

Área: Engenharia de Alimentos

DADOS DE EQUÍLBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE BIODIESEL USANDO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Marcos Antônio de Oliveira, Márcio Mazutti, Lúcio Cardoso Filho, José Vladimir de
Oliveira, Stéphanie Caroline Beneti*

*Laboratório de Termodinâmica Aplicada, Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de
Ciências Agrárias, URI - Campus de Erechim*

**E-mail: stephanibeneti@yahoo.com.br, marcosdeoliveira.engenharia@yahoo.com.br*

RESUMO

O estudo do equilíbrio líquido-líquido é de grande importância para as indústrias química e de alimentos, sendo desenvolvidos muitos estudos, dos quais muitos aspectos necessitam de melhor elucidação. Os sistemas envolvendo a produção do biodiesel, é imprescindível o conhecimento sobre o equilíbrio de fases, já que este é usado em determinada etapa do processo. A metodologia convencional para a quantificação dos componentes envolvidos no processo é difícil, demorada e gera uma grande quantidade de resíduos, além da necessidade de quantificar os compostos separadamente. Nos últimos anos, o espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) ganhou grande aceitação em diferentes campos das pesquisas devido as suas vantagens sobre outras técnicas analíticas, devido a habilidade para registrar espectros das amostras sem necessidade de preparo prévio da amostra, implementando metodologias contínuas, promovendo espectros com rapidez e predizendo parâmetros físicos e químicos em um mesmo espectro. O presente trabalho fornece dados promissores para as leituras dos sistemas em equilíbrio líquido-líquido, permitindo que até mesmo o glicerol, composto de difícil quantificação, seja determinado pelo método NIR, de maneira fácil e rápida. Embora esta técnica seja recente, está se apresentando promissora e efetiva, reduzindo os erros das técnicas analíticas convencionais, além do mais, os dados obtidos em NIR reproduzem os dados das técnicas convencionais..

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido, infravermelho próximo, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

Para a obtenção do biodiesel, que é tão comentado nos últimos anos, é imprescindível o conhecimento sobre o equilíbrio de fases, já que este é usado em

determinada etapa do processo, onde o mesmo necessita de lavagem para remoção do catalisador quando este é homogêneo, além da remoção do excesso do álcool e até mesmo do óleo não reagido na mistura. O ELL depende diretamente da temperatura, e um aumento na temperatura provoca uma diminuição na região de imiscibilidade dos compostos dificultando a separação dos mesmos. Com estas informações sobre o ELL, pode-se prever o caminho da reação e estabelecer as condições de operação de equipamentos e do sistema com quantidades otimizadas dos reagentes e temperaturas nas quais a reação deve ser processada (LANZA, 2008).

As técnicas analíticas convencionais para a determinação dos compostos envolvidos no ELL são demoradas, custosas e necessitam de preparo de amostras e cada componente envolvido é quantificado por um método distinto, possibilitando a propagação do erro. No entanto, o método NIR, que se baseia no espectro de infravermelho próximo, apresenta-se como uma técnica promissora, de detecção fácil e rápida. Após a calibração do sistema no equipamento as medidas de equilíbrio podem ser lidas diretamente sem a necessidade de preparo da amostra (ALISHAHI et al., 2009).

Espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica analítica baseada na absorção de energia eletromagnética, na região de 780 a 2500 nm (12000 a 4000 cm^{-1}), permitindo centenas de comprimentos de ondas igualmente espaçados (VANNUCCI et al, 2005). A intensidade das bandas do NIR depende do momento de dipolo e da frequência vibracional das ligações (BLANCO & VILLARROYA, 2002).

A técnica instrumental de espectroscopia no infravermelho próximo necessita a aplicação de métodos quimiométricos, baseados em procedimentos estatísticos e matemáticos, para a transformação dos dados qualitativos das amostras em resultados quantitativos dos componentes. Um método quimiométrico bastante utilizado para este fim é o método de Calibração e Regressão Multivariada (DALMOLIN et al., 2009).

O objetivo geral do trabalho visa o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel, água, glicerol e etanol para serem quantificados em método de espectrofotometria de infravermelho próximo, comparando os dados com a metodologia convencional.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as técnicas analíticas usadas para o desenvolvimento do trabalho e a metodologia de espectro de infravermelho próximo em confronto com as técnicas convencionais para a quantificação dos compostos envolvidos no ELL.

Método para Determinação da Curva de Solubilidade – Binodal: A determinação da curva de solubilidade (binodal) foi realizada para posterior escolha dos padrões de calibração e validação para as fases envolvidas nos sistemas em estudo (fase alcoólica e fase oleosa), e para a realização das tie lines a partir dos pontos de mistura. O método utilizado para a determinação das curvas de solubilidade dos sistemas seguiu metodologia modificada e descrita por PRIAMO (2008), LANZA (2008) e DALMOLIN (2009).

Para determinação do teor de água presente nos sistemas de equilíbrio líquido-líquido foi analisada no aparelho Karl Fischer (DL50 Graphix - Mettler Toledo). O método de periodato é usado para determinar a concentração de glicerol foi descrito por COCKS e VAN REDE (1966). Biodiesel presente nos sistemas foi determinado segundo a Norma Européia EN 14103. A quantidade de etanol anidro presente na amostra era feito por gravimetria, a mesma era evaporada em estufa à vácuo a 60°C.

Espectrofotometria no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada (Método NIR): A metodologia de espectroscopia por infravermelho próximo foi utilizada para a determinação analítica dos componentes presentes em cada fase dos sistemas em equilíbrio, quantificados por métodos quimiométricos.

Os modelos de calibração foram desenvolvidos por regressão pelo software PLS_Toolbox®, versão 5.8, da Eigenvector Research (USA), juntamente com o uso do MATLAB 7.0® (The MathWorks Inc., USA). O número de fatores do PLS utilizados para a predição foi determinado por validação cruzada *deixe um fora* (do inglês, *leave one out*).

Com os modelos gerados era possível quantificar os componentes presentes no ELL. Vários modelos eram gerados, e a escolha dos modelos foi de acordo com as melhores respostas obtidas para cada tie line do sistema.

Experimentos de Equilíbrio Líquido-Líquido: O aparato experimental empregado neste trabalho para fins de determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foi concebido com base na proposta de STRAGEVITCH (1997). Conforme apresentado na Figura 1, o aparato consiste em um conjunto de células de equilíbrio, com volume individual aproximado de 40 mL, dispostas em série, conectadas a um banho termostático. As células são providas de agitação e conectadas a um banho termostático para controle de temperatura. A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático da célula de equilíbrio líquido-líquido.

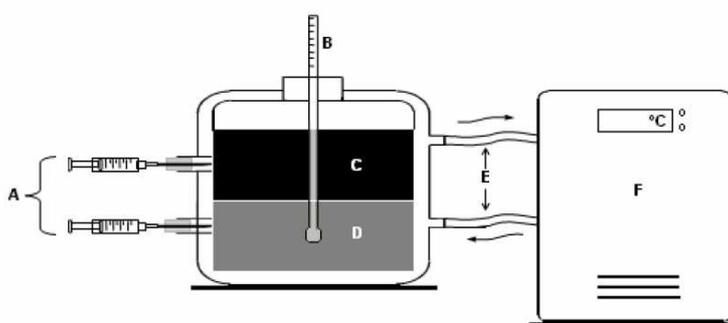


Figura 1. Diagrama esquemático da célula de equilíbrio. A: retirada de amostra das fases; B: Termômetro digital; C: Fase solvente; D: Fase oleosa; E: Circulação de água; F: Banho termostático (LANZA, 2008).

As amostras eram retiradas com auxílio de uma seringa que atingia o meio da célula de equilíbrio, estas eram retiradas e diluídas em 50% da sua massa de solvente assim como era feito nos experimentos de calibração e validação, agitados e colocados na cubeta para serem lidas no NIR, de acordo com cada fase (alcoólica e oleosa).

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do trabalho visaram à determinação de todos os constituintes do sistema ELL em método NIR, tornado as análises mais simples, rápidas e mais precisas que as análises realizadas pelas técnicas analíticas convencionais, que requerem a realização de diversas análises para um mesmo sistema para todos os constituintes do sistema ELL.

2.2.1 Contendo Biodiesel de Soja + Água + Etanol Anidro a ($45^{\circ}\text{C} \pm 0,2$)

A calibração do sistema em estudo foi realizada a partir da curva binodal da temperatura em estudo, onde são escolhidos os pontos para a calibração, para o sistema contendo biodiesel de soja + água + etanol anidro, foi determinada a curva binodal a 45°C e os pontos de calibração e validação foram escolhidos para a calibração multivariada do equipamento, os pontos escolhidos foram sempre muito próximos a curva binodal, minimizando erros, e com composições conhecidas para a validar a metodologia em NIR.

A Figura 2 apresenta a curva binodal e a seleção dos padrões de calibração e validação para o sistema contendo biodiesel de soja + água + etanol anidro a 45°C .

A seleção dos pontos de calibração e validação foram escolhidos muito próximos a curva binodal a 45°C . O ELL para o sistema foi realizado a 45°C e apresentado na Figura 3 juntamente com a curva binodal e os dados comparados com a técnica analítica convencional.

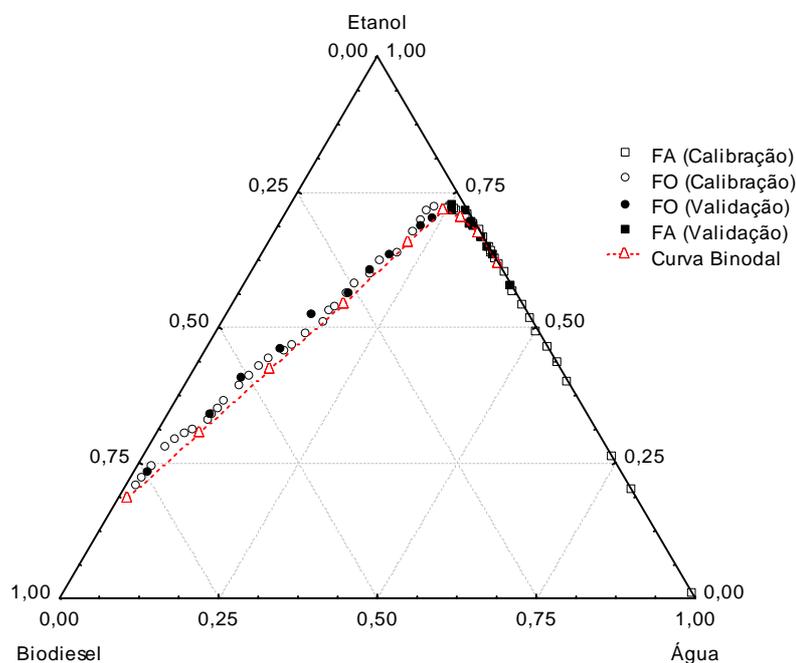


Figura 2. Seleção dos padrões de calibração e de validação e curva de solubilidade (binodal) para o sistema de biodiesel de soja (1) + água (2) + etanol anidro (3) a 45°C .

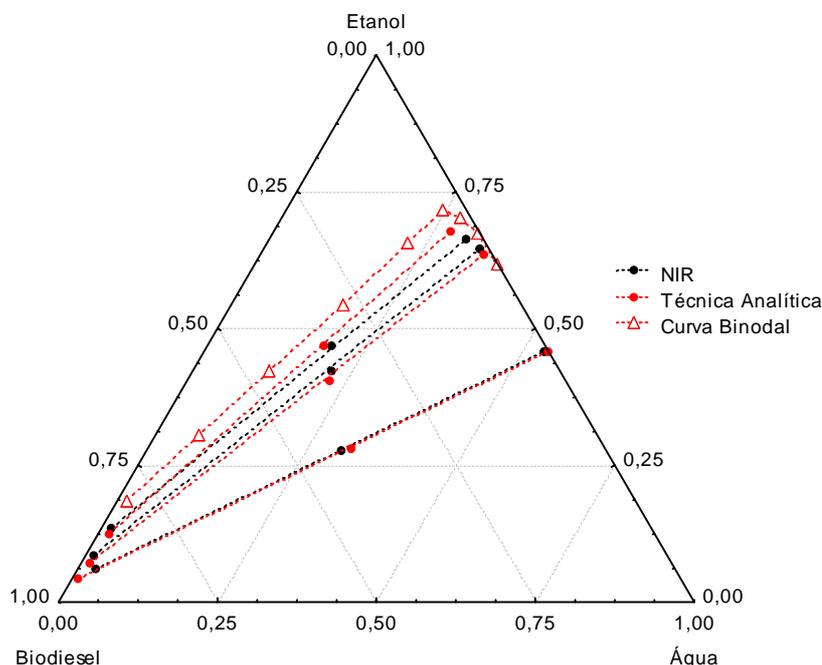


Figura 3. Dados do equilíbrio líquido-líquido obtido pelo método NIR e comparados com os dados obtidos na técnica convencional e a curva de solubilidade (binodal) para o sistema de biodiesel de soja (1) + água (2) + etanol anidro (3) a 45°C.

Para este sistema houve boa reprodutibilidade dos dados entre as duas técnicas avaliadas, uma vez que os dados experimentais das fases alcoólica e oleosa ficaram compreendidos próximos a curva binodal, que é o desejável. Os dados das tie lines para o sistema contendo biodiesel de soja + água + etanol anidro a 45°C são apresentados na Tabela 1, onde são dispostos por componente e por fase alcoólica e oleosa.

Tabela 1. Dados de equilíbrio para o sistema biodiesel de soja (1) + água (2) + etanol anidro (3) a 45°C

| Composição Global | | | Fase Alcoólica | | | Fase Oleosa | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ |
| 41,7 | 30,51 | 27,79 | 0,75 | 53,59 | 45,66 | 91,21 | 2,57 | 6,22 |
| 35,75 | 21,93 | 42,32 | 1,40 | 34,19 | 64,41 | 90,17 | 1,18 | 8,65 |
| 33,48 | 19,66 | 46,86 | 2,68 | 30,85 | 66,47 | 84,94 | 1,48 | 13,58 |

Obs.: w₁ Biodiesel de soja; w₂ Água; w₃ Etanol Anidro.

2.1.2 Sistema Contendo Biodiesel de Soja + Água + Glicerol a ($45^{\circ}\text{C} \pm 0,2$)

Do mesmo modo com que foi realizado o sistema acima citado, o sistema contendo biodiesel etílico de soja + água + glicerol foi calibrado a uma temperatura de 45°C e as tie lines foram realizadas a 45°C . A Figura 4 apresenta a escolha dos padrões de validação e calibração, e a curva binodal para o sistema contendo biodiesel etílico de soja + água + glicerol a 45°C .

A Figura 5 apresenta os dados do ELL para o sistema contendo biodiesel etílico de soja + água + glicerol na temperatura de 45°C e comparados com os dados do ELL realizados pela técnica analítica convencional. Os dados foram bem reproduzidos, sendo que em todos os experimentos de ELL as duas técnicas coincidiram na fase alcoólica e na fase oleosa. A ausência da comparação com trabalhos da literatura ressalta a ausência destes dados na comunidade acadêmica, pois nas lacunas da literatura não foram encontrados dados realizados pela técnica convencional para serem comparados com os dados deste trabalho.

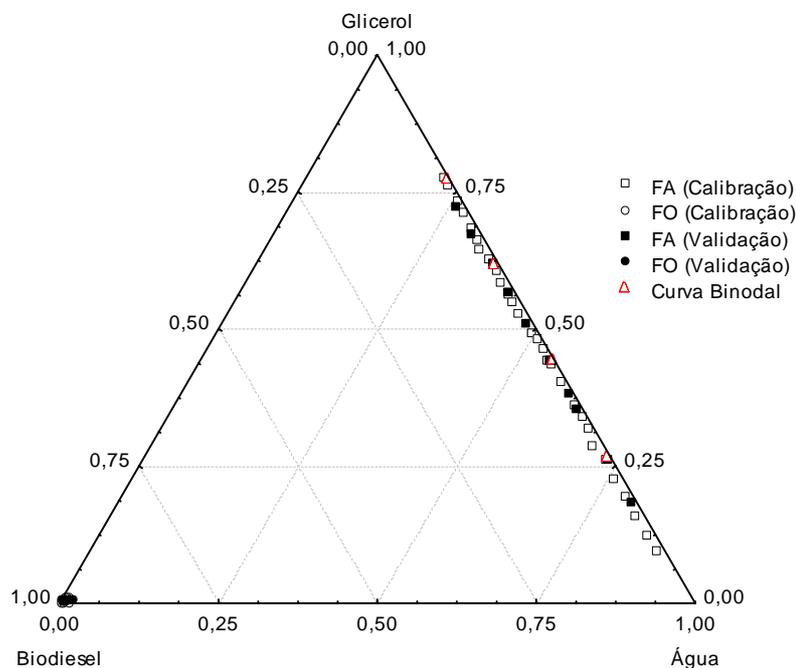


Figura 4. Seleção dos padrões de calibração e de validação para o sistema de biodiesel de soja (1) + água (2) + glicerol (3) a 45°C .

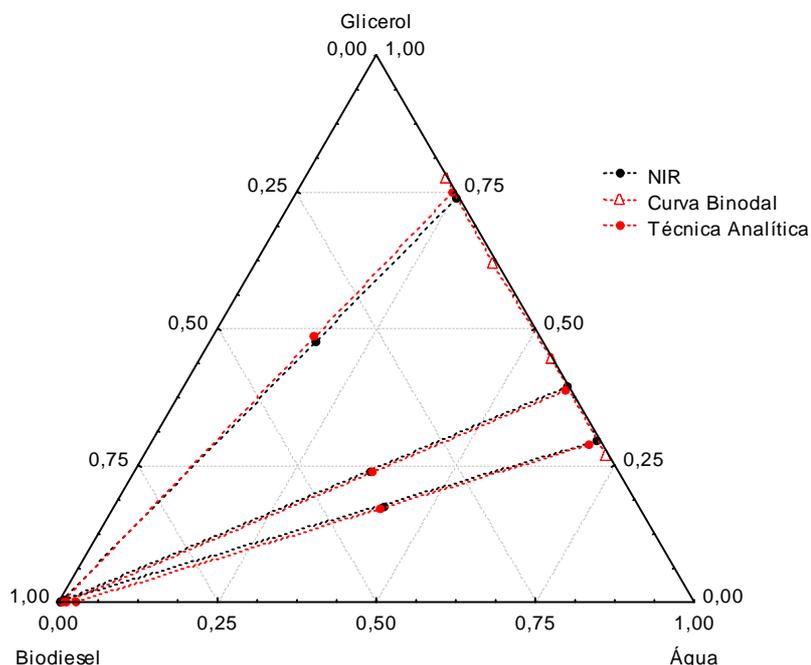


Figura 5. Dados do equilíbrio líquido-líquido obtido pelo método NIR e comparados com os dados obtidos na técnica convencional para o sistema de biodiesel de soja (1) + água (2) + glicerol (3) a 45°C.

Tabela 2. Dados de equilíbrio para o sistema biodiesel de soja (1) + água (2) + glicerol (3) a 45°C

| Composição Global | | | Fase Alcoólica | | | Fase Oleosa | | |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ |
| 35,95 | 16,65 | 47,40 | 0,64 | 25,70 | 73,66 | 99,68 | 0,16 | 0,16 |
| 38,98 | 37,10 | 23,92 | 0,25 | 60,50 | 39,25 | 99,64 | 0,22 | 0,14 |
| 40,15 | 42,60 | 17,25 | 0,44 | 69,98 | 29,57 | 98,88 | 0,90 | 0,22 |

Obs.: w₁ Biodiesel de soja; w₂ Água; w₃ Glicerol.

Todos os dados foram bem reproduzidos pelo método NIR, gerando dados muito próximos aos dados obtidos pelas técnicas analíticas. O método NIR é um método rápido, confiável, que não necessita do preparo prévio das amostras. Esta metodologia apresentou resultados promissores de maneira rápida e simples.

3 CONCLUSÃO

O método NIR utilizado por este trabalho apresentou resultados satisfatórios quando comparados a técnica convencional, podendo assim validar a metodologia para a utilização do método NIR para sistemas de equilíbrio líquido-líquido, podendo ser realizado para outros sistemas ELL e até mesmo para outras temperaturas.

Quando comparadas a técnica do NIR com as técnicas analíticas convencionais há boa reprodutibilidade dos dados nos sistemas estudados, sendo assim os dados fornecidos pelo método NIR através de correlações matemáticas dos modelos quimiométricos após calibração e validação dos modelos são confiáveis.

A técnica do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) é uma técnica simples, rápida, sem necessidade de preparo adicional da amostra e não destrutível da mesma, além de não geram resíduos adicionais, já que as leituras são feitas de forma direta através de correlações matemáticas.

REFERÊNCIAS

- ALISHAHI, A.; FARAHMAND, H.; PRIETO, N.; COZZOLINO, D. Identification of transgenic foods using NIR spectroscopy: A review. *Spectrochimica Acta Part A*. 2009
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends in analytical chemistry*, v. 21, n. 4, 2002
- COCKS, L.V.; VAN REDE, C. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis, Londres, Academic Press, 1966
- DALMOLIN, Ireda A. L.. Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Óleo de Farelo de Arroz Refinado/Etanol Anidro/Água/Hexano. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 2009
- DALMOLIN, I.; LANZA, M; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Anhydrous Ethanol, Water, and Hexane. *J. Chem. Eng. Data*, v.54, p. 2182–2188, 2009
- LANZA, Marcelo. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Reacionais de Etanólise e Glicerólise. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Campinas – SP, 2008

PRIAMO, Wagner L. Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas de Óleo de Farelo de Arroz/Ácido Graxo/Etanol/Hexano. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 2008

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos. Tese de Doutorado (FEQ/UNICAMP), 1997

VANNUCCI, M.; SHA, N.; BROWN, P. J. NIR and mass spectra classification: Bayesian methods for wavelet-based feature selection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 77, p. 139–148, 2005