UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS NA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Carla Garcia Pina** aprovada pela Comissão Julgadora em 13 de julho de 2001.

Campinas, 13 de julho de 2001

Prof. Dr. Antonio José de A. Meirelles
Presidente da Banca

Carla Garcia Pina

Engenheira Química

Mestre em Engenharia Química

Prof. Dr. Antonio José A. Meirelles

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas / SP
Junho de 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
P65d
V. Ex.
TOMBO BC/ 46146
PROC. 16-392/01
C D
PREÇO 28,11,00
DATA 17-08-01
Nº CPD

CM00158847-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

P65d

Pina, Carla Garcia
Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho / Carla Garcia Pina. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Óleo de milho. 2.Transferência de massa. I.Meirelles, Antonio José de Almeida. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Antonio José de Almeida Meirelles (orientador)

Elias Basile Tambourgi (membro titular)

Fernando Antonio Cabral (membro titular)

Martin Aznar (membro titular)

Rosemar Antoniassi (membro titular)

Maria Ângela de Almeida Meireles (membro suplente)

Jane Sélia dos Reis Coimbra (membro suplente)

000111865

Dedico esta conquista ao meu marido,

Fernando, com muito amor e carinho,

pelo apoio e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela iluminação e presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela orientação, paciência e incentivo durante todos esses anos de convívio, servindo de exemplo de dedicação à pesquisa.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões apresentadas para a redação final da tese.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Aos colegas do LASEFI, pelos momentos que passamos juntos, em especial Cintia e Renata, pela amizade.

À Luciana Florêncio, pela grande ajuda nas análises experimentais.

Aos meus pais e irmãos, que sempre estiveram ao meu lado, apesar da distância.

A todos aqueles que tornaram possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS viii
ÍNDICE DE FIGURAS ix
NOMENCLATURA xi
RESUMO xiv
ABSTRACT xv
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Objetivo 2
1.2 Justificativa 2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1 Óleos Vegetais 5
2.1.1 Composição Química 5
2.1.2 Refino de Óleos Vegetais 5
2.1.2.1 Refino Químico 6
2.1.2.2 Refino Físico 7
2.1.2.3 Refino com Solvente 7
2.2 Extração Líquido-Líquido 8
2.2.1 Equilíbrio de Fases e Transferência de Massa 9
2.2.2 Equipamentos de Extração 11
2.2.2.1 Escolha do Equipamento 12
2.2.2.2 Equipamentos de Contato Contínuo 13
2.3 Escolha do Solvente 15
2.4 Hidrodinâmica e Transferência de Massa 19
2.4.1 *Hold-up* e Velocidade Característica 19
2.4.2 Dispersão Axial 22
2.4.2.1 Distribuição de Tempos de Residência (DTR) 25
2.4.3 Transferência de Massa 28
2.4.3.1 Influência da Dispersão Axial 30
2.5 Coluna de Discos Rotativos (RDC) 34

2.5.1 *Hold-up* e Velocidade Característica 35
2.5.2 Dispersão Axial e Transferência de Massa 39
3. MATERIAL E MÉTODOS 45
3.1 Material 45
3.1.1 Reagentes 45
3.1.2 Equipamentos 45
3.1.2.1 Coluna de Discos Rotativos 46
3.2 Métodos 49
3.2.1 Caracterização do Óleo de Milho e do Ácido Oléico 49
3.2.2 Determinação de Dados de Equilíbrio 50
3.2.2.1 Determinação da Composição das Fases 51
3.2.3 Determinação das Propriedades Físicas 53
3.2.4 Extração Líquido-Líquido 53
3.2.4.1 *Hold-up* 53
3.2.4.2 Transferência de Massa 54
3.2.4.3 DTR e Coeficiente de Dispersão Axial 54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.1 Caracterização do Óleo de Milho e do Ácido Oléico 57
4.2 Dados de Equilíbrio 60
4.3 Propriedades Físicas 62
4.4 *Hold-up* 63
4.4.1 Efeito das Vazões e da Velocidade de Rotação no *Hold-up* 63
4.4.2 Correlação de Dados de *Hold-up* com Variáveis Operacionais 66
4.5 Transferência de Massa 68
4.5.1 Coeficiente Global de Transferência de Massa 72
4.6 Distribuição de Tempos de Residência (DTR) 79
4.6.1 Coeficiente de Dispersão Axial 79
4.6.2 Eficiência da Extração 88
5. CONCLUSÕES 91
6. SUGESTÕES 93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 95

ANEXO A 105
ANEXO B 107
ANEXO C 113
ANEXO D 115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Dimensões da coluna..... 47
Tabela 4.1: Composição em ácidos graxos do ácido oléico..... 58
Tabela 4.2: Composição em ácidos graxos do óleo de milho..... 58
Tabela 4.3: Composição provável de triacilgliceróis do óleo de milho..... 59
Tabela 4.4: Propriedades físicas das fases a 25° C..... 62
Tabela 4.5: Experimentos de Transferência de Massa..... 69
Tabela 4.6: Novos Experimentos de Transferência de Massa 71
Tabela 4.7: Comparação entre os valores de 1/Pe obtidos neste trabalho e valores da literatura..... 82
Tabela 4.8: Valores de Pe e de E para as fases contínua e dispersa (PRDC II)..... 83
Tabela 4.9: Valores de NTU_{ORP} e NTU_{OR}..... 90
Tabela A.1: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho/ácido oléico/ etanol anidro a 25°C..... 105
Tabela A.2: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho/ácido oléico/ etanol aquoso a 25°C..... 105
Tabela B.1: Valores de V_K para diferentes equações propostas na literatura..... 111
Tabela B.2: Valores do coeficiente de correlação ou da soma de erros..... 112
Tabela C.1: Erro no balanço de massa..... 113
Tabela C.2: Coeficientes volumétricos de transferência de massa para V_d / V_c = 1:1..... 114
Tabela C.3: Coeficientes volumétricos de transferência de massa para V_d / V_c = 0,5:1..... 114
Tabela C.4: Quantidade total de ácidos graxos extraída (q_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (l_1) para V_d / V_c = 1:1 114
Tabela C.5: Quantidade total de ácidos graxos extraída (q_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (l_1) para V_d / V_c = 0,5:1 114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Curvas de DTR em sistemas fechados preditas pelo Modelo da Dispersão 27
Figura 2.2: Efeito da mistura retroativa nos perfis de concentração..... 32
Figura 3.1: Diagrama esquemático das colunas..... 48
Figura 4.1: Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo/ ácido oléico/ etanol anidro a 25 °C... 61
Figura 4.2: Diagrama de equilíbrio para o sistema óleo/ ácido oléico/ etanol aquoso a 25 °C.. 61
Figura 4.3: Diagrama de distribuição do ácido oléico..... 62
Figura 4.4: Dados experimentais de *hold-up*..... 64
Figura 4.5: Valores experimentais e preditos de *hold-up*, usando a equação de Kumar e Hartland..... 65
Figura 4.6: Representação da equação de Gayler e Pratt para nossos dados experimentais..... 66
Figura 4.7: Variação da velocidade característica com a velocidade de rotação..... 68
Figura 4.8: Variação da concentração de ácido oléico no extrato e no refinado com o tempo, em um PRDC II (250 rpm, 1:1)..... 70
Figura 4.9: Variação da concentração de ácido oléico no óleo refinado como função de sua concentração na alimentação (PRDC II, 250 rpm, 0,5:1) 72
Figura 4.10: Curva de equilíbrio para o sistema óleo de milho/ ácido oléico/ etanol aquoso a 25 °C..... 73
Figura 4.11: Curva de equilíbrio e Linha de operação para V_d/V_c=1:1..... 75
Figura 4.12: Curva de equilíbrio e Linha de operação para V_d/V_c=0,5:1..... 75
Figura 4.13: Coeficientes volumétricos de transferência de massa..... 76
Figura 4.14: Quantidade total de ácidos graxos extraída..... 78
Figura 4.15: Perda de óleo neutro na corrente de extrato..... 78
Figura 4.16: DTR da fase contínua (PRDC II) 80
Figura 4.17: DTR da fase dispersa (PRDC II) 80
Figura 4.18: Coeficiente de dispersão axial da fase contínua..... 84
Figura 4.19: Coeficiente de dispersão axial da fase dispersa..... 85
Figura 4.20: Comparação entre os valores de E_c/V_ch deste trabalho e valores preditos por equações da literatura..... 87
Figura 4.21: Comparação entre os valores de E_d/V_dh deste trabalho e valores preditos por equações da literatura..... 87
Figura 4.22: NTU_{ORP} na extração de AGL..... 88

Figura 4.23: Eficiência de extração de AGL 89
Figura A.1: Coeficiente de distribuição do ácido oléico 106
Figura A.2: Seletividade do ácido oléico em relação ao óleo de milho 106
Figura B.1: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC II (15 discos) 107
Figura B.2: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC II (33 discos) 107
Figura B.3: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC I 108
Figura B.4: Dados experimentais de *hold-up* para RDC 108
Figura B.5: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC II 15 discos) 109
Figura B.6: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC II 33 discos) 109
Figura B.7: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC I) 110
Figura B.8: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (RDC) 110
Figura D.1: Curva de absorbância versus concentração para o corante verde de malaquita 115
Figura D.2: Curva de absorbância versus concentração para o corante β-caroteno 115

NOMENCLATURA

A, atividade

a, área interfacial específica de transferência de massa (m^2)

C, constante

D_C , diâmetro da coluna (m)

D_R, diâmetro do disco rotativo (m)

D_S , diâmetro da chicana (m)

d, diâmetro da gota (m)

E, coeficiente de dispersão axial (m^2/s)

E, vazão mássica do extrato (Kg/s)

f, fatores de peso adimensionais

F, relação entre as velocidade de inundação

G_f, fator geométrico

g, aceleração da gravidade (m/s^2)

HTU, altura da unidade de transferência

h, altura do compartimento / espaçamento entre os discos (cm)

K, constante

K_O , coeficiente global de transferência de massa ($Kg_{ac}/m.s$ ($Kg_{ac}/Kg_{fase\ óleo}$))

k, coeficiente de transferência de massa

L, comprimento da coluna (m)

l_o, perda de óleo neutro

M, massa (g)

MM, massa molecular (g/mol)

m, coeficiente de distribuição ou partição

N, velocidade de rotação (rpm)

Nd, número de discos rotativos

N_p , número de potência

n, número de compartimentos

NTU, número de unidades de transferência

NTU_O , número de unidades de transferência global

NTU_{OR}, número verdadeiro de unidades de transferência global do refinado

NTU_{ORP}, número de unidades de transferência global do refinado para escoamento pistão

P, potência (w)

Pe, número de Peclet

p, constante

Q, interseção na curva de equilíbrio

q_2, quantidade total de ácidos graxos extraída

R, vazão mássica do refinado (Kg/s)

Re, número de Reynolds

rpm, rotações por minuto (1/min)

t, tempo (s)

$\bar{t}$, tempo de residência médio (s)

V, velocidade superficial da fase (m/s)

$\overline{V}$, velocidade média real da fase (m/s)

V_K , velocidade característica (m/s)

V_S , velocidade de deslizamento (m/s)

v, volume (m^3)

W, concentração adimensional

w, fração mássica (%massa)

x, concentração do componente no refinado

y, concentração do componente no extrato

Z, fração de comprimento na coluna (cm)

z, distância longitudinal (cm)

LETRAS GREGAS

α, expoente ajustável

β, seletividade

δ, desvio padrão

ε, fator de extração

ϕ, *hold-up* da fase dispersa

Φ, fator de correlação adimensional

γ, coeficiente de atividade

φ, energia consumida por unidade de massa

κ, coeficiente numérico

μ, viscosidade (Pa.s)

θ, tempo adimensional

ρ, densidade (Kg/m^3)

$\Delta\rho$, diferença de densidade entre as fases (Kg/m^3)

σ, tensão interfacial (N/m)

σ_θ, variância

SOBRESCRITOS

*, equilíbrio

', base livre de ácido oléico

", base livre de solvente

SUBSCRITOS

a, componente a

b, componente b

c, fase contínua

d, fase dispersa

E, fase extrato

F, fundo

f, inundação

i, interface

P, escoamento tipo pistão

R, fase refinado

T, topo

RESUMO

A desacidificação do óleo de milho por extração líquido-líquido foi estudada em uma coluna de discos rotativos (RDC), operada continuamente e em modo contra-corrente. O solvente utilizado foi etanol contendo aproximadamente 6 % de água e alimentado no equipamento como fase contínua. Foram utilizadas três versões diferentes de RDC: a versão original, uma versão com estatores e discos perfurados (PRDC I) e uma terceira versão sem estatores e discos perfurados com diâmetro maior (PRDC II). O desempenho dos equipamentos foi caracterizado a partir da análise da influência da velocidade de rotação, da velocidade da fase dispersa e da geometria da coluna sobre o *hold-up* da fase dispersa, a eficiência de transferência de massa e os coeficientes de dispersão axial.

O *hold-up* da fase dispersa aumentou com a elevação da velocidade de rotação e da velocidade da fase dispersa. A equação de Pratt foi usada para calcular a velocidade característica. Foi observada uma relação inversa entre a velocidade característica e a velocidade de rotação, a qual é diferente dos dados encontrados na literatura. Os coeficientes volumétricos de transferência de massa estimados aumentaram com a elevação da velocidade de rotação e da velocidade da fase dispersa. Os coeficientes de dispersão para a fase contínua decresceram com a elevação da agitação até atingir um valor mínimo, e em seguida aumentaram gradualmente com o aumento adicional da agitação. Para a fase dispersa os coeficientes de dispersão apresentaram maior espalhamento e nenhuma dependência foi estabelecida. A utilização de discos perfurados permitiu obter maiores valores de *hold-up* da fase dispersa, maiores coeficientes de transferência de massa e menores coeficientes de dispersão axial.

Os resultados experimentais mostraram que é possível obter um óleo refinado com um teor de ácido oléico inferior a 0,3 %massa por extração com solvente contínua, e que a perda correspondente de óleo neutro foi menor do que 5 %massa. Tal valor para a perda de óleo neutro é expressivamente menor do que os resultados da literatura para o refino químico e físico do óleo de milho. Esses resultados foram obtidos para uma acidez inicial na alimentação menor do que 3,5 %, uma relação óleo/solvente 0,5:1, em um PRDC II com 33 discos, área livre de escoamento de 20 % e 250 rpm.

ABSTRACT

The deacidification of corn oil by continuous liquid-liquid extraction was investigated in a rotating disc column. The solvent was ethanol containing approximately 6 % water. The influence of rotor speed, oil phase flow and column geometry upon the dispersed phase hold-up, the mass transfer efficiency and the axial mixing coefficients were studied. The dispersed phase hold-up increased with the increase of rotor speed and oil phase flow. Pratt's equation was used for calculating the characteristic velocity. It was observed an inverse relation between the characteristic velocity and rotor speed, which is different from data previously reported in the literature. The estimated volumetric mass transfer coefficients increased as rotor speed and oil phase flow increased. The continuous-phase axial mixing coefficients decreased as the agitation increased reaching a minimum value, but with further increase of agitation their values increased gradually. The dispersed-phase axial mixing coefficients were scattered and no clear dependencies were established. The use of perforated discs allowed to obtain higher dispersed phase hold-up, higher mass transfer coefficients and lower axial mixing coefficients.

The experimental results proved that it is feasible to obtain a refined oil with an oleic acid content less than 0.3 wt% by continuous solvent extraction. They also indicated that the corresponding loss of neutral oil was less than 5 wt%. Such value for the loss of neutral oil is expressively lower than the results reported in the literature for alkali or physical refining of corn oil.

1. INTRODUÇÃO

Óleos comestíveis e gorduras no estado bruto contêm uma mistura composta predominantemente de triacilgliceróis e ácidos graxos, com mono e diacilgliceróis também presentes em menor nível. A remoção dos ácidos graxos livres (AGL) é o passo mais importante no processo de refino (purificação) de óleos e gorduras, principalmente porque o rendimento do óleo neutro nesta operação tem um efeito significativo no custo do processo (HAMM, 1983). Além da remoção dos AGL, o processo de refino visa a remoção de fosfolipídeos, pigmentos, ceras e traços de metais. Entretanto, a permanência no óleo refinado de algumas substâncias, tal como tocoferol, é altamente desejável devido às suas características antioxidantes e vitamínicas.

A desacidificação, ou seja, a remoção dos AGL, pode ser realizada por refino químico, refino físico ou extração líquido-líquido. O refino químico (alcalino) é realizado na faixa de temperatura de 70 a 90°C e requer centrífugas para neutralização e lavagem, necessitando altos investimentos e tratamento de efluentes. Para óleos de acidez elevada, o refino químico causa grande perda de óleo neutro, devido à saponificação e alta emulsibilidade do óleo no sabão formado. O refino físico (a vapor) é executado a altas temperaturas (220-270°C) e baixas pressões (5-10 mmHg), o que envolve grande gasto de energia e equipamentos de custo elevado, além de ser inviável para determinados óleos (ANTONIASSI *et al.*, 1998). A extração líquido-líquido (refino com solvente) pode ser conduzida à temperatura ambiente e pressão atmosférica, reduzindo o consumo de energia no refino e sem a perda de componentes naturais do óleo.

Óleos de milho e de arroz têm alta acidez devido à atividade enzimática da matéria-prima, por isso eles necessitam cuidado especial durante o refino por qualquer processo. Segundo LEIBOVITZ e RUCKENSTEIN (1983), o refino químico do óleo de milho bruto com um teor de ácido entre 8 e 14 % resulta em uma perda de óleo neutro de 15 a 25 %, enquanto que no refino físico a perda de óleo neutro varia entre 11 e 20 %. Na indústria de óleo brasileira, o processo de neutralização resulta em uma perda de óleo neutro de 14 % para óleo de milho contendo 4 % de AGL. As perdas comparativamente maiores no caso

brasileiro, deve-se ao fato de que se omite a etapa de degomagem (ANTONIASSI *et al.*, 1998).

1.1 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a eficiência da extração de ácidos graxos livres (AGL) do óleo de milho à temperatura ambiente, pelo uso de etanol com aproximadamente 6 % de água, em coluna de discos rotativos (RDC), utilizando para isso o óleo de milho refinado com adição de ácido oléico. Foram utilizadas três versões diferentes de RDC: a versão original, uma versão com estatores e discos perfurados (PRDC I) e uma terceira versão sem estatores e discos perfurados com diâmetro maior (PRDC II).

Foi feita uma caracterização do desempenho dos equipamentos em termos hidrodinâmicos, através da análise da distribuição de tempos de residência (DTR), do coeficiente de dispersão axial e do *hold-up*, e um estudo da transferência de massa (TM) sob diferentes condições operacionais.

1.2 JUSTIFICATIVA

A tendência atual na indústria é recuperar os produtos e os sub-produtos com o menor dano possível aos constituintes, uso mínimo de energia e reagentes, evitando poluição e problemas ecológicos, além de empregar fontes renováveis de insumos. A técnica alternativa de extração de AGL do óleo à temperatura ambiente pelo uso de solventes adequados cumpre as metas acima; este estudo se justifica pela pouca literatura disponível no assunto, e pelo grande interesse despertado nos últimos anos por óleos comestíveis submetidos a tratamentos mais brandos que possivelmente levem a maior retenção de componentes naturais.

Devido à grande diferença entre os pontos de ebulição do solvente e dos ácidos graxos, a remoção do solvente do óleo refinado e a recuperação do mesmo do extrato podem ser facilmente realizadas por evaporação ou destilação a temperaturas relativamente baixas, na maioria dos casos menores do que 80°C. Usando vácuo moderado (250 mmHg), esta temperatura pode ser reduzida para algo em torno de 55°C.

A razão do potencial do processo de desacidificação por extração líquido-líquido (ELL) está no fato da perda de óleo neutro no extrato ser consideravelmente inferior à perda no refino químico, para óleos de acidez elevada, e de ser um processo alternativo no caso de óleos para os quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220-270°C) não é aceitável (HAMM, 1983).

Os trabalhos existentes na literatura sobre desacidificação por solvente são limitados e geralmente se concentram em processos por batelada (KIM *et al.*, 1985; BHATTACHARYYA *et al.*, 1987; SHAH e VENKATESAN, 1989; TURKAY e CIVELEKOGLU, 1991). Trabalhos mais recentes (EL-KINAWY, 1998; KALE *et al.*, 1999) comprovam o crescente interesse neste assunto.

Convém ressaltar que este trabalho dá continuidade a uma série de estudos realizados no Laboratório de Separações Físicas (LASEFI), FEA / UNICAMP (COIMBRA, 1991; MONNERAT, 1994; ANTONIASSI, 1996), e o que merece destaque nas propriedades físicas do sistema empregado (óleo / ácido graxo / álcool) é a elevada viscosidade da fase dispersa (fase pesada - óleo), incomum na maioria dos casos de extração líquido-líquido encontrados na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS VEGETAIS

2.1.1 Composição Química

Os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, insolúveis em água, e que consistem predominantemente de ésteres glicerídicos de ácidos graxos, ou triacilgliceróis. Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da condensação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e uma molécula de triacilglicerol. Qualquer ácido graxo não esterificado é dito ácido graxo livre (LAWSON, 1985).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres (AGL), presentes em maior quantidade, todos os óleos contêm uma pequena quantidade de mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas. Segundo SWERN (1964), nos óleos vegetais brutos, esses componentes representam menos que 5 % da sua composição, e nos óleos vegetais refinados, menos que 2 %.

2.1.2 Refino de Óleos Vegetais

Refino é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos com o objetivo de remover as impurezas indesejáveis. Entretanto, nem todas as impurezas são indesejáveis. Os esteróis são incolores, relativamente termoestáveis e para todos os efeitos, inertes. Os tocoferóis são antioxidantes de ocorrência natural e, portanto, a sua presença é altamente desejável em todos os óleos e gorduras. Dentre as principais impurezas a serem removidas têm-se: AGL, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, que podem ocasionar desde a formação de espuma e fumaça durante o processamento do óleo, até a precipitação de materiais sólidos durante operações de aquecimento (HAMM, 1983).

A legislação brasileira, através da resolução nº 482 de 23/09/99 (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 1999), regulamenta que os óleos vegetais comestíveis refinados, a serem colocados no mercado, devem apresentar um teor de acidez inferior a 0,3 %massa, expresso como ácido oléico. Para isso, as indústrias nacionais adotam os processos de neutralização com solução básica ou destilação a vapor dos AGL, processos comumente chamados de refino químico e refino físico, respectivamente.

2.1.2.1 Refino Químico

O refino químico é um processo clássico que envolve as etapas de degomagem, desacidificação, branqueamento, desodorização e winterização. A degomagem pode ser úmida ou seca. Na degomagem úmida, aquece-se o óleo e adiciona-se água, sob agitação. Os fosfolipídeos se hidratam, tornando-se insolúveis no óleo, podendo ser separados por centrifugação. Os fosfolipídeos não hidratáveis podem ser removidos pela conversão na forma dissociada pela acidulação, ou pela ação de agentes complexantes ou precipitantes. Na degomagem seca, o óleo entra em contato com ácidos concentrados que permitem aglomeração das gomas, que são separadas por adsorção à terra branqueadora (ANTONIASSI, 1996).

A etapa de desacidificação é efetuada por neutralização dos AGL com soda cáustica, ocasionando a conversão dos AGL em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. O branqueamento ocorre sob vácuo com teores de terra branqueadora que variam de 0,25 a 3 %. A desodorização é responsável pela remoção de compostos responsáveis pelo odor e é realizada de 245 a 275°C. A winterização ou desceramento é um processo de remoção de compostos cristalizáveis como ceras, responsáveis pela turvação de alguns óleos. O processo consiste na redução da temperatura do óleo, com ou sem o emprego de agentes químicos, onde ocorre formação dos cristais de cera; crescimento e separação dos mesmos por filtração ou centrifugação. A presença de impurezas como fosfatídeos, ácidos graxos livres e acilgliceróis parciais afetam a eficiência da winterização. Assim, o ideal é winterizar após o branqueamento ou após a desodorização (ANTONIASSI, 1996).

O refino químico é aplicável a óleos com um teor moderado de ácidos graxos. Para óleos com acidez elevada, o refino químico não é econômico, devido às perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e ao arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões. A quantidade de sabões formada, assim como o custo do tratamento deste resíduo, também são fatores a serem considerados (HARTMAN, 1971).

2.1.2.2 Refino Físico

É a remoção dos AGL por destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados, e a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação.

O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos AGL e dos triacilgliceróis na pressão de operação, facilitando a remoção dos AGL com uma perda insignificante de óleo (HARTMAN, 1971). Mas, para alguns óleos, as condições necessárias neste processo (altas temperaturas e baixas pressões) têm um grande impacto na qualidade do produto final.

A degomagem antes do refino físico é um passo crucial, porque a estabilidade do óleo é afetada por traços de metais e fósforo. Óleos com grande quantidade de fosfatídeos não podem ser purificados por esse método. A decomposição térmica destes compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, que prejudica a aparência e o sabor do produto final. Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA *et al.*, 1992).

2.1.2.3 Refino com Solvente

É a extração dos AGL dos óleos com alcoóis e outros solventes que têm uma maior afinidade com os ácidos do que com os triacilgliceróis. A desacidificação por extração líquido-líquido (ELL), ou refino com solvente, tem-se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de AGL. A razão do potencial deste novo processo está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado à

temperatura ambiente e pressão atmosférica, e da perda de óleo neutro no extrato poder ser consideravelmente inferior à perda no refino químico, para óleos de acidez elevada. Além disso, é um processo alternativo no caso de óleos para os quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220 a 270°C) não é aceitável. Elimina-se também o problema de formação e descarte dos sabões produzidos no refino químico (HAMM, 1983).

A escolha do solvente para a extração dos AGL é governada pela diferença de polaridade entre os ácidos graxos livres (polares) e os triacilgliceróis (apolares). Um solvente polar é capaz de produzir extratos contendo baixas concentrações de triacilgliceróis. A adição de água ao solvente reduz a capacidade de extração deste para os triacilgliceróis, mas em menor extensão também para os ácidos graxos (NORRIS, 1964).

Vale mencionar que já existem antecedentes da utilização da ELL no processamento de óleos e gorduras. Uma das aplicações mais importantes é a extração de sabões de óleo neutro. Na manufatura de sabões, a ELL tem importante aplicação na extração de glicerol da pasta de sabão (HAMM, 1992).

2.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO–LÍQUIDO

A extração líquido-líquido (ELL), também denominada extração por solvente, é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (alimentação) é colocada em contato com um segundo líquido imiscível ou pouco miscível (solvente), que foi cuidadosamente escolhido para extrair preferencialmente um componente desejado (soluto). Duas correntes resultam deste contato: o extrato, que é a solução rica em solvente contendo o soluto extraído, e o refinado, a solução residual da alimentação contendo pouco soluto (HANSON, 1971).

A ELL por ser um método indireto de separação, que exige a introdução de uma nova substância no sistema (o solvente), raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do

solvente do extrato e/ou do refinado. Por isso é empregada nos casos em que um método direto se apresenta anti-econômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (CUSACK *et al.*, 1991).

As principais vantagens da ELL são: baixa perda de atividade do componente, baixo custo de material, boa reprodutibilidade e fácil *scale-up*, além de ser altamente específica na separação.

2.2.1 Equilíbrio de Fases e Transferência de Massa

Como a ELL é uma operação de transferência de massa, é fortemente afetada por considerações do equilíbrio químico. Portanto, o conhecimento exato das relações do equilíbrio de fases é vital para as considerações quantitativas dos processos de extração. As quantidades necessárias do solvente são determinadas por estes dados.

O parâmetro de equilíbrio fundamental é o coeficiente de distribuição (ou partição) m (CUSACK *et al.*, 1991):

$$m = y_a / x_a \tag{2.1}$$

onde y_a é a concentração do componente a no extrato, e x_a sua concentração no refinado, uma vez que o equilíbrio entre as duas fases tenha sido atingido.

O valor de m não é necessariamente maior do que 1, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente será necessária para a extração.

Na consideração do uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma solução binária por ELL, emprega-se o conceito de seletividade $\beta_{a/b}$, definida como (CUSACK *et al.*, 1991):

$$\beta_{a/b} = m_a / m_b \tag{2.2}$$

onde m_a é o coeficiente de distribuição do componente a em relação ao solvente e a alimentação, e m_b o coeficiente de distribuição do componente b em relação ao solvente e a alimentação.

O componente a é considerado o soluto a ser removido da alimentação, e o componente b é o diluente (substância que vai permanecer no refinado). Para a separação pelo uso de determinado solvente ser possível, $\beta_{a/b}$ deve ser maior do que 1. Quanto maior esta seletividade, mais eficiente será a operação (CUSACK *et al.*, 1991).

Uma vez que a formação estável de duas fases líquidas em contato uma com a outra é uma condição essencial para o processo, em pelo menos uma delas o comportamento dos componentes solúveis deve se afastar fortemente do comportamento ideal termodinâmico. De fato, quando um solvente tem uma seletividade elevada para um componente, ele deve ser uma substância em que outros componentes têm coeficientes de atividade elevados e de onde estes solutos são excluídos quando há o equilíbrio entre as fases (PERRY e CHILTON, 1980).

Por definição, no equilíbrio (*) a atividade do soluto é igual em cada fase, como expresso na seguinte equação (CUSACK *et al.*, 1991):

$$A_a^* = \gamma_{R,a} x_a^* = \gamma_{E,a} y_a^* \tag{2.3}$$

onde A_a^* é a atividade do componente a, $\gamma_{R,a}$ é o coeficiente de atividade de a na fase refinado, $\gamma_{E,a}$ é o coeficiente de atividade de a na fase extrato, x_a^* é a fração molar de a na fase refinado e y_a^* é a fração molar de a na fase extrato.

Esta equação mostra que, se o coeficiente de atividade é alto na alimentação mas baixo no solvente de extração, a fração molar será alta no extrato mas baixa no refinado, e portanto, o coeficiente de distribuição (y_A^* / x_A^*) será desejavelmente alto. Assim, desejam-se solventes que abaixem o coeficiente de atividade do soluto relativo ao da alimentação (CUSACK *et al.*, 1991).

Também é necessário considerar a interface de transferência de massa. Na extração, estão sendo colocadas em contato duas fases líquidas que não estão em equilíbrio. Uma vez que o contato é estabelecido, o soluto difundirá através de um filme adjacente à interface da

fase de alimentação para a fase solvente, procurando alcançar o estado de equilíbrio que é estabelecido pelo coeficiente de distribuição. O desvio do equilíbrio fornece a força motriz, enquanto que a resistência à transferência de massa na interface controla a velocidade com que o equilíbrio é atingido.

Na transferência do soluto da alimentação para o solvente, cada uma das duas fases exibe sua própria resistência, ao passo que a resistência na interface é desprezível em comparação a estas. Os equipamentos de extração tentam maximizar a área interfacial e minimizar a espessura do filme. A área interfacial é principalmente controlada pelo tamanho de gota. É desejável criar gotas pequenas e distribuí-las uniformemente por toda fase contínua. As taxas de transferência de massa entre as duas fases também são influenciadas por parâmetros como temperatura, viscosidade e turbulência (CUSACK *et al.*, 1991).

2.2.2 Equipamentos de Extração

Qualquer extrator tem três funções principais: colocar os líquidos em contato, criar gotas da fase dispersa a fim de fornecer área interfacial para transferência de massa, e separar os líquidos depois da extração. Existem dois tipos fundamentais de extratores: por estágio e diferencial. Os extratores por estágio consistem de unidades discretas nas quais as fases são colocadas em contato, misturadas, separadas e enviadas para a próxima unidade; o equilíbrio ou uma aproximação dele é alcançado em cada um desses estágios. Os extratores diferenciais fornecem contato contínuo e transferência de massa ao longo do comprimento do aparelho; o equilíbrio não é estabelecido em nenhum ponto do caminho, e as fases são separadas somente no final (CUSACK e FREMEAUX, 1991). Os extratores industrialmente importantes podem ser subdivididos em quatro categorias principais:

- Misturadores-decantadores (estágio);
- Extratores centrífugos (diferencial);
- Colunas não-agitadas: Spray, Empacotadas, Prato perfurado (estágio ou diferencial);
- Colunas agitadas: Scheibel, Oldshue, Kuhni, RDC, Coluna de Discos Rotativos Assimétricos - ARDC (estágio ou diferencial).

2.2.2.1 Escolha do Equipamento

Algumas considerações devem ser levadas em conta quando da escolha do equipamento a ser utilizado, entre elas (HANSON, 1971):

- **Número de estágios requeridos**: todo tipo de extrator pode ser usado satisfatoriamente quando poucos, dois ou três, estágios teóricos são necessários. Quando mais do que isso, talvez dez ou vinte, são necessários, então a escolha torna-se limitada; torres spray, por exemplo, teriam 30 metros ou mais de comprimento. Para processos que requerem mais de 20 estágios, provavelmente deveria ser usado um misturador-decantador.

- **Capacidade**: para carga baixa e moderada, colunas spray ou de recheio podem ser usadas, para carga intermediária e alta, um RDC, um extrator de pratos pulsados ou um misturador-decantador podem ser usados. Destes, um extrator de pratos pulsados provavelmente tem a maior carga por unidade de volume, exceto para os tipos centrífugos.

- **Tempo de residência do solvente**: alguns processos exigem que o tempo de residência do solvente seja curto para manter mínimos a degradação do solvente e o *hold-up*. Uma coluna do tipo centrífugo seria preferível para este propósito.

- **Propriedades físicas**: o tamanho da gota em extratores diferenciais é uma função do parâmetro ($\sigma/\Delta\rho$), onde σ é a tensão interfacial e $\Delta\rho$ a diferença de densidade entre as fases. Assim, valores grandes deste parâmetro correspondem a gotas grandes e por isso a uma baixa área interfacial, a qual proporciona pobres desempenhos de transferência de massa. Com colunas mecanicamente agitadas, as desvantagens de um sistema com uma alta tensão interfacial, portanto valores altos ($\sigma/\Delta\rho$), podem ser superados pelo aumento da força imposta ao sistema. Assim, um certo grau de flexibilidade é recomendável para comparar extratores quanto à eficiência da transferência de massa e capacidade de dar o desempenho requerido. Quando fases com altas viscosidades são usadas, um extrator agitado mecanicamente terá geralmente um melhor desempenho do que um não-agitado do mesmo tamanho.

- **Direção da transferência de massa**: para sistemas com solventes aquosos, o tamanho da gota geralmente aumenta quando a transferência de massa ocorre do solvente para a fase

aquosa. Isto pode levar a um pobre desempenho das colunas spray e de recheio, mas pode ser superado em colunas agitadas mecanicamente pelo aumento da força na entrada. Pouca informação está disponível para sistemas não aquosos e o efeito da direção da transferência de massa deve ser obtido de dados experimentais para cada sistema.

- **Dispersão de fase e *hold-up***: para obter a maior área interfacial através da qual a transferência de massa pode ser efetuada, deve-se dispersar a fase tendo a maior carga. Se deseja-se um baixo *hold-up* de uma das fases, por exemplo, quando manuseando solutos instáveis ou solventes de alto custo, são necessários um tempo de contato e um volume mínimos. Estas exigências são melhor satisfeitas por uma das colunas centrífugas.

- **Reações lentas**: quando uma reação lenta é envolvida, na interface ou em uma das fases, então o tempo de residência necessário por estágio deve ser considerável. Longo tempo de residência pode ser melhor obtido tendo algum controle sobre a taxa de recirculação dentro de cada estágio. Misturadores-decantadores atendem este propósito.

- **Presença de sólidos**: quando sólidos estão presentes na alimentação ou na fase solvente, muitos tipos de extratores devem parar a operação periodicamente para remover depósitos de sólidos. A coluna de pratos pulsados é uma exceção, a qual em grande extensão é auto-limpante, e o extrator centrífugo Luwesta, o qual tem dispositivo para remoção de sólidos. O extrator Graesser também pode manusear sólidos em suspensão.

2.2.2.2 Equipamentos de Contato Contínuo

Nestes equipamentos, o escoamento em contracorrente é obtido através da diferença de densidade entre os líquidos. Se a força da gravidade for a força motriz do movimento, o líquido leve entra pelo fundo e o pesado pelo topo. Outra forma de conduzir o escoamento é através de uma rotação rápida no agitador, que gera uma grande força centrífuga, levando a um escoamento contracorrente radial em relação ao eixo de rotação do agitador.

Se para um dos líquidos uma condição de vazão é estabelecida, a condição máxima de vazão do outro é dependente da diferença de densidade entre os dois líquidos. Caso este limite seja excedido, o extrator rejeitará uma das fases, caracterizando a inundação. A

inundação ocorre quando o *hold-up* (fração volumétrica retida da fase dispersa) se torna tão grande que a fase dispersa coalesce em algum ponto na coluna e se torna contínua. Uma segunda interface geralmente aparece na extremidade onde a interface normal não está sendo controlada. Isto é devido às menores gotas da fase dispersa não serem capazes de superar a velocidade oposta da fase contínua (CUSACK e FREMEAUX, 1991).

A inundação faz com que a separação diminua drasticamente, então se torna impossível para uma ou ambas as fases passar através da coluna. Em vez disso, elas começam a sair pelo lado onde foram introduzidas, se a inundação não é corrigida. A inundação estabelece um limite superior na capacidade da coluna. As estruturas internas do extrator (recheio, agitadores mecânicos) diminuem as velocidades nas quais a inundação é atingida (CUSACK e FREMEAUX, 1991).

Inicialmente, tanto a fase pesada quanto a leve podem ser escolhidas como fase dispersa. É desejável dispersar o líquido que escoa a maiores razões volumétricas, já que, para um dado tamanho de gota, este produzirá a maior área interfacial. Existem, no entanto, outras considerações que devem ser observadas (TREYBAL, 1980):

- caso a relação entre as vazões esteja distante da unidade, nos equipamentos sujeitos à *backmixing* (mistura retroativa da fase dispersa), é melhor dispersar o líquido que tenha menor vazão, para que se possa diminuir este efeito;

- por questões econômicas ou de segurança é aconselhável dispersar o líquido mais caro ou o mais inflamável, pois a fase dispersa comumente tem o menor *hold-up*;

- as taxas de transferência de massa são maiores quando a transferência ocorre da fase dispersa para a contínua, mas a área interfacial é menor porque a coalescência entre as gotas é aumentada.

A localização do nível da interface no topo, acima da região de extração, indica que o líquido alimentado pelo fundo é o disperso. A localização deste nível no fundo, abaixo da região de extração, indica que aquele alimentado pelo topo é o disperso.

Uma grande variedade de equipamentos se encontra disponível para o contato contracorrente de escoamentos contínuos de duas fases líquidas essencialmente imiscíveis.

Tais equipamentos incluem modelos que criam área de contato interfacial unicamente pela parte superior do líquido ou jatos (como nas colunas de prato e spray), e outros modelos que incorporam agitação mecânica (como as colunas pulsadas, discos rotativos e pratos recíprocos) (HENLEY e SEADER, 1981).

Devido ao aumento da taxa de transferência de massa para o contato líquido-líquido quando a agitação mecânica é fornecida, o último modelo é um dos mais comumente usados. Um modelo de grande uso para extração líquido-líquido é a coluna de discos rotativos (RDC), a qual, de acordo com REMAN e OLNEY (1955), oferece facilidade de projeto, construção e manutenção, fornece flexibilidade de operação, e tem sido bastante testada em escala comercial. Em vista do que foi dito, a coluna de discos rotativos (RDC) parece ser a mais adequada para ser empregada neste trabalho, principalmente devido às propriedades físicas do sistema a ser utilizado (alta viscosidade e baixa tensão interfacial).

2.3. ESCOLHA DO SOLVENTE

Para o desenvolvimento e o planejamento de um processo de refino por ELL é essencial o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse. A escolha do solvente apropriado determina o sucesso da ELL, dado que a economia do processo depende do solvente selecionado e dos métodos usados para sua recuperação no extrato e esgotamento no refinado.

Muitos fatores devem ser considerados quando da escolha do melhor solvente para determinada extração: alta seletividade, coeficiente de distribuição, recuperabilidade, baixa miscibilidade com a alimentação, diferença significante de densidade da alimentação, moderada tensão interfacial, baixa viscosidade, baixa corrosividade, baixa flamabilidade e toxidez, baixo custo e disponibilidade (CUSACK *et al.*, 1991; TREYBAL, 1980).

A extração de ácidos graxos de óleos é governada pela diferença na polaridade entre ácidos graxos (grupo polar - carboxila) e triacilgliceróis (apolar). Então um solvente polar,

tal como acetona ou um dos alcoóis de cadeia pequena, é capaz de fornecer extratos contendo baixos níveis de triacilgliceróis. A adição de água ao solvente permite melhorar sua seletividade, já que tal adição reduz em muito a capacidade de o solvente extrair triacilgliceróis, embora também reduza, mas em extensão bem menor, o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos.

Os alcoóis de cadeia curta têm sido os solventes preferencialmente usados para extrair os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais em temperaturas próximas a ambiente, pois nestas condições são pouco miscíveis no óleo e têm capacidade razoável de extração. Além disso, devido à grande diferença de pressão de vapor entre esses alcoóis e os óleos, o solvente pode ser facilmente recuperado e eliminado através de evaporação (HAMM, 1992).

A desacidificação de óleos de oliva de alta acidez com etanol foi estudada por FACHINI e SAMAZZI (1925). Mais tarde, SCHLENKER (1931) estudou os equilíbrios de distribuição de ácidos graxos entre as fases oleosa e alcoólica. KRESB (1931) propôs uma instalação para lavagem contínua de AGL contidos em óleos ácidos. MARTINEZ-MORENO (1947) descreveu resultados de desacidificação de óleo de oliva em processo contínuo em coluna empacotada usando etanol aquoso.

O uso de metanol (AYERS,1951) e isopropanol hidratado (SHAH e VENKATESAN, 1989) também foi indicado para extração de ácidos graxos livres (AGL) de vários óleos e gorduras. De acordo com BHATTACHARRYA *et al.* (1987), a combinação da extração dos AGL com mistura azeotrópica de isopropanol / água seguida da neutralização, pode ser um bom processo de desacidificação de óleo de arroz com alta acidez. Foram realizadas extrações no óleo após degomagem e winterização, à temperatura ambiente e em processo por batelada.

Uma vez que óleos comestíveis de origem vegetal são freqüentemente recuperados de óleo de sementes por meio da extração por hexana, a desacidificação pela extração da mistura de hexana com um segundo solvente tem sido defendida. THOMOPOULOS (1971) discutiu desacidificação em um sistema de solvente duplo, no qual hexana é o solvente apolar, enquanto o solvente polar é álcool ou cetona. Ele concluiu que etanol 96 % é o mais adequado dos solventes polares examinados e, para teores muito altos de AGL nos óleos

brutos, mostrou que as perdas no refino por solvente são mais baixas do que aquelas esperadas no refino químico.

KIM *et al.* (1985) compararam a desacidificação de óleo de arroz usando metanol, etanol e isopropanol com os processos convencionais de refino químico e físico. Estes autores concluíram que a desacidificação por ELL não é adequada no processamento de óleo de arroz, tanto pela baixa eficiência de extração como pelas altas perdas de óleo. Estes autores usaram etanol, metanol anidro e isopropanol com 5 % de umidade. As operações de extração foram feitas em batelada com reduzido tempo de contato (1 minuto).

TURKAY e CIVELEKOGLU (1991) simularam experimentalmente, empregando a técnica de funis de separação sugerida por TREYBAL (1980), a extração dos AGL com etanol de óleo de oliva ácido. Estes autores fizeram a extração com o óleo de oliva dissolvido em hexano, e mostraram que a remoção dos AGL de óleo de oliva ácido pode ser realizada com baixa perda de óleo neutro.

TRUJILLO-QUIJANO (1994) realizou o refino do óleo de palma por ELL contracorrente usando etanol aquoso em uma coluna empacotada. O processo desenvolvido pode ser aplicado para desacidificar/desodorizar simultaneamente óleos de palma, além de remover os acilgliceróis parciais presentes. As baixas temperaturas usadas no processo de refino por ELL preservaram os pigmentos carotenóides, que se concentraram no refinado em cerca de 6 %. Em uma coluna empacotada de 3,5 estágios teóricos e com a proporção etanol/óleo de 3,57/1 foi possível extrair mais de 99 % dos AGL, a partir de óleo de palma bruto contendo 3,65 % de AGL.

MONNERAT (1994) determinou dados de equilíbrio líquido-líquido a diferentes temperaturas para sistemas do tipo triacilgliceróis - ácidos graxos - alcoóis de cadeia curta. Para uma mesma temperatura, constatou-se que o aumento da cadeia carbônica leva à redução da seletividade e ao aumento do coeficiente de distribuição. Dentre os solventes testados, o metanol é o solvente mais seletivo, mas que apresenta o menor coeficiente de distribuição (menor que um). O etanol e o isopropanol apresentam coeficientes de distribuição maiores que um, mas o etanol apresenta uma seletividade maior.

O autor verificou também que a temperatura tem uma relação inversa com o tamanho da região de separação. A redução da temperatura causa um aumento da região bifásica, sendo que os sistemas com etanol apresentaram maior sensibilidade à temperatura que os sistemas com metanol. A presença de água, testada apenas para o etanol com 6 % de água, causa um aumento da região bifásica e da seletividade do solvente, contra uma pequena diminuição do coeficiente de distribuição.

ANTONIASSI (1996) estudou o processo de ELL em coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) como técnica de desacidificação do óleo de milho degomado e branqueado. O etanol com 5,83 % de água foi selecionado como o solvente mais adequado ao processo, e o desempenho da extração a 30°C foi superior do que a 40°C, considerando todos os parâmetros estudados. As perdas de triacilgliceróis para a fase alcoólica ficaram na faixa de 0,40 a 3,36 % para o álcool hidratado, e de 1,01 a 13,50 % para o álcool anidro, aumentando com a redução da relação óleo/solvente.

O autor também fez um estudo sobre o pré-tratamento mais adequado para o óleo de milho bruto. Como o teor de fósforo dos óleos degomados pode variar muito, a matéria-prima mais padronizada para ser utilizada seria o óleo branqueado, que estaria seco e quase livre de fosfatídeos.

EL-KINAWY (1998) investigou a extração de AGL de misturas com óleo de girassol usando metanol 90 %, etanol 90 %, etanol absoluto e n-propanol 90 %. Os diagramas de fases dos sistemas óleo-ácido-solvente no equilíbrio foram construídos e usados para determinar o número de estágios de extração necessários para atingir um certo grau de separação. Os resultados mostraram que etanol 90 % é o solvente mais seletivo, enquanto que metanol 90 % é o menos seletivo. Entretanto, a extração usando etanol 90 % requer o maior número de estágios.

KALE *et al.* (1999) desacidificaram óleo de arroz cru contendo 16,5 % de AGL por extração com metanol. Com uma razão ótima de metanol / óleo 1,8:1 a concentração de AGL foi reduzida a 3,7 %. Uma segunda extração a razão de 1:1 reduziu os AGL no óleo a 0,33 %. Os AGL no extrato foram recuperados por nanofiltração usando membranas comerciais.

2.4 HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O comportamento hidrodinâmico de duas fases líquidas escoando em contra-corrente através de uma coluna extratora é importante para a previsão da capacidade da coluna e das taxas de transferência de massa.

2.4.1 *Hold-up* e Velocidade Característica

O *hold-up* é a fração volumétrica retida da fase dispersa na zona de extração do equipamento. Em contraste aos misturadores em batelada, o *hold-up* não tem um valor constante ou estável em colunas. Ele é uma variável que reage sensivelmente a cada mudança ligeira de condições na dispersão (varia com a altura e depende da distribuição de tamanhos de gota, não apenas do tamanho médio). Para carga zero da fase dispersa, o *hold-up* é igual a zero. Aumentando a velocidade da fase dispersa, o *hold-up* aumenta até alcançar o valor máximo. O ponto de máximo *hold-up* é chamado ponto de inundação (GODFREY e SLATER, 1994).

O *hold-up* reflete o valor das características básicas de desempenho da coluna: área interfacial de transferência de massa e tempo de residência da gota. Com o aumento do *hold-up* a natureza da dispersão muda rapidamente, a baixa freqüência inicial de colisões de gotas lentamente muda para uma alta freqüência de contato de todas as gotas e suas deformações. No fim deste processo, com uma mudança instantânea na dispersão, ocorre a chamada inversão de fase, na qual o líquido contínuo original se transforma em gotas e o disperso forma a fase contínua (GODFREY e SLATER, 1994).

A descrição da hidrodinâmica em colunas de extração líquido-líquido é geralmente baseada em correlações da velocidade de deslizamento com o *hold-up* da fase dispersa. Para o escoamento contracorrente de duas fases imiscíveis em uma coluna de extração sem recheio, a velocidade média de ascensão da gota ou velocidade de deslizamento V_S, é definida como a soma das velocidades médias reais das fases em relação à parede da coluna (LOGSDAIL *et al.*, 1957):

$$V_S = \overline{V}_d + \overline{V}_c = \frac{V_d}{\phi} + \frac{V_c}{1-\phi} \tag{2.4}$$

onde V_d e V_c são as velocidades superficiais da fase dispersa e contínua, respectivamente, e ϕ é o *hold-up* da fase dispersa.

A velocidade de deslizamento sob a condição limite de *hold-up* da fase dispersa substancialmente zero é chamada velocidade característica V_K . Existem muitas equações relacionando a velocidade de deslizamento com o *hold-up* da fase contínua ($1-\phi$). A primeira e mais simples equação foi proposta por GAYLER e PRATT (1951) e é dada por:

$$V_S = V_K(1-\phi) \tag{2.5}$$

A combinação das equações 2.4 e 2.5 fornece:

$$\frac{V_d}{\phi} + \frac{V_c}{1-\phi} = V_K(1-\phi) \tag{2.6}$$

A equação 2.6 indica que um gráfico de $V_d+V_c(\phi/(1-\phi))$ versus $\phi(1-\phi)$ deve dar uma linha reta passando pela origem, a inclinação desta reta fornece o valor de V_K. No ponto de inundação, as velocidades atingem um máximo, condição que pode ser introduzida na equação 2.6 pela diferenciação e estabelecendo ($dV_d/d\phi$) e ($dV_c/d\phi$) iguais a zero. O que resulta nas seguintes equações (LOGSDAIL *et al.*, 1957):

$$V_{d(f)} = 2V_K\phi_f^2(1-\phi_f) \tag{2.6a}$$

$$V_{c(f)} = V_K(1-\phi_f)^2(1-2\phi_f) \tag{2.6b}$$

Estas equações relacionam as velocidades das fases na inundação, $V_{d(f)}$ e $V_{c(f)}$, ao *hold-up* correspondente, ϕ_f. A relação entre ϕ_f e a razão das velocidades ($V_{d(f)}$ / $V_{c(f)}$) é obtida pela eliminação de V_K entre as equações 2.6a e 2.6b, assim:

$$\phi_f = \frac{(F^2+8F)^{0,5} - 3F}{4(1-F)} \tag{2.6c}$$

onde $F = V_{d(f)} / V_{c(f)}$.

Este método de tratamento é aplicável somente quando V_K é constante durante todo o regime de *hold-up*. Assim, o *hold-up* na inundação é independente de V_K e pode ser determinado através do conhecimento da razão entre as fases na inundação.

Deve-se ressaltar que a curva de inundação do equipamento é importante para estabelecer sua região de operação. Além disso, o conhecimento da relação entre o *hold-up* e as velocidades de escoamento das fases abaixo do ponto de inundação é importante para os estudos de transferência de massa, já que a área de contato é função da quantidade de fase dispersa retida na região de extração. Tanto a inundação quanto o *hold-up* são função do tipo de equipamento, das condições operacionais e também das propriedades físicas (GODFREY e SLATER, 1994), que no caso do sistema sob consideração neste trabalho são diferentes dos sistemas comumente encontrados nos trabalhos experimentais com extratores contínuos.

As técnicas experimentais mais usadas para a determinação do *hold-up* são (STEINER, 1988):

- estancamento rápido, na qual a coluna ou uma seção dela é repentinamente bloqueada. O volume da fase de interesse é então lido. Fornece valores médios de *hold-up*.
- amostragem rápida, na qual, após a retirada de amostra de uma fase da região de extração, ocorre a decantação e subseqüente leitura dos volumes das fases. É aplicável à sistemas com excelentes condições de mistura e dispersão. Fornece valores locais de *hold-up*.
- queda de pressão, calculado através da densidade média do sistema.
- medida hidrostática, que é adequada para equipamentos com pouca turbulência.
- radiação gama, de condutividade térmica e capacitância e o de medidas ultra-sônicas.

2.4.2 Dispersão Axial

O resultado combinado dos vários efeitos que reduzem o desempenho do extrator é chamado dispersão axial. Esses efeitos podem ser identificados como (PRATT e BAIRD, 1983):

- mistura retroativa da fase dispersa (*backmixing*), que ocorre quando bolsas de líquido são misturadas e a fase dispersa é arrastada pela contínua, escoando em sentido oposto ao que seria esperado. Isto diminui o gradiente de concentração entre as duas fases e, portanto, a transferência de massa, que é dependente da concentração dos líquidos;
- mistura retroativa da fase contínua (*backflow*), neste caso a fase contínua é arrastada pela fase dispersa, o que também diminui a transferência de massa;
- difusão molecular e turbulenta da fase contínua nas direções axial e radial;
- canalização e conseqüente má distribuição devido às características particulares da geometria da coluna ou do recheio e internos;
- perfis de velocidade não uniformes de uma ou ambas fases, devido ao atrito das superfícies estacionárias;
- dispersão de velocidades de gota como resultado da faixa de diâmetros de gota presentes (*forward mixing*).

No *forward mixing* da fase dispersa, todos os elementos líquidos se movem na mesma direção, ao contrário do *backmixing* onde alguns elementos do líquido se movem na direção oposta ao fluxo principal desta fase. Os efeitos importantes que reduzem a eficiência da transferência de massa da coluna neste caso são as desigualdades na velocidade das gotas, nos coeficientes de transferência de massa das gotas e nas concentrações no interior das gotas. Como o tamanho da gota tem uma influência decisiva no coeficiente de transferência de massa para a gota e em sua velocidade, todos os três juntos decidem a concentração final. É evidente que a distribuição do tamanho da gota desempenha um papel chave na *forward mixing* (GODFREY e SLATER, 1994).

A dificuldade real não reside na *forward mixing*, mas na necessidade de descrever a hidrodinâmica e as condições de transferência de massa através da coluna de extração. A solução consiste em encontrar e descrever condições sob as quais *forward mixing* possa ser desprezada ou diminuída. Os efeitos de *forward mixing* não existem em extratores onde os tamanhos, velocidades e concentrações das gotas e os coeficientes de transferência de massa não variam sobre a seção transversal da coluna. Tais condições devem ser favorecidas (GODFREY e SLATER, 1994):

- pela escolha de um método adequado de quebra da gota, o qual é caracterizado por uma distribuição estreita de tamanho de gota;
- pela intensidade suficiente de mistura radial;
- assegurando uma homogeneidade da taxa de coalescência gota a gota;
- pela escolha apropriada da fase dispersa;
- o material do corpo da coluna e das partes internas não deve ser molhado pela fase dispersa.

Diferentes modelos são usados para caracterização do escoamento não ideal em equipamentos. Modificações nos modelos de escoamento ideal, tipo pistão e completamente misturado, geraram os Modelos da Dispersão e o de Estágios com Mistura Retroativa (*backflow*). Neste último, a coluna é considerada como uma série de estágios completamente misturados. Em adição ao escoamento principal dentro do extrator supõe-se que uma porção do fluxo de cada fase ocorra na direção inversa, como, por exemplo, no arraste de uma fase pela outra. Os perfis de concentração para as duas fases são obtidos das equações diferenciais resultantes do balanço de massa no sistema. Este modelo é limitado, devido à dificuldade de medir as frações de fases que escoam em sentidos opostos (PRATT e BAIRD, 1983).

O Modelo da Dispersão, da Difusão ou Escoamento Pistão com Dispersão Axial é aquele no qual ao escoamento pistão é adicionado um fluxo longitudinal, de difusão molecular e por turbilhões dentro de cada fase. Considera a dispersão axial do soluto em cada fase. Assume que todos os desvios do escoamento tipo pistão são representados por

um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial E, que está incluído no número de Peclet, Pe (LEVENSPIEL, 1972):

$$Pe = \frac{\overline{V}L}{E} \tag{2.7}$$

onde $\overline{V}$ é a velocidade média real da fase em estudo e L é um comprimento característico.

Estes dois modelos representam casos limites, desta maneira o Modelo de Difusão se aproxima na prática aos extratores diferenciais, tais como torres recheadas, RDC, e o Modelo de Fluxo Retroativo, aos misturadores-separadores. Entre estes dois extremos existe uma variedade de extratores que não se aproximam de nenhum dos dois modelos. Entretanto, existe um relacionamento entre os dois tipos de modelo que os torna próximos quando o número de compartimentos cresce, permitindo que o desempenho de tais extratores seja expresso em termos de qualquer um dos modelos com uma precisão razoável (PRATT e BAIRD, 1983).

As considerações inerentes ao Modelo da Dispersão, e que serão abordadas na análise dos resultados de caracterização hidrodinâmica do RDC, são:

- representação da mistura retroativa pelo coeficiente de dispersão axial;
- constância da velocidade média e da concentração de cada fase ao longo de cada seção transversal;
- constância do coeficiente de transferência de massa volumétrico, ou consideração de um valor médio;
- constância da miscibilidade parcial entre os líquidos, das vazões volumétricas e da carga do solvente;
- difusão unicamente do soluto;
- relação de equilíbrio linear ou aproximadamente linearizável.

Tais considerações são aproximadamente válidas no caso do presente trabalho.

A determinação experimental da dispersão axial é comumente feita através da medida da distribuição de tempos de residência.

2.4.2.1 Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Tempo de residência é aquele durante o qual um elemento do fluido permanece dentro de um equipamento. A diversidade de tempos de residência com que partículas de fluidos, a uma taxa constante, escoam através de equipamentos é caracterizada pela função distribuição de tempos de residência (DTR). A importância da DTR é mostrar a dependência do desempenho do processo com o tempo de residência (GODFREY e SLATER, 1994).

As informações necessárias sobre o comportamento das fases podem ser obtidas através do estudo de respostas de estímulos fornecidos ao sistema por métodos estacionários e não estacionários. Nos primeiros, uma perturbação é dada perto da saída de uma das fases e o perfil de concentração é monitorado contracorrente. Esta técnica determina somente o *backmixing* puro, e freqüentemente falha se existem outros tipos de escoamentos não ideais na coluna (*forward mixing*, canalização ou circulação) (STEINER *et al.*, 1988).

Por outro lado, nos métodos não estacionários ou transientes, um sinal qualquer é dado na entrada de uma das fases e a resposta é registrada na saída. Como a distribuição do tempo de residência do sinal é influenciada por qualquer desvio do escoamento pistão, o coeficiente de dispersão resultante representa todas não idealidades existentes. Os sinais são fornecidos na forma de perturbações, marcadores ou traçadores e de dispositivos de dosagem (STEINER *et al.*, 1988).

Os modelos uniparamétricos mais conhecidos e usados para a descrição fenomenológica do escoamento são o da Difusão e o de Tanques em Série. No Modelo da Difusão, o escoamento é descrito como uma sobreposição das misturas axial, radial e retroativa, ao escoamento tipo pistão. O parâmetro é o coeficiente de dispersão axial. No Modelo de Tanques em Série, assume-se que os líquidos escoam através de uma série de tanques agitados com tamanho igual. O parâmetro é o número de tanques (LEVENSPIEL, 1972).

As equações diferenciais básicas em forma adimensional que representam o Modelo da Difusão são (LEVENSPIEL, 1972):

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = \left(\frac{1}{Pe}\right)\frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} - \frac{\partial W}{\partial Z} \tag{2.8}$$

com as variáveis:

Pe = número de Peclet ($\overline{V}L / E$)

$\overline{V}_c = V_c / (1-\phi)$ para a fase contínua

$\overline{V}_d = V_d / \phi$ para a fase dispersa

E = coeficiente de dispersão axial

W = concentração adimensional (W = w / w°)

w = concentração do traçador

w^o = concentração do traçador no tempo zero

θ = tempo adimensional ($t / \bar{t}$)

$\bar{t}$ = tempo de residência médio

Z = altura adimensional (z/L)

z = distância longitudinal

L = comprimento da coluna

As concentrações devem ser adimensionalizadas segundo as equações abaixo (LEVENSPIEL, 1972):

$$\bar{t} = \int_0^\infty t\, W\, dt \Big/ \int_0^\infty W\, dt \tag{2.9}$$

$$W_\theta = \bar{t}\, W \Big/ \int_0^\infty W\, dt \tag{2.10}$$

Se a curva de distribuição é somente conhecida para um número de valores de tempo discreto, então as integrais devem ser substituídas pelo somatório respectivo.

O método de medida da concentração do corante na saída da corrente determina as condições de contorno da equação 2.8. Os dois métodos de medida usuais são chamados

through-the-wall e *mixing-cup*. No primeiro, registra-se o traçador continuamente à medida que seu fluxo passa pelo ponto de medida com a menor perturbação possível nas condições do escoamento. No segundo, coleta-se o traçador em amostras sucessivas e mede-se a concentração média em cada amostra. O método *through-the-wall* está de acordo com as condições de sistema aberto, visto que o escoamento não é perturbado ao passar pelo ponto de medida, enquanto que o método *mixing-cup* representa a condição de contorno de sistema fechado (LEVENSPIEL, 1972).

Para sistemas fechados, sendo definidos como aqueles em que o fluido entra e sai unicamente por escoamento pistão, uma solução analítica não pode ser obtida e a curva W deve ser calculada por métodos numéricos (ZHANG *et. al.*, 1981). A Figura 2.1 mostra a forma dessas curvas. Pode-se notar que à medida que $1/Pe$ aumenta a curva torna-se menos simétrica.

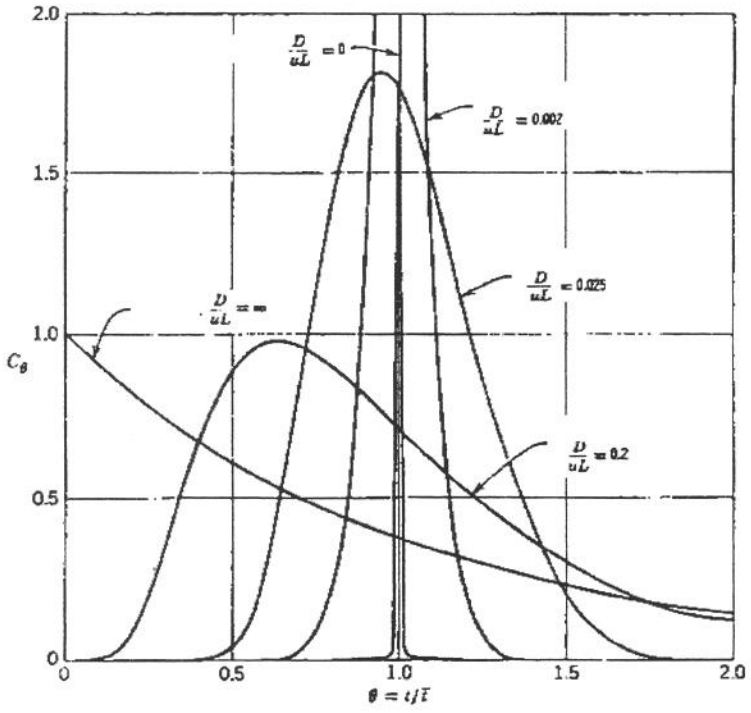

Fig. 2.1: Curvas de DTR em sistemas fechados preditas pelo Modelo da Dispersão.

A média e a variância dessa família de curvas é dada por (LEVENSPIEL, 1972):

$$\theta_c = 1 \tag{2.11}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{1}{Pe} - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 (1 - e^{-Pe}) \tag{2.12}$$

onde:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty t^2 W \, dt \Big/ \int_o^\infty W \, dt - \bar{t}^2 \tag{2.13}$$

2.4.3 Transferência de Massa

Em equipamentos de contato contínuo, a altura da coluna (H) necessária para atingir o grau de separação desejado pode ser calculada com base nos conceitos de número de unidades de transferência (NTU) e altura de uma unidade de transferência (HTU), sendo *H=HTU.NTU*. Para o refinado (R), em escoamento pistão (P), obtém-se (TREYBAL, 1980):

$$NTU_{RP} = \int_{w_{RF,2}}^{w_{RT,2}} \frac{dw_{R,2}}{(w_{R,2} - w_{Ri,2})} + \frac{1}{2}\ln\frac{1 - w_{RF,2}}{1 - w_{RT,2}} \tag{2.14}$$

$$HTU_{RP} = \frac{R_T}{k_R a (1 - w_{R,2})_{iM}} \tag{2.15}$$

onde: a = área interfacial específica de transferência de massa;

w_R = fração mássica no refinado;

k_R = coeficiente de transferência de massa do refinado;

R_T = vazão mássica total do refinado;

$(1-w_{R,2})_{iM}$ = média logarítmica de $(1-w_{R,2})$ e $(1-w_{Ri,2})$

Os subscritos 2, T, F e i referem-se ao soluto (ácido graxo), alimentação (topo), final (fundo) e na interface, respectivamente. O extrato é tratado da mesma forma.

Entretanto, na prática, a aplicação das equações 2.14 e 2.15 fica dificultada pela impossibilidade de se obter as verdadeiras concentrações de interface. Isto levou à introdução dos coeficientes globais de transferência de massa K_{OE} e K_{OR}, que expressam a taxa de difusão em termos dos gradientes globais de concentração ($w_{R,2} - w_{R,2}^*$). Quando não se possui o valor dos k individuais de cada fase, o uso dos coeficientes globais (K_O) exige que o coeficiente de distribuição m seja constante sobre toda faixa de concentração.

Usando então as concentrações de equilíbrio com a outra fase no lugar das composições de interface, coeficientes globais K_{OE} e K_{OR}, e se ($1 - w_{R,2}^*$) e ($1 - w_{R,2}$) diferem de um fator menor que 2, têm-se (TREYBAL, 1980):

$$NTU_{ORP} = \int_{w_{RF,2}}^{w_{RT,2}} \frac{dw_{R,2}}{w_{R,2} - w_{R,2}^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - w_{RF,2}}{1 - w_{RT,2}} \tag{2.16}$$

$$NTU_{OEP} = \int_{w_{EF,2}}^{w_{ET,2}} \frac{dw_{E,2}}{w_{E,2}^* - w_{E,2}} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - w_{ET,2}}{1 - w_{EF,2}} \tag{2.17}$$

A equação 2.16 é usada nos casos onde a principal resistência à difusão se encontra na fase refinado R (m grande), e a equação 2.17 nos casos onde a principal resistência à difusão se encontra na fase extrato E (m pequeno).

Para soluções diluídas, (1 - $w_{R,2}$) e (1 - $w_{E,2}$) são próximos da unidade e as vazões de alimentação do refinado e do extrato, respectivamente R_T e E_F, são substancialmente constantes. Um balanço material na base da torre se transforma aproximadamente em:

$$R_T\left(w_{R,2} - w_{RF,2}\right) = E_F\left(w_{E,2} - w_{EF,2}\right) \tag{2.18}$$

Substituindo $w_{E,2}$ por $mw_{R,2}^*$ e reordenando tem-se:

$$w_{R,2}^* = \frac{R_T}{mE_F}\left(w_{R,2} - w_{RF,2}\right) + \frac{w_{EF,2}}{m} \tag{2.19}$$

Substituindo mE/R por ε, fator de extração, e inserindo na integral das equações 2.16 e 2.17:

$$NTU_{ORP} = \frac{\ln\left[\left(\frac{w_{RT,2} - w_{EF,2}/m}{w_{RF,2} - w_{EF,2}/m}\right)(1-1/\varepsilon)+1/\varepsilon\right]}{(1-1/\varepsilon)} \tag{2.20}$$

$$NTU_{OEP} = \frac{\ln\left[\left(\frac{w_{EF,2} - mw_{RT,2}}{w_{ET,2} - mw_{RT,2}}\right)(1-\varepsilon)+\varepsilon\right]}{(1-\varepsilon)} \tag{2.21}$$

Como na prática existe uma leve variação em m, R e E, costuma-se avaliar estas quantidades na extremidade diluída da coluna, pois isto leva a resultados mais precisos devido às unidades de transferência estarem concentradas nesta extremidade da coluna. Outra possibilidade, adequada a sistemas para os quais um único tipo de soluto se transfere, é empregar vazões e concentrações em base livre do tipo do composto que se transfere. Se a curva de equilíbrio e a linha de operação expressas em base livre do composto que se transfere forem lineares, este caso torna-se similar ao de soluções diluídas e as equações acima também se aplicam.

2.4.3.1 Influência da Dispersão Axial

Considerando os desvios do padrão de escoamento tipo pistão, que originam a dispersão axial, e o seu efeito sobre as concentrações e a transferência de massa, pode-se utilizar os estudos de distribuição de tempo de residência e os valores do coeficiente de dispersão, anteriormente mencionados, para determinar o Número de Unidades de Transferência Verdadeiro. Para isso emprega-se o Modelo da Difusão.

- **Modelo da Difusão**

As equações para o Modelo da Difusão, em forma adimensional, foram obtidas a partir do balanço de massa em uma altura diferencial do extrator. Para a fase refinado R e extrato E (PRATT e BAIRD, 1983):

$$\frac{d^2W_R}{dZ^2} - Pe_R \frac{dW_R}{dZ} - NTU_{OR} Pe_R \left(W_R - W_E / m\right) = 0 \tag{2.22}$$

$$\frac{d^2W_E}{dZ^2} + Pe_E \frac{dW_E}{dZ} + NTU_{OE} Pe_E \left(W_R - W_E / m\right) = 0 \tag{2.23}$$

onde: W = concentração adimensional ($W_R = w_R/w_{RT}$, $W_E = w_E/w_{RT}$)

m = coeficiente de distribuição

Pe = número de Peclet

NTU_O = número de unidades de transferência global

Z = fração de comprimento na coluna

As equações 2.24 e 2.25 definem as condições de contorno necessárias para solucionar as equações 2.22 e 2.23. Z=0 significa a posição axial na entrada da alimentação do refinado (topo), e Z=1 a posição axial na saída do mesmo (fundo). Os subscritos 0 e 1 correspondem às posições Z=0 e Z=1 no extrator, respectivamente.

Em Z = 0,

$$\left| \begin{array}{l} -\dfrac{dW_R}{dZ} = Pe_R (1 - W_{R0}) \\ -\dfrac{dW_E}{dZ} = 0 \end{array} \right. \tag{2.24}$$

Em Z = 1,

$$\left| \begin{array}{l} -\dfrac{dW_E}{dZ} = Pe_E (W_{E1} - W_{EF}) \\ -\dfrac{dW_R}{dZ} = 0 \end{array} \right. \tag{2.25}$$

A integração da equação 2.22 fornece a seguinte expressão para o número verdadeiro de unidades de transferência com mistura retroativa NTU_{OR}:

$$NTU_{OR} = \int_{w_{R1}}^{w_{R0}} \frac{d\left[w_R - Pe_R \left(dw_R / dZ\right)\right]}{\left(w_R - w_R^*\right)} \tag{2.26}$$

Isto pode ser comparado com o valor para o escoamento pistão fornecido por:

$$NTU_{ORP} = \int_{w_{RF}}^{w_{RT}} \frac{dw_R}{(w_R - w_R^*)_P} \tag{2.27}$$

Pode-se verificar que o NTU_{OR} verdadeiro difere do NTU_{ORP} principalmente porque a força motriz de transferência de massa é reduzida. Alguns autores empregam uma terceira definição, denominada de valor aparente, usando a equação 2.27 com $(w_R - w_R^*)_P$ substituído pela força motriz verdadeira $(w_R - w_R^*)$ obtida de perfis de concentração determinado experimentalmente. Tais valores são intermediários entre o valor verdadeiro e o valor do escoamento pistão (PRATT e BAIRD, 1983).

Perfis de concentração típicos com dispersão axial são mostrados na Figura 2.2, junto com as curvas correspondentes para o caso do escoamento pistão. O efeito da mistura retroativa é aparente dos saltos de concentração AB e CD nas entradas das fases R e E, e a inclinação zero na saída. Ambos têm o efeito de reduzir a diferença de concentração entre as fases, assim mais unidades de transferência são necessárias quando ocorre a mistura retroativa.

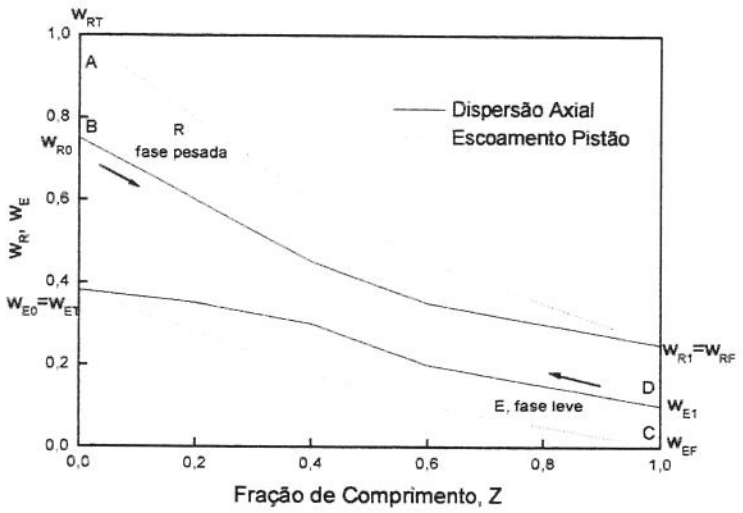

Fig.2.2: Efeito da mistura retroativa nos perfis de concentração.

Para simplificar os cálculos do NTU_{OR} verdadeiro sugere-se que o efeito da dispersão axial possa ser expresso em termos de um parâmetro NTU_{ORD}, o número de unidades de transferência global da dispersão, assim:

$$\frac{1}{NTU_{ORP}} = \frac{1}{NTU_{OR}} + \frac{1}{NTU_{ORD}} \tag{2.28}$$

MIYAUCHI e VERMEULEN (1963) sugeriram um método empírico de cálculo rápido, onde NTU_{ORD} é uma função do fator de extração Λ ($\Lambda = R/mE = 1/\varepsilon$), Pe_E, Pe_R e NTU_{OR}. Para $\Lambda \neq 1$:

$$NTU_{ORD} = \frac{\ln \Lambda}{\Lambda - 1}\Phi + (PB)_E \tag{2.29}$$

onde:

$$\Phi = 1 - \frac{0{,}05}{(\Lambda\ NTU_{OR})^{0,5}(PB)_E^{0,25}} \tag{2.30}$$

$$(PB)_E = \left(\frac{\Lambda}{f_R Pe_R} + \frac{1}{f_E Pe_E}\right)^{-1} \tag{2.31}$$

com os fatores adimensionais:

$$f_R = \frac{NTU_{OR} + \kappa NTU_{OR}^{2\alpha}\Lambda^{-0,5-\alpha}}{NTU_{OR} + \kappa NTU_{OR}^{2\alpha}\Lambda^{-1,5-\alpha}} \tag{2.32}$$

$$f_E = \frac{NTU_{OR} + \kappa NTU_{OR}^{2\alpha}\Lambda^{-0,5-\alpha}}{NTU_{OR} + \kappa NTU_{OR}^{2\alpha}\Lambda^{0,5-\alpha}} \tag{2.33}$$

Os valores de α=0 e κ=6,8 têm sido usados com sucesso por vários autores para diferentes tipos de extratores (COIMBRA *et al.*, 1995).

A determinação dos coeficientes de dispersão axial a partir do estudo da distribuição de tempo de residência permite quantificar o seu efeito em termos de redução da eficiência de transferência de massa nos processos de extração líquido-líquido a serem investigados neste trabalho.

2.5 COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS (RDC)

A versão original do RDC foi inicialmente desenvolvida por REMAN (1951), para aplicações específicas na indústria petroquímica. O RDC pertence à classe de extratores agitados, onde a dispersão necessária para produzir uma taxa de transferência de massa elevada é obtida pelo fornecimento de energia mecânica ao sistema.

A agitação, nestes equipamentos, produz um tipo de circulação muito complexa. Há escoamento dos líquidos devido às suas diferentes densidades, ao fluxo radial (causado pela força centrífuga próxima ao eixo do motor) e à força centrípeta dos líquidos na vizinhança da parede da coluna. Esta combinação de movimentos resulta na geração de vórtices toroidais em cada compartimento ao longo da coluna (KUNG e BECKMANN, 1961).

O grau de turbulência e o tamanho das gotas são ditados, principalmente, pela velocidade de rotação dos discos; mas elevadas velocidades podem originar a dispersão axial, diminuindo a eficiência do extrator. Sendo meio de controle do tamanho da gota, a velocidade é, portanto, uma variável de significativa importância nos cálculos de desempenho do extrator.

A utilização adequada de um extrator está diretamente associada com o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do mesmo, e com as características termodinâmicas e físicas do sistema empregado. Embora o RDC seja um equipamento bastante versátil, algumas limitações às suas aplicações devem ser notadas (KOSTERS, 1983):

- quando o número de estágios de equilíbrio é pequeno (dois ou três), é mais barato usar misturadores-decantadores na maioria dos casos;
- para sistemas com tensão interfacial muito baixa e baixa diferença de densidade entre as fases, a agitação no RDC pode ser muito intensa, levando assim a emulsões estáveis e/ou baixa capacidade. Em tais casos, outros extratores devem ser considerados;
- o tempo de residência para os líquidos no RDC pode ser alto, especialmente quando um grande número de estágios de equilíbrio é necessário. Se um ou mais fluidos do processo

não são completamente estáveis na temperatura de extração, pode ocorrer alta degradação. Em tal caso, deve-se selecionar um extrator com curto tempo de residência.

2.5.1 *Hold-up* e Velocidade Característica

REMAN (1951) testou extensivamente vários sistemas líquidos, e analisou a influência de variáveis operacionais e geométricas na eficiência e na capacidade da coluna. As variáveis operacionais consideradas foram velocidade de rotação, vazões totais e relação entre as fases. As geométricas, o diâmetro dos discos, da coluna e a altura dos compartimentos.

LOGSDAIL *et al.* (1957) estudaram a velocidade de rotação, altura do compartimento e diâmetro dos discos e das chicanas. Na ausência de soluto, os autores usaram a equação 2.6 proposta por GAYLER e PRATT (1951) para relacionar a velocidade característica com o *hold-up* e as vazões, e obtiveram bons resultados. A velocidade característica foi correlacionada com a geometria da coluna e as propriedades físicas através da equação:

$$\frac{V_K \mu_c}{\sigma} = 0{,}012\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0,9}\left(\frac{g}{D_R N^2}\right)\left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2,3}\left(\frac{h}{D_R}\right)^{0,9}\left(\frac{D_R}{D_C}\right)^{2,7} \tag{2.34}$$

onde: V_K = velocidade característica

μ = viscosidade do líquido

σ = tensão interfacial

$\Delta\rho$ = diferença de densidade entre as fases

ρ = densidade do líquido

g = aceleração da gravidade

h = espaçamento entre os discos

N = velocidade de rotação

D_R = diâmetro do disco rotativo

D_C = diâmetro da coluna

D_S = diâmetro da chicana

A presença de soluto na fase solvente aumentou a velocidade característica em 100-200 %, enquanto que a presença do mesmo na fase aquosa diminuiu a velocidade característica em aproximadamente 10 %.

KUNG e BECKMANN (1961) com base em suas investigações com o sistema água-tolueno, observaram que a equação 2.6, usada por LOGSDAIL *et al.* (1957), deveria ser modificada para a inclusão de uma constante K_1 para a velocidade da fase contínua:

$$\frac{V_d}{\phi} + K_1 \frac{V_c}{1-\phi} = V_K (1-\phi) \tag{2.35}$$

O valor de K_1 é obtido como: $K_1 = 2{,}1$ para $(D_S - D_R)/D_C \leq 1/24$

$K_1 = 1{,}0$ para $(D_S - D_R)/D_C > 1/24$

Os autores também modificaram ligeiramente a equação 2.34, propondo a seguinte correlação:

$$\frac{V_K \mu_c}{\sigma} = C_1 \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c}\right)^{0,9} \left(\frac{g}{D_R N^2}\right) \left(\frac{D_S}{D_R}\right)^{2,3} \left(\frac{h}{D_R}\right)^{0,9} \left(\frac{D_R}{D_C}\right)^{2,6} \tag{2.36}$$

onde: $C_1 = 0{,}0225$ para $(D_S - D_R)/D_C \leq 1/24$

$C_1 = 0{,}012$ para $(D_S - D_R)/D_C > 1/24$

MISEK (1963) propôs a seguinte equação para o *hold-up* envolvendo um expoente ajustável α relacionado à coalescência:

$$\frac{V_d}{\phi} + \frac{V_c}{1-\phi} = V_K (1-\phi) \exp(-\alpha\phi) \tag{2.37}$$

SLATER (1974) propôs uma equação para correlacionar as velocidades superficiais com o *hold-up* da fase dispersa para diferentes tipos de colunas, incluindo o RDC:

$$V_s = V_k (1-\phi)^m (1+c\phi) \tag{2.38}$$

onde m e c são parâmetros ajustáveis.

LADDHA *et al.* (1978) estudaram a hidrodinâmica e a transferência de massa no extrator RDC. Analisando os resultados experimentais de velocidade característica em função da velocidade de rotação dos discos, estes autores verificaram a existência de duas regiões distintas: a região na qual a velocidade característica é independente da velocidade de rotação dos discos, que ocorre para baixas velocidades de rotação, e a região, que ocorre para altas velocidades de rotação, na qual a velocidade característica é função da velocidade de rotação dos discos. A velocidade na qual ocorre a mudança entre as duas regiões foi denominada de velocidade de rotação crítica. Correlações generalizadas para predição da velocidade característica acima e abaixo da velocidade de rotação crítica foram propostas sob condições com e sem transferência de soluto entre as fases.

ZHANG *et al.* (1981) obtiveram correlações para a predição da velocidade característica abaixo e acima da velocidade crítica de rotação com e sem transferência de soluto entre as fases, além de confirmarem a validade da equação 2.6.

GOIS (1987) estudou um extrator do tipo PRDC formado apenas por discos rotativos sem discos fixos entre eles, montados em uma haste comum concêntrica a uma carcaça cilíndrica. Com o objetivo de obter as características de dispersão e hidrodinâmicas do extrator, o autor realizou testes com as seguintes variáveis geométricas: número de discos rotativos, comprimento do extrator, espaçamento entre os discos e modificações na área livre de escoamento, e as seguintes variáveis operacionais: velocidade de rotação e vazão da fase contínua.

Com relação ao comportamento da mistura, o autor concluiu que o número de discos e o comprimento do extrator são os parâmetros que mais influenciam a dispersão no interior da coluna. A área livre de escoamento também exerce influência no grau de mistura, entretanto o espaçamento entre os discos não exerce qualquer influência neste comportamento. O autor também concluiu que o número de discos, o comprimento do extrator e a área livre de escoamento afetam diretamente na potência necessária para agitação. Enquanto que, o espaçamento exerce muito pouca influência. Porém, a área livre de escoamento apresenta uma influência mais acentuada que a apresentada no estudo

referente à dispersão. Não foram realizados testes para escoamento bifásico, nem relativos à transferência de massa no interior do extrator.

GODFREY e SLATER (1991) resumiram as correlações existentes na literatura para relacionar a velocidade de deslizamento V_S com o *hold-up* da fase contínua ($1-\phi$), envolvendo a velocidade característica V_K. Os autores recomendam o uso da equação de RICHARDSON e ZAKI (1954) formulada para partículas sólidas:

$$V_S = V_K (1-\phi)^m \tag{2.39}$$

onde o expoente m pode ser aproximadamente relacionado a Re_K ($\rho_c d V_K / \mu_c$) com $m = 0{,}19$ $\mathrm{Re}_K^{0,5}$ para RDC, sendo d o diâmetro da gota.

KUMAR e HARTLAND (1995) apresentaram uma correlação unificada para a predição do *hold-up* da fase dispersa baseada em resultados experimentais publicados com e sem transferência de massa, para 8 tipos diferentes de colunas de extração. A forma final da correlação descrevendo o *hold-up* como uma função de vários grupos adimensionais é:

$$\phi = \Pi \Phi \Psi \Gamma \tag{2.40}$$

na qual Π representa a energia consumida por unidade de massa (φ), Φ o efeito das vazões das fases (V_d e V_c), Ψ as propriedades físicas e Γ as características geométricas da coluna.

Estas quantidades são definidas a seguir:

$$\Pi = C_\Pi + \left[\frac{\varphi}{g} \left(\frac{\rho_c}{g\gamma} \right)^{1/4} \right]^{n_1} \tag{2.41}$$

$$\Phi = \left[V_d \left(\frac{\rho_c}{g\gamma} \right)^{1/4} \right]^{n_2} \exp\left[n_3 V_c \left(\frac{\rho_c}{g\gamma} \right)^{1/4} \right] \tag{2.42}$$

$$\Psi = C_\Psi \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{n_4} \left(\frac{\mu_d}{\mu_w} \right)^{n_5} \tag{2.43}$$

$$\Gamma = C_\Gamma e^{n_6} \left[h \left(\frac{\rho_c g}{\gamma} \right)^{1/2} \right]^{n_7} \tag{2.44}$$

Sendo:

$$\varphi = \frac{4P}{\pi D_C^2 h \rho_c} \tag{2.45}$$

onde P é a energia consumida pelo agitador ($P=NpN^3D_R^5\rho_c$), usualmente obtida de uma relação entre o número de potência, N_P, e o número de Reynolds ($Re_R=ND_R^2\rho_c/\mu_c$) . Para um RDC:

$$N_P = \frac{C_1}{\mathrm{Re}_R} + C_2\left[\frac{1000+1{,}2\,\mathrm{Re}_R^{C_3}}{1000+3{,}2\,\mathrm{Re}_R^{C_3}}\right]^{C_4} \tag{2.46}$$

onde: C_1= 109,36 ; C_2= 0,74 ; C_3= 0,72 ; C_4= 3,30

O valor de C_Ψ é considerado um para o caso sem transferência de massa para todos os tipos de coluna. Os valores para transferência de massa em ambas as direções, assim como os valores de C_Π, C_Γ e n_1-n_7 foram determinados usando dados experimentais para cada tipo de coluna. A equação 2.40 reproduz o conjunto de dados experimentais com um valor absoluto médio do erro relativo de 18,1 %, com os parâmetros otimizados individualmente para cada tipo de coluna. O maior erro é de 22,7 % para RDC e ARDC. Os métodos existentes para predizer o *hold-up* não somente têm um erro maior, como não podem ser usados para diferentes tipos de coluna.

2.5.2 Dispersão Axial e Transferência de Massa

STRAND *et al.* (1962) verificaram que em todas as correlações até então publicadas, não se levava em conta qualquer coalescência ou multi-divisão de gotas e, portanto, a dispersão axial que ocorre no interior da coluna não é considerada. Constatada a importância da obtenção do coeficiente de dispersão axial para se prever o comportamento hidrodinâmico da coluna, WESTERTERP e LANDSMAN (1962) interpretaram as curvas de distribuição de tempos de residência, como sendo uma combinação de um modelo tipo pistão com difusão axial.

ROD (1968) avaliou o componente difusional da dispersão axial na fase dispersa pela medida do tempo de residência de partículas sólidas individuais e correlacionou os dados experimentais utilizando a equação 2.38. O autor concluiu que pode-se determinar o número de Peclet da fase dispersa usando as mesmas relações da fase contínua se o tamanho das partículas for desprezível comparado às dimensões dos internos da coluna.

$$\frac{E_d}{V_d h} = 0{,}7 + 0{,}02\frac{ND_R}{\overline{V}_d} \tag{2.47}$$

onde E_d é o coeficiente de dispersão axial da fase dispersa.

POPE e SHAH (1971) verificaram que a eficiência da ELL em contracorrente é aumentada pela melhoria do contato entre as fases no plano ortogonal em relação ao fluxo. Estes autores construíram um extrator de discos perfurados (PRDC) de alta eficiência, de tal forma a minimizar a dispersão axial. Este extrator consistia de uma série de discos perfurados rotativos montados em uma carcaça tubular, intercalada por discos fixos.

Os resultados obtidos mostraram a ocorrência de um excelente contato entre as fases, com conseqüente aumento das taxas de dispersão com um mínimo de retorno axial. O extrator PRDC foi comparado pelos autores com a versão original do RDC, contendo estatores e discos rotativos sem perfuração. O PRDC mostrou-se ser um dos mais eficientes e de maior capacidade de operação em relação aos outros extratores diferenciais e também obteve índices de eficiência semelhantes aos outros para uma velocidade de rotação dez vezes menor.

VENKATARAMANA *et al.* (1980) apresentaram uma revisão sobre dispersão axial na fase contínua em RDC e analisaram os vários dados da literatura em termos do número de fluxo ($ND_R / \overline{V}_c$) e um fator geométrico G_f. Os autores desenvolveram uma equação que correlaciona satisfatoriamente todos os dados descritos na literatura para RDC com o diâmetro variando de 3,5 a 218 cm, obtida a partir de 10 investigações diferentes e 19 geometrias de coluna diferentes:

$$\frac{E_c}{\overline{V}_c h} = \frac{1}{2} + \left(\frac{D_R N}{\overline{V}_c}\right) G_f = \frac{1}{2} + 0{,}028\left(\frac{D_R N}{\overline{V}_c}\right)\left[\frac{D_S - 0{,}5D_C}{D_C}\right] \tag{2.48}$$

onde E_c é o coeficiente de dispersão axial da fase contínua.

Também foi observado que os dados para escoamento mono e bifásico seguem a mesma tendência, o que indica que a dispersão axial na fase contínua não é significantemente alterada pela presença de gotas da fase dispersa, especialmente a baixos valores de *hold-up* da fase dispersa na coluna.

ZHANG *et al.* (1981) verificaram que como em outros tipos de extratores diferenciais agitados, a ação dos discos rotativos aumenta a eficiência da coluna pelo aumento da turbulência e da área interfacial para transferência de massa. Por outro lado, a intensidade da agitação diminui a carga da coluna e a agitação excessiva reduz a eficiência devido à dispersão axial.

Estes autores também obtiveram uma correlação para o coeficiente de dispersão da fase contínua através de análise dimensional, para experimentos sem transferência de massa e para valores de $ND_R / \overline{V}_c$ na faixa de 50 - 2000.

$$\frac{E_c}{\overline{V}_c h} = 0{,}5 + 0{,}0204\left(\frac{D_S}{D_C}\right)^{1{,}75}\left(\frac{D_C}{h}\right)^{0{,}5}\left[\frac{\left(V_d + \overline{V}_c\right)}{\overline{V}_c}\right]^{0{,}52}\left(\frac{D_R N}{\overline{V}_c}\right)^{0{,}74} \tag{2.49}$$

TAMBOURGI *et al.* (1987) analisaram o comportamento da dispersão e agitação em uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC). Diante dos vários resultados experimentais obtidos, estes autores concluíram que o número de discos rotativos e o comprimento total da coluna são os parâmetros que mais influenciam a dispersão e agitação no interior da coluna. O espaçamento entre os discos não exerce qualquer influência no grau de mistura e agitação. A área livre de escoamento nos discos perfurados também exerce influência no grau de mistura e agitação. Foi desenvolvida, a partir dos resultados experimentais, uma correlação para a estimativa do número de dispersão que leva em conta os efeitos de todas as variáveis que influenciam no comportamento hidrodinâmico e operacional da coluna.

$$\frac{E}{\overline{V}h} = \left(\frac{\mu}{D_R^2 N\rho}\right)^{0{,}2704}\left(\frac{N^3 D_R^5 \rho}{Pg}\right)^{0{,}127}\left(\frac{D_R N}{\overline{V}}\right)^{0{,}231}\left(\frac{LNd}{D_R}\right)^{0{,}637} \tag{2.50}$$

onde: L = comprimento da coluna

Nd = número de discos rotativos

P = potência

PERAZOLLI (1991) estudou a eficiência de separação em uma coluna de discos rotativos perfurados (PRDC). Verificou-se que a área livre de escoamento é a variável geométrica que mais influencia na eficiência de separação. Observou-se que a eficiência de separação aumenta com o aumento da velocidade de rotação dos discos até a ocorrência da inundação. O valor máximo da velocidade de rotação situou-se na faixa de 200 rpm. Sobre o ponto de vista da razão entre as vazões das fases contínua e dispersa, com transferência de soluto ocorrendo da fase dispersa para a contínua, pode-se afirmar que a eficiência de separação aumenta com o aumento da razão V_c/V_d, até um ponto ótimo em $V_c/V_d \sim 1$, acima deste ponto obtiveram-se altas eficiências de separação somente para baixas velocidades de rotação.

Para as duas geometrias estudadas, verificou-se que, mesmo para baixas velocidades de rotação dos discos, o escoamento se encontrava na segunda região de operação, ou seja, na região dependente da velocidade de rotação. Este fato traz vantagens operacionais para o extrator PRDC em relação ao RDC, pois, mesmo a baixas velocidades de rotação, o escoamento no interior do extrator é função da velocidade de rotação dos discos e, assim, não ocorre acúmulo da fase dispersa sob os discos rotativos.

COIMBRA (1991) analisou a eficiência de extração em colunas de discos rotativos na purificação do ácido láctico. Foi verificada uma tendência geral de aumento na quantidade extraída com a elevação do número de rotações e da relação solvente/alimentação. Para a mesma relação solvente/alimentação, uma elevação na área livre de escoamento aumenta a eficiência, uma elevação no número de discos também aumenta a eficiência.

Foi verificado também que, para discos com pequena área livre de escoamento, o efeito da dispersão axial é decisivo sobre o valor da eficiência, e para discos com maiores áreas livres, a agitação e, em conseqüência, o tamanho da gota, provavelmente, são as variáveis de grande influência sobre a eficiência.

KUMAR e HARTLAND (1992) apresentaram uma correlação para a predição dos coeficientes de dispersão axial nas fases contínua e dispersa de um RDC e um ARDC (Coluna de Discos Rotativos Assimétricos). A correlação é baseada em 1055 dados publicados para escoamentos simples e bi-fásicos de 32 sistemas líquidos obtidos por 19 investigadores diferentes.

$$\frac{E_c}{\overline{V}_c h} = K_1 + \frac{K_2 V_d}{V_c} + \left[\frac{K_3 N D_R}{V_c} + \frac{K_4}{(K_5 + N D_R / V_c)}\right]\left(\frac{V_c D_R \rho_c}{\mu_c}\right)^{p_1}\left(\frac{D_C}{D_R}\right)^{p_2}\left(\frac{D_C}{h}\right)^{p_3}\left(\frac{D_S}{D_C}\right)^2 \quad (2.51)$$

$$\frac{E_d}{\overline{V}_d D_R} = \frac{0{,}30(\overline{V}_c + \overline{V}_d)}{\overline{V}_d} + 9{,}37\left(\frac{N D_R}{\overline{V}_d}\right)^{-0{,}48} \phi^{-0{,}90}\left(\frac{D_R^2 \Delta\rho g}{\sigma}\right)^{-0{,}64}\left(\frac{D_C}{D_R}\right)^{0{,}70} \quad (2.52)$$

onde: $K_1 = 0{,}42$; $K_2 = 0{,}29$; $K_3 = 0{,}0126$; $K_4 = 13{,}38$ e $K_5 = 3{,}18$

$p_1 = -0{,}08$; $p_2 = 0{,}16$ e $p_3 = 0{,}10$

A equação 2.51 prediz os coeficientes de dispersão axial da fase contínua em RDC e ARDC com um desvio relativo absoluto médio de 18,9 %, o que é bom considerando a dispersão nos resultados experimentais. A equação 2.52 é sugerida para a predição dos coeficientes de dispersão axial da fase dispersa em RDC e ARDC.

A dispersão axial no RDC foi 20 % maior do que no ARDC. Estes autores constataram que os dados para a fase dispersa são mais difíceis de correlacionar do que os da fase contínua, visto que os resultados experimentais disponíveis são esparsos e freqüentemente contraditórios. Assim a correlação para o coeficiente da fase dispersa é menos precisa do que para o coeficiente da fase contínua.

KORCHINSKY (1992) comparou predições do Modelo de Dispersão Axial e do Modelo *Forward Mixing* com dados experimentais de RDC com dois diâmetros diferentes (7,62 e 21,9 cm) para dois sistemas químicos (tolueno-acetona-água e n-butanol-ácido succínico-água). O autor concluiu que sob o controle das condições do tamanho das gotas e com os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial determinados a partir do perfil de concentração, o Modelo de Dispersão Axial pode predizer com precisão o

desempenho de colunas de extração, e não é necessário considerar a influência da *forward mixing* na modelagem do desempenho da coluna.

O autor também acrescentou que as precisões das correlações da literatura para os parâmetros comuns (tamanho de gota, *hold-up* da fase dispersa, coeficiente de dispersão axial da fase contínua) são geralmente ruins, especialmente para o sistema de baixa tensão interfacial n-butanol-ácido succínico-água, por causa da falta de dados disponíveis para formar a base para correlações precisas, e que as correlações para o coeficiente de dispersão axial da fase contínua geram valores muito menores do que os medidos experimentalmente.

Neste trabalho, foram utilizadas três versões diferentes da Coluna de Discos Rotativos (RDC): a versão original, com discos rotativos e estatores, uma versão com estatores e discos perfurados (PRDC I) e uma terceira versão sem estatores e discos perfurados com diâmetro maior (PRDC II). Foram estudadas as vantagens dessas modificações no equipamento para o sistema investigado, conforme citam os trabalhos comentados a seguir. POPE e SHAH (1971), por exemplo, verificaram que a utilização de discos rotativos perfurados (PRDC) melhora o contato entre as fases e minimiza a dispersão axial. GOIS (1987), TAMBOURGI *et al.* (1987), PERAZOLLI (1991) e COIMBRA (1991) estudaram uma coluna com discos rotativos perfurados sem discos fixos entre eles, obtendo bons resultados quanto ao desempenho do equipamento.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1 Reagentes

- Óleo de milho refinado comercial (Mazola)
- Ácido oléico (Riedel de Häen)
- Etanol azeotrópico 96 % (Merck)
- β - caroteno (Basf)
- Verde de Malaquita (Ecibra)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Solução de Karl Fischer (Merck)
- Metanol (Merck)

3.1.2 Equipamentos

- Célula de equilíbrio líquido-líquido (Suprilab)
- Banho termostático analógico (Tecnal, modelo TE084)
- Banho termostático digital (Cole Parmer, modelo 12101-15)
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo E 408 A)
- Estufa 320-SE (Fanem)
- Balança analítica eletrônica (Sartorius, modelo A200 S)
- Coluna de Discos Rotativos Perfurados (Suprilab)
- Tacômetro 1726 (Ametek)

- Agitador mecânico (Fisaton)
- Bombas peristálticas (Cole Parmer)
- Medidor de pH Chemcadet 5986-50 (Cole Parmer)
- Densímetro DMA 58 (Anton Paar)
- Tensiômetro digital K10ST (Krüss)
- Viscosímetro AMV 200 (Anton Paar)
- Espectrofotômetro DR 4000U (Hach)

3.1.2.1 Coluna de Discos Rotativos

Descrição do Equipamento

A Coluna de Discos Rotativos (RDC) original (REMAN e OLNEY, 1955) consiste de um cilindro vertical no qual anéis estatores (chicanas) horizontais com uma abertura central são instalados. No centro dos compartimentos formados pelas chicanas são introduzidos discos presos em um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, visando promover dispersão e o contato entre as fases. O diâmetro dos discos é menor do que o diâmetro da abertura das chicanas, facilitando assim a construção e instalação.

As alimentações são introduzidas perpendiculares à direção do escoamento. Acima e abaixo da região de extração, compartimentos de decantação (separação) são instalados. Placas com grande área perfurada são usadas entre a região de extração e as zonas de separação para anular o movimento circular dos líquidos e garantir condições para a separação das fases (KOSTERS, 1983).

Modificações feitas no Equipamento Tradicional

Além da versão original do RDC, duas versões modificadas equipadas com discos perfurados foram empregadas: um PRDC (Coluna de Discos Rotativos Perfurados) com chicanas (PRDC I) e um PRDC sem chicanas (PRDC II), cujos discos têm um diâmetro maior quando comparado com os discos empregados nas outras versões. Todas as versões foram equipadas com 33 discos, exceto para o PRDC II, o qual também foi testado em uma versão equipada com somente 15 discos. A área livre de escoamento nos discos usados nas versões do PRDC foi 20 %, contendo furos de 3mm de diâmetro. Um desenho esquemático das versões do RDC e PRDC utilizadas neste trabalho é apresentado na Figura 3.1. As dimensões das versões do equipamento usadas neste trabalho estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Dimensões da Coluna

Diâmetro	(cm)
interno	5
chicana	4
disco RDC/PRDC I	3,0
disco PRDC II	4,7
Altura	(cm)
coluna	130
zona de extração	100
compartimento da coluna com 15 discos	6
compartimento da coluna com 33 discos	2,5

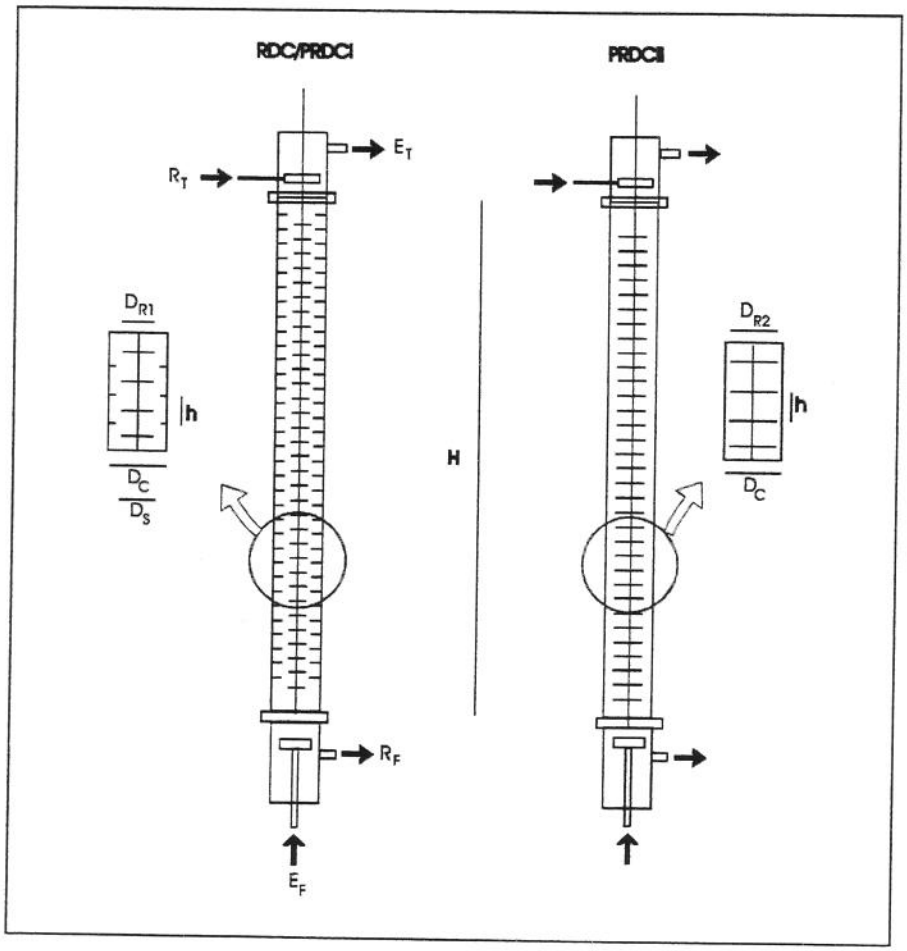

Fig.3.1: Diagrama esquemático das colunas: D_C é o diâmetro interno da coluna, D_S é o diâmetro da chicana, D_{R1} e D_{R2} são os diâmetros dos discos do RDC / PRDC I e PRDC II, respectivamente, h é a altura do compartimento e H é a altura da zona de extração.

Operação da Coluna

O equipamento foi alimentado com a fase contínua (fase alcoólica) através do fundo da coluna e seu fluxo foi mantido no valor constante pré-estabelecido. O agitador foi ligado e a velocidade de rotação foi medida por um tacômetro digital. A fase dispersa (fase oleosa) foi introduzida no topo da coluna através de um distribuidor e seu fluxo foi mantido no valor desejado. Ambas as fases foram introduzidas na coluna através de bombas peristálticas. A retirada de amostras da fase refinado foi feita no compartimento inferior, e a da fase extrato na saída desta corrente.

3.2. MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do Óleo de Milho e do Ácido Oléico

O ácido oléico comercial e o óleo de milho utilizados foram analisados por cromatografia gasosa de metil-ésteres de ácidos graxos para determinar as composições em ácidos graxos. Adotou-se o método oficial Ce 1-62 da A.O.C.S. (1988), e foi utilizado um cromatógrafo gasoso Sigma 3B (Perkin-Elmer) com detector de ionização de chama e integrador, sob as seguintes condições experimentais:

- coluna de aço inoxidável com 1/8" de diâmetro externo e 4 m de comprimento, empacotada com 10% Silar 10C (10% Cianopropilsiloxane em Chromosorb W);
- nitrogênio como gás condutor a 25mL/min;
- temperatura do injetor de 225°C;
- temperatura da coluna de 175°C;
- temperatura do detector de 225°C.

As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia desenvolvida por HARTMAN e LAGO (1973). As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos componentes da amostra com os de padrões de ésteres de ácidos graxos, e a quantificação foi efetuada por normalização interna, obtendo-se a porcentagem de cada componente pela razão da área individual e a área total dos picos, calculada pelo integrador do aparelho. A partir da composição em ácidos graxos, foi possível determinar a massa molecular média do ácido oléico comercial e, usando o método estatístico desenvolvido por ANTONIOSI FILHO *et al.* (1995), a composição triacilglicerídica provável do óleo de milho, e em seguida o cálculo de uma massa molecular média para o óleo de milho.

Este método estatístico leva em conta estudos de hidrólise enzimática de triacilgliceróis, segundo o qual o grupo hidroxila do segundo carbono da molécula de glicerol C-2 é preferencialmente esterificado pelo ácido graxo com maior grau de

insaturação, e os grupos hidroxilas dos carbonos C-1 e C-3 são esterificados pelos ácidos graxos restantes, incluindo os insaturados que não foram requeridos na posição C-2. Os autores também consideraram que o grupo hidroxila do carbono C-3 contém um grau de insaturação maior do que aquele referente ao carbono C-1. No caso em que as posições 1 e 3 forem esterificadas com ácidos graxos com mesmo grau de insaturação, os autores assumiram que o ácido com cadeia carbônica maior esterificava a hidroxila do carbono C-3.

O programa desenvolvido foi baseado nestas considerações e em equações que calculam a porcentagem molar de triacilgliceróis presentes em um óleo vegetal. De acordo com essas equações, se A, B e C são as porcentagens molares de ácidos graxos A, B e C, então a porcentagem molar de triacilgliceróis contendo somente um ácido tal qual o ácido graxo A é (ANTONIOSI FILHO *et al.*, 1995):

$$\%AAA = \frac{A^3}{10.000}$$

A porcentagem molar de triacilgliceróis contendo 2 ácidos (A e B) é:

$$\%AAB = \frac{3A^2B}{10.000}$$

E a porcentagem molar de triacilgliceróis contendo 3 ácidos (A, B e C) é:

$$\%ABC = \frac{6ABC}{10.000}$$

Este método, frente a outros métodos estatísticos e a métodos cromatrográficos para a determinação da composição triacilglicerídica, mostrou-se eficiente, proporcionando resultados bastante satisfatórios, segundo FERRARI (1992), MONNERAT (1994) e ARAÚJO (1997).

3.2.2 Determinação de Dados de Equilíbrio

A célula de equilíbrio líquido-líquido usada foi baseada inicialmente no modelo de STRAGEVITCH (1992) e modificada por SILVA (1994). Construída em vidro pyrex para permitir a visualização da separação de fases, seu volume interno é de 60 mL e dispõe de

uma entrada superior onde são alimentados os componentes que formam o sistema. É encamisada com saída e entrada para conexão do banho termostático, vedada com rolha de teflon esmerilhada e possui abertura para encaixe do termômetro.

Para a determinação dos dados de equilíbrio, colocaram-se os componentes do sistema, nas concentrações desejadas, na célula de equilíbrio e agitou-se vigorosamente por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se em repouso para se obter a separação completa das fases. Após a separação e o estabelecimento do equilíbrio, que em geral envolve um tempo de espera de 4-5 horas, colheram-se amostras das fases para análise (MONNERAT, 1994).

O coeficiente de distribuição do ácido oléico foi calculado pela razão entre a concentração de ácido oléico na fase alcoólica e na fase oleosa. A seletividade foi determinada pela relação entre o coeficiente de distribuição do ácido oléico e do óleo de milho, sendo este último obtido pela razão entre a concentração de óleo na fase alcoólica e na fase oleosa.

3.2.2.1 Determinação da Composição das Fases

Teor de AGL expresso em Ácido Oléico

Determinado por titulação potenciométrica com hidróxido de sódio (NaOH) pelo método Ca 5a-40 da A.O.C.S. (1977) modificado (MONNERAT, 1994). Em um béquer de 250 mL, pesou-se de 1 a 1,5 g de amostra contida na seringa. Adicionou-se 100 mL de álcool etílico 95 % previamente neutralizado. Aqueceu-se e acrescentou-se 2 mL de fenolftaleína. Com agitação vigorosa, titulou-se com solução padronizada de NaOH, colocando-se quantidades conhecidas de solução e anotando o valor da força eletromotriz a cada adição, até a viragem do indicador. A equação genérica para a reação é:

$$CH_3(CH_2)_nCOOH + NaOH \rightarrow CH_3(CH_2)_nCOO^- Na^+ + H_2O$$

A concentração mássica de ácidos graxos livres presentes foi calculada segundo a fórmula:

$$\text{ácido } (\%massa) = \frac{vol.NaOH(ml)\ x\ conc.NaOH(N)\ x\ MMácido\ oleico\ (g/gmol)}{M_{amostra}(g)}$$

O volume de solução titulante utilizado pode ser o volume da viragem do indicador simplesmente ou o volume calculado segundo os cálculos da titulação potenciométrica, sendo que este último representa um resultado mais preciso, de acordo com os testes preliminares realizados por MONNERAT (1994). Desta forma, com os dados da titulação potenciométrica construíram-se gráficos da força eletromotriz (em mV) em função do volume de solução titulante. Estas curvas apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação ou ponto de equivalência. Este ponto pode ser determinado com grande precisão já que corresponde ao zero entre o ponto máximo (positivo) e mínimo (negativo) da curva que representa a derivada segunda da força eletromotriz em relação ao volume versus o volume da solução titulante.

Solvente

Determinado por evaporação em estufa a 60 °C, até peso constante.

$$solvente\ (\%massa) = \frac{(M_{inicial} - M_{seca})\ x\ 100}{M_{amostra}}$$

Água

Determinada pelo método de titulação Karl Fisher Ca 2e 55 da A.O.C.S. (1977). Amostras de 1 a 1,5 g foram tituladas com reagente Karl Fisher integral até que a indicação no galvanômetro ficasse constante durante certo tempo. O título do solvente utilizado e do reagente KF foram determinados a cada início de dosagem.

$$água\ (\%massa) = \frac{(vol.KF\ utilizado\ x\ TituloKF)x100}{M_{amostra}}$$

Óleo

Determinado por diferença.

3.2.3 Determinação das Propriedades Físicas

Neste trabalho, foram monitoradas as seguintes propriedades físicas para o sistema em estudo:

- **Densidade**: medida com um densímetro de oscilação mecânica DMA 58 (ANTON PAAR)
- **Tensão Interfacial**: medida com um tensiômetro digital K10ST (KRÜSS)
- **Viscosidade**: medida com um viscosímetro AMV 200 (ANTON PAAR)

3.2.4 Extração Líquido-Líquido

A caracterização do desempenho do equipamento foi feita pela análise da distribuição de tempos de residência (DTR), pelo coeficiente de dispersão axial, pelo *hold-up* e pelo estudo da transferência de massa.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica local (727 mmHg). Antes de cada experimento, os líquidos, óleo de milho refinado e etanol aquoso (contendo aproximadamente 6 % de água) foram saturados por mistura intensa e separação das fases por gravidade da noite para o dia.

3.2.4.1 *Hold-up*

Neste trabalho, foi utilizado o Método do Estancamento. Após o equilíbrio ter sido atingido, interromperam-se simultaneamente a agitação e todas as correntes de entrada e saída do extrator e, após a separação das fases, determinou-se o volume da fase dispersa. Esta técnica leva a medidas de *hold-up* médio, ϕ, calculado por:

$$\phi = \frac{v_d}{v_t},$$

onde v_d é o volume da fase dispersa e v_t é o volume total da zona de extração.

As variáveis operacionais foram velocidade de rotação (50-350 rpm) e relação de velocidade entre as fases ($0,25 < V_d/V_c < 4,00$), onde V_d e V_c são as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua, respectivamente.

3.2.4.2 Transferência de Massa

Os experimentos de transferência de massa foram conduzidos em estado estacionário e nas condições estabelecidas de velocidade de agitação e relação de vazões. Foram retiradas amostras das fases dispersa, contínua, extrato e refinado, para determinação das concentrações. Com o conhecimento das vazões e das concentrações do soluto, realizou-se um balanço de massa para verificar se não ocorreu uma grande variação da massa do soluto entre as entradas e saídas, verificando-se assim a boa qualidade do resultado experimental.

As variáveis operacionais foram velocidade de rotação (50-350 rpm), relação de velocidade entre as fases (V_d/V_c = 0,5 ou 1,0) e teor de ácido graxo livre no óleo da alimentação (1,4 - 4,3 %massa). O teor desejado de ácidos graxos no óleo da alimentação foi obtido adicionando-se ácido oléico comercial à fase oleosa previamente saturada com etanol aquoso. De acordo com o DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO (1999), a acidez no óleo de milho bruto deve ser de no máximo 6,0 %massa.

As etapas de pré-tratamento do óleo bruto foram estudadas por ANTONIASSI (1996) de acordo com o teor de goma e acidez, e por este motivo tal aspecto não foi objeto de estudo no presente trabalho.

3.2.4.3 DTR e Coeficiente de Dispersão Axial

Neste trabalho, a distribuição de tempos de residência, tanto da fase contínua quanto dispersa, foi determinada pelo Método da Injeção Transiente de um corante, na forma de pulso Dirac, em curto intervalo de tempo. Na escolha do corante, observou-se a capacidade de não distribuição do mesmo entre as fases, isto é, o traçador deveria permanecer somente na fase a ser estudada, não interagindo com a outra fase líquida.

O corante verde de malaquita foi utilizado como traçador para a fase contínua e o β-caroteno para a fase dispersa. As concentrações de corante foram testadas, partindo de valores baixos, até se atingir um teor no qual a resposta obtida estivesse bem clara, ou seja, onde a cor não se perdesse ao longo do extrator, nem onde uma coloração extremamente forte fosse obtida, pois levaria a uma maior dispersão nas medidas de DTR. O corante verde de malaquita foi dissolvido em etanol e o β-caroteno em óleo saturado com etanol.

O corante verde de malaquita foi introduzido no sistema na entrada da fase alcoólica ($8{,}55 \times 10^{-4}$ g/g, 1 mL, tempo de injeção de 2 s), e o corante β-caroteno na entrada da fase oleosa ($1{,}45 \times 10^{-2}$ g/g, 1mL, tempo de injeção de 2 s). As amostras foram retiradas na saída das fases, e a determinação experimental das concentrações foi feita por espectrofotometria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO E DO ÁCIDO OLÉICO

Através de cromatografia gasosa de metil-ésteres dos ácidos graxos, realizada segundo a metodologia descrita no item 3.2.1, obteve-se a composição em ácidos graxos do ácido oléico comercial e do óleo de milho, apresentadas nas Tabela 4.1 e 4.2, respectivamente.

Como se observa na Tabela 4.1, além do ácido oléico como principal componente, o ácido comercial da Riedel de Häen contém quantidades apreciáveis de ácido palmítico, palmitoleico e linoleico. Da Tabela 4.2 tem-se que os principais ácidos graxos do óleo de milho são o oléico, linoleico e palmítico.

Devido à grande complexidade e dificuldade de realização de análise por cromatografia líquida para a identificação dos triacilgliceróis presentes no óleo, optou-se por usar o programa estatístico desenvolvido por ANTONIOSI FILHO *et al.* (1995) e adotado pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP, para obter a composição triacilglicerídica provável do óleo (Tabela 4.3), a partir da composição em ácidos graxos.

Com relação à Tabela 4.3, deve-se observar que o triacilglicerol principal representa o componente de maior concentração no grupo dos isômeros contendo x carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y ligações duplas. Deste modo, certos ácidos graxos que aparecem na Tabela 4.2 (Mirístico, Palmitoleico e Araquídico) não encontram-se explicitamente na Tabela 4.3. Por exemplo, o triacilglicerol PPoS é parte do grupo 50:1 (número de carbonos: número de ligações duplas), cujo triacilglicerol principal é o PPO. Além disso, grupos com uma concentração total de triacilgliceróis menores do que 0,5 % foram ignorados.

Tabela 4.1: Composição em ácidos graxos do Ácido Oléico

Símbolo	Ácido Graxo	%molar	%massa
M	mirístico	1,5889	1,3025
P	palmítico	4,3945	4,0450
Po	palmitoleico	6,3728	5,8197
S	esteárico	0,5951	0,6077
O	oléico	81,9848	83,1276
Li	linoleico	5,0178	5,0514
Le	linolênico	0,0461	0,0461

Tabela 4.2: Composição em ácidos graxos do Óleo de Milho

Símbolo	Ácido Graxo		MM (g/mol)	%molar	%massa
M	mirístico	C14:0[a]	228,38	0,0200	0,0164
P	palmítico	C16:0	256,43	12,8500	11,8457
Po	palmitoleico	C16:1	254,41	0,1300	0,1189
S	esteárico	C18:0	284,48	2,1500	2,1988
O	oléico	C18:1	282,47	34,3200	34,8506
Li	linoleico	C18:2	280,45	49,4400	49,8454
Le	linolênico	C18:3	278,44	0,2700	0,3034
A	araquídico	C20:0	312,54	0,8200	0,8208

[a] Em Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de ligações duplas

Tabela 4.3: Composição provável de triacilgliceróis do Óleo de Milho

Grupo x:y	Triacilglicerol Principal	MM (g/mol)	%molar	%massa
50:1[a]	PPO	833,37	1,7300	1,6540
50:2	PPLi	831,35	2,5300	2,4141
52:1	PSO	861,45	0,5800	0,5717
52:2	POO	859,40	5,4600	5,3741
52:3	POLi	857,39	13,3700	13,1387
52:4	PLiLi	855,37	9,9400	9,7409
54:2	SOO	887,46	0,9500	0,9637
54:3	OOO	885,44	6,3400	6,4336
54:4	OOLi	883,43	19,4100	19,6457
54:5	OLiLi	881,41	25,9400	26,2009
54:6	LiLiLi	879,43	13,1400	13,2407
54:7	LiLiLe	877,38	0,6200	0,6219
Total			100,0000	100,0000

[a] x é o número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y é o número de ligações duplas

O cálculo da massa molecular foi feito a partir das composições fornecidas nas Tabelas 4.1 e 4.3 em fração molar. A massa molecular (MM) média obtida para o óleo de milho foi igual a 872,61 g/mol e para o ácido oléico foi 278,59 g/mol.

A composição em ácidos graxos do óleo do milho e do ácido oléico comercial e a composição estimada em triacilgliceróis do óleo foram publicadas por BATISTA *et al.* (1999b).

4.2 DADOS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio foram determinados em trabalho de Iniciação Científica, desenvolvido sob co-orientação do autor deste trabalho (GONÇALVES, 1999). As Tabelas com os resultados experimentais obtidos encontram-se no ANEXO A (Tabela A.1 e A.2).

Os diagramas de equilíbrio para os sistemas óleo de milho / ácido oléico / etanol anidro e óleo de milho / ácido oléico / etanol hidratado (aproximadamente 5,3 %massa) a 25°C são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2. Pode-se notar que a presença de água causa um aumento na região bifásica, diminuindo a solubilidade do sistema. Esse efeito é desejável em termos de extração líquido-líquido, pois essa é a região de interesse deste processo. O diagrama de distribuição do ácido oléico, ou seja, a razão entre a concentração de ácido oléico na fase oleosa e na fase alcoólica é apresentado na Figura 4.3.

Utilizando-se os dados de equilíbrio obtidos, calculou-se também o coeficiente de distribuição, obtendo-se, tanto para o etanol anidro como para o hidratado, valores do coeficiente maiores do que um. Observou-se que o coeficiente de distribuição do etanol hidratado é ligeiramente inferior ao do etanol anidro, ou seja, o anidro tem capacidade um pouco maior para extrair ácido oléico do que o hidratado. No entanto, comparando os resultados obtidos, verificou-se que a seletividade do etanol hidratado foi maior, já que neste caso ocorreu menor arraste de óleo em comparação com o anidro. Os gráficos encontram-se no ANEXO A (Figuras A.1 e A.2).

Resultados parciais deste levantamento dos dados de equilíbrio foram publicados em GONÇALVES *et al.* (1998), e parte destes dados também foram publicados em BATISTA *et al.* (1999b), incluindo a predição do equilíbrio com os Modelos UNIFAC e ASOG.

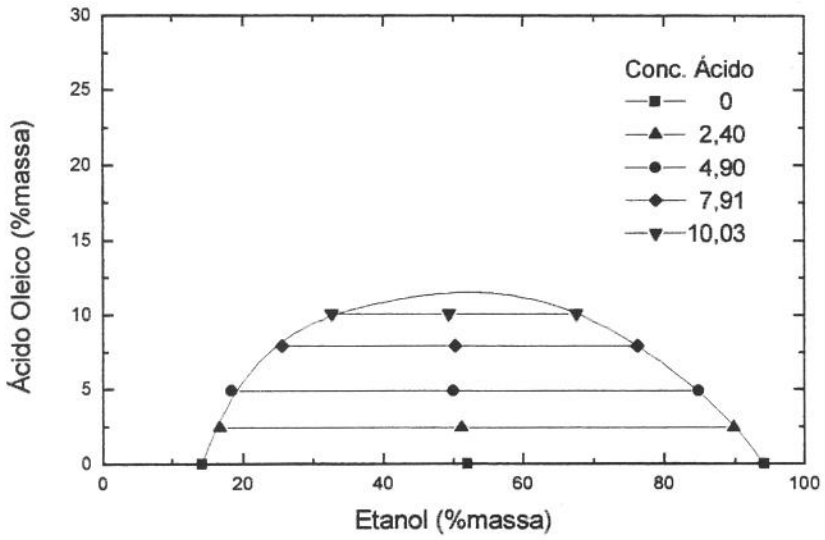

Fig. 4.1: Diagrama de Equilíbrio para o sistema óleo de milho / ácido oléico / etanol anidro a 25°C.

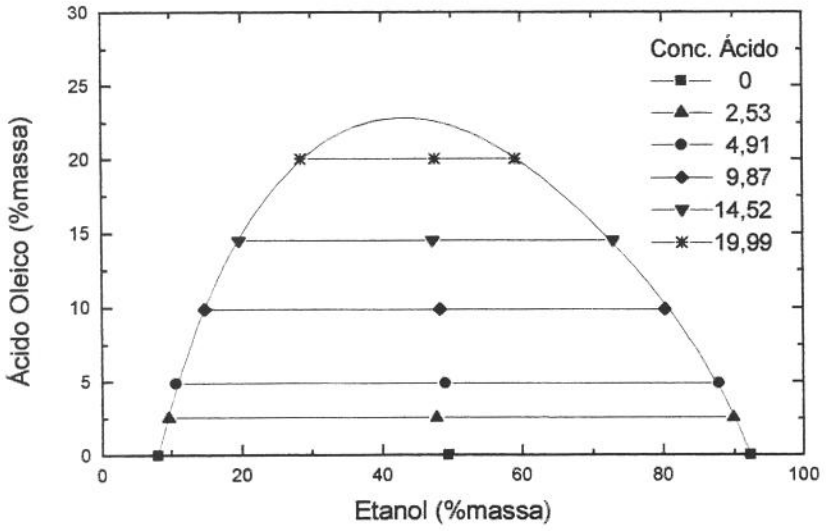

Fig.4.2: Diagrama de Equilíbrio para o sistema óleo de milho / ácido oléico / etanol aquoso (aproximadamente 5,3 %massa) a 25°C.

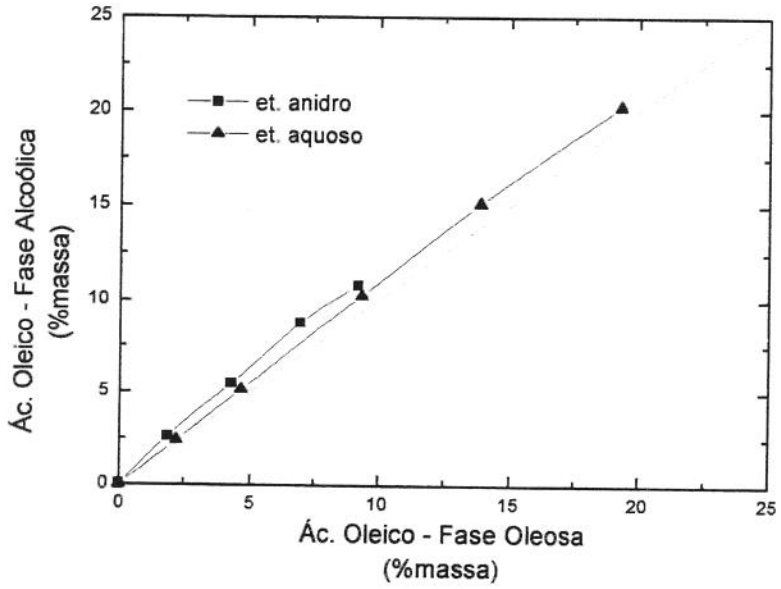

Fig. 4.3: Diagrama de Distribuição do Ácido Oléico.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas das fases foram medidas em condições de concentração nula de ácidos graxos livres e saturação das duas fases (linha de base do diagrama), e os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades físicas das fases a 25°C

Fase	Densidade [kg/m^3]	Viscosidade [mPa.s]	Tensão Interfacial [mN/m]
Fase Alcoólica [a]	804,4	1,28	2,15
Fase Oleosa[b]	904,8	31,8	

[a]Fase Alcoólica: etanol = 92,4 %massa, água = 6,0 %massa e óleo = 1,6 %massa

[b]Fase Oleosa: etanol = 8,1 %massa, água = 0,3 %massa e óleo = 91,6 %massa

Como se nota, a diferença de densidade entre as fases não é muito elevada, mas suficiente para uma decantação somente pela ação da gravidade. A diferença de viscosidade entre as fases é bastante pronunciada. Tal diferença torna mais adequado operar o equipamento de extração com a fase oleosa, de alta viscosidade, como fase dispersa. Selecionar a fase de viscosidade muito elevada como fase contínua dificulta em demasia a coalescência das gotas da fase dispersa na zona de separação, dificultando a operação normal do equipamento. No que se refere ao sistema óleo-álcool, tal comportamento foi verificado experimentalmente por ANTONIASSI (1996). Por fim, deve-se notar que a tensão interfacial deste sistema é relativamente baixa, tornando fácil a obtenção de uma boa dispersão com pouca agitação.

4.4 *HOLD-UP*

O estado estacionário foi atingido depois de aproximadamente 20 minutos de operação contínua, o que foi verificado pela constância no nível da interface no fundo do equipamento. Depois de mais 20 minutos de operação em estado estacionário, a agitação e os fluxos de entradas e saídas foram interrompidos simultaneamente e o *hold-up* foi determinado de acordo com o Método do Estancamento.

Cada conjunto de experimentos foi realizado com o valor de vazão da fase contínua constante ($3{,}35 \times 10^{-4}$ kg/s), aumentando-se o fluxo da fase dispersa para diferentes velocidades de rotação, até que a inundação fosse atingida. A inundação foi caracterizada pela formação de uma segunda interface no topo e inconstância da interface no fundo da coluna.

4.4.1 Efeito das Vazões e da Velocidade de Rotação no *Hold-up*

Um conjunto típico de curvas experimentais mostrando a variação do *hold-up* da fase dispersa com a razão de velocidades superficiais entre as fases para as diferentes versões do RDC é apresentado na Figura 4.4. Os demais resultados encontram-se no

ANEXO B (Figuras B.1 a B.4). Pode-se perceber que o *hold-up* aumentou com a razão de velocidades entre as fases e com a velocidade de rotação, e que a inundação foi atingida a valores menores de razão entre as fases à medida que a velocidade de rotação aumentou. Por outro lado, o RDC original exibiu somente um pequeno aumento no *hold-up* com o aumento na velocidade de rotação.

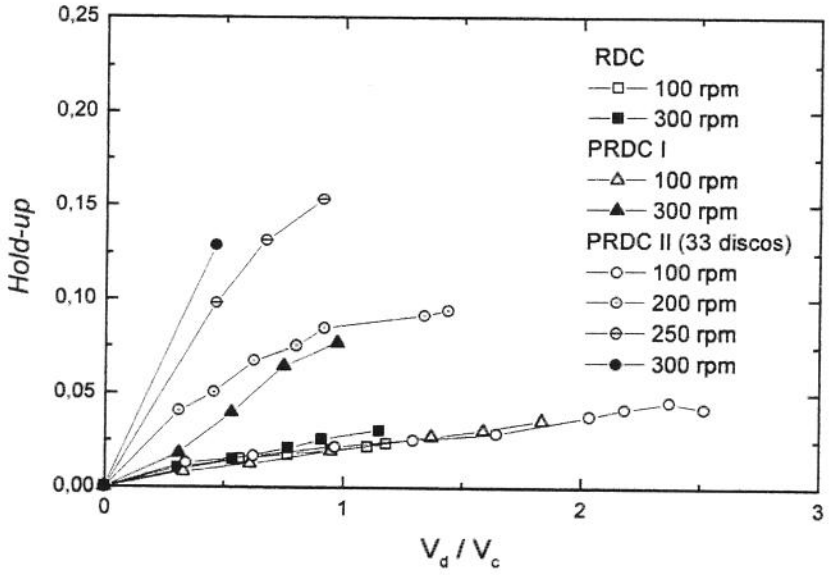

Fig. 4.4: Dados experimentais de *hold-up*.

Os dados experimentais deste trabalho enfatizam a vantagem dos discos perfurados para o sistema estudado. No RDC original as gotas da fase dispersa eram maiores e caiam mais rápido, resultando assim em um menor tempo de residência no equipamento. Conseqüentemente, os dados de *hold-up* foram menores do que aqueles obtidos com discos perfurados. Os discos perfurados melhoraram a quebra das gotas, aumentando o número das mesmas na zona de extração. Na ausência de chicanas, observou-se que os dados de *hold-up* aumentaram consideravelmente. Isto provavelmente é devido ao tamanho dos discos, porque sem chicanas os discos são maiores e mais próximos à parede da coluna. Neste caso os obstáculos ao fluxo das fases eram maiores, diminuindo dessa maneira a velocidade das gotas.

Com o objetivo de comparar os dados experimentais determinados neste trabalho com aqueles preditos por correlações desenvolvidas para sistemas líquido-líquido convencionais, usou-se a equação de KUMAR e HARTLAND (1995) para *hold-up* da fase dispersa sem transferência de massa em um RDC (equações 2.40-2.46). As curvas preditas para alguns dos dados experimentais deste trabalho são mostradas na Figura 4.5.

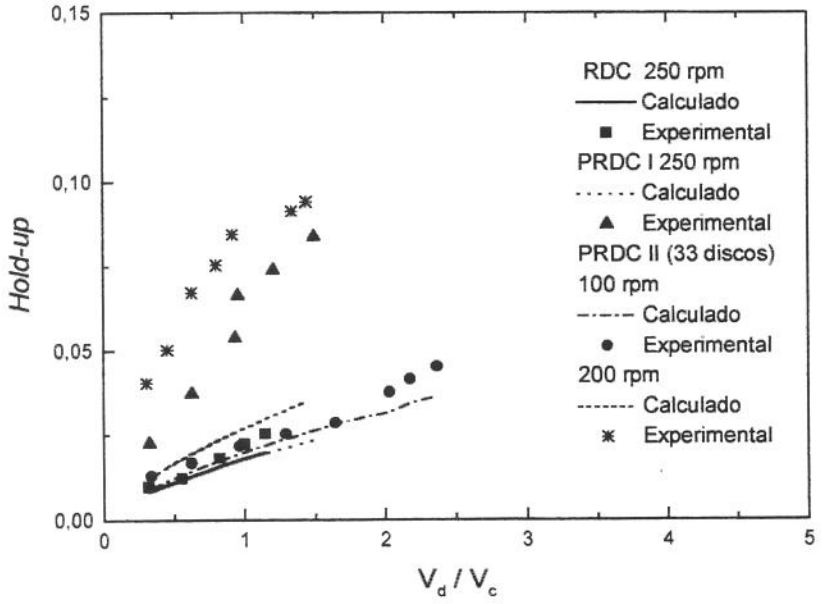

Fig. 4.5 : Valores experimentais e preditos de *hold-up*, usando a equação de Kumar e Hartland.

KUMAR e HARTLAND (1995) relataram um desvio médio (AD) entre os valores de *hold-up* calculado e experimental de 22,7 % para RDC simétricos e assimétricos. Para os dados deste trabalho, a correlação de Kumar e Hartland fornece os seguintes valores de AD: 24,9 % para o RDC, 56,3 % para o PRDC I, 44,3 % para o PRDC II com 33 discos e 81,7 % para o PRDC II com 15 discos. Apesar das propriedades físicas pouco comuns do nosso sistema, a equação de Kumar e Hartland descreve o comportamento observado relativamente bem para o RDC. Entretanto, para ambos PRDC I e II a equação fornece bons resultados somente a baixas velocidades de rotação. Como pode ser visto na Figura 4.5, a elevadas velocidades de rotação, os dados de *hold-up* experimentais são muito maiores do

que os calculados. Isto é uma conseqüência do fato que a equação de Kumar e Hartland não foi desenvolvida para PRDC, e a diferença entre RDC e PRDC torna-se mais significativa a altas rotações.

4.4.2 Correlação de Dados de *Hold-up* com Variáveis Operacionais

As velocidades características foram calculadas a partir dos dados experimentais de *hold-up*, usando-se a equação 2.6 proposta por GAYLER e PRATT (1951). A velocidade característica é a inclinação da reta obtida em um gráfico de $[V_d + V_c.\phi / (1-\phi)]$ versus $[\phi (1-\phi)]$ para cada conjunto de experimentos. A Figura 4.6 mostra retas típicas obtidas a partir dos dados experimentais. Os demais resultados encontram-se no ANEXO B (Figuras B.5 a B.8).

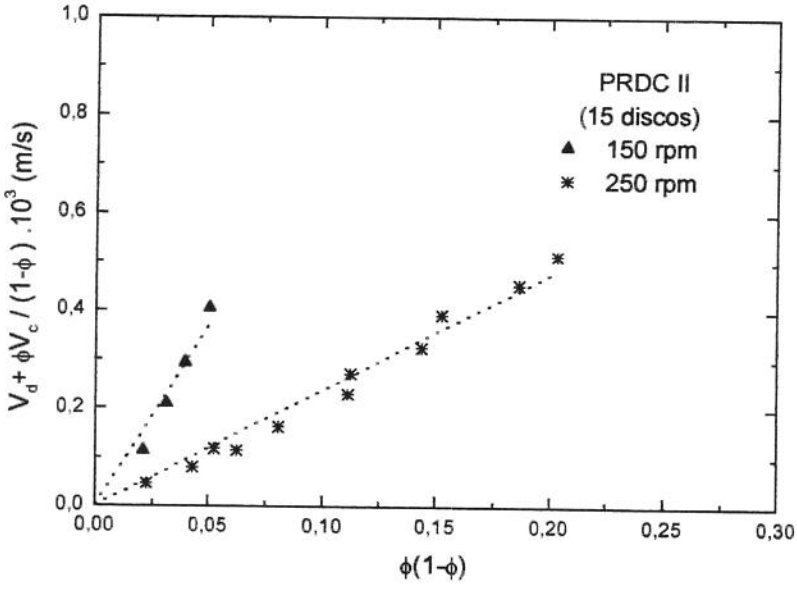

Fig. 4.6: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais.

A equação de Gayler e Pratt descreveu bem os resultados experimentais. Os seguintes coeficientes de correlação foram obtidos: para 50 % do conjunto de dados

experimentais, o coeficiente de correlação foi maior do que 0,99; para 33 %, variou na faixa de 0,96 - 0,98, e somente para 17 % teve um valor na faixa de 0,86 - 0,92.

Outras equações para velocidade de deslizamento, como as sugeridas por MISEK (1963), equação 2.37 e por SLATER (1974), equação 2.38, também foram testadas, mas não descreveram bem os dados experimentais. No ANEXO B são apresentados os valores de velocidade característica calculados pelas equações de Gayler e Pratt e pelas demais, assim como os outros parâmetros que estas equações apresentam. Além disso, são fornecidos também os coeficientes de correlação ou a soma de erros obtidos com essas equações (Tabelas B.1 e B.2).

A Figura 4.7 mostra a dependência da velocidade característica com a velocidade de rotação. Para o RDC original, KUNG e BECKMAN (1961) observaram a presença de duas regiões de extração: a região onde a velocidade característica é independente da velocidade de rotação, que ocorre para baixas velocidades de rotação (até 400 rpm), e a região, que ocorre para altas velocidades de rotação (acima de 400 rpm), na qual a velocidade característica é inversamente proporcional à velocidade de rotação dos discos. Os dados deste trabalho para o RDC demonstram comportamento similar, com uma dependência muito pequena entre a velocidade característica e a velocidade de rotação; no entanto, para o PRDC foi observada uma relação inversa entre a velocidade característica e a velocidade de rotação, mesmo para baixas rotações.

Comportamento igual a este foi recentemente relatado na literatura para um PRDC, com características similares ao PRDC II usado neste trabalho, operando com um sistema aquoso bifásico (SAB) composto por polietileno glicol e fosfato de potássio (COIMBRA *et al.*, 1998). Embora ambos os sistemas, SAB e sistema óleo-álcool, tenham a fase dispersa bastante viscosa, as tensões interfaciais são diferentes. Enquanto que para o sistema óleo-álcool a tensão interfacial é 2,15 mN/m, a maioria dos SAB tem uma tensão interfacial mais baixa, na faixa de 0,009 - 0,500 mN/m (WU *et al.*, 1996). Apesar disso, a tensão interfacial do sistema óleo-álcool ainda é baixa se comparada com a maioria dos sistemas usados em ELL, na faixa de 20 - 40 mN/m (KUMAR e HARTLAND, 1995).

Como o mesmo comportamento foi observado para ambos os sistemas, SAB e sistema óleo-álcool, pode-se concluir que a utilização de discos perfurados é que justifica

os valores maiores do *hold-up* da fase dispersa e a relação inversa entre a velocidade característica e a velocidade de rotação obtida em nossos experimentos. O uso de discos perfurados torna possível a obtenção de uma quebra mais efetiva de gotas a rotações relativamente baixas. A melhora na quebra das gotas aumenta a área de transferência de massa e o tempo de residência da fase dispersa simultaneamente.

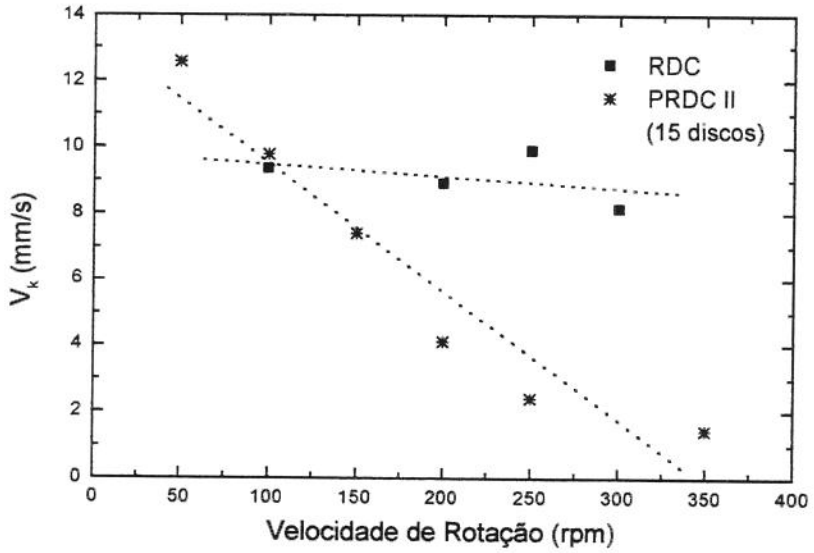

Fig.4.7: Variação da velocidade característica com a velocidade de rotação.

4.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O tempo necessário para atingir o estado estacionário nos experimentos de TM foi de aproximadamente 75 minutos. Após mais 75 minutos de operação em estado estacionário, amostras de ambas as fases extrato e refinado foram retiradas e analisadas para determinar as concentrações de álcool, água e ácido em cada fase. As amostras foram analisadas, em sua maioria, em duplicata e o valor utilizado foi a média dos resultados obtidos. Somente em alguns casos foram feitas análises em triplicata.

O desvio padrão das análises realizadas, δ, foi calculado segundo a fórmula:

$$\delta = \sqrt{\frac{n\sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \tag{4.1}$$

onde n é o número de análises realizadas e x é o valor de cada análise.

Nas análises do teor de água (Karl Fischer) o desvio médio foi de 0,0510 %, nas análises de acidez (titulação potenciométrica) de 0,0340 %, e nas análises do solvente (secagem) de 0,0344 %.

Os resultados mais importantes obtidos nos experimentos de transferência de massa encontram-se na Tabela 4.5. Os demais resultados estão apresentados no ANEXO C (Tabela C.1), assim como o erro calculado no balanço de massa.

Tabela 4.5: Experimentos de Transferência de Massa

Velocidade de rotação (rpm)	V_d/V_c	Ácido na Alimentação (%massa)	Ácido no Refinado (%massa)
		RDC	
150	0,5:1	3,64	2,47
150	1:1	3,64	1,90
250	1:1	3,64	1,50
250	0,5:1	3,64	1,42
		PRDC I	
150	0,5:1	4,29	1,09
150	1:1	4,29	1,44
250	1:1	4,29	0,89
		PRDC II (33 discos)	
150	0,5:1	4,19	0,52
150	1:1	4,19	1,42
250	1:1	4,19	1,10
250	0,5:1	4,12	0,44
200	0,5:1	4,29	0,35
300	0,5:1	4,29	0,32

Um exemplo típico dos resultados para o experimento em um PRDC II a 250 rpm e 1:1 está apresentado na Figura 4.8. Como se observa, somente após cerca de 100 min alcançou-se regime permanente. Com relação aos balanços de massa, observa-se que os maiores erros são obtidos para o balanço de ácido graxo. O motivo para isso é a baixa vazão e concentração deste componente no equipamento. Já para o álcool, como se trata de um componente com alta vazão, os erros são pequenos. No caso do balanço de ácidos graxos observa-se a seguinte distribuição de erros: em 25 % dos experimentos realizados (total 16) este erro foi menor que 5 %, em 31,3 % dos casos ficou entre 5 % e 10 %, em outros 31,3 % dos casos esteve entre 10 e 15 %, e somente para 12,5 % dos experimentos foi maior que 15 %. Deve-se observar que os erros no balanço de massa expressam erros obtidos em diversas medidas experimentais, a saber, as vazões de entrada e saída, assim como as composições de todas as correntes. O impacto deste acúmulo de erros é mais expressivo para aquele componente presente em menor quantidade, no caso o ácido graxo. Mas na grande maioria dos experimentos este erro manteve-se dentro de limites aceitáveis, abaixo de 15 %.

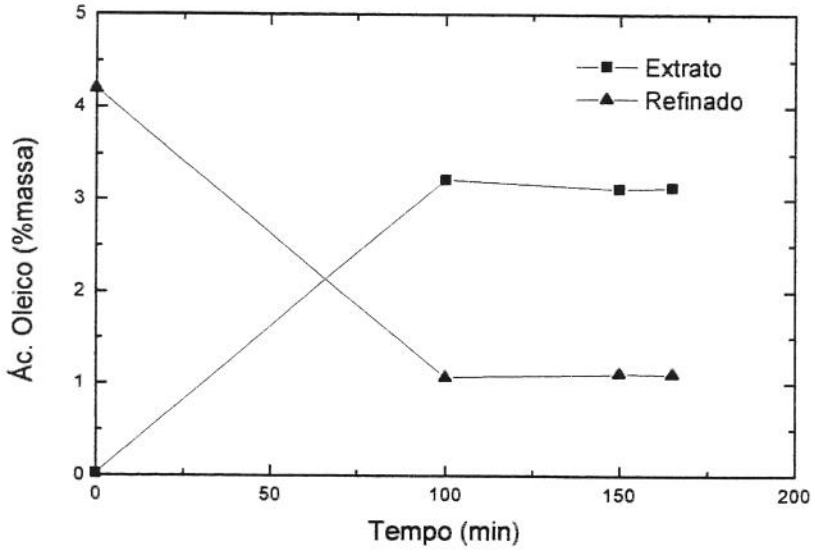

Fig. 4.8: Variação da concentração de ácido oléico no extrato e no refinado com o tempo em um PRDC II (250 rpm, 1:1).

Pode-se notar pela Tabela 4.5, que para uma concentração de ácido graxo na alimentação na faixa de 3,6 a 4,3 %massa, a concentração de ácido oléico no refinado reduziu-se com a introdução dos discos perfurados de uma faixa entre 1,4 a 2,5 %massa no caso do RDC, para uma faixa entre 0,89 a 1,44 %massa no caso do PRDC I. Para os experimentos com discos perfurados e sem chicanas (PRDC II), notou-se uma redução considerável na quantidade de ácido oléico no refinado. Particularmente para a relação de vazões óleo:solvente igual a 0,5:1 chegou-se a atingir uma acidez de 0,32 %massa.

Foram então realizados experimentos partindo de concentrações inferiores de ácidos graxos no óleo da alimentação (3; 2 e 1,4 %massa), e verificou-se que é possível obter, em uma coluna PRDC II, óleo refinado com um teor de ácido graxo inferior a 0,30 %massa, desde que a alimentação contenha no máximo algo em torno de 3 a 4 %massa de ácidos graxos livres (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Novos Experimentos de Transferência de Massa

Velocidade de rotação (rpm)	V_d/V_c	Ácido na Alimentação (%massa)	Ácido no Refinado (%massa)
PRDC II (33 discos)			
250	0,5:1	3,13	0,16
250	0,5:1	2,06	0,09
250	0,5:1	1,41	0,06

A Figura 4.9 mostra a variação da concentração de ácido oléico no óleo refinado em função do teor de ácido oléico no óleo da alimentação para os melhores resultados considerando a extração do ácido graxo. Tendo em conta que a nossa maior preocupação é o teor de ácido graxo no óleo refinado, não na corrente do refinado, as concentrações dadas na Figura 4.9 são expressas em base livre de solvente (etanol aquoso), calculadas segundo a equação:

$$w''_{R,2} = \frac{w_{R,2}}{1 - w_{R,3+4}} \tag{4.2}$$

onde $w_{R,2}$ e $w_{R,3+4}$ são as frações mássicas de ácidos graxos e solvente, respectivamente, no refinado.

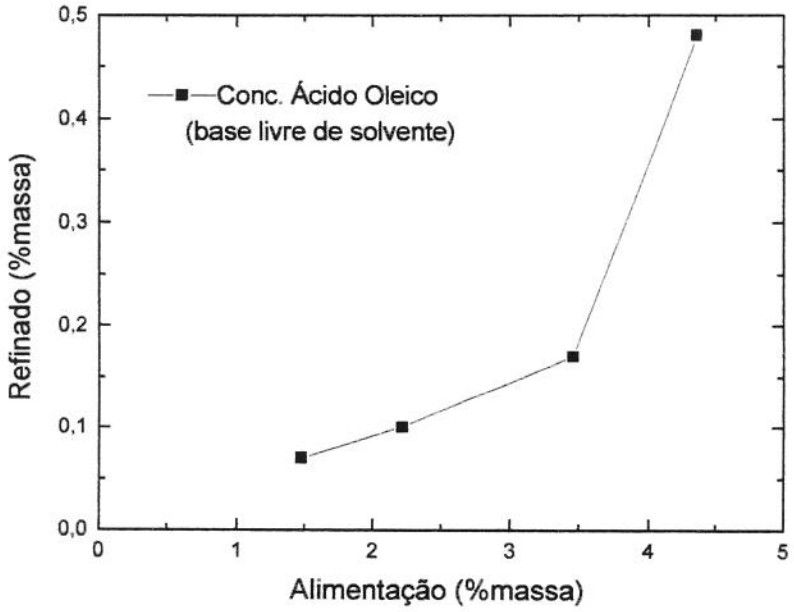

Fig. 4.9: Variação da concentração de ácido oléico no óleo refinado como função de sua concentração na alimentação (PRDC II, 250 rpm, 0,5:1).

Segundo o Codex Alimentarius (1993), um bom processo de refino de óleo comestível deve atingir uma concentração de AGL no óleo refinado menor do que 0,3 %massa. BATISTA *et al.* (1999c) simularam a desacidificação de óleos vegetais por ELL e determinaram condições de operação ótimas para obter uma concentração mínima de AGL no óleo refinado com uma perda mínima de óleo neutro. Os resultados da simulação indicaram a viabilidade da desacidificação total de óleos vegetais por ELL. Os dados experimentais confirmam os resultados da simulação mencionada acima.

4.5.1 Coeficiente Global de Transferência de Massa

Para avaliar os experimentos de transferência de massa, os coeficientes volumétricos globais de transferência de massa foram estimados baseados nas unidades de concentração da fase dispersa. Assumindo que os coeficientes de transferência de massa para cada fase foram aproximadamente constantes em todo extrator e considerando que a

curva de equilíbrio é uma reta, foi possível calcular um coeficiente global aplicável a todo equipamento (TREYBAL, 1980).

A curva de equilíbrio obtida a partir dos dados de equilíbrio para o sistema óleo de milho / ácido oléico / etanol aquoso é uma reta com um coeficiente de correlação de 0,9996 para uma faixa de concentração de ácido oléico de 0 - 20 %. Esta reta é dada pela equação:

$$w'_{E,2} = 1{,}0801 w'_{R,2} \tag{4.3}$$

onde $w'_{E,2}$ e $w'_{R,2}$ são as concentrações de ácidos graxos nas fases alcoólica e oleosa, respectivamente.

Estas concentrações são as frações mássicas em base livre de ácido oléico, calculadas usando a seguinte equação:

$$w'_2 = \frac{w_2}{1 - w_2} \tag{4.4}$$

onde w_2 é a fração mássica de ácido oléico em cada fase.

A curva de equilíbrio está representada na Figura 4.10.

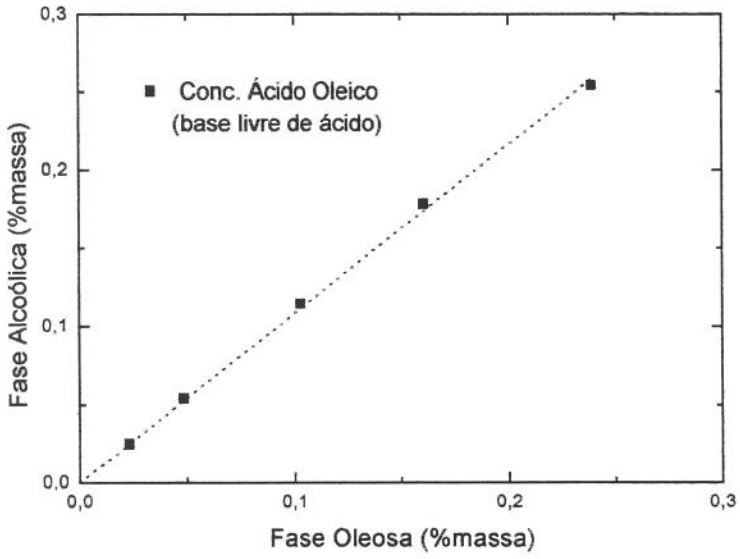

Fig. 4.10: Curva de Equilíbrio para o sistema óleo de milho / ácido oléico / etanol aquoso a 25° C.

Os coeficientes globais de transferência de massa podem ser calculados usando a equação abaixo:

$$R'(w'_{RT,2} - w'_{RF,2}) = K_R a \; v \; \Delta w'_{R,2M} \tag{4.5}$$

onde: R' é a vazão mássica da fase dispersa (refinado) em base livre de ácidos graxos em kg/s, $w'_{RT,2}$ e $w'_{RF,2}$ são as concentrações de ácido graxo nas correntes de alimentação (topo) e saída (fundo) do refinado, respectivamente, K_R é o coeficiente de TM global em kg ácidos graxos/(m^2.s.(kg ácidos graxos/ kg fase oleosa)), a é a área de TM por unidade de volume da zona de extração em m^2/m^3, v é o volume da zona de extração em m^3 e $\Delta w'_{R,2M}$ é a média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna baseada nas unidades de concentração da fase oleosa. $\Delta w'_{R,2M}$ foi calculado levando-se em consideração as concentrações de equilíbrio dadas pela equação 4.3 (TREYBAL, 1980). Note que, dividindo os valores de K pela densidade da fase oleosa, dada na Tabela 4.4, obtém-se o coeficiente de TM global em m/s, unidade freqüentemente usada na literatura (BHAWSAR *et al.*, 1994).

O sistema utilizado neste trabalho foi tratado como pseudo-quaternário, composto por etanol, água, um triacilglicerol com uma massa molecular média equivalente ao do óleo de milho e um ácido graxo representativo com uma massa molecular média equivalente ao do ácido oléico comercial. Tal aproximação foi usada com sucesso por BATISTA *et al.* (1999a) na modelagem do equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleo de canola, ácido oléico comercial e alcoóis de cadeia curta. O ácido graxo representativo foi o pseudo-componente principal que se transferiu da fase oleosa para a fase alcoólica. Em um sistema no qual somente o pseudo-componente se transfere de uma fase para outra, o uso de concentrações e vazão mássica da fase dispersa em base livre de ácidos graxos garante que a curva de equilíbrio e a linha de operação sejam retas (TREYBAL, 1980). Deve-se observar que esta condição também é garantida em nossos experimentos porque óleo e álcool, sem ácidos graxos, foram mutuamente saturados antes da realização de cada experimento.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 estão representadas as linhas de operação para dois resultados experimentais típicos, obtidos pelo uso da razão óleo / solvente de 1:1 e 0,5:1, respectivamente. Como pode ser visto nestas figuras, à medida que a razão óleo / solvente

decresce de 1:1 para 0,5:1 a inclinação da linha de operação (R'/ E') decresce e a mesma se afasta da curva de equilíbrio.

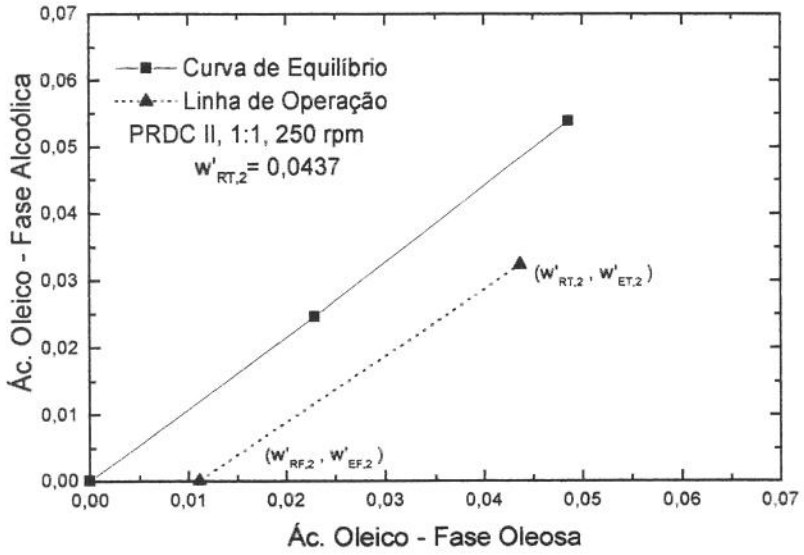

Fig. 4.11: Curva de Equilíbrio e Linha de Operação para V_d / V_c = 1:1.

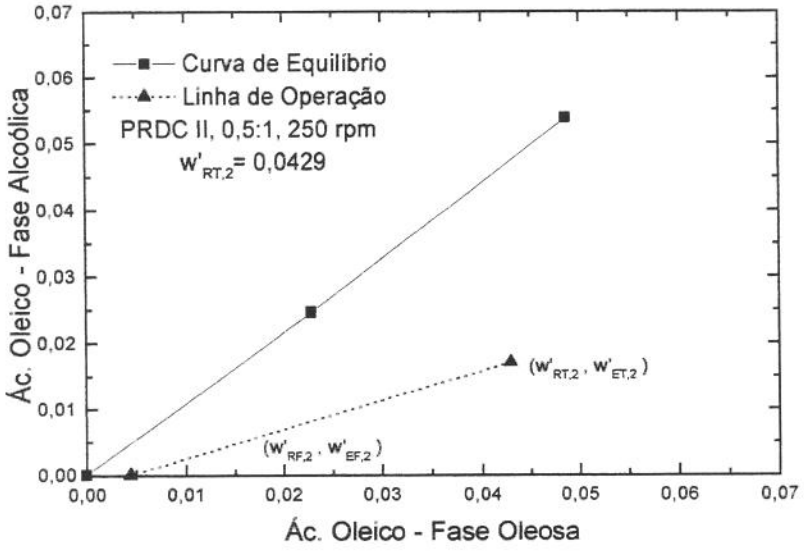

Fig. 4.12: Curva de Equilíbrio e Linha de Operação para V_d / V_c = 0,5:1.

Os resultados para os coeficientes volumétricos de TM são dados na Figura 4.13 e seus valores fornecidos no ANEXO C (Tabelas C.2 e C.3). Os valores dos coeficientes aumentaram com o aumento da velocidade de rotação e do fluxo da fase dispersa, como conseqüência do maior nível de turbulência no equipamento. Os coeficientes volumétricos para ambas as versões do PRDC são maiores do que os valores correspondentes para o RDC, o que é devido ao aumento da área de TM nas colunas equipadas com discos perfurados.

Deve-se mencionar também que nestes cálculos não se levou em consideração a influência da dispersão axial. A dispersão axial reduz a eficiência de extração e seu valor, dado pelo coeficiente de dispersão axial, aumenta com o aumento da velocidade de rotação. Para incluir tal efeito é necessário realizar experimentos de tempo de residência para medir o coeficiente de dispersão axial para cada fase, o que será relatado no item 4.6. É provável que este efeito tenha sido o responsável pela mudança de inclinação na curva obtida para PRDC II com V_d / V_c = 1:1 (Figura 4.13).

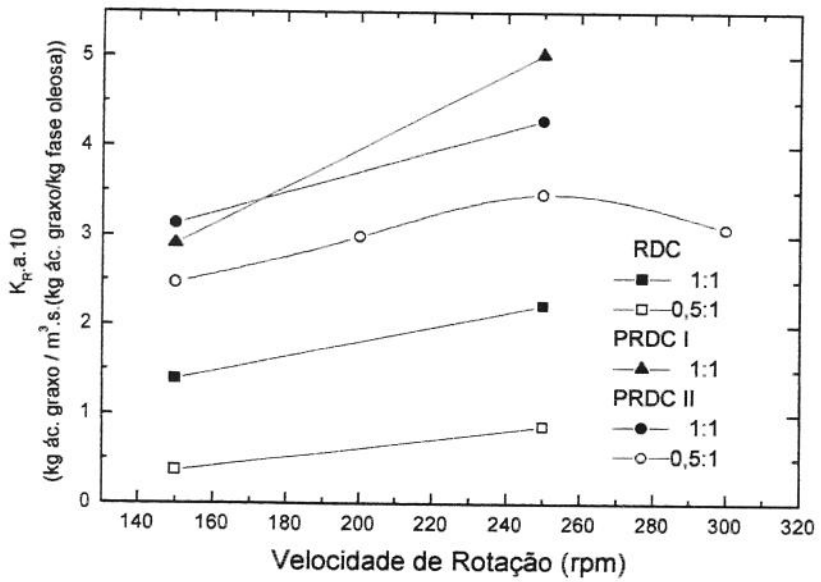

Fig. 4.13: Coeficientes Volumétricos de Transferência de Massa.

De um ponto de vista tecnológico, também é importante discutir os resultados dos experimentos de transferência de massa em relação à quantidade total de ácidos graxos extraída (q_2) e à perda de óleo neutro na corrente de extrato (l_1). Os valores de q_2 e l_1 foram calculados através de balanços de massa para ambos os tipos de compostos graxos. No caso de ácidos graxos, a seguinte equação foi obtida:

$$q_2 = 100\% \times (w_{RT,2} \times R_T - w_{RF,2} \times R_F)/ (w_{RT,2} \times R_T) \quad (4.6)$$

onde $w_{RT,2}$ e $w_{RF,2}$ são as frações mássicas de ácidos graxos na alimentação (topo) e saída (fundo) do refinado, respectivamente. Da mesma forma, R_T e R_F são as vazões mássicas totais da alimentação e da saída do refinado.

Os valores de q_2 variaram na faixa de 30 a 94 % e os maiores valores foram obtidos para as duas versões do PRDC (Figura 4.14). Os valores aumentaram com o aumento da velocidade de rotação e o decréscimo da razão entre as fases. Os valores para l_1 mostraram o mesmo comportamento e variaram na faixa de 2 a 5,9 % (Figura 4.15). Para os melhores resultados considerando a recuperação dos AGL (PRDC II, 33 discos, 0,5:1 e 250 rpm) a perda de óleo neutro variou na faixa de 4,5 a 4,9 %. Tais resultados foram obtidos para uma concentração de ácido graxo livre na alimentação na faixa de 3,6 a 4,3 %massa. A Tabela com os valores encontra-se no ANEXO C (Tabelas C.4 e C.5).

Deve-se ressaltar que estes valores de perda de óleo neutro são expressivamente menores do que os resultados relatados na literatura para refino químico ou físico de óleo de milho (ANTONIASSI *et. al.*, 1998 ; LEIBOVITZ e RUCKENSTEIN, 1983). Na ELL, a perda de óleo neutro é determinada principalmente pela solubilidade do óleo no solvente. De acordo com os dados de equilíbrio, a solubilidade do óleo em etanol aquoso varia entre 1,6 - 2,5 %massa para uma variação no teor de ácido graxo de 0 a 5 %massa. Neste caso, usando-se uma razão óleo/solvente de 0,5:1, a perda máxima de óleo neutro na corrente extrato deve ser aproximadamente 5 %.

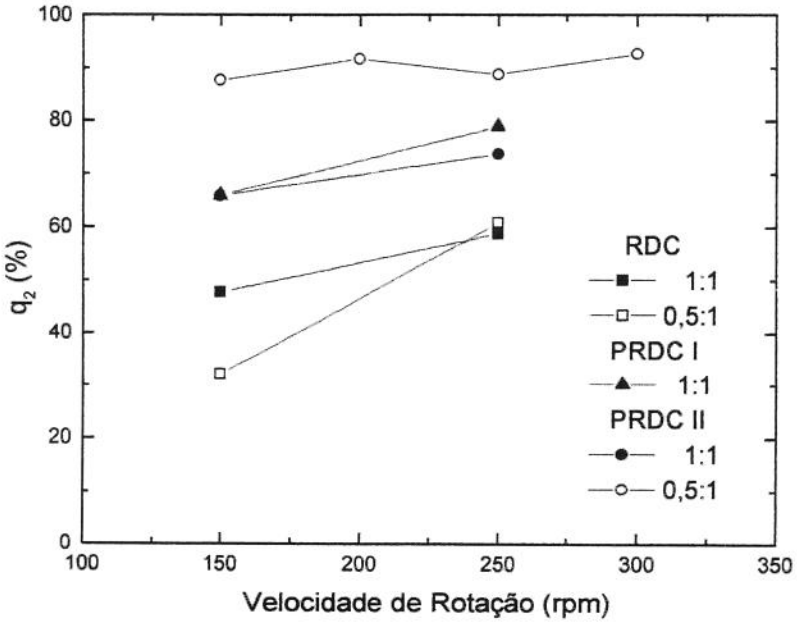

Fig. 4.14: Quantidade total de ácidos graxos extraída.

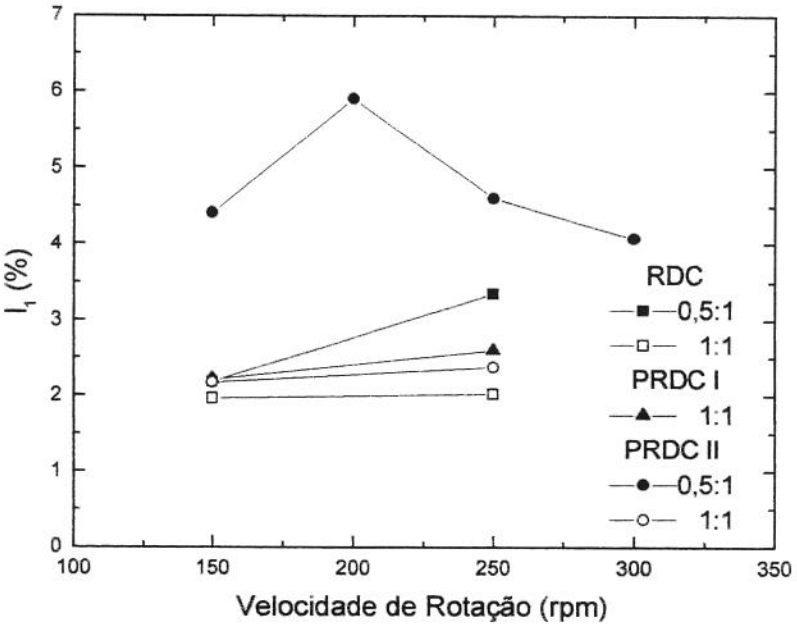

Fig. 4.15: Perda de óleo neutro na corrente de extrato.

4.6 DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA (DTR)

4.6.1 Coeficientes de Dispersão Axial

Os coeficientes de dispersão axial da fase contínua, E_c, e da fase dispersa, E_d, foram calculados a partir dos números de Peclet obtidos experimentalmente, utilizando-se o Modelo da Difusão ou Dispersão.

As curvas de absorbância em função da concentração encontram-se no ANEXO D (Figuras D.1 e D.2). O coeficiente de correlação obtido para estas curvas foi, no caso da fase contínua (corante verde de malaquita), 0,9994, e no caso da fase dispersa (corante β-caroteno), 0,9998. Deve-se observar que estes experimentos só foram realizados para a versão do PRDC II (33 discos).

As curvas de DTR foram obtidas a partir das concentrações do corante específico, medidas na saída de cada corrente. A Figura 4.16 mostra uma DTR típica de um pulso de Verde de Malaquita aplicado na entrada da fase contínua e a Figura 4.17 mostra uma DTR típica de um pulso de β-caroteno aplicado na entrada da fase dispersa, após a adimensionalização do tempo (θ) e da concentração (W_θ).

A partir dos dados experimentais e do tempo médio (equação 2.9), determina-se a variância para cada curva de DTR e, em seguida, o número de Peclet correspondente, utilizando-se as equações 2.13 e 2.12, respectivamente.

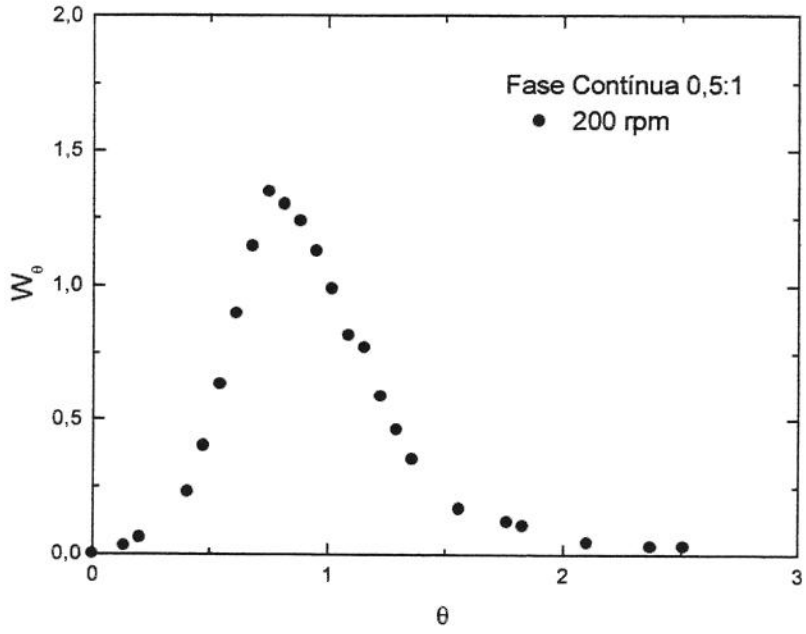

Fig. 4.16: DTR da Fase Contínua (PRDC II).

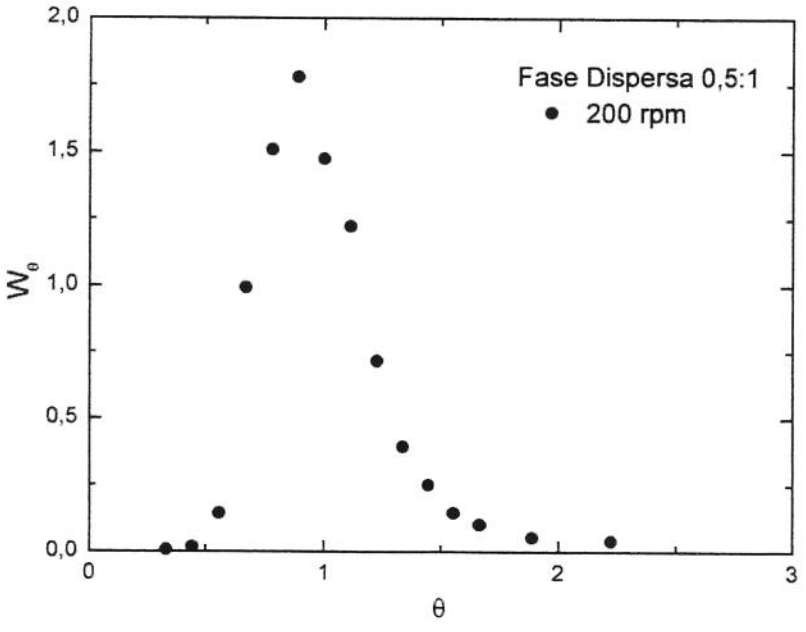

Fig. 4.17: DTR da Fase Dispersa (PRDC II).

Na Tabela 4.7 é feita uma comparação entre os valores de *1/Pe* ($=E / \overline{V}L$) obtidos neste trabalho e valores da literatura. Como pode-se observar na Tabela 4.7, os resultados deste trabalho para a fase contínua encontram-se na região inferior da faixa de valores apresentados por WESTERTERP e LANDSMAN (1962), e abaixo dos resultados dos demais trabalhos.

Observando a Figura 2.1 pode-se concluir que os experimentos aqui detalhados indicam valores de dispersão entre o nível intermediário (*1/Pe*=0,025) e o alto (*1/Pe* = 0,2), enquanto a maior parte dos autores na literatura obteve níveis de dispersão ainda mais elevados. As razões desta diferença podem provavelmente ser atribuídas ao uso de discos perfurados, ao diâmetro do equipamento, consideravelmente menor no caso deste trabalho, e também aos menores valores de velocidade superficial da fase contínua.

A boa concordância com os resultados de WESTERTERP e LANDSMAN (1962) deve-se possivelmente à similaridade no tamanho do equipamento e na faixa de velocidade superficial, mas ainda assim, os valores de *1/Pe* determinados estão na faixa inferior dos valores obtidos por esses autores, o que provavelmente é devido à presença de discos perfurados no nosso equipamento.

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura indica valores do coeficiente de dispersão para uma única fase ou, no caso da existência de duas fases, somente para a fase contínua. Neste caso, uma comparação é mais problemática, mas de toda forma os resultados deste trabalho são significativamente menores que os apresentados por ZHANG *et al.* (1981), que também relatam os valores de *1/Pe* para a fase dispersa.

Tabela 4.7: Comparação entre os valores de 1/Pe obtidos neste trabalho e valores da literatura

Autores	Fases		Velocidade (cm/s)		Detalhes RDC		1 / Pe	
	Cont.	Disp.	V_c	V_d	D_c (cm)	n*	$E_c / \overline{V}_c L$	$E_d / \overline{V}_d L$
ZHANG *et al.* (1981)	Água	Querosene	0,13	0			0,8	2
	30%Glicerol	Querosene	a	a	10	40	a	a
	40%Glicerol	Querosene	0,47	0,50			6	3
VENKATARAMANA *et al.* (1980)	Água	Tolueno	0,078	0,031	7,62	24	1	
			a	a	ou	ou	a	
			0,385	0,385	10	17	3	
MURAKAMI *et al.* (1978)	Água	Querosene	0,096			16	2	
			a		30	ou	a	
			0,385			8	6	
WESTERTERP e LANDSMAN (1962)	Sol.NaOH		0,010		4,1		0,032	
			a		ou	24	a	
			0,18		5,0		1,67	
Este trabalho PRDC II (33 discos)	Etanol	Óleo de Milho		0,0093			0,062	0,043
			0,021	e	5	34	a	a
				0,019			0,179	0,113

*n = número de compartimentos

Deve-se observar que para o cálculo do coeficiente de dispersão utilizou-se na definição do número de Peclet o comprimento efetivo da região de extração, L, como dimensão característica. Esta definição é usada com freqüência na literatura, mas também encontram-se outras definições que empregam a altura do compartimento para a fase contínua e o diâmetro do rotor para a fase dispersa, como dimensões características. Por este motivo, optou-se na Tabela 4.7 por comparar os resultados deste trabalho com outras pesquisas da literatura em termos do inverso do número de *Pe*, e não diretamente empregando os valores do coeficiente de dispersão.

Para caracterizar a dispersão axial nas fases contínua e dispersa, foi analisada a influência da velocidade de agitação sobre o coeficiente de dispersão. Os dados estão apresentados na Tabela 4.8. As Figuras 4.18 e 4.19 também mostram a variação de E_c e E_d com a velocidade de rotação e a velocidade superficial da fase dispersa.

Tabela 4.8: Valores de *Pe* e *E* para as fases contínua e dispersa (PRDC II)

Velocidade de rotação (rpm)	V_d / V_c	Pe_c	Pe_d	$E_c.10^5$ (m^2/s)	$E_d.10^5$(m^2/s)
150	0,5:1	11,36	11,43	1,95	15,8
200	0,5:1	14,29	23,04	1,56	8,31
250	0,5:1	5,59	12,74	4,20	7,65
150	1:1	16,13	10,53	1,46	18,2
200	1:1	10,31	8,87	2,23	25,2
250	1:1	8,92	17,12	2,80	7,11

KUMAR e HARTLAND (1992) verificaram que o coeficiente de dispersão axial da fase contínua, E_c, decresce com o aumento da agitação, uma vez que as não-uniformidades radiais são reduzidas. Um valor mínimo é atingido, representando os efeitos competitivos da difusão radial e *backmixing*. Aumentando-se mais a agitação, o *backmixing* torna-se predominante e o valor de E_c aumenta gradualmente devido ao aumento da turbulência.

Neste trabalho, comportamento semelhante foi verificado somente para a relação de velocidade entre as fases dispersa e contínua de 0,5:1 (Figura 4.18). Para a relação entre as fases de 1:1, verificou-se somente o aumento gradual de E_c com a velocidade de rotação, o que provavelmente pode ser explicado devido ao aumento da turbulência, mesmo a baixas velocidades de rotação, por causa do aumento da relação entre as fases, e predominância do *backmixing*.

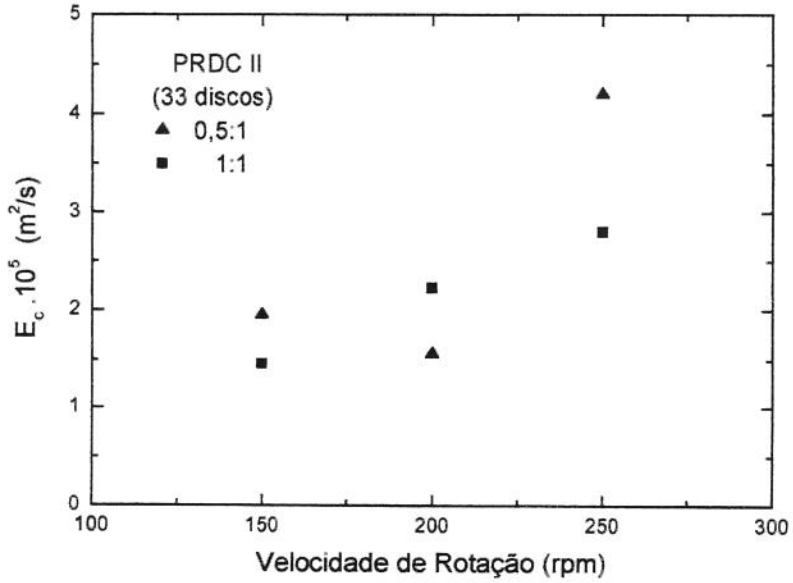

Fig.4.18: Coeficiente de Dispersão Axial da Fase Contínua.

KUMAR e HARTLAND (1992) verificaram que existe uma incompatibilidade nos vários dados experimentais do coeficiente de dispersão axial da fase dispersa, E_d. Por exemplo, KAGAN *et al.* (1966) observaram um decréscimo em E_d com a velocidade de agitação, enquanto que os resultados de ZHANG et al. (1981) revelaram que E_d é praticamente independente da velocidade de rotação. BLAZEJ *et al.* (1978) e PEBALK *et al.* (1986) reportaram que E_d diminui com o aumento da agitação, o que pode ser atribuído aos efeitos de uma distribuição de gotas mais uniforme, até atingir um valor mínimo, a partir do qual E_d aumentava.

Neste trabalho, pode-se observar que, para a relação de velocidade entre as fases de 0,5:1, E_d decresceu com a velocidade de rotação, o que não acontece para relação entre as fases de 1:1. STEMERDING *et al.* (1963) observaram que os valores de E_d, medidos em colunas de 64 e de 640 mm de diâmetro, eram até 100 vezes maiores do que os encontrados para a fase contínua. Sob condições de operação normal, correspondendo a cerca de 80 % do valor de inundação, a magnitude da razão E_d / E_c foi cerca de 10, aproximando da unidade a velocidades decrescentes da fase dispersa. Neste trabalho, os valores de E_d são aproximadamente 10 vezes maiores do que os valores de E_c.

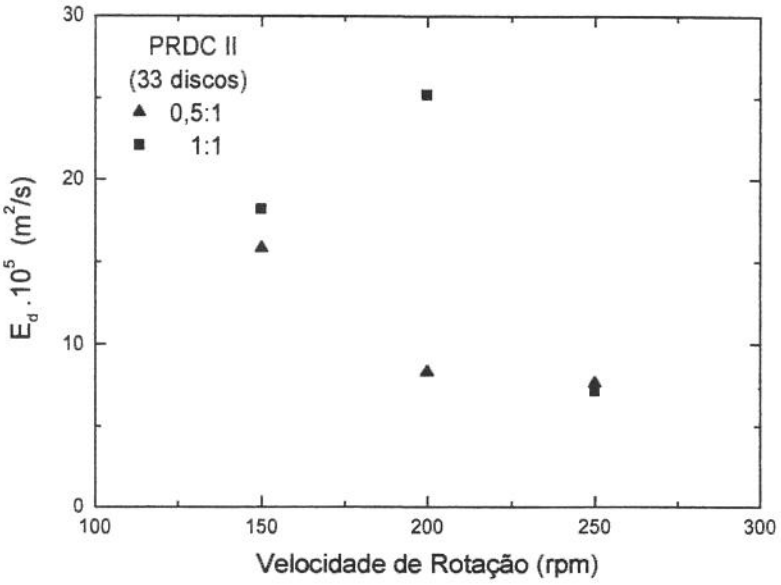

Fig. 4.19: Coeficiente de Dispersão Axial da Fase Dispersa.

Em relação à dispersão axial para a fase dispersa, a literatura também menciona o fato que os poucos dados de coeficiente de dispersão disponíveis, além de apresentarem certa contradição entre si, encontram-se distribuídos por uma faixa de valores bem maior que no caso da fase contínua (PRATT e BAIRD, 1983; STEINER *et al.* 1988; KUMAR e HARTLAND, 1992). Além disso, existem polêmicas acerca das técnicas de medidas da dispersão axial para a fase dispersa. Em função, por exemplo, da distribuição de tamanho das gotas da fase dispersa, as não-idealidades de um escoamento podem incluir, além do *backmixing* (mistura retroativa da fase dispersa), também o *forward mixing*. Este último efeito não é captado corretamente pelo Modelo da Difusão (ROD, 1968). Mas as técnicas alternativas de medida que podem diferenciar estes dois efeitos são sofisticadas e de manipulação muito difícil.

Deve-se adicionalmente considerar que, à medida que o aumento da velocidade de agitação produz uma distribuição mais uniforme das gotas, o efeito de *forward mixing* diminui. Com relação a este aspecto, PRATT e BAIRD (1983) observaram que os efeitos de *forward mixing* são maiores a baixas agitações e a baixos valores de *hold-up* da fase dispersa, isto é, quando a distribuição de tamanho das gotas é menos uniforme. No caso dos

experimentos deste trabalho, deve-se acrescentar que, mesmo a rotações relativamente baixas, a presença de discos perfurados elevou em muito os valores de *hold-up* (vide item 4.4) e portanto deve ter reduzido os efeitos de *forward mixing*. Deste modo, optou-se neste trabalho por utilizar o procedimento tradicional também para a fase dispersa, tendo sido o mesmo utilizado em trabalhos relativamente recentes (ZHANG *et al.*, 1981).

Por fim, deve-se mencionar que praticamente toda literatura consultada a respeito relata dados de dispersão para os equipamentos tradicionais de extração líquido-líquido, não se encontrando tais dados para colunas com discos perfurados, com exceção do trabalho de TAMBOURGI *et al.* (1987). Estes autores estudaram a influência da área livre de escoamento (20 e 40 %) sobre a dispersão axial de uma única fase (água) em colunas de discos rotativos perfurados, usando como traçador $CuSO_4.5H_2O$. Na maioria dos casos, obtiveram valores de *1/Pe* na faixa de 1 a 2,5, os quais se aproximam mais dos valores encontrados na literatura, mas ainda assim se concentram na região inferior dos mesmos (Tabela 4.7).

Como se observou no item anterior, a utilização de discos perfurados foi essencial para a obtenção de altos valores de *hold-up* e de eficiência de transferência de massa. Os dados de dispersão axial agora discutidos também parecem indicar vantagens na utilização de discos perfurados, pois os valores do inverso do número de Peclet e do coeficiente de dispersão obtidos neste trabalho foram em geral significativamente menores que aqueles encontrados na literatura.

Para confirmar tal conclusão utilizou-se a equação 2.48 de VENKATARAMANA *et al.* (1980), 2.49 de ZHANG *et al.* (1981) e 2.51 de KUMAR e HARTLAND (1992), para a fase contínua, e a equação 2.47 de ROD (1968) e 2.52 de KUMAR e HARTLAND (1992), para a fase dispersa. As equações de KUMAR e HARTLAND (1992) e de ROD (1968) foram recomendadas por KORCHINSKY (1992).

As Figuras 4.20 e 4.21 confirmam que os coeficientes de dispersão apresentados neste trabalho são significativamente menores que os apresentados na literatura e utilizados para gerar as equações testadas. No caso da fase dispersa há uma maior aproximação dos resultados deste trabalho com os valores calculados pela equação de Kumar e Hartland, mas ainda nossos valores são significativamente menores.

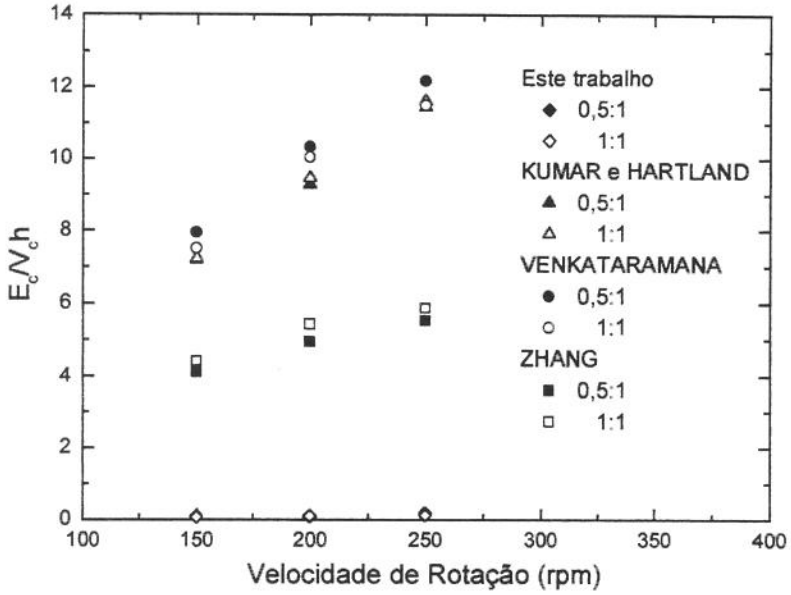

Fig. 4.20: Comparação entre os valores de E_c/V_ch deste trabalho e valores preditos por equações da literatura.

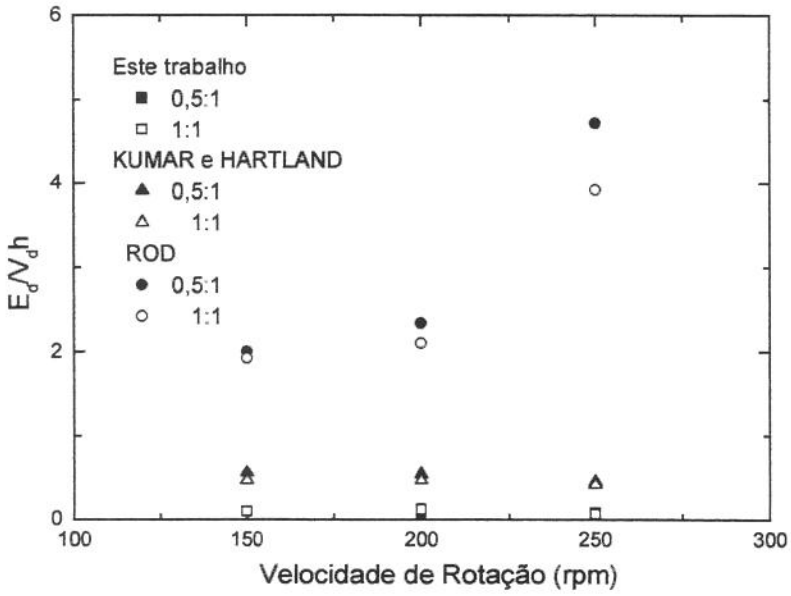

Fig. 4.21: Comparação entre os valores de E_d/V_dh deste trabalho e valores preditos por equações da literatura.

4.6.2 Eficiência da Extração

Os resultados dos experimentos de TM foram analisados usando o número de Peclet apropriado para cada fase, calculados a partir das medidas de DTR. De acordo com as equações 2.20 e 2.29-2.33 foram calculados os valores de NTU_{ORP} e NTU_{ORD}, obtendo-se o número verdadeiro de unidades de transferência NTU_{OR} através da equação 2.28.

A Figura 4.22 mostra a dependência do número de unidades de transferência para escoamento pistão, NTU_{ORP}, com a razão de velocidade superficial das fases e com a velocidade de rotação. Pode-se perceber que o número de unidades de transferência aumenta com a redução da velocidade da fase dispersa e com o aumento do número de rotações, sugerindo assim uma transferência de massa mais eficiente sob estas condições. NTU_{ORP} pode ser considerado uma indicação do número de estágios ideais alcançados em uma extração usando o PRDC.

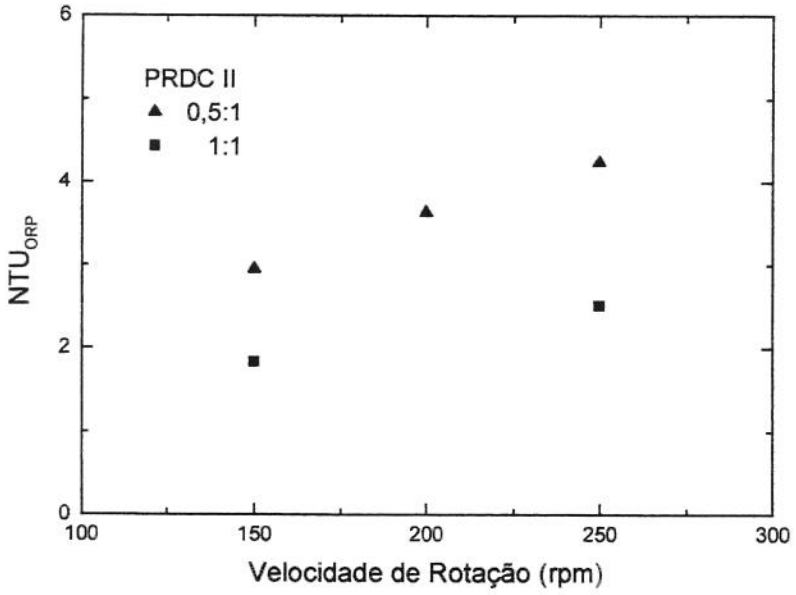

Fig. 4.22: NTU_{ORP} na extração de AGL.

KORCHINSKY *et al.* (1982) obtiveram valores para o número de unidades de transferência do escoamento pistão entre 1,75 e 3,57, para um RDC de 21,9 cm de diâmetro e 147 cm de altura utilizando um sistema de água (fase contínua) e tolueno (fase dispersa).

KORCHINSKY e ISMAIL (1988) variaram o desenho do distribuidor da fase dispersa em uma coluna RDC de 7,6 cm de diâmetro, para investigar o efeito do tamanho da gota no número de unidades de transferência do escoamento pistão. Os valores de NTU_{ORP} obtidos estavam entre 0,73 e 2,48, e os maiores valores foram obtidos com o distribuidor de menor diâmetro de furo. COIMBRA *et al.* (1995) obtiveram valores para NTU_{ORP} entre 1,5 e 3,20 para um extrator Graesser de 10 cm de diâmetro e 100 cm de comprimento.

Entretanto, a eficiência da extração verdadeira deve levar em consideração a dispersão axial. Neste caso, a eficiência pode ser indiretamente estimada pela razão entre número de unidades de transferência verdadeiro NTU_{OR} e o número de unidades de transferência assumindo escoamento pistão NTU_{ORP}, como apresentado na Figura 4.23. Os valores encontram-se na Tabela 4.9. Como já dito, os valores de NTU_{OR} foram obtidos usando as equações 2.28 a 2.33 (Revisão Bibliográfica), com os valores de $\kappa = 6,8$ e $\alpha = 0$, como recomendado na literatura.

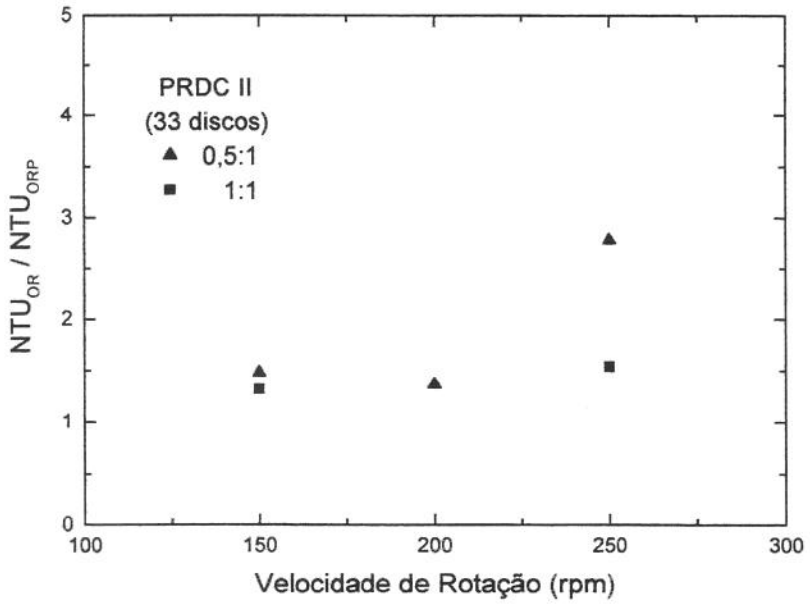

Fig. 4.23: Eficiência de Extração de AGL.

Tabela 4.9: Valores de NTU_{ORP} e NTU_{OR}

Velocidade de rotação (rpm)	V_d/V_c	NTU_{ORP}	NTU_{OR}	NTU_{OR}/NTU_{ORP}
150	0,5:1	2,94	4,34	1,48
200	0,5:1	3,63	4,95	1,36
250	0,5:1	4,24	11,8	2,78
150	1:1	1,83	2,41	1,32
250	1:1	2,52	3,89	1,54

Os dados de TM representam uma certa quantidade de AGL que pode ser extraída pelo equipamento utilizado. Assumindo condições ideais, ou seja, escoamento pistão sem dispersão axial, um certo número de unidades de transferência é calculado. Levando-se em conta que na realidade uma certa quantidade de dispersão axial ocorre, como pode ser visto pelas medidas de DTR, um número maior de unidades de transferência é necessário para atingir o desempenho de extração do equipamento. Isto é devido ao fato que cada unidade de transferência é menos eficiente quando ocorre dispersão axial, do que comparado ao pistão. Assim um aumento na razão entre NTU_{OR} e NTU_{ORP} implica no decréscimo da eficiência de extração causado por não-idealidades no escoamento, como dispersão axial. Por este motivo o quociente NTU_{OR} / NTU_{ORP} deve ser superior a 1.

COIMBRA *et al.* (1995) obtiveram valores de NTU_{OR} / NTU_{ORP} entre 1,2 e 2,2 para um extrator Graesser, e observaram o aumento dessa relação com o aumento da velocidade da fase do topo. Neste trabalho, os valores estão entre 1,32 e 2,78, e foi observado que a influência da velocidade da fase dispersa torna-se mais acentuada a rotações mais elevadas. Quanto mais próximos da unidade estiverem os valores de NTU_{OR} / NTU_{ORP}, mais o escoamento no equipamento se aproxima do escoamento pistão.

5. CONCLUSÕES

- Os resultados deste trabalho mostraram a viabilidade da desacidificação total de óleos comestíveis por extração com solvente. O PRDC II demonstrou ser a versão mais apropriada para a desacidificação de óleos vegetais. A 250 rpm e com uma razão entre as velocidades da fase oleosa e alcoólica de 0,5:1, verificou-se que é possível obter óleo refinado com um teor de ácido graxo inferior a 0,30 %massa, com uma perda de óleo neutro inferior a 5 %. Deve-se ressaltar que estes valores de perda de óleo neutro são expressivamente menores do que os resultados relatados na literatura para refino químico ou físico de óleo de milho.

- O *hold-up* da fase dispersa aumentou com a razão de velocidade entre as fases e com a velocidade de rotação, e a inundação foi atingida a valores menores de razão de velocidade entre as fases à medida que a velocidade de rotação aumentou. O RDC original exibiu somente um pequeno aumento no *hold-up* com o aumento na velocidade de rotação. Esses dados experimentais enfatizam a vantagem dos discos perfurados para o sistema estudado. No RDC original, as gotas da fase dispersa eram maiores e caiam mais rápido, resultando assim num menor tempo de residência no equipamento e, conseqüentemente, em menores valores de *hold-up* do que aqueles obtidos com discos perfurados.

- Para o RDC foi observada uma dependência muito pequena entre a velocidade característica e a velocidade de rotação, mas para o PRDC uma relação inversa entre a velocidade característica e a velocidade de rotação foi observada, mesmo para baixas rotações, o que provavelmente é devido à utilização de discos perfurados. O uso de discos perfurados torna possível a obtenção de uma quebra mais efetiva de gotas a rotações relativamente baixas. A melhora na quebra das gotas aumenta a área de transferência de massa e o tempo de residência da fase dispersa, simultaneamente.

- Os valores do coeficiente volumétrico de TM aumentaram com o aumento da velocidade de rotação e da velocidade da fase dispersa, como conseqüência do maior nível de turbulência no equipamento. Os coeficientes volumétricos para ambas as versões do

PRDC são maiores do que os valores correspondentes para o RDC, o que é devido ao aumento da área de TM nas colunas equipadas com discos perfurados.

- O coeficiente de dispersão axial da fase contínua para a relação de velocidade entre as fases dispersa e contínua de 0,5:1 decresceu com o aumento da agitação, uma vez que as não-uniformidades radiais são reduzidas; um valor mínimo foi atingido, representando os efeitos competitivos da difusão radial e *backmixing*. Aumentando-se mais a agitação, o *backmixing* tornou-se predominante e o valor do coeficiente de dispersão axial aumentou gradualmente, devido ao aumento do nível de turbulência na direção axial. Para a relação entre as fases de 1:1, verificou-se somente o aumento gradual do coeficiente de dispersão axial com a velocidade de rotação, o que provavelmente pode ser explicado devido ao aumento da turbulência na direção axial, mesmo a baixas velocidades de rotação, por causa do aumento da relação entre as fases, e predominância do *backmixing*.

- O coeficiente de dispersão axial da fase dispersa apresentou valores mais espalhados e nenhuma dependência foi estabelecida. Os coeficientes de dispersão apresentaram valores significativamente menores do que os valores relatados na literatura, o que provavelmente é devido à presença de discos perfurados no nosso equipamento.

- O número de unidades de transferência do escoamento pistão aumentou com a redução da velocidade da fase dispersa e com o aumento do número de rotações, sugerindo assim uma TM mais eficiente sob estas condições. Neste trabalho, os valores da relação entre o número de unidades de transferência real e o número de unidades de transferência do escoamento pistão estavam entre 1,32 e 2,78, e foi observado que a influência da velocidade da fase dispersa torna-se mais acentuada a rotações mais elevadas. Quanto mais próximos da unidade estiverem estes valores, mais o escoamento no equipamento se aproxima do pistão.

- Em vista do que foi observado, deve-se ressaltar a importância dos discos perfurados na coluna de discos rotativos. Os resultados deste trabalho mostraram que a utilização de discos perfurados foi essencial para a obtenção de altos valores de *hold-up* e eficiência de transferência de massa, assim como valores relativamente menores de coeficientes de dispersão. A diferença entre RDC e PRDC tornou-se mais significativa a altas rotações.

6. SUGESTÕES

- Testar outros equipamentos com agitação (Kuhni), com pulsação ou colunas de recheio.
- Avaliar a transferência de massa de outros componentes de interesse no refino de óleos, como mono e diacilgliceróis, vitaminas lipossolúveis e outros anti-oxidantes naturais.
- Testar a influência de diferentes pré-tratamentos do óleo sobre a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido.
- Otimizar o nível de água no solvente alcoólico, de forma a reduzir ainda mais as perdas de óleo neutro, sem prejudicar em demasia o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos.
- Estudar mais detalhadamente a hidrodinâmica e distribuição do tamanho de gotas, utilizando métodos de processamento de imagens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASSI, R. Desacidificação de Óleo de Milho com Etanol em Coluna de Discos Rotativos (RDC), 188p., Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 (10): 1411-1415, 1998.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC *Chromatographia*, 40 (9/10): 557-562, 1995.

A.O.C.S. *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society,* Press, 3 ed., Champaign, v.1, 1977.

A.O.C.S. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Press, 3 ed., Champaign, v. 1-2, 1988.

ARAÚJO, M. E. Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal / Dióxido de Carbono empregando Equações de Estado Cúbicas, Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

AYERS, A. L. *Process for Refining Soyabean Oil.* U.S. Patent 2, 561,330, 1951.

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, *J. Chem. Eng. Data* 44 (6):1360-1364, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C. G.; GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol, *Ibid.* 44 (6):1365-1369, 1999b.

BATISTA, E.; WOLF MACIEL, M. R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of the Deacidification of Vegetable Oil by Liquid-Liquid Extraction, *Proceedings of the 2nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*, May 31 - June 2, Budapest, Hungary, 163-168, 1999c.

BHAWSAR, P. C. M.; PANDIT, A. B.; SAWANT, S. B.; JOSHI, J. B. Enzyme mass transfer coefficient in a sieve plate extraction column, *The Chem. Eng. J.*, 55 B1-B17,1994.

BHATTACHARYYA, A. C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Refining of High FFA Rice Bran Oil by Isopropanol Extraction and Alkali Neutralization. *Oléagineux*, 42 (11): 431-433, 1987.

BLAZEJ, L.; VAJDA, M.; BAFRNCOVÁ, S. ; HAVALDA, J. Hydrodynamic Properties of Rotary Disc Extractor. III. Longitudinal Mixing in Dispersed Phase *Chem. Zvesti* 32, 341-355, 1978. In: KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Axial Mixing Coefficients in Rotating Disc and Asymmetric Rotating Disc Extraction Columns *The Can. J. Chem. Eng.*, 70 (2): 77-87, 1992.

CODEX ALIMENTARIUS, *Fats, Oils and related products* v.8 : 29-32 – Joint FAO/WHO Food Standards Programme – Codex Alimentarius Commission, Food and Agricultural Organization of United Nations and World Health Organization, Rome, 1993.

COIMBRA, J. S. R. Análise da Eficiência de Extração em Colunas de Discos Rotativos na Purificação do Ácido Lático. 135p Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

COIMBRA, J. S. R.; THÖMMES, J.; MEIRELLES, A. J. A.; KULA, M.-R. Performance of a Graesser contactor in the continuous extraction of whey proteins: Mixing, mass transfer and efficiency. *Bioseparation*, 5: 259-268, 1995.

COIMBRA, J. S. R.;. MOJOLA, F.; MEIRELLES, A. J. A. Dispersed Phase Hold-Up in a Perforated Rotating Disc Contactor (PRDC) using Aqueous Two-Phase Systems, *J. Chem. Eng. Japan*, 31(2):227-280, 1998.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 1: Extraction Systems, *Chem. Eng.*, 2, 66-76, 1991.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor, *Chem. Eng.*, 3, 132-138, 1991.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO - Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais, Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999.

EL-KINAWY, O. S. Efficiency of some alcohols to extract free acids from their mixtures with edible oils *Modelling, Measurement and Control C*, 58 (1) : 51-56, 1998.

FACHINI, S.; SAMAZZI, S. Behavior of Alcohol in Presence of Olive Oil which is Acid. *Industr. Olii Grassi*, 4: 31-33, 1925.

FERRARI, R. A. Estudo comparativo da composição lipídica do milho híbrido Nutrimaiz com as cultivares genitoras, 115p Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

GAYLER, R.; PRATT, H. R. C. Hold-up and Pressure Drop in Packed Columns *Trans. Inst. Chem. Eng.* 29 (1), 110-125, 1951. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns, *Trans IChemE* 69(A): 130-141, 1991.

GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns, *Trans IChemE* 69(A): 130-141, 1991.

GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Liquid-Liquid Extraction Equipment John Wiley & Sons, 1994.

GÓIS, L. M. N. Desenvolvimento e Estudo de um Contactor de Discos Rotativos 181 p Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

GONÇALVES, C. B.; PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Dados de Equilíbrio do Sistema Óleo de Milho / Ácido Oleico / Etanol IV Congresso da SBCTA, Julho, R. J., 1998.

GONÇALVES, C. B. Efeito do Teor de Água no Equilíbrio do Sistema Óleo de Milho/ Ácido Oleico/ Etanol. Relatório de Iniciação Científica, CNpQ, Agosto, 1999.

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry. In: Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C. Handbook of Solvent Extraction New York: John Wiley & Sons, 593-597, 1983.

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in Food Processing. In: Thornton, J.D. Science and Practice of Liquid-Liquid Extractions. Oxford: Clarendon Press, vol.2, 309-326, 1992. (Oxford Engineering Science Series 27)

HANSON, C. Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction. Pergamon Press, 1971.

HARTMAN, L. Tecnologia Moderna da Indústria de Óleos Vegetais - Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p, Campinas, 1971.

HARTMAN, L. ; LAGO, R. C. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory Practices, 22, 475-476, 1973.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, 1981.

KAGAN, S. Z. ; AÉROV, M. É. ; VOLKOVA, T. S. Coefficients of Longitudinal Mixing in the Disperse Phase during Liquid Extraction *J. Appl. Chem. USSR* 39, 75-77, 1966. In: KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Axial Mixing Coefficients in Rotating Disc and Asymmetric Rotating Disc Extraction Columns *The Can. J. Chem. Eng.*, 70 (2): 77-87, 1992.

KALE, V.; KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76 (6): 723-727, 1999.

KIM, S. K.; KIM, C. J.; CHEIGH, H. S.; YOON, S. H. Effect of Caustic Refining, Solvent Refining and Steam Refining on the Deacidification and Color of Rice Bran Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 (10): 1492-95, 1985.

KORCHINSKY, W. J.; LOKE, C. T. ; CRUZ-PINTO, J. J. C. Optimisation of Drop Size in Countercurrent Flow Liquid-Liquid Extraction Columns *Chem. Eng. Science*, 37 (5): 781-786, 1982.

KORCHINSKY, W. J.; ISMAIL, A. M. Mass-Transfer Parameters in Rotating-Disc Contactors: Influence of Column Diameter *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 43, 147-158, 1988.

KORCHINSKY, W. J. Liquid-Liquid Extraction Column Modelling: Is the Forward Mixing Influence Necessary? *Trans IChemE*, 70 (A), 7, 333-345, 1992.

KOSTERS, W. C. G. Rotating Disk Contactor. In: Lo, T.C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C. Handbook of Solvent Extraction New York: John Wiley & Sons, 391-405, 1983.

KRESB, O. An Installation for Continuous Washing with Alcohol in Refining Oils and Obtaining a High Percentage of Fatty Acids and theirs Esters. *Chem. App.* 18, 15-16, 49-51, 1931.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Axial Mixing Coefficients in Rotating Disc and Asymmetric Rotating Disc Extraction Columns *The Can. J. Chem. Eng.*, 70 (2): 77-87, 1992.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. A Unified Correlation for the Prediction of Dispersed Phase Hold-Up in Liquid-Liquid Extraction Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (11): 3925-3940, 1995.

KUNG, E. Y.; BECKMANN, R. B. Dispersed-Phase Holdup in a Rotating Disc Extraction Column. *AIChE J.*, 7 (2): 319-324, 1961.

LADDHA, G. S.; DEGALEESAN, T. E.; KANNAPPAN, R. Hydrodynamics and Mass Transport in Rotary Disk Contactors. *The Can. J. Chem. Eng.*,56(4): 137-150, 1978.

LAWSON, H. W. Standards for Fats and Oils. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C. Our Experiences in Processing Maize (Corn) Germ Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 (2): 395-399, 1983.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering 2 ed. John Wiley & Sons, 1972.

LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. Handbook of Solvent Extraction New York: John Wiley & Sons, 980 p., 1983.

LOGSDAIL, D. H.; THORNTON, J. D.; PRATT, H. R. C. Liquid - Liquid Extraction Part XII: Flooding Rates and Performance Data for a Rotary Disc Contactor. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 35: 301-315, 1957.

MARTINEZ - MORENO, J. M. Continuous Deacidification of Olive Oil in a Packed Column. *Anales Fis. y Quim.* 43, 261-278, 1947.

MAZA, A.; ORMSBEE, R. A.; STRECKER, L. R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69(10): 1003-1008, 1992.

MISEK, T. Hydrodynamic Behavior of Agitated Liquid Extractors. *Collection Czechoslov. Chem. Commun*, 28: 1631-44, 1963.

MIYAUCHI, T.; VERMEULEN, T. Longitudinal Dispersion in Two-Phase Continuous-Flow Operations *I & EC Fundamentals*, 2 (2), 113-126, 1963.

MONNERAT, S.M. Desacidificação de Óleos Vegetais através da Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio. 85p Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

MURAKAMI, A. ; MISONOU, A. ; INOUE, K. Dispersed phase hold-up in a rotating disc extraction column International Chemical Engineering, 18(1), 16-21, 1978.

NORRIS, F. A. Refining and Bleaching. In: MATTIL, K. F.;NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J.; SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 719-768, 1964.

PEBALK, V. L.; GROMOV, N. A. ; D'YAKOVA, M. I. ; KOSTANYAN, A. E. Axial Mixing of Dispersed Phase in Rotating Disc Extractors (RDE) *J. Appl. Chem. USSR* 59, 1830-1837, 1986. In: KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Axial Mixing Coefficients in Rotating Disc and Asymmetric Rotating Disc Extraction Columns *The Can. J. Chem. Eng.*, 70 (2): 77-87, 1992.

PERAZOLLI, L. A. Estudo da Eficiência de Separação em uma Coluna de Discos Rotativos Perfurados. 202p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química. 5. ed Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

POPE, B. J.; SHAH, N. R. An Improved Contactor for Liquid - Liquid Extraction. Int. Solvent Ext. Conference - ISEC 699-710, 1971.

PRATT, H. R. C.; BAIRD, M. H. I. Axial Dispersion. In: Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C. Handbook of Solvent Extraction New York: John Wiley & Sons, 199-247, 1983.

REMAN, G. H. A New Efficient Apparatus: The Rotating Disc Contactor. Proceedings of the Third World Petroleum Congress, Section III, 121-131,The Hague, 1951.

REMAN, G. H.; OLNEY, R. B. The Rotating Disc Contactor - A New Tool for Liquid-Liquid Extraction *Chem. Eng. Prog.*, 51(3): 141-146, 1955.

RICHARDSON, J. F. ; ZAKI, W. N. Sedimentation and Fluidisation: Part I *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32, 35-53, 1954. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns, *Trans IChemE* 69(A): 130-141, 1991.

ROD, V. Longitudinal Mixing in the Dispersed Phase in Rotating Disc Extractors *Coll. Cze. Chem. Com.* , 33, 2855-2861, 1968.

SCHLENKER, E. Removal of Fatty Acids by means of Alcohol. *Chem. Umschau Fette*, Oele, Wachse Harse 38, 108-110, 1931.

SHAH, K. J.; VENKATESAN, T. K. Aqueous Isopropyl Alcohol for Extraction of Free Fatty Acids from Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66 (6): 783-787, 1989.

SILVA, L. H. M. Equilíbrio de fases em sistemas aquosos PEG/fosfato de potássio. Dissertação de Mestrado, 87p - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SLATER, M. J. *Chemie Ing. Technik*, 15: 663, 1974. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns, *Trans IChemE* 69(A): 130-141, 1991.

STEINER, L. Rechenerische Erfassung der Arbeitsweise vom Fluessig-Fluessig Extraktionskolonnem, Reihe 3: Verfahrenstechnik, 154, VDI Verlag, Duesseldorf, 1988. In: COIMBRA, J. S. R. Desempenho de um Extrator Tipo Graesser na Separação de Proteínas do Soro de Queijo usando Sistemas Aquosos Bifásicos. 129p Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

STEINER, L.; KUMAR, A.; HARTLAND, S. Determination and Correlation of Axial Mixing Parameters in an Agitated Liquid-Liquid Extraction Column *The Can. J. Chem. Eng.* , 66 (4); 241-247, 1988.

STEMERDING, S.; LUMB, E. C.; LIPS, J. Axiale vermischung in einer Drehscheiben - Extraktionskolonne *Chem. Ing. Tech.* 35, 884-850, 1963. In: KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Axial Mixing Coefficients in Rotating Disc and Asymmetric Rotating Disc Extraction Columns *The Can. J. Chem. Eng.*, 70 (2): 77-87, 1992.

STRAND, C. P.; OLNEY, R. B.; ACKERMAN, G. H. Fundamental Aspects of Rotating Disc Contactor Performance. *AIChE Journal*, 8, 252, 1962.

STRAGEVITCH, L. Equilíbrio líquido-líquido em extração de aromáticos, Dissertação de Mestrado, 72 p. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

SWERN, D. Composition and Characteristics of Individual Fats and Oils. In: MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A.J. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, 165-247, 1964.

TAMBOURGI, E. B.; NELSON DE GÓIS, L. M.; PEREIRA, J. A. F. R.; SILVA, G. A. Mistura e Agitação em Contatores de Discos Rotativos. Anais do I Simpósio Brasileiro de Transferência de Calor e Massa. (1 a 3 de Julho), 310-321, 1987.

THOMOPOULOS, C. Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif. *Revue Française des Corps Gras*, 18 (3): 143-150, 1971.

TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. Aproveitamento Integral do Óleo de Palma 199p Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

TURKAY, S.; CIVELEKOGLU, H. Deacidification of Sulfur Olive Oil. II. Multi-Stage Liquid-Liquid Extraction of Miscella with Ethyl Alcohol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68 (11): 818-821, 1991.

VENKATARAMANA, J.; DEGALEESAN, T. E. ; LADDHA, G. S. Continuous Phase Axial Mixing in Rotary Disk Contactors *The Can. J. Chem. Eng.*, 58(4): 206-211, 1980.

WESTERTERP, K. R.; LANDSMAN, P. Axial Mixing in a Rotating Disc Contactor I-Apparent longitudinal diffusion, *Chem.Eng. Science*, 17, 363-372, 1962.

WU, Y. T.; ZHU, Z. Q.; MEI, L. H. Interfacial Tension of Poly(ethyleneglycol) + Salt + Water Systems *J. Chem. Eng. Data*, 41:1032-1035, 1996.

ZHANG, S. H.; NI, X. D.; SU, Y. F. Hydrodynamics, Axial Mixing and Mass Transfer in Rotating Disk Contactors. *The Can. J. Chem. Eng.*, 59 (10): 573-583, 1981.

ANEXO A

Tabela A.1: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho / ácido oleico / etanol anidro a 25°C

Linha de Amarração	Ponto de Mistura (%massa)			Fase Alcoólica (%massa)			Fase Oleosa (%massa)		
Nº	Etanol anidro	Ácido oleico	Óleo de milho	Etanol anidro	Ácido oleico	Óleo de milho	Etanol anidro	Ácido oleico	Óleo de milho
1	52,08	0	47,92	94,20	0	5,80	14,27	0	85,73
2	51,20	2,40	46,40	89,86	2,62	7,52	16,79	1,89	81,33
3	50,04	4,90	45,06	84,89	5,46	9,66	18,44	4,28	77,28
4	50,31	7,91	41,78	76,27	8,75	14,98	25,56	6,94	67,50
5	49,43	10,03	40,54	67,63	10,82	21,55	32,68	9,19	58,13

Tabela A.2: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho / ácido oleico / etanol aquoso a 25°C

Linha de Amarração	Ponto de Mistura (%massa)				Fase Alcoólica (%massa)				Fase Oleosa (%massa)			
Nº	Etanol	Ácido oleico	Óleo de milho	Água	Etanol	Ácido oleico	Óleo de milho	Água	Etanol	Ácido oleico	Óleo de milho	Água
1	49,40	0	47,98	2,63	92,39	0	1,61	5,99	8,07	0	91,63	0,30
2	47,72	2,53	47,21	2,54	89,93	2,40	2,32	5,34	9,65	2,24	87,79	0,33
3	49,02	4,91	43,46	2,61	87,91	5,11	1,61	5,37	10,74	4,64	84,23	0,39
4	48,32	9,87	39,25	2,57	80,39	10,26	4,33	5,03	14,89	9,35	75,20	0,56
5	47,32	14,52	35,65	2,51	73,06	15,11	7,35	4,48	19,70	13,87	65,77	0,67
6	47,62	19,99	29,85	2,53	59,17	20,25	16,72	3,86	28,51	19,29	50,11	2,09

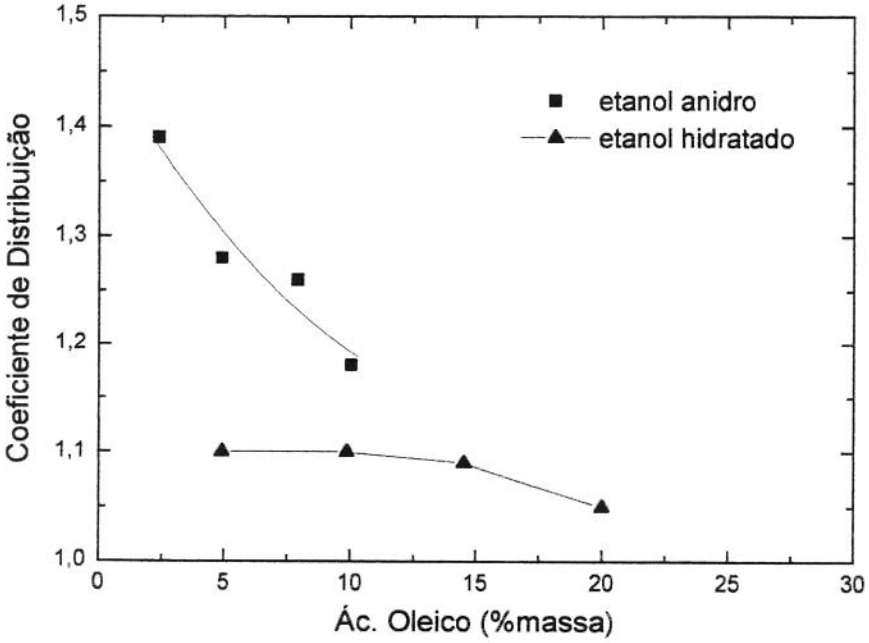

Fig. A.1: Coeficiente de distribuição do ácido oléico.

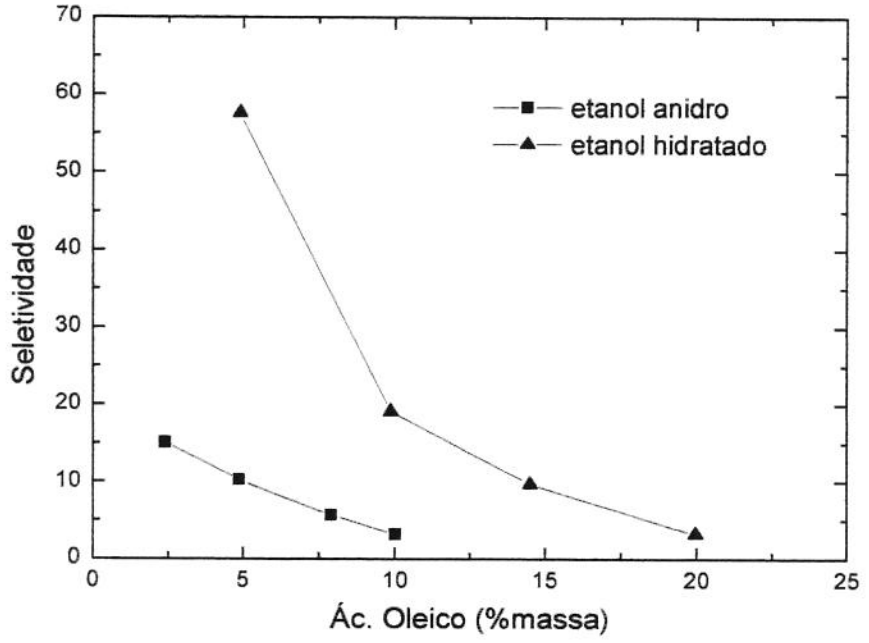

Fig. A.2: Seletividade do ácido oléico em relação ao óleo de milho.

ANEXO B

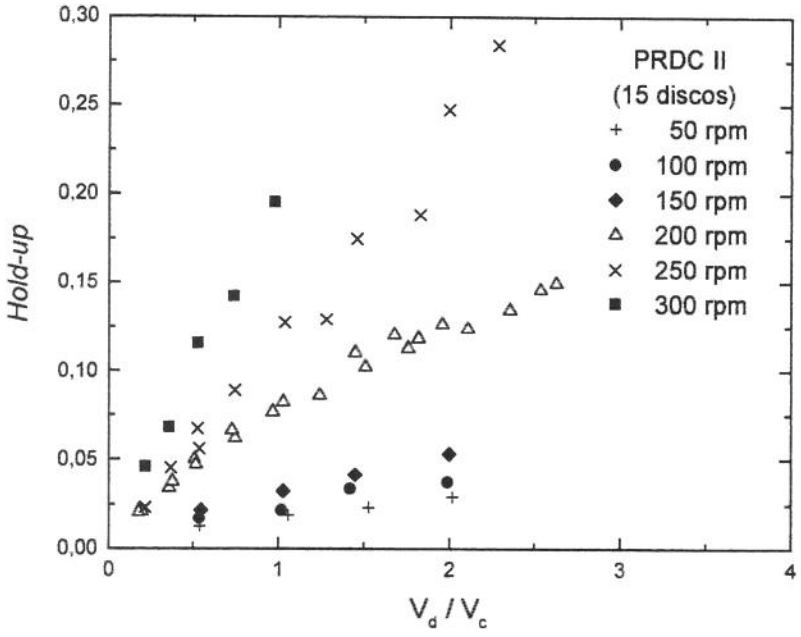

Fig. B.1: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC II (15 discos).

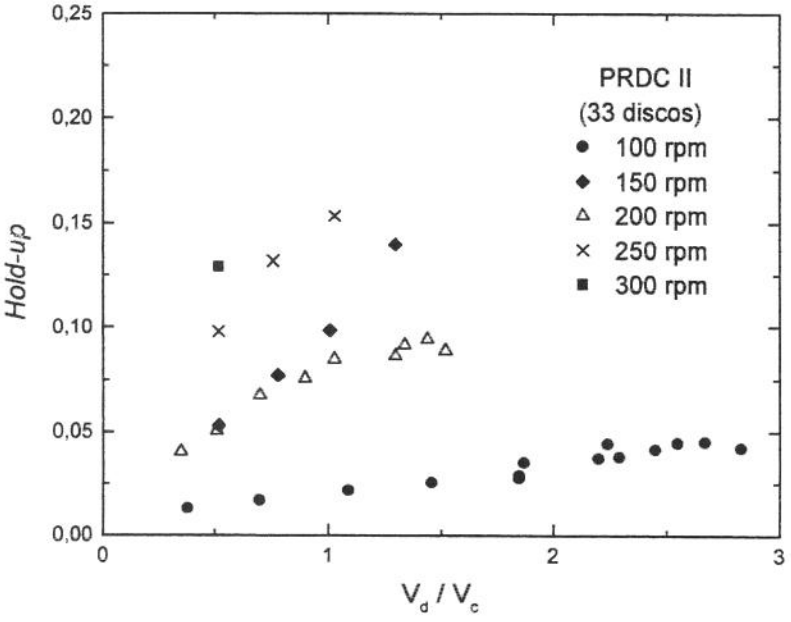

Fig. B.2: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC II (33 discos).

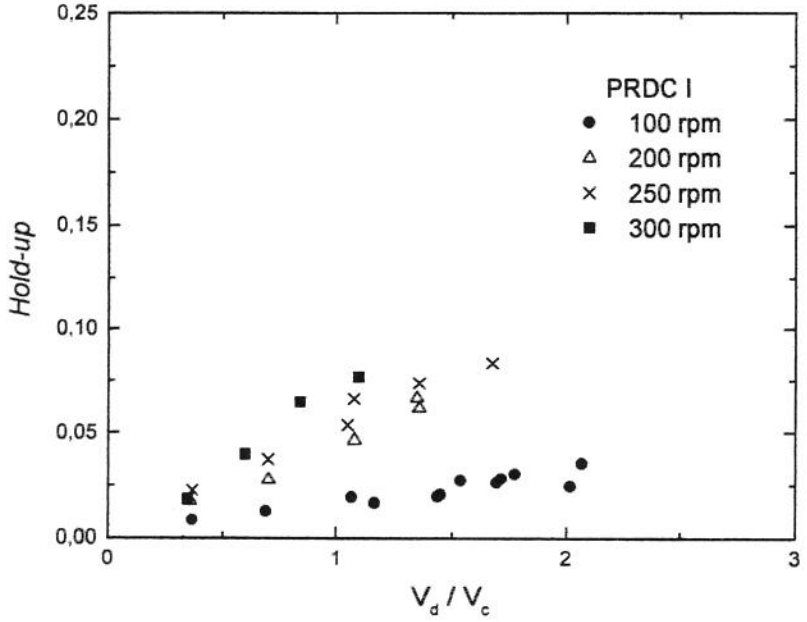

Fig. B.3: Dados experimentais de *hold-up* para PRDC I.

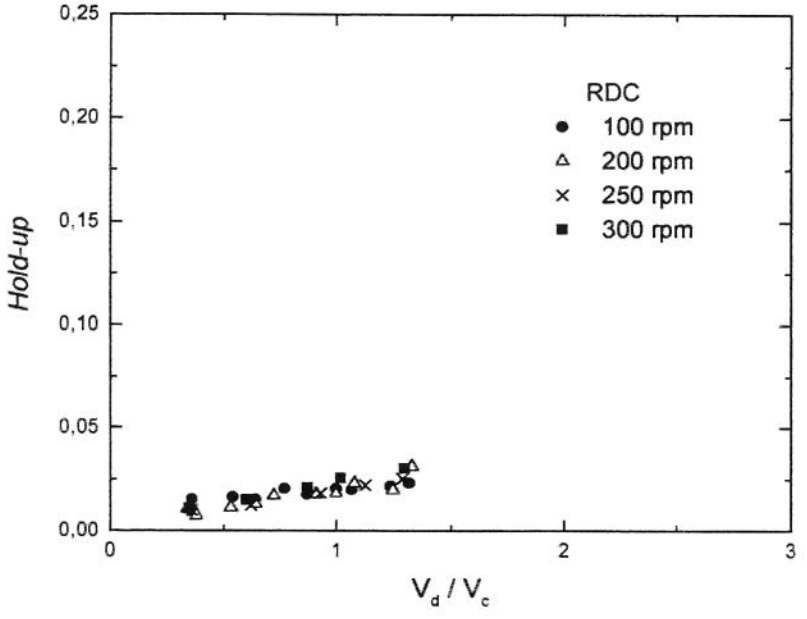

Fig. B.4: Dados experimentais de *hold-up* para RDC.

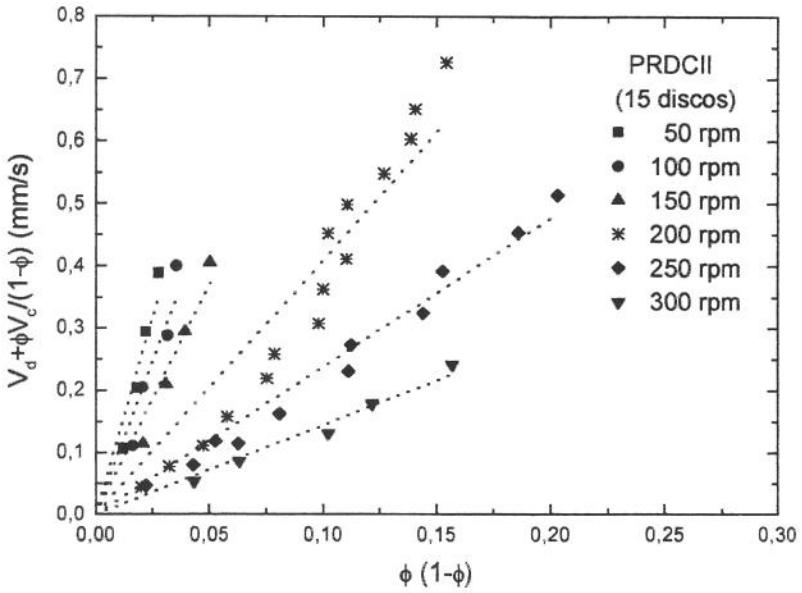

Fig. B.5: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC II 15 discos).

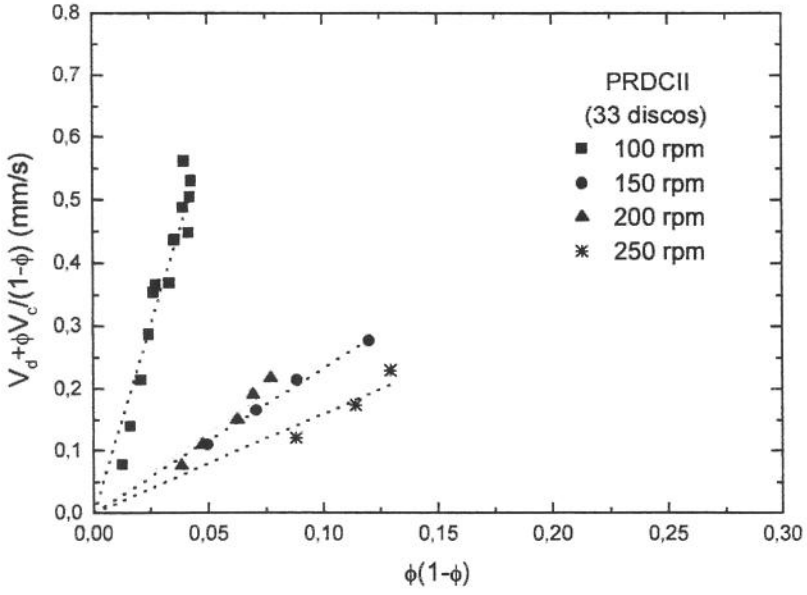

Fig. B.6: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC II 33 discos).

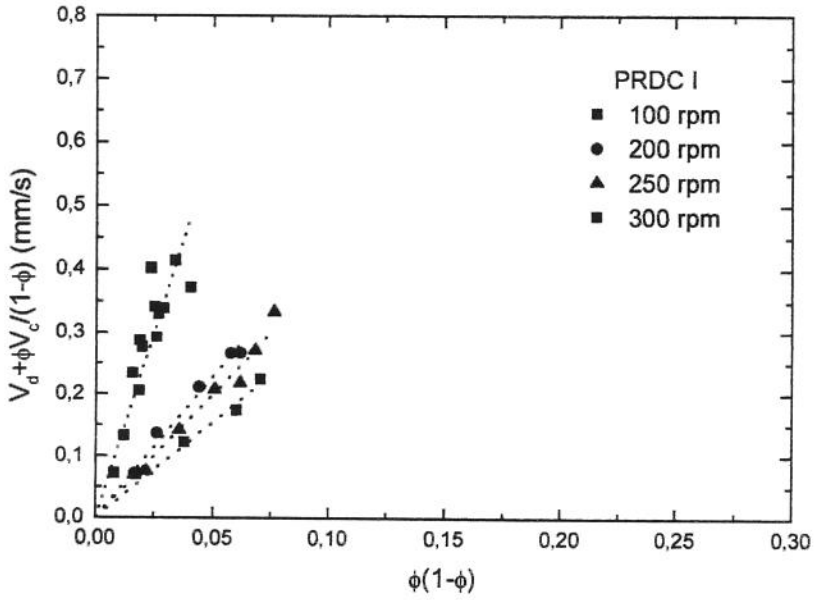

Fig. B.7: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (PRDC I).

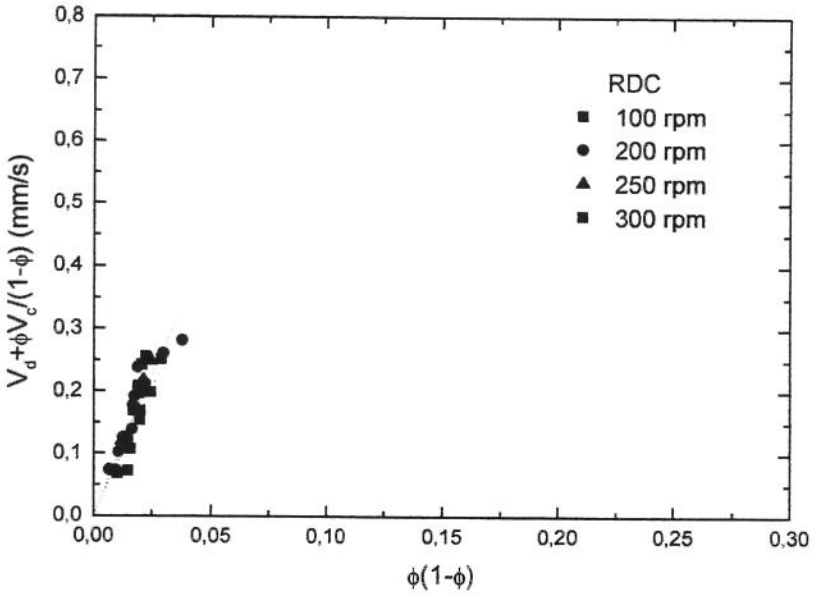

Fig. B.8: Representação da equação de Gayler e Pratt para os dados experimentais (RDC).

Tabela B.1: Valores de V_K para diferentes equações propostas na literatura

	GAYLER e PRATT	MISEK		SLATER		
Velocidade de Rotação (rpm)	**V_K (mm/s)**	**V_K (mm/s)**	**α**	**V_K**	**m**	**c**
PRDC II (15 discos)						
50	12,56	9,40	-10,00	4,10	5,26	100
100	9,77	8,20	1,14	3,62	10,33	84,61
150	7,40	3,67	1,99	2,12	10,28	100
200	4,09	2,31	1,63	1,40	2,46	19,09
250	2,38	1,40	1,00	1,85	1,35	1,96
300	1,44	1,16	-1,39	1,17	-0,22	0
PRDC II (33 discos)						
100	11,96	8,14	-10,00	5,84	10,83	53,37
150	2,32	2,18	-0,58	1,22	7,61	29,43
200	2,56	1,49	-7,63	1,09	2,98	24,38
250	1,60	0,84	-4,71	0,87	-3,13	0
PRDC I						
100	11,95	11,28	-4,78	7,40	28,22	100
200	4,56	4,73	0,55	2,29	21,48	100
250	3,98	3,38	-2,38	3,39	-1,25	0
300	3,08	4,10	4,57	4,08	5,32	0
RDC						
100	9,35	7,40	-10,00	3,61	-21,92	33,55
200	8,91	9,41	-1,33	6,81	33,96	91,79
250	9,89	7,59	-12,68	6,35	17,47	58,68
300	8,15	6,40	-9,80	4,94	20,00	68,30

A equação de MISEK é válida para valores de $-10 < \alpha < 10$, na qual α é sugerido ser a medida da coalescência da gota, e na equação de SLATER deve-se obter $c > 0$.

Tabela B.2: Valores do coeficiente de correlação ou da soma de erros

	GAYLER e PRATT	MISEK	SLATER
Velocidade de Rotação (rpm)	**R**	**soma de erros**	**soma de erros**
PRDC II (15 discos)			
50	0,99867	7,5736	0,7020
100	0,96587	11,2803	4,3056
150	0,99975	4,8612	0,0169
200	0,98051	32,4565	2,1037
250	0,99357	7,8894	0,2086
300	0,99337	0,0142	0,0141
PRDC II (33 discos)			
100	0,96717	31,4691	24,67
150	0,99646	0,0178	0,0005
200	0,99394	0,0299	0,0280
250	0,98721	0,0031	0,0029
PRDC I			
100	0,86113	49,6461	38,5541
200	0,98952	0,5170	0,1407
250	0,98233	0,3318	0,3317
300	0,99104	0,1637	0,1679
RDC			
100	0,88768	33,1265	22,9916
200	0,92179	20,27	18,9306
250	0,99393	2,8956	2,3837
300	0,99612	0,9707	0,6446

ANEXO C

Tabela C.1: Erro no Balanço de Massa

Vel.Rot. (rpm)	V_d/V_c	Tempo	Fase Alcoólica (%massa)			Fase Oleosa (%massa)			Erro no B.M. (%massa)		
		(min)	álcool	ácido	água	álcool	ácido	água	álcool	ácido	água
RDC											
		0	98,875	0,0039	6,32	8,9930	3,6387	2,26			
150	0,5:1	120	98,147	0,8588	5,81	9,3259	2,4702	0,98	0,54	-13,85	15,57
150	1:1	110	96,904	1,3142	5,54	8,4764	1,9041	1,28	2,31	12,67	20,69
250	1:1	110	96,207	1,9527	5,81	8,8073	1,5006	1,45	2,64	6,72	15,54
250	0,5:1	90	97,836	0,6559	6,48	8,3518	1,4246	1,57	1,32	25,14	2,50
PRDC I											
		0	98,678	0,0039	5,66	8,5695	4,2882	0,67			
150	0,5:1	150	96,888	1,3199	5,68	8,7819	1,0955	0,49	-0,01	13,89	-0,47
150	1:1	150	95,371	2,6168	5,70	9,1548	1,4441	0,55	3,69	6,79	2,47
250	1:1	150	94,525	3,1158	5,68	8,8129	0,8955	0,50	4,43	8,26	3,23
PRDC II											
		0	98,546	0,0145	5,84	8,7210	4,1893	0,64			
150	0,5:1	180	96,166	1,8104	5,69	8,5841	0,5253	0,42	1,83	3,74	3,72
150	1:1	165	95,188	2,8776	5,40	8,6118	1,4185	0,51	4,15	-2,00	9,65
250	1:1	165	94,760	3,1296	5,66	8,6741	1,1020	0,47	4,37	-0,40	6,19
		0	98,382	0,0145	5,84	5,6352	4,1180	0,65			
250	0,5:1	120	96,132	1,6737	6,15	8,2678	0,4422	0,42	2,93	9,36	-1,03
		0	98,670	0,0303	6,72	7,8604	4,2913	0,40			
200	0,5:1	150	95,403	1,8853	6,50	8,4757	0,3520	0,35	3,50	6,49	4,20
300	0,5:1	150	96,291	1,816	6,44	7,9147	0,3167	0,34	2,37	11,49	4,58
		0	98,588	0,0280	6,21	9,3298	3,1335	0,51			
250	0,5:1	150	96,412	1,5394	6,06	8,3577	0,1581	0,34	2,87	0,18	3,95
		0	99,506	0,0176	6,00	4,7620	1,4121	0,27			
250	0,5:1	150	97,361	0,5102	6,28	8,4887	0,0647	0,37	0,71	24,96	-4,90
		0				6,9828	2,0622	0,42			
250	0,5:1	150	96,773	0,9192	6,12	8,1640	0,0959	0,26	2,69	10,71	0,08

No tempo 0, as concentrações apresentadas na Tabela acima são as concentrações das correntes de alimentação. No caso do álcool hidratado, o teor de acidez representado é correspondente à acidez original do álcool, que contém pequena contaminação de ácido acético.

Tabela C.2: Coeficientes Volumétricos de Transferência de Massa para V_d / V_c = 1:1

K_R.a.10 (kg ác. graxo/m^3s(kg ác. graxo/ kg fase oleosa))			
Velocidade de Rotação (rpm)	**RDC**	**PRDC I**	**PRDC II**
150	1,3925	2,9051	3,1305
250	2,2151	5,0188	4,2856

Tabela C.3: Coeficientes Volumétricos de Transferência de Massa para V_d / V_c = 0,5:1

K_R.a.10 (kg ác. graxo/m^3s(kg ác. graxo/ kg fase oleosa))		
Velocidade de Rotação (rpm)	**RDC**	**PRDC II**
150	0,3651	2,4681
200		2,9840
250	0,8588	3,4599
300		3,0781

Tabela C.4: Quantidade total de ácidos graxos extraída (q_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (l_1) para V_d / V_c = 1:1

Velocidade de Rotação (rpm)	**RDC**		**PRDC I**		**PRDC II**	
	q_2	l_1	q_2	l_1	q_2	l_1
150	47,67	1,96	65,84	2,20	65,75	2,17
250	58,76	2,02	78,91	2,60	73,73	2,37

Tabela C.5: Quantidade total de ácidos graxos extraída (q_2) e perda de óleo neutro na corrente de extrato (l_1) para V_d / V_c = 0,5:1

Velocidade de Rotação (rpm)	**RDC**		**PRDC II**	
	q_2	l_1	q_2	l_1
150	32,11	2,17	87,62	4,40
200			91,68	5,91
250	60,85	3,35	88,76	4,60
300			92,60	4,07

ANEXO D

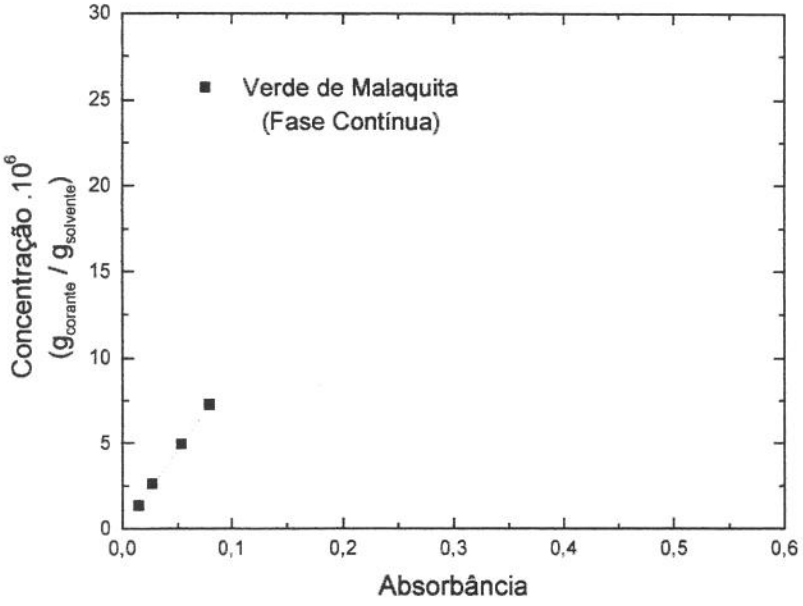

Fig. D.1: Curva de absorbância versus concentração para o corante Verde de Malaquita.

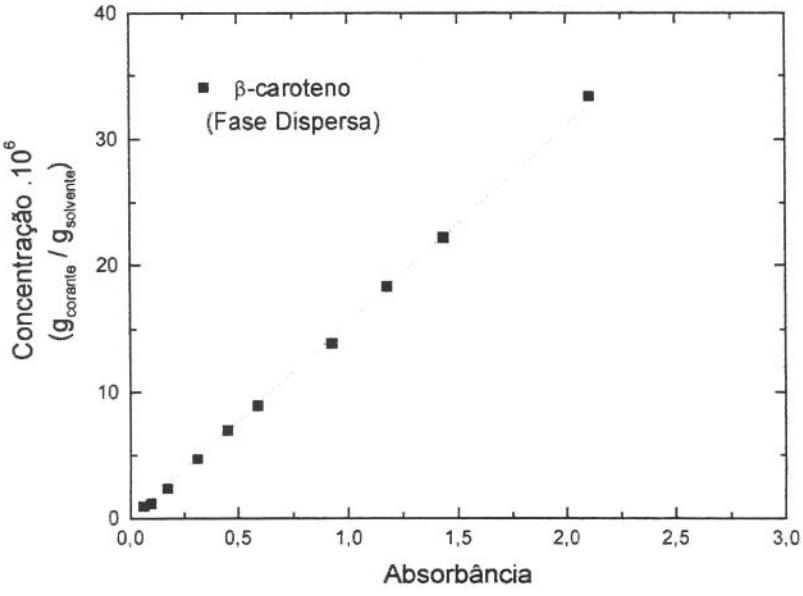

Fig. D.2: Curva de absorbância versus concentração para o corante β-caroteno.