

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO E ÁLCOOIS (C2-C8):
ESTUDOS DE PARTIÇÃO DE COMPOSTOS E INFLUÊNCIA DE
CATALISADORES**

Autor: Joanna Silva Santos, M.Sc.

Orientador: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO, 2015

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO E ÁLCOOIS (C2-C8): ESTUDOS DE PARTIÇÃO DE
COMPOSTOS E INFLUÊNCIA DE CATALISADORES

Joanna Silva Santos

DEFESA DE TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Cláudio Dariva, D.Sc.

Elton Franceschi, D.Sc.

Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Maria Cecília Vaz de Campos, D.Sc.

João Inácio Soletti, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO, 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

-
- S237e Santos, Joanna Silva.
Esterificação de ácido oleico e álcoois (C2-C8): Estudos de partição de compostos e influencia de catalisadores. /Joanna Silva Santos; orientação [de] D.Sc Cláudio Dariva – Aracaju : UNIT, 2015.
- 122 f.
- Inclui bibliografia.
Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)
1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Esterificação. 3. Ácido sulfúrico. 4. Ácido 4-dodecilbenzenosulfônico. I. Dariva, Cláudio. (orient). II. Universidade Tiradentes. III. Título.

CDU: 66.0

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de Santana Moraes Sampaio CRB 5/1296

A Tu que me fazes,
a minha família e amigos!

Agradecimentos

A Cristo, o Nazareno, por sempre ser primeiro, me *primerea*, me preceder, como uma “flor de amendoeira: aquela que floresce por primeiro, e anuncia a primavera”^{*}.

Aos meus avós paternos, Albino (*in memoriam*) e Joana, e avós maternos, João (*in memoriam*) e Justina, por serem os principais responsáveis na condução da minha vida.

Aos meus pais Lucas (*in memoriam*) e Elza, irmãos Júnior e Larissa, cunhado Neto e sobrinho Pedro Filipe por sempre me apoiarem e me alertarem neste período.

À todos os familiares paternos e maternos, por estarem unidos a mim neste trajeto.

Aos amigos do Movimento Católico Comunhão e Libertação, pela companhia que corrigiu o meu olhar neste percurso.

À banca avaliadora da tese, pelo interesse e disponibilidade.

Ao Prof. Dariva, meu orientador na tese e na vida profissional, e a Prof^a Silvia Egues por me acompanhar no estágio docência.

Ao programa Engenharia de Processos/UNIT e à FAPITEC/Se pela oportunidade e financiamento do doutorado.

Aos demais professores integrantes do NUESC, Montserrat Fortuny, Alexandre Santos, Elton Franceschi, Cecília, César C. Pinto e Gustavo Borges, pelas orientações paralelas.

Ao Prof. Marcos Lucio Corazza (UFPR), pela colaboração na modelagem termodinâmica empregada em uma das etapas desta tese.

Ao corpo técnico NUESC Wilson, Ana Luiza, Adélia e Elisângela, pelo auxílio.

Ao corpo discente NUESC inteiro pela parceria e aprendizado.

Aos amigos “nuescanos” que participaram distintamente de cada etapa da tese: César Bündchen e família, Dheiver “Brasil”, Carol Gomes, Walisson de Jesus, Denisson Salustiano e Robson Moura.

Aos alunos de iniciação científica Alexandre Patrick, Allan Freire, Jéssica Mayara, Maria Rosa, Everton Lourenço pela grande ajuda durante a pesquisa.

Às amigas Fabiane (Fabi) e Inaura (Naná), pela abertura, cuidado e sinceridade proporcionados diariamente.

^{*}Papa Francisco. Discurso ao movimento de Comunhão e Libertação. 2015.

“Procuro a fim de saber algo e não a fim de pensá-lo.”
(AGOSTINHO. Solilóquios e A vida feliz)

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO E ÁLCOOIS (C2-C8): ESTUDOS DE PARTIÇÃO DE COMPOSTOS E INFLUÊNCIA DE CATALISADORES

Joanna Silva Santos

As indústrias de alimentos e de cosméticos demandam de *flavors* e de emolientes, respectivamente. Atualmente, grande parte destes ésteres é produzida por reações químicas entre um álcool e um ácido orgânico na presença de um catalisador. As reações de esterificação, sejam em meio homogêneo ou em emulsão, produzem basicamente o éster como produto e a água como coproduto. Para os álcoois mais polares há uma tendência destes serem particionados para o meio aquoso, conseqüentemente, tem-se um menor rendimento. O estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) desenvolve a tecnologia destes processos. Contudo, existe uma escassez na literatura sobre o estudo do efeito do tamanho do álcool em sistemas ácido oleico + água + álcool e ácido oleico + água + álcool + *n*-hexadecano (C₁₆H₃₄), os quais correspondem aos sistemas da reação de esterificação homogênea e heterogênea (miniemulsão, por exemplo), respectivamente. Neste sentido, este trabalho propôs o estudo de ELL desses dois sistemas variando a cadeia do álcool (C2-C8). Aliado a isto, um estudo detalhado da aplicação do H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e do ‘CATASURF’ ácido 4-dodecilbenzenosulfônico (DBSA) em reações de esterificação homogêneas e, em paralelo, o efeito do álcool foram realizados. Aplicou-se um planejamento experimental fatorial 2³ envolvendo a concentração do catalisador (1-2%, m/m_{total}), temperatura (30-50°C) e tempo (1-6h). Além de avaliar a razão molar dos substratos (álcool:ácido oleico) sobre o teste que apresentou as melhores conversões. No estudo de ELL verificou-se que álcool com número de carbono igual ou acima de quatro influencia positivamente na reação de esterificação, principalmente, na presença do *n*-hexadecano, que impede quase totalmente a difusão de tais álcoois para a fase aquosa. Os modelos NRTL (*Non-random two-liquid model*) e UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) foram capazes de correlacionar os dados experimentais de todos os sistemas avaliados, resultando em baixos desvios – 0,27-2,19 e 0,4-2,27, respectivamente. Por fim, em níveis máximos de condições (2%, m/m_{total}, de catalisador, 50°C e 6h), houve melhor eficiência para o uso simultâneo de DBSA e de 1-hexanol (89,02%), o que comprova a importância da hidrofobicidade dos reagentes em reação de esterificação, somada à separação da água produzida do meio reacional através da característica surfactante do DBSA.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido, esterificação, ácido sulfúrico e ácido 4-dodecilbenzenosulfônico.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

OLEIC ACID AND ALCOHOLS ESTERIFICATION (C2-C8): COMPOUNDS
PARTITIONING STUDIES AND INFLUENCE OF CATALYSTS

Joanna Silva Santos

The food and cosmetics industries require flavors and emollients, respectively. Currently, most of these esters are produced by chemical reaction between an alcohol and an organic acid in the presence of a catalyst. Esterification reactions, either in homogeneous or emulsion, produce basically ester as a product and water as a coproduct. For the more polar alcohols there is a tendency of these be partitioned into the aqueous environment, thus results in lower yield. The study of the liquid-liquid equilibria (LLE) develops the technology of these processes. However, there is an absence in literature on the effect of alcohol sized systems oleic acid + water + alcohol and oleic acid + alcohol + water + hexadecane (C₁₆H₃₄), which correspond to the systems of homogeneous and heterogeneous esterification reaction (mini-emulsion, for example) respectively. In this sense, this work aims to study the LLE of these two systems by varying the alcohol chain (C2-C8). In addition, a detailed study of the application of H₂SO₄ (sulphuric acid) and 4-dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 'CATASURF' in homogeneous esterification reactions, and in parallel the effect of alcohol, were realized. The applied experimental planning included 2³ factorial design involving the concentration of catalyst (1-2%, w/w), temperature (30-50 °C) and time (1-6h). In addition to evaluating the molar ratio of the substrates (alcohol:oleic acid) about the test with better conversions. In LLE study it was found that alcohol with carbon number equal to or greater than four positively influence the esterification reaction, mainly in the presence of hexadecane, which almost completely prevent the spread of such alcohols to the aqueous phase. The NRTL (*Non-random two-liquid model*) and UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) models were able to correlate data from all experimental systems evaluated, resulting in low deviations – 0.27-2.19 and 0.4-2.27, respectively. Finally, there was a better efficiency for simultaneous use of DBSA and 1-hexanol (89.02%) at maximum levels of conditions (2 wt % catalyst, 50°C and 6h), which proves the importance of hydrophobicity of reactants in esterification reaction, combined with the separation of produced water from the reaction medium through the surfactant characteristic of DBSA.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, esterification, sulfuric acid and 4-dodecylbenzenesulfonic acid.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	5
2.1 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.2 METODOLOGIA PARA O ESTUDO DO ELL	10
2.2.1 Material	10
2.2.2 Métodos experimentais	10
Pureza do ácido oleico (Vetec)	10
Estudo de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	11
2.2.3 Modelagem termodinâmica	17
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
2.3.1 Pureza do ácido oleico (Vetec)	19
2.3.2 Estudos das curvas binodais - Cloud point	21
2.3.3 Tie lines	25
Sistemas ternários	26
Sistemas quaternários	41
3. REAÇÕES HOMOGÊNEAS DE ESTERIFICAÇÃO	56
3.1 REVISÃO DA LITERATURA	56
3.1.1 Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	59
3.1.2 Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA, 4-dodecylbenzenesulfonic acid)	60
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.2.1 Materiais	65
3.2.2 Métodos experimentais	65
Planejamento dos experimentos	65
Reação homogênea	67
Conversão do ácido oleico	67
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.3.1 Conversão: Ácido sulfúrico vs. Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico	69
Ácido sulfúrico	69
Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico	74
3.3.2 Análise estatística: Ácido sulfúrico vs. Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico	79
Ácido sulfúrico	83
Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico	84
4. CONCLUSÃO	89
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE A – REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO CLOUD POINT	104
APÊNDICE B – EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A CURVA BINODAL	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema da unidade experimental para o método <i>Cloud point</i> : (1) banho termostático, (2) agitador magnético e (3) reator de vidro encamisado.....	12
Figura 2.2 Diagrama de ELL para um sistema composto por três líquidos, com 1 e 2 parcialmente solúveis (coordenadas retangulares) (LANZA, 2008).....	13
Figura 2.3 Validação do método <i>Cloud point</i> : ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.4) a 40 °C com os dados disponíveis na literatura: (○) pontos de mistura de Winkelman <i>et al.</i> (2009), (+) <i>tie lines</i> de Winkelman <i>et al.</i> (2009) e (▲) curva binodal experimental da fase orgânica.....	21
Figura 2.4 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) a 20 °C obtida pelo método <i>Cloud point</i> , em triplicata – 1º ensaio (●), 2º ensaio (+) e 3º ensaio (□).....	22
Figura 2.5 Curva binodal experimental da fase orgânica dos sistemas ácido oleico + água + álcoois a 20°C a partir do método <i>Cloud point</i>	23
Figura 2.6 Curva binodal experimental de ambas fases (orgânica e aquosa) do sistema ácido oleico + água + etanol a 40°C (●) a partir do método <i>Cloud point</i>	24
Figura 2.7 Efeito da temperatura – 20 (▲), 30 (□) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico + água + etanol obtida pelo método <i>Cloud point</i>	25
Figura 2.8 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) a 40 °C; ■ <i>tie line</i> experimental; – curva binodal e - - - <i>tie line</i> calculadas pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	30
Figura 2.9 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) a 40 °C; ■ <i>tie line</i> experimental; – curva binodal e - - - <i>tie line</i> calculadas pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	31
Figura 2.10 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) a 40 °C; ■ <i>tie line</i> experimental; – curva binodal e - - - <i>tie line</i> calculadas pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	32
Figura 2.11 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) a 40 °C; ■ <i>tie line</i> experimental; – curva binodal e - - - <i>tie line</i> calculadas pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	33
Figura 2.12 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) a 40 °C; ■ <i>tie line</i> experimental; – curva binodal e - - - <i>tie line</i> calculadas pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	33
Figura 2.13 Seletividade relativa do (a) etanol (3.1)/ (b) 2-propanol (3.2)/ (c) 1-butanol (3.3)/ (d) 1-hexanol (3.4)/ (e) octanol (3.5) sobre a água (2) na fase orgânica (ácido oleico) de sistema ternário – (●) experimental e (---) equação NRTL.....	38
Figura 2.14 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) + <i>n</i> -hexadecano (4) a 40 °C: ■ <i>tie line</i> experimental; - - - <i>tie line</i> calculada pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	46
Figura 2.15 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) + <i>n</i> -hexadecano (4) a 40 °C: ■, <i>tie line</i> experimental; - - - <i>tie line</i> calculada pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.....	47

Figura 2.16 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) + <i>n</i> -hexadecano (4) a 40 °C: ■ <i>tie line</i> experimental; - - - <i>tie line</i> calculada pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.	48
Figura 2.17 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) + <i>n</i> -hexadecano (4) a 40 °C: ■ <i>tie line</i> experimental; - - - <i>tie line</i> calculada pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.	49
Figura 2.18 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) + <i>n</i> -hexadecano (4) a 40 °C: ■ <i>tie line</i> experimental; - - - <i>tie line</i> calculada pelo modelo NRTL; ... <i>tie line</i> calculada pelo modelo UNIQUAC.	49
Figura 2.19 Seletividade relativa do (a) etanol (3.1)/ (b) 2-propanol (3.2)/ (c) 1-butanol (3.3)/ (d) 1-hexanol (3.4)/ (e) octanol (3.5) em relação à água (2) na fase orgânica (ácido oleico) do sistema quaternário – (●) experimental e (---) equação NRTL.	53
Figura 3.1 Mecanismo geral da esterificação de <i>Fischer</i> (FERNANDES <i>et al.</i> , 2013 apud FISCHER e SPEIER, 1895).	58
Figura 3.2 Estrutura molecular do ácido <i>p</i> -dodecilbenzenosulfônico – DBSA (TAKASU <i>et al.</i> , 2006).	61
Figura 3.3 Princípio da síntese de éster em meio aquoso com um catalisador tipo-surfactante – DBSA (BARRÈRE e LANDFESTER, 2003).	62
Figura 3.4 Conversões (\pm desvios) obtidas pelos nove testes de esterificação (meio homogêneo) catalisados por H ₂ SO ₄ com RM = 1. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.	71
Figura 3.5 Água formada ao fundo após a reação do Teste 8 com etanol. Condições: RM = 5, 2% (m/m _{total}) H ₂ SO ₄ , 50 °C e 6h.	73
Figura 3.6 Testes 3, 4, 7 e 8 com 1-hexanol e RM=1 catalisada por H ₂ SO ₄ , no tempo final (a). Teste 8 para todos os álcoois com RM=5 catalisada por H ₂ SO ₄ , no tempo final (b).	74
Figura 3.7 Conversões (\pm desvios) obtidas pelos nove testes de esterificação (meio homogêneo) catalisadas por DBSA e com RM=5. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.	76
Figura 3.8 Conversões (\pm desvios) obtidas pelo Teste 8 (2% m/m _{total} catalisador, 50 °C e 6 h) e RM = 5 e catalisado por H ₂ SO ₄ e DBSA. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.	77
Figura 3.9 Gráficos de Pareto representando os efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol catalisada por H ₂ SO ₄ /DBSA.	80
Figura 3.9 Gráficos de Pareto representando os efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol catalisada por H ₂ SO ₄ /DBSA (continuação).	81
Figura 3.10 Gráfico dos valores observados (experimentais) em função dos preditos pelo modelo para a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol e catalisada por H ₂ SO ₄ /DBSA.	82
Figura 3.10 Gráfico dos valores observados (experimentais) em função dos preditos pelo modelo para a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol e catalisada por H ₂ SO ₄ /DBSA (continuação).	83
Figura 3.11 Formação de gotículas de água ao final da reação de esterificação de ácido oleico com octanol empregando DBSA como catalisador.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Resumo dos modelos termodinâmicos encontrados na literatura para o ELL de sistemas envolvendo água, álcoois e um tipo de ácido ou éster.	7
Tabela 2.2 Dados experimentais da fase de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) a 40°C.	26
Tabela 2.3 Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC, e os desvios para os sistemas ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1), ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2), ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3), ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) e ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) a 40°C.	29
Tabela 2.4 Valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL da seletividade relativa do álcool sobre a água na fase orgânica para os cinco sistemas ternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)/ 2-propanol (3.2)/ 1-butanol (3.3)/ 1-hexanol (3.4)/ octanol (3.5) a 40°C.	36
Tabela 2.5 Dados (em fração mássica - w) da composição dos pontos de mistura e de suas respectivas <i>tie lines</i> referentes aos sistemas quaternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) + 5% (m/m _{total}) <i>n</i> -hexadecano (4) a 40°C.	42
Tabela 2.6 Parâmetros de interação binária entre o <i>n</i> -hexadecano (4) e os compostos presentes no sistema, e o RMSD obtidos pelos modelos NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) e UNIQUAC dos sistemas ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)/ 2-propanol (3.2)/1-butanol (3.3),/1-hexanol (3.4)/octanol (3.5) + 5% (m/m _{total}) <i>n</i> -hexadecano (4) a 40°C.	45
Tabela 2.7 Os valores experimentais e do modelo NRTL referentes à seletividade relativa do álcool sobre a água na fase orgânica (ácido oleico) (S_{Org}) para os sistemas quaternários a 40 C.	51
Tabela 3.1 Reações de esterificação em meio homogêneo de ácido oleico com álcool via ácido sulfúrico (essencialmente).	60
Tabela 3.2 Reações de esterificação via DBSA.	64
Tabela 3.3 Planejamento fatorial completo 2 ³ com duplicata no ponto central para estudar o efeito da concentração do catalisador, da temperatura e do tempo sobre a conversão da reação homogênea.	66
Tabela 3.4 Conversões das reações homogêneas de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol sob as condições: RM=1, 1-2% (m/m _{total}) H ₂ SO ₄ , 30-50°C, 1-6h.	70
Tabela 3.5 Conversão do Teste 8 referente ao planejamento fatorial completo 2 ³ para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol. Condições: RM igual a 5, 2% (m/m _{total}) H ₂ SO ₄ , 50°C e 6h.	72
Tabela 3.6 Conversões das reações homogêneas de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol sob as condições: RM = 5, 1-2% (m/m _{total}) DBSA, 30-50 °C, 1-6h.	75
Tabela 3.7 Conversões do Teste 8 referente ao planejamento fatorial completo 2 ³ para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol. Condições: RM igual a 1, 2% (m/m _{total}) H ₂ SO ₄ , 50 °C e 6h.	77
Tabela 3.8 Análise estatística dos efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol (3.1)/2-propanol (3.2)/1-butanol (3.3)/1-hexanol (3.4)/octanol (3.5) e catalisada por H ₂ SO ₄ e DBSA.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácido graxo livre

A/O – Água em óleo

AOCS – *American Oil Chemists' Society*

BSTFA – *N, o-bis trimetilsilil-trifluor acetamida*

CATASURF – Propriedades surfactante e catalítica

CMC – Concentração Micelar Crítica

CG-DIC – Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama

CG-EM - Cromatografia em fase gasosa com espectro de massa

DBSA – *4-dodecylbenzenosulfonic acid*

ELL – Equilíbrio Líquido-Líquido

HLB – *Hydrophilic-Lipophilic Balance*

LSER - *Linear Free Energy Relationship*

ME – Miniemulsão

MR – Micela reversa

NRTL – *Non-Random Two-Liquid*

O/A – Óleo em água

P.A. – Para Análise

P.S. – Para Síntese

RMSD – *Root-Mean Square Desviation*

SERLAS – *Solvation Energy Relation for Liquid Associated Systems*

TMCS – *Trimetilclorosilano*

UNIQUAC – *Universal Quase Chemical*

UNIFAC – *UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos e de cosméticos demandam de *flavors* e de emolientes, respectivamente. Estes componentes são provenientes das moléculas de ésteres de cadeia linear curta e média (MITSUI, 1998). Já para a indústria de combustível, é de grande interesse os ésteres metílicos ou etílicos de ácido graxo de cadeia longa (ácido oleico, por exemplo), aplicáveis possivelmente como biodiesel (BARABÁS e TODORUȚ, 2011).

Atualmente, grande parte destes ésteres é produzida por reações químicas entre um álcool e um ácido orgânico na presença de um catalisador ou pela extração de fontes naturais. A extração resulta em baixo rendimento e apresenta um custo elevado (de BARROS *et al.*, 2010). A síntese química é a alternativa mais barata, porém requer altas temperaturas e pressões, o uso de solventes e de catalisadores ácidos/alcalinos fortes, o que resulta em traços de contaminantes que devem ser removidos por meio de uma etapa adicional no processo (LONGO e SANROMÁN, 2006).

Éster e água são formados nas reações de esterificação, sendo que o acúmulo da água no meio reacional influencia negativamente no equilíbrio químico da reação. Logo, para que um alto rendimento da esterificação seja alcançado, a água produzida deve ser retirada do meio. Não obstante, têm-se obtido bons resultados para transformações em meios aquosos (RAN *et al.*, 2008). Tais meios aquosos estão sendo aplicados, de forma sistemática, como sistema de miniemulsão (ME), promovendo reações de polimerização e síntese de ésteres alquilas através de biocatalizadores (enzimas) nos nanoreatores formados (LANDFESTER *et al.*, 1999; LANDFESTER, 2006; CRESPIY e LANDFESTER, 2010; de BARROS *et al.*, 2009; ASCHENBRENNER *et al.*, 2009; de BARROS *et al.*, 2010; de BARROS *et al.*, 2011).

O termo ‘miniemulsão’ se refere às emulsões constituídas de gotas submicrométricas de 100 nm a 1 µm, definidas como nanoreatores, i.e., o *bulk* de escala nanométrica onde se dá uma reação (LANDFESTER *et al.*, 2000). As gotas são formadas pela dispersão dos líquidos orgânicos em água através da aplicação de forças elevadas de cisalhamento, como a ultrassonicação (LANDFESTER *et al.*, 1999), e possuem um tamanho uniforme e estáveis à coagulação devido à presença de um surfactante. Porém, pode ocorrer a degradação difusional da ME, i.e., a formação de gotículas de tamanho maior, que pode ser evitada por meio da adição do *n*-hexadecano, um coestabilizante bastante hidrofóbico (LANDFESTER, 2006).

De qualquer forma, as reações de esterificação, sejam em meio homogêneo ou em emulsão, envolvem basicamente o ácido graxo e um álcool como substratos, o éster como produto e a água como coproduto. Para os álcoois mais polares (ex.: etanol), há uma tendência de que estes sejam particionados para o meio aquoso. Consequentemente, o teor de álcool no interior da fase orgânica será reduzido e, por isso, ocorre um menor rendimento de ésteres. Isto posto, atenta-se para importância do estudo de equilíbrio líquido-líquido (ELL) sobre sistemas de reação de esterificação.

O estudo de ELL fornece o suporte tecnológico para o desenvolvimento desses processos. Pois, através deste estudo pode-se prever o número de fases líquidas no ambiente reacional, estimar as composições das fases em equilíbrio, otimizar as quantidades relativas dos reagentes, definir as temperaturas e as condições de operação nas quais a reação deve ser processada, e aprimorar o processo de separação e purificação (LANZA, 2008; ZHANG *et al.*, 2003).

Contudo, uma investigação detalhada dos dados disponíveis na literatura acerca dos estudos de ELL empregando também modelagem termodinâmica, mostra a escassez de dados no tocante ao efeito do tamanho do álcool sobre sistemas específicos como ácido oleico + água + álcool e ácido oleico + água + álcool + *n*-hexadecano, sistemas representativos de reação de esterificação em meio homogêneo e heterogêneo (ME), respectivamente. Baseando-se em trabalhos de ELL sobre sistemas semelhantes, observou-se que a maior parte demonstrou uma boa correlação obtida utilizando os modelos termodinâmicos NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) e UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*) (ZHANG e HILL, 1991; HONG *et al.*, 2002; WINKELMAN *et al.*, 2009; FAHIM *et al.*, 1997; GILANI *et al.*, 2012).

Apesar da esterificação convencional desenrolar-se como reação homogênea e a água gerada ser removida por diversas formas: evaporação, reação submetida a vácuo (LINKO *et al.*, 1995; STEINKE *et al.*, 2001; HU *et al.*, 2006; IRIMESCU *et al.*, 2003; AFANADOR *et al.*, 2012) ou adição de zeólitas ou sais (agente ligantes de água) (EBATA *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010; YIN *et al.*); os catalisadores do tipo ácido de Brønsted em reações de esterificação homogênea sob influência da cadeia do álcool não são muito explorados. Sabe-se que o catalisador comumente empregado na indústria é o H₂SO₄ concentrado (95-99%) e, em pesquisas científicas, tem-se avaliado o ácido *p*-dodecilbenzenosulfônico (DBSA) por ser relativamente barato e por ser um surfactante já amplamente usado para formação de microemulsões (MANABE *et al.*, 2002; BARRÈRE e LANDFESTER, 2003; HAN e CHU, 2005; ASCHENBRENNER *et al.*, 2009). Além disso,

tais estudos têm demonstrado que o DBSA tem aliado a rapidez e a boa conversão em reações de esterificação, mesmo sob condições brandas.

Por consequência, as lacunas existentes em relação aos estudos sobre sistemas de reação de esterificação motivaram este trabalho a investigar o efeito do álcool nestes sistemas por meio de dois estudos: *i*) o estudo de ELL do sistema ternário, ácido oleico (1) + água (2) + etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol (3) e do sistema quaternário, ácido oleico (1) + água (2) + etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol (3) + *n*-hexadecano (4), empregando os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC; e *ii*) estudo estatístico sobre as variáveis de influencia em reações homogêneas de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol utilizando dois tipos de catalisadores ácido de Brønsted.

Neste sentido, optou-se em dividir esses dois estudos em capítulos distintos, cujos compreendem revisão de literatura, materiais e métodos, resultados e discussão concernentes a cada estudo. Desta forma, no capítulo seguinte – Capítulo 2 – aborda-se o estudo de ELL e, em seguida, no Capítulo 3, explora-se o estudo das reações homogêneas de esterificação. Ambos os estudos, porém, estão correlacionados dado que avaliam os mesmos álcoois. Os capítulos subsequentes, os Capítulos 4 e 5, referem-se à conclusão do que foi avaliado em cada estudo, incluindo sugestões para trabalhos futuros; e, por fim, a descrição das referencias bibliográficas citadas neste documento.

1.1 Objetivo geral

Avaliar o processo de esterificação de ácido oleico com álcoois de cadeia carbônica crescente (C2-C8) por meio dos estudos de equilíbrio líquido-líquido e pelo uso de dois tipos de catalisadores ácido de Brønsted: um concentrado (95-99% de H₂SO₄) e um como surfactante (DBSA).

1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

i) Avaliar o efeito do tamanho da cadeia alquílica do álcool sobre a partição dos compostos da reação de esterificação (sistema ternário: ácido oleico + água + álcool) entre as fases aquosa e orgânica através do estudo de ELL a temperatura de 40°C – Capítulo 2;

*ii) Avaliar o efeito da adição de *n*-hexadecano ao sistema ternário (sistema quaternário: ácido oleico + água + álcool + *n*-hexadecano) através do estudo de ELL a temperatura de 40°C – Capítulo 2;*

iii) *Propor e selecionar a modelagem matemática do ELL dos sistemas ternários (ácido oleico + água + álcool) e quaternários (ácido oleico + água + álcool + n-hexadecano) – Capítulo 2;*

iv) *Analisar a esterificação de ácido oleico em meio homogêneo com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) – Capítulo 3;*

v) *Analisar a esterificação de ácido oleico em meio homogêneo empregando DBSA (catalisador/surfactante) – Capítulo 3.*

2. ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.1 Revisão da literatura

Nas reações de esterificação, a água deve ser removida do meio para que um alto rendimento da esterificação seja alcançado (ZHANG *et al.*, 2004; HWU *et al.*, 2004). Os sistemas aquosos de ME têm-se apresentado eficientes para determinada reação. Embora existam poucas informações sobre suas propriedades físicas, considerando que necessitam de medidas confiáveis sobre a estrutura dos sistemas, algumas técnicas foram desenvolvidas para avaliar a estrutura e o comportamento das MEs, tais como espalhamento de luz dinâmico, espalhamento de raios-X, microscopia de força atômica, ou crio-eletrônica (JOHNSON e GABRIEL, 1981; ROE, 2000; SLAYTER e SLAYTER, 1992).

As reações em meio contendo água têm sido intensivamente promovidas no âmbito acadêmico também por apresentarem o aspecto “ambientalmente mais amigável”. Neste contexto, as MEs – com tamanho de gotas de 200 nm – têm sido exploradas como nanoreatores de diversas maneiras: polimerização (LANDFESTER, 2006; CRESPIY e LANDFESTER, 2010), esterificações catalisada por DBSA – catalisador ácido com propriedade surfactante – e por enzimas (HAN e CHU, 2005; ASCHENBRENNER *et al.*, 2009), amiloses de lactonas catalisadas por lipase (RAGUPATHY *et al.*, 2010), síntese de nanopartículas inorgânicas (SANCHEZ-DOMINGUEZ *et al.*, 2012), dentre outras condições.

A ME tem provado ser um sistema de reação adequado e conveniente para as reações, tendo em vista que Aschenbrenne *et al.* (2009) concluíram que a água gerada durante a reação ocorrida dentro do nanoreator (fase dispersa orgânica – interior da gota) é expulsa com maior facilidade para a fase aquosa (contínua – externo à gota). Esse comportamento justifica uma maior eficiência desta reação em relação às outras reações avaliadas – esterificação enzimática macroemulsionada e monofásica, e esterificação química (catalisador ácido) em ME. Em outros estudos de esterificação química e enzimática em ME foram observados o mesmo comportamento (de BARROS *et al.* 2009, de BARROS *et al.*, 2010; de BARROS *et al.*, 2011).

Nas reações de esterificação em sistemas miniemulsionados, um álcool mais polar (ex.: etanol) tende a se concentrar na fase contínua (aquosa). Neste mesmo tipo de sistema reacional, tendo como substratos um álcool ω -fenil (C1 – C5) e o ácido nonanóico,

Aschenbrenner *et al.* (2009) verificaram que a solubilidade do álcool na fase contínua aquosa diminuía com o aumento do comprimento da cadeia de carbono e, por conseguinte, a ME apresentava uma maior estabilidade e eficiência catalítica. A mesma atenção se deu para a hidrofiliçidade do ácido graxo, pois foi determinante para a sua localização dentro da gota da ME e para a lipase PS “Amano” de *Pseudomonas cepacia*, enzima de grande especificidade para os ácidos carboxílicos de cadeias longas (ex.: ácido oleico – C18:1) (de BARROS *et al.*, 2010).

Diante desta influência do álcool sobre as reações de esterificação, um estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido (ELL) é indispensável para compreender o comportamento dos componentes presentes nestas reações, seja em sistema homogêneo ou em ME. Além disso, o ELL contribui para o desenvolvimento tecnológico destes processos ao prever o número de fases líquidas no ambiente reacional, estimar as composições das fases em equilíbrio, otimizar as quantidades relativas dos reagentes, definir as temperaturas nas quais a reação deve ser processada, estipular as condições de operação dos equipamentos, aprimorar o processo de separação e purificação (LANZA, 2008; ZHANG *et al.*, 2003).

Na literatura estão disponíveis estudos de ELL para a desacidificação de óleos vegetais, visando um processo alternativo para indústria química, especialmente de alimentos. Batista *et al.* (1999), para modelar o ELL de sistemas compostos por óleo de canola/ácido oleico comercial e diferentes solventes (metanol, etanol, isopropanol), utilizaram as equações NRTL, UNIQUAC, UNIFAC (UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*) e ASOG (*Analytical Solution of Groups*). O mesmo tratamento foi dado ao ácido oleico comercial, resultando no sistema composto por um triacilglicerol equivalente, um ácido graxo equivalente e um solvente. Os resultados obtidos indicaram baixos desvios entre os valores de composição experimentais e os calculados. Este tipo de modelagem termodinâmica também obteve sucesso em sistemas que utilizaram os óleos de milho, arroz e de palma (RODRIGUES *et al.*, 2004; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; GONÇALVES *et al.*, 2002).

A Tabela 2.1 apresenta, de forma sucinta, os dados experimentais encontrados na literatura concernente ao ELL (com modelos termodinâmicos) de sistemas ternários e quaternários envolvendo água e álcoois de diversos tamanho. Entretanto, na literatura percebe-se a inexistência de trabalhos no tocante ao efeito do tamanho do álcool sobre sistemas específicos como ácido oleico + água + álcool e ácido oleico + água + álcool + *n*-hexadecano, os quais correspondem aos componentes presentes na reação de esterificação de um ácido graxo com um álcool em meio homogêneo e heterogêneo (ME), respectivamente.

Tabela 2.1 Resumo dos modelos termodinâmicos encontrados na literatura para o ELL de sistemas envolvendo água, álcoois e um tipo de ácido ou éster.

Sistema	Temperatura	Condição	Modelo Termodinâmico	Observação	Referência
Água (1)+Etanol (2)+Ácido oleico (3)	20, 30, 45 e 60°C	Fermentação	NRTL	Dois Parâmetros $F^i = 0,0163-0,0572$ Três Parâmetros $F = 0,0010-0,0023$	Zhang e Hill (1991)
Água (1)+2-Propanol (2)+Acetato de etila/acetato de isopropila (3)	10-50°C	Extrair o 2-propanol de soluções aquosas	NRTL e UNIQUAC	$F_{NRTL} = 0,0062-0,0163$ $F_{UNIQUAC} = 0,0021-0,0173$	Hong <i>et al.</i> (2002)
1-Butanol (1) + Ácido oleico (2) + Água (3) + <i>n</i> -Heptano (4)	28-40°C	Cinética de esterificação enzimática em sistema bifásico	UNIQUAC	$MARR_{f,org}^{ii} = 3,5\%$ $MARR_{f,aq} = 2,6\%$	Winkelman <i>et al.</i> (2009)
Água (1) + Ácido acético (2) + 1-Hexanol (3)	15-50°C		NRTL, UNIQUAC e UNIFAC	$RMSD_{NRTL}^{iii} = 1,25\%$ $RMSD_{UNIQUAC} = 1,49\%$ $RMSD_{UNIFAC} = 2,05\%$	Fahim <i>et al.</i> (1997)
Água (1) + Ácido acético/ácido (2-oxopropanóico) pirúvico/álcool tetrahidrofurfurilo (2) + 1-Hexanol (3)	20°C	Fermentação	SERLAS ^{iv} (base log.) UNIFAC (original)	S e D_M^v SERLAS ($\bar{\epsilon} = 7,25\%$; $\sigma = 7,48$) UNIFAC ($\bar{\epsilon} = 130,7\%$; $\sigma = 653,33$)	Senol (2004)
Água (1) + Ácido levunílico + 1-Hexanol	25°C		UNIFAC (dados ELL) LSER ^{vi} (S e D)	$F_{UNIFAC} = 0,1041$ $R^2_{LSER-S} = 0,844$ $R^2_{LSER-D} = 0,963$	Uslu <i>et al.</i> (2008)
Água (1) + <i>n</i> -Hexanol (2) + Ácido acético (3)	30-50°C	ELL e curva binodal	NRTL e UNIQUAC (técnica Nelder-Mead) ^{vii}	$RMSD_{NRTL}(.10^3) = 0,8-1,1$ (nove parâmetros) $RMSD_{UNIQUAC}(.10^3) = 0,7-0,9$ (seis parâmetros)	Esquível e Bernardo-Gil (1991)
Água (1) + Ácido fosfórico (2) + 1-octanol (3)	25, 35 e 45°C	Extração do ácido fosfórico	NRTL ($\alpha=0,3$) e UNIQUAC (dados de ELL) LSER- Katritzky ^{viii} (S e D)	$RMSD_{NRTL} = 3,04-4,60\%$ $RMSD_{UNIQUAC} = 2,89-4,54\%$ $R^2_{LSER-S} = 0,91$ $R^2_{LSER-D} = 0,93$	Gilani <i>et al.</i> (2012)
Água (1) + Ácido fórmico/ácido propanoico/ácido levunílico/ácido valérico/ácido capróico (2) + 1-octanol (3)	20°C	Fermentação	SERLAS (base log.) UNIFAC (original)	S e D_M^v SERLAS ($\bar{\epsilon} = 27,9\%$; $\sigma = 127,5$) UNIFAC ($\bar{\epsilon} = 51,7\%$; $\sigma = 447,8$)	Senol (2005)
Água (1) + ácido propanoico (2) + octanol (3)	25°C		UNIFAC	$RMSD = 0,0228$	Kirbaşlar <i>et al.</i> (2006)

ⁱ F – função objetivo de minimização baseada na abordagem aplicada para a determinação dos parâmetros. ⁱⁱMARR - *mean absolute relative residual*. ⁱⁱⁱRMSD - *root mean square deviations*. ^{iv}SERLAS - *solvation energy relation for liquid associated system*. ^v S e D_M - Seletividade e Razão de distribuição modificada. ^{vi}LSER - *linear solvation energy relationship*. ^{vii} Minimiza a função objetivo baseada na concentração de todos os componentes em todas as fases. ^{viii}Modelo que considera a função de polaridade Reichardt com a constante dielétrica e o índice de refração.

Analisando os trabalhos – focando principalmente os baixos valores referentes à função objetivo (F), à média absoluta residual relativa (MARR) e desvio da raiz quadrática da média (RMSD) –, conclui-se a boa correlação dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC na maioria dos casos. Neste sentido, tais modelos foram também empregados nos sistemas ternários e quaternários avaliados nesta pesquisa: sistemas ternários, ácido oleico (1) + água (2) + etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol (3) e sistemas quaternários, ácido oleico (1) + água (2) + etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol (3) + *n*-hexadecano (4).

Modelagem termodinâmica

Os modelos de NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e de UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978) são baseados no conceito de composição local e apresentam uma forma matemática bastante flexível com parâmetros ajustáveis. Contudo, o sucesso destes modelos depende significativamente da qualidade dos dados experimentais.

Os erros na configuração do modelo e a incerteza dos parâmetros do modelo resultam nas incertezas associadas aos modelos termodinâmicos. Porém, a incerteza dos parâmetros está em função do método utilizado para obtenção dos parâmetros e da qualidade dos dados experimentais (WHITING *et al.*, 1999).

Uma função objetivo é uma espécie de uma métrica empregada durante o processo de estimação dos parâmetros do modelo. Ela representa uma medida da distância que o modelo se encontra dos experimentos para um dado conjunto de parâmetros. Esta função, normalmente, se baseia no método dos mínimos quadrados, o qual considera o somatório do quadrado dos desvios entre o valor do modelo e o experimental em cada ponto (COSTA *et al.*, 2000).

Para minimização da função objetivo, a depender da complexidade do modelo, podem-se usar métodos determinísticos ou estocásticos. Em toda região de busca, o algoritmo estocástico de otimização global avalia (aleatoriamente) diversas funções objetivos buscando encontrar o mínimo global do sistema. Além de reduzir a chance de convergir para uma solução local, em geral tais métodos estocásticos não fazem uso da derivada das funções e/ou uma estimativa inicial (FERRARI *et al.*, 2009).

Um dos algoritmos estocásticos aplicados é o *Simulated Annealing*, onde os parâmetros são modificados de acordo com as regras de probabilidade caracterizando-o de busca randômica heurística. Aplicações em síntese e otimização de processos de extração líquido-

líquido já foram são realizadas (PAPADOPOULOS e LINKE, 2004; NAGATANI *et al.*, 2008; FERRARI *et al.*, 2009).

O parâmetro de controle deste algoritmo é denominado temperatura de *annealing* e a partir da distribuição de probabilidade de Boltzmann é possível descrever o equilíbrio térmico do processo de *annealing* (METROPOLIS *et al.*, 1953). Tendo em vista que a energia E de um dado sistema é dado por:

$$P(E) = e^{\left(\frac{-E}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann.

Este algoritmo baseia-se no método estatístico Monte Carlo, i.e., repetidas amostragens aleatórias para calcular heurísticamente as probabilidades. Além de substituir a energia E pela função-objetivo $\varphi(x_t) = j(x_{t+1}) - j(x_t)$, onde o vetor x_t pode ser definido no espaço N -dimensional das variáveis e representar uma configuração particular do sistema. Em Faber *et al.* (2005) pode-se observar o desenvolvimento para se obter a probabilidade de mudança de estado de x_t para x_{t+1} (com $x \in \mathfrak{R}^d$, sendo d a delimitação do problema).

Tem-se mostrado que os dados de concentração de equilíbrio podem ser bem representados pelo modelo termodinâmico NRTL, especialmente para sistemas líquidos. Zhang e Hill (1991) empregaram este modelo a um dos sistemas avaliados no presente estudo, ácido oleico + água + etanol, com o objetivo de concentrar o etanol produzido por fermentação. Eles observaram que este método geralmente atende completamente aos ajustes empíricos. Isto é, por meio das aproximações NRTL foi possível extrair valores e tendências em relação às diferenças nas energias de interação das moléculas. Em contrapartida, afirmaram que os parâmetros do modelo UNIQUAC são muito mais sensíveis à pureza das espécies nas fases líquidas. Estudos mais recentes envolvendo sistemas bem semelhantes (triacilglicerol insaturado + água + etanol), sobre desacidificação do óleo comestível por extração líquido-líquido, também encontraram desempenhos similares (CUEVAS *et al.*, 2009; CHIYODA *et al.*, 2010).

Um dos desafios na modelagem termodinâmica é a predição de condições de equilíbrios entre duas fases líquidas, compostas de espécies polares distintas. Segundo Zhang e Hill (1991), o comportamento de distribuição de cada espécie i entre as fases I e II pode ser representado pelo coeficiente de partição, dado pela Equação 2.2.

$$K_{D_i} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \quad (2.2)$$

Enquanto que a seletividade relativa de qualquer espécie i em relação à outra espécie j pode ser fornecida pela Equação 2.3.

$$S_{R_i} = \frac{K_{D_i}}{K_{D_j}} \quad (2.3)$$

2.2 Metodologia para o Estudo do ELL

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados no estudo de equilíbrio líquido-líquido dos cinco sistemas ternários (água + ácido oleico + álcool) e quaternários (água + ácido oleico + álcool + n -hexadecano). Foram avaliados cinco álcoois (etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-hexanol e octanol). Os experimentos foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

2.2.1 Material

Ácido oleico P.S., etanol absoluto P.A. ($\geq 99\%$), 2-propanol P.A. ($\geq 99\%$), 1-butanol P.A. ($\geq 99\%$), 1-hexanol (99%), octanol P.S (99%), todos de marca Vetec e n -hexadecano (Sigma, reagente *plus*, 99%) foram utilizados como recebidos sem nenhum tratamento adicional. Água ultra pura (Milli-Q) foi empregada nos experimentos.

Para as análises cromatográficas em fase gasosa foram utilizados o heptadecanoato de metila P.A. ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) e o ácido oleico P.A. ($\geq 99\%$ CG, ácido *cis*-9-octadecenóico, Sigma-Aldrich) como padrões; o diclometano P.A. (99%, Vetec) como solventes e BSTFA (*n,o*-bis trimetilsilil-trifluor acetamida) + TMCS (trimetilclorosilano) (99:1, Sigma-Aldrich) como agente derivatizante.

Para as demais determinações analíticas (acidez e teor de água), todos os reagentes empregados – etanol, hidróxido de sódio, fenolftaleína, reagente Karl Fischer, clorofórmio e metanol anidro – foram de padrão analítico.

2.2.2 Métodos experimentais

Pureza do ácido oleico (Vetec)

Determinou-se a pureza do ácido oleico aplicado em todas as etapas do trabalho, tendo em vista que a mesma não foi fornecida pelo fabricante.

Nesta metodologia e nas demais, todas as amostras foram preparadas gravimetricamente utilizando uma balança analítica (Shimadzu) com uma precisão de 10^{-4} g.

Utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao detector de espectro de massa (CG-EM QP2010 *Plus*, Shimadzu). A coluna capilar usada foi uma Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e todos os gases utilizados foram de grau 5.0 (99,9990%, White Martins).

O hélio foi empregado como gás de arraste ($1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e 1 μ L de alíquota da amostra foi injetada no modo *split* (1:10). O injetor e a interface foram mantidos a 280 e 300 °C, respectivamente. Na coluna, a programação de temperatura foi: temperatura inicial de 120 °C por 5 min e temperatura final de 280 °C com aquecimento de 2 °C/min. O forno foi mantido na temperatura final por 20 min.

O BSTFA:TCMS (99:1) foi utilizado conforme a metodologia apresentada por Freitas *et al.* (2008) para derivatização dos ácidos graxos antes das análises cromatográficas. Cerca de 20 mg de amostra foi dissolvida em diclorometano e derivatizada com 20 μ L de BSTFA:TCMS. Antes de adicionar o solvente, a amostra foi misturada com o silanizante (derivado com silício) por auxílio do vórtice e, em seguida, mantida em repouso por 15 min à temperatura ambiente. Então, a amostra silanizada e diluída foi injetada no CG-EM, sob as condições já descritas acima.

Estudo de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

O estudo de ELL iniciou-se sobre os sistemas ternários. Após este estudo, investigou-se o efeito da presença do *n*-hexadecano nesses sistemas ternários, i.e., o ELL de sistemas quaternários.

O *n*-hexadecano tem sido aplicado em reações de miniemulsão uma vez que evita a difusão da fase dispersa (orgânica), i.e., o fenômeno *Ostwald ripening*. Logo, se faz necessário compreender a mudança de partição destes componentes entre os dois tipos de fases existentes (aquosa e orgânica).

Deu-se início a este estudo obtendo-se a caracterização de miscibilidade de cada sistema ternário a partir da aplicação do método *Cloud point*. Este método indica a região de transição entre o estado homogêneo e o estado heterogêneo do sistema através do surgimento de turbidez no meio, denominada de curva binodal. A Figura 2.1 apresenta o esquema da unidade experimental aplicada para o método *Cloud point*. Os ensaios foram conduzidos num reator de vidro encamisado (50 mL) acoplado a um banho termostático com circulação (Julabo - LAC-F12-EH) previamente controlado na temperatura do experimento. A agitação do sistema

foi promovida através de um agitador magnético com velocidade moderada para garantir a uniformidade da miscibilidade do meio.

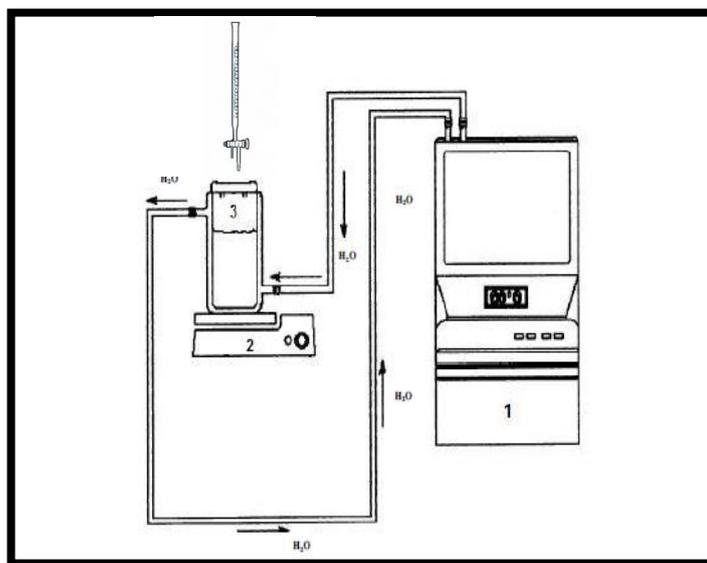


Figura 2.1 Esquema da unidade experimental para o método *Cloud point*: (1) banho termostático, (2) agitador magnético e (3) reator de vidro encamisado.

A região de imiscibilidade (heterogênea) de cada sistema ternário foi determinada para selecionar os pontos de mistura a serem avaliados no ELL.

O método *Cloud point* já é validado pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS), que o define como a temperatura na qual, sobre certa condição, ocorre uma turbidez na amostra provocada pelo primeiro estágio de cristalização, i.e., um aspecto de precipitação causada pela variação de solubilidade do soluto no solvente (MERSMANN, 2001). A AOCS o referencia como *Cloud point Cc 6-25* (2009) e pode ser aplicável às gorduras vegetal e animal normais.

Para todos os sistemas ternários estudados (ácido oleico + água + etanol/1-propanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol), avaliou-se o efeito da adição da água (em gotas) na mistura orgânica (ácido oleico e álcool), na qual a proporção variou entre o excesso de ácido oleico e o excesso de álcool. O meio orgânico foi mantido numa célula transparente de vidro, a qual estava conectada ao banho termostático. Após a homogeneização do meio por agitação magnética moderada, gotejou-se a água no meio até ocorrer o turvamento da solução. As massas dos três componentes foram então registradas para calcular a composição da mistura.

Para o controle térmico do sistema, um termopar tipo T monitorava a temperatura do banho e o sistema era vedado com uma rolha de látex. Nesta rolha havia apenas um orifício

para a passagem do bico da bureta. Desta forma, evitava-se a perda de massa do álcool por evaporação.

Este procedimento foi realizado para os sistemas ternários e em três temperaturas (20, 30 e 40°C) com o objetivo de verificar o efeito da temperatura sobre a miscibilidade do sistema.

A determinação da região heterogênea dos sistemas quaternários não foi necessária. Sabe-se que a adição de *n*-hexadecano somente aumenta um pouco mais a imiscibilidade de tais sistemas. Logo, para os sistemas quaternários, selecionaram-se pontos de misturas semelhantes aos pontos escolhidos para os sistemas ternários.

Determinação das linhas de amarração (tie lines)

Baseando na Figura 2.2 que consiste em um diagrama de ELL de um sistema ternário – conforme Lanza (2008), qualquer mistura (M) abaixo da curva binodal (limitante das regiões monofásica e bifásica) formará duas fases líquidas (I e II) em equilíbrio e estas fases apresentarão suas composições (R e E) em lados distintos da curva binodal de maneira que ao ligá-las, i.e., os pontos R e E, a linha (*tie line*) deve coincidir com ponto de mistura global (M). Esta é a condição básica para verificar a coerência da *tie line* determinada.

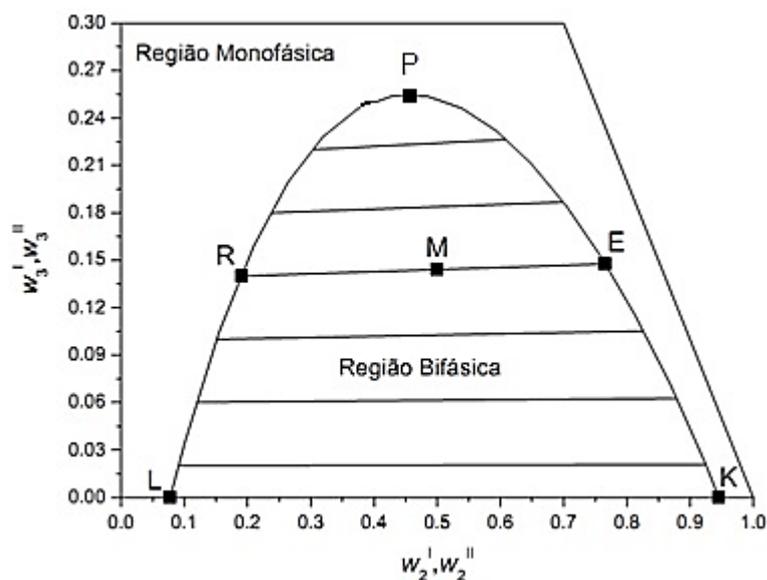


Figura 2.2 Diagrama de ELL para um sistema composto por três líquidos, com 1 e 2 parcialmente solúveis (coordenadas retangulares) (LANZA, 2008).

O diagrama de ELL da Figura 2.2 está apresentado em coordenadas cartesianas e cada vértice do trapézio (i.e., um triângulo retângulo com quebra de escala em $y = 0,30$) representa um componente puro, como se observa em sistemas do tipo 1. Um sistema do tipo 1 é

representado pela formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis, sendo o componente 3, solvente, totalmente miscível em 1, diluente, e 2, soluto. Desta forma, a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias soluto/diluente e solvente/diluente, respectivamente, e a hipotenusa do triângulo retângulo, a mistura binária soluto/solvente.

Os pontos L e K correspondem às solubilidades do componente 2 em 1 e do componente 1 em 2. O componente 3 é o composto particionado entre as duas fases.

As *tie lines* somente são obtidas a partir de misturas termodinamicamente instáveis, assim como as misturas avaliadas no presente estudo. Mas, essas são um coloide metaestável, dado que o álcool (principalmente C3-C5) atua como um cossolvente da emulsão ácido oleico e água, (SCHRAMM, 2005). Logo, em razão das misturas possuírem a característica de uma emulsão relativamente estável, o equilíbrio macroscópico de cada sistema foi atingido apenas após 12 h, mesmo à temperatura de 40°C. O sistema era considerado em equilíbrio macroscópico quando duas fases se apresentavam bem divididas por meio uma fina interface, além de ambas as fases se apresentarem translúcidas.

Definidas as regiões de imiscibilidades de todos os cinco sistemas ternários com o auxílio do método *Cloud point* sob a temperatura de 40°C, selecionaram-se os pontos de mistura globais para a determinação das *tie lines* dos dois tipos de sistemas (ternários e quaternários). Neste método, utilizou-se um frasco de vidro de 12 mL com tampa de borracha, onde a mistura foi acondicionada e misturada vigorosamente por agitação manual até obter a sua homogeneização. Na sequência, o sistema foi colocado em suspensão na água do banho termostático (com auxílio de um suporte) sob a temperatura de 40°C utilizando um banho termostático, durante 12 h. O frasco foi totalmente preenchido para não favorecer a volatilização dos compostos mais leves.

Ao final de 12 h, com o equilíbrio macroscópico entre as fases alcançado, realizava-se a amostragem da fase orgânica (topo) por meio de uma seringa descartável de polipropileno. Logo depois, com outra seringa e uma agulha de cateter fixada, fazia-se a amostragem da fase aquosa (fundo) cuidadosamente para não perturbar a interface e as condições de equilíbrio. Nas duas amostragens, as alíquotas foram retiradas em pontos distantes da interface.

Após a amostragem das fases, priorizou-se quantificar o teor de água, principalmente da fase orgânica, a fase mais susceptível à adsorção da umidade do ar. Depois, quantificou-se o ácido oleico e, por fim, o *n*-hexadecano nos sistemas quaternários. O teor de álcool foi obtido por balanço global de massa, resultando o total da soma 1.

A temperatura adotada para todo o estudo de ELL (40°C) baseou-se nas temperaturas de trabalho dos estudos relacionados às reações em ME envolvendo enzimas, que possuem

atividade ótima, essencialmente, em torno de 40°C (Aschenbrenner *et al.*, 2009, de BARROS *et al.*, 2010; de BARROS *et al.*, 2011) . Além de observadas reações de esterificação com catalisadores ácidos, como H₂SO₄ e DBSA, sob temperaturas brandas (40-55°C) com altos rendimentos (81-96%) (MANABE *et al.*,2002; MARCHETTI e ERRAZU, 2008), com as condições detalhadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Em todos os sistemas quaternários foram adicionados 5% (m/m_{total}) de *n*-hexadecano, um valor próximo ao que Aschenbrenner *et al.* (2009) empregaram, 4% (m/m_{total}). O acréscimo de 1% de *n*-hexadecano refere-se à tentativa de compensar o inferior HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) ou BHL (Balanço Hidrofílico-Lipofílico) dos surfactantes aplicados no estudo paralelo sobre MEs (16,5 e 12-14 para Disponil A3065 e DBSA, respectivamente) em relação ao do Lutensol AT 50 (HLB=18), surfactante aplicado por tais autores. Para emulsões óleo em água (O/A), quanto maior o valor de HLB do surfactante mais eficiente se torna. Ao mesmo tempo, o *n*-hexadecano auxilia na estabilidade das MEs, impedindo o particionamento dos componentes da fase dispersa (orgânica) (LANDFESTER, 2006).

O HLB é um parâmetro definido pelo estudo de Griffin (1954) e que se utiliza com o objetivo de quantificar as contribuições das partes polar e apolar de surfactantes não iônicos. A predominância do caráter hidrofílico ou lipofílico do surfactante determina suas características específicas, assim como indica em que tipo de emulsão (A/O ou O/A) aplicá-lo.

Quantificação do ácido oleico

A determinação do teor de ácido oleico foi fundamentada na metodologia padrão alemã (ESTEVEES *et al.*, 1995). 1 g da amostra, em 25 mL de etanol (neutralizado) foi titulada com uma bureta aferida contendo a solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) até o surgimento da cor rósea na amostra. Para a determinação de amostras da fase orgânica (ácido oleico em excesso) usou-se a solução de NaOH 0,1 mol/L e para amostras da fase aquosa (traços de ácido oleico solubilizados) utilizou-se uma solução de NaOH mais diluída (0,01 mol/L) para um maior limite de detecção. A fenolftaleína de 1% (m/v) foi o indicador de pH colorimétrico utilizado.

A percentagem dos ácidos graxos livres (AGL), % ou g/100 g, foi calculada em função da massa molecular do ácido oleico (282,46 g/mol), vide a Equação 2.4:

$$\% \text{AGL} = \frac{V_{\text{Base}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 282,46}{m_{\text{Amostra}}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

onde,

V_{Base} : volume gasto da solução de NaOH (L)

N_{NaOH} : concentração molar da solução de NaOH padronizada (mol/L)

m_{Amostra} : massa da amostra (g)

O limite de detecção desta técnica ao empregar a solução de NaOH 0,01 mol/L é menor que 0,05% (m/m).

Quantificação da água

A técnica de titulação volumétrica (Titrino 870 Plus, Methrohm) empregando reagente de Karl Fisher (Vetec, 99,5%) foi utilizada para determinação do teor de água presente nas fases, sob corrente de polarização ajustável. As massas analisadas das fases orgânica e aquosa foram 0,02 – 0,03 g e 0,01 – 0,02 g, respectivamente. A porcentagem real de água na amostra foi calculada pelo equipamento após o registro manual da massa injetada da amostra, sendo a sua incerteza correspondente a 0,01% (m/m). O uso deste tipo de titulação para determinar a porcentagem de água é bastante utilizado nos estudos científicos de ELL (GILANI *et al.*, 2012; WINKELMAN *et al.*, 2009, CUEVAS *et al.*, 2009).

Todos os reagentes empregados (ácido oleico, álcoois e *n*-hexadecano) para a obtenção dos sistemas foram da mesma forma analisados e apresentaram teor de água menor que 0,6% (m/m).

Quantificação do *n*-hexadecano

Para a quantificação do *n*-hexadecano dos sistemas quaternários em ELL foi utilizada cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e a coluna ZB-5. As condições cromatográficas foram baseadas no método de determinação de éster e éster metil de ácido linolênico adotado pela norma europeia (EN 14103), obtendo-se a separação desejável do analito com uma boa resolução do pico correspondente a partir de: temperatura do detector igual a 300 °C, temperatura da coluna igual a 80 °C/1 min, com acréscimo de 15 °C/1 min até 250 °C/2 min. O gás de arraste foi o hidrogênio (pressão 50,1 kPa e fluxo total de 24,2 mL/min) e o volume injetado de amostra foi 1,0 µL.

No preparo da amostra a ser injetada no cromatógrafo, realizou-se a remoção de água da amostra correspondente à fase aquosa uma vez que a presença de água no equipamento danifica-o e, principalmente, inutiliza a coluna. Deste modo, em um tubo de sedimentação,

misturaram-se 1 mL desta fase com 1 mL de hexano e um pouco de NaCl para facilitar o arraste das moléculas de água da fase orgânica para a fase aquosa. A mistura foi agitada manualmente e submetida em repouso até a obtenção de duas fases. Este procedimento favoreceu o deslocamento do *n*-hexadecano para o hexano, o qual correspondeu à fase de topo, uma vez que é menos denso que a água. Dessa maneira, facilmente realizou-se a amostragem da fase de topo e quantificou-se o teor de *n*-hexadecano.

Cada amostra (das fases de topo e de fundo) foi diluída em diclorometano para 300 ppm e, em seguida, injetada *on column*. A homogeneização das soluções foi obtida com auxílio do vórtice.

A partir da área do pico do *n*-hexadecano e da equação da curva analítica linear do padrão de *n*-hexadecano ($R^2=0,99$), pôde-se obter o teor (ppm) de *n*-hexadecano na amostra. Por meio da razão desta concentração e da concentração total da amostra, calculou-se a sua porcentagem mássica. A área dos picos identificados foi integrada pelo *software GC Solution*.

2.2.3 Modelagem termodinâmica

As derivações do modelo NRTL consideram as interações binárias entre as moléculas *i* e *j* em base de fração molar local. A Equação 2.5 abaixo expressa a correlação NRTL para o coeficiente de atividade da fase I para três espécies (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

$$\ln \gamma_i^I = \frac{\sum_{j=1}^3 \tau_{ji} G_{ji} x_j^I}{\sum_{j=1}^3 G_{ji} x_j^I} + \sum_{j=1}^3 \left[\frac{x_j^I G_{ij}}{\sum_{k=1}^3 G_{ki} x_k^I} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^3 x_k^I \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^3 G_{ki} x_k^I} \right) \right] \quad (2.5)$$

considerando que,

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

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} = \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ii}}{RT}$$

$$\tau_{ii} = \Delta g_{ii} = 0$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0$$

Onde Δg e α são parâmetros ajustáveis (nove o total), R é a constante do gás ideal e T é a temperatura absoluta. Os parâmetros Δg representam as diferenças das energias de interação entre pares de moléculas iguais e diferentes, e α indica a tendência das espécies i serem distribuídas de modo aleatório. Todavia, são dados valores constantes aos parâmetros α e que podem variar entre 0 a 1. G é o parâmetro de energia de interação.

Com relação ao modelo UNIQUAC, outra expressão usual para energia de Gibbs em excesso (G^E), a composição local é função do tamanho da molécula e de diferenças energéticas entre as entidades presentes (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; ANDERSON e PRAUSNITZ, 1978).

Em termos matemáticos, o modelo G^E envolve duas contribuições, sendo o primeiro termo referente às diferenças entre formas e tamanhos moleculares (parâmetros de espécies puras) – entropia, enquanto que o segundo termo representa as interações energéticas entre as moléculas, incorporando dois parâmetros binários para cada par de moléculas – entalpia (SANDLER, 1999; SMITH *et al.*, 2007):

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{comb}^E}{RT} + \frac{G_{res}^E}{RT} \quad (2.6)$$

onde:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = -\sum_i q_i x_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji}$$

θ_i = fração de área da espécie $i = x_i q_i / \sum x_j q_j$.

ϕ_i = fração de volume da espécie $i = x_i r_i / \sum x_j r_j$.

r_i = parâmetro de volume molecular relativo da espécie i ;

q_i = parâmetro de área molecular superficial relativa da espécie i ;

O subscrito i indica uma espécie e o subscrito j indica outra espécie; todos os somatórios são sobre todas as espécies. Note que $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$, porém, quando $i = j$, logo, $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. Nessas equações r_i e q_i são parâmetros de espécies puras. Através dos parâmetros de interação τ_{ji} , a temperatura é considerada:

$$\ln \tau_{ji} = \frac{-(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})}{RT} \quad (2.7)$$

Sendo assim, os parâmetros da equação UNIQUAC são valores de $(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})$.

As diferenças energéticas entre as entidades são medidas por este último termo. O modelo UNIQUAC baseia-se na teoria do reticulado, por isso a presença do termo z (número de coordenação) que é uma medida do número de vizinhos próximos. No entanto, o valor de z é, em geral, fixado em 10 dado que não é um parâmetro ajustável.

Quanto ao coeficiente de atividade, seguem as equações modificadas:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.8)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left[1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right]$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}$$

O subscrito l também identifica outra espécie, e $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$.

No presente estudo sobre o ELL dos diferentes sistemas investigados, os parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC foram estimados para cada par binário empregando o algoritmo estocástico *Simulated Annealing* conforme abordagem de Ferrari *et al.* (2009).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Pureza do ácido oleico (Vetec)

Conforme a ficha técnica do fabricante (SIGMA-ALDRICH Co., 1997), a combinação de BSTFA e TMCS é a mais utilizada para a trimetilsilanização de álcoois, alcaloides,

aminas, aminos biogênicos, ácidos carboxílicos, fenóis e esteroides. O BSTFA silaniza prontamente uma ampla faixa de grupos funcionais não impedidos historicamente. O TMCS é um catalisador de silanização e tipicamente misturado com outros reagentes de silanização para aumentar a atividade na derivatização dos componentes que serão analisados em cromatografia gasosa (ex.: HMDS+TMCS+piridina e BSA+TMCS).

Verleyen *et al.* (2001) já haviam utilizado piridina/BSTFA/TMCS em óleo vegetal desodorizado e destilado a 70 °C por 20 min, a fim de determinar os ácidos graxos bioativos presentes neste óleo.

Freitas *et al.* (2008) utilizou o BSTFA e TMCS em piridina para analisar os ácidos graxos livres presentes no óleo de semente de uva, convertendo-os a trimetilsililesteres voláteis. Yang *et al.* (2009) identificaram os ácidos graxos e esteróis de extrato de *Cordyceps* (gênero de fungos parasitas), obtido da extração líquida pressurizada. Utilizaram-se 50 µL de BSTFA como agente de derivatização e 200 µL *n*-hexano a 70 °C por 30 min.

Para determinar os fitoesteróis de queijos, Kim *et al.* (2014) adicionou BSTFA:TMCS (99:1) à fração não saponificada, a qual foi submetida à temperatura de 60 °C por 30 min.

Diante do que foi observado na literatura, optou-se por aplicar na quantificação de ácido oleico do reagente o BSTFA:TCMS (99:1) conforme a metodologia apresentada por Freitas *et al.* (2008).

A biblioteca Wiley do sistema CG-EM indicou, além dos ésteres de ácido oleico, éster de ácido palmítico e ésteres de ácido linoleico em pequenas concentrações. A partir destes resultados, determinou-se que a pureza do ácido oleico era maior que 81% (m/m).

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pelo estudo de ELL propriamente, ou seja, os dados de equilíbrio entre as fases líquida dos sistemas e os mesmos representados em diagrama ternário.

O diagrama ternário possui três vértices e cada um corresponde a 100% ou a 1 (fração mássica) de um componente ou de mistura definido. No presente trabalho optou-se utilizar fração mássica (w), destarte, para o estudo do sistema ternário estabeleceram-se o vértice superior para o álcool (w_3), o vértice esquerdo para o ácido oleico (w_1) e o vértice direito para a água (w_2). Logo, quando se tem 1 de um componente os demais componentes, por conseguinte, correspondem a 0. Enquanto que, para o sistema quaternário, definiu-se o vértice esquerdo como o total da soma de dois componentes, ácido oleico (w_1) e *n*-hexadecano (w_4), resultando em 1 do mesmo modo. Dessa maneira, todos os quatro tipos de componentes referentes a tal sistema foram representados no diagrama ternário, além de apresentar

semelhante comportamento para a curva binodal, tendo em vista que o ácido oleico e *n*-hexadecano são caracteristicamente apolares.

2.3.2 Estudos das curvas binodais - Cloud point

O método *Cloud point* aplicado foi validado por meio do sistema ternário ácido oleico + água + 1-butanol submetido a 40°C. Na Figura 2.3 estão apresentadas a curva binodal (▲) encontrada neste trabalho e as três *tie lines* (+) obtidas por Winkelman *et al.* (2009), incluindo os seus respectivos pontos de mistura (○). Desta forma, pôde-se observar que os dados de equilíbrio da fase orgânica de Winkelman *et al.* (2009) coincidem com a curva binodal experimental, o que indica a boa concordância entre o experimental e a literatura.

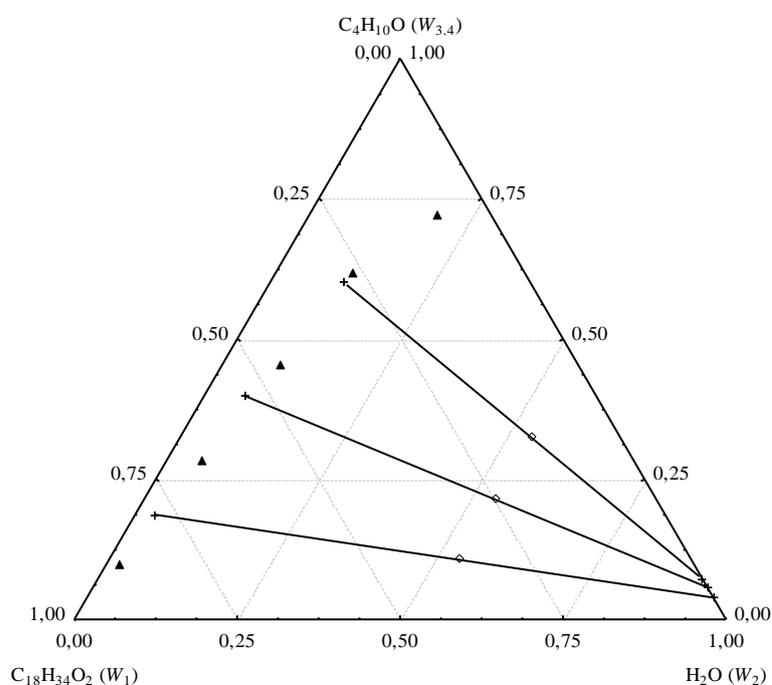


Figura 2.3 Validação do método *Cloud point*: ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.4) a 40 °C com os dados disponíveis na literatura: (○) pontos de mistura de Winkelman *et al.* (2009), (+) *tie lines* de Winkelman *et al.* (2009) e (▲) curva binodal experimental da fase orgânica.

A Figura 2.4 apresenta dados em triplicata – 1º ensaio (●), 2º ensaio (+) e 3º ensaio (□) – do método *Cloud point* para o sistema ácido oleico + água + etanol. Desta forma, pôde-se observar também a boa reprodutibilidade deste método, pois os pontos experimentais dos dois ensaios seguintes sobrepõem os do primeiro ensaio.

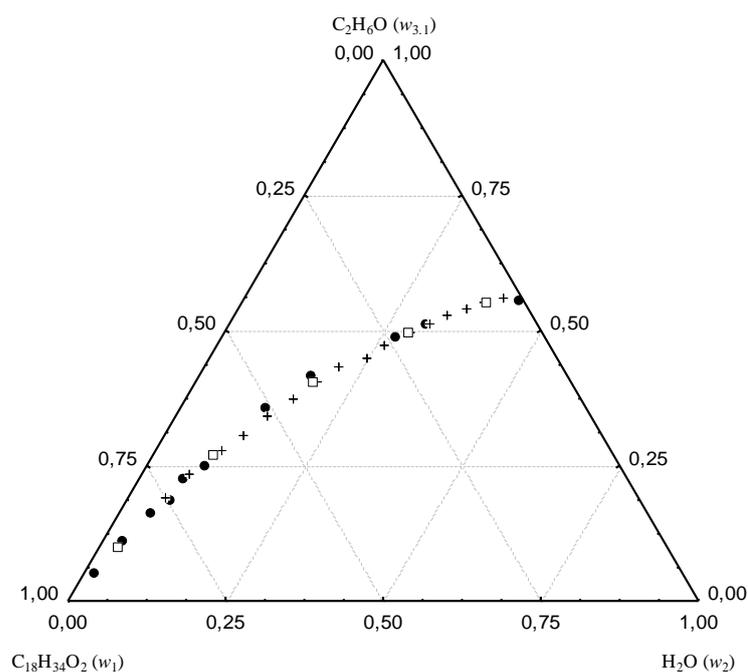


Figura 2.4 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) a 20 °C obtida pelo método *Cloud point*, em triplicata – 1º ensaio (●), 2º ensaio (+) e 3º ensaio (□).

Esta reprodutibilidade também ocorreu para os demais sistemas ternários a 40°C (Apêndice A). Sendo assim, o método *Cloud point* foi validado em precisão e em exatidão.

A partir da Figura 2.5, contendo a curva binodal dos cinco sistemas ternários (ácido oleico + água + etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol) a 20°C, concluiu-se que a região de imiscibilidade tende a ser predominante com o caráter apolar do sistema. I.e., a curva binodal tende a ser paralela ao vértice do ácido oleico (w_1) com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

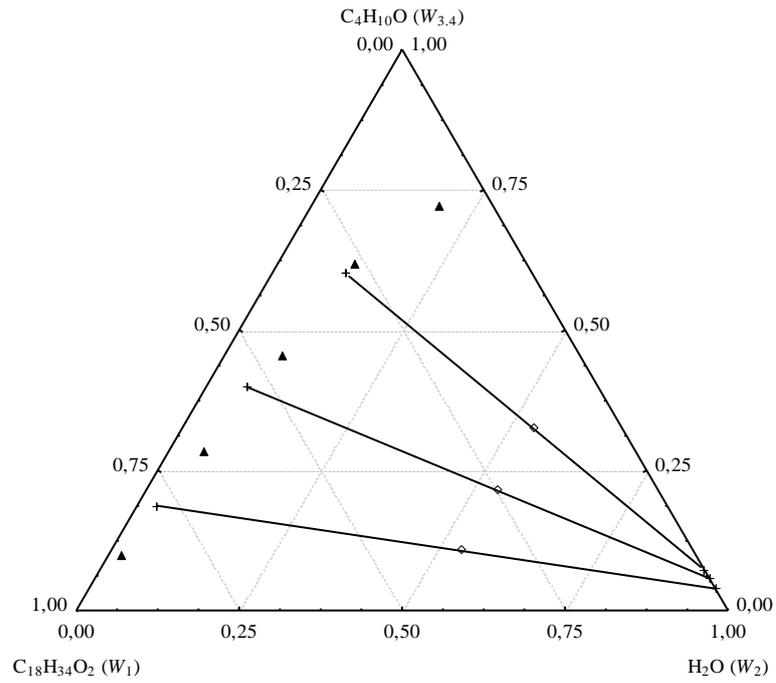


Figura 2.5 Curva binodal experimental da fase orgânica dos sistemas ácido oleico + água + álcoois a 20°C a partir do método *Cloud point*.

Diante deste comportamento, compreendeu-se que neste tipo de diagrama não se obteria uma região de solubilidade representativa do ácido oleico no meio com água e álcool. Isto foi comprovado em testes envolvendo etanol (Figura 2.6).

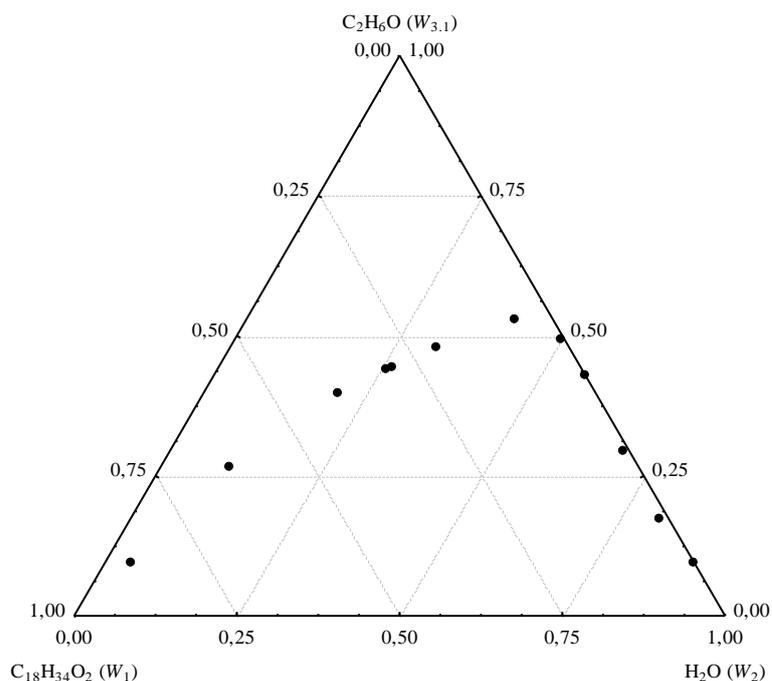


Figura 2.6 Curva binodal experimental de ambas fases (orgânica e aquosa) do sistema ácido oleico + água + etanol a 40°C (●) a partir do método *Cloud point*.

Na Figura 2.6 está descrita a curva binodal completa, i.e., envolvendo a transição do meio (homogêneo/heterogêneo) da fase orgânica ($w_1 \rightarrow 1$) e da aquosa ($w_2 \rightarrow 1$). A transição da fase aquosa foi obtida da turbidez do meio polar (água:etanol, em proporções mássicas crescentes) à medida que se adicionava o ácido oleico.

Na Figura 2.7, envolvendo o etanol, observa-se o efeito da temperatura – 20°C a 40°C – sobre a miscibilidade do sistema ternário.

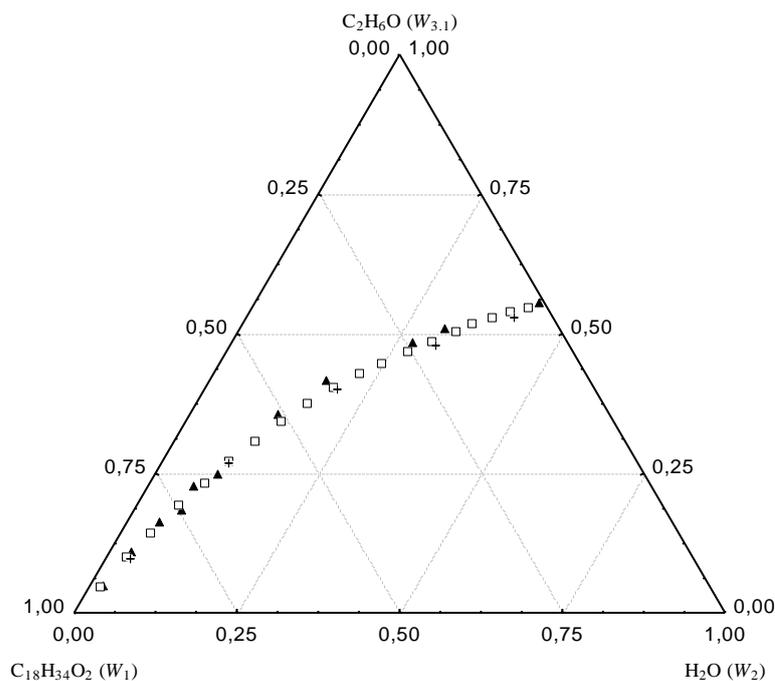


Figura 2.7 Efeito da temperatura – 20 (▲), 30 (□) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico + água + etanol obtida pelo método *Cloud point*.

A Figura 2.7 demonstra que o aumento da temperatura de 20 °C (▲) para 40°C (+) não apresenta um efeito expressivo sobre a solubilidade da mistura, i.e., a inclinação da curva binodal é praticamente constante. O mesmo observou-se para os demais álcoois avaliados (Apêndice B), em especial para os álcoois de menor polaridade que são imiscíveis em água.

2.3.3 Tie lines

Da mesma forma que o método *Cloud point*, o método de obtenção das *tie lines* também foi validado utilizando-se alguns pontos de ELL avaliado por Winkelman *et al.* (2009). De Winkelman *et al.* (2009) selecionaram-se pontos de mistura do sistema ácido oleico + água + 1-butanol a 40°C, aos quais empregou-se a metodologia de determinação de *tie lines* descrita acima, e observaram-se *tie lines* semelhantes às publicadas na literatura.

Validada a metodologia de determinação de *tie lines*, iniciou-se a realização de todos os ensaios – em duplicata – para o estudo de ELL referente aos cinco sistemas ternários supracitados. Os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários (ácido oleico + água + álcool) e quaternários (ácido oleico + água + álcool + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano) são apresentados a seguir, incluindo os dados das suas respectivas curvas binodais e das correlações obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

Sistemas ternários

A Tabela 2.2 apresenta os dados experimentais (em fração mássica, w) para todos os sistemas ternários avaliados: ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) a 40°C. Nesta tabela estão presentes os dados da curva binodal e a composição de cada fase na condição de equilíbrio para cada ponto de mistura avaliado, referenciada por “composição global”.

Tabela 2.2 Dados experimentais da fase de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) a 40°C.

Curva binodal			Composição global			Fase orgânica ¹			Fase aquosa ¹		
Ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)											
w_1	w_2	$w_{3.1}$	w_1	w_2	$w_{3.1}$	w_1	w_2	$w_{3.1}$	w_1	w_2	$w_{3.1}$
0,8661	0,0384	0,0955	0,4999	0,3998	0,1003	0,8920	0,0189	0,0891	0,0019	0,8650	0,1331
0,6279	0,1045	0,2676	0,5000	0,3198	0,1802	0,8262	0,0403	0,1335	0,0020	0,7499	0,2481
0,3968	0,2025	0,4007	0,4997	0,3002	0,2001	0,7853	0,0508	0,1639	0,0023	0,7198	0,2779
0,2048	0,3158	0,4794	0,4000	0,3001	0,2999	0,6765	0,0793	0,2442	0,0037	0,6096	0,3867
0,0610	0,4100	0,5290	0,3499	0,3002	0,3499	0,6130	0,1014	0,2856	0,0058	0,5554	0,4388
			0,2445	0,3265	0,4290	0,4725	0,1485	0,3790	0,0164	0,5045	0,4791
			0,1603	0,3699	0,4698	0,4353	0,1548	0,4099	0,0243	0,4691	0,5066
Ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2)											
w_1	w_2	$w_{3.2}$	w_1	w_2	$w_{3.2}$	w_1	w_2	$w_{3.2}$	w_1	w_2	$w_{3.2}$
0,8718	0,0341	0,0941	0,4998	0,4500	0,0502	0,9380	0,0143	0,0477	0,0015	0,9680	0,0305
0,6454	0,0803	0,2743	0,4100	0,4500	0,1400	0,8221	0,0343	0,1436	0,0017	0,8950	0,1033
0,4155	0,1708	0,4137	0,2498	0,4496	0,3006	0,6230	0,0803	0,2967	0,0017	0,7651	0,2332
0,1942	0,3528	0,4530	0,1802	0,4500	0,3698	0,5624	0,1043	0,3333	0,0015	0,7331	0,2654
0,0454	0,5366	0,4180	0,3500	0,4499	0,2001	0,4248	0,1705	0,4047	0,0067	0,6598	0,3335
			0,3079	0,4327	0,2594	0,7292	0,0543	0,2165	0,0020	0,8223	0,1757

¹ Os desvios padrões da composição do ácido oleico e da água foram iguais a $\pm 0,0021$ e $\pm 0,0010$ (fase orgânica), e $\pm 0,0001$ e $0,0045$ (fase aquosa), respectivamente.

Tabela 2.2 Dados experimentais da fase de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) a 40°C (continuação).

Curva binodal			Composição global			Fase orgânica ⁱ			Fase aquosa ⁱ		
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3)											
w_1	w_2	$w_{3.3}$	w_1	w_2	$w_{3.3}$	w_1	w_2	$w_{3.3}$	w_1	w_2	$w_{3.3}$
0,8814	0,0195	0,0991	0,4035	0,5107	0,0858	0,8051	0,0285	0,1664	0,0018	0,9929	0,0053
0,6626	0,0512	0,2862	0,3522	0,5149	0,1329	0,7030	0,0400	0,2570	0,0013	0,9897	0,0090
0,4570	0,0858	0,4572	0,3147	0,5090	0,1763	0,6273	0,0506	0,3221	0,0021	0,9674	0,0305
0,2655	0,1159	0,6186	0,2518	0,5290	0,2192	0,5006	0,0846	0,4148	0,0030	0,9733	0,0237
0,0830	0,1928	0,7242	0,1850	0,5050	0,3100	0,3418	0,1044	0,5538	0,0019	0,9394	0,0587
			0,1250	0,5500	0,3250	0,2587	0,1139	0,6274	0,0019	0,9402	0,0579
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4)											
w_1	w_2	$w_{3.4}$	w_1	w_2	$w_{3.4}$	w_1	w_2	$w_{3.4}$	w_1	w_2	$w_{3.4}$
0,8911	0,0124	0,0965	0,5000	0,3999	0,1001	0,8331	0,0198	0,1471	0,0016	0,9828	0,0156
0,6783	0,0320	0,2897	0,3998	0,4001	0,2001	0,6575	0,0304	0,3121	0,0017	0,9846	0,0137
0,4779	0,0437	0,4784	0,2998	0,4003	0,2999	0,4930	0,0389	0,4681	0,0014	0,9882	0,0104
0,2827	0,0572	0,6601	0,1353	0,5373	0,3274	0,2655	0,0455	0,6890	0,0013	0,9874	0,0113
0,0940	0,0696	0,8364	0,2200	0,4545	0,3255	0,3818	0,0508	0,5674	0,0016	0,9944	0,0040
			0,4498	0,4997	0,0505	0,8625	0,0169	0,1206	0,0019	0,9957	0,0024
Ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5)											
w_1	w_2	$w_{3.5}$	w_1	w_2	$w_{3.5}$	w_1	w_2	$w_{3.5}$	w_1	w_2	$w_{3.5}$
0,8911	0,0291	0,0798	0,4996	0,4001	0,1003	0,8159	0,0145	0,1696	0,0018	0,9784	0,0198
0,6744	0,0375	0,2881	0,3999	0,4002	0,1999	0,6659	0,0203	0,3138	0,0018	0,9927	0,0055
0,4837	0,0323	0,4840	0,2999	0,4001	0,3000	0,5000	0,0242	0,4758	0,0018	0,9979	0,0003
0,2936	0,0261	0,6803	0,2002	0,4996	0,3002	0,3878	0,0255	0,5867	0,0014	0,9986	0
0,0980	0,0196	0,8824	0,4501	0,4998	0,0501	0,8759	0,0147	0,1094	0,0017	0,9983	0
			0,1353	0,5374	0,3273	0,2652	0,0297	0,7051	0,0012	0,9940	0,0048

ⁱ Os desvios padrões da composição do ácido oleico e da água foram iguais a $\pm 0,0021$ e $\pm 0,0010$ (fase orgânica), e $\pm 0,0001$ e $0,0045$ (fase aquosa), respectivamente.

Os dados da Tabela 2.2 apresenta uma seletividade da fase aquosa para o álcool, principalmente para etanol ($w_{3.1}$ igual até 0,5066). No entanto, esse tipo de seletividade decresce mediante o aumento da cadeia carbônica do álcool, com valores máximos de $w_{3.2} =$

0,3335; $w_{3,3} = 0,0587$; $w_{3,4} = 0,0156$ e $w_{3,5} = 0,0198$. Todavia, no sistema envolvendo octanol, dois dos pontos de mistura não houve seletividade da fase aquosa para este álcool ($w_{3,5} = 0$).

Em relação aos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC (seção 2.2.3) aplicados sobre estes dados, na Tabela 2.3 estão apresentados os parâmetros de interação binária calculados por cada modelo (NRTL – $\Delta g_{ij}/K$, $\Delta g_{ji}/K$ e α_{ij} ; UNIQUAC – $\Delta u_{ij}/K$ e $\Delta u_{ji}/K$) bem como a qualidade destas correlações por meio do desvio da raiz quadrática média, conhecido por RMSD (*Root-Mean Square Deviation*).

O valor RMSD foi calculado a partir da diferença entre as frações molares experimentais e as calculadas, de acordo com a seguinte equação:

$$RMSD = 100 \sqrt{\frac{\sum_{K=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} (x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{NP \cdot nf \cdot nc}} \quad (2.9)$$

Onde NP é o número de pontos experimentais, nf é o número de fases e nc é o número de componentes no sistema.

Tabela 2.3 Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC, e os desvios para os sistemas ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1), ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2), ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3), ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) e ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) a 40°C.

<i>NRTL</i>	<i>i-j</i>	$\Delta g_{ij}/K$	$\Delta g_{ji}/K$	α_{ij}	<i>RMSD</i>
	1-2	588,88	3960,19	0,1400	
	1-3.1	-2415,68	2273,47	0,1911	1,15
	2-3.1	431,77	-1173,31	0,1471	
	1-3.2	-199,17	-232,72	0,3542	0,71
	2-3.2	997,98	-282,55	0,3173	
	1-3.3	-217,80	-1348,63	0,3243	1,29
	2-3.3	1248,19	130,57	0,3669	
	1-3.4	1471,63	-2932,34	0,3622	0,30
	2-3.4	2038,92	-213,17	0,1766	
	1-3.5	779,87	-2502,62	0,3745	0,27
	2-3.5	1923,56	398,32	0,2929	
<i>UNIQUAC</i>	<i>i-j</i>	$\Delta u_{ij}/K$	$\Delta u_{ji}/K$		<i>RMSD</i>
	1-2	441,79	860,98		
	1-3.1	-758,36	-386,54		0,95
	2-3.1	-734,78	-359,06		
	1-3.2	-432,62	-198,94		0,40
	2-3.2	82,26	-338,16		
	1-3.3	-229,75	260,64	-	1,40
	2-3.3	450,80	-129,81		
	1-3.4	-482,11	200,65		0,76
	2-3.4	219,98	20,09		
	1-3.5	-1936,19	3222,22		0,59
	2-3.5	606,10	55,69		

Os valores de r e q foram obtidos de Magnussen *et al.* (1981). Os parâmetros foram ajustados da seguinte forma $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/R$ e $\Delta u_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/R$.

Considerando os desvios (RMSD) apresentados na Tabela 2.3, percebem-se que os modelos NRTL e UNIQUAC foram capazes de correlacionar os dados experimentais dos sistemas investigados visto vez que todos os desvios foram menores que 1,5. No entanto, para os álcoois de cadeia carbônica (C2 e C3), o desvio obtido via UNIQUAC (0,95 e 0,4) foi menor quando comparado ao modelo NRTL (1,15 e 0,71). Ao passo que para os álcoois de cadeia carbônica maior (C4, C6 e C8), o menor desvio ocorreu para o modelo NRTL (1,29; 0,30 e 0,27), enquanto que para o modelo UNIQUAC os desvios foram maiores (1,40; 0,76 e 0,59).

Estudos anteriores sobre sistemas semelhantes também compararam estes modelos, onde também se observaram menores desvios pelo modelo UNIQUAC para sistemas contendo álcoois de cadeias menores e, por outro lado, os álcoois de cadeias maiores (e, conseqüentemente, de síntese complexa) apresentaram menores desvios quando o modelo NRTL foi empregado (ZHANG e HILL, 1991; CUEVAS *et al.*, 2009; CHIYODA *et al.*, 2010). Neste contexto, abordou-se que o modelo UNIQUAC possui parâmetros mais

sensíveis à pureza das espécies na fase líquida do que o modelo NRTL, o qual é normalmente empregado em simulação industrial.

Contudo, no presente estudo de sistemas ternários, as diferenças entre desvios obtidos pelos modelos UNIQUAC e NRTL não são relevantes para que se afirme esta influencia de pureza de solventes sobre a execução dos modelos.

Por meio dos diagramas apresentados nas Figuras 2.8-2.12, se confirma a adequação dos modelos (NRTL e UNIQUAC) aos dados experimentais de equilíbrio. Nota-se o cruzamento das *tie lines* calculadas (- - - NRTL e ... UNIQUAC) em quase todos os dados de equilíbrio experimentais (■), os quais são representados pelos pontos de mistura (no centro) e suas respectivas *tie lines* experimentais (coincidentes com a curva binodal estimada pelo modelo NRTL).

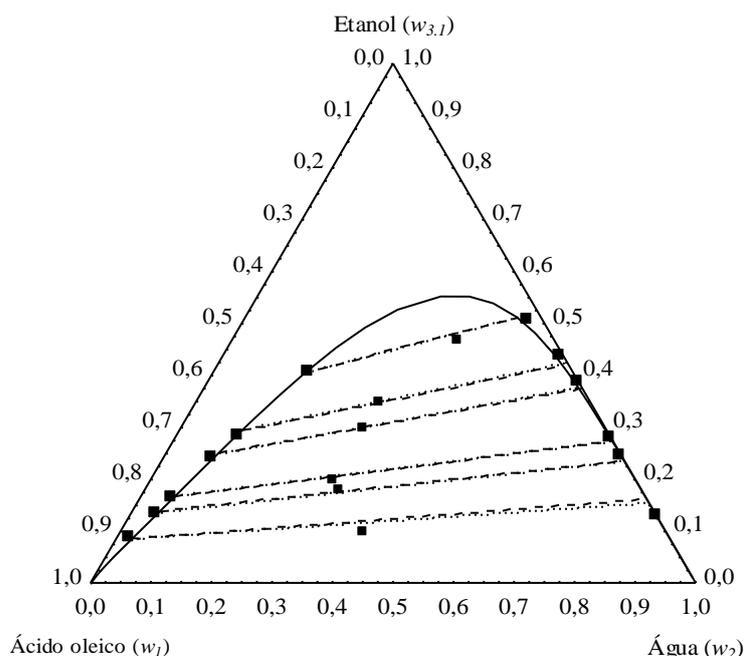


Figura 2.8 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) a 40 °C; ■ *tie line* experimental; – curva binodal e - - - *tie line* calculadas pelo modelo NRTL; ... *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

O diagrama acima (Figura 2.8) mostra que a mistura ternária contendo etanol apresenta uma considerável região de miscibilidade uma vez que o etanol é miscível em ambas as fases (orgânica, $w_1 \rightarrow 1$, e aquosa, $w_2 \rightarrow 1$). No estudo de ELL de SILVA *et al.* (2011), envolvendo sistemas como oleína de palma + ácido oleico + (etanol + água) a 45°C e oleína de palma +

ácido oleico + etanol a 25°C, pôde-se observar a região homogênea como a maior e não a heterogênea. Apesar da presença de água, a sua adição foi em quantidades fixas (5,46% a 10,42%) no etanol anidro utilizado.

Além disso, percebe-se a concordância dos modelos aos dados experimentais, inclusive na curva binodal estimada pelo NRTL, o que indica coerência dos dados experimentais de equilíbrio e da seleção dos modelos termodinâmicos para esse sistema.

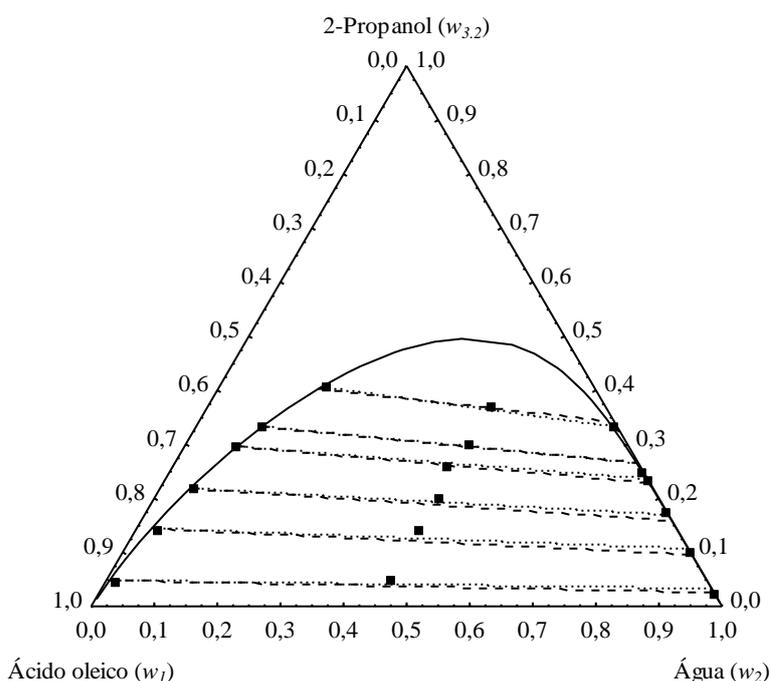


Figura 2.9 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) a 40 °C; ■ *tie line* experimental; – curva binodal e - - - *tie line* calculadas pelo modelo NRTL; ... *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Para 2-propanol, o comportamento do equilíbrio foi semelhante ao do etanol. Contudo, percebe-se que o 2-propanol se concentrou um pouco menos na fase aquosa ($0,1331 \leq w_{3,1} \leq 0,5066$; $0,0305 \leq w_{3,2} \leq 0,3335$), o mesmo observado para os álcoois seguintes, porém, de forma crescente com o aumento da cadeia carbônica no álcool. Isto ocorre devido à menor eletroafinidade do álcool com a água à proporção que cresce o número de carbono em sua cadeia.

Os modelos (- - - NRTL e ... UNIQUAC) também apresentaram boa correlação aos dados experimentais (■), visto que estimaram exatamente o comportamento empírico.

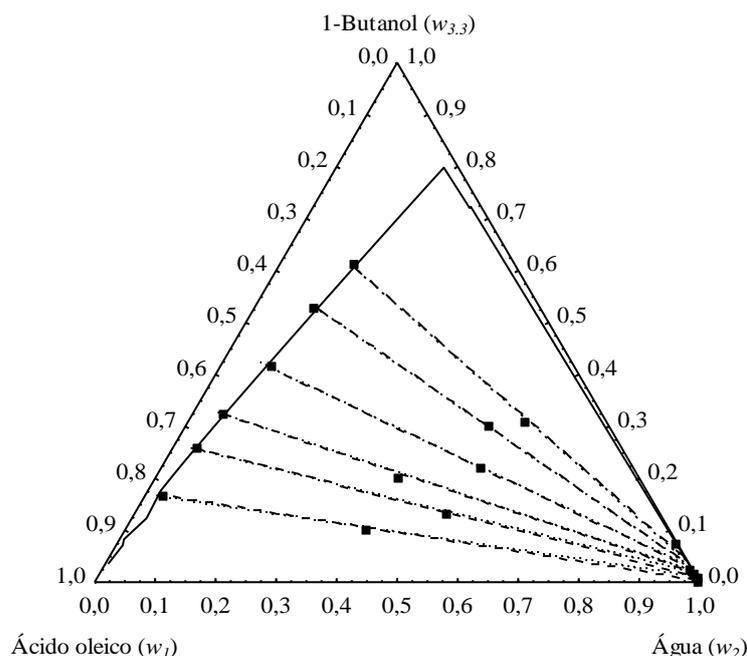


Figura 2.10 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) a 40 °C; ■ *tie line* experimental; – curva binodal e - - - *tie line* calculadas pelo modelo NRTL; ... *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Nota-se que a partir de 1-butanol, as frações de álcool na fase orgânica são bem maiores ($0,1664 \leq w_{3,3} \leq 0,6274$), ao contrário da fase aquosa ($w_{3,3} < 0,1$). Isto indica que a miscibilidade do álcool em fase aquosa tende a ser nula com o aumento da sua cadeia carbônica, igualmente ao ácido oleico. Sendo assim, o teor de água nesta fase tende a ser 100% ($w_2 \rightarrow 1$).

Nos sistemas com 1-hexanol e octanol (Figuras 2.11 e 2.12) a fase heterogênea se torna quase predominante, i.e., a miscibilidade destes álcoois na fase aquosa é quase desprezível ($0,0040 \leq w_{3,4} \leq 0,0156$ e $0 \leq w_{3,5} \leq 0,0198$). A extrapolação da curva binodal através do modelo NRTL confirma esta ideia.

Nos sistemas contendo 1-butanol, 1-hexanol e octanol (Figuras 2.10-2.12, nesta ordem), na região rica em água ocorre o cruzamento das *tie lines* experimentais. Possivelmente, devido ao limite de detecção referente à quantificação do ácido oleico na fase aquosa, uma vez que a sua solubilidade nesta fase é extremamente baixa. No entanto, os modelos NRTL e UNIQUAC descreveram de forma satisfatória o equilíbrio termodinâmico de tais sistemas.

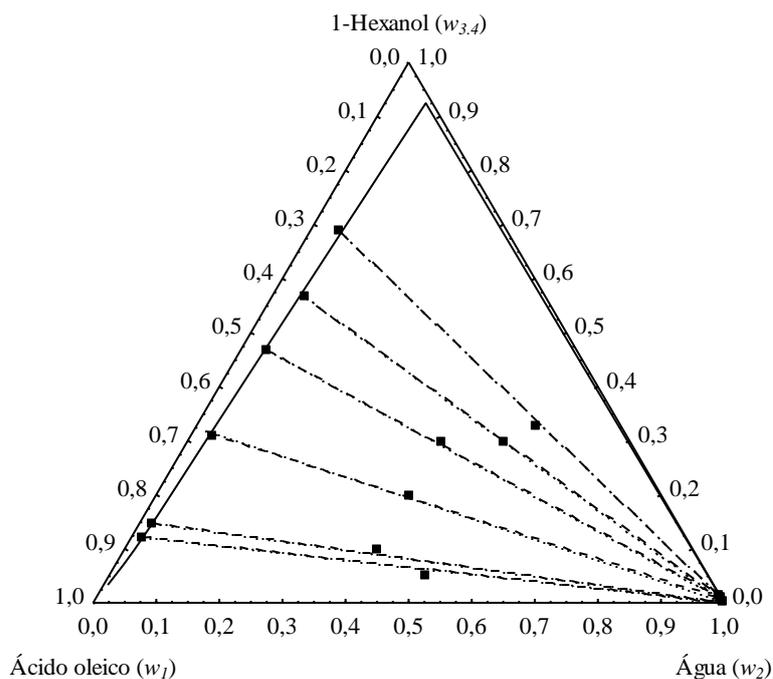


Figura 2.11 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3,4) a 40 °C; ■ *tie line* experimental; – curva binodal e - - - *tie line* calculadas pelo modelo NRTL; ··· *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

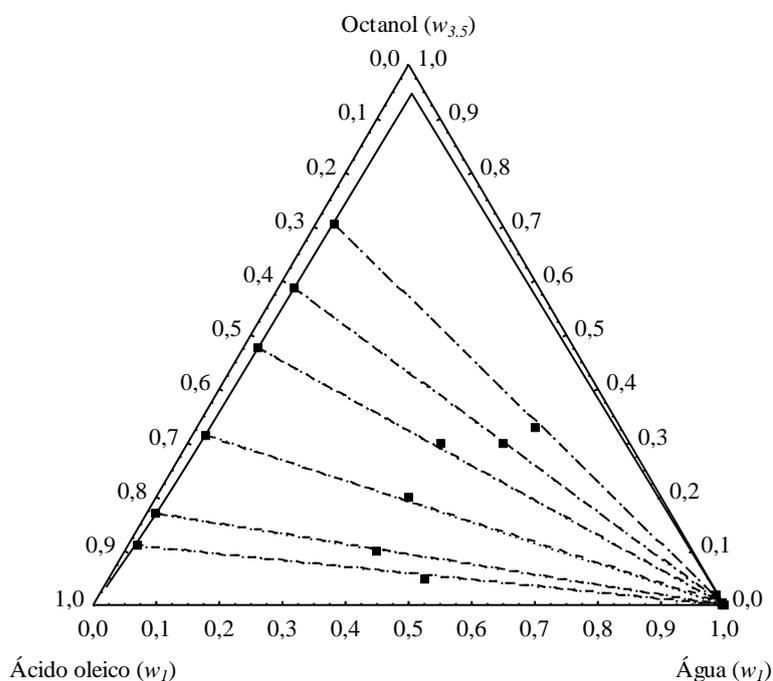


Figura 2.12 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3,5) a 40 °C; ■ *tie line* experimental; – curva binodal e - - - *tie line* calculadas pelo modelo NRTL; ··· *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Em outros trabalhos – envolvendo os mesmos álcoois, mas em outras misturas imiscíveis – mesma adequação foi obtida pelos modelos NRTL e UNIQUAC, além de preverem comportamentos de imiscibilidade iguais para os álcoois de cadeia linear longa e em fases aquosas. Gilani *et al.* (2012) avaliaram o ELL do sistema 1-octanol + água + ácido fosfórico em três temperaturas (25, 35 e 45 °C) e, pela curva binodal dos três ELL, perceberam o mesmo comportamento de solubilidade. A solubilidade de 1-octanol na fase aquosa (água em excesso em relação aos dois compostos) é desprezível (0,3% m/m), por ser bastante hidrofóbico. A água, por outro lado, mostrou-se mais solúvel na fase orgânica (1-octanol em excesso), entre 2% e 22,3% (m/m), principalmente para 45°C. Em Winkelman *et al.* (2009), estudo de ELL de 1-butanol + ácido oleico + água + *n*-heptano à temperatura de 28°C a 40°C, não identificaram-se ácido oleico e *n*-heptano na fase aquosa, enquanto que quantidades apreciáveis de água foram encontradas na fase orgânica (0,0114 a 0,4310 mol/mol). Para que pudessem estimar os parâmetros de interação entre ácido oleico e etanol por meio do modelo UNIQUAC, foi estabelecida a fração molar de água na fase aquosa aproximadamente igual a 1, já que não havia na literatura informações suficientes sobre a solubilidade do ácido oleico em água.

É importante lembrar que na literatura não existem estudos de ELL dos sistemas avaliados. Portanto, a modelagem matemática do presente estudo de ELL foi comparada com a boa predição de modelos aplicados aos sistemas ternários (já investigados) contendo dois dos componentes presentes nesta pesquisa, água e um dos cinco álcoois estudados. Para o sistema água + 2-propanol + acetato de etila, acetato de isopropila ou caproato de etila, Hong *et al.* (2002) obtiveram uma boa correlação dos dados de ELL pelos modelos NRTL e UNIQUAC ao realizarem o ajuste simultâneo de seis efetivos parâmetros de interação binários. Já para Cháfer *et al.* (2007), a equação UNIQUAC gerou um melhor resultado para o ELL de éter dipropila + *n*-propanol + água. No sistema água + ácido cítrico + 1-butanol ou 2-butanol, Lintomen *et al.* (2001) notaram um desvio médio ligeiramente menor para o modelo NRTL, em vez do modelo UNIQUAC.

No estudo de Esquível e Bernardo-Gil (1991), no ELL de água + 1-hexanol + ácido acético, os parâmetros binários foram calculados usando o método Nelder-Mead para a minimização das funções objetivo. Em função do desvio da raiz quadrática média em frações molares, as equações NRTL e UNIQUAC representaram corretamente as curvas binodais e as *tie lines* a 50 °C. Por fim, também em Gilani *et al.* (2012), para o sistema água + ácido fosfórico + 1-octanol a 25 °C, 35°C e 45°C, os dados experimentais de ELL foram bem correlacionados ao usar os métodos UNIFAC e NRTL ($\alpha = 0,3$).

Cháfer *et al.* (2007) empregaram ambos os modelos NRTL e UNIQUAC para investigar o sistema formado por éter dipropílico + *n*-propanol + água a 50°C. Os autores buscaram parâmetros na literatura (RENON E PRAUSNITZ, 1968; SORENSEN e ARTL, 1980) e encontram que ambos os modelos correlacionaram corretamente os dados para o sistema estudado, mas com melhor desempenho para o modelo UNIQUAC.

Atentos a importância da presente avaliação de ELL, também se avaliou a capacidade de retenção da fase orgânica em relação ao álcool por meio do coeficiente de distribuição (K_{Di}) do álcool e da água (Equação 2.10), e da sua seletividade relativa (S_{Rorg}) para o álcool sobre a água (Equação 2.11).

$$K_{D_i} = \frac{w_{org_i}}{w_{aq_i}} \quad (2.10)$$

$$S_{Rorg} = \frac{K_{D_{C_nH_nO}}}{K_{D_{H_2O}}} \quad (2.11)$$

Sendo, K_{D_i} - o coeficiente de distribuição do componente *i* (álcool ou água); w_{org_i} - a fração mássica do componente *i* na fase orgânica e w_{aq_i} na fase aquosa. Valores de $K_{D_{C_nH_nO}}$ e S_{Rorg} iguais ou maiores que 1 indicam que a fase orgânica retém mais álcool do que a fase aquosa. À medida que este valor da seletividade relativa for crescente, maior a eficiência do meio reacional em manter o álcool. A solubilidade do álcool na fase aquosa, portanto, será proporcionalmente menor, podendo ser comparável à solubilidade do ácido oleico.

Sabe-se que a ausência de água e a maior concentração de álcool na fase orgânica de tais sistemas são desejáveis, pois isto favorece um incremento no rendimento de éster da reação de esterificação, seja em meio homogêneo ou em meio miniemulsionado (heterogêneo). Vale salientar que a presença de água em menor proporção corresponde ao coproduto formado durante essa reação e, se tiver em maior proporção, representa a fase contínua da ME (nanoreatores/micelas orgânicas dispersos em água).

Na Tabela 2.4 abaixo é possível observar a seletividade relativa da fase orgânica (S_{Rorg}) – experimental e calculada pelo modelo NRTL – dos cinco sistemas ternários.

Tabela 2.4 Valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL da seletividade relativa do álcool sobre a água na fase orgânica para os cinco sistemas ternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)/ 2-propanol (3.2)/ 1-butanol (3.3)/ 1-hexanol (3.4)/ octanol (3.5) a 40°C.

$w_{aq}^{Álc.Exp. i}$	$S_{Rorg}^{Exp.}$	$w_{aq}^{Álc.NRTL ii}$	S_{Rorg}^{NRTL}
Ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)			
1,32E-01	3,11E+01	1,61E-01	1,67E+01
2,48E-01	1,00E+01	2,33E-01	9,86
2,81E-01	8,57	2,73E-01	7,87
3,87E-01	4,92	3,75E-01	4,76
4,39E-01	3,56	4,20E-01	3,84
5,07E-01	2,45	4,86E-01	2,74
		5,11E-01	2,35
Ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2)			
2,43E-02	1,23E+02	2,59E-02	3,60E+02
1,00E-01	3,61E+01	9,78E-02	5,68E+01
3,34E-01	4,73	1,60E-01	2,40E+01
1,76E-01	1,87E+01	2,30E-01	1,18E+01
2,33E-01	1,21E+01	2,66E-01	8,69
2,49E-01	9,60	3,44E-01	4,78
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3)			
1,70E-03	3,42E+03	4,68E-03	1,81E+03
8,30E-03	5,89E+02	1,28E-02	5,24E+02
9,00E-03	7,07E+02	1,92E-02	3,11E+02
2,37E-02	2,01E+02	2,78E-02	1,91E+02
1,42E-02	4,41E+02	3,62E-02	1,34E+02
7,46E-02	6,60E+01	4,12E-02	1,12E+02
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4)			
2,40E-03	2,96E+03	1,04E-03	6,27E+03
4,00E-03	2,78E+03	2,08E-03	3,48E+03
1,04E-02	1,14E+03	7,29E-03	1,44E+03
1,13E-02	1,32E+03	1,01E-02	1,20E+03
1,37E-02	7,38E+02	1,15E-02	1,12E+03
1,54E-02	4,71E+02	1,27E-02	1,05E+03
Ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5)			
3,00E-04	6,54E+04	5,10E-05	1,94E+05
2,90E-03	2,55E+03	5,86E-04	1,90E+04
4,80E-03	4,92E+03	2,46E-03	6,19E+03
5,50E-03	2,79E+03	3,80E-03	5,27E+03
1,98E-02	5,78E+02	4,43E-03	5,17E+03
0	NI ⁱⁱⁱ	4,98E-03	5,13E+03

ⁱ Fração mássica do álcool na fase aquosa obtida experimentalmente. ⁱⁱ Fração mássica do álcool na fase aquosa calculada pelo modelo NRTL. ⁱⁱⁱ Não identificado.

Os dados apresentados na Tabela 2.4 confirmam que a fração do álcool na fase aquosa é reduzida com o aumento da cadeia do álcool, tanto o experimental ($w_{aq}^{Álc.Exp.}$ de 5,07E-01 para

0 – etanol e octanol, respectivamente) como o calculado pelo modelo NRTL ($w_{aq}^{Álc.NRTL}$ de 5,11E-01 para 5,10E-05 – etanol e octanol, respectivamente). A S_{Rorg} para o álcool, por consequência, é crescente ($S_{Rorg}^{Exp.}$ de 3,11E+01 para 6,54E+04, – etanol e octanol, respectivamente) e em proporções ainda maiores para o modelo NRTL (S_{Rorg}^{NRTL} de 1,67E+01 para 1,94E+05, – etanol e octanol, respectivamente), já que frações menores de álcool são estimadas.

Na Figura 2.13 é possível visualizar o comportamento da S_{Rorg} dos cinco álcoois em função $w_{aq}^{Álcool}$, onde é possível comparar o experimental com o modelado.

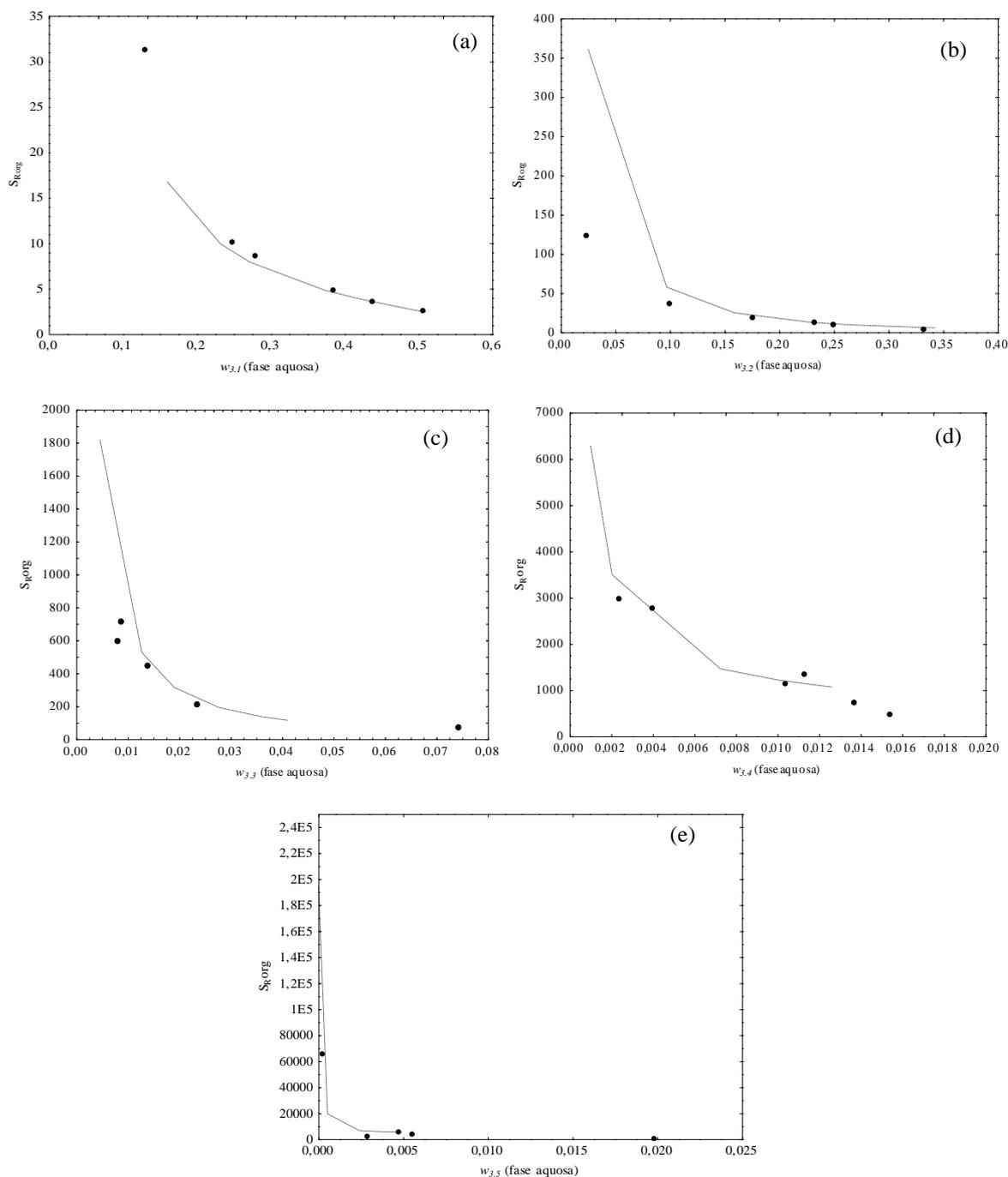


Figura 2.13 Seletividade relativa do (a) etanol (3.1)/ (b) 2-propanol (3.2)/ (c) 1-butanol (3.3)/ (d) 1-hexanol (3.4)/ (e) octanol (3.5) sobre a água (2) na fase orgânica (ácido oleico) de sistema ternário – (●) experimental e (---) equação NRTL.

Ao analisar os gráficos de seletividade (Figura 2.13), nota-se que S_{R}^{org} reduz rapidamente com o aumento do teor de álcool na fase aquosa, principalmente a partir de 1-butanol. Além disso, observa-se uma crescente seletividade relativa da fase orgânica com o

aumento da cadeia carbônica do álcool. A máxima S_{Rorg} (experimental - $S_{Rorg}^{Exp.}$) para etanol foi 31,10 ao passo que para o octanol a máxima foi 65.400.

Por meio do modelo NRTL, os valores de S_{Rorg} (i.e., S_{Rorg}^{NRTL}) foram extrapolados e destacou-se o octanol, o qual alcançou escalas exponenciais iguais a 10^5 . Isto devido à baixa concentração do álcool na fase aquosa, tendendo a zero com o crescente caráter apolar do álcool.

Senol (2004; 2005) afirma os três principais fatores de influência sobre a característica de equilíbrio durante a extração de um ácido carboxílico ou de um álcool em solução aquosa: (i) a natureza do soluto, (ii) a concentração do soluto e (iii) o tipo de solvente orgânico. Ao mesmo tempo, pode haver um fator adicional como, por exemplo, a extração física de ácidos hidrofílicos e álcoois por meio de pontes de hidrogênio já que tais sistemas apresentam um comportamento totalmente não ideal. Nos seus trabalhos de ELL a 20°C e a 1 atm, isto foi observado através dos sistemas água + ácido carboxílico/álcool + 1-hexanol (SENOL, 2004), e água + ácido carboxílico + 1-octanol (SENOL, 2005), visto que o 1-hexanol e 1-octanol são solventes próticos com pressão de vapor baixa.

Como alternativa, Senol (2004; 2005) aplicou o conceito de contribuição de grupos com o princípio de energia livre linear para estimar as propriedades e o ELL. A nova abordagem denominada de SERLAS (*solvation energy relation for liquid associated systems*), de base logarítmica, combina os parâmetros solvatocrômicos modificados da relação energética de solvatação linear – LSER (KAMLET *et al.*, 1988; MARCUS, 1991) – com os fatores termodinâmicos (dos coeficientes de atividade) derivados do modelo UNIFAC-Dortmun (GMEHLING *et al.*, 1993), incluindo termos de expansão e dois fatores de correção para as condições limitantes da extração. Em termos de fator de separação rearranjado e da razão de distribuição modificada, os erros médios e os desvios foram $\bar{e} = 7,25\%$ e $\sigma = 7,48$ para 1-hexanol, e $\bar{e} = 27,9\%$ e $\sigma = 127,5$ para 1-octanol. Trabalhos de ELL mais recentes envolvendo 1-hexanol e 1-octanol correlacionaram os coeficientes de distribuição e os fatores de separação apenas pela relação energética de solvatação linear (LSER), e, com as suas especificidades em relação aos parâmetros solvatocrômicos dos solventes, apresentaram resultados satisfatórios (USLU *et al.*, 2008; GILANI *et al.*, 2012). Uslu *et al.* (2008) aplicaram o modelo LSER de Kamlet *et al.* (1983) que mostrou regressões (R^2) iguais a 0,963 e a 0,844 para o coeficiente de distribuição e para o fator de separação, respectivamente. De outro modo, Gilani *et al.* (2012) aplicou o modelo LSER de Katritzky *et al.* (2004) que envolve os parâmetros solvatocrômicos do solvente. A regressão para o coeficiente de

distribuição e para o fator de separação variou de 0,93 para 0,91. Contudo, dentre os ácidos carboxílicos avaliados, o ácido oleico não foi explorado nesses trabalhos.

Voltando para análise da S_{Rorg} do presente estudo, os valores crescentes de $S_{Rorg}^{Exp.}$ e de S_{Rorg}^{NRTL} evidenciaram que a reação de esterificação pode ser mais favorecida quando se utiliza um álcool com número de carbono igual ou acima de quatro. Pois, quanto maior o valor da S_{Rorg} maior é a fração de álcool na fase orgânica, a qual consiste principalmente de ácido oleico e, assim, prontamente reagem entre si por catálise (química ou biológica) e formam maiores teores de éster e, conseqüentemente, de água. A água produzida da reação, contudo, é expulsa desta fase orgânica, tendo em vista a gradativa insolubilidade da água (polar) na fase orgânica (apolar) com o aumento da cadeia do álcool. Por outro lado, este comportamento de “expulsão” da água em meios de reações de esterificação é bastante desejável, por deslocar progressivamente a reação para formação de éster e, obtendo o máximo de conversão dos substratos.

Tal mecanismo de partição de componentes está presente em qualquer sistema no qual ocorra a reação de esterificação. No caso da reação de esterificação ocorrer em sistema homogêneo, conforme maior proporção de substratos reaja, maior também será a formação de água e, igualmente, surgirá uma fase aquosa, porém, de maneira dispersa (menor quantidade). Essa mesma fase poderá reter o coproduto água, evitando, assim, a reação de hidrólise sobre os ésteres formados. Em reações de esterificação em sistema de ME, os álcoois hidrofóbicos são também favoráveis para o rendimento em razão do mesmo mecanismo de partição de componentes. Além de garantir a estabilidade dos nanoreatores (fase orgânica) frente a maior retenção de tais álcoois uma vez que são mais afins quimicamente desta fase, conseqüentemente, expulsa a água formada na esterificação para a fase contínua (aquosa).

Este fenômeno em MEs também já foi objetivo de estudo de outros pesquisadores, os quais apontam que o aumento da cadeia linear do álcool não só aumenta o rendimento de éster, como também mantém a estabilidade e a monodispersidade da emulsão nanométrica. Aschenbrenner *et al.* (2009) testaram, em ME, a esterificação enzimática entre ácidos carboxílicos (C7-C12) e álcoois ω -fenílicos (C1-C5). Constataram, pois, que a solubilidade dos álcoois em meio contínuo (aquoso) diminuía com o aumento da cadeia de carbono, assim como os diferentes ácidos carboxílicos.

De Barros *et al.* (2010) constataram o mesmo desempenho característico diante da avaliação da esterificação em ME para a síntese de hexanoato, heptanoato, octanoato, decanoato e oleato de etila ou de hexila. Neste trabalho, empregou-se catálise enzimática

(Lipase PS Amano), tendo sido observadas velocidades de esterificação maiores para 1-hexanol do que para etanol, ou seja, o álcool de caráter mais hidrofóbico (1-hexanol) se apresentou mais favorável à reação em razão da estabilidade do sistema e do biocatalisador.

Portanto, a partir dos estudos de Aschenbrenner *et al.* (2009) e de Barros *et al.* (2010) sugere-se que não existe apenas o efeito do tamanho da cadeia linear dos substratos sobre a solubilidade destes no sistema miniemulsionado, mas também sobre a atividade da enzima. Todavia, é importante salientar que nenhum desses autores realizou o estudo de ELL dos seus sistemas.

A seguir, tem-se a avaliação do *n*-hexadecano nos sistemas ternários avaliados nesta pesquisa. Lembrando que o *n*-hexadecano é um composto hidrofóbico e, comumente, empregado como estabilizante em MEs.

Sistemas quaternários

Conforme foi citado e justificado anteriormente na seção 2.2.2 Métodos experimentais – Determinação das linhas de amarração (*tie lines*), adicionou-se o *n*-hexadecano (em torno de 5% m/m_{total}) nos sistemas ternários e obtiveram-se pontos de equilíbrio de misturas quaternárias heterogêneas.

A Tabela 2.5 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido a 40°C (em fração mássica - w) para os sistemas quaternários: ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano (4). Nesta tabela tem-se a composição dos pontos de mistura avaliados, denominada de “Composição global” e as composições de suas respectivas fases em equilíbrio, representadas por “Fase orgânica” e “Fase aquosa”.

Tabela 2.5 Dados (em fração mássica - w) da composição dos pontos de mistura e de suas respectivas *tie lines* referentes aos sistemas quaternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano (4) a 40°C.

Tie lines

Composição global				Fase orgânica ⁱ				Fase aquosa ⁱ			
Ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) + <i>n</i> -hexadecano (4)											
w_1	w_2	$w_{3,1}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,1}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,1}$	w_4
0,3338	0,2848	0,3328	0,0486	0,5664	0,0752	0,2353	0,1231	0,0042	0,5538	0,4420	0
0,4755	0,4289	0,0475	0,0481	0,8137	0,0145	0,0402	0,1316	0,0016	0,9230	0,0754	0
0,4766	0,3045	0,1706	0,0483	0,7702	0,0289	0,1006	0,1003	0,0026	0,7374	0,2600	0
0,2572	0,2573	0,4377	0,0478	0,4399	0,1353	0,3351	0,0897	0,0261	0,4290	0,5449	0
0,2377	0,2389	0,4751	0,0483	0,3585	0,1686	0,4155	0,0574	0,0577	0,3648	0,5480	0,0295
0,1906	0,4799	0,2810	0,0485	0,7345	0,0267	0,1347	0,1041	0,0019	0,6658	0,3323	0
Ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) + <i>n</i> -hexadecano (4)											
w_1	w_2	$w_{3,2}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,2}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,2}$	w_4
0,3336	0,2860	0,3320	0,0484	0,4284	0,1180	0,3458	0,1078	0,0038	0,6752	0,3210	0
0,4745	0,4266	0,0517	0,0472	0,7705	0,0171	0,0526	0,1598	0,0014	0,9414	0,0572	0
0,4742	0,3032	0,1752	0,0474	0,6584	0,0433	0,1905	0,1078	0,0023	0,8388	0,1589	0
0,2572	0,2570	0,4376	0,0482	0,2673	0,2066	0,4376	0,0885	0,0346	0,5531	0,4123	0
0,1910	0,4764	0,2847	0,0479	0,4656	0,1032	0,3152	0,1160	0,0023	0,7224	0,2753	0
0,2522	0,6045	0,0955	0,0478	0,6840	0,0390	0,1114	0,1656	0,0023	0,9188	0,0789	0

ⁱ Os desvios padrões da composição do ácido oleico, da água e do *n*-hexadecano foram iguais a $\pm 0,0006$, $\pm 0,0004$ e $\pm 0,0067$ (fase orgânica); $\pm 0,0005$, $\pm 0,0107$ e ± 0 (fase aquosa), respectivamente.

Tabela 2.5 Dados (em fração mássica) da composição dos pontos de mistura e de suas respectivas *tie lines* referentes aos sistemas quaternários ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) / 2-propanol (3.2) / 1-butanol (3.3) / 1-hexanol (3.4) / octanol (3.5) + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano (4) a 40°C (continuação).

Tie lines

Composição global				Fase orgânica ¹				Fase aquosa ¹			
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) + <i>n</i> -hexadecano (4)											
w_1	w_2	$w_{3,3}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,3}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,3}$	w_4
0,3337	0,2854	0,3329	0,0480	0,3924	0,0734	0,4363	0,0979	0,0013	0,9803	0,0184	0
0,4750	0,4272	0,0497	0,0481	0,7396	0,0219	0,0935	0,1450	0	1,0000	0	0
0,4754	0,3035	0,1727	0,0484	0,5980	0,0457	0,2399	0,1164	0,0014	0,9947	0,0039	0
0,2573	0,2573	0,4372	0,0482	0,2746	0,0936	0,5290	0,1028	0,0012	0,9823	0,0165	0
0,1904	0,4753	0,2856	0,0487	0,2895	0,0762	0,4726	0,1617	0,0018	0,9722	0,0260	0
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) + <i>n</i> -hexadecano (4)											
w_1	w_2	$w_{3,4}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,4}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,4}$	w_4
0,1499	0,4990	0,3005	0,0506	0,2638	0,0469	0,5581	0,1312	0	1	0	0
0,4015	0,4992	0,0490	0,0503	0,7099	0,0198	0,1138	0,1565	0	1	0	0
0,1510	0,2999	0,4987	0,0504	0,1816	0,0525	0,6541	0,1118	0	1	0	0
0,2390	0,2379	0,4739	0,0492	0,2653	0,0447	0,5868	0,1032	0	1	0	0
0,4496	0,3994	0,1005	0,0505	0,6591	0,0264	0,1624	0,1521	0	1	0	0
0,3497	0,3998	0,2003	0,0502	0,5122	0,0330	0,3185	0,1363	0	1	0	0
Ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) + <i>n</i> -hexadecano (4)											
w_1	w_2	$w_{3,5}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,5}$	w_4	w_1	w_2	$w_{3,5}$	w_4
0,4493	0,3992	0,1003	0,0512	0,6081	0,0184	0,1658	0,2077	0	1	0	0
0,3493	0,3993	0,2007	0,0507	0,4706	0,0199	0,3149	0,1946	0	1	0	0
0,2494	0,3995	0,3010	0,0501	0,3496	0,0248	0,4897	0,1359	0	1	0	0
0,2385	0,2382	0,4754	0,0479	0,2502	0,0253	0,5812	0,1433	0	1	0	0
0,1503	0,2994	0,4996	0,0507	0,1753	0,0287	0,6686	0,1274	0	1	0	0
0,0515	0,3998	0,4988	0,0499	0,0645	0,0292	0,7929	0,1134	0	1	0	0

¹ Os desvios padrões da composição do ácido oleico, da água e do *n*-hexadecano foram iguais a $\pm 0,0006$, $\pm 0,0004$ e $\pm 0,0067$ (fase orgânica); $\pm 0,0005$, $\pm 0,0107$ e ± 0 (fase aquosa), respectivamente.

Ao comparar os resultados da Tabela 2.5 (sistemas quaternários, com *n*-hexadecano) com Tabela 2.2 (sistemas ternários), especialmente as frações mássicas dos álcoois na fase aquosa ($w_{3,1}$, $w_{3,2}$, $w_{3,3}$, $w_{3,4}$ e $w_{3,5}$), percebe-se que o *n*-hexadecano causou a redução gradativa (até a zero) dos teores de 1-butanol, 1-hexanol e octanol na fase aquosa. Enquanto que para o etanol e o 2-propanol essa redução não se expressou de maneira precisa, pois as suas frações na fase aquosa dos sistemas quaternários apresentaram faixas de 0,0754-0,5480 e 0,0572-0,4123, respectivamente; já nos sistemas ternários as faixas destas frações foram 0,1331-0,5066 e 0,1033-0,3335. Em si tratando deste aspecto, faz-se necessário a análise dos coeficientes de partição e de seletividades que serão abordados logo após os resultados dos modelos termodinâmicos.

As correlações obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC estão apresentadas na Tabela 2.6, contendo a estimação dos parâmetros de interação binários do *n*-hexadecano (4) com os compostos presentes no sistema – ácido oleico (1), água (2) e álcool (3) – e os seus desvios em relação ao experimental. Estes desvios foram obtidos pela raiz quadrática média (RMSD), Equação 2.9 já descrita na seção dos *Sistemas ternários*.

Tabela 2.6 Parâmetros de interação binária entre o *n*-hexadecano (4) e os compostos presentes no sistema, e o RMSD obtidos pelos modelos NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) e UNIQUAC dos sistemas ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1)/ 2-propanol (3.2)/1-butanol (3.3),/1-hexanol (3.4)/octanol (3.5) + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano (4) a 40°C.

<i>NRTL</i>	<i>i-j</i>	$\Delta g_{ij} / \text{K}$	$\Delta g_{ji} / \text{K}$	α_{ij}	<i>RMSD</i>
	1-4	-1275,35	3271,83		
	2-4	1763,25	264,27		
	3.1-4	1131,97	1727,72		1,56
	3.2-4	-874,87	3491,02	0,2	2,19
	3.3-4	-38,87	-1813,45		0,67
	3.4-4	606,70	-2862,83		0,52
	3.5-4	81,64	-2057,22		1,60
<i>UNIQUAC</i>	<i>i-j</i>	$\Delta u_{ij} / \text{K}$	$\Delta u_{ji} / \text{K}$		
	1-4	-43,07	-29538		
	2-4	155,86	640,54		
	3.1-4	-205,39	61,03		1,23
	3.2-4	-410,64	-98,01	-	2,27
	3.3-4	-601,42	-295,64		0,59
	3.4-4	-194,87	-245,80		0,56
	3.5-4	-289,79	-265,89		1,65

Os valores de *r* e *q* foram obtidos de Magnussen *et al.* (1981). Os parâmetros foram ajustados da seguinte forma $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/R$ e $\Delta u_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/R$.

A Tabela 2.6 apresenta os baixos valores para os desvios dos modelos ($\text{RMSD}_{\text{NRTL}} = 0,52\text{-}2,19$ e $\text{RMSD}_{\text{UNIQUAC}} = 0,56\text{-}2,27$), que demonstram a boa aproximação dos modelos aos dados experimentais. Entretanto, estes desvios se apresentaram ligeiramente maiores do que os desvios encontrados para os sistemas ternários ($\text{RMSD}_{\text{NRTL}} = 0,27\text{-}1,29$ e $\text{RMSD}_{\text{UNIQUAC}} = 0,40\text{-}1,40$).

Nota-se também que ordem crescente de RMSD foi igual para ambos os modelos, sendo o menor desvio para 1-hexanol e o maior para 2-propanol.

Deve-se notar que estes sistemas quaternários são mais complexos por possuírem um hidrocarboneto parafínico (alcano) constituído de dezesseis átomos de carbono, o *n*-hexadecano (C₁₆H₃₄). Sabe-se ainda que as interações moleculares se dão prontamente apenas

entre compostos afins (de acordo com a sua polaridade) e se não houver impedimento estérico frente à isometria da molécula e/ou ao tamanho da molécula. Logo, compreendem-se os maiores desvios RMSD dos modelos em descrever a interação do *n*-hexadecano com os álcoois polares (C2 e C3), e com o álcool de cadeia longa (C8), os quais apresentaram os maiores desvios.

Nas Figuras 2.14-2.18, percebe-se que os modelos (NRTL e UNIQUAC) descreveram satisfatoriamente grande parte dos dados experimentais, visto que os dados de ELL - *tie lines* - experimentais (■) são cruzados pelos modelos (- - - NRTL; ... UNIQUAC).

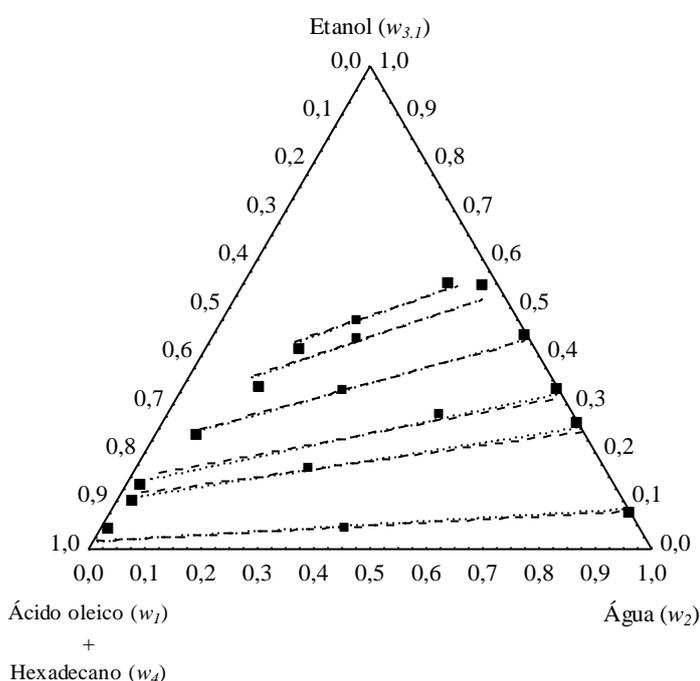


Figura 2.14 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) + *n*-hexadecano (4) a 40 °C: ■ *tie line* experimental; - - - *tie line* calculada pelo modelo NRTL; ··· *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

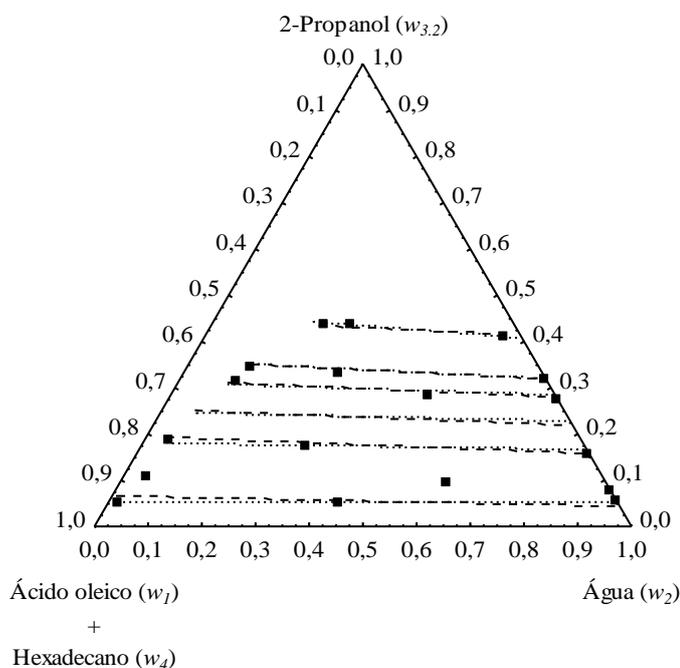


Figura 2.15 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) + *n*-hexadecano (4) a 40 °C: ■, *tie line* experimental; --- *tie line* calculada pelo modelo NRTL; ··· *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Os diagramas para etanol e 2-propanol (Figuras 2.14 e 2.15), em geral, possuem características de imiscibilidade semelhantes (i.e., regiões bifásicas com proporções similares dos componentes). A adição de *n*-hexadecano provocou mudanças sutis em relação à partição destes álcoois. Como já mencionado, observou-se, por outro lado, maiores concentrações destes álcoois na fase aquosa ($w_{3,1}$ e $w_{3,2}$ nas Tabelas 2.2 e 2.5). No entanto, esta avaliação será melhor analisada através da seletividade relativa de cada álcool, abordada logo após a apresentação de todos os diagramas.

Notam-se ligeiras discordâncias dos modelos termodinâmicos para 2-propanol (Figura 2.15). Os modelos não estimaram um ponto experimental, porém, outra *tie line* e esta correspondente a uma mistura com maior teor de 2-propanol e com maior concentração desse álcool na fase aquosa. Isto demonstra que o modelo estimou maiores teores de álcool na fase aquosa do que a determinação experimental.

Por outro lado, para que se evite este tipo discordância por parte dos modelos termodinâmicos é interessante que se aumente a faixa de busca da função objetivo.

Na Figura 2.16 é demonstrado que a concentração de álcool na fase orgânica continua crescente com o aumento da cadeia do álcool.

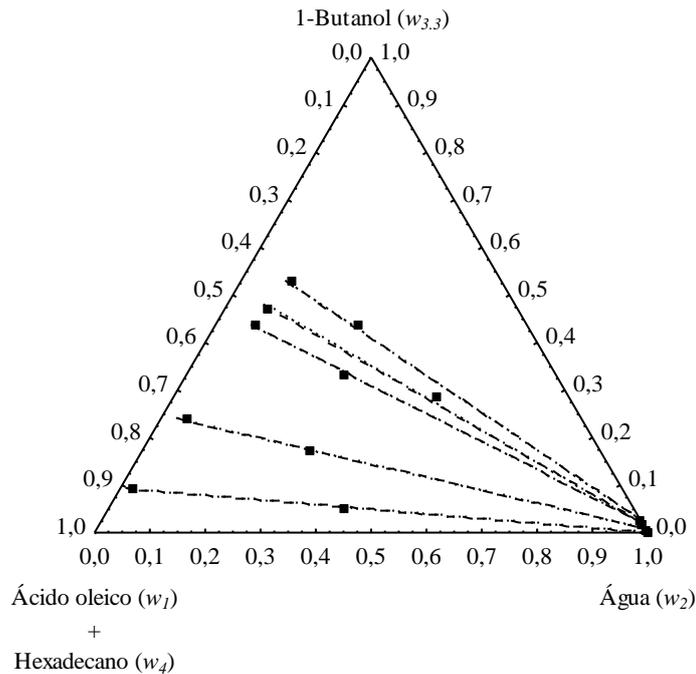


Figura 2.16 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) + *n*-hexadecano (4) a 40 °C: ■ *tie line* experimental; - - *tie line* calculada pelo modelo NRTL; ... *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Para 1-butanol (Figura 2.16), a solubilidade do álcool na fase aquosa decai consideravelmente, pois, apresenta no máximo 3% (m/m) de 1-butanol, e é desprezível para os sistemas com 1-hexanol e octanol ($w_{3,4}$ e $w_{3,5}$ iguais a zero). Ao mesmo tempo, os modelos realizam a predição de todos os pontos experimentais dos sistemas com 1-butanol e 1-hexanol. Para octanol, um ponto não foi predito e, sim, outro foi calculado. Por consequência, para os modelos NRTL e UNIQUAC, esse álcool apresentou maiores desvios do que os demais álcoois hidrofóbicos (RMSD aproximados de 1,6 e 1,65, respectivamente).

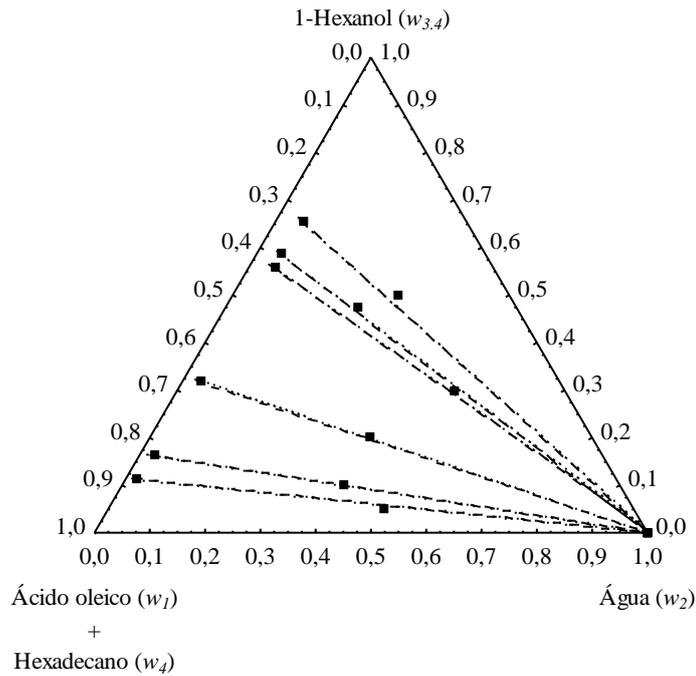


Figura 2.17 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) + *n*-hexadecano (4) a 40 °C: ■ *tie line* experimental; --- *tie line* calculada pelo modelo NRTL; - · - *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

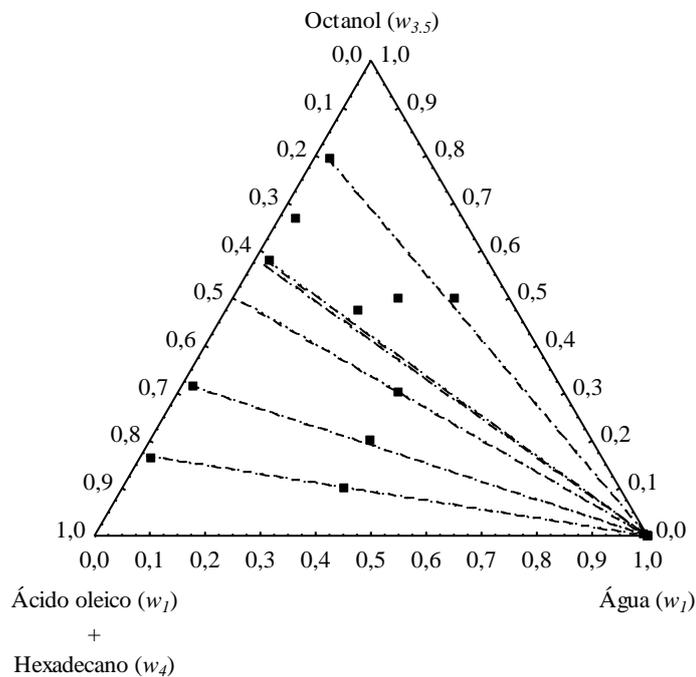


Figura 2.18 Diagrama para o ELL de ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) + *n*-hexadecano (4) a 40 °C: ■ *tie line* experimental; --- *tie line* calculada pelo modelo NRTL; - · - *tie line* calculada pelo modelo UNIQUAC.

Diante dos três últimos diagramas, compreende-se que o *n*-hexadecano favorece a imiscibilidade do álcool na fase aquosa quando este possui quatro carbonos, garantindo até a total imiscibilidade para um álcool com seis ou mais carbonos. Isto é, as frações de 1-butanol, 1-hexanol e octanol ($w_{3,3}$, $w_{3,4}$ e $w_{3,5}$, respectivamente) se apresentam de forma decrescente na fase aquosa, logo, de forma contrária na fase orgânica, principalmente devido à crescente hidrofobicidade do álcool com o aumento da cadeia carbônica.

Na Tabela 2.7 e na Figura 2.19 é possível observar o comportamento experimental da S_{Rorg} dos sistemas quaternários, exceto para 1-hexanol e octanol. Pois, esses dois álcoois não foram identificados na fase aquosa (0%), vide a Tabela 2.5. Por sua vez, não foi possível calcular o coeficiente de distribuição K_{D_i} (Equação 2.10) e, por consequência, o S_{Rorg} (Equação 2.11). Não obstante, através do modelo NRTL, identificaram-se frações desses álcoois na fase aquosa e, então, pôde-se obter o comportamento modelado da S_{Rorg} para todos os álcoois.

Tabela 2.7 Os valores experimentais e do modelo NRTL referentes à seletividade relativa do álcool sobre a água na fase orgânica (ácido oleico) (S_{Rorg}) para os sistemas quaternários a 40 C.

$W_{aq}^{Álc.Exp. i}$	$S_{Rorg}^{Exp.}$	$W_{aq}^{Álc.NRTL ii}$	S_{Rorg}^{NRTL}
Ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3.1) + <i>n</i> -hexadecano (4)			
7,54E-02	3,39E+01	1,89E-02	5,22E+01
2,60E-01	9,87	1,18E-01	1,07E+01
3,32E-01	1,01E+01	1,58E-01	7,54E
4,42E-01	3,92	2,48E-01	4,42
5,45E-01	1,95	3,60E-01	2,68
5,48E-01	1,64	4,29E-01	2,00
Ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) + <i>n</i> -hexadecano (4)			
5,72E-02	5,06E+01	4,36E-02	1,97E+02
1,59E-01	2,32E+01	1,57E-01	2,73E+01
7,89E-02	3,33E+01	2,21E-01	1,43E+01
2,75E-01	8,01	2,81E-01	8,51
3,21E-01	6,16	3,21E-01	6,15
4,12E-01	2,84	4,16E-01	2,82
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) + <i>n</i> -hexadecano (4)			
3,90E-03	1,34E+03	2,83E-04	3,87E+04
1,65E-02	3,36E+02	7,06E-03	1,18E+03
1,84E-02	3,17E+02	2,16E-02	3,37E+02
2,60E-02	2,32E+02	2,29E-02	2,95E+02
0	NI	2,91E-02	2,24E+02
Ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) + <i>n</i> -hexadecano (4)			
		6,73E-06	1,07E+06
		4,60E-05	1,98E+05
0	NI ⁱⁱⁱ	7,20E-04	2,00E+04
		3,13E-03	5,72E+03
		4,83E-03	3,81E+03
		5,19E-03	3,57E+03
Ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) + <i>n</i> -hexadecano (4)			
		7,50E-05	1,73E+05
		6,65E-04	2,91E+04
0	NI	9,92E-04	2,80E+04
		1,78E-03	1,45E+04
		2,51E-03	1,12E+04
		3,70E-03	8,74E+03

ⁱ Fração mássica do álcool na fase aquosa obtida experimentalmente. ⁱⁱ Fração mássica do álcool na fase aquosa calculada pelo modelo NRTL. ⁱⁱⁱ Não identificado.

Por meio dos dados apresentados na Tabela 2.7, conclui-se que o caráter de seletividade da fase orgânica de todos os sistemas só é possível pelo modelo NRTL (S_{Rorg}^{NRTL}), pois o

modelo ainda pôde estimar frações de álcool bem inferiores (até 10^{-5}) na fase aquosa. Ao passo que a determinação analítica deste trabalho obteve para tais frações o mínimo de 10^{-3} . Desta forma, considerando-se apenas a S_{Rorg}^{NRTL} obtida para ambos os tipos de sistemas (ternário – 2.4 e quaternário – Tabela 2.7), constata-se que o *n*-hexadecano resultou em uma maior seletividade da fase orgânica para todos os álcoois, exceto para 2-propanol.

Contrapondo diretamente os valores máximos da S_{Rorg}^{NRTL} obtidos dos sistemas quaternários e ternários, evidencia-se ainda mais a favorável ação do *n*-hexadecano em reter o álcoois de cadeia linear na fase orgânica. Estes valores, contrapostos (sistema quaternário/sistema ternário), são 5,22E+01/1,67E+01; 1,97E+02/3,60E+02; 3,87E+04/1,81E+03; 1,07E+06/6,27E+03 e 1,73E+05/1,94E+05 para etanol; 2-propanol; 1-butanol; 1-hexanol e octanol, respectivamente.

Portanto, o ELL destes sistemas demonstra o efeito positivo de tal agente hidrofóbico (*n*-hexadecano) sobre as reações de esterificação. Nos sistemas de MEs a ação do *n*-hexadecano é de reduzir o particionamento dos álcoois lineares da fase dispersa/orgânica para a fase contínua/aquosa, i.e., de diminuir a degradação difusional das micelas/gotas (efeito *Ostwald ripening*) (LANDFESTER, 2006). Pode-se, assim, compreender também o comportamento de equilíbrio do *n*-hexadecano em MEs.

Na Figura 2.19, está apresentado o comportamento (experimental e/ou modelado) da seletividade relativa da fase orgânica (contendo *n*-hexadecano) para os cinco álcoois.

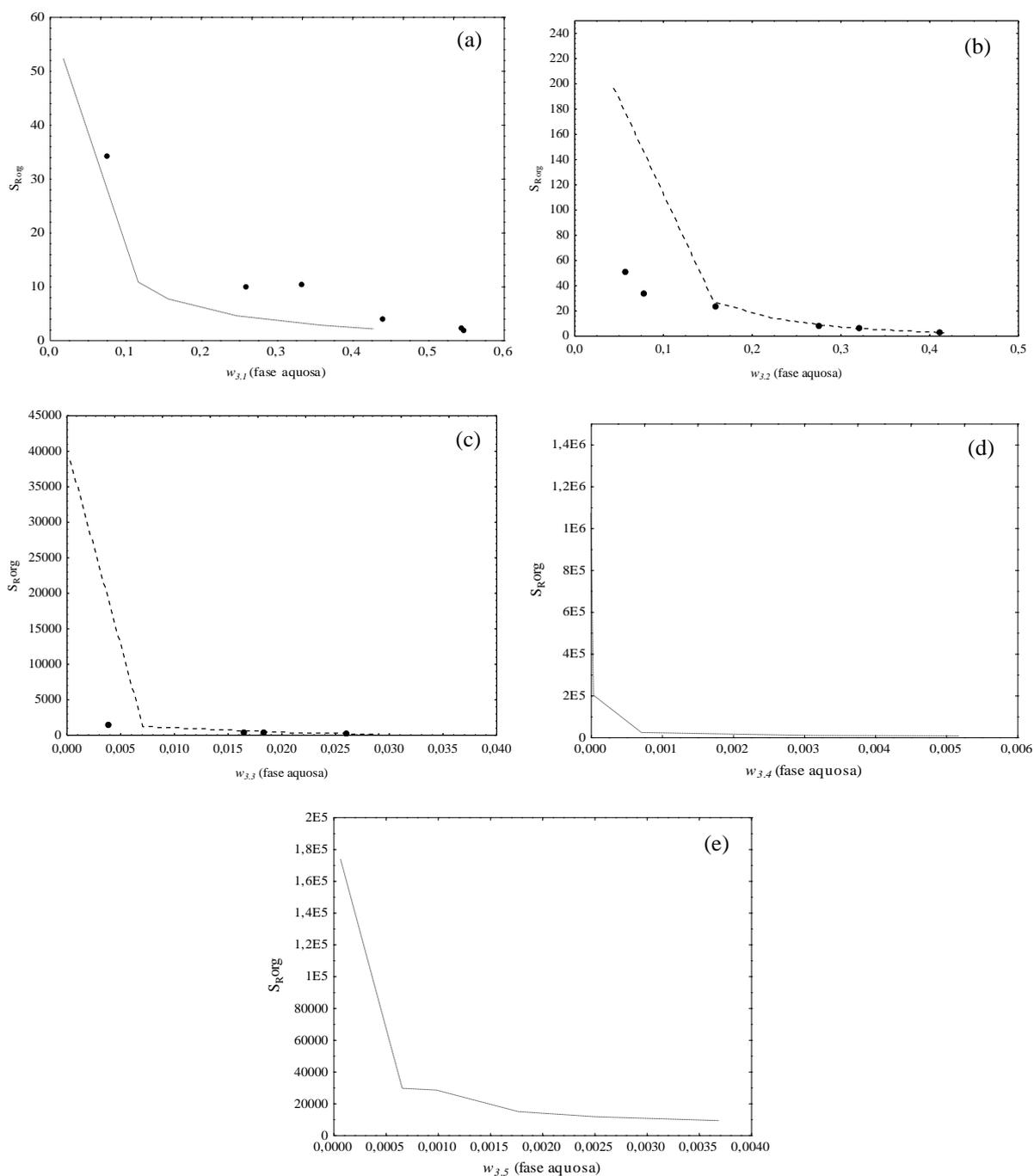


Figura 2.19 Seletividade relativa do (a) etanol (3.1)/ (b) 2-propanol (3.2)/ (c) 1-butanol (3.3)/ (d) 1-hexanol (3.4)/ (e) octanol (3.5) em relação à água (2) na fase orgânica (ácido oleico) do sistema quaternário – (●) experimental e (---) equação NRTL.

Na Figura 2.19 (a) observa-se que o modelo NRTL (---) e prediz o comportamento experimental (●) de $S_{R,org}$ do etanol. Já para 2-propanol – Figura 2.19 (b) – o modelo se ajustou à maioria dos dados, exceto para as seletividades experimentais máximas. A

extrapolação do modelo foi esperada visto que o mesmo tinha estimado na fase aquosa frações de álcool bem inferiores às frações determinadas analiticamente. Além disso, na Tabela 2.7 se observa uma elevada $S_{R_{org}}$ para $w_{aq}^{Álcool} = 0,044$, porém, para $w_{aq}^{Álcool} = 0,16$ a $S_{R_{org}}$ é bastante reduzida (cerca de 86%) e aproxima-se da sua constância, até se tornar nula.

Para 1-butanol – Figura 2.19 (c) – a extrapolação do modelo chega a ser bem maior (dez vezes o valor máximo experimental da $S_{R_{org}}$), sugerindo que o limite de detecção das técnicas aplicadas não abrange frações abaixo de 0,01. Ao mesmo tempo, a redução da seletividade é mais sensível, i.e., quando $w_{aq}^{Álcool}$ aumenta apenas 0,01 (de 2,84E-04 para 7,06E-03) a seletividade reduz aproximadamente 97%, e, de maneira constante, tende a zero.

Para 1-hexanol e octanol – Figuras 2.19 (d) e (e), onde os valores de $S_{R_{org}}$ só foram possíveis ser obtidos através do modelo NRTL, observam-se frações ainda menores de álcool na fase aquosa ($< 0,001$). O K_{D_i} da água em tais fases orgânicas é a partir da escala de 10^{-2} e, em contrapartida, o K_{D_i} destes álcoois é a partir da escala de 10^3 . Logo, a $S_{R_{org}}$ dos mesmos é bastante sensível e rapidamente se torna nula com as variações das frações (de 10^{-6} para 10^{-3}).

A partir da capacidade seletiva das fases orgânicas dos sistemas avaliados, confirmou-se que o *n*-hexadecano retém o álcool na fase orgânica, principalmente quando esse for de caráter apolar (1-butanol, 1-hexanol e octanol). Para o etanol, a $S_{R_{org}}$ máxima (experimental e modelada) não foi tão superior em relação às obtidas nos sistemas sem adição de *n*-hexadecano, enquanto que o 2-propanol apresentou uma redução para a seletividade de 123 para 50,6. Isto confirma um dos principais critérios do ELL, a isofugacidade, e isto só acontece com o alcance da interação estável entre todos os componentes de cada fase, ou seja, o *n*-hexadecano interage mais facilmente com o ácido oleico do que com os álcoois de caráter polar, especialmente se um destes causarem o impedimento estérico (2-propanol).

No entanto, de maneira geral, as propriedades de distribuição dos componentes de interesse e a seletividade da fase orgânica foram dimensionadas pelo modelo NRTL mesmo com a limitação das técnicas analíticas. Isto mostra que o modelo atendeu à predição da $S_{R_{org}}$ de todos os sistemas de forma coerente.

De outra forma e complementar, ao considerar a complexidade dos sistemas quaternários e a presença de álcoois práticos de baixa pressão de vapor, o uso de modelos que combinem os parâmetros sovato-cromáticos torna-se interessante para os estudos posteriores,

conforme outros autores fizeram (SENOL 2004 e 2005; USLU *et al.*, 2008; GILANI *et al.*, 2012).

3. REAÇÕES HOMOGÊNEAS DE ESTERIFICAÇÃO

3.1 Revisão da literatura

Nas reações químicas homogêneas, há uma única fase (gás, líquido ou sólido), ou seja, a presença de um solvente não é obrigatória, caso a mistura dos substratos com o catalisador apresente apenas uma fase. A saber, quando os reagentes, os intermediários estáveis e os produtos da reação estão dentro de uma única fase são chamadas de reação homofásica (CHERNYI, 2004).

Os ésteres apresentam diversas aplicações na indústria. Geralmente, os *flavors* de frutas são derivados de ácidos de alquila curtos e médios, enquanto que dos ácidos de alquila médios derivam os emolientes (CHANG *et al.*, 2005; SCHRADER *et al.*, 2004). Para os ésteres de ácidos de cadeia longa (C18, por exemplo), a depender do álcool, podem ser utilizados também como emolientes. Mas, se for utilizado metanol ou etanol, esses ésteres alquil de ácido oleico podem interessar à indústria de combustível, como biodiesel.

Em se tratando dos sistemas avaliados neste trabalho, além de saber da aplicação do oleato de etila como biodiesel (BARABÀS e TODORUT, 2011), é importante também conhecer as características e aplicações dos demais ésteres provenientes das reações entre os álcoois estudados e o ácido oleico:

- a) Oleato de isopropila: possui excelentes propriedades de solvência. São úteis para obtenção de tintas de impressão (*de-inking of rollers*) e como lubrificantes (Ex.: Esterol^{131TM}, Vicchem);
- b) Oleato de butila: também possui uma boa solvência e é utilizado na indústria de cosméticos (batons, pulverizadores para o cabelo, solubilizante para cremes e loções, lubrificante antiestático, antiespumante e plastificante natural); de têxtil (lubrificação); de couro; como fonte de carbono nos caldos de cultura de antibióticos e como inibidores de oxidação. Exemplo de comercialização o Esterol^{142TM} (Vicchem);
- c) Oleato de hexila: compõe os lubrificantes ou pode ser utilizado isoladamente.
- d) Oleato de octila: é também um agente lubrificante.

Enfim, a solvência é a característica primordial destes ésteres, além de serem biodegradáveis e de possuírem baixa toxicidade. Portanto, esses dois últimos fatores sintetizam a principal vantagem destes ésteres, que apresentam-se como uma valiosa alternativa sustentável para os lubrificantes originários do petróleo.

A natureza do meio reacional tem uma significativa influência sobre a reação de esterificação (CERNIA *et al.*, 1998). Desde os anos 90 a maioria das reações ocorre em solventes orgânicos devido a pouca solubilidade dos reagentes em água (VERMUË e TAMPER, 1995). Todavia, tem-se o interesse de reduzir o uso de solventes orgânicos ou até de eliminá-los, em razão da indesejável presença de resíduos destes nos produtos e, até de evitar a desnaturação ou inibição das enzimas, caso essas sejam aplicadas como biocatalisadores (GANDHI *et al.*, 2000). Além disso, Ran *et al.* (2008) destacaram que muitos solventes são proibidos em aplicação farmacêutica e de alimentos frente a sua toxicidade.

A esterificação direta de ácido carboxílico e álcool, bem como a transesterificação de éster e álcool desempenham um papel importante na produção de ésteres orgânicos (OTERA *et al.*, 2003), desde que sejam incrementadas a velocidade de reação e a conversão. Para isso, tem-se colocado um dos reagentes em excesso ou removido o(s) coproduto(s) (a água ou o álcool) dos produtos, o que faz o equilíbrio se deslocar para o lado dos produtos. Além disso, tem crescido o interesse por pesquisas a respeito das reações de esterificação utilizando ácidos graxos e álcoois de cadeias longas e curtas (ZHANG *et al.*, 2004; HWU *et al.*, 2004).

As reações de acoplamento de halogenetos de alquila com nucleófilos estão entre os protocolos mais utilizados para a formação de ligação carbono-carbono em síntese orgânica. A reação pode ainda ser melhorada sob ponto de vista da eficiência do átomo, quando os álcoois são utilizados como substratos, em vez de halogenetos de alquila, como no caso presente – em que a água é gerada como o único subproduto das reações. No entanto, a ativação catalítica dos álcoois é difícil, devido à fraca capacidade de saída do grupo hidroxila, e como solução, uma quantidade em excesso de um ácido de Brønsted ou uma quantidade estequiométrica de um ácido de Lewis é frequentemente necessária para promover as reações (GULLICKSON e LEWIS, 2003). Quando se utiliza um ácido de Brønsted como catalisador, esta reação recebe o nome de Esterificação de *Fischer*. O mecanismo da esterificação de *Fischer* é apresentado na Figura 3.1:

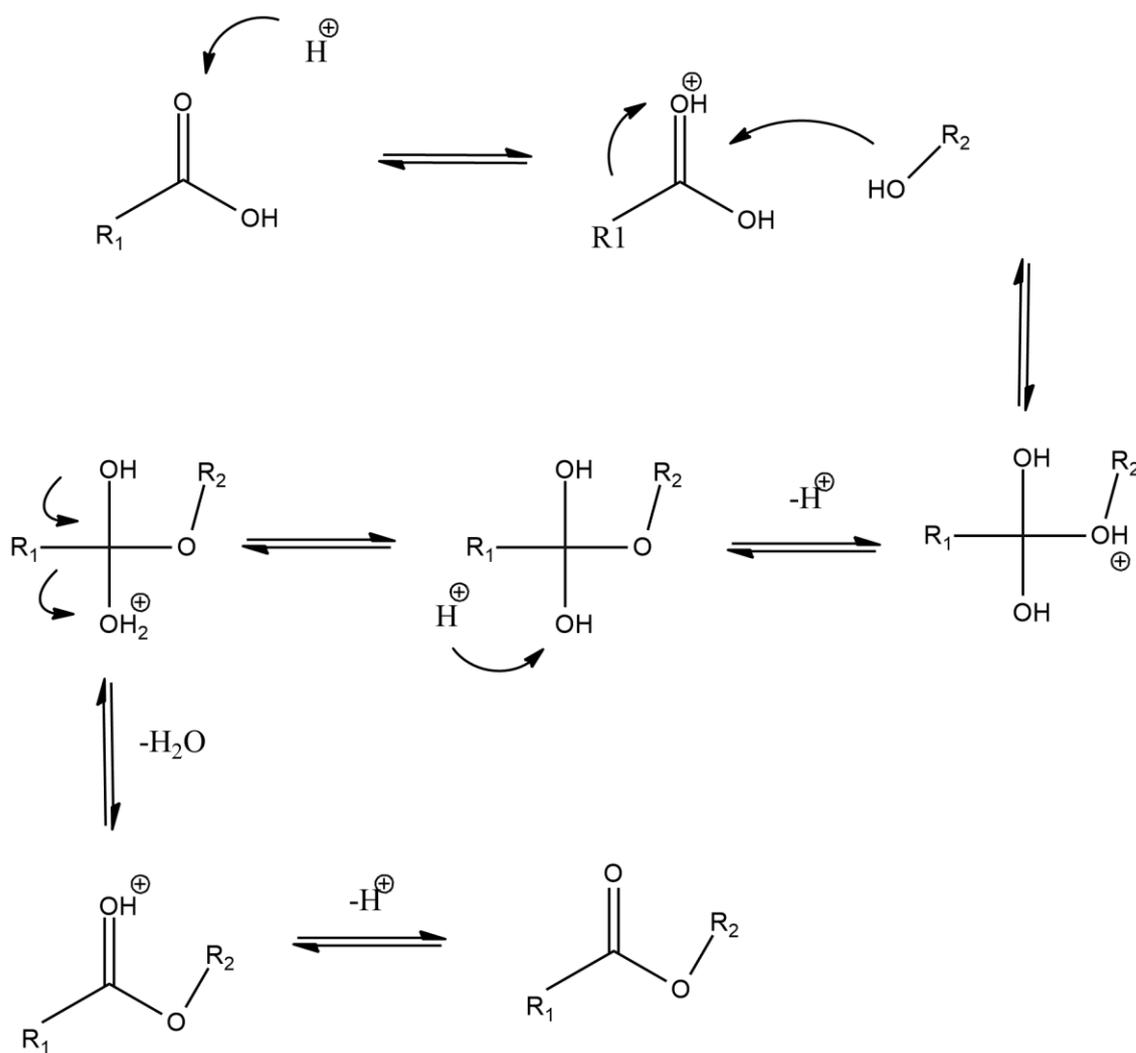


Figura 3.1 Mecanismo geral da esterificação de *Fischer* (FERNANDES *et al.*, 2013 apud FISCHER e SPEIER, 1895).

Não obstante, o desenvolvimento de um procedimento para as substituições nucleofílicas de álcoois utilizando quantidades catalíticas de ácidos de Brønsted ou de Lewis é altamente desejável e, conseqüentemente, tem-se relatado um número de métodos catalíticos para a promoção deste processo em sistemas de solventes orgânicos (MOTOKURA *et al.*, 2006).

Um dos maiores requisitos para um processo industrial é a rápida velocidade de reação a fim de atender às exigências tecnológicas e de competitividade (HASAN *et al.*, 2006; JAEGER e REETZ, 1998). A utilização de água como meio de reação tem recebido considerável atenção na síntese orgânica devido às diversas vantagens do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança (LI, 2005). Além disso, devido à unicidade das propriedades físicas e químicas da água, verificou-se que as reações em água podem facilitar

o acesso aos diferentes padrões de reatividade e de seletividade em comparação com aqueles observados em solventes orgânicos comuns (LINDSTRÖM e ANDERSSON, 2006).

Atualmente, a esterificação convencional se dá como reação homogênea e a água gerada é removida por evaporação, por reação submetida a vácuo (LINKO *et al.*, 1995; STEINKE *et al.*, 2001; HU *et al.*, 2006; IRIMESCU *et al.*, 2003; AFANADOR *et al.*, 2012) ou pela adição de zeólitas ou sais (agente ligantes de água) (EBATA *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010; YIN *et al.*).

Em contrapartida, os catalisadores do tipo ácido de Brønsted não são muito explorados em reações de esterificação homogênea com álcoois de diferentes cadeias. Deste tipo de catalisadores, o comumente empregado na indústria é o ácido sulfúrico concentrado e, na pesquisa científica, tem-se avaliado o DBSA em sistemas emulsionados, por possuir também uma propriedade surfactante. Por consequência, decidiu-se aprofundar a aplicação de ambos catalisadores em reações de esterificação homogêneas e, em paralelo, o efeito do álcool nesses sistemas. Nas seções seguintes é possível verificar a fundamentação teórica de cada catalisador, incluindo as pesquisas relacionadas, e a abordagem dos resultados obtidos associando-os ao estudo de ELL discutido no Capítulo 2.

3.1.1 Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

A reação de esterificação é geralmente conduzida utilizando o H_2SO_4 como catalisador. O H_2SO_4 é utilizado porque é um ácido forte, i.e., capaz de liberar mais espécies de H^+ para protonar a parte carboxílica do ácido graxo, sendo a etapa que determina a velocidade da reação (ARANDA *et al.*, 2008).

Para que se possa alcançar um alto rendimento na reação de esterificação, é necessário que a água formada seja removida continuamente da mistura reacional. A remoção de água pode ser conseguida utilizando adsorventes seletivos, tais como zeólito 3A (LUCENA *et al.*, 2008). De outro modo, o uso de etanol comercial (96%) em esterificação de ácido graxo tem sido um desafio técnico. A presença de água no reagente resulta em velocidades de reação ainda mais inferiores.

A quantidade utilizada de H_2SO_4 como catalisador está relacionada à formação de H^+ , o qual catalisa a reação (TESSER *et al.*, 2005). Desse modo, a velocidade da reação é diretamente proporcional à quantidade de catalisador. Os resultados apresentados por Lucena *et al.* (2011) confirmaram que a reação é também limitada pela concentração do catalisador.

A Tabela 3.1 a seguir apresenta alguns trabalhos na literatura indicando a eficiência na reação de esterificação de ácido oleico com álcool.

Tabela 3.1 Reações de esterificação em meio homogêneo de ácido oleico com álcool via ácido sulfúrico (essencialmente).

Condição	RM Álcool:Ácido oleico	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%, m/m)	Referência
Reator acoplado a uma coluna de adsorção (90 – 100 °C)	3:1	1% (m/m) ácido sulfúrico	1	99,9	LUCENA <i>et al.</i> (2011)
Irradiação ultrassônica (60 °C)	3:1	5% (m _{total}) ácido sulfúrico	1	87	HANH <i>et al.</i> (2009)
Micro reator – 120 psig N ₂	10:1	2.0% (m _{total}) TiOSO ₄ ¹	7	79	AFANADOR <i>et al.</i> (2012)
Agitação magnética (55 °C)	6.126 (álcool:óleo c/ ácido oleico)	2,261% (m/m) ácido sulfúrico	5	96	MARCHETTI e ERRAZU (2008)
Com coluna de adsorção (zeólita 3A) (100 °C)	3:1 (álcool:óleo)	1% (m _{total}) ácido sulfúrico	1,67	99	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2010)

¹Solução de oxissulfato de titânio (IV), fonte comercial.

A partir da Tabela 3.1 deduz-se que altos rendimentos podem ser obtidos por reações homogêneas e em tempos relativamente curtos na presença de ácido sulfúrico. Todavia, não foram observados trabalhos com enfoque em outros álcoois, nem em estudos sobre o particionamento dos componentes entre as fases orgânica e aquosa, coexistentes neste tipo de reação. Com isso, nota-se também a necessidade de avaliar a reação de esterificação de ácido graxo com álcoois de diferentes tamanhos utilizando o ácido sulfúrico concentrado.

3.1.2 Ácido 4-dodecilbenzenosulfônico (DBSA, 4-dodecylbenzenesulfonic acid)

O DBSA é um surfactante (sintético) não iônico e possui o HLB em torno de 12 e 14 (com características umectantes e emulsificantes) (BORSATO *et al.*, 1999). Logo, quando aplicado em ME, sugere-se que este seja misturado primeiramente em água.

O comprimento da cadeia do ácido *p*-dodecilbenzenosulfônico (DBSA) é de C12-C18 (igualmente distribuída, de peso molecular médio de 326,49 g.mol⁻¹). O surfactante DBSA é um líquido viscoso, de cor castanha, higroscópico (absorve umidade), estável sob temperaturas e pressões normais e não é solúvel em água. O seu CMC (concentração micelar crítica) é de 4.6 mM.L⁻¹ (MIMANNE *et al.*, 2012). A seguir, na Figura 3.2, é exibida a sua estrutura molecular.

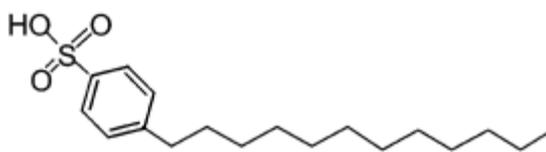


Figura 3.2 Estrutura molecular do ácido *p*-dodecilbenzenosulfônico – DBSA (TAKASU *et al.*, 2006).

De acordo com Song *et al.* (2008), este catalisador é um catalisador ácido de Brønsted-surfactante (BASC). Han e Chu (2005) verificaram que o DBSA age como surfactante e catalisador ácido na esterificação em sistema de microemulsão, e tiveram uma notável conversão para as condições relativamente brandas. Sendo assim, percebe-se que o DBSA pode agir como um catalisador ácido que ativa um substrato, e como um surfactante que forma uma microemulsão estável de substratos insolúveis em água (MANABE e KOBAYASHI, 1999).

Manabe *et al.* (2002) foram um dos pioneiros em descobrir que esterificações entre álcoois e ácidos carboxílicos podem ocorrer diretamente na água quando se aplica o DBSA. Pois, verificou-se que o DBSA atua na interface e, nesse caso, não é necessária a remoção do coproduto água. Manabe *et al.* (2002) estudaram a esterificação de compostos monofuncionais hidrofóbicos em fase contínua aquosa, e da cinética de esterificação com diferentes catalisadores ácidos se demonstrou que os mais hidrofóbicos foram os mais efetivos. Esses compostos eram adsorvidos na superfície da micela e a catálise da reação se dava na interface. Com efeito, concluíram que compostos como DBSA podem desempenhar o papel de surfactante e de catalisador de uma reação de esterificação ('CATASURF'). Os autores verificaram também que o rendimento de esterificação aumentava com o nível de hidrofobicidade dos reagentes ou com a diminuição da temperatura. Logo, deduziram que os altos rendimentos da esterificação se deviam aos domínios hidrofóbicos formados, onde ocorre a reação. Além de se observar que a água que é formada pela esterificação não é solúvel nesses domínios e, então, é expelida (Figura 3.3), mesmo para uma grande quantidade de água, sendo esta a fase contínua.

Assim, em comparação com as reações entre os reagentes completamente solúveis em água, o equilíbrio da reação é deslocado para a formação de éster. Os autores também descobriram que o rendimento diminuía com o aumento da quantidade de CATASURF e

relacionaram isto à diminuição do tamanho de partícula, sugerindo que a maior área da superfície entre reagentes e água favorecia a hidrólise.

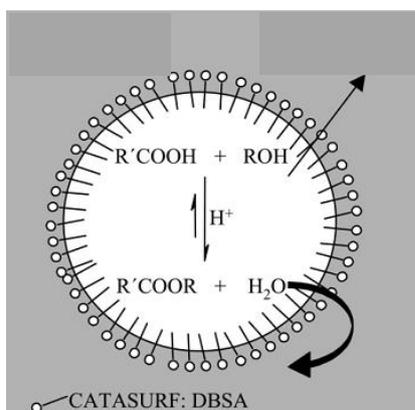


Figura 3.3 Princípio da síntese de éster em meio aquoso com um catalisador tipo-surfactante – DBSA (BARRÈRE e LANDFESTER, 2003).

Portanto, Shirakawa e Kobayashi (2007), sabendo da eficiência do DBSA em catalisar as esterificações de ácidos carboxílicos com álcoois e eterificação de álcoois em água (MANABE *et al.*, 2002), se interessaram pela ligação carbono-carbono desidratante catalisada por DBSA que permite a reação em água (MANABE *et al.*, 2001a).

A realização de uma reação em um sistema de emulsão representa uma vantagem especial sobre o substrato, um critério fundamental para aplicações técnicas, pois a solubilidade substrato não é mais limitada como nas reações homogêneas. As gotículas de óleo contidas dentro do processo atuam essencialmente como micro superfícies ou como nanoreatores; e a concentração do substrato está fortemente relacionada com a área de superfície (GRÖGER *et al.*, 2006).

Ao contrário do H_2SO_4 , que é solúvel na fase aquosa, o DBSA é hidrofóbico. I.e., o DBSA ou é adsorvido na superfície ou localiza-se no núcleo das gotículas, aumentando a sua ação catalítica sobre a reação de interesse, seja de esterificação ou de hidrólise. Mazouzi-Sennour e Henry (2014) usaram também esta mistura de sulfonato de alquil benzeno linear (agente surfactante aniônico) com H_2SO_4 como catalisador ácido da hidrólise do óleo de palma abaixo de $100^\circ C$.

Todos estes estudos a respeito das reações de esterificação com DBSA são motivados também devido o DBSA ser relativamente barato e ser um surfactante amplamente usado para formação de micela reversa (MR). Ademais, Han e Chu (2005) observaram uma considerável conversão da reação de esterificação que realizaram em MR, sob condições brandas, e

concluíram que a microemulsão pode ser um novo e promissor sistema de esterificação por desenvolver a velocidade da reação e sua conversão, mesmo em condições relativamente brandas. Esta conclusão também se deu ao considerarem à dupla função do DBSA, que são surfactante e catalisador ácido.

O sistema de reação de desidratação apresenta também alguns aspectos positivos quando comparado com as reações catalisadas por enzimas. Inicialmente, os catalisadores ácidos com surfactantes não possuem uma rigorosa seletividade permitindo que sejam aplicáveis a vários substratos. Adicionalmente, a catálise assistida por surfactantes pode tolerar condições reacionais severas, tais como temperatura elevada, e os catalisadores podem ser aplicáveis a vários outros tipos de reações catalisadas por ácido, além de esterificação. Estas vantagens permitiram estudar reações de desidratação em meio homogêneo catalisadas por DBSA, considerando que a água formada seria expelida da fase orgânica cercada pela parte hidrofóbica deste CATASURF (MANABE *et al.*, 2001b).

A Tabela 3.2 detalha os estudos sobre a esterificação direta de substratos lipofílicos em meio homogêneo e em microemulsão (O/A e A/O) usando um ácido de Brønsted do tipo surfactante (DBSA).

Tabela 3.2 Reações de esterificação via DBSA.

Substratos (mol:mol ⁱ)	Sistema	Condição	Tempo (h)	Rendimento (%; m/m)	Referência
3-Fenil-1-propanol:ácido láurico (RM=1)	O/A-ME ⁱⁱ (3 mL/0,5 mmol ácido láurico)	10% (mol) catalisador e 40°C	170	84	MANABE <i>et al.</i> (2002)
Dodecanol:ácido láurico:ácido acético (RM=1)	Homogêneo		48	Éster de laurato (81%) Éster de acetato (4%) Éster de laurato (63%) Éster de acetato (35%)	
Dodecanediol: ácido dodecanedióico (RM=1)	O/A-ME (24 g água)	0,2 g catalisador/0,2 <i>n</i> -hexadecano/90°C	24	82	BARRÈRE e LANDFESTER (2003)
Hexanol:ácido hexanóico (RM=0,5)	A/O-MR ⁱⁱⁱ (5 µL água/ciclohexano) O/A-ME (10 mL água)	50 mmol. ⁻¹ catalisador/ pH 7/40°C	6	77,64 36,19	HAN e CHU (2005)
1,9-Nonanediol: ácido dodecanedióico (RM=1)	O/A-ME (1 mL água)	16% (m/m) catalisador/80°C	48	99	TAKASU <i>et al.</i> (2006)
3-Fenilpropanol: ácido nonanóico (RM=1)	O/A-ME (25 g água)	2% (m/m) catalisador/40°C	24	60	ASCHENBRENNER <i>et al.</i> (2009)

ⁱProporção molar. ⁱⁱMiniemulão (óleo em água). ⁱⁱⁱMicela reversa (água em óleo).

Uma inspeção da literatura revela a falta de estudos sobre o uso do DBSA no meio reacional diretamente, sem a adição de água. Pela natureza do DBSA é possível que a água formada seja separada do produto, uma vez que o CATASURF (sendo anfifílico) tem a capacidade de realizar interações hidrofóbicas com os substratos e os produtos da reação.

Neste sentido, o presente estudo buscou desenvolver investigações sobre as reações de esterificação de ácido oleico com álcoois de cadeia crescente (C2-C8) utilizando dois ácidos de Brønsted: o comumente utilizado nestes casos (H₂SO₄) e o combinado surfactante (DBSA), comparando-os entre si.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Materiais

Ácido oleico P.S., etanol absoluto P.A.($\geq 99\%$), 2-propanol P.A. ($\geq 99\%$), 1-butanol P.A. ($\geq 99\%$), 1-hexanol (99%), octanol P.S (99%), todos de marca Vetec, foram usados como substratos. O ácido sulfúrico P.A. (Vetec, 95-99%) e o ácido 4-dodecilbenzenossulfônico (DBSA – *4-dodecylbenzenesulfonic acid*, mistura de isômeros contendo $\leq 2\%$ H₂SO₄, Sigma Aldrich) foram empregados como catalisadores ácidos Brønsted.

Todos os reagentes foram utilizados da forma como foram obtidos.

3.2.2 Métodos experimentais

Nesta seção estão descritos os procedimentos utilizados para avaliar as reações homogêneas catalisadas pelos dois ácidos Brønsted em foco. Todas as pesagens durante o trabalho foram realizadas em balança analítica de precisão 0,1 mg (Sartorius, modelo CP224S).

Planejamento dos experimentos

Para determinar a influência de uma ou mais variáveis (fatores) sobre a conversão das reações, decidiu-se aplicar um planejamento fatorial completo de dois níveis contendo as seguintes variáveis: a concentração do catalisador (1-2%, em relação à massa total), temperatura (30-50°C) e tempo (1-6h). Todos os testes foram realizados em duplicata para obter a estimativa da incerteza experimental. Ressalta-se que todos os experimentos foram realizados com réplicas autênticas, ou seja, cada procedimento experimental foi repetido mais uma vez, além das três réplicas realizadas na determinação do teor de ácido oleico.

A Tabela 3.3 a seguir apresenta a matriz deste planejamento com os níveis superior, inferior e central, normalizados em +1, -1 e 0, respectivamente.

Tabela 3.3 Planejamento fatorial completo 2^3 com duplicata no ponto central para estudar o efeito da concentração do catalisador, da temperatura e do tempo sobre a conversão da reação homogênea.

Teste	C _{cat} (% , m/m _{total})	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	(-1) 1	(-1) 30	(-1) 1
2	(-1) 1	(+1) 50	(-1) 1
3	(-1) 1	(+1) 50	(+1) 6
4	(-1) 1	(-1) 30	(+1) 6
5	(+1) 2	(+1) 50	(-1) 1
6	(+1) 2	(-1) 30	(-1) 1
7	(+1) 2	(-1) 30	(+1) 6
8	(+1) 2	(+1) 50	(+1) 6
9	(0) 1,5	(0) 40	(0) 3,5
10	(0) 1,5	(0) 40	(0) 3,5

Os resultados foram analisados por meio da ferramenta *Design of Experiments* (DOE) do software STATISTICA V.10. Para descrever esta possível relação entre duas ou mais variáveis e a conversão das reações aplicou-se a regressão linear múltipla, onde se aplicou uma função objetivo do método dos mínimos quadrados juntamente como o algoritmo de Levenberg Marquardt, o minimizador da função. Para o teste de hipóteses sobre os coeficientes desta regressão usou-se o teste *t*, baseado na distribuição *Student's t*, para 95% de confiança. Os gráficos de Pareto foram gerados para representar os efeitos de cada fator com nível de significância de 95%.

A regressão linear múltipla foi obtida através da Equação 3.1:

$$Conv = a_1 \cdot tn + a_2 \cdot cn + a_3 \cdot ten + a_{12} \cdot tn \cdot cn + a_{13} \cdot tn \cdot ten + a_{23} \cdot cn \cdot ten + b \quad (3.1)$$

Conv é a variável de resposta (conversão de ácido oleico, % m/m); *tn*, *cn* e *ten* são as variáveis independentes e normalizadas (tempo, concentração do catalisador e temperatura, respectivamente); e a_1 , a_2 e a_3 são proporcionais aos efeitos do tempo, da concentração do catalisador e temperatura normalizados (efeito parcial), respectivamente; a_{12} , a_{13} e a_{23} são

proporcionais aos efeitos das interações entre as variáveis independentes e b é parâmetro independente.

Reação homogênea

O volume da reação homogênea foi de aproximadamente 5 mL contido em um frasco de vidro transparente de 10 mL e devidamente vedado. A partir dos cálculos estequiométricos baseados na massa total e nas razões molares álcool:ácido oleico previamente estabelecidas no planejamento experimental, se adicionava primeiramente o catalisador e depois, nesta ordem, o ácido oleico e o álcool. Após a homogeneização dos reagentes por meio da agitação magnética, retirava-se duas alíquotas (0,25 g) para a quantificação imediata do teor de ácido oleico referente ao tempo zero. Para tal, utilizou-se o método de curva de titulação potenciométrica, descrito a seguir.

Por meio de uma placa de agitação que possui controle de temperatura através de um termopar conectado (IKA, modelo RCT BASIC), a reação era submetida a uma temperatura e agitação desejadas. O frasco, contendo o meio e a barra magnética, era imerso em um banho de óleo mineral (Vetec) e, em seguida eram ajustados, primeiramente, a agitação de 700 rpm e, depois, a temperatura com o auxílio do termopar (imerso no banho cerca de 1 cm). Estabilizadas a velocidade de agitação e a temperatura do meio, dava-se início a contagem da reação. Deve-se destacar que o óleo mineral possui uma boa estabilidade térmica e seu ponto de ebulição é acima de 200°C garantindo, assim, a constância térmica do meio reacional. Ao final da reação, resfriava-se rapidamente a reação colocando-a no congelador por 1 a 3 min, com o intuito de desacelerar a reação e de alcançar rapidamente a temperatura ambiente das duas alíquotas (0,25 g) do tempo final para a imediata determinação da conversão de ácido oleico. Esta etapa era determinante para a veracidade e reprodutibilidade do procedimento.

Conversão do ácido oleico

Para calcular a conversão do ácido oleico foi necessária a determinação do seu teor no início e no final da reação. As amostras coletadas continham dois ácidos: o oleico e o sulfúrico presente nos dois catalisadores. Para que se quantificasse apenas o conteúdo de ácido oleico e, por consequência, a conversão da reação, aplicou-se o conceito de curva de titulação potenciométrica conforme abordado em SKOOG *et al.* (2006).

Sabe-se que em uma mistura contendo um ácido forte e um ácido fraco (ou uma base forte e uma fraca) é possível determinar as concentrações de ambos os compostos quando a constante de dissociação do ácido fraco (K_a) - ou da base fraca (K_b) - for menor que 10^{-4}

(SKOOG *et al.*, 2006). Neste sentido, com a curva de titulação potenciométrica (pH vs. Volume de NaOH), pôde-se identificar dois pontos de inflexão (de equivalência), o primeiro relacionado ao ácido forte e o segundo ao ácido fraco. A variação destes volumes ($V_2 - V_1$) representou o volume gasto para neutralizar o teor de ácido fraco livre. No entanto, a real detecção dos pontos de equivalência foi obtida ao calcular a primeira derivada numérica da curva de titulação, reproduzindo os seus respectivos pontos máximos.

A Equação 3.2 representa o cálculo do teor de ácido oleico no meio reacional a partir da curva de titulação potenciométrica, onde a massa molecular do ácido oleico (aproximadamente igual a 282,45 g/mol) é considerada:

$$\%C_{18}H_{34}O_2 = \frac{N_{NaOH} (mol \cdot L^{-1}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot 282,45}{m_{Amostra}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde,

V_1 : volume (L) gasto de NaOH para neutralizar H_2SO_4

V_2 : volume (L) gasto de NaOH para neutralizar $C_{18}H_{34}O_2$

Este método foi inteiramente executado pelo titulador automático – Metrohm, modelo 848 Titrino *plus* – configurado para tal. Isto é, o resultado da porcentagem de ácido oleico era prontamente informado logo após ser determinado os dois pontos máximo de equivalência da curva potenciométrica e de ser aplicado o fator de correção da solução de NaOH utilizada (0,1 mol/L), já registrado na configuração do método.

O procedimento desta análise consistia em diluir a amostra (0,25 g) em 20 mL de etanol P.A. (Vetec, 95%) – como solvente de diluição. A titulação automática iniciava-se somente após 20 s de agitação magnética, a fim de garantir a distribuição uniforme dos íons H^+/OH^- acerca do bulbo permeável do eletrodo. O etanol foi empregado como solvente de diluição e, por conseguinte, utilizou-se um eletrodo de vidro específico para matrizes não aquosas, contendo eletrólito 2 mol/L de LiCl em etanol (Methrom, modelo Solvotrode). Esse eletrodo possui um robusto e flexível diafragma feito de policlorotri-fluoroetileno (PCTFE) que garante um fluxo constante de eletrólitos. Por outro lado, atendendo às exigências técnicas, hidratou-se o bulbo por 1 min entre cada medida e, em seguida, lavado com o mesmo solvente de diluição (etanol).

Determinadas as porcentagens mássicas do ácido oleico no tempo zero e ao final da reação, calculava-se a conversão do ácido oleico por meio da Equação 3.3:

$$\%Conv = \left(\frac{AGL_i - AGL_f}{AGL_i} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde,

$\%Conv$: conversão (% , m/m) de ácido oleico

AGL_i : teor (% , m/m) de ácido oleico livre no tempo zero da reação

AGL_f : teor (% , m/m) de ácido oleico livre no tempo final da reação

3.3 Resultados e discussão

Na seção seguinte (3.3.1) estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no planejamento fatorial completo 2^3 com duplicata no ponto central para os dois catalisadores ácidos avaliados (H_2SO_4 e DBSA). A análise dos efeitos das variáveis sobre a conversão das reações envolvendo ambos catalisadores está em sequencia (3.3.2).

3.3.1 Conversão: Ácido sulfúrico vs. Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico

Ácido sulfúrico

No estudo com H_2SO_4 , inicialmente, aplicou-se razão molar de álcool:ácido oleico (RM) igual a 1 para todos os álcoois avaliados. Concluída esta etapa, selecionou-se o teste mais favorável à conversão para avaliação com excesso de álcool (RM igual a 5). O objetivo foi verificar uma ação do álcool sobre a reação, visto que estudos na literatura indicam que o excesso de álcool promove um rápido alcance de equilíbrio da reação deslocando-a no sentido do produto, apesar de se utilizar 1-2% (m/m_{total}) de catalisador (LUCENA *et al.*, 2011; AFANADOR *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

A partir da execução do planejamento experimental utilizando RM=1, obtiveram-se conversões para todos os álcoois e que estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Conversões das reações homogêneas de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol sob as condições: RM=1, 1-2% (m/m_{total}) H₂SO₄, 30-50°C, 1-6h.

Teste	C _{cat} (%, m/m)	T (°C)	t (h)	Etanol	2-Propanol	1-Butanol	1-Hexanol	Octanol
1	(-1) 1	(-1) 30	(-1) 1	13,8±0,3	3,3±0,3	15,9±2,8	18,8±2,0	12,7±0,4
2	(-1) 1	(+1) 50	(-1) 1	22,2±0,6	9,8±0,7	31,8±2,4	32,5±0,6	24,6±0,3
3	(-1) 1	(+1) 50	(+1) 6	36,7±5,5	28,3±1,0	55,9±3,9	62,8±1,8	53,8±6,2
4	(-1) 1	(-1) 30	(+1) 6	29,9±0,3	11,9±1,0	34,7±0,5	35,6±6,3	24,3±0,4
5	(+1) 2	(+1) 50	(-1) 1	29,6±0,3	12,2±1,1	41,9±0,06	44,5±1,7	32,9±1,6
6	(+1) 2	(-1) 30	(-1) 1	12,8±0,5	2,1±1,4	24,6±1,0	26,9±2,4	18,6±0,5
7	(+1) 2	(-1) 30	(+1) 6	27,8±2,5	13,8±3,2	41,7±0,06	50,2±2,3	44,9±0,6
8	(+1) 2	(+1) 50	(+1) 6	45,4±1,9	27,2±3,2	71,7±1,2	75,2±2,6	61,4±0,2
9	(0) 1,5	(0) 40	(0) 3,5	29,7±0,7	14,0±1,8	42,6±0,2	48,8±1,4	37,0±2,2

Diante dos resultados apresentados na Tabela 3.4, observa-se que 1-butanol e 1-hexanol resultaram em maiores conversões (71,7±1,2 e 75,2±2,6, respectivamente).

A Figura 3.4 permite a comparação direta entre os álcoois empregados através das conversões dos nove testes catalisados por H₂SO₄.

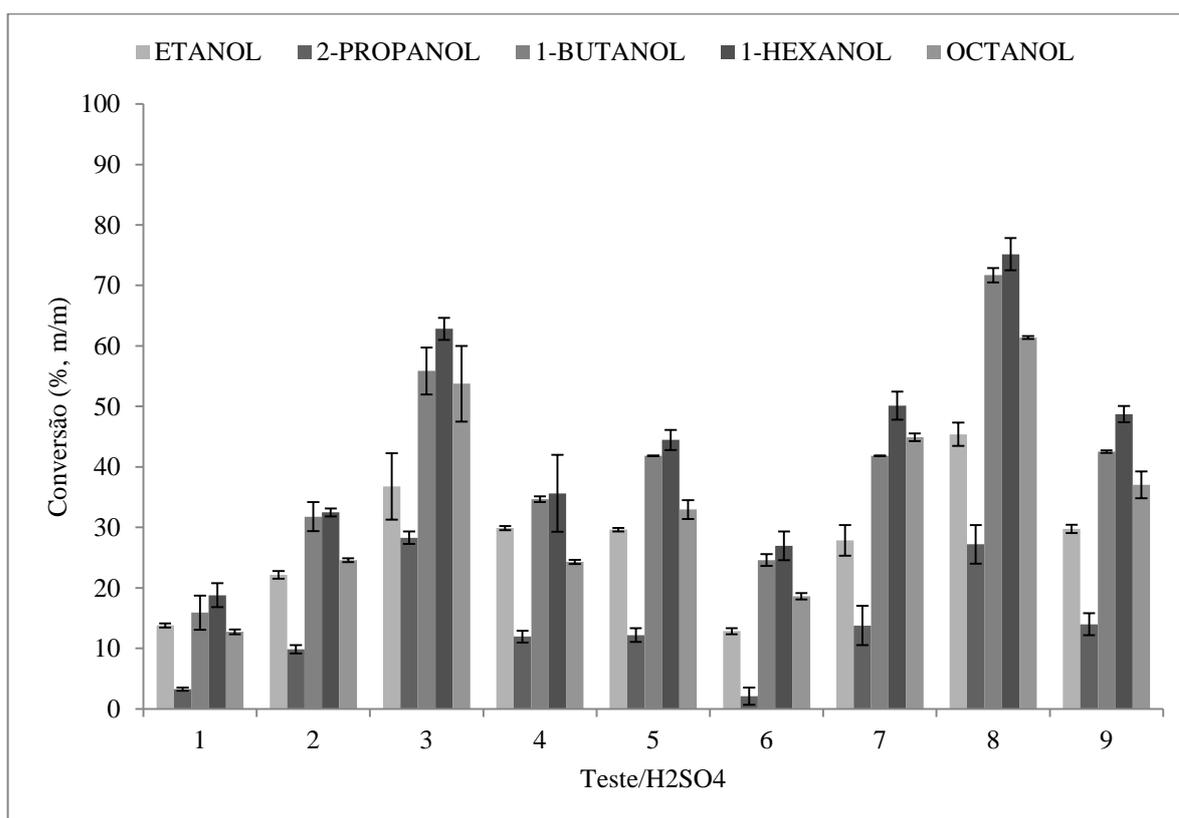


Figura 3.4 Conversões (\pm desvios) obtidas pelos nove testes de esterificação (meio homogêneo) catalisados por H₂SO₄ com RM = 1. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.

A partir da Figura 3.4, nota-se que as conversões maiores de fato se deram para o teste 8, i.e., para os níveis máximos das variáveis avaliadas – 2% (m/m_{total}) H₂SO₄, 50°C e 6h. À vista disso, selecionou-se o teste 8 para avaliar o excesso de álcool (RM = 5) sobre a esterificação homogênea catalisada por H₂SO₄. A exceção se deu somente para 2-propanol, sendo os testes 3 e 8 equiparáveis ao considerar os seus desvios. No entanto, diante da constante baixa conversão para 2-propanol, se optou por continuar a sua avaliação através do teste 8 igualmente.

As conversões para o uso do quádruplo da proporção molar álcool:ácido oleico estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Conversão do Teste 8 referente ao planejamento fatorial completo 2^3 para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.

Condições: RM igual a 5, 2% (m/m_{total}) H₂SO₄, 50°C e 6h.

C _{cat} (%, m/m)	T (°C)	t (h)	Etanol	2-Propanol	1-Butanol	1-Hexanol	Octanol
(+1) 2	(+1) 50	(+1) 6	87,6±2,0	52,2±8,4	83,4±0,2	86,2±0,6	82,7±9,9

A Tabela 3.5 demonstra que o excesso de álcool no teste 8 resulta em conversões maiores do que as obtidas pelo uso de proporção equimolar de substratos (RM=1). Este resultado também se aproxima de resultados mais satisfatórios, como os resultados reportados por outras esterificações que aplicaram diretamente o H₂SO₄ como catalisador (LUCENA *et al.*, 2011; HANH *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Nesta avaliação também se percebe que o acréscimo de álcool teve maior destaque sobre a eficiência da reação para o etanol e o 2-propanol, dado que a conversão (%) aumentou cerca de $45,4 \pm 1,9$ para $87,6 \pm 2,0$ e de $27,2 \pm 3,2$ para $52,2 \pm 8,4$, respectivamente. Para os álcoois de cadeia maior – 1-butanol, 1-hexanol e octanol – o aumento na conversão (%) foi de $71,7 \pm 1,2$ para $83,4 \pm 0,2$; de $75,2 \pm 2,6$ para $86,2 \pm 0,6$ e de $61,4 \pm 0,2$ para $82,7 \pm 9,9$, respectivamente.

A influência favorável deste excesso de álcool sobre a conversão das reações possivelmente se deve a uma maior disponibilidade de moléculas de álcool para ataque do grupo carbonila ativo da molécula de ácido oleico com auxílio dos sítios ácidos do catalisador (GHIACI *et al.*, 2011).

Na Figura 3.5 é nítida a presença da água formada como coproduto da reação uma vez que a velocidade da reação foi favorecida com o excesso de etanol. Todavia, a rápida formação de água no meio pode ter causado a reação inversa (hidrólise), como observado por Manabe *et al.* (2002). Logo, a presença de água pode ter impedido o total consumo do ácido oleico, além de ter causado a inativação do H₂SO₄. O H₂SO₄ possui uma tendência natural de solvatar a água e os compostos polares em vez de protonar o grupo carboxil do ácido graxo para que ocorra a substituição nucleofílica no álcool (LIU *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2010).

Deve-se também considerar que é necessário um aumento de temperatura neste meio com tamanha formação de água. A temperatura pode favorecer um maior contato do H₂SO₄ com os substratos e dos substratos entre si, sendo os álcoois polares menos miscíveis no ácido oleico, conforme indicou a seletividade relativa do etanol na fase orgânica do ELL de ácido

oleico + água + etanol, a menor ($S_{Rorg}^{Exp.}$ máxima igual 31,1) dentre os demais álcoois. Vide *Sistemas ternários* no Capítulo 2.



Figura 3.5 Água formada ao fundo após a reação do Teste 8 com etanol. Condições: RM = 5, 2% (m/m_{total}) H₂SO₄, 50 °C e 6h.

Por fim, percebeu-se que a elevada quantidade de álcool garantiu uma rápida e melhor miscibilidade do meio (i.e., um meio menos emulsionado), o que, teoricamente, pode favorecer a eficiência catalítica. A literatura indica ainda que o excesso de álcool pode potencializar a energia de ativação (LUCENA *et al.*, 2011).

A seguir, visivelmente se percebem meios mais translúcidos, logo, mais homogêneos com a proporção superior de álcool. A Figura 3.6 apresenta os testes (no tempo final) para as reações com 1-hexanol e RM=1 (a) e o Teste 8 para todos os álcoois com RM=5 (b).

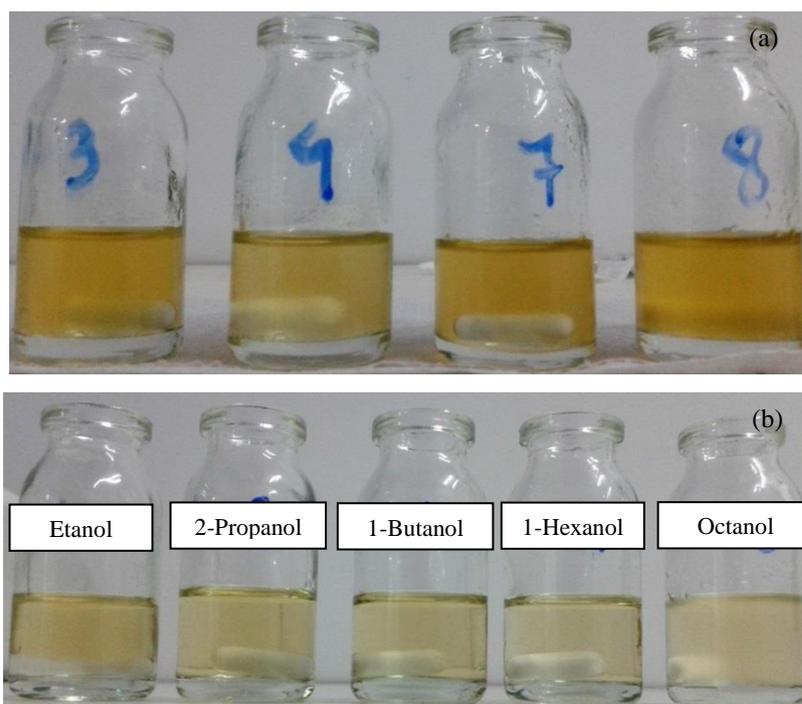


Figura 3.6 Testes 3, 4, 7 e 8 com 1-hexanol e RM=1 catalisada por H_2SO_4 , no tempo final (a). Teste 8 para todos os álcoois com RM=5 catalisada por H_2SO_4 , no tempo final (b).

A partir da Figura 3.6 pode-se comparar a solubilidade dos substratos nos meios antes (a) e após o acréscimo de álcool (b). Antes desse acréscimo, com proporção equimolar de substratos (a), os meios se apresentam turvos (heterogêneos), ou seja, os componentes dos sistemas se apresentam menos miscíveis entre si.

Em seguida se observará a aplicação do planejamento experimental de reações para os mesmos álcoois, porém, com o DBSA como catalisador.

Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico

Sabendo-se que o DBSA é um composto com menor concentração de enxofre ($\leq 2\%$ H_2SO_4) e que melhores resultados foram obtidos por RM = 5 nas reações catalisadas por H_2SO_4 , o estudo com DBSA já se iniciou com o emprego de RM = 5.

O planejamento fatorial completo 2^3 aplicado para todos os álcoois com as suas respectivas conversões e desvios estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Conversões das reações homogêneas de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol sob as condições: RM = 5, 1-2% (m/m_{total}) DBSA, 30-50 °C, 1-6h.

Teste	C _{cat} (%, m/m)	T (°C)	t (h)	Etanol	2-Propanol	1-Butanol	1-Hexanol	Octanol
1	(-1) 1	(-1) 30	(-1) 1	7,7±1,7	0,7±0,7	8,9±0,2	11,3±0,9	11,1±3,2
2	(-1) 1	(+1) 50	(-1) 1	21,0±0,09	2,7±0,5	26,7±4,7	29,0±3,8	21,9±1,6
3	(-1) 1	(+1) 50	(+1) 6	44,9±0,3	15,6±4,4	71,3±0,9	77,9±0,4	65,2±2,9
4	(-1) 1	(-1) 30	(+1) 6	31,5±3,2	3,3±1,5	33,6±2,7	40,2±1,4	27,9±1,2
5	(+1) 2	(+1) 50	(-1) 1	55,4±1,5	5,2±0,2	41,3±4,3	36,6±8,8	35,5±4,1
6	(+1) 2	(-1) 30	(-1) 1	11,6±2,7	3,4±0,2	14,5±0,8	17,8±2,3	16,3±1,1
7	(+1) 2	(-1) 30	(+1) 6	47,8±4,4	4,7±1,4	44,9±1,0	52,8±1,2	40,0±2,3
8	(+1) 2	(+1) 50	(+1) 6	79,6±0,8	25,7±1,7	85,1±0,2	89,0±0,8	80,3±0,9
9	(0) 1,5	(0) 40	(0) 3,5	37,3±0,6	7,6±0,5	49,8±4,0	53,6±0,9	39,4±1,2

Novamente, para todos os álcoois, o teste 8 promoveu maiores conversões. O 2-propanol resultou nas menores conversões (de 0,7%±0,7 a 25,7%±1,7). Ao contrário, as maiores conversões corresponderam, em ordem crescente, ao 1-hexanol, 1-butanol e octanol.

É interessante já comparar os resultados dos planejamentos experimentais obtidos por DBSA (Tabela 3.6) e por H₂SO₄ (Tabela 3.4). Nota-se que o DBSA apresentou melhor rendimentos para grande parte dos testes com etanol, principalmente para os testes em que a sua concentração e temperatura eram máximas (testes 5 e 8 iguais 55,4±1,5 % e 79,6±0,8 %, respectivamente). Para o 2-propanol, por outro lado, o efeito do DBSA foi negativo, resultando em rendimentos ainda menores aos do estudo com H₂SO₄ para quase todos os testes. Enquanto que para os álcoois de cadeias maiores, não houve uma distinta diferença de rendimento entre os catalisadores. Todavia, esses álcoois apresentaram maiores rendimentos utilizando DBSA no teste 8, sendo correspondentes a 85,1±0,2 %; 89,0±0,8 % e 80,3±0,9 % para 1-butanol, 1-hexanol e octanol, respectivamente.

Na Figura 3.7 estão apresentadas todas as conversões (± desvios) para as esterificações catalisadas por DBSA com RM = 5.

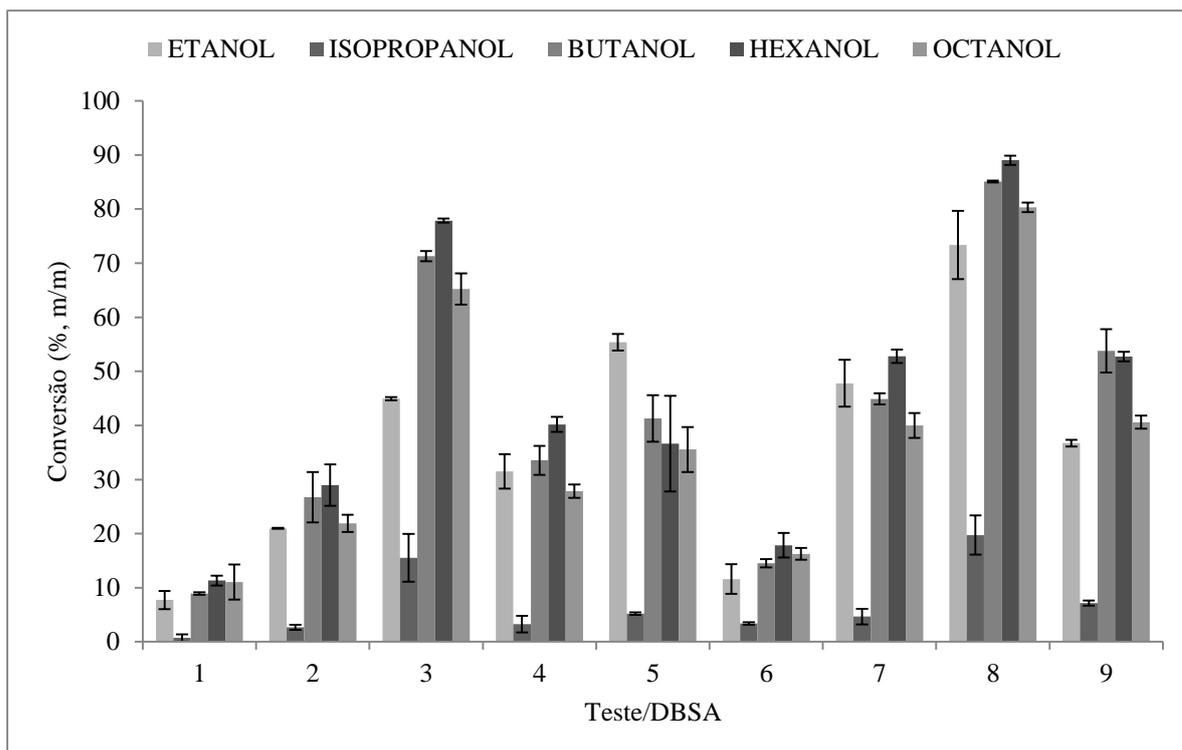


Figura 3.7 Conversões (\pm desvios) obtidas pelos nove testes de esterificação (meio homogêneo) catalisadas por DBSA e com RM=5. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.

Em relação à catálise de DBSA, de modo geral, o 1-hexanol sob condições máximas – catalisador (2%, m/m), temperatura (50 °C) e tempo (6h) – apresentou a maior conversão e alta (89,02% \pm 0,84), apesar da reação em sistema homogêneo. Ao passo que a literatura tem destacado a vantagem de utilizar o DBSA em microemulsões, sistema heterogêneo.

Neste trabalho, o DBSA aplicado em meio homogêneo resultou em conversões maiores do que em outros trabalhos que empregaram meios heterogêneos (MANABE *et al.*, 2002; HAN e CHU, 2005; ACHENBRENNER *et al.*, 2009) (Tabela 3.2).

O efeito da quantidade de álcool para o estudo de DBSA em esterificação se deu ao empregar proporções equimolares de substrato (RM = 1) sob a condição do teste 8, o qual já havia alcançado conversões mais expressivas para todos os álcoois com o quádruplo de álcool na proporção molar de substratos.

A Tabela 3.7 apresenta tais resultados, com suas respectivas incertezas.

Tabela 3.7 Conversões do Teste 8 referente ao planejamento fatorial completo 2^3 para as reações de esterificação de ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.

Condições: RM igual a 1, 2% (m/m_{total}) H_2SO_4 , 50 °C e 6h.

Teste	C_{cat} (%, m/m)	T (°C)	t (h)	Etanol	2-Propanol	1-Butanol	1-Hexanol	Octanol
8	(+1) 2	(+1) 50	(+1) 6	68,3±0,8	30,6±2,1	66,7±3,0	77,2±0,3	64,8±1,5

Os resultados da Tabela 3.7 indicaram que na maioria dos testes as conversões foram inferiores às reações onde se utilizou RM = 5 (i.e., excesso de álcool), assim como se observou no estudo com H_2SO_4 . Para 2-propanol, o contrário ocorreu, a conversão foi maior. No entanto, esse aumento não foi considerável, de $25,7 \pm 1,7$ para $30,6 \pm 2,1$.

Tendo realizado uma avaliação sobre a conversão referente a estes dois tipos de catalisadores ácidos Brønsted (um concentrado e o outro com propriedade surfactante), decidiu-se compará-los em todos os álcoois a partir das conversões obtidas sob as condições do teste 8 e o uso de RM = 5. O critério de seleção dessas condições foi baseado em suas maiores conversões, predominantemente. Os resultados desta avaliação estão apresentados na Figura 3.8.

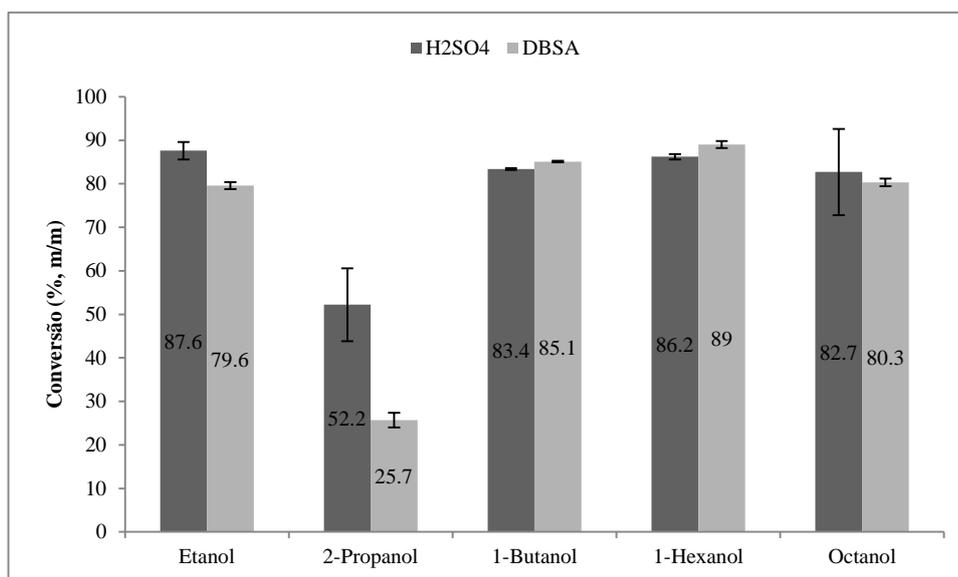


Figura 3.8 Conversões (\pm desvios) obtidas pelo Teste 8 (2% m/m_{total} catalisador, 50 °C e 6 h) e RM = 5 e catalisado por H_2SO_4 e DBSA. Substratos: ácido oleico e etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol.

Nas condições apresentadas na Figura 3.8 e considerando os menores desvios, percebe-se que o 1-hexanol se destacou para ambos os catalisadores ($H_2SO_4 = 86,2\%$ e $DBSA = 89\%$). De maneira oposta, o 2-propanol apresentou as menores conversões ($H_2SO_4 = 52,2\%$ e $DBSA = 25,7\%$).

Por outro lado, para esterificação homogênea de ácido oleico com os álcoois de cadeia crescente, pode-se afirmar que não existe uma diferença considerável entre H_2SO_4 e $DBSA$ a respeito das conversões obtidas, exceto para 2-propanol.

Deste modo, estes resultados contestam a afirmação da inativação do ácido Brønsted H_2SO_4 em meio contendo água em excesso, de acordo com a literatura (LIU *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2010). Pois, o desempenho deste tipo de ácido Brønsted foi potencial mesmo em sistema homogêneo e sem a presença de solventes orgânicos. Contudo, ao possuir a propriedade surfactante ($DBSA$), o desempenho foi ligeiramente melhor para 1-butanol e 1-hexanol, comprovando a influência positiva da hidrofobicidade dos reagentes em reação de esterificação. Já que isso diminui a facilidade desses reagentes serem solúveis na fase aquosa e, por conseguinte, aumenta a disponibilidade dos mesmos para a reação (MANABE *et al.*, 2002; BARRÈRE e. LANDFESTER, 2003; ACHENBRENNER *et al.*, 2009).

A observação desta vantagem para os álcoois apolares corrobora o estudo das propriedades de distribuição de diferentes álcoois entre as fases em equilíbrio dos sistemas ácido oleico + água + álcool (ternário) e ácido oleico + água + álcool + 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano (Capítulo 2). No Capítulo 2 observou-se que o modelo NRTL pôde estimar valores exponenciais de seletividades relativas da fase orgânica (S_{Rorg}^{NRTL}) para os álcoois apolares e de maneira crescente com o aumento da cadeia (1-butanol – $1,81E+03$; 1-hexanol – $6,27E+03$ e octanol – $1,94E+05$). Estes valores foram ainda maiores com a presença do *n*-hexadecano (1-butanol – $3,87E+04$; 1-hexanol – $1,07E+06$ e octanol – $1,73E+05$). Todavia, verificou-se uma distinção nos sistemas quaternários, a seletividade foi maior para 1-hexanol e não octanol, o que é correspondente aos resultados do atual capítulo (Capítulo 3) que indica a maior conversão para a reação envolvendo este álcool e $DBSA$ (89%, Figura 3.8).

Por fim, diante da oscilante atuação do $DBSA$ também em reações de esterificação em meio homogêneo, supõe-se que o $DBSA$ auxilie na separação da água produzida do meio reacional (orgânico) da mesma forma que ocorre em sistemas miniemulsionado. Enfim, deduz-se que o $DBSA$ empregue a sua característica de surfactante, em simultâneo. No entanto, há aumento da presença de gotículas/microdomínios de água concomitantemente com o deslocamento da reação para formação de éster (como no caso do etanol e octanol). Este

excesso de gotículas de água pode ter aumentado a sua área superficial em contato com a fase orgânica ocasionando a reação de hidrólise. O estudo de Manabe *et al.* (2002) sugeriram hipótese semelhante para a redução de rendimento na reação em ME, porém, causada pela formação de gotículas orgânicas (fase dispersa) ainda menores com o acréscimo de DBSA. I.e., aumentava-se a área superficial de contato entre as gotículas orgânicas e o meio aquoso (fase contínua) e, conseqüentemente, a hidrólise nos ésteres já formados e retidos na fase orgânica.

Agora, faz-se necessário a análise da influência de cada variável (Ccat. [%, m/m], T [°C] e t [h]) e de suas interações sobre as reações de esterificação utilizando H₂SO₄ e DBSA. Na seção seguinte está apresentada e discutida a análise estatística para todos os álcoois envolvendo os dois catalisadores.

3.3.2 Análise estatística: Ácido sulfúrico vs. Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico

Na Tabela 3.8 tem-se a análise estatística das variáveis de efeito sobre as reações de esterificação do ácido oleico com os cinco álcoois (etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-hexanol e octanol) para ambos catalisadores (H₂SO₄ ou DBSA). Nesta tabela podem-se observar quais são variáveis com efeito significativo – i.e. com nível de incerteza (*p-level*) abaixo de 5% e de cor vermelha –, com seus respectivos valores e incertezas.

Tabela 3.8 Análise estatística dos efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol (3.1)/2-propanol (3.2)/1-butanol (3.3)/1-hexanol (3.4)/octanol (3.5) e catalisada por H₂SO₄ e DBSA.

Variável ⁱ	H ₂ SO ₄ /DBSA																													
	Efeito ⁱⁱ										Incerteza ⁱⁱⁱ										p-level ^{iv}									
	3.1		3.2		3.3		3.4		3.5		3.1		3.2		3.3		3.4		3.5		3.1		3.2		3.3		3.4		3.5	
Conv	27,6	36,7	13,6	7,0	40,1	41,8	43,9	45,4	34,5	39,8	0,6	1,5	0,6	0,3	0,9	2,1	1,3	2,1	1,5	1,3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
(1) t [h]	15,3	25,5	13,4	7,8	22,5	35,8	25,3	41,3	23,9	26,9	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,02	0,01
(2) Ccat. [% m/m]	3,3	20,7	0,5	2,7	10,4	11,3	11,7	9,5	10,6	6,3	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	0,11	0,02	0,72	0,05	0,03	0,12	>0,05	0,16	0,07	0,15
(3) T [°C]	12,4	24,0	11,6	7,8	21,0	30,6	20,9	27,6	18,0	32,2	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	<0,01
1 x 2	<0,1	1,6	-0,1	0,09	1,1	1,3	1,7	2,4	3,5	7,4	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	0,99	0,67	0,93	0,89	0,62	0,8	0,60	0,64	0,37	0,12
1 x 3	-0,2	-4,5	3,2	5,9	4,5	8,3	5,3	9,4	4,9	6,6	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	0,90	0,30	0,11	0,01	0,13	0,2	0,20	0,17	0,25	0,14
2 x 3	4,8	10,7	0,1	0,66	2,5	2,8	0,4	-0,08	-2,6	-2,4	1,2	3,3	1,2	0,6	1,8	4,4	2,8	4,4	3,0	2,7	0,06	0,08	0,91	0,4	0,30	0,58	0,90	0,99	0,48	0,47

ⁱ refere-se à variável que está sendo analisado o efeito; ⁱⁱ refere-se ao efeito da variável na resposta ao aumentar o seu valor do menor para o maior nível; ⁱⁱⁱ refere-se à incerteza do efeito; ^{iv} refere-se ao nível de incerteza em considerar que o efeito é significativo. Valores em vermelho são estatisticamente significativos com 95% de confiança.

A Figura 3.9 a seguir apresenta o gráfico de Pareto para cada sistema avaliado, de maneira que se possam comparar os efeitos associados a cada álcool entre os dois catalisadores aplicados.

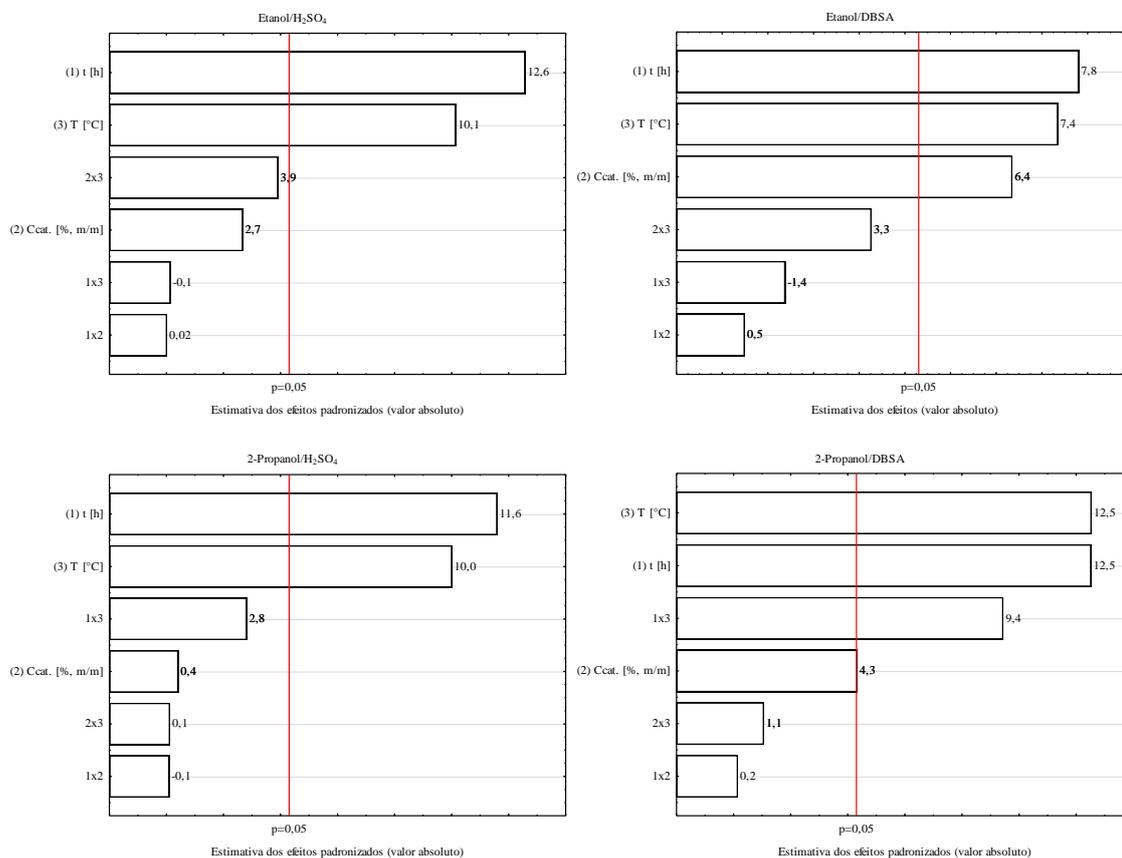


Figura 3.9 Gráficos de Pareto representando os efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol catalisada por H₂SO₄/DBSA.

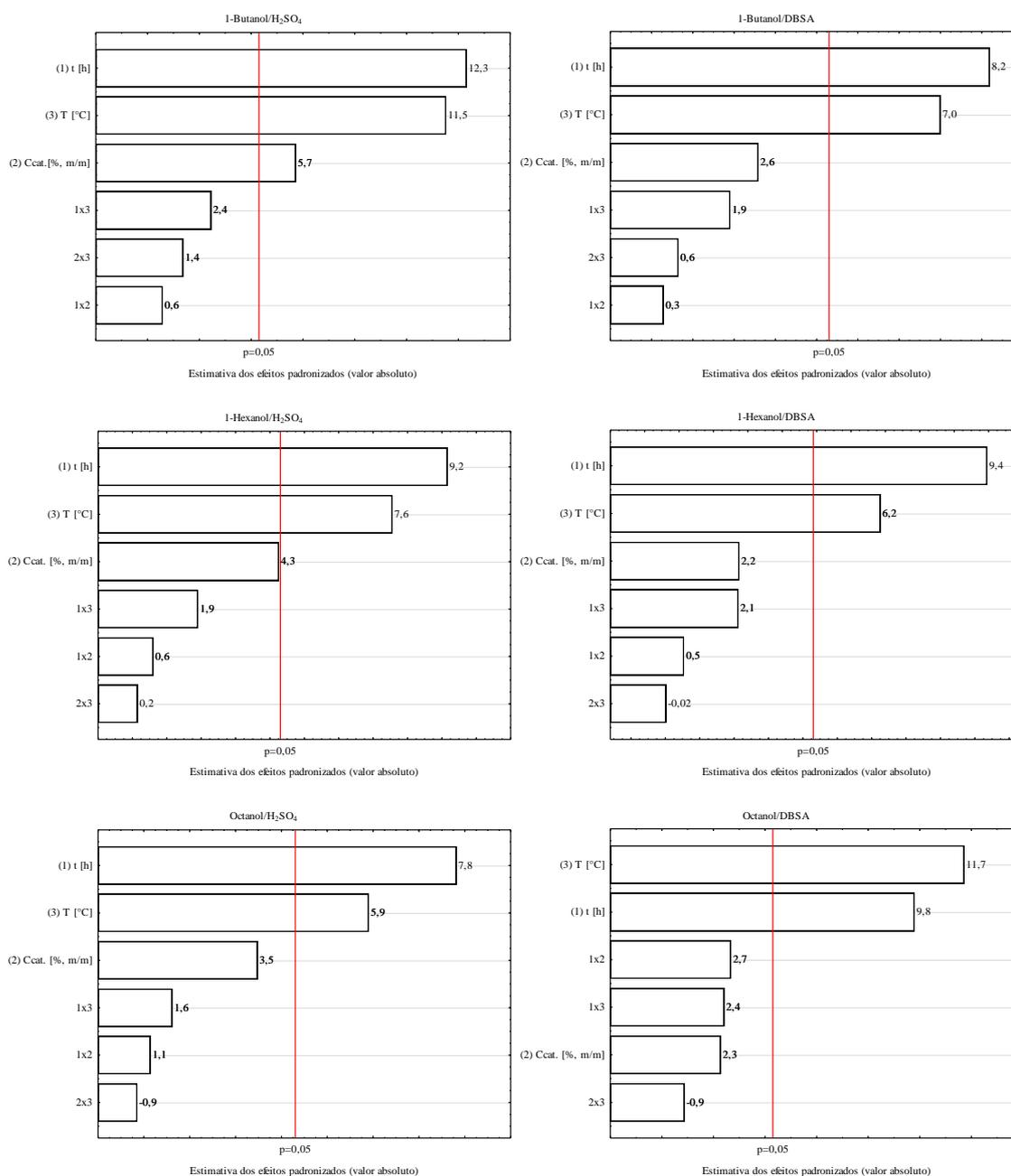


Figura 3.10 Gráficos de Pareto representando os efeitos das variáveis sobre a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol catalisada por H₂SO₄/DBSA (continuação).

A Figura 3.10 serve para observar a relação de paridade entre o modelo e os dados experimentais para cada um dos sistemas, sendo possível uma conclusão sobre o desempenho da regressão linear múltipla (Equação 3.1) combinada com uma função objetivo do método dos mínimos quadrados e com o algoritmo de Levenberg Marquardt. Além de ser possível comparar diretamente esta relação entre os dois catalisadores por álcool estudado, da mesma forma como foram avaliadas todas as reações pelo gráfico de Pareto (Figura 3.9).

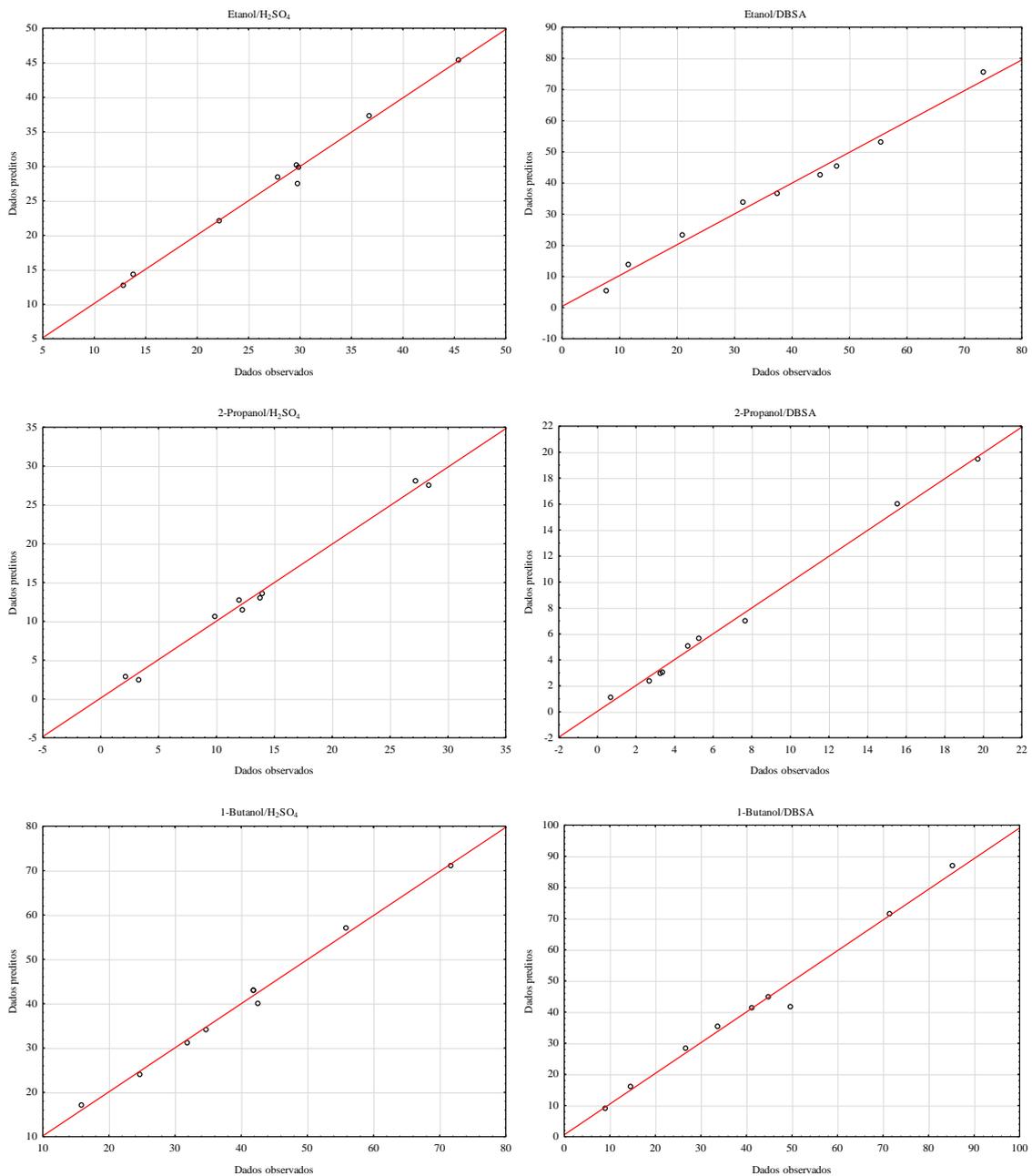


Figura 3.11 Gráfico dos valores observados (experimentais) em função dos preditos pelo modelo para a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol e catalisada por H₂SO₄/DBSA.

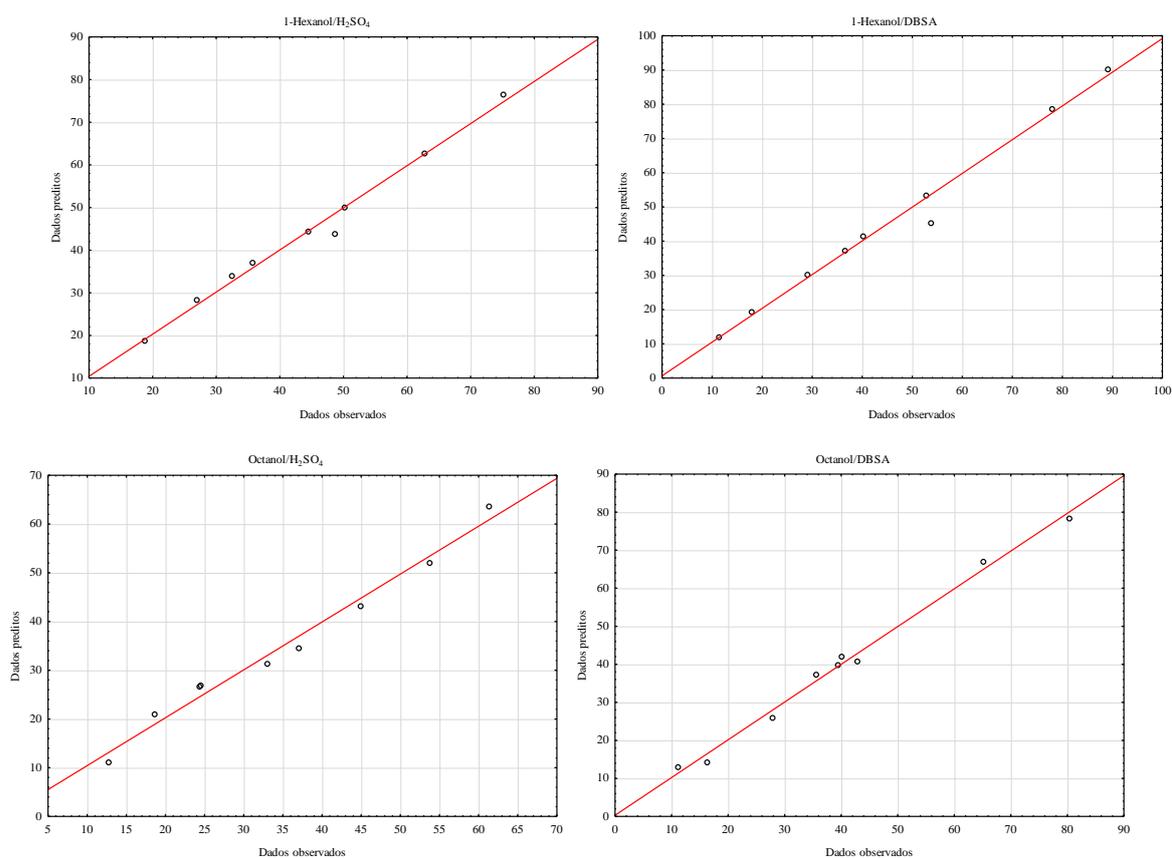


Figura 3.12 Gráfico dos valores observados (experimentais) em função dos preditos pelo modelo para a conversão da reação do ácido oleico com etanol/2-propanol/1-butanol/1-hexanol/octanol e catalisada por H₂SO₄/DBSA (continuação).

Ácido sulfúrico

Na Tabela 3.8, para cada álcool, a primeira coluna é referente à análise das variáveis relacionadas ao estudo com H₂SO₄.

Para todos os álcoois, o tempo e a temperatura foram únicas as variáveis com efeito significativo ($t = 15,3; 13,4; 22,5; 25,3$ e $23,9$; $T = 12,4; 11,6; 21,0; 20,9$ e $18,0$). Contudo, para 2-propanol as proporções dos efeitos de tais variáveis foram inferiores.

Para o 1-butanol, além do tempo ($22,5$) e da temperatura ($21,0$), a concentração do catalisador H₂SO₄ se mostrou influente sobre a reação ($10,4$). No entanto, as reações com os álcoois de cadeia maior (C4-C8) – i.e., de caráter apolar – apresentaram a variável concentração do H₂SO₄ com valores de efeito próximos (~ 11).

O aumento da adição de H₂SO₄ deve ser necessário devido a duas possíveis razões: *i*) compensar à tendência deste ácido de solvatar a água, que está em maior quantidade no meio

de tais reações uma vez que as suas conversões foram mais rápidas e consideráveis; *ii*) suprir a menor capacidade nucleofílica dos álcoois de cadeia alquílica mais longa em atacar o grupo carbonila do ácido oleico ativado pelo catalisador, conforme GHIACI *et al.* (2011).

Através do gráfico de Pareto (Figura 3.9) percebe-se claramente a importância de cada variável ao atingir ou ultrapassar o nível de significância representado por $p = 0,05$. Desta forma, observa-se que em todos os álcoois o tempo se destacou para a conversão do ácido oleico.

No gráfico de Pareto (Figura 3.9) pode-se observar melhor como o aumento de H_2SO_4 é significativamente favorável para 1-butanol (5,7), sendo a exceção em relação aos demais álcoois avaliados.

Relativo à correlação entre o modelo e os dados experimentais (Figura 3.10), percebe-se uma linearidade para todos os sistemas avaliados. Desta forma, verifica-se que os resultados da regressão dos efeitos para o etanol, 2-propanol e 1-butanol apresentaram um aceitável coeficiente de correlação (R^2) – 0,993; 0,992 e 0,994, respectivamente. Esta linearidade, no entanto, reduziu-se para 1-hexanol e octanol (0,988 e 0,983) devido ao maior erro aleatório. Por outro lado, este erro não provocou nenhuma anormalidade e, ainda assim, percebe-se uma aproximação dos pontos experimentais à função do modelo (linha reta).

A respeito do menor ajuste obtido pelo modelo empírico aos pontos experimentais de 1-hexanol e octanol, isto pode ser justificado pela complexidade molecular dos álcoois de cadeias maiores (C6 e C8), os quais possuem um caráter hidrofóbico e que, portanto, reduz a capacidade de interação com o H_2SO_4 . De outra parte, o H_2SO_4 possui uma tendência de solvatar a água formada como coproduto e, para compensar esse fator negativo sobre o rendimento, tais sistemas requerem de maiores concentrações de H_2SO_4 (LIU *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2010). A partir disso, sugere-se que existam outros fatores além dos investigados que podem ter causado um efeito sobre a conversão desses sistemas.

Por fim, sobre os resultados produzidos pelas reações catalisadas por H_2SO_4 , nota-se que todas as variáveis de efeito foram positivas para a variável de resposta, i.e., a conversão de ácido oleico. Os testes de hipótese aplicados (*Student's t*) rejeitaram a hipótese nula ($\Delta=0$) para o tempo e a temperatura em todos os casos, atendendo aos 95% de confiança.

Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico

Na Tabela 3.8, a coluna esquerda apresentada em cada álcool corresponde ao estudo estatístico envolvendo DBSA.

Para as reações com etanol e 2-propanol, os resultados indicam que todas as variáveis (tempo, temperatura e concentração de catalisador) apresentaram efeitos a favor da conversão ($t - 25,5$ e $7,8$; $C_{cat.} - 20,7$ e $2,7$; $T - 24,0$ e $7,8$). Em relação às suas interações, o aumento síncrono do tempo e da temperatura favoreceu a reação com 2-propanol (5,9).

Já a partir de 1-butanol, a concentração de catalisador e as interações entre as variáveis não foram mais consideradas e, sim, apenas o tempo e a temperatura ($t - 35,8$; $41,3$ e $26,9$; $T - 30,6$; $27,6$ e $32,2$). Somado a isto, verificaram-se incertezas maiores (4,4; 4,4 e 2,7). Verifica-se também que na presença do DBSA, as ações do tempo e da temperatura foram superiores em relação às observadas em H_2SO_4 .

Pode-se supor que em função da paralela formação de água e do éster, o aumento de temperatura diminui a imiscibilidade do meio proveniente da água formada, além de tornar o catalisador mais ativo, corroborando estudos da literatura acerca da hidrólise de óleo girassol em emulsão aquosa (MAZOUZI-SENNOUR e HENRY, 2014). Na Figura 3.11 pode ser visualizado as gotículas de água formadas logo ao final da reação do teste 8 com octanol.

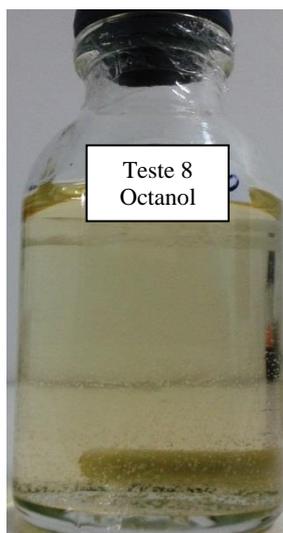


Figura 3.13 Formação de gotículas de água ao final da reação de esterificação de ácido oleico com octanol empregando DBSA como catalisador.

Estas gotículas de água foram mais visíveis no sistema com octanol devido à baixa seletividade relativa desta fase orgânica para a água, como indicado no estudo de ELL do sistema ternário ácido oleico + água + octanol ao observar as pequenas frações de água determinadas nesta fase ($0,0145 \leq w_{3,5} \leq 0,0255$, Tabela 2.2). O estudo de ELL (Capítulo 2) permite concluir que o coproduto da reação (água) será cada vez menos solúvel na fase contínua (orgânica: ácido oleico + álcool) à medida que o álcool utilizado possuir uma cadeia

carbônica maior, i.e., possuir uma maior hidrofobicidade. No entanto, por ser o DBSA também um agente surfactante, o sítio catalítico do ácido Brønsted se posiciona na interface entre a fase orgânica (contínua) e aquosa (dispersa), e garante sua efetividade na reação (MANABE *et al.*, 2002; MAZOUZI-SENNOUR e HENRY (2014).

Ao observar os dois gráficos de Pareto relativos ao etanol, i.e., correspondentes aos catalisadores (Figuras 3.9), podem-se comparar as proporções dos efeitos sobre a reação de esterificação e percebe-se que a presença de DBSA resulta um menor efeito às mesmas variáveis significativas do estudo com H₂SO₄. Por outro lado, destaca-se bem o efeito positivo do da concentração de DBSA sobre a reação (6,4).

Compreende-se que a concentração de DBSA é o terceiro efeito principal sobre a conversão devida à água formada neste sistema, que pode promover a extração do etanol e do 2-propanol presentes na fase orgânica. No Capítulo 2, haja vista a baixa seletividade (experimental e estimada) da fase orgânica para o etanol e 2-propanol, com e sem a adição de *n*-hexadecano – $S_{Rorg}^{Exp.}$ e S_{Rorg}^{NRTL} iguais a 31,1 e 16,7; 123 e 360 (sistema ternário); 33,9 e 52,2; 50,6 e 197 (sistema quaternário) (Tabelas 2.4 e 2.7). Conseqüentemente, os acréscimos de DBSA e de temperatura podem ser úteis ao promoverem o maior contato do sítio catalítico com os substratos situados na interface das fases. Deste modo, facilita-se também a saída do coproduto (água) para a fase aquosa (dispersa), que se forma concomitantemente com o avanço da esterificação (ASCHENBRENNER *et al.*, 2009).

Song *et al.* (2008) estudaram o efeito da concentração de DBSA na reação de esterificação de hexanol e álcool *terc*-butilíco em MR e constataram que o aumento da concentração de DBSA, de 0,01 a 0,05 M, provocou um acréscimo na conversão de equilíbrio, de 35% para 86%. Os autores sugerem que tal mecanismo se deve à disponibilidade da área superficial da fase contendo os substratos para os sítios ácidos do DBSA.

Para 2-propanol, o gráfico de Pareto (Figura 3.9) evidencia a igualdade entre o tempo e a temperatura com relação ao nível de efeito (12,5). Além de demonstrar como a combinação dessas variáveis se destaca sobre a eficiência da reação mais (9,4) do que a concentração do catalisador (4,3).

O uso de 2-propanol com DBSA resultou em conversões bem inferiores em comparação aos demais sistemas (Tabela 3.6) e à literatura (Tabela 3.2), do mesmo modo que foram quando o H₂SO₄ foi utilizado. No teste 8, com RM = 5, as conversões máximas para H₂SO₄ e DBSA foram 52,2% ± 8,4 e 25,7% ± 1,7, respectivamente. A causa desse efeito pode ser o

impedimento estérico entre esse álcool secundário e o DBSA, i.e., as demais moléculas de hidrogênios desse álcool tendem a impedir a ligação do oxigênio (-OH) com o carbono da carboxila já protonada, de acordo com o 2º passo do mecanismo de Fischer (Figura 3.1). GHIACI *et al.* (2011) verificaram que álcoois com cadeias alquil mais longas são menos nucleofílicos e, portanto, menos capazes de atacar o grupo carbonila do ácido graxo ativado pelo catalisador. O impedimento estérico na vizinhança dos sítios ácidos também foi sugerido por esses autores.

Desse modo, o acréscimo síncrono do tempo e da temperatura demonstra uma condição positiva sobre a esterificação desse sistema, sendo uma compensação necessária diante da menor ação nucleofílica característica deste álcool em esterificação com ácido graxo.

Para 1-butanol, o gráfico de Pareto (Figura 3.9) mostra mesma ordem de significância dos efeitos, porém, reduzida quando se utiliza DBSA em vez de H₂SO₄, além de desconsiderar a concentração do catalisador neste caso. Tal distinção entre os efeitos de tempo e de temperatura, resultantes de ambos catalisadores, não houve para 1-hexanol.

Já para octanol, percebe-se distintamente no gráfico de Pareto (Figura 3.9) a maior ação da temperatura e do tempo para o uso de DBSA (11,7 e 9,8) em relação ao que se verificou utilizando o H₂SO₄ (5,9 e 7,8). Além da influência da temperatura se dá preferencialmente na presença de DBSA.

A correlação da regressão linear deste estudo com DBSA está representada pela distribuição dos dados observados vs. dados preditos (Figura 3.10). A linearidade desta distribuição foi atendida por todos os álcoois avaliados – etanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-hexanol e octanol –, sendo as correlações (R²) iguais a 0,988; 0,995; 0,984; 0,985 e 0,992, respectivamente.

Apesar das correlações para 1-butanol e 1-hexanol se apresentarem menor que 0,98 (i.e., como alguns pontos fora da linearidade), a modelagem obteve um bom ajuste aos demais pontos.

Vale lembrar que sistema com álcool de cadeia maior envolve variáveis não possíveis de serem controladas devido à complexidade do reagente, seja relacionado à pureza e/ou ao tamanho da molécula. Além disso, o estudo com estes álcoois indicaram maior presença de água frente ao crescente e rápido consumo de ácido oleico na esterificação.

A análise geral dos dados obtidos pelo catalisador DBSA indicou que o tempo da reação se mostrou como o fator de importância sobre a conversão das reações, exceto quando aplicado o octanol, o qual apresentou a temperatura como fator principal e positivo.

Considerando-se que o DBSA possui também um caráter anfifílico, i.e., parte da molécula é hidrofóbica e a outra é hidrofílica, o aumento da temperatura pode ter promovido uma maior interação entre o álcool e ácido oleico, e, por conseguinte, um ataque nucleofílico mais eficaz para este álcool (SHIRAKAWA e KOBAYASHI, 2007; MANABE *et al.*, 2002).

4. CONCLUSÃO

A investigação dos efeitos da cadeia do álcool sobre o ELL e a conversão das reações de esterificação homogêneas permitiu a descrição do comportamento desses sistemas reacionais, estudo esse inexistente na literatura. Além de ser o primeiro estudo a determinar o mecanismo de partição dos componentes de tal reação na presença de *n*-hexadecano, representando-se, assim, os sistemas de esterificação em ME.

As conclusões relativas às duas linhas abordadas nesta pesquisa, estudo de equilíbrio líquido-líquido (Capítulo 2) e reações homogêneas de esterificação (Capítulo 3), estão apresentadas por cada objetivo específico definido no início do trabalho.

i) Avaliar o efeito do tamanho da cadeia alquílica do álcool sobre a partição dos compostos da reação de esterificação (sistema ternário: ácido oleico + água + álcool) entre as fases aquosa e orgânica através do estudo de ELL a temperatura de 40°C.

Os dados do estudo de ELL confirmam que a fração do álcool na fase aquosa é reduzida com o aumento da cadeia do álcool ($w_{aq}^{Álc.Exp.}$ de 5,07E-01 para 0 – etanol e octanol, respectivamente) e, por consequência, a seletividade relativa da fase orgânica (S_{Rorg}) cresce ($S_{Rorg}^{Exp.}$ de 3,11E+01 para 6,54E+04, – etanol e octanol, respectivamente).

Deste modo, a reação de esterificação pode ser mais favorecida quando se utiliza um álcool com número de carbono igual ou acima de quatro. A água como coproduto, todavia, é facilmente expulsa da fase orgânica diante do seu caráter mais apolar devido à presença de álcool de cadeia maior.

*ii) Avaliar o efeito da adição de *n*-hexadecano ao sistema ternário (sistema quaternário: ácido oleico + água + álcool + *n*-hexadecano) através do estudo de ELL a temperatura de 40°C.*

Compreendeu-se que a presença de 5% (m/m_{total}) *n*-hexadecano favorece a retenção do álcool na fase orgânica quando este possui quatro ou mais carbonos. As frações de 1-hexanol e octanol na fase aquosa foram iguais a zero justamente devido à elevada hidrofobicidade da

fase orgânica com a presença do *n*-hexadecano, componente de maior interação com os substratos apolares.

Para o etanol, a seletividade relativa da fase orgânica não foi tão superior com a adição de *n*-hexadecano. Enquanto que o 2-propanol apresentou uma redução de 123 para 50,6.

Dessa maneira, o estudo de ELL destes sistemas quaternários corrobora o efeito positivo do agente hidrofóbico (*n*-hexadecano) sobre as reações de esterificação em ME, além de determinar as condições e álcoois mais favoráveis para diminuir a degradação difusional das micelas/gotas (efeito *Ostwald ripening*).

iii) Propor e selecionar a modelagem matemática do ELL dos sistemas ternários (ácido oleico + água + álcool) e quaternários (ácido oleico + água + álcool + n-hexadecano).

Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram capazes de correlacionar os dados experimentais dos dois tipos de sistemas investigados (ternários e quaternários), tendo em vista que os desvios (RMSD) para cada tipo foram menores que 1,5 e 2,5, respectivamente.

Por meio do modelo NRTL, os valores da seletividade relativa da fase orgânica foram extrapolados, alcançando valores exponenciais (10^5 – para octanol em sistema ternário; 10^6 – para 1-hexanol em sistema quaternário). Portanto, o modelo NRTL pôde estimar concentrações inferiores às determinadas experimentalmente.

iv) Analisar a esterificação de ácido oleico em meio homogêneo com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Ao utilizar o quádruplo da proporção molar álcool:ácido oleico e os níveis máximos das variáveis avaliadas – 2% (m/m_{total}) H_2SO_4 , 50°C e 6h, as conversões foram maiores para todos os álcoois. Percebe-se que é em razão da maior disponibilidade de moléculas de álcool para ataque do grupo carbonila ativo da molécula de ácido oleico através dos sítios ácidos do catalisador.

Para o etanol e o 2-propanol, a eficiência alcançada na reação devido ao excesso de álcool foi ressaltada, dado os aumentos de conversão (%) – de $45,4 \pm 1,9$ para $87,6 \pm 2,0$ e de $27,2 \pm 3,2$ para $52,2 \pm 8,4$, respectivamente. Os álcoois de cadeia maior – 1-butanol, 1-hexanol e octanol – a mudança de conversão (%) foi menos acentuada – de $71,7 \pm 1,2$ para $83,4 \pm 0,2$; de $75,2 \pm 2,6$ para $86,2 \pm 0,6$ e de $61,4 \pm 0,2$ para $82,7 \pm 9,9$, respectivamente.

A possibilidade da presença de água no meio reacional reforça a importância do aumento da temperatura. Pois, favorece um maior contato do H_2SO_4 com os substratos e dos

substratos entre si, sendo o ácido oleico menos seletivo para os álcoois polares. O estudo de ELL ácido oleico + água + álcool apresentou para o etanol a menor seletividade relativa da fase orgânica, 31,1 (Capítulo 2).

A análise estatística das variáveis indicou o tempo e a temperatura como as variáveis de efeito significativo em todos os casos. Entretanto, o tempo se destacou. O modelo também estimou que o aumento de H_2SO_4 favorece apenas a conversão da reação com 1-butanol.

Relativo à correlação entre o modelo e os dados experimentais, percebe-se uma linearidade ($0,983 \leq R^2 \leq 0,994$) para todos os sistemas avaliados. O menor ajuste aos pontos experimentais de 1-hexanol e octanol (0,988 e 0,983) é justificável em razão do caráter hidrofóbico desses álcoois e que, portanto, reduz a capacidade de interação com o H_2SO_4 .

v) Analisar a esterificação de ácido oleico em meio homogêneo empregando DBSA (catalisador/surfactante)

Novamente, para todos os álcoois, as variáveis sob condições máximas e $RM = 5$ promoveram melhores resultados. As maiores conversões (%) corresponderam, em ordem crescente, ao 1-hexanol, 1-butanol e octanol ($89,0 \pm 0,8$; $85,1 \pm 0,2$; $80,3 \pm 0,9$) e até superiores às obtidas em trabalhos que empregaram meios heterogêneos (microemulsões).

Para as reações com etanol e 2-propanol, o estudo estatístico indicou que todas as variáveis (tempo, temperatura e concentração de catalisador) apresentaram efeitos a favor da conversão. O acréscimo da concentração de DBSA compensa a extração destes álcoois da fase orgânica pela água formada, já que a fase orgânica é menos seletiva para os mesmos, principalmente para o etanol.

Para 1-butanol, 1-hexanol e octanol, apenas o tempo e a temperatura foram consideradas. Todavia, na presença do DBSA as ações do tempo e da temperatura foram superiores em relação às observadas em H_2SO_4 . Em função da paralela formação de água e do éster, o aumento de temperatura diminui a imiscibilidade do meio proveniente da água formada, como indicado no estudo de ELL.

A correlação da regressão linear deste estudo foi atendida por todos os álcoois avaliados ($0,984 \leq R^2 \leq 0,995$).

A partir das conversões obtidas por estes dois tipos de catalisadores ácidos Brønsted (concentrado – H_2SO_4 e surfactante – DBSA), em níveis máximos das variáveis e com $RM = 5$, se destacou o 1-hexanol ($H_2SO_4 = 86,2\%$ e $DBSA = 89\%$); e de maneira oposta, o 2-propanol resultou nas menores conversões ($H_2SO_4 = 52,2\%$ e $DBSA = 25,7\%$).

Não obstante, para esterificação homogênea de ácido oleico com os álcoois de cadeia crescente, conclui-se que não existe uma diferença considerável entre H_2SO_4 e DBSA sobre as conversões, exceto para 2-propanol (álcool não linear). Contudo, o desempenho ligeiramente melhor do DBSA para 1-butanol e 1-hexanol, comprova a influência positiva da hidrofobicidade dos reagentes em reação de esterificação. Já que isso diminui a facilidade desses reagentes serem solúveis na fase aquosa e, por conseguinte, aumenta a disponibilidade dos mesmos para a reação.

Após a consolidação destes assuntos, uma das perspectivas centrais para esta linha de pesquisa é o estudo do efeito do álcool em MEs na presença de biocatalisadores (enzimas), tendo em vista o apelo por tecnologias sustentáveis. Isto permitirá avaliar até que ponto os sistemas aquosos e biocatalisadores são viáveis considerando o custo-benefício.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. **Industrial & engineering chemical process design and development**, 17, 552, 1978.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, 122, 20, 2008.

ASCHENBRENNER, E. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Enzymatic esterification in aqueous miniemulsions. **Chemistry – A European Journal**, 15, 2434, 2009.

BARRÈRE, M.; LANDFESTER, K.. Polyester synthesis in aqueous miniemulsion. **Polymer**, 44, 2833, 2003.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 44, 1360, 1999.

BARABÁS, I.; TODORUȚ, I-A. Biodiesel quality, standards and properties, biodiesel-quality, emissions and by-products. Dr. Gisela Montero, ISBN: 978-953-307-784-0, InTech, 2011.

BORSATO, D; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Detergentes naturais e sintéticos: um guia prático**. Londrina: UEL, 1999.

CHÁFER, A.; BURGUET, M. C.; MONTON, J. B.; LLADOSA, E. Liquid-liquid equilibria of the systems dipropyl ether + *n*-propanol + water and dipropyl ether + *n*-propanol + ethylene glycol at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 262, 76, 2007.

CHANG, S. W.; SHAW, J. F.; YANG, K. H.; SHIH, I. L.; HSIEH, C. H.; SHIEH, C. J. Optimal lipase-catalyzed formation of hexyl laurate. **Green Chemistry**, 7, 547, 2005.

CHERNYI, G. G.; LOSEV, S. A.; MACHERET, S. O.; POTAPKIN, B. V. **Physical and chemical processes in gas dynamics: physical and chemical kinetics and thermodynamics**, 2, AIAA, 2004.

CHIYODA, C., PEIXOTO, E. C. D., MEIRELLES, A. J. A. RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 299, 141, 2010.

COSTA, A. L. H.; DA SILVA, F. P. T.; PESSOA, F. L. P. Parameter estimation of thermodynamic models for high-pressure systems employing a stochastic method of global optimization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 17, 3, 349, 2000.

CRESPY, D; LANDFESTER, K. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**. 6, 1132, 2010.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E.C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **Journal of Food Engineering**, 95, 291, 2009.

de BARROS, D. P. C; FONSECA, L. P.; CABRAL, J. M. S.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Synthesis of alkyl esters by cutinase in miniemulsion and organic solvent media. **Biotechnology Journal**, 4, 674, 2009.

de BARROS, D. P.C .; FONSECA, L. P.; CABRAL, J. M. S.; ASCHENBRENNER, E. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Miniemulsion as efficient system for enzymatic for enzymatic synthesis of acid alkyl esters. **Biotechnology and Bioengineering**, 106, 4, 507, 2010.

de BARROS; D. P. C.; FERNANDES; P.; CABRAL, J. M. S.; FONSECA, L. P. Synthetic application and activity of cutinase in an aqueous, miniemulsion model system: Hexyl octanoate synthesis. **Catalysis Today**, 173, 95, 2011.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G. Liquid-liquid equilibria for the systems: water/ 1-pentanol/acetic acid and water/ 1-hexanol/acetic acid. **Fluid Phase Equilibria**, 62, 97, 1991.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. **Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios**. Campinas: Einheitsmethoden, 1995.

EN 14103: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl esters content.

FAHIM, M. A.; AL-MUHTASEB, S. A.; AL-NASHEF, I. M. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + 1-hexanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 42, 183, 1997.

FERNANDES, J. P. S.; SAVINO, G.; AMARANTE, A. C. G.; SOUSA, M. R.; SILVA, G. R.; CIANCIULLI, M. E.; CORRÊA, M. F.; FERRARINI, M. Estudo das relações entre estrutura e atividade de parabenos: uma aula prática. **Química Nova**. 36, 6, 890, 2013.

FERRARI, J. C.; NAGATANI, G.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; CORAZZA, M.L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, 280, 110, 2009.

FREITAS, L. S.; OLIVEIRA, J. V. de; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 2558, 2008.

GANDHI, N. N.; PATIL, N. S.; SAWANT, S. B.; JOSHI, J. B.; WANGIKAR, P. P.; MUKESH, D. Lipase-catalyzed esterification. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 42, 439, 2000.

GHIACI, M.; AGHABARARI, B.; GIL, A. Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts. **Fuel**, 90, 3382, 2011.

GILANI, H. G.; GILANI, A. G.; SHEKARSARAEI, S.; USLU, H. Liquid phase equilibria of the system (water + phosphoric acid + 1-octanol) at T = (298.2, 308.2, and 318.2) K. **Fluid Phase Equilibria**, 316, 109, 2012.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 32, 178, 1993.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 47, 416, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, 221, 139-150, 2004.

GRIFFIN, W. C. J. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. **Journal of the Society Cosmetic Chemists**, 5, 4, 249-256, 1954.

GRÖGER, H.; MAY, O.; HÜSKEN, H.; GEORGEON, S.; DRAUZ, K.; LANDFESTER, K. Enantioselective Enzymatic Reactions in Miniemulsions as Efficient “Nanoreactors”. **Angewandte Chemie International Edition**, 45, 1645, 2006.

GULLICKSON, G. C.; LEWIS, D. E. Reactions of active methylene compounds with benzhydrol during solvolysis in formic acid. **Australian Journal of Chemistry**, 56, 385, 2003.

HAN, Y.; CHU, Y. The catalytic properties and mechanism of cyclohexane/DBSA/water microemulsion system for esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 237, 232, 2005.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. **Renewable Energy**, 34, 3, 780, 2009.

HONG, G. B.; LEE, M. J.; LIN, H. M. Liquid–liquid equilibria of ternary mixtures of water + 2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate. **Fluid Phase Equilibria**, 202, 239, 2002.

HU, M.; JIN, L.; LI, S., JIANG, Y. Quaternary liquid–liquid equilibrium for water + 1-propanol + cesium sulfate + cesium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, 242, 136, 2006.

HWU, J.R.; HSU, C.Y.; MOTI, L.J. Efficient photolytic esterification of carboxylic acids with alcohols in perhalogenated methane. **Tetrahedron Letters**, 45, 5151, 2004.

JOHNSON, C. S.; GABRIEL, D. A. **Laser Light Scattering**. New York: Dover. 1981.

KIRBAŞLAR, Ş. İ.; ŞAHİN, S.; BILGIN, M. (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + alcohol) ternary systems. **Journal Chemical Thermodynamics**, 38, 1503, 2006.

KAMLET, M.J.; DOHERTY, R.M.; ABRAHAM, M.H.; MARCUS, Y.; TAFT, R.W. Linear solvation energy relationship. 46. An improved equation for correlation and prediction of octanol/water partition coefficients of organic nonelectrolytes (including strong hydrogen bond donor solutes). **Journal of Physical Chemistry**, 92, 5244, 1988.

KAMLET, M.J.; ABBOUD, M.; ABRAHAM, M.H.; TAFT, R.W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **Journal of Organic Chemistry**. 48, 2877, 1983.

KATRITZKY, A.R.; FARA, D.C.; YANG, H.; TAMM, K.; TAMM, T.; KARELSON, M. Quantitative measures of solvent polarity. **Chemical Reviews**, 104, 1, 175, 2004.

KIM, N. S.; LEE, J. H.; HAN, K. M.; KIM, J. W.; CHO, S.; KIM, J.. Discrimination of commercial cheeses from fatty acid profiles and phytosterol contents obtained by GC and PCA. **Food Chemistry**, 143, 40, 2014.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. **Macromolecules**, 32, 5222, 1999.

LANDFESTER, K.; TIARKS, F.; HENTZE, H.; ANTONIETTI, M. Polyaddition in miniemulsions: a new route to polymer dispersions. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201, 1, 2000.

LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. **Annual Review of Materials Research**, 36, 231, 2006.

LANZA, M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanolise e glicerólise**. Campinas, SP, 2008. Tese (doutorado em Eng. de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

LI, C.-J. Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: A decade update. **Chemical Reviews**, 105, 3095, 2005.

LINDSTRÖM, U. M.; ANDERSSON, F. Hydrophobically directed organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, 45, 548, 2006.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 245, 1, 132, 2006.

LONGO, M. A.; SANROMÁN, M. A. Production of food aroma compounds. **Food Technology and Biotechnology**, 44, 335, 2006.

LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 47, 6885, 2008.

LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; OLIVEIRA, J. F. G.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE, C. L.; PARENTE, E. J. S.; SILVA, G. F. FERNANDES, F. A. N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. **Fuel**, 90, 2, 902, 2011.

MANABE, K.; IIMURA, S.; SUN, X-M; KOBAYASHI, S. Dehydration reactions in water. brønsted acid–surfactant-combined catalyst for ester, ether, thioether, and dithioacetal formation in water. **Journal of the American Chemical Society**, 124, 40, 11971, 2002.

MANABE, K.; KOBAYASHI, S. Mannich-type reactions of aldehydes, amines, and ketones in a colloidal dispersion system created by a brønsted acid–surfactant-combined catalyst in water. **Organic Letters**. 12, 1965, 1999.

MANABE, K.; MORI, Y.; KOBAYASHI, S. Three-component carbon–carbon bond-forming reactions catalyzed by a Brønsted acid–surfactant-combined catalyst in water. **Tetrahedron**. 57, 2537, 2001a.

MANABE, K.; SUN, X.-M.; KOBAYASHI, S. Dehydration reactions in water. surfactant-type brønsted acid-catalyzed direct esterification of carboxylic acids with alcohols in an emulsion system. **Journal of the American Chemical Society**. 123, 10101, 2001b.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, 32, 9, 892, 2008.

MARCUS, Y. Linear solvation energy relationships. Correlation and prediction of the distribution of organic solutes between water and immiscible organic solvents. **Journal of Physical Chemistry**, 95, 8886, 1991.

MAZOUZI-SENNOUR, N.; HENRY, F. Influence of microwave irradiation on hydrolysis reaction of sunflower oil in aqueous emulsion. **International Journal of Organic Chemistry**, 4, 24, 2014.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. CRC, 2, 2001.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **Journal of Chemical Physics**, 21, 1087, 1953.

MIMANNE, G.; SENNOUR, R.; BENGHALEM, A.; TALEB, S.; BENHABIB, K. Use of the geomaterial for the elimination of surfactant dodecylbenzene sulfonic acid from aqueous solution. **Journal of Materials and Environmental Science**, 3, 4, 712, 2012.

MITSUI, T. **New cosmetic Science**. Elsevier Science, Amsterdam, 1998.

MOTOKURA, K.; FUJITA, N.; MORI, K.; MIZUGAKI, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. Brønsted acid mediated heterogeneous addition reaction of 1,3-dicarbonyl compounds to alkenes and alcohols. **Angewandte Chemie International Edition**, 45, 2605, 2006.

NAGATANI, G.; FERRARI, J.; CARDOZO FILHO, L.; ROSSI, C. C. R. S.; GUIRARDELLO, R.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L. Phase stability analysis of liquid-liquid equilibrium with stochastic methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 25, 03, 571, 2008.

OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE JR., C. L.; PARENTE JR, E. J. S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, 35, 11, 2581, 2010.

OTERA, J. **Esterification**, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

PAPADOPOULOS, A. I.; LINKE, P. On the synthesis and optimization of liquid-liquid extraction processes using stochastic search methods. **Computation Chemical Engineering**, 28, 2391, 2004.

PARK, J. Y.; WANG, Z. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, 35, 3, 614, 2010.

RAGUPATHY, L.; PLUHAR, B.; ZIENER, U.; KELLER, H. DYLLICK-BRENZINGER, R.; LANDFESTER, K. Enzymatic aminolysis of lactones in aqueous miniemulsion: Catalysis through a novel pathway. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 62, 270, 2010.

RAN, N.; ZHAO, L.; CHEN, Z.; TAO, J.; Recent application of biocatalysis in developing green chemistry for chemical synthesis at the industrial scale. **Green Chemistry**, 10, 361, 2008.

RENON, H.; PRAUNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, 14, 11, 135, 1968.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. **Fluid Phase Equilibria**, 216, 271, 2004.

ROE, R.-J. **Methods of x-ray and neutron scattering in polymer Science**. Oxford: Oxford University Press. 2000.

SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; PEMARTIN, K.; BOUTONNET, M. Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 17, 297, 2012.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3^a ed., John Wiley and Sons, 1999.

SCHRADER, J.; ETSCHMANN, M. M. W.; SELL, D.; HILMER, J.-M.; RABENHORST, J. Applied biocatalysis for the synthesis of natural flavour compounds-current industrial processes and future prospects. **Biotechnology Letters**, 26, 463, 2004.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

SENOL, A. Phase equilibria for ternary liquid systems of (water + carboxylic acid or alcohol + 1-hexanol) at $T = 293.15$ K: modelling considerations. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 36, 1007, 2004.

SENOL, A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: modeling phase equilibria using a solvatochromic approach. **Fluid Phase Equilibria**, 227, 87, 2005.

SIGMA-ALDRICH Co. **Product Specification SUPELCO T496021A – BSTFA + TMCS.** 1997.

SILVA, A. E.; LANZA, M.; BATISTA, E. A. C.; RODRIGUES, A. M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; SILVA, L. H. M. Liquid-liquid equilibrium data for systems containing palm oil fractions + fatty acids + ethanol + water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 56, 1892-1898, 2011

SHIRAKAWA, S.; KOBAYASHI, S. Surfactant-type brønsted acid catalyzed dehydrative nucleophilic substitutions of alcohols in water. **Organic Letters**, 9, 2, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Pioneira São Paulo. 2006.

SLAYTER, E. M.; SLAYTER, H. S. **Light and electron microscopy.** New York: Cambridge. 1992.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química.** Rio de Janeiro: LCT, 2007.

SORENSEN, J. M.; ARTL, W. **Liquid–liquid equilibrium data collection.** DECHEMA Chemistry Data Series, v. V, Part 2. Germany: Frankfurt/Main, 1980.

TAKASU, A.; TAKEMOTO, A.; HIRABAYASHI, T.. Polycondensation of dicarboxylic acids and diols in water catalyzed by surfactant-combined catalysts and successive chain extension. **Biomacromolecules**, 7, 6, 2006.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 7978, 2005.

USLU, H.; GÖK, A.; KIRBAŞLAR, Ş. I. Phase equilibria of (water + levulinic acid + alcohol) ternary systems. **Fluid Phase Equilibria**. 273, 21, 2008.

WINKELMAN, J.G.M.; KRAAI, H.J.; HEERES, H.J. Binary, ternary and quaternary liquid-liquid equilibria in 1-butanol, oleic acid, water and *n*-heptane mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 284, 71, 2009.

WHITING, W.B.; VASQUEZ, V.R.; MEERSCHAERT, M.M. Techniques for assessing the effects of uncertainties in thermodynamic models and data. **Fluid Phase Equilibria**, 158, 627, 1999.

YANG, F.Q.; FENG, K.; ZHAO, J.; LI, S. P. Analysis of sterols and fatty acids in natural and cultured *Cordyceps* by one-step derivatization followed with gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.**, 49, 1172, 2009.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1 process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, 89, 1, 2003.

ZHANG, Z.; HILL, G. A. Ternary liquid-liquid equilibria of water, ethanol, and oleic acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 36, 453, 1991.

ZHANG, Y.; MA, L.; YANG, J.C. Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, 61, 101, 2004.

APÊNDICE A – Reprodutibilidade do método *Cloud point*

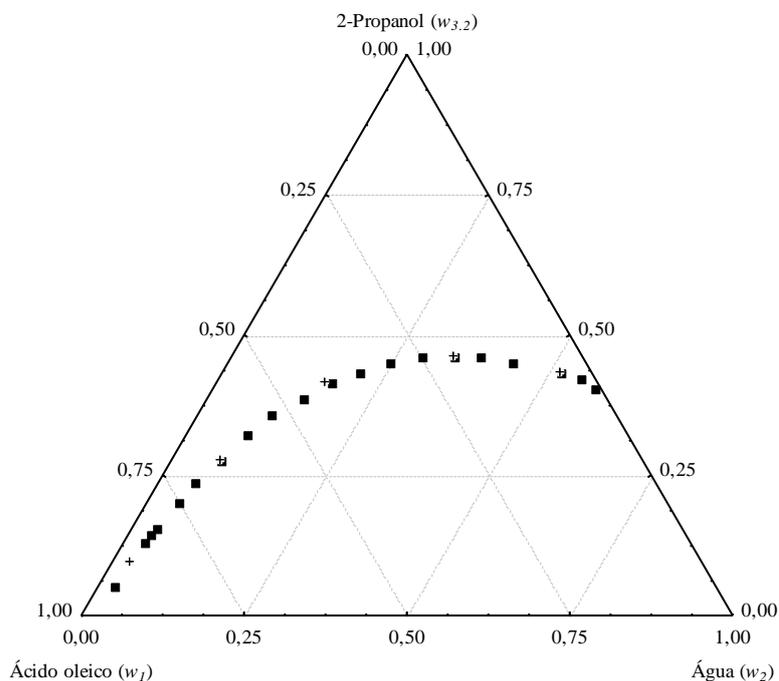


Figura A.1 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) a 20 °C obtida pelo método *Cloud point*, em triplicata – 1º ensaio (■) e 2º ensaio (+).

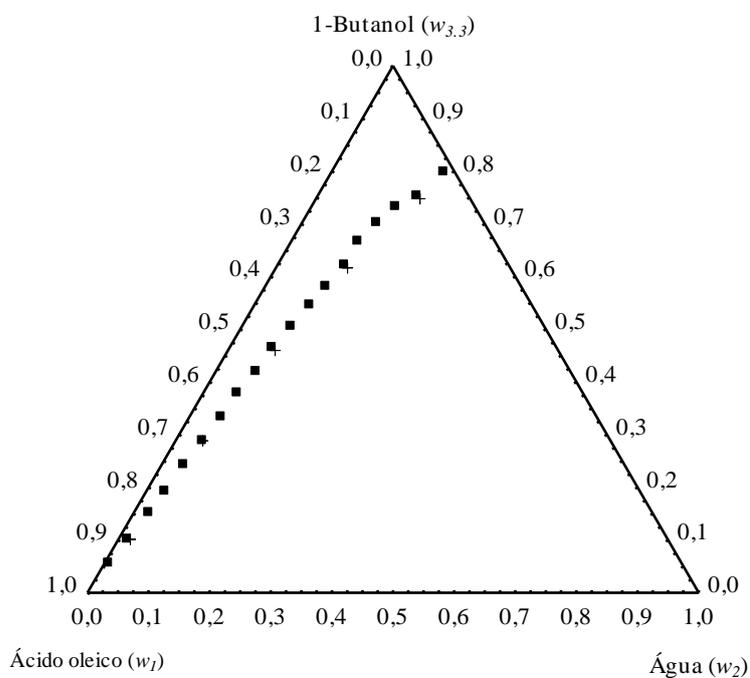


Figura A.2 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) a 20 °C obtida pelo método *Cloud point*, em triplicata – 1º ensaio (■) e 2º ensaio (+).

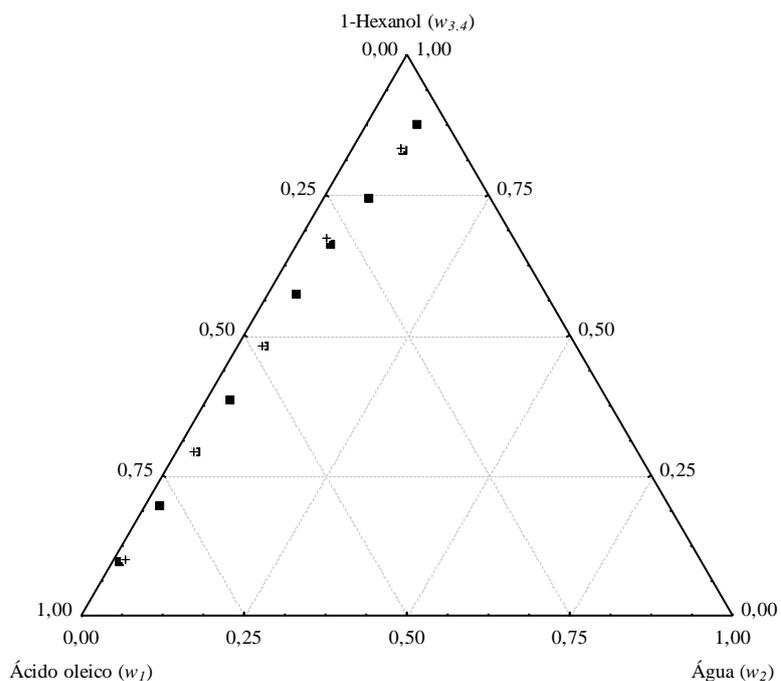


Figura A.3 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) a 20 °C obtida pelo método *Cloud point*, em triplicata – 1º ensaio (■) e 2º ensaio (+).

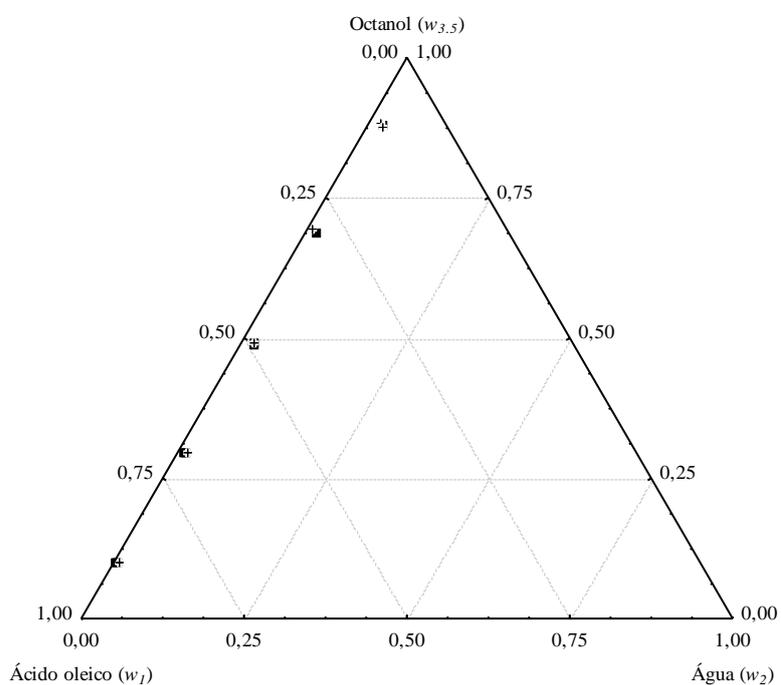


Figura A.4 Curva binodal do sistema ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) a 20 °C obtida pelo método *Cloud point*, em triplicata – 1º ensaio (■) e 2º ensaio (+).

APÊNDICE B – Efeito da temperatura sobre a curva binodal

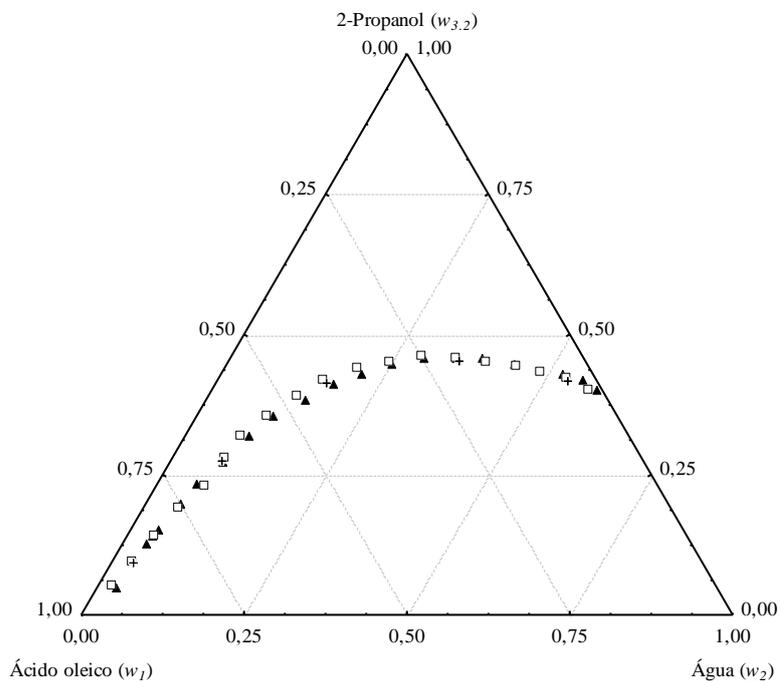


Figura B.1 Efeito da temperatura – 20 (▲), 30 (□) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 2-propanol (3.2) obtida pelo método *Cloud point*.

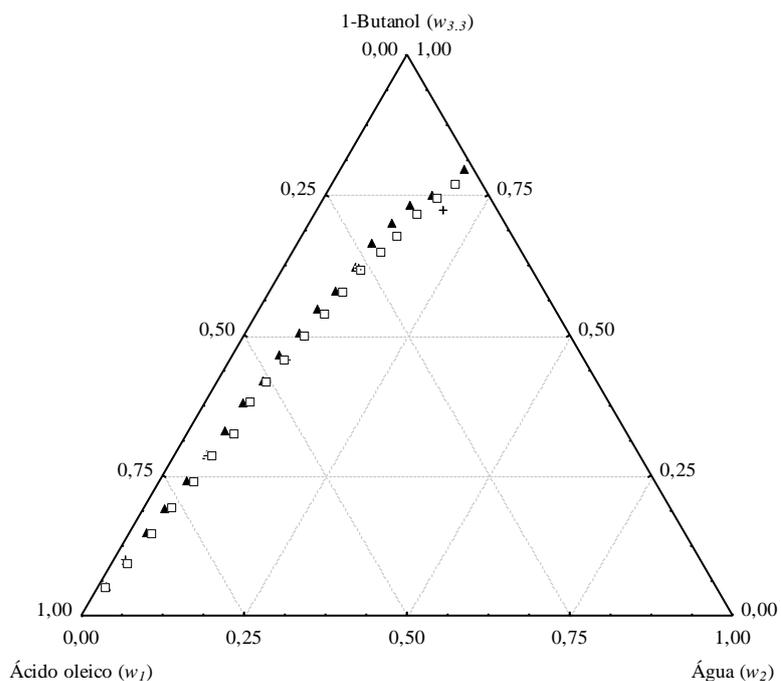


Figura B.2 Efeito da temperatura – 20 (▲), 30 (□) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3.3) obtida pelo método *Cloud point*.

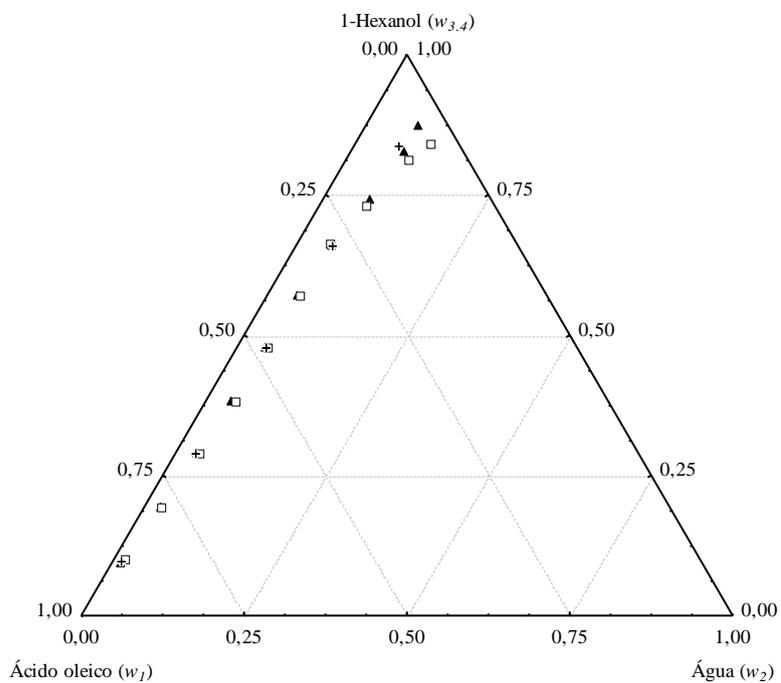


Figura B.3 Efeito da temperatura – 20 (▲), 30 (□) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico (1) + água (2) + 1-hexanol (3.4) obtida pelo método *Cloud point*.

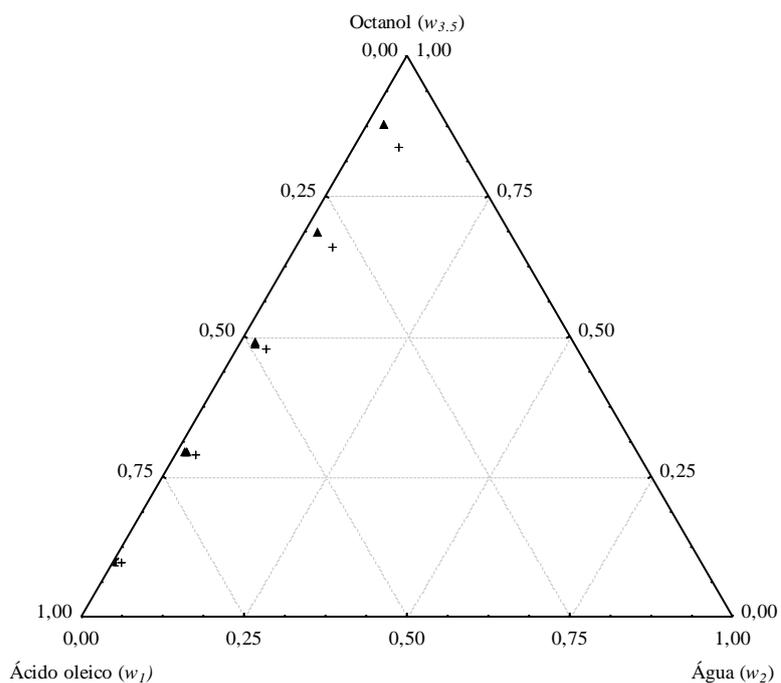


Figura B.4 Efeito da temperatura – 20 (▲) e 40°C (+) – sobre a curva binodal experimental do sistema ácido oleico (1) + água (2) + octanol (3.5) obtida pelo método *Cloud point*.