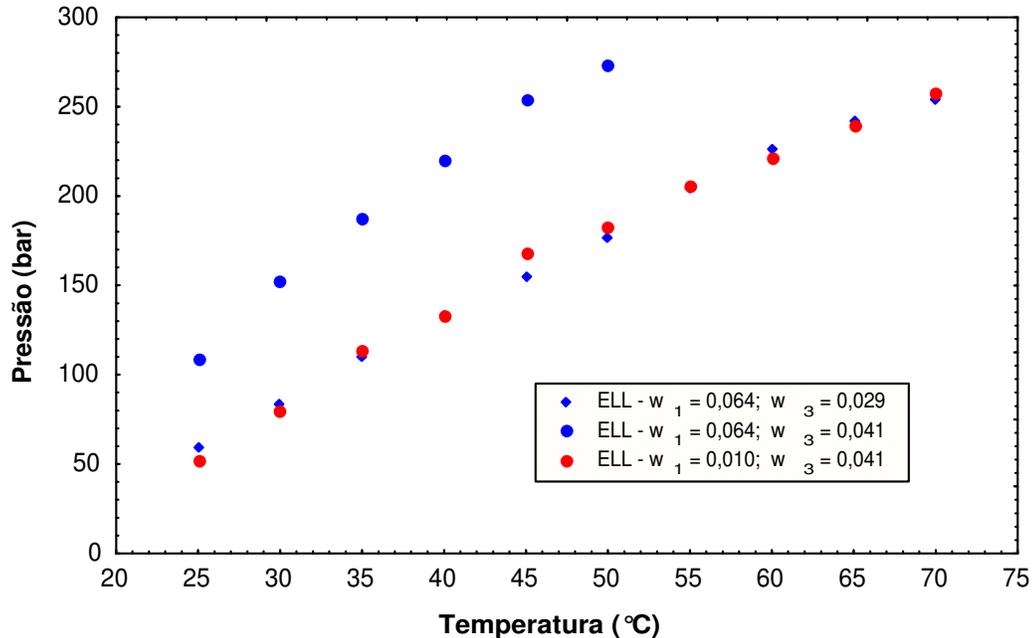


Figura 4.7 - Comportamento de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/Glicerol(3) para as frações mássicas de AOT de 0,065 e 0,100.

Pode ser observado que o aumento da fração mássica de AOT de 0,065 para 0,100 acarretou em um aumento na dispersão de glicerol, uma vez que menores pressões de transição foram observadas.

Pode-se observar que para a fração mássica de AOT de 0,065 obteve-se pressões de transição para a faixa de temperatura entre 25 a 50°C e acima destas temperaturas com aumento da pressão em até 300 bar não foi possível obter uma fase homogênea líquida transparente no sistema. Com o aumento da fração mássica de AOT para 0,100, foi possível mensurar o comportamento de fases para toda a faixa de temperatura (25 a 70°C).

#### 4.4 Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva

Após verificar a influência do surfactante AOT e glicerol na pressão de transição de fases de sistemas com propano, realizaram-se experimentos para o

sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3). Objetivou-se com este estudo avaliar o comportamento de fases de compostos presentes no meio reacional de produção de monoglicerídeos. Neste sistema, a razão molar de Glicerol/Óleo (2:1) foi mantida fixa, por ser esta a razão estequiométrica para a reação de glicerólise.

Para este sistema verificaram-se primeiramente as pressões de transição de fases para a fração mássica de 0,050 de AOT em propano base livre da fração mássica da razão molar glicerol/óleo, variando a concentração glicerol/óleo em três frações mássicas 0,100; 0,150 e 0,200 em propano. Os resultados deste estudo estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Pressão de Transição de Fases do Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo do Oliva) (3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano base livre da razão molar glicerol/óleo.

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,100</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,150</b>				
25	6	11,27	0,05	ELV	25	6	11,69	0,18	ELV
30	6	11,75	0,11	ELV	30	6	21,65	1,60	ELL
35	6	19,35	2,18	ELL	30	6	12,30	0,08	ELLV
35	6	12,38	0,30	ELLV	35	6	60,92	0,49	ELL
40	6	37,57	1,74	ELL	35	6	13,41	0,11	ELLV
40	6	14,97	0,51	ELLV	40	6	88,30	2,86	ELL
45	6	56,37	1,88	ELL	40	6	14,90	0,09	ELLV
45	6	16,15	0,20	ELLV	45	6	115,40	2,81	ELL
50	6	73,34	1,54	ELL	45	6	16,42	0,26	ELLV
50	6	17,57	0,05	ELLV	50	6	143,46	1,92	ELL
55	6	91,88	1,78	ELL	50	6	18,62	0,29	ELLV
55	6	19,72	0,18	ELLV	55	6	171,79	3,31	ELL
60	6	109,41	1,24	ELL	55	6	20,47	0,20	ELLV
60	6	21,18	0,22	ELLV	60	6	201,69	2,08	ELL
65	6	126,57	1,18	ELL	60	6	21,98	0,17	ELLV
65	6	23,68	0,21	ELLV	65	6	232,03	2,14	ELL
70	6	144,36	0,98	ELL	65	6	23,68	0,33	ELLV
70	6	26,82	0,14	ELLV	70	6	261,54	2,13	ELL
					70	6	26,01	0,17	ELLV

Tabela 4.5 - Pressão de Transição de Fases do Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo do Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano base livre da razão molar glicerol/óleo (continuação).

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,200</b>				
25	6	13,34	0,07	ELL
25	6	12,30	0,08	ELLV
30	6	59,53	0,11	ELL
30	6	13,41	0,11	ELLV
35	6	97,26	0,07	ELL
35	6	14,90	0,09	ELLV
40	6	136,48	0,03	ELL
40	6	16,42	0,26	ELLV
45	3	178,79	0,05	ELL
45	3	18,62	0,29	ELLV
50	3	233,36	0,08	ELL
50	3	20,47	0,20	ELLV
55	3	273,84	0,08	ELL
55	3	21,98	0,17	ELLV

A Figura 4.8 indica como foram verificadas as transições de fases. Observa-se nestes sistemas os tipos de transição líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV).

A Figura 4.9 apresenta um diagrama P-T para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3). Pode ser constatado que com um pequeno acréscimo da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva, têm-se um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema dentro da faixa de temperatura investigada, evidenciando que o sistema é também sensível á adição glicerol/óleo de oliva.

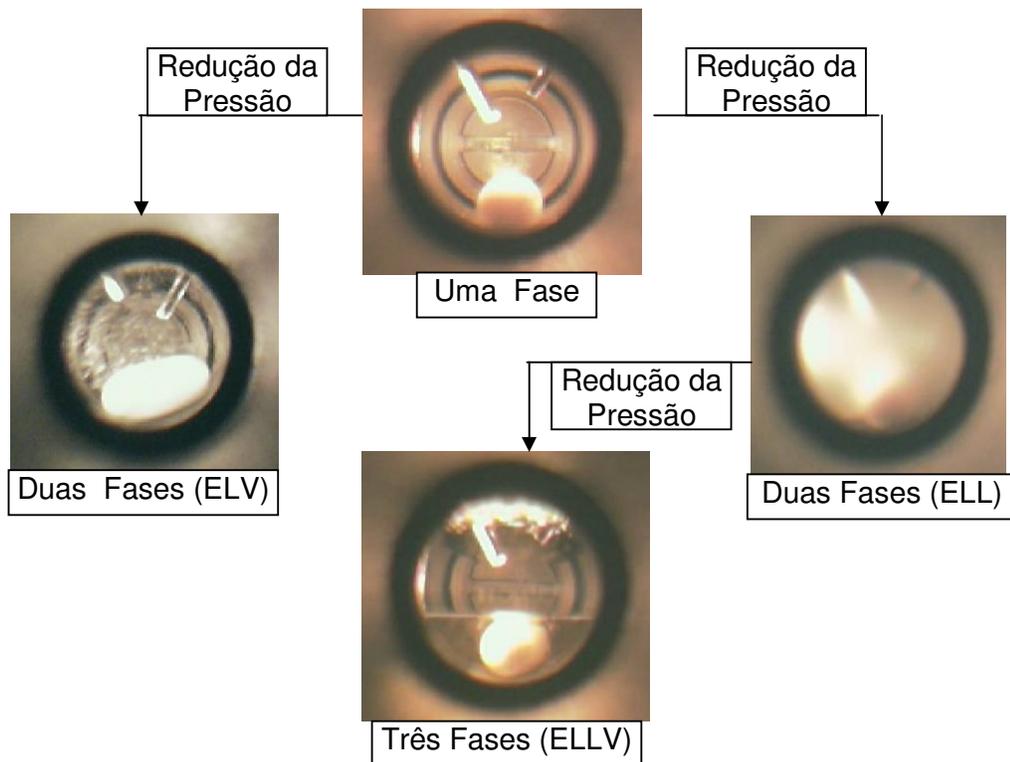


Figura 4.8 – Visualização da transição de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva.

Pode-se verificar na Figura 4.9 e Tabela 4.5 que para cada fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva o aumento da temperatura acarretou um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema. Para a fração mássica 0,100 de glicerol/óleo de oliva o aumento da temperatura de 25 a 30°C acarretou um aumento de pressão pouco significativo, em torno de 2 bar, porém para temperaturas acima de 30°C ocorreram aumentos progressivos de pressão de transição na ordem de 10 a 20 bar. Para a fração mássica de 0,150 glicerol/óleo de oliva cada aumento de temperatura de 5°C acarretou em um aumento de pressão de transição na ordem de 10 a 40 bar. Verifica-se com estas pressões que o sistema é muito dependente da temperatura.

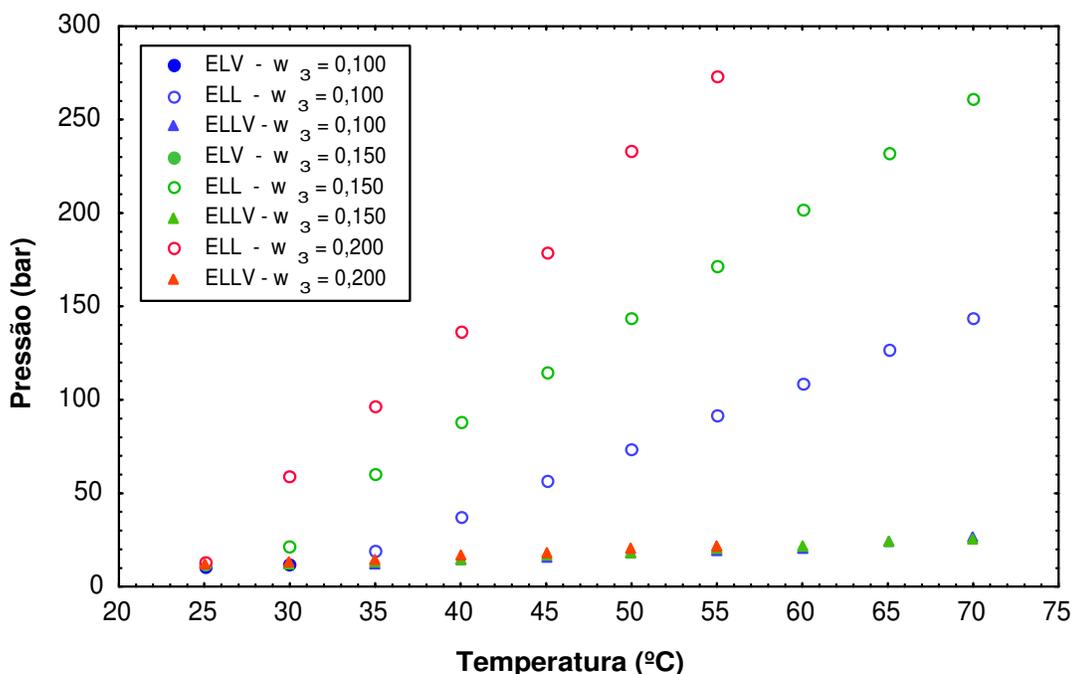


Figura 4.9 - Pressão de Transição de Fases *versus* Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,050 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar Glicerol/Óleo de Oliva.

Apartir de uma análise na Figura 4.9 pode ser verificado que a 25°C ocorreu um aumento pouco significativo na pressão de transição quando aumentado a razão glicerol/óleo de oliva ao sistema. Para a temperatura de 40°C o incremento na pressão de transição já é mais pronunciado: de 37,6 para 136,5 bar quando se aumenta a relação de glicerol/óleo de oliva de 0,100 para 0,200. Nesta mesma faixa, em temperaturas de 55°C o aumento de pressão de transição gira em torno de 180 bar. Com este comportamento verifica-se que o sistema é muito dependente da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva em propano base livre de AOT.

Como a pressão de transição do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo demonstrou ser muito dependente da fração mássica glicerol/óleo e da temperatura, decidiu-se incrementar a fração mássica de AOT de 0,050 para 0,100. Para a fração mássica de 0,100 de AOT em propano em base livre da razão molar glicerol/óleo de oliva mensurou-se a pressão de transição para as seguintes frações mássicas de soluto 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,280; 0,300 e 0,350; 0,400; 0,420; 0,500 que são verificadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo para a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol/óleo de oliva em diferentes frações mássicas da razão molar de glicerol/óleo.

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,10</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,30</b>				
25	3	11,1	0,02	ELV	60	6	190,3	1,64	ELL
30	3	12,1	0,02	ELV	60	6	24,9	0,53	ELLV
35	3	13,4	0,03	ELV	65	6	226,2	2,50	ELL
40	3	14,8	0,02	ELV	65	6	28,1	0,51	ELLL
45	3	16,2	0,03	ELV	65		25,8	0,33	ELLLV
50	3	18,0	0,04	ELV	70	6	286,8	2,40	ELL
55	3	31,6	0,03	ELL	70	6	37,2	0,21	ELLL
55	3	19,1	0,03	ELLV	70	6	28,2	0,23	ELLLV
60	3	43,2	0,03	ELL	75	3	48,2	0,03	ELLL
60	3	22,3	0,03	ELLV	75	3	31,0	0,05	ELLLV
65	3	55,2	0,03	ELL	80	3	56,9	0,04	ELLL
65	3	24,6	0,04	ELLV	80	3	33,1	0,04	ELLLV
70	3	66,8	0,03	ELL	85	3	65,7	0,04	ELLL
70	3	26,5	0,03	ELLV	85	3	34,2	0,03	ELLLV
<b>w<sub>3</sub> = 0,15</b>					90	3	71,8	0,05	ELLL
25	3	9,9	0,02	ELV	90	3	38,3	0,02	ELLLV
30	3	11,1	0,03	ELV	95	3	77,5	0,04	ELLL
35	3	12,4	0,03	ELV	95	3	39,4	0,03	ELLLV
40	3	14,0	0,04	ELV	100	3	81,8	0,05	ELLL
45	3	24,9	0,04	ELL	100	3	41,9	0,05	ELLLV
45	3	15,3	0,03	ELLV	<b>w<sub>3</sub> = 0,35</b>				
50	3	38,8	0,03	ELL	25	3	15,0	0,02	ELV
50	3	16,8	0,04	ELLV	30	3	19,8	0,03	ELL
55	3	54,4	0,03	ELL	30	3	15,7	0,05	ELLV
55	3	19,0	0,03	ELLV	35	3	82,4	0,05	ELL
60	3	68,1	0,04	ELL	35	3	16,0	0,04	ELLV
60	3	21,5	0,02	ELLV	40	3	193,0	0,09	ELL
65	3	82,4	0,04	ELL	40	3	16,6	0,03	ELLV



Tabela 4.6 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo para a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol/óleo de oliva em diferentes frações mássicas da razão molar de glicerol/óleo de oliva (continuação).

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,25</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,40</b>				
25	6	12,5	0,11	ELV	25	3	111,7	0,34	ELL
30	6	13,5	0,22	ELV	25	3	12,2	0,03	ELLV
35	6	14,4	0,06	ELV	30	3	13,1	0,04	ELLV
40	6	34,2	0,74	ELL	35	3	15,9	0,05	ELLV
40	6	15,8	0,03	ELLV	40	3	16,8	0,03	ELLV
45	6	44,6	0,63	ELL	45	3	18,6	0,03	ELLV
45	6	17,4	0,45	ELLV	50	3	20,0	0,04	ELLV
50	6	69,5	0,83	ELL	55	3	22,2	0,03	ELLV
50	6	19,3	0,08	ELLV	60	3	24,2	0,03	ELLV
55	6	96,7	0,32	ELL	65	3	27,2	0,03	ELLL
55	6	21,1	0,89	ELLV	65	3	27,2	0,03	ELLLV
60	6	119,9	1,45	ELL	70	3	32,3	0,03	ELLL
60	6	23,2	1,07	ELLV	70	3	27,9	0,04	ELLLV
65	6	138,1	0,66	ELL	75	3	46,2	0,04	ELLL
65	6	25,4	0,93	ELLV	75	3	32,9	0,03	ELLLV
70	6	162,4	0,86	ELL	80	3	54,0	0,05	ELLL
70	6	27,4	1,29	ELLV	80	3	33,4	0,05	ELLLV
<b>w<sub>3</sub> = 0,28</b>					85	3	62,4	0,04	ELLL
60	3	144,7	0,03	ELL	85	3	36,8	0,04	ELLLV
60	3	23,5	0,04	ELLV	90	3	71,4	0,04	ELLL
65	3	26,5	0,02	ELLL	90	3	39,2	0,03	ELLLV
65	3	24,9	0,04	ELLLV	95	3	79,5	0,03	ELLL
70	3	32,4	0,04	ELLL	95	3	43,3	0,03	ELLLV
70	3	27,7	0,03	ELLLV	100	3	87,7	0,03	ELLL
75	3	41,9	0,03	ELLL	100	3	48,9	0,05	ELLLV
75	3	29,8	0,03	ELLLV					
80	3	48,5	0,03	ELLL					
80	3	32,0	0,04	ELLLV					

Tabela 4.6 - Pressão de Transição de Fases para o Sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo para a fração mássica de 0,100 de AOT em propano base livre de glicerol/óleo de oliva em diferentes frações mássicas da razão molar de glicerol/óleo de oliva (continuação).

T/°C	n	P/bar	Erro	Transição	T/°C	n	P/bar	Erro	Transição
<b>w<sub>3</sub> = 0,28</b>					<b>w<sub>3</sub> = 0,42</b>				
85	3	55,9	0,03	ELLL	60	3	22,5	0,04	ELLV
85	3	33,5	0,03	ELLLV	65	3	26,7	0,05	ELLV
90	3	64,5	0,04	ELLL	70	3	31,2	0,04	ELLL
90	3	37,2	0,02	ELLLV	70	3	28,5	0,04	ELLLV
95	3	68,1	0,04	ELLL	75	3	40,8	0,09	ELLL
95	3	38,4	0,02	ELLLV	75	3	31,8	0,05	ELLLV
100	3	74,4	0,04	ELLL	80	3	48,8	0,09	ELLL
100	3	40,3	0,03	ELLLV	80	3	33,4	0,05	ELLLV
<b>w<sub>3</sub> = 0,30</b>					85	3	57,3	0,03	ELLL
25	6	15,4	0,11	ELV	85	3	36,0	0,03	ELLLV
30	6	16,4	0,22	ELV	90	3	67,3	0,03	ELLL
35	6	21,3	0,03	ELL	90	3	39,7	0,02	ELLLV
35	6	16,8	0,08	ELLV	95	3	76,9	0,03	ELLL
40	6	49,3	1,48	ELL	95	3	45,4	0,05	ELLLV
40	6	17,7	0,26	ELLV	100	3	84,2	0,08	ELLL
45	6	82,3	0,82	ELL	100	3	52,8	0,04	ELLLV
45	6	20,2	0,61	ELLV	<b>w<sub>3</sub> = 0,50</b>				
50	6	105,9	0,44	ELL	25	3	12,1	0,03	ELLV
50	6	21,2	0,59	ELLV	30	3	14,7	0,03	ELLV
55	6	142,9	3,58	ELL	35	3	16,3	0,03	ELLV
55	6	22,7	0,61	ELLV	40	3	18,4	0,02	ELLV
					45	3	20,7	0,03	ELLV
					50	3	22,5	0,05	ELLV
					55	3	23,5	0,03	ELLV
					60	3	24,8	0,04	ELLV
					65	3	27,1	0,03	ELLV
					70	3	29,5	0,03	ELLV

A Figura 4.10 mostra como foram verificadas visualmente as transições de fases obtidas para os sistemas investigados evidenciando diferentes tipos de transição de fases com equilíbrios: líquido vapor (ELV), líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-vapor (ELLV), líquido-líquido-líquido (ELLL) e líquido-líquido-líquido-vapor (ELLLV).

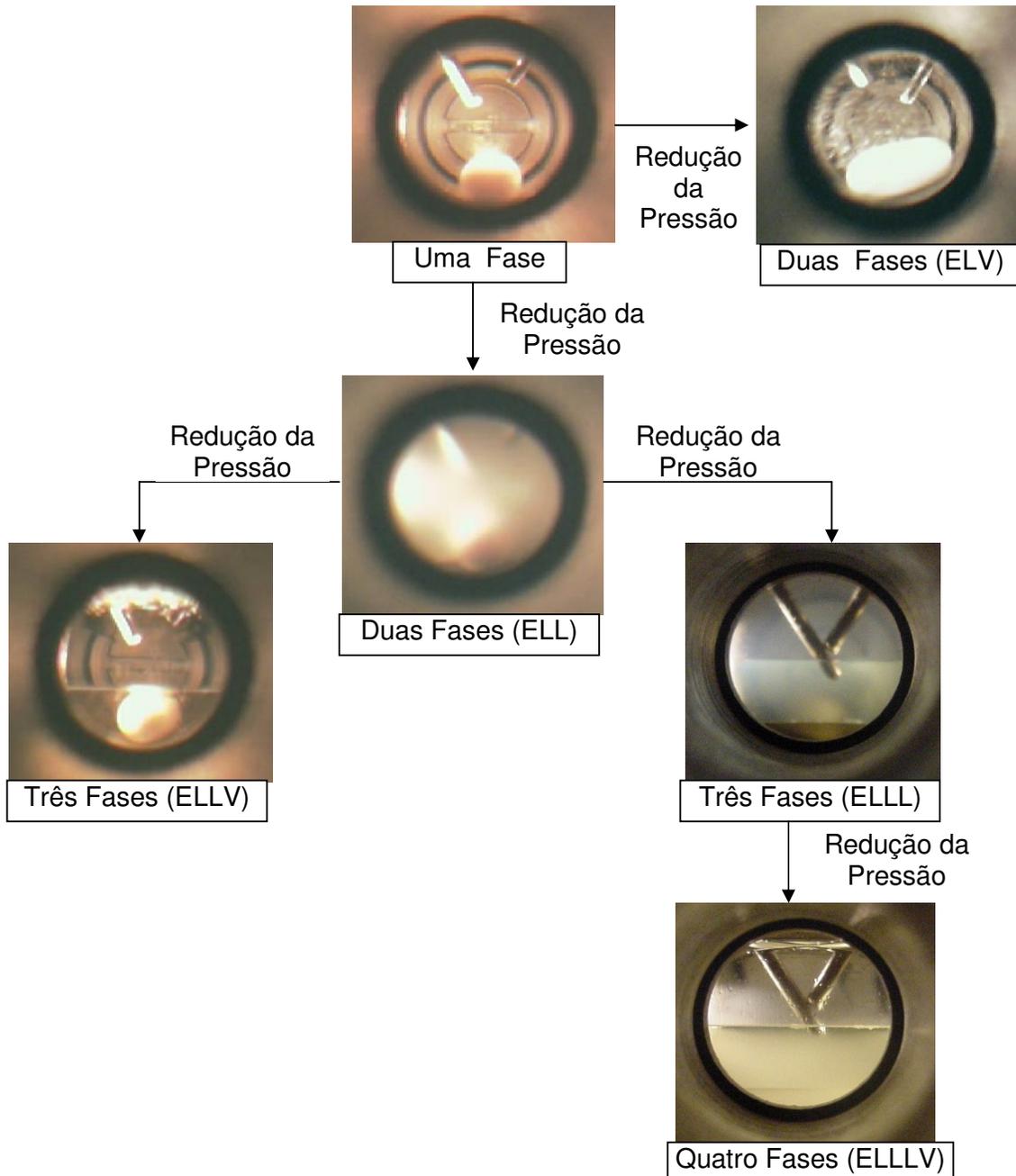


Figura 4.10 – Visualização da transição de fases do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva.

A Figura 4.11 apresenta um diagrama P-T para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3). Pode ser constatado que com um pequeno acréscimo da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva, tem-se um aumento significativo na pressão de transição de fases do sistema para a faixa de temperatura investigada.

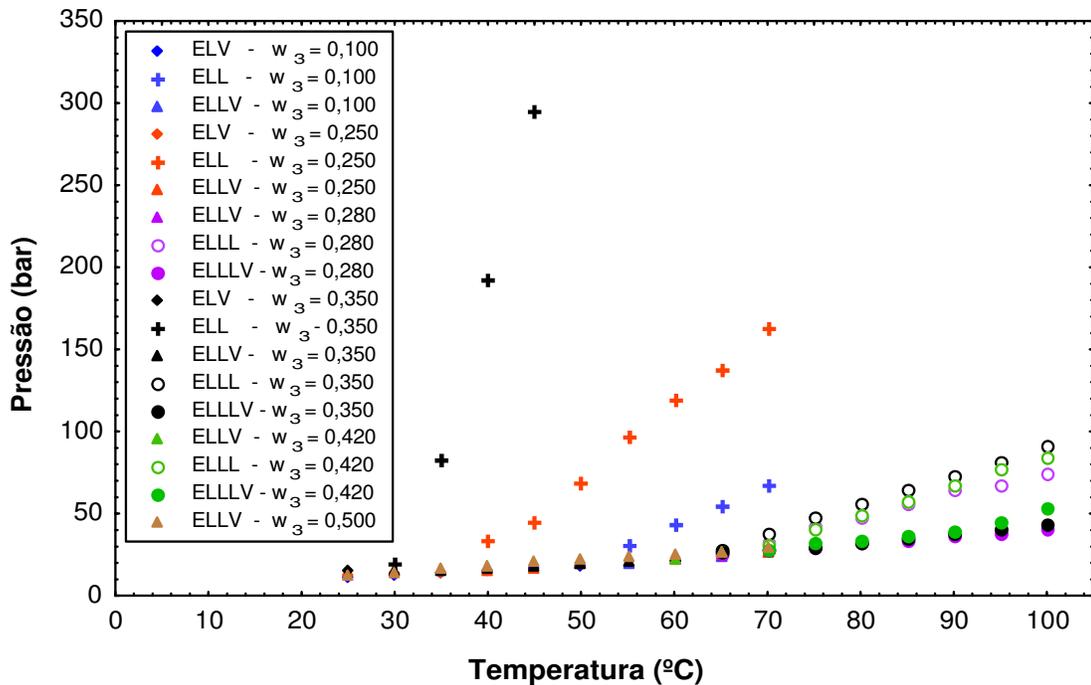


Figura 4.11 - Pressão de Transição de Fases versus Temperatura para o Sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) mantendo fixa a fração mássica de 0,100 de AOT em propano variando a fração mássica da razão molar Glicerol/Óleo de Oliva.

Pode-se verificar a partir da Figura 4.11, para a fração mássica de 0,100 de glicerol/óleo de oliva, que para cada aumento de temperatura de 5°C, dentro da faixa de temperatura de 25 a 50°C, ocorreu um aumento de pressão pouco significativo em torno de 1 bar. Para temperaturas acima de 50 °C ocorreram aumentos progressivos de pressão de transição em torno de 12 bar. Para a fração mássica de 0,150 de glicerol/óleo de oliva cada aumento de temperatura de 5°C, na faixa de temperatura de 25 a 40°C levou a um aumento de pressão pouco significativo em torno de 1,5 bar. Para temperaturas de 45 a 70°C ocorreram aumentos progressivos de pressão de transição em torno de 11 a 16 bar. Para a fração mássica 0,200 de glicerol/óleo de oliva, cada aumento de temperatura de 5°C na faixa de temperatura

de 25 a 35°C acarretou um aumento de pressão pouco significativo em torno de 1,5 bar. Para temperaturas de 40 a 70°C ocorreram aumentos progressivos de pressão de transição em torno de 12 a 20 bar. O que se verifica é que o aumento da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva leva a um aumento pouco significativo na pressão de transição líquido-vapor.

Verifica-se que para a fração mássica de até 0,25 da razão molar de glicerol/óleo de oliva na faixa de temperatura de 25 a 35°C o sistema tem uma variação pouco significativa na pressão de transição de fases. Acima de 35°C começa a haver aumento significativo na pressão de transição, devido ao aumento da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva ao sistema, demonstrando que o sistema acima destas composições é fortemente dependente da fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva.

Conforme demonstrado na Figura 4.11 e Tabela 4.6, para a faixa de fração mássica de 0,280 a 0,420 da razão molar glicerol/óleo de oliva e temperaturas acima de 65°C, ao reduzir a pressão de cada composição de fração mássica da razão molar glicerol/óleo de oliva para o sistema após surgir o ELL, ocorre formação de um envelope de equilíbrio líquido-líquido-líquido (ELLL) e em pressões mais amenas equilíbrio líquido-líquido-líquido-vapor (ELLLV). Com base nestes equilíbrios obtidos para as composições de 0,28 a 0,42 e temperatura de 65 a 70°C, decidiu-se explorar qual seria o comportamento para estas composições ao aumentar a temperatura em até 100°C.

A Figura 4.12 apresenta um diagrama de pressão versus composição para o sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) para a temperatura de 65°C evidenciando o início do surgimento dos envelopes ELLL e ELLLIV entre as frações mássicas de glicerol/óleo de oliva(3) de 0,28 a 0,42.

A Figura 4.13 apresenta um diagrama de pressão versus composição para o sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) para a temperatura de 70°C.

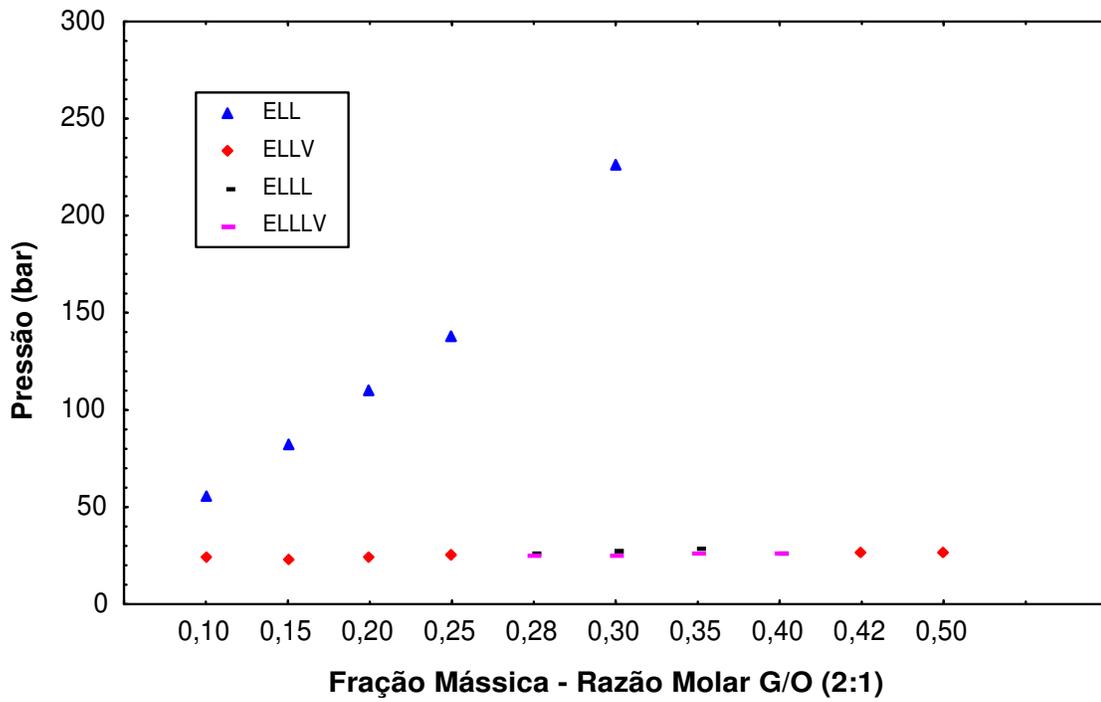


Figura 4.12 - Pressão versus Composição para a temperatura de 65°C do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano.

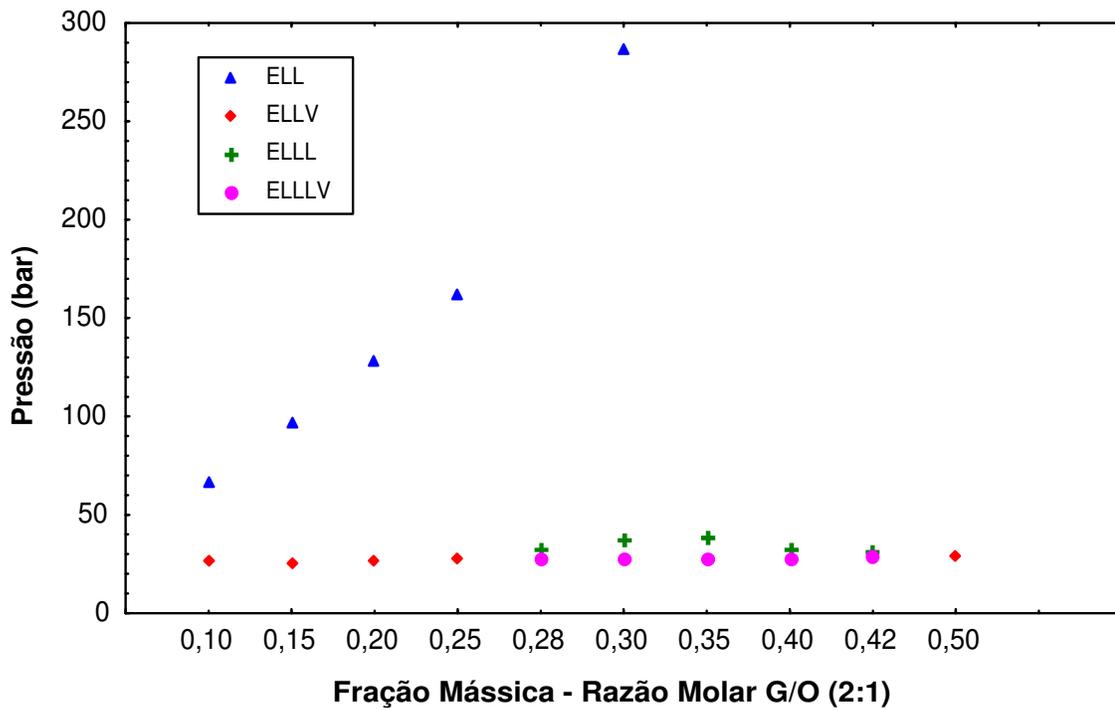


Figura 4.13 - Pressão versus Composição para a temperatura de 70°C do sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano.

Conforme as Figuras 4.12 e 4.13 e a Tabela 4.6, observou-se que o aumento na temperatura de 65 para 70°C, para a faixa de composição de soluto de 0,28 a 0,42, ocorreu um aumento significativo nas pressões de transição para o ELLL.

Após, aumentou-se a temperatura em até 100°C e verificou-se que o aumento da pressão de transição foi ainda mais significativo destacando ainda mais o envelope de fases do sistema, conforme mostra a Figura 4.14.

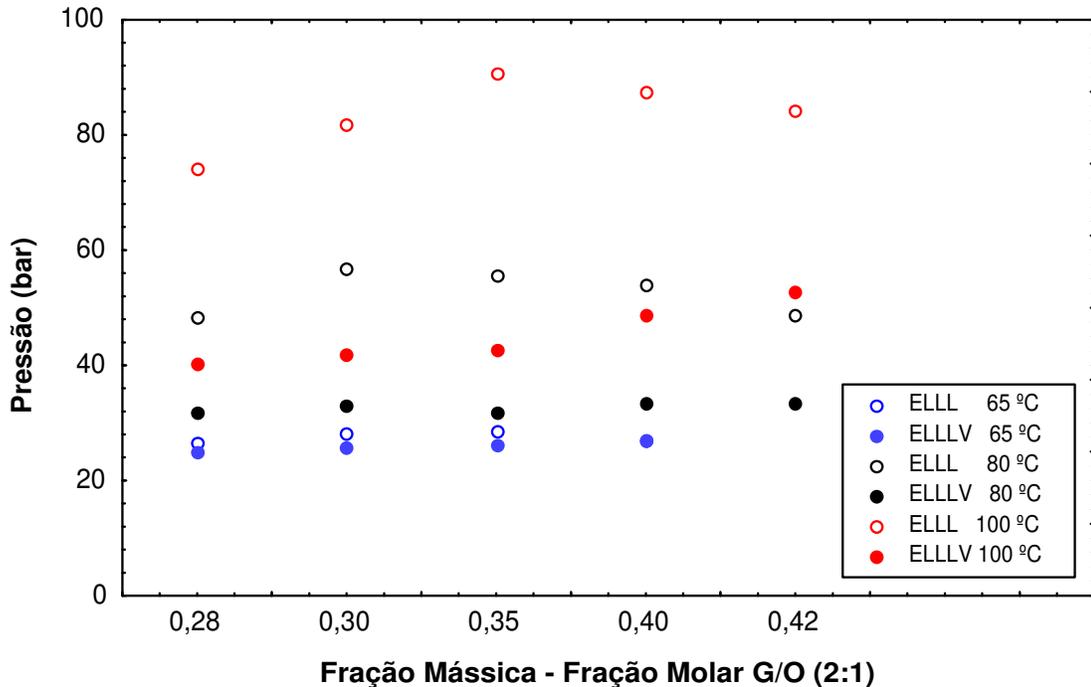


Figura 4.14 - Pressão versus Composição para temperatura para o sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva com fração mássica de 0,100 de AOT em propano.

A Figura 4.15 apresenta o comportamento de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva) (3) quando acrescido da fração mássica de 0,050 para 0,100 de AOT.

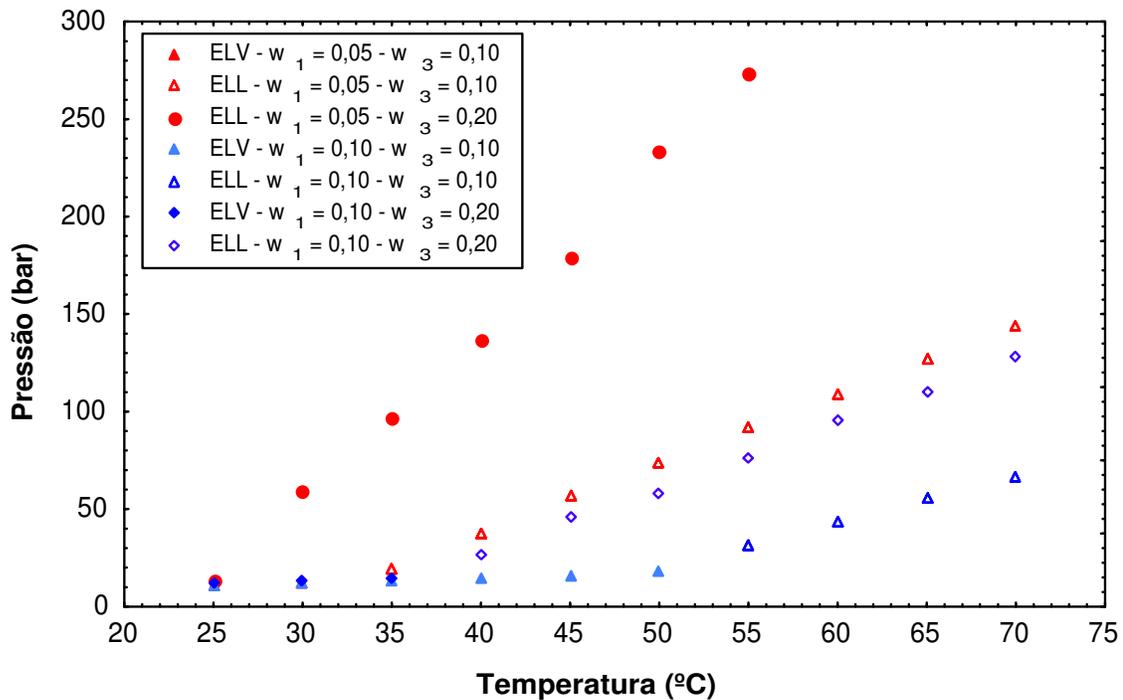


Figura 4.15 - Comportamento de fases do sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) quando acrescida a fração mássica de AOT.

Através da Figura 4.16 verifica-se que a adição de AOT ao sistema AOT(1)/Propano(2)/(Glicerol/Óleo de Oliva)(3) em fração mássica de 0,050 para 0,100, comparado as mesmas frações mássicas de Glicerol/Óleo de Oliva, fez com que ocorresse uma redução muito significativa na pressão de transição de fases do sistema. Para a fração mássica de 0,100 e 0,200 de Glicerol/Óleo de Oliva ocorreram reduções muito significativas que giraram em torno de 70 e 160 bar, respectivamente. Esta redução de pressão significa que o acréscimo na composição de AOT ao sistema aumenta a solubilidade de glicerol/Óleo de Oliva em propano.

## 5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

Neste trabalho, o comportamento de fases dos sistemas propano/AOT, propano/AOT/glicerol e propano/AOT/glicerol/ óleo de oliva foi experimentalmente investigado.

Conclui-se através das pressões de transição de fases obtidas para o sistema AOT/Propano, que a adição de surfactante AOT em até 5% em peso altera muito pouco as pressões de transição de fases, comparado as pressões de vapor do propano puro. O acréscimo na pressão do sistema AOT/propano comparado ao propano puro é em torno de 2 a 3 bar para a faixa de temperatura estudada (25 a 70°C). No sistema AOT/Propano observou-se a ocorrência única de equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Para o sistema AOT/Propano/Glicerol, verificou-se que um pequeno incremento na fração mássica de glicerol acarreta em um aumento muito significativo na pressão de transição de fases do sistema. Conclui-se que o sistema tem forte dependência da concentração de glicerol. É importante observar que se obteve para o sistema AOT/Propano/Glicerol equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

No que se refere ao sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva, para a fração mássica de 0,05 de AOT em propano em base livre de Glicerol/Óleo de Oliva, foi possível dispersar uma fração mássica de até 0,150 de glicerol/óleo de oliva em propano base livre de AOT. Com o acréscimo na fração mássica para 0,10 de AOT obteve-se redução na pressão de transição aumentando a dispersão de glicerol/óleo de oliva em frações mássicas de até 0,250. Vale notar que se obteve para o sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva os seguintes equilíbrios: líquido-vapor (ELV); líquido-líquido (ELL); líquido-líquido-vapor (ELLV); líquido-líquido-líquido (ELLL) e líquido-líquido-líquido-vapor (ELLLV).

A adição de AOT ao sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva fez com que ocorresse uma redução significativa na pressão de transição de fases do sistema.

Esta redução de pressão significa que o acréscimo na composição de AOT ao sistema aumenta a solubilidade de glicerol/Óleo de Oliva em propano.

Com base nos resultados obtidos para o sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva, é possível inferir que o mesmo, pode ser um meio atrativo para a produção de monoglicerídeos utilizando as frações mássicas de 0,05 e 0,10 em propano, tendo em vista que:

- O surfactante AOT foi capaz de dispersar várias frações mássicas de glicerol/óleo de oliva (2:1) em propano para varias intervalos de temperatura;
- Verificou-se que para as frações mássicas de glicerol/óleo de oliva (2:1) em propano para várias temperaturas, ocorreram pressões de transições amenas com equilíbrio líquido-vapor em torno de 20 bar e equilíbrio líquido-líquido com pressões de transições em torno de 40 bar. Estes valores de pressão são importantes para fins de viabilização do processo em nível de escala industrial;
- Há vantagens em se utilizar o sistema AOT/Propano/Glicerol/Óleo de Oliva se comparado ao método convencional. A primeira é que o sistema utiliza temperaturas mais amenas de operação de 25 a 70°C se comparada ao método convencional que utiliza altas temperaturas de operação na faixa de 220 a 250°C. Esta redução na temperatura favorece a minimização do escurecimento do produto. A segunda é que com a utilização de solventes pressurizados elimina-se uma das etapas da purificação que é a separação do solvente líquido após a reação; isto ocorre pois ao término da reação despressuriza-se o reator e o solvente é separado do meio reacional, podendo ser armazenado e reutilizado.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir das observações constatadas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se sugerir as seguintes considerações para trabalhos futuros na área:

- Em relação ao equipamento, implementação de um circuito de transmissão de imagens através de um vídeo para um microcomputador e automatização do controle da bomba de alta pressão através do mesmo microcomputador;
- Realizar medidas experimentais de equilíbrio de fases em sistemas utilizando outros óleos vegetais, fluidos comprimidos e outros reagentes como a lecitina ou co-solventes objetivando o estudo de aplicação de alta pressão para a realização da reação de glicerólise;
- Realizar a Modelagem Termodinâmica dos dados experimentais obtidos, buscando prever o comportamento de fases destes sistemas e criando uma ferramenta guia para trabalhos diversos;
- Realizar a reação de glicerólise para produção de monoglicerídeos tomando como base o comportamento de fases investigado neste trabalho.