



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos
ExTrAE – Laboratório de Extração, Termodinâmica
Aplicada e Equilíbrio**

Balances populacionais de gotas e transferência de massa em colunas de discos rotativos aplicados à desacidificação de óleos vegetais

Guilherme Sanaiotti
(Engenheiro de Alimentos)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Orientador (DEA/FEA/UNICAMP)

Dissertação submetida à comissão examinadora
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos pela
Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas

**Campinas, SP – Brasil
Março de 2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Sa54b	<p>Sanaïotti, Guilherme</p> <p>Balanços populacionais de gotas e transferência de massa em colunas de discos rotativos aplicados à desacidificação de óleos vegetais / Guilherme Sanaïotti. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.</p> <p>Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos</p> <p>1. Coluna de discos rotativos. 2. Desacidificação. 3. Balanço populacional de gotas. 4. Óleo de soja . 5. Transferência de massa multicomponente. I. Batista, Eduardo Augusto Caldas. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(cars/fea)</p>
-------	---

Titulo em inglês: Drop population balances and mass transfer in rotating disc columns applied to vegetable oils deacidification

Palavras-chave em inglês (Keywords): Rotating disc column, Deacidification, Drop population balance, Soybean oil, Multicomponent mass transfer

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Eduardo Augusto Caldas Batista

Jane Sélia dos Reis Coimbra

Marcelo Borges Mansur

Data de defesa: 15/03/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista – Orientador
DEA/FEA/UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Jane Sélia dos Reis Coimbra – Membro Titular
DTA/UFV – Viçosa, MG

Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur – Membro Titular
DEMET/UFMG – Belo Horizonte, MG

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles – Membro Suplente
DEA/FEA/UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Roberta Ceriani – Membro Suplente
FEQ/UNICAMP

RESUMO

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido apresenta-se como uma alternativa atraente às elevadas perdas e gastos energéticos usualmente encontrados nos métodos de refino alcalino e por destilação de ácidos graxos livres, respectivamente. A utilização de insumos provenientes de fontes renováveis e a ausência de geração de resíduos conferem ainda caráter ambiental pertinente ao processo. Modelos descritivos de perfis axiais de composição de fases, fundamentados em balanços populacionais de gotas e transferência de massa multicomponente, são essenciais para o desenvolvimento de métodos de *design* e *scale up* de colunas de extração líquido-líquido. A principal finalidade deste trabalho foi avaliar correlações, métodos e diretrizes para o dimensionamento de colunas de discos rotativos aplicadas à desacidificação de óleo de soja. Dados de composições de fases em equilíbrio, densidades, viscosidades e tensões interfaciais de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K foram determinados experimentalmente a frações mássicas de água no solvente iguais a 5,00 %, 8,00 %, 11,00 % e 14,00 %. Os desvios relativos absolutos entre os valores experimentais e os estimados por meio de equações empíricas foram inferiores a 6,36 %. Perfis de composição de fases quantificados por 3 diferentes modelos foram correlacionados a dados experimentais existentes na literatura, determinados em uma coluna de discos rotativos (RDC) com 5,0 cm de diâmetro, utilizada para a desacidificação de óleo de milho. Os desvios relativos absolutos entre as frações mássicas de ácidos graxos livres experimentais e as obtidas por simulação foram próximos a 20 %. Em um estudo hipotético, colunas de discos rotativos foram dimensionadas sob diferentes condições operacionais e teores de água no solvente, ao se considerar vazões mássicas de óleo de soja bruto equivalentes a 11,488 ton·h⁻¹. Os fatores avaliados apresentaram efeito significativo sobre as dimensões calculadas, ao obterem-se diâmetros de coluna compreendidos entre 2,29 m e 2,94 m, bem como alturas de zona de extração entre 5,89 m e 69,07 m. Para sistemas compostos por óleos vegetais + ácidos graxos livres + etanol + água, os efeitos das variáveis operacionais de colunas mecanicamente agitadas sobre os perfis de tamanhos de gotas e de composições de fases são ainda pouco elucidados. Desta forma, este estudo revela-se de grande importância para a efetiva inserção dessa alternativa de processo no refino de óleos vegetais, ao proporcionar com que os métodos de *design* e *scale up* elevem-se a patamares quantitativamente mais precisos.

Palavras-chave: Coluna de discos rotativos. Desacidificação. Balanço populacional de gotas.
Óleo de soja. Transferência de massa multicomponente.

ABSTRACT

Deacidification of vegetable oils by liquid-liquid extraction seems to be an attractive alternative to high oil losses and energy costs typically found in alkali refining and by distillation of free fatty acids, respectively. The use of raw materials attained from renewable sources and the absence of residuals provides also a relevant environmental feature to the process. Descriptive models of phase composition profiles, based on drop population balances and multicomponent mass transfer, are essential for the development of design and scale up methods of liquid-liquid extraction columns. The major aim of this work was to evaluate correlations, methods and guidelines for sizing rotating disc columns applied to soybean oil deacidification. Equilibrium phase compositions, densities, viscosities and interfacial tensions for systems composed of soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K were experimentally determined using alcoholic solvents with water mass fractions of (5.00, 8.00, 11.00 and 14.00) %. The relative absolute deviations between experimental data and those calculated from empirical equations were lower than 6.36 %. Phase compositions profiles, quoted using 3 different models, were correlated to experimental data described in literature, determined in a rotating disc column (RDC) with 5.0 cm in diameter, which was used for corn oil deacidification. The relative absolute deviations between the free fatty acid mass fractions experimentally determined and those calculated from simulation were around 20 %. In a hypothetical study, rotating disc columns were sized for different operational conditions and water mass fractions in the solvent, considering crude soybean oil mass flow rates of 11.488 ton·h⁻¹. The studied factors were significant in the calculated dimensions, once the column diameters varied from (2.29 to 2.94) m and the column heights ranged from (5.89 to 69.07) m. For systems composed of vegetable oils + free fatty acids + ethanol + water, the effects of operational conditions of mechanically stirred columns on drop size and phase compositions profiles are still not well elucidated. Thus, this work becomes of great importance in the effective application of this alternative process in vegetable oils refining, shifting of column design and scale up methods to a quantitatively more precise level.

Keywords: Rotating disc column. Deacidification. Drop population balance. Soybean oil. Multicomponent mass transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito do tempo de germinação sobre a fração mássica de ácidos graxos livres do óleo de soja, dados adaptados de Brown et al. (1962)	6
Figura 2. Modelo estagiado de transferência de massa com direção $d \rightarrow c$ e mistura retroativa da fase contínua, $\rho_d > \rho_c$	34
Figura 3. Distribuidor multiperfurado utilizado por Pina (2001)	71
Figura 4. Representação de balanço global para a determinação de velocidades superficiais de inundação	77
Figura 5. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K, 100 $w_{4s} = 5,00$	87
Figura 6. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K, 100 $w_{4s} = 14,00$	88
Figura 7. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas densidades da fase alcoólica	90
Figura 8. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas densidades da fase oleosa	91
Figura 9. Diferenças de densidade entre as fases em função da fração mássica de água no solvente	92
Figura 10. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas viscosidades da fase alcoólica	94
Figura 11. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas viscosidades da fase oleosa	95
Figura 12. Imagem de gota rotativa a 11000 rpm, 100 $w_{4s} = 5,00$	98
Figura 13. Imagem de gota rotativa a 11000 rpm, 100 $w_{4s} = 14,00$	98
Figura 14. Tensões interfaciais em função da atividade do ácido linoléico comercial	99
Figura 15. Concentrações interfaciais em excesso do ácido linoléico comercial em função de sua atividade	100
Figura 16. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas tensões interfaciais dos sistemas	103
Figura 17. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a)	105
Figura 18. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua e dispersa obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a)	106
Figura 19. Valores de α e κ que satisfazem a igualdade apresentada na Eq. 5.19	108
Figura 20. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a)	109
Figura 21. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua e dispersa obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a)	109
Figura 22. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua e dispersa obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a)	114
Figura 23. Gráfico de paridade entre valores de <i>hold up</i> médio estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) e os quantificados por Pina (2001) a diferentes frequências de rotação do impulsor	116

Figura 24. Desvios relativos médios absolutos entre valores de diâmetro de Sauter médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os estimados por meio do <i>modelo 1</i> , utilizando-se diferentes combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} , $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$	117
Figura 25. Desvios relativos médios absolutos entre valores de diâmetro de Sauter médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os estimados por meio do <i>modelo 1</i> , utilizando-se diferentes combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} , $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$	117
Figura 26. Gráfico de paridade entre as frações mássicas de ácido oléico comercial determinadas por Pina (2001) e as estimadas pelos diferentes modelos	120
Figura 27. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$	122
Figura 28. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$	122
Figura 29. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$	123
Figura 30. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$	123
Figura 31. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$	124
Figura 32. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$	124
Figura 33. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$	125
Figura 34. Perfis de <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$	125
Figura 35. Taxas de transferência de massa estimadas pelo <i>modelo 3</i> , $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$	129
Figura 36. Perfis de óleo de milho da fase contínua obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	130
Figura 37. Perfis de óleo de milho da fase dispersa obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	130
Figura 38. Perfis de etanol da fase contínua obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	131
Figura 39. Perfis de etanol da fase dispersa obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	131
Figura 40. Perfis de água da fase contínua obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	132
Figura 41. Perfis de água da fase dispersa obtidos por meio do <i>modelo 3</i>	132
Figura 42. Diâmetros de coluna estimados a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de água no solvente.	134
Figura 43. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação nas perdas em triacilgliceróis e razões mínimas solvente para alimentação necessárias para a desacidificação de óleo de soja	135
Figura 44. Efeito da razão solvente para alimentação e da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação no número de estágios teóricos necessários para a desacidificação de óleo de soja, $100 w_{4,S} = 5,00$	136
Figura 45. Efeito da razão solvente para alimentação e da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação no número de estágios teóricos necessários para a desacidificação de óleo de soja, $100 w_{4,S} = 14,00$	136
Figura 46. Frequências de rotação do impulsor necessárias para se obter valores de diâmetro de Sauter médio equivalentes a 1,20 mm, estimadas a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de água no solvente.	137
Figura 47. Capacidades operacionais estimadas a diferentes frações mássicas de água no solvente e razões solvente para alimentação	138

Figura 48. Valores de <i>hold up</i> médio estimados a diferentes frações mássicas de água no solvente e razões solvente para alimentação	139
Figura 49. Valores da constante C_{2K} ajustados ao se considerar diferentes frações mássicas de água no solvente e alturas de zona de extração	141
Figura 50. Alturas de zona de extração calculadas por meio do <i>modelo 1</i> a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação, $100 w_{4,S} = 5,00$	143
Figura 51. Alturas de zona de extração calculadas por meio do <i>modelo 1</i> a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação, $100 w_{4,S} = 7,25$	144
Figura 52. Alturas de zona de extração calculadas por meio do <i>modelo 1</i> a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação, $100 w_{4,S} = 9,50$	144
Figura 53. Alturas de zona de extração calculadas por meio do <i>modelo 1</i> a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação, $100 w_{4,S} = 11,75$	145
Figura 54. Alturas de zona de extração calculadas por meio do <i>modelo 1</i> a diferentes razões solvente para alimentação e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação, $100 w_{4,S} = 14,00$	145
Figura 55. Efeito da fração mássica de água no solvente nas perdas em triacilgliceróis e razões solvente para alimentação necessárias para a desacidificação de óleo de soja.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Difusividades à diluição infinita experimentais utilizadas nas estimativas dos coeficientes de difusão binários para pares de componentes de sistemas constituídos por triacilgliceróis + ácidos graxos livres + etanol + água a 298,2 K	59
Tabela 2. Dimensões da RDC utilizada por Pina (2001) para a desacidificação de óleo de milho.....	70
Tabela 3. Composições das vazões de entrada das fases contínua e dispersa utilizadas por Pina (2001)...	71
Tabela 4. Composições das vazões de saída das fases contínua e dispersa quantificadas por Pina (2001) a diferentes condições operacionais, $Q_c = 1500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$	72
Tabela 5. Desvios relativos nos balanços de massa globais dos componentes em cada um dos tratamentos quantificados por Pina (2001)	72
Tabela 6. Valores de <i>hold up</i> médio quantificados por Pina (2001) a diferentes condições operacionais, $Q_c = 1500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$	73
Tabela 7. Fatores e respectivos níveis avaliados no dimensionamento de diâmetros de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.....	76
Tabela 8. Fatores e respectivos níveis avaliados no dimensionamento de alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.....	79
Tabela 9. Composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial	83
Tabela 10. Provável composição em triacilgliceróis do óleo de soja refinado.....	84
Tabela 11. Dados de equilíbrio de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	85
Tabela 12. Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	86
Tabela 13. Desvios médios entre as composições de fases experimentais e as calculadas por meio do modelo NRTL e parâmetros ajustados	87
Tabela 14. Densidades experimentais de fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	88
Tabela 15. Densidades calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	89
Tabela 16. Viscosidades experimentais de fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	93
Tabela 17. Viscosidades calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	94
Tabela 18. Tensões interfaciais experimentais e atividades dos pseudocomponentes de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K	96
Tabela 19. Tensões interfaciais calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	102
Tabela 20. Difusividades binárias à diluição infinita para os pares de componentes do sistema óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K.....	104

Tabela 21. Desvios entre os perfis de <i>hold up</i> , diâmetro de Sauter e concentração do soluto encontrados em Kumar e Hartland (1999a) e os calculados por meio de diferentes estimativas iniciais de <i>hold up</i> nos compartimentos	110
Tabela 22. Valores de diâmetro de Sauter médio e <i>hold up</i> médio calculados por meio do <i>modelo 1</i> ao se utilizar os valores das constantes C_{1K} e C_{2K} selecionados	118
Tabela 23. Frações mássicas de ácido oléico comercial associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas por meio dos diferentes modelos avaliados.....	119
Tabela 24. Desvios entre as frações mássicas de ácido oléico comercial determinadas por Pina (2001) e as calculadas por meio dos diferentes modelos avaliados	120
Tabela 25. Valores de <i>hold up</i> médio e diâmetro de Sauter médio calculados por meio dos perfis obtidos pelos diferentes modelos avaliados	121
Tabela 26. Composições associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas por meio do <i>modelo 3</i>	127
Tabela 27. Desvios entre as composições determinadas por Pina (2001) e as calculadas por meio do <i>modelo 3</i>	128
Tabela 28. Vazões de saída de ambas as fases calculadas por meio do <i>modelo 3</i>	128
Tabela 29. Amplitudes de variação dos diâmetros de coluna e demais respostas quantificadas em cada um dos diferentes níveis de frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente ponderados à alimentação.....	133
Tabela 30. Valores dos coeficientes da Eq. 5.33 ajustados segundo o método dos mínimos quadrados .	140
Tabela 31. Valores dos coeficientes da Eq. 5.34 ajustados segundo o método dos mínimos quadrados .	142

NOTAÇÃO

A	Área de secção transversal da coluna (m^2)
A_{ij}	Parâmetro de interação binário do modelo NRTL (K)
A_N	Área total das perfurações do distribuidor (m^2)
a_i	Atividade do componente i
Br_i	Taxa de quebra da classe de gota i (s^{-1})
C_1, C_2	Constantes empíricas
C_{1K}, C_{2K}	Constantes empíricas da equação proposta por Kentish (1996)
C_F	Fator de escoamento
Cr_i	Taxa de coalescência entre duas gotas da classe i (s^{-1})
C_R	Fator de constrição
c	Concentração mássica média do soluto ($kg \cdot m^{-3}$)
$c_{d,i}$	Concentração mássica do soluto na classe de gotas i ($kg \cdot m^{-3}$)
c_t	Concentração mássica total ($kg \cdot m^{-3}$)
c_{i+1}^i	Concentração do soluto na vazão afluyente à classe i , proveniente da classe $i+1$ ($kg \cdot m^{-3}$)
D_C	Diâmetro da coluna (m)
D_R	Diâmetro do rotor (m)
D_S	Diâmetro do estator (m)
D_N	Diâmetro das perfurações do distribuidor (m)
D_{ij}^o	Difusividade binária à diluição infinita ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_{ij}^{MS}	Difusividade binária de Maxwell-Stefan ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D	Difusividade do soluto em misturas multicomponentes ($m^2 \cdot s^{-1}$)
d	Diâmetro (m)
d_i	Diâmetro característico da classe de gotas i (m)
d_{30}	Diâmetro volumétrico de uma população de gotas (m)
d_{32}	Diâmetro de Sauter de uma população de gotas (m)
\bar{d}_{32}	Diâmetro de Sauter médio das gotas dispersas em uma coluna (m)
E	Vazão mássica do extrato ($kg \cdot s^{-1}$)
E_c	Coefficiente de dispersão axial da fase contínua em um volume de controle ($m^2 \cdot s^{-1}$)
\bar{E}_c	Coefficiente de dispersão axial médio da fase contínua em uma coluna ($m^2 \cdot s^{-1}$)
e	Fator de constrição da RDC, $e = (D_s / D_c)^2$
F	Vazão mássica da alimentação ($kg \cdot s^{-1}$)
f_i	Freqüência volumétrica da classe de gotas i
G_{ij}	Energia livre de Gibbs em excesso entre os componentes i e j (J)
g	Aceleração em razão da gravidade ($m \cdot s^{-2}$)
H	Altura da zona de extração (m)
h	Altura do compartimento (m)
J	Número total de compartimentos de uma coluna
J_i	Fluxo de difusão molecular do componente i ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
K	Coefficiente global de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$)
k	Coefficiente individual de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$)

L	Perda em triacilgliceróis, $L = Ew_{1,E}/Mw_{1,M}$
M	Ponto de mistura das vazões de entrada ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
M	Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
m	Coefficiente de distribuição do soluto entre fases em equilíbrio
N_T	Número de estágios teóricos
N_i	Fluxo molar total do componente i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
\hat{N}_i	Fluxo mássico total do componente i ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
N_R	Frequência de rotação do impulsor/rotor (s^{-1})
n_N	Número total de perfurações do distribuidor
O	Vazão mássica do refinado ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
P	Potência dissipada por compartimento (w)
Q	Vazão volumétrica ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
ΔQ_i	Diferença entre as vazões da classe i em compartimentos adjacentes ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
q_{i+1}^i	Vazão afluyente à classe de gotas i , proveniente da classe $i+1$ ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
R	Razão entre as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua
R	Constante dos gases ideais ($8,314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
r	Taxa de transferência de massa ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
rg	Raio de giração molecular (m)
S	Vazão mássica do solvente ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
s	Vazão mássica do soluto ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
t	Tempo (s)
u_i	Velocidade de escoamento da classe de gotas i ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	Velocidade superficial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V_{slip}	Velocidade de deslizamento em um volume de controle ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
\bar{V}_{slip}	Velocidade de deslizamento média em uma coluna ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V_k	Velocidade característica ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V_N	Velocidade de escoamento da fase dispersa nas perfurações do distribuidor ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$V_{N,\text{crítica}}$	Velocidade de escoamento crítica da fase dispersa nas perfurações do distribuidor ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
v	Volume (m^3)
v_i	Volume característico da classe de gotas i (m^3)
\hat{v}	Volume específico mássico ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$)
v_b	Volume molar à temperatura normal de ebulição ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
v_i	Velocidade molar média de difusão do componente i ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
v_r	Velocidade molar relativa entre duas espécies químicas ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
w	Fração mássica
w_{4s}	Fração mássica de água no solvente (dados de equilíbrio)
$w_{4,S}$	Fração mássica de água associada à vazão do solvente
x	Fração molar
y	Contador de iterações em fluxogramas de algoritmos
z	Coordenada retangular

Gregas

α	Parâmetro empírico
α_c	Razão de escoamento reverso da fase contínua
α_{ij}	Parâmetro de interação binário não randômico do modelo NRTL
β	Parâmetro empírico
χ	Parâmetro empírico
δ_{ij}	Delta de Kronecker
ε	Potência dissipada por unidade de massa em um compartimento ($\text{w}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Φ_n	Função densidade probabilidade de número de gotas
Φ_v	Função densidade probabilidade de volume de gotas
ϕ	<i>Hold up</i> em um volume de controle
$\bar{\phi}$	<i>Hold up</i> médio em uma coluna
Γ_i	Concentração interfacial em excesso do componente i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)
Γ_{ij}	Fator termodinâmico binário
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
η	Viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
κ	Parâmetro empírico
λ	Espessura do filme de transferência de massa (m)
ρ	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
σ	Tensão interfacial ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
ω	Velocidade angular ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)
Ψ	Propriedade física arbitrária

Subscritos

1	Óleo de soja, óleo de milho ou triacilgliceróis
2	Ácido linoléico comercial, ácido oléico comercial ou ácidos graxos livres
3	Etanol
4	Água
5	Etanol + água
c	Fase contínua
d	Fase dispersa
E	Extrato
F	Alimentação
f	Inundação
M	Ponto de mistura das vazões de entrada
m	Mistura multicomponente arbitrária
max	Máximo
N	Distribuidor ou regiões compreendidas entre o distribuidor e primeiro estator
O	Rafinado

S Solvente

Sobrescritos

'	Base livre de triacilgliceróis e ácidos graxos livres
''	Base livre de solvente
*	Valor em equilíbrio ou variável adimensionalizada
I, II	Fases arbitrárias em equilíbrio
0	Referente ao início do compartimento ou volume de controle, estado de referência
<i>e</i>	Valor experimental
<i>c</i>	Valor calculado
<i>FA</i>	Fase alcoólica
<i>FO</i>	Fase oleosa
<i>h</i>	Ao final do compartimento
Δh	Ao final do volume de controle
<i>PM</i>	Ponto de mistura
<i>x</i>	Concentração em unidade molar

Matrizes e operações matriciais

()	Matriz coluna
[]	Matriz quadrada
[] ⁻¹	Matriz inversa
[]	Matriz Modal
\tilde{W}	Autovalor de uma matriz arbitrária [<i>W</i>]
[<i>I</i>]	Matriz identidade
[<i>B</i>]	Matriz dos coeficientes de difusão binários de Maxwell-Stefan inversos ($s \cdot m^{-2}$)
[<i>b</i>]	Matriz inerente ao balanço populacional de gotas ($m^3 \cdot s^{-1}$)
[<i>D</i>]	Matriz dos coeficientes de difusão binários de Fick ($m^2 \cdot s^{-1}$)
(<i>c</i>)	Matriz das concentrações mássicas dos <i>n</i> -1 componentes ($kg \cdot m^{-3}$)
(<i>J</i>)	Matriz dos fluxos por difusão molecular dos <i>n</i> -1 componentes ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
[<i>K</i>]	Matriz dos coeficientes globais de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$)
[<i>k</i>]	Matriz dos coeficientes individuais de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$)
[<i>M</i>]	Matriz das constantes de equilíbrio
[<i>m</i>]	Matriz diagonal dos coeficientes de distribuição dos <i>n</i> -1 componentes
(<i>N</i>)	Matriz dos fluxos molares totais dos <i>n</i> -1 componentes ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
(\hat{N})	Matriz dos fluxos mássicos totais dos <i>n</i> componentes ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
(<i>r</i>)	Matriz das taxas de transferência dos <i>n</i> componentes ($kg \cdot s^{-1}$)
(<i>W</i>), [<i>W</i>]	Matrizes arbitrárias (utilizadas em derivações de equações)
(<i>X</i>)	Matriz inerente ao balanço populacional de gotas
(<i>x</i>)	Matriz das frações molares dos <i>n</i> -1 componentes
(Δx)	Matriz dos gradientes de fração molar dos <i>n</i> -1 componentes
(<i>Y</i>)	Matriz inerente ao balanço populacional de gotas ($m^3 \cdot s^{-1}$)

[β]	Matriz <i>bootstrap</i>
[Φ]	Matriz dos fatores de taxa
[Γ]	Matriz dos fatores termodinâmicos
[λ]	Matriz das espessuras dos filmes de transferência de massa (m)
[Θ]	Matriz dos fatores de taxa de sistemas não ideais
[Ξ]	Matriz dos fatores de correção de fluxo

Grupos dimensionais

Bo	Número de Bond referente a um elemento de diâmetro d	$Bo = \frac{\omega^2 d^3 \Delta\rho}{8\sigma}$
Fr	Número de Froude rotacional referente a um elemento de diâmetro d	$Fr = \frac{\omega^2 d}{2g}$
NP	Número de potência	$NP = \frac{P}{N_R^3 D_R^5 \rho_c}$
Re	Número de Reynolds referente a um elemento de diâmetro d	$Re = \frac{d C_F V_{slip} \rho_c}{\eta_c}$
Re_R	Número de Reynolds do rotor	$Re_R = \frac{\rho_c N_R D_R^2}{\eta_c}$
Sh	Número de Sherwood referente a um elemento de diâmetro d	$Sh = \frac{kd}{D}$
Sc	Número de Schmidt	$Sc = \frac{\eta}{\rho D}$
Ta	Número de Taylor referente a um elemento de diâmetro d	$Ta = \frac{\rho \omega d^2}{4\eta}$

Siglas

AAD	Desvio médio absoluto
$AARD$	Desvio relativo médio absoluto
ARD	Desvio relativo absoluto
$ARDC$	Coluna de discos rotativos assimétricos
BPG	Balanço populacional de gotas
$PRDC$	Coluna de discos rotativos perfurados
RDC	Coluna de discos rotativos
RD	Desvio relativo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.2 JUSTIFICATIVAS.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	5
2.2 TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DO ÓLEO DE SOJA	5
2.3 IMPORTÂNCIA DA DESACIDIFICAÇÃO NO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	6
2.4 REFINO ALCALINO E REFINO POR DESTILAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	7
2.5 DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	8
2.6 COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS (RDC).....	9
2.7 SELEÇÃO DE SOLVENTES	10
2.8 SELEÇÃO DE EQUIPAMENTOS	11
2.9 COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE.....	14
2.9.1 Composições de fases em equilíbrio	14
2.9.2 Densidades.....	16
2.9.3 Viscosidades	16
2.9.4 Tensões interfaciais	17
2.9.5 Difusividades à diluição infinita	18
2.10 FUNDAMENTOS HIDRODINÂMICOS	19
2.10.1 <i>Hold up</i>	20
2.10.2 Velocidade de deslizamento.....	21
2.10.3 Inundação e velocidades superficiais de inundação.....	24
2.10.4 Diâmetro de Sauter	27
2.10.5 Distribuições de tamanhos de gotas	28
2.10.6 Distribuidores	30
2.11 FENÔMENOS DE DISPERSÃO AXIAL (<i>AXIAL MIXING</i>)	32
2.11.1 Mistura retroativa da fase contínua (<i>back mixing</i>) e modelo <i>Back flow</i>	32
2.11.2 Mistura proeminente da fase dispersa (<i>forward mixing</i>).....	35
2.11.3 Balanço populacional de gotas (BPG)	36
2.12 FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	41
2.12.1 Transferência de massa em sistemas binários monofásicos.....	41
2.12.2 Transferência de massa entre fases binárias e teoria dos dois filmes de Whitman.....	43
2.12.3 Transferência de massa em sistemas multicomponentes monofásicos.....	46
2.12.4 Transferência de massa multicomponente entre fases de acordo com as pressuposições da teoria dos dois filmes de Whitman	50
3 MATERIAIS	53
3.1 REAGENTES.....	53
3.2 EQUIPAMENTOS.....	53
4 MÉTODOS.....	55
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE.....	55
4.1.1 Composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial.....	55
4.1.2 Composições de fases em equilíbrio	56
4.1.3 Densidades.....	56
4.1.4 Viscosidades	57
4.1.5 Tensões interfaciais	57
4.1.6 Difusividades binárias à diluição infinita.....	58
4.1.7 Considerações para o cálculo de propriedades físicas e de transporte.....	59
4.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS E ALGORITMOS.	61
4.2.1 <i>Modelo 1</i>	61
4.2.2 <i>Modelo 2</i>	62
4.2.3 <i>Modelo 3</i>	62
4.2.4 Algoritmo de solução do BPG para os <i>modelos 1, 2 e 3</i>	63
4.2.5 Algoritmo de solução da transferência de massa para o <i>modelo 1</i>	65

4.2.6 Algoritmo de solução da transferência de massa para o <i>modelo 2</i>	66
4.2.7 Algoritmo de solução da transferência de massa para o <i>modelo 3</i>	67
4.2.8 Simulação dos dados determinados por Pina (2001).....	70
4.2.9 Algoritmo para o cálculo de diâmetros de colunas para a desacidificação de óleo de soja.	75
4.2.10 Algoritmo para o cálculo de alturas de zona de extração para a desacidificação de óleo de soja	79
4.2.11 Considerações para o cálculo de parâmetros médios a partir dos perfis determinados por meio dos <i>modelos 1, 2 e 3</i>	80
5 RESULTADOS.....	83
5.1 COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE	83
5.1.1 Composições do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial.....	83
5.1.2 Composições de fases em equilíbrio	85
5.1.3 Densidades	88
5.1.4 Viscosidades	92
5.1.5 Tensões interfaciais	96
5.1.6 Difusividades binárias à diluição infinita.....	103
5.2 MODIFICAÇÕES PROPOSTAS AOS ALGORITMOS DESCRITOS POR KUMAR E HARTLAND (1999a)	104
5.2.1 Estimativas iniciais de <i>hold up</i>	104
5.2.2 Concentrações dos componentes após o balanço populacional de gotas e taxas de transferência de massa	110
5.3 SIMULAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DETERMINADOS POR PINA (2001).....	115
5.3.1 Ajuste das constantes da equação de taxa de quebra proposta por Kentish (1996)	115
5.3.2 Perfis de ácido oléico comercial, <i>hold up</i> e diâmetro de Sauter calculados por meio dos <i>modelos 1, 2 e 3</i>	119
5.3.3 Perfis de óleo de milho, ácido oléico comercial, etanol e água calculados por meio do <i>modelo 3</i>	127
5.4 DIMENSIONAMENTO DE COLUNAS DE DISCOS ROTATIVOS PARA A DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA.....	133
5.4.1 Diâmetros e condições operacionais de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.	133
5.4.2 Ajuste das constantes da equação de taxa de quebra proposta por Kentish (1996)	139
5.4.3 Alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja	141
6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	149
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151
APÊNDICE A	159
APÊNDICE B	161
ANEXO A	170

1 INTRODUÇÃO

A desacidificação de óleos vegetais, ou seja, a extração de ácidos graxos livres, pode ser considerada como a principal operação de refino, uma vez que as perdas associadas a essa etapa possuem efeitos significativos nos custos de produção (HAMM, 1983). Não obstante, grande parte das indústrias empregam os métodos de refino alcalino ou por destilação de ácidos graxos livres para tal finalidade.

As perdas em triacilgliceróis associadas ao refino alcalino estão relacionadas à formação de carboxilatos de cadeia longa, que atuam como surfactantes aniônicos e proporcionam uma maior transferência de óleo para o seio aquoso, em razão da redução da tensão na interface triacilgliceróis-água. Para óleos de elevada acidez, as perdas em triacilgliceróis associadas ao refino alcalino correspondem de 2 a 3 vezes a fração mássica de ácidos graxos livres inicialmente presentes, enquanto que para óleos de baixa acidez, estão compreendidas entre 5 a 10 vezes (HUI, 1996).

Além do excessivo custo operacional, o refino por destilação de ácidos graxos livres exige elevados investimentos iniciais. Em razão do emprego de altas temperaturas, tem-se conseqüentemente a decomposição de compostos de interesse comercial como vitaminas e antioxidantes endógenos, fato indesejável na atual tendência e contexto do mercado mundial. Segundo Liu (1997), as perdas em triacilgliceróis associadas ao refino por destilação de ácidos graxos livres devem estar compreendidas entre 0,5 % e 0,6 %.

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido apresenta-se como uma alternativa atraente às elevadas perdas e gastos energéticos usualmente encontrados nos métodos de refino alcalino e por destilação de ácidos graxos livres, respectivamente, ao poder ser conduzida à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Embora, segundo a legislação vigente, óleos refinados possam ser comercializados com frações mássicas de ácidos graxos livres de até 0,30 %, valores muito inferiores são verificados nos óleos produzidos por indústrias de grande porte, e.g. 0,06 %. Tal fato explica-se provavelmente em razão das exigências e características do mercado consumidor, ao proporcionar maior aceitabilidade e vida de prateleira ao produto final.

O óleo de soja bruto pode ser classificado como um óleo de baixa acidez, por usualmente apresentar teores de ácidos graxos livres compreendidos entre 0,30 % e 0,70 % (LIU, 1997; HAMMOND et al., 2005). Deste modo, a desacidificação de óleo de soja por extração

líquido-líquido, a níveis similares aos obtidos na prática industrial, poderia ser realizada a custos operacionais comparativamente inferiores aos esperados caso o método fosse aplicado a óleos provenientes de demais matérias primas oleaginosas, tais como: palma, milho e farelo de arroz.

Para o dimensionamento de colunas de extração líquido-líquido e, por conseguinte, efetiva aplicação industrial, torna-se necessária a descrição das não idealidades de escoamento de ambas as fases sinergicamente ao transporte de massa dos componentes. Modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas permitem estimativas mais concisas de parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, ao descreverem as variações axiais das distribuições de tamanho dos elementos da fase dispersa (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Em sistemas parcialmente miscíveis, tais como os avaliados neste trabalho, a descrição dos fenômenos de transporte por meio de modelos de transferência de massa multicomponente é indiscutivelmente apreciável, por considerarem as interações cinéticas entre as diferentes espécies químicas e possibilitarem melhores estimativas das composições associadas às vazões de saída de ambas as fases.

Para sistemas compostos por óleos vegetais + ácidos graxos livres + etanol + água, propriedades físicas e de transporte, bem como os efeitos das variáveis operacionais de colunas mecanicamente agitadas sobre os perfis de tamanhos de gotas e de composições de fases, são ainda pouco elucidados. Desta forma, este estudo revela-se de grande importância para a efetiva inserção dessa alternativa de processo no refino de óleos vegetais, ao proporcionar com que os métodos de *design* e *scale up* elevem-se a patamares quantitativamente mais precisos.

1.1 OBJETIVOS

A principal finalidade deste trabalho foi avaliar correlações, métodos e diretrizes para o dimensionamento de colunas de discos rotativos aplicadas à desacidificação de óleos vegetais. Os objetivos específicos deste trabalho são enunciados a seguir.

- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físicas de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K;
- Desenvolver equações para a estimativa de densidades, viscosidades e tensões interfaciais de misturas multicomponentes em função de suas composições;

- Correlacionar dados experimentais determinados por Pina (2001) aos obtidos por meio de modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas;
- Avaliar os efeitos de diferentes condições operacionais sobre as dimensões de colunas de discos rotativos por meio de um estudo hipotético, ao considerar vazões de alimentação próximas às verificadas em plantas de refino de óleo de soja.

1.2 JUSTIFICATIVAS

Correlações para a estimativa de propriedades físicas e de transporte, bem como modelos descritivos de perfis axiais de composição de fases, são essenciais para o desenvolvimento de métodos de *design* e *scale up* de colunas mecanicamente agitadas, portanto, para a efetiva aplicação da desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido. Entretanto, para os sistemas avaliados neste trabalho, modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas ainda não foram correlacionados a dados experimentais.

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido mostra-se como uma alternativa pertinente com metodologias ambientais amplamente difundidas e aplicadas nos atuais modelos sistêmicos de qualidade, ao contribuir para a geração de menores quantidades de resíduos e menores custos energéticos.

O presente trabalho promove continuidade a uma série de estudos iniciados em 1993, realizados nos laboratórios ExTrAE e LASEFI (FEA/UNICAMP), que possuíam como objetivo principal a elucidação experimental dos fenômenos de transferência de massa em sistemas graxos e em equipamentos similares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais são sistemas multicomponentes, constituídos principalmente por triacilgliceróis, formados a partir da esterificação de três moléculas de ácidos graxos a uma de glicerol (propano-1,2,3-triol). Quando não esterificados, os ácidos graxos são denominados ácidos graxos livres (LAWSON, 1985).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, todos os óleos vegetais contêm ainda pequenas quantidades de pigmentos, esteróides, tocoferóis, fosfatídeos, proteínas, mono e diacilgliceróis que representam frações inferiores a 5 % e 2 % da composição de óleos brutos e refinados, respectivamente (SWERN, 1964).

2.2 TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DO ÓLEO DE SOJA

A formação de ácidos graxos livres está associada a fenômenos físicos e enzimáticos que ocorrem após a colheita e se estendem durante as etapas de armazenagem e processamento, sendo controlados por três fatores principais: temperatura, umidade e tempo.

Teores de ácidos graxos livres usualmente determinados em amostras de óleo de soja bruto são baixos, sobretudo quando comparados aos encontrados em óleos provenientes de demais matérias primas oleaginosas, e.g. palma, milho e farelo de arroz. Segundo Liu (1997) e Hammond et al. (2005), a fração mássica de ácidos graxos livres presentes no óleo de soja bruto está geralmente compreendida entre 0,30 % e 0,70 %. Entretanto, óleos extraídos a partir de grãos danificados podem exibir valores de até 8,00 % (HAMMOND et al., 2005).

Brown et al. (1962) quantificaram o efeito da germinação sobre a composição do óleo extraído de grãos de soja, na ausência de luz a 298,2 K. Alterações nas frações lipídicas dos cotilédones foram caracterizadas por aumentos consideráveis dos teores de ácidos graxos livres e concomitantes reduções dos conteúdos de triacilgliceróis. A Figura 1 apresenta o efeito do tempo de germinação sobre a fração mássica de ácidos graxos livres do óleo extraído de cotilédones de grãos de soja. O teor de ácidos graxos livres aumentou exponencialmente em função do tempo de germinação dos grãos, sendo verificadas frações mássicas de ácidos graxos livres superiores a 0,7 % após 6 dias.

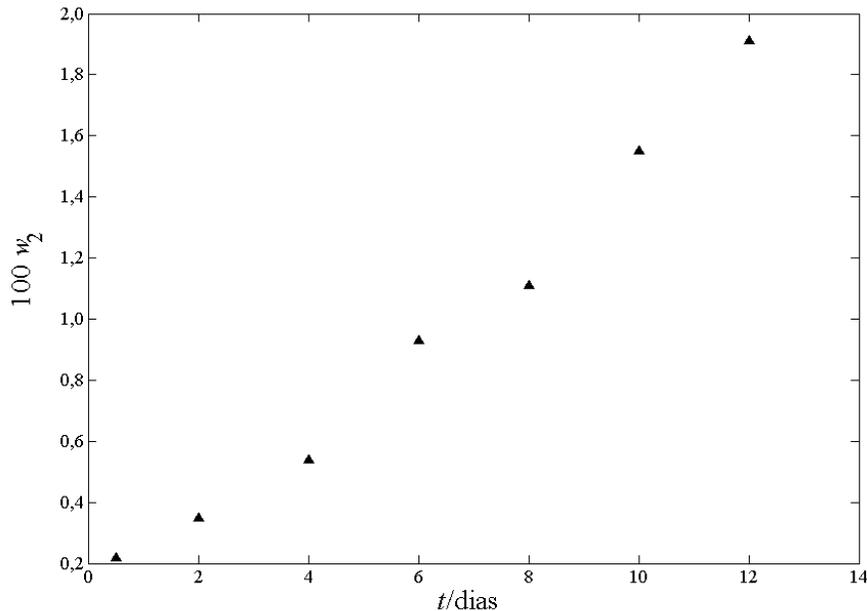


Figura 1. Efeito do tempo de germinação (t) sobre a fração mássica de ácidos graxos livres (w_2) do óleo de soja, dados adaptados de Brown et al. (1962).

Desta forma, pode-se concluir que somente em condições onde a atividade enzimática do grão é altamente favorecida, são observadas ocorrências de excessiva acidez no óleo de soja bruto. Ao considerar que a germinação é caracterizada por teores de umidade superiores a 50 %, torna-se improvável a ocorrência de elevada acidez em grãos não danificados, uma vez que esses possuem teores de umidade próximos a 14 % quando considerados adequados à colheita.

2.3 IMPORTÂNCIA DA DESACIDIFICAÇÃO NO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

Em âmbito nacional, índices de identidade e qualidade de óleos vegetais comestíveis são regulamentados pela resolução da diretoria colegiada nº 270 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005). Segundo a legislação vigente, óleos refinados podem apresentar frações mássicas de ácidos graxos livres de até 0,30 %, expressa como ácido oléico, valor idêntico ao exigido pela norma Codex Stan 210 (FAO, 2003).

O refino de óleos vegetais é caracterizado por sucessivas operações de separação e mistura que têm por finalidade remover substâncias que reduzem a estabilidade oxidativa e conferem características sensoriais desagradáveis ao produto final. As etapas de refino empregadas com maior frequência são denominadas degomagem, desacidificação, clarificação e desodorização (LIU, 1997).

A desacidificação se destaca dentre as operações de refino mencionadas. Sinergicamente ao relevante impacto sobre os custos de processo, tem-se vários motivos tecnológicos que justificam tal afirmação.

A presença de ácidos graxos livres afeta adversamente a estabilidade oxidativa de óleos vegetais, tornando-os mais susceptíveis à formação de produtos de degradação de cadeia carbônica curta como aldeídos e cetonas, que por sua vez conferem *flavour* indesejável ao produto final (ARAÚJO, 1999).

Na produção de biodiesel, quando utilizados catalisadores básicos, a presença de ácidos graxos livres proporciona a formação de carboxilatos alcalinos, que reduzem a velocidade da reação de transesterificação e dificultam a posterior purificação dos ésteres metílicos (ou etílicos) em razão de suas elevadas capacidades surfactantes. Desta forma, a redução do teor de ácidos graxos livres a valores próximos aos exigidos para óleos refinados é aconselhável em etapa preliminar (LIU, 1997).

2.4 REFINO ALCALINO E REFINO POR DESTILAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Dentre as alternativas de processos existentes para a desacidificação de óleos vegetais, grande parte das indústrias utilizam os métodos de refino alcalino ou por destilação de ácidos graxos livres para tal finalidade (HUI, 1996).

O refino alcalino consiste na neutralização dos ácidos graxos livres por meio da adição de NaOH e posterior contato com água. As perdas em triacilgliceróis associadas a esse método estão relacionadas à formação de carboxilatos de cadeia longa, que atuam como surfactantes aniônicos e proporcionam uma maior transferência de óleo para o seio aquoso, em razão da redução da tensão na interface triacilgliceróis-água. Tal efeito é ainda amplificado quando a remoção de fosfatídeos é omitida em etapa anterior à neutralização, fato comum em diversas plantas de refino brasileiras.

Para óleos de elevada acidez, as perdas em triacilgliceróis associadas ao refino alcalino correspondem de 2 a 3 vezes a fração mássica de ácidos graxos livres inicialmente presentes, enquanto que para óleos de baixa acidez, estão compreendidas entre 5 a 10 vezes (HUI, 1996).

O refino alcalino ainda demanda elevados custos operacionais, em virtude da necessidade do tratamento de efluentes e separação de resíduos por centrifugação. Apesar das

desvantagens citadas, é o método utilizado com maior frequência no refino de óleos vegetais (LIU, 1997), muito provavelmente em razão de sua fácil reprodução e disponibilidade de equipamentos.

O refino por destilação de ácidos graxos livres exige elevadas temperaturas (220 °C a 270 °C) e baixas pressões (3 mmHg a 10 mmHg). Além do excessivo custo operacional, são necessários grandes investimentos iniciais. Em razão do emprego de altas temperaturas, tem-se conseqüentemente a decomposição de compostos de interesse comercial como vitaminas e antioxidantes endógenos, fato indesejável na atual tendência e contexto do mercado mundial.

Segundo Liu (1997), as perdas em triacilgliceróis associadas ao refino por destilação de ácidos graxos livres devem estar compreendidas entre 0,5 % e 0,6 %. Contudo, trata-se de um método mais comumente aplicado a óleos de elevada acidez, e.g. óleo de palma.

A desacidificação por destilação de ácidos graxos livres ainda exige a ausência de fosfatídeos, por favorecerem a formação de compostos de cor escura a altas temperaturas, de árdua remoção em etapas posteriores (LIU, 1997). Desta forma, em razão da baixa acidez e quantidades relativamente elevadas de fosfatídeos, o refino por destilação de ácidos graxos livres é na grande maioria das vezes preterido para a desacidificação de óleo de soja.

2.5 DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é uma operação unitária amplamente difundida nas indústrias petroquímicas, farmacêuticas, metalúrgicas e nucleares, sendo muitas vezes utilizada como uma técnica complementar à destilação. Possui aplicação preferencial em circunstâncias em que quantidades excessivas de calor são imprescindíveis e na purificação de misturas azeotrópicas, que inevitavelmente possuem limitações na separação de seus componentes. No processamento de matérias primas termolábeis, a extração líquido-líquido é, em muitas situações, mais atraente às demais operações unitárias, ao possibilitar menores perdas de substâncias com relevância comercial (COULSON; RICHARDSON, 1978).

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido apresenta-se como uma alternativa atraente às elevadas perdas e gastos energéticos usualmente encontrados nos métodos de refino alcalino e por destilação de ácidos graxos livres, respectivamente, ao poder ser conduzida à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Concomitantemente, é um processo

ambientalmente adequado, pois além de não gerar resíduos, emprega insumos provenientes de fontes renováveis.

Diversos trabalhos avaliaram a desacidificação de diferentes óleos vegetais em colunas de discos rotativos, utilizando etanol anidro ou hidratado como solventes, a citar: Antoniassi (1996), Pina (2001), Rodrigues (2004), Gonçalves (2004), Reipert (2005) e Sá (2007). Dentre os trabalhos mencionados, apenas Pina (2001) determinou dados experimentais em uma coluna de discos rotativos (RDC), dotada de estatores e rotores lisos. Em todos os demais trabalhos foram utilizadas colunas com discos perfurados (PRDC) e sem estatores.

A PRDC possui inúmeras restrições que dificultam sua viabilidade na desacidificação de óleos vegetais para fins industriais. A seção 2.8 apresenta várias considerações ponderadas na seleção de equipamentos e em estudos de *scale up* que justificam essa afirmativa.

2.6 COLUNA DE DISCOS ROTATIVOS (RDC)

Extratores líquido-líquido podem ser classificados em 4 categorias principais: misturadores-decantadores, colunas com ausência de agitação, colunas mecanicamente agitadas e extratores centrífugos (FRANK et al., 2008).

A RDC pertence à classe de extratores agitados de operação contínua, onde o padrão de dispersão, necessário para uma maior taxa de transferência de massa, é obtido ao se aplicar trabalho de eixo ao sistema. A RDC foi inicialmente desenvolvida pelo Grupo Shell (laboratório Royal Dutch, Amsterdã) em 1952, sendo desde então utilizada em várias aplicações industriais (KOSTERS, 1983).

Colunas com até 4,5 m de diâmetro e 50 m de altura foram construídas para diversas finalidades, dentre as quais se destacam: remoção de betume de petróleo, extração de furfural de óleos lubrificantes, dessulfurização de gasolina e recuperação de fenóis de resíduos aquosos (ROBBINS; CUSACK, 1997).

A RDC é constituída por um cilindro vertical, no qual estatores horizontais são instalados (KOSTERS, 1983). Os estatores são placas lisas, circulares, dotadas de abertura central, equidistantes do eixo axial da coluna. A distância entre dois estatores consecutivos é denominada altura de compartimento. No plano transversal médio dos compartimentos encontram-se discos lisos denominados rotores, os quais são acoplados ao eixo central. O dispositivo é impelido por um motor elétrico, situado acima da coluna.

O diâmetro dos rotores é menor que o diâmetro dos estatores, característica que facilita a sua construção e montagem (KOSTERS, 1983). A altura da zona de extração, região na qual se rege o processo de transferência de massa, corresponde à distância entre o primeiro e último estator.

Em sistemas em que a fase dispersa possui maior densidade, abaixo do último estator encontra-se a zona de separação de fases e, conseqüentemente, a saída do refinado. Usualmente são instalados recheios ou malhas que proporcionam uma maior taxa de coalescência de gotas dispersas nessa seção (KOSTERS, 1983). A alimentação da fase contínua é realizada tangencialmente, por minimizar a perturbação do escoamento no último compartimento, enquanto que a fase dispersa é introduzida axialmente através de um distribuidor, que tem como finalidade aumentar o grau de dispersão.

Kumar e Hartland (1999a) sugerem as seguintes equações, em função do diâmetro da coluna, para o cálculo das dimensões dos internos. As correlações foram derivadas a partir de considerações descritas por Kosters (1983).

$$D_R = 0,6D_C \quad (2.1)$$

$$D_S = 0,7D_C \quad (2.2)$$

$$h = 0,13D_C^{0,67} \quad (2.3)$$

Nenhuma restrição foi mencionada pelos autores quanto à aplicabilidade das Eqs. 2.1 a 2.3.

2.7 SELEÇÃO DE SOLVENTES

A escolha de um solvente apropriado é uma questão inevitável em processos de separação por extração líquido-líquido (BLASS; GOETTERT, 1994), sendo, até os dias atuais, tema de estudo de vários pesquisadores. Existem diversos fatores e critérios relevantes para esta finalidade, vinculados ainda ao tipo de extrator a ser empregado.

Como regra geral, segundo Blass e Goettert (1994), deve-se escolher o solvente que possibilite o grau de separação desejado a um menor número de estágios, ou seja, um solvente que proporcione seletividade e coeficiente de distribuição do soluto elevados. A escolha ainda

recai sobre diversos outros aspectos, dentre os principais: preço, disponibilidade, toxicidade, reatividade, estabilidade, corrosividade, tensão interfacial, entalpia de vaporização, viscosidade e diferença de densidade entre as fases, cujos pesos são deliberados ao bom senso do pesquisador. Desta forma, ao se considerar os fatores e critérios de escolha mencionados, a mistura binária etanol + água apresenta-se como uma boa alternativa para a desacidificação de óleos vegetais.

Vários estudos demonstraram que o etanol hidratado é mais apropriado para a desacidificação de óleos vegetais quando comparado aos demais alcoóis de cadeia curta e diversos outros solventes considerados seletivos, tais como: acetona, furfural, acetato de etila e 2-butanona, ao proporcionar, sob determinadas condições, maior seletividade e coeficientes de distribuição de ácidos graxos livres satisfatórios (THOMOPOULOS, 1971; SHAH; VENKATESAN, 1989; BATISTA et al., 1999; GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES, 2002; RODRIGUES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2004; SANAIOTTI et al., 2008). A utilização de etanol hidratado ainda permite a manutenção de elevadas quantidades de tocoferóis e orizanois, além de reduções significativas dos níveis de peróxidos e fosfatídeos (RODRIGUES, 2004; SÁ, 2007).

Em trabalhos que descrevem o equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais + ácidos graxos livres + etanol + água, verificou-se que quanto maior o teor de água no solvente alcoólico, maior será a seletividade, em detrimento dos coeficientes de distribuição dos ácidos graxos livres. Tais efeitos, em um processo de extração líquido-líquido, corresponderiam respectivamente a menores perdas em triacilgliceróis e a maiores quantidades de solvente, ao considerar as demais condições de processo constantes, i.e. número de estágios teóricos e massas de ácidos graxos livres nas vazões de entrada e saída de ambas as fases. Contudo, a utilização de razões mássicas solvente para alimentação próximas a 1, não são, na maioria dos casos, proibitivas (FRANK et al., 2008).

2.8 SELEÇÃO DE EQUIPAMENTOS

Segundo Blass e Goettert (1994), após a definição das condições básicas de processo, a seleção de equipamentos é determinada em três etapas principais que estão integradas em passos cíclicos e iterativos, sobretudo quando julgadas por um pesquisador e não por algoritmos ou rotinas computacionais.

Como condições básicas, cujas especificações são necessárias para as subseqüentes avaliações, Blass e Goettert (1994) citam, dentre outras: capacidade operacional, número de estágios teóricos, diferença de densidade entre as fases, comportamento da dispersão e dificuldade de separação.

Em uma primeira etapa, variáveis com relevância hidrodinâmica são utilizadas na estimativa de condições de inundação e determinação de dimensões dos equipamentos, o que em colunas, implica no cálculo de seu diâmetro.

Em uma aproximação seguinte, são comparadas as eficiências de transferência de massa de diferentes extratores. Em colunas, a altura do equipamento é determinada por meio de correlações para a estimativa de alturas equivalentes a um estágio teórico, em função das condições operacionais do equipamento, ou através de modelos descritivos de perfis axiais de concentração.

Na última etapa são avaliados os efeitos das dimensões dos internos e condições operacionais sobre parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, em estudos que têm por finalidade aperfeiçoar o *design* dos equipamentos.

A utilização de misturadores-decantadores em série é na maioria dos casos economicamente limitada a um número de 5 estágios teóricos (BLASS; GOETTERT, 1994) e são mais bem empregados em circunstâncias em que 1 ou 2 estágios são necessários (FRANK et al., 2008).

Segundo Fair (1985), colunas *spray* ou com internos fixos, bem como misturadores-decantadores, possuem aplicação restrita a cerca de 4 estágios teóricos, onde os primeiros são preteridos em sistemas em que a separação de fases é difícil.

O emprego de colunas mecanicamente agitadas mostra-se como uma alternativa satisfatória nos casos onde há necessidade de um elevado número de estágios teóricos e em sistemas cuja dificuldade de dispersão e separação não é elevada o suficiente para que a utilização de extratores centrífugos seja imprescindível.

Diferenças de densidade entre fases superiores a $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ são desejáveis por tornarem a operação de colunas mecanicamente agitadas mais segura. Para valores inferiores a $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a utilização de extratores centrífugos ou misturadores-decantadores é mais bem recomendada (BLASS; GOETTERT, 1994).

A capacidade operacional de colunas de discos rotativos, equivalente à soma $V_d + V_c$, está compreendida entre $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ e $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, sendo desta forma classificado como um equipamento adequado para capacidades moderadas e altas (FAIR, 1985). Entretanto, sistemas com baixa diferença de densidade entre as fases e que necessitam de elevada área interfacial podem apresentar capacidades muito aquém das citadas, por tornarem o equipamento mais susceptível à inundação.

A elevada constrição da PRDC, como conseqüência da pequena área de secção transversal livre, mostra-se como um grande empecilho na utilização deste equipamento. Apesar da maior eficiência na transferência de massa, em virtude de maiores velocidades de deslizamento e taxas de quebra de gotas a menores rotações, a PRDC é mais susceptível à inundação quando comparada à RDC, em razão da maior resistência imposta ao escoamento da fase dispersa. Tal fato acarretaria em capacidades operacionais máximas menores que às verificadas para a RDC, além do dimensionamento de diâmetros de coluna significativamente maiores, em condições que proporcionassem tamanhos de gotas equivalentes em ambos os equipamentos.

A PRDC ainda possui grandes limitações em procedimentos de *design* e *scale up*, uma vez que correlações para a estimativa de parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, quando existentes, foram ajustadas a um número pouco representativo de dados experimentais, quantificados em colunas de pequeno diâmetro.

Desta forma, a PRDC é mais indicada para sistemas que apresentam alta tensão interfacial e elevada diferença de densidade entre as fases, obtendo-se áreas interfaciais satisfatórias a menores frequências de rotação e, conseqüentemente, menores custos energéticos. Contudo, para os sistemas avaliados neste trabalho, dotados de tensões interfaciais inferiores a $3,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, áreas interfaciais elevadas podem ser obtidas a baixas frequências de rotação, que proporcionariam consumos de energia irrisórios para fins industriais.

Comparada às demais colunas mecanicamente agitadas (Kühni, ARDC, Sheibel, Karr), a RDC possui correlações ajustadas a um número significativamente maior de dados experimentais, quantificados em diferentes geometrias e valores de propriedades físicas (KUMAR; HARTLAND, 1994; KUMAR; HARTLAND, 1995; KUMAR; HARTLAND, 1996).

2.9 COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE

Composições de fases em equilíbrio, propriedades físicas e de transporte são fundamentais para seleção de equipamentos e avaliações de transferência de massa por meio de modelos descritivos de perfis axiais de concentração. Apresentam-se ainda como importantes argumentos de inúmeras correlações e possuem efeito significativo nas especificações de condições operacionais de colunas de extração líquido-líquido.

Uma revisão completa dos métodos disponíveis para a estimativa de composições de fases em equilíbrio, propriedades físicas e de transporte seria demasiadamente laboriosa e muito além da finalidade à qual este trabalho se propõe. Deste modo, esta seção apresenta algumas das várias correlações existentes na literatura, as quais foram utilizadas em avaliações posteriores.

2.9.1 Composições de fases em equilíbrio

Dados de equilíbrio líquido-líquido são essenciais para o dimensionamento de extratores e são freqüentemente utilizados em estimativas de números de estágios teóricos e composições associadas às vazões de saída, portanto, na seleção de solventes e condições operacionais.

Relações de equilíbrio entre fases são ainda importantes para a estimativa das resistências individuais de filmes e no cálculo de coeficientes globais de transferência de massa de acordo com a teoria dos dois filmes de Whitman.

Uma vez que é impossível se obter dados experimentais em todas as combinações de temperatura e composições de mistura, torna-se essencial a descrição do equilíbrio de fases por um modelo termodinâmico que possa ser utilizado em interpolações e, por conseguinte, auxiliar na seleção de condições operacionais de equipamentos. A correlação de dados experimentais a modelos de isoatividade ainda se mostra útil no cálculo de fatores termodinâmicos, utilizados em equações de transferência de massa multicomponente.

Várias correlações semi-empíricas têm sido propostas para a descrição da energia livre de Gibbs em excesso como função das composições de fases em equilíbrio. Em todas as equações, verifica-se a existência de parâmetros ajustáveis que permitem a estimativa de coeficientes de atividade. Vários estudos demonstraram que os modelos UNIQUAC (*universal quasichemical*) e NRTL (*non-random two liquids*) descrevem satisfatoriamente o equilíbrio de

fases de sistemas compostos por óleos vegetais + ácidos graxos livres + etanol + água, ao obterem-se desvios médios absolutos entre composições experimentais e calculadas compreendidos entre 0,23 % e 1,62 % (GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES, 2002; GONÇALVES; MEIRELLES, 2004; RODRIGUES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2004; RODRIGUES; FILIPINI; MEIRELLES, 2006). Entretanto, na grande maioria dos trabalhos, o modelo NRTL mostrou ser mais exato do que o UNIQUAC.

Os parâmetros dos modelos termodinâmicos citados são determinados a partir do critério de isoatividade de cada um dos componentes em ambas as fases. A atividade de um componente i de um sistema bifásico em equilíbrio pode ser calculada por meio da Eq. 2.4.

$$a_i = \gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (2.4)$$

Onde γ_i e x_i são os coeficientes de atividade e as frações molares do componente i referentes às diferentes fases, designadas pelos sobrescritos I e II.

Em sistemas que apresentam diferenças significativas entre as massas molares dos componentes, a utilização de frações mássicas mostra-se mais conveniente, sobretudo na minimização de funções objetivo para o ajuste de parâmetros (OISHI; PRAUSNITZ, 1978). Deste modo, de acordo com as pressuposições do modelo NRTL, o coeficiente de atividade do componente i , referente a uma determinada fase de um sistema em equilíbrio, pode ser calculado segundo a Eq. 2.5.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{w_j G_{ij}}{M_j \sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_{k=1}^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (2.5)$$

Onde,

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.6)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (2.7)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.8)$$

A_{ij} , A_{ji} e α_{ij} são os parâmetros de interação ajustáveis do modelo NRTL entre os pares de componentes i e j . n e T representam o número total de componentes e a temperatura absoluta de equilíbrio, respectivamente.

Embora óleos vegetais sejam essencialmente sistemas multicomponentes, os diferentes triacilgliceróis se distribuem de forma muito similar entre fases em equilíbrio (LANZA et al., 2008). Deste modo, a utilização de um pseudocomponente com massa molar equivalente à média mostra-se como uma alternativa aceitável para o ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos. Tal aproximação é ainda aplicada a misturas comerciais de ácidos graxos livres, como verificado em diversos trabalhos que correlacionam os modelos NRTL e UNIQUAC a dados experimentais de composições de fases.

2.9.2 Densidades

Em sistemas multicomponentes, as variações do volume de mistura, em razão das não idealidades de comportamento, devem ser consideradas para que valores de densidade possam ser estimados (SANDLER, 1999).

O desvio do volume específico mássico de mistura corresponde à diferença entre o valor quantificado experimentalmente e a soma dos volumes específicos dos componentes, ponderados por suas respectivas frações mássicas, como apresentado na Eq. 2.9 (SANDLER, 1999).

$$\Delta\hat{v}_m = \hat{v}_m^e - \sum_{i=1}^n \frac{\hat{v}_i}{w_i} \quad (2.9)$$

Uma vez quantificados os desvios do volume de mistura, as densidades de sistemas multicomponentes podem ser estimadas segundo a Eq. 2.10.

$$\rho_m = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{\rho_i w_i} + \Delta\hat{v}_m \right)^{-1} \quad (2.10)$$

2.9.3 Viscosidades

Segundo Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), praticamente todos os métodos disponíveis para o cálculo de viscosidades de misturas são ponderados pelas viscosidades dos componentes puros e apresentam parâmetros que devem ser correlacionados a dados

experimentais, como verificado nos procedimentos propostos por Grunberg e Nissan (1949) ou Teja e Rice (1981).

Dentre os métodos disponíveis para a estimativa de viscosidades de misturas multicomponentes, a regra de Kay (AZIAN et al., 2001) e a correlação proposta por Kendall e Monroe (1917), respectivamente apresentadas nas Eqs. 2.11 e 2.12, podem ser classificadas como alternativas simples e diretas.

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (2.11)$$

$$\eta_m^{0,5} = \sum_{i=1}^n x_i \eta_i^{0,5} \quad (2.12)$$

As estimativas obtidas por meio das Eqs. 2.11 e 2.12 apresentaram desvios relativos médios absolutos respectivamente iguais a 8,60 % e 8,92 % em relação aos dados experimentais quantificados por Rabelo (2005), determinados para sistemas compostos por ácidos graxos livres + triacilgliceróis.

2.9.4 Tensões interfaciais

Segundo Frank et al. (2008), a equação proposta por Donahue e Bartell (1952), apresentada na Eq. 2.13, é uma das correlações mais comumente utilizadas para obtenção de estimativas de tensões interfaciais.

$$\sigma = -3,33 \times 10^{-3} - 7,21 \times 10^{-3} \ln(x_1^{\text{II}} + x_2^{\text{I}}) \quad (2.13)$$

Onde x_1^{II} e x_2^{I} representam as frações molares dos componentes minoritários em cada uma das fases.

A correlação proposta por Donahue e Bartell (1952) foi modificada por Treybal (1963) para o cálculo de tensões interfaciais em sistemas ternários, compostos por dois componentes majoritários e um soluto, designado pelo subscrito 3, tal como apresentado na Eq. 2.14 (FRANK et al., 2008).

$$\sigma = -5,000 \times 10^{-3} - 7,355 \times 10^{-3} \ln \left(x_1^{\text{II}} + x_2^{\text{I}} + \frac{x_3^{\text{I}} + x_3^{\text{II}}}{2} \right) \quad (2.14)$$

Os efeitos de solutos com características tenso-ativas em interfaces de separação podem ser correlacionados à equação de adsorção multicomponente de Gibbs, expressa a seguir (SHAW, 1970).

$$d\sigma = -RT \sum_{i=1}^n \Gamma_i d \ln a_i \quad (2.15)$$

Entretanto, para que a Eq. 2.15 possa ser utilizada em interpolações, é necessário que dados experimentais de tensão interfacial sejam correlacionados às atividades dos componentes, sobretudo em sistemas que exibem elevados desvios da idealidade.

2.9.5 Difusividades à diluição infinita

Vários livros apresentam extensas discussões sobre os métodos disponíveis para o cálculo de difusividades binárias à diluição infinita (TAYLOR; KRISHNA, 1993; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001; KNUDSEN et al., 1997). Muitas correlações exibem desvios relativos médios absolutos similares e são mais bem indicadas para casos particulares.

A equação proposta por Siddiqi e Lucas (1986), expressa a seguir, é uma das correlações utilizadas com maior frequência, possivelmente por apresentar argumentos de fácil estimativa.

$$D_{ij}^{\circ} = \frac{1,4595 \times 10^{-15} v_j^{0,265} T}{v_i^{0,45} \eta_j^{0,907}} \quad (2.16)$$

Onde, v_i e v_j representam os volumes molares à temperatura normal de ebulição das espécies i e j , que podem ser calculados por meio dos incrementos aditivos de Le Bas, citados por Pratt (1983). A correlação proposta por Siddiqi e Lucas (1986) foi ajustada a 1275 dados experimentais de difusividade à diluição infinita, os quais apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 13,1 % em relação às estimativas obtidas pela equação.

A Eq. 2.17 apresenta a correlação proposta por Umesi e Danner (1981) para a estimativa de difusividades binárias à diluição infinita, em função dos raios de giração (rg) das espécies químicas envolvidas.

$$D_{ij}^{\circ} = \frac{1,2764 \times 10^{-18} rg_j T}{rg_i^{2/3} \eta_j} \quad (2.17)$$

A equação proposta por Umesi e Danner (1981) foi ajustada a 258 dados experimentais, inerentes a pares com solutos polares e apolares, os quais apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 16,1 % em relação às estimativas obtidas pela equação.

Difusividades à diluição infinita em misturas multicomponentes podem ser estimadas por meio das correlações propostas por Perkins e Geankoplis (1969) e Leffer e Cullinan (1970), apresentadas respectivamente nas Eqs. 2.18 e 2.19 (KNUDSEN et al., 1997).

$$D_{im}^{\circ} \eta_m^{0,8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j D_{ij}^{\circ} \eta_j^{0,8} \quad (2.18)$$

$$D_{im}^{\circ} \eta_m = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (D_{ij}^{\circ} \eta_j)^{x_j} \quad (2.19)$$

Ambas as correlações apresentaram desvios relativos médios absolutos equivalentes, próximos a 25 %, em relação aos dados experimentais determinados para 49 diferentes sistemas.

Segundo Liley et al. (1997), o soluto pode ser considerado diluído quando sua fração molar no solvente é inferior 0,10. Desta forma, para os sistemas avaliados neste trabalho, as Eqs. 2.18 e 2.19 podem ser utilizadas diretamente no cálculo de difusividades de ácidos graxos livres em modelos que consideram ambas as fases saturadas pelos componentes diferentes do soluto, sem a necessidade da correção das estimativas por meio de fatores termodinâmicos.

2.10 FUNDAMENTOS HIDRODINÂMICOS

Para o *design* de colunas de extração líquido-líquido é imprescindível que a dinâmica de fluidos, fundamentada nos conceitos de velocidade de deslizamento (*slip velocity*) e mistura axial (*axial mixing*), seja correlacionada às propriedades físicas dos sistemas, geometria interna e condições operacionais dos equipamentos.

Nesses conceitos, desenvolvidos para descrever o escoamento de sistemas heterogêneos, assume-se que uma das fases preenche o equipamento continuamente enquanto a outra se desloca na forma de gotas, denominadas fase contínua e fase dispersa, respectivamente (MÍŠEK, 1994).

Nas avaliações realizadas neste trabalho, bem como nas verificadas em demais estudos de desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido, a fase oleosa foi considerada a fase dispersa, por apresentar viscosidade significativamente mais elevada e, conseqüentemente, maior resistência à transferência de massa.

2.10.1 *Hold up*

O *hold up* é definido como a razão entre o volume da fase dispersa e o volume total da dispersão, como apresentado na Eq. 2.20 (MÍŠEK, 1994).

$$\phi = \frac{v_d}{(v_d + v_c)} \quad (2.20)$$

Ao contrário do que é verificado em misturadores-decantadores, o *hold up* não é uma constante, nem mesmo possui valores estáveis ao longo de colunas de extração líquido-líquido, uma vez que varia sensivelmente a partir de pequenas modificações das propriedades físicas do sistema, geometria interna e condições operacionais do equipamento, tais como: frequência de rotação do impulsor e velocidades superficiais de ambas as fases (MÍŠEK, 1994).

Ao longo da direção de propagação da fase dispersa, as gotas tornam-se gradativamente menores, até que o equilíbrio entre as taxas de quebra e coalescência seja alcançado. Como consequência, ocorre o desenvolvimento de perfis axiais de *hold up* em razão da relação direta entre diâmetros de gotas e suas velocidades de escoamento. Em estudos hidrodinâmicos mais rigorosos, a descrição de valores locais desta variável torna-se necessária, sendo geralmente descritos perfis com formas côncavas ou sigmoidais (KIROU et al., 1988).

A Eq. 2.21 apresenta a correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo de valores de *hold up* médio em colunas de discos rotativos. Valores de diâmetro de Sauter médio (\bar{d}_{32}), quando não quantificados pelos autores originais, foram estimados por meio da correlação recomendada por Kumar e Hartland (1996).

$$\begin{aligned} \bar{\phi} = & \left[0,32 + \left\{ \frac{\varepsilon}{g} \left(\frac{\rho_c}{g\sigma} \right)^{1/4} \right\}^{0,71} \right] \left[V_d \left(\frac{\rho_c}{g\sigma} \right)^{1/4} \right]^{0,75} \exp \left[7,30 V_c \left(\frac{\rho_c}{g\sigma} \right)^{1/4} \right] \left[\bar{d}_{32} \left(\frac{g\rho_c}{\sigma} \right)^{1/2} \right]^{-0,26} \times \\ & \times \left[\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right]^{-0,67} \left[\frac{\eta_d}{0,001} \right]^{0,14} \left[\frac{D_R}{h} \right]^{0,62} e^{-0,21} \left[h \left(\frac{g\rho_c}{\sigma} \right)^{1/2} \right]^{-0,10} \end{aligned} \quad (2.21)$$

A equação foi ajustada a 1113 dados experimentais, inerentes a 47 diferentes sistemas. A potência dissipada por unidade de massa da fase contínua em um determinado compartimento (ε) é calculada pelo conjunto de correlações propostas por Kumar e Hartland (1995), apresentadas nas Eqs. 2.22 a 2.24.

$$\varepsilon = \frac{4P}{\pi D_C^2 h \rho_c} \quad (2.22)$$

$$P = N_R^3 D_R^5 \rho_c NP \quad (2.23)$$

$$NP = \frac{109,36}{Re_R} + 0,74 \left(\frac{1000 + 1,2 Re_R^{0,72}}{1000 + 3,2 Re_R^{0,72}} \right)^{3,30} \quad (2.24)$$

Onde o número de Reynolds do rotor é calculado segundo a Eq. 2.25.

$$Re_R = \frac{N_R D_R^2 \rho_c}{\eta_c} \quad (2.25)$$

Além de possibilitar estimativas satisfatórias para dispersões com baixa tensão interfacial, ou seja, para sistemas diferentes dos mais comumente utilizados em estudos hidrodinâmicos, i.e. compostos por hidrocarbonetos + água, a Eq. 2.21 possui como principal característica, quando comparada às demais correlações previamente propostas por esses autores, a descrição do *hold up* em função do diâmetro de Sauter médio (\bar{d}_{32}).

Segundo Kumar e Hartland (1995), uma vez que na grande maioria dos estudos não existe a especificação da posição axial das quantificações, não foi possível estabelecer uma dependência das variações de *hold up* com a altura da zona de extração ou a localização do compartimento, fato esse também verificado em outras equações utilizadas para a predição de parâmetros hidrodinâmicos em colunas de discos rotativos.

Em razão de significativas reduções das velocidades de deslizamento a valores elevados de *hold up*, fenômeno denominado sedimentação dificultada (*hindered settling*), Kumar e Hartland (1999a) sugerem que as condições operacionais proporcionem valores de *hold up* médio inferiores a 0,20. Valores superiores a 0,10 são ainda apreciáveis por possibilitarem maiores tempos de residência da fase dispersa no equipamento.

2.10.2 Velocidade de deslizamento

A velocidade de deslizamento tem como finalidade descrever o escoamento em contracorrente entre as fases contínua e dispersa. Pode ser considerado o parâmetro hidrodinâmico mais influente na estimativa de coeficientes de transferência de massa em colunas de extração líquido-líquido (KUMAR; HARTLAND, 1994). A velocidade de deslizamento ainda

se mostra importante para a determinação de condições e velocidades superficiais de inundação, bem como na estimativa de coeficientes de dispersão axial.

A velocidade superficial de uma única fase é definida como a razão entre sua vazão volumétrica e a área de secção transversal da coluna, como expresso a seguir (MÍŠEK, 1994).

$$V = \frac{Q}{A} \quad (2.26)$$

Em uma dispersão, o conceito de velocidade de deslizamento assume que as áreas de secção transversal disponíveis para o escoamento das fases contínua e dispersa são iguais a $A(1-\phi)$ e $A\phi$, respectivamente. Conseqüentemente, a velocidade relativa entre as fases, denominada velocidade de deslizamento, é expressa pela Eq. 2.27 (MÍŠEK, 1994).

$$V_{\text{slip}} = \frac{V_d}{\phi} + \frac{V_c}{(1-\phi)} \quad (2.27)$$

O desenvolvimento da equação anterior parte da premissa que o *hold up* volumétrico é equivalente à razão entre as áreas ocupadas pelas fases em uma secção de espessura infinitesimal. Contudo, esta aproximação é somente considerada exata quando verificadas as seguintes condições: distribuições de *hold up* homogêneas, gotas esféricas rígidas e pequenas razões entre os diâmetros das gotas e o da coluna (MÍŠEK, 1994).

O efeito da geometria interna sobre a velocidade de deslizamento é muitas vezes caracterizado pela utilização de um fator de constrição (C_R), originalmente proposto por Strand, Olney e Ackerman (1962), como apresentado na Eq. 2.28. Não obstante, em estudos posteriores, o fator de constrição mostrou ser uma complexa função da geometria interna e condições operacionais de colunas (KUMAR; HARTLAND, 1994).

$$V_{\text{slip}} = \frac{1}{C_R} \left[\frac{V_d}{\phi} + \frac{V_c}{(1-\phi)} \right] \quad (2.28)$$

Para colunas de discos rotativos, a Eq. 2.28 apresenta aplicação restrita à identificação de velocidades superficiais de inundação segundo o procedimento proposto por Kumar e Hartland (1988), no qual o fator de constrição (C_R) é considerado equivalente a e .

As equações existentes para a obtenção de estimativas de velocidades de deslizamento podem ser agrupadas em duas categorias principais: correlações fundamentadas no

conceito de velocidade característica e correlações explícitas em função das propriedades físicas dos sistemas, geometria interna e condições operacionais dos equipamentos.

Várias correlações empíricas foram propostas para a descrição da velocidade de deslizamento em função do *hold up* da fase contínua ($1-\phi$). A equação sugerida por Gayler e Pratt (1951), expressa na Eq. 2.29, pode ser considerada a principal e a mais frequentemente utilizada (KUMAR; HARTLAND, 1994). Sob condições de vazão da fase dispersa extrapolada a zero, i.e. $\phi \rightarrow 0$, a velocidade de deslizamento é denominada velocidade característica (V_k), cujo valor pode exibir alguma relação com a velocidade de uma única gota nas condições em que foi quantificado (KUMAR; HARTLAND, 1995).

$$V_{\text{slip}} = V_k (1 - \phi) \quad (2.29)$$

Apesar de vários autores terem relacionado V_k às propriedades físicas do sistema, geometria da coluna e intensidade de agitação, equações fundamentadas no conceito de velocidade característica, tais como as propostas por Gayler e Pratt (1951), Richardson e Zaki (1954), Míšek (1963) e Godfrey e Slater (1991), possuem elevadas limitações preditivas quando comparadas às correlações explícitas independentes de ϕ , como demonstrado por Kumar e Hartland (1995).

A Eq. 2.30 apresenta a correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo da velocidade de deslizamento média em colunas de discos rotativos. A equação foi ajustada a 1113 dados experimentais, inerentes a 47 diferentes sistemas.

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\text{slip}} = & \frac{4,26}{2,23 + \left[\frac{\varepsilon}{g} \left(\frac{\rho_c}{g \eta_c} \right)^{1/3} \right]^{0,56}} \left[\frac{g \eta_c}{\rho_c} \right]^{1/3} \left[V_d \left(\frac{\rho_c}{g \eta_c} \right)^{1/3} \right]^{0,18} \left[\bar{d}_{32} \left(\frac{\rho_c^2 g}{\eta_c^2} \right)^{1/3} \right]^{0,60} \times \\ & \times \left[\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right]^{0,59} \left[\frac{\eta_c^{0,21}}{\eta_c^{0,21} + \eta_d^{0,21}} \right] \left[\frac{D_R}{h} \right]^{-0,69} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Velocidades de deslizamento médias podem ser estimadas diretamente pela correlação apresentada na Eq. 2.30 ou a partir de valores de *hold up* médio, calculados por meio da Eq. 2.21 e posteriormente substituídos na Eq. 2.27, obtendo-se desvios muito pequenos entre as estimativas (KUMAR; HARTLAND, 1995).

Assim como verificado na equação proposta por Kumar e Hartland (1999a) para a estimativa de valores de *hold up* médio, a Eq. 2.30 possui o diâmetro de Sauter médio como um de seus argumentos. Como será apresentado posteriormente, tal fato permite estimar velocidades de gotas em função de seus diâmetros e, por conseguinte, os coeficientes individuais de transferência de massa de ambas as fases para diferentes classes de gotas.

2.10.3 Inundação e velocidades superficiais de inundação

A inundação é caracterizada pela interrupção do escoamento de uma das fases como decorrência da resistência imposta pela vazão em direção oposta. O fenômeno é certificado pelo rápido aumento do *hold up* e excessivo arraste de uma das fases pela outra (KORCHINSKY, 1994; KUMAR; HARTLAND, 1994).

Ao aumentar paulatinamente a vazão de uma das fases, sob demais condições operacionais fixas, verifica-se o aumento contínuo do *hold up* até um valor máximo, correspondente à inundação do equipamento, situação matematicamente expressa pelas Eqs. 2.31 e 2.32 (MÍŠEK, 1994).

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial V_c} \right)_{V_d} = 0 \quad (2.31)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial V_d} \right)_{V_c} = 0 \quad (2.32)$$

Velocidades superficiais de inundação são fundamentais para a determinação da capacidade operacional máxima e, por conseguinte, dimensionamento do diâmetro de colunas de extração líquido-líquido. Apesar de sua importância, dados experimentais de *hold up* e velocidades superficiais de inundação são escassos na literatura, provavelmente em razão da grande dificuldade de se obter quantificações precisas em um regime de operação que é, por essência, instável.

Segundo Kumar e Hartland (1994), velocidades superficiais de inundação podem ser calculadas por meio de qualquer correlação empírica de velocidade de deslizamento, sejam essas fundamentadas no conceito de velocidade característica ou expressas em função das propriedades físicas do sistema, geometria interna e condições operacionais do equipamento. Após serem combinadas à equação que define a velocidade de deslizamento da coluna, Eqs. 2.27 ou 2.28, a equação resultante é então diferenciada segundo critérios expressos nas Eqs. 2.31 ou 2.32, o que

permite o cálculo do *hold up* na inundação e, conseqüentemente, a determina o da capacidade operacional máxima.

Praticamente todos os procedimentos disponíveis para a predic o de velocidades superficiais de inunda o em colunas de discos rotativos são fundamentados no conceito de velocidade de deslizamento. Kumar e Hartland (1994) apresentam uma extensa discussão sobre os métodos sugeridos por Logsdail, Thornton e Pratt (1957), Kung e Beckmann (1961), Pilhofer (1979) e Kumar e Hartland (1988). Dentre os métodos avaliados, o último foi considerado pelos autores como o mais satisfatório, ainda que derivado de correla es existentes para colunas *spray*. O procedimento sugerido por Kumar e Hartland (1988), descrito por Kumar e Hartland (1994), foi correlacionado a 358 dados experimentais, os quais obtiveram um desvio relativo médio absoluto de 22,4 % em rela o às estimativas calculadas.

No método descrito por Kumar e Hartland (1994), apresentado a seguir, *hold up* e velocidades superficiais de inunda o de colunas de discos rotativos são determinados por meio de um procedimento análogo ao utilizado para a identifica o da transi o entre regimes de dispersão brandos (*loose packing regime*) e densos (*dense packing regime*) de colunas *spray*.

A Eq. 2.33 apresenta a correla o sugerida por Kumar e Hartland (1994) para o cálculo da velocidade de deslizamento média em colunas *spray*, utilizada preferencialmente na identifica o da transi o de regimes de opera o.

$$\bar{V}_{\text{slip}} = \frac{-C_1 + \sqrt{C_1^2 + \frac{4C_2(1-\bar{\phi})}{1 + 4,56\bar{\phi}^{0,73}}}}{2} \quad (2.33)$$

Onde,

$$C_1 = \frac{24\eta_c}{0,53\bar{d}_{32}\rho_c} \quad (2.34)$$

$$C_2 = \frac{4\bar{d}_{32}g\Delta\rho(1-\bar{\phi})}{1,59\rho_c} \quad (2.35)$$

A partir da combina o das Eqs. 2.33 e 2.28   possível obter a equa o descrita a seguir, na qual a velocidade superficial da fase contínua   expressa em fun o da geometria interna, propriedades físicas, parâmetros hidrodinâmicos e condi es operacionais.

$$V_c = \frac{e\bar{\phi}(1-\bar{\phi})}{2[\bar{\phi} + R(1-\bar{\phi})]} \left[-C_1 + \sqrt{C_1^2 + \frac{4C_2(1-\bar{\phi})}{1+4,56\bar{\phi}^{0,73}}} \right] \quad (2.36)$$

Ao diferenciar a Eq. 2.36 segundo o critério apresentado na Eq. 2.31, obtém-se a igualdade expressa a seguir, que permite obter estimativas de valores de *hold up* médio na inundação.

$$\left[(C_3 - C_1)(1 - 2\bar{\phi}_f) - \frac{2C_2\bar{\phi}_f(1 - \bar{\phi}_f)}{C_3(1 + 4,56\bar{\phi}_f^{0,73})^2} \left\{ 1 + 4,56\bar{\phi}_f^{0,73} + 3,33\bar{\phi}_f^{-0,27}(1 - \bar{\phi}_f) \right\} \right] [\bar{\phi}_f + R(1 - \bar{\phi}_f)] + \quad (2.37)$$

$$+ (C_3 - C_1)(1 - \bar{\phi}_f)(R - 1)\bar{\phi}_f = 0$$

Onde,

$$C_3 = \sqrt{C_1^2 + \frac{4C_2(1 - \bar{\phi}_f)}{1 + 4,56\bar{\phi}_f^{0,73}}} \quad (2.38)$$

O valor de $\bar{\phi}_f$ que satisfaz a igualdade expressa na Eq. 2.37 deve ser determinado por meio de métodos numéricos, em virtude da equação não apresentar solução analítica. Uma vez determinada a solução da Eq. 2.37, as velocidades superficiais de inundação das fases contínua e dispersa são então calculadas por meio das Eqs. 2.39 e 2.40, respectivamente.

$$V_{c,f} = \frac{e\bar{\phi}_f(1-\bar{\phi}_f)}{2\bar{\phi}_f + 2R(1-\bar{\phi}_f)} \left[-C_1 + \sqrt{C_1^2 + \frac{4C_2(1-\bar{\phi}_f)}{1+4,56\bar{\phi}_f^{0,73}}} \right] \quad (2.39)$$

$$V_{d,f} = V_{c,f}R \quad (2.40)$$

Após se identificar as velocidades superficiais de inundação, são adotadas capacidades operacionais compreendidas entre 0,50 e 0,80 dos valores máximos, cuja especificação é ponderada pela confiabilidade do procedimento utilizado (MÍŠEK, 1994).

2.10.4 Diâmetro de Sauter

Em razão de seu efeito nos tempos de residência da fase dispersa e capacidades operacionais máximas, o conhecimento do tamanho de gotas é indispensável no *design* de colunas de extração líquido-líquido. Juntamente com o *hold up*, o tamanho de gotas determina a área interfacial disponível, além de possuir efeito significativo nos coeficientes individuais de transferência de massa de ambas as fases.

Como consequência de divergências em relação à forma esférica, existem várias maneiras de se definir o diâmetro médio de uma população de gotas, os quais recebem a notação genérica d_{ij} . Os subscritos i e j assumem valores inteiros, compreendidos entre 0 e 5, cuja escolha depende da descrição física e contexto em que é utilizado (MÍŠEK, 1994).

Em avaliações que envolvem transferência de massa, o diâmetro médio correspondente à razão volume para área de um conjunto gotas, conhecido como diâmetro de Sauter (d_{32}), é utilizado com maior frequência, uma vez que as taxas de transferência de massa estão diretamente relacionadas à área interfacial do sistema, e a quantidade de soluto transferido, ao volume da fase dispersa (KUMAR; HARTLAND, 1996). Para uma população de gotas dotada de n elementos, o diâmetro de Sauter é calculado, em sua forma discreta, segundo a Eq. 2.41.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (2.41)$$

A Eq. 2.42 apresenta a correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) para o cálculo do diâmetro de Sauter médio em colunas de discos rotativos. Na ausência de transferência de massa, a constante C_1 possui valor igual a 1,00.

$$\bar{d}_{32} = \frac{C_1 h e^{0.64}}{\frac{1}{2,54 \left(\frac{\sigma}{\Delta \rho g h^2} \right)^{0.5}} + \frac{1}{0,97 \left[\left(\frac{\varepsilon}{g} \right) \left(\frac{\rho_c}{g \sigma} \right)^{0.25} \right]^{-0.45} \left[h \left(\frac{g \rho_c}{\sigma} \right)^{0.5} \right]^{-1.12}}} \quad (2.42)$$

Para escoamentos com direção de transferência de massa da fase contínua para a dispersa ($c \rightarrow d$) e da fase dispersa para a contínua ($d \rightarrow c$), a constante C_1 assume valores iguais a 1,00 e 1,29, respectivamente. A correlação foi ajustada a 749 dados experimentais, inerentes a

52 diferentes sistemas, os quais apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 22,4 % em relação às estimativas obtidas pela equação.

Ao considerar que a presença do soluto reduz a tensão interfacial de sistemas líquido-líquido, o menor valor da constante C_1 em direções de transferência $c \rightarrow d$ explica-se em razão de menores taxas de coalescência, proporcionadas por concentrações do soluto nos filmes existentes entre gotas muito próximas comparativamente inferiores às verificadas no seio da fase contínua. Entretanto, a magnitude dos gradientes de tensão interfacial e seus efeitos sobre as taxas de coalescência dependem das taxas de transferência de massa (KUMAR; HARTLAND, 1996).

Ainda que as áreas interfaciais e as taxas de transferência de massa necessárias para uma determinada eficiência de extração sejam indiscutivelmente dependentes do sistema e condições operacionais do equipamento, valores de diâmetro de Sauter médio próximos a 2,0 mm são considerados como uma boa aproximação inicial em procedimentos de *scale up* e *design* (KORCHINSKY, 1994).

2.10.5 Distribuições de tamanhos de gotas

O diâmetro de Sauter de uma população de gotas pode ser também calculado por meio de uma função contínua, tal como apresentado na Eq. 2.43 (MÍŠEK, 1994).

$$d_{32} = \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^3 \Phi_n dd}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^2 \Phi_n dd} \quad (2.43)$$

Onde Φ_n é a função densidade probabilidade de número de gotas, i.e. o termo $\Phi_n dd$ representa a fração de gotas com diâmetros compreendidos entre d e $d+dd$.

A relação entre as funções densidade probabilidade em termos volumétricos e em termos de número de gotas é expressa pela Eq. 2.44. Onde, d_{30} corresponde ao diâmetro volumétrico médio de uma população de gotas, calculado de forma análoga à apresentada para d_{32} .

$$\Phi_v = \frac{d^3 \Phi_n}{d_{30}} \quad (2.44)$$

Distribuições de tamanhos de gotas podem ser expressas por diversas funções contínuas assimétricas, sendo utilizadas com maior frequência as seguintes: log-normal,

exponencial, gamma, beta, Gal-Or e Mugele-Evans (MÍŠEK, 1994; KUMAR; HARTLAND, 1994; KORCHINSKY, 1994).

Dentre as funções citadas, as distribuições de Gal-or e de Mugele-Evans apresentam parâmetros correlacionados indiretamente às propriedades físicas dos sistemas, geometria interna e condições operacionais dos equipamentos por meio do diâmetro de Sauter (KUMAR; HARTLAND, 1994; KORCHINSKY, 1994). Contudo, estudos comparativos mostram que os resultados preditos pelas duas funções são praticamente idênticos (CHARTRES; KORCHINSKY, 1975; KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Segundo Kumar e Hartland (1994), a função densidade probabilidade de Mugele-Evans apresentou ajuste preciso a dados obtidos em vários tipos de colunas, provavelmente por considerar a existência de um diâmetro máximo na dispersão. A Eq. 2.45 apresenta a função densidade probabilidade proposta por Mugele e Evans (1951), citada por Korchinsky (1994).

$$\Phi_v = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{d_{\max}}{d(d_{\max} - d)} \right] \exp \left[- \left\{ \alpha \ln \left(\frac{\beta d}{d_{\max} - d} \right) \right\}^2 \right] \quad (2.45)$$

A partir da correlação a dados experimentais inerentes a sistemas com altas e baixas tensões interfaciais, quantificados em colunas de discos rotativos, Korchinsky (1994) sugere a utilização de valores dos parâmetros d_{\max} , α e β iguais a $2d_{32}$, 1,40 e 0,77, respectivamente.

Em modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas, as distribuições de diâmetros são representadas por um número discreto de classes, cujos centros são calculados por progressões lineares ou geométricas.

Após se determinar o diâmetro de Sauter em regiões imediatamente posteriores ao distribuidor, passo inicial de modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas, as frequências volumétricas associadas às diferentes classes de diâmetros podem ser calculadas a partir da função densidade probabilidade de Mugele e Evans (1951) e parâmetros sugeridos por Korchinsky (1994), tal como expresso na Eq. 2.46.

$$f_{i,N} = \int_{d_{i-1}}^{d_{i+1}} \Phi_v dd \quad (2.46)$$

Onde d_{i-1} e d_{i+1} correspondem respectivamente aos limites inferior e superior da classe de gotas representada pelo diâmetro d_i .

2.10.6 Distribuidores

Distribuidores são comumente utilizados no *design* de colunas mecanicamente agitadas por aumentarem o grau de dispersão nos compartimentos iniciais e possibilitarem tamanhos de gotas desejáveis a menores frequências de rotação do impulsor. Os distribuidores ainda proporcionam menores adversidades em parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, ao obterem-se menores variabilidades nas distribuições de tamanhos de gotas (KOCH; VOGELPOHL, 2001).

A Eq. 2.47 apresenta a correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) para o cálculo do diâmetro de Sauter médio em colunas *spray*. Segundo Kumar e Hartland (1999a), a Eq. 2.47 descreve satisfatoriamente diâmetros de Sauter em regiões imediatamente posteriores ao distribuidor de colunas mecanicamente agitadas. Na ausência de transferência de massa, a constante C_1 possui valor igual a 1,00.

$$d_{32,N} = \frac{C_1 D_N}{\frac{1}{\left(\frac{6\sigma}{\Delta\rho g D_N^2}\right)^{1/3}} + \frac{1}{4,15 \left(\frac{12\sigma}{\rho_d V_N^2 D_N}\right)^{0,73} \left[D_N \left(\frac{g\rho_d}{\sigma}\right)^{1/2} \right]^{0,62}}} \quad (2.47)$$

Para escoamentos com transferência de massa nas direções $c \rightarrow d$ e $d \rightarrow c$, a constante C_1 assume valores iguais a 1,00 e 1,05, respectivamente. A correlação foi ajustada a 743 dados experimentais, inerentes a 25 diferentes sistemas, os quais apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 10,7 % em relação às estimativas obtidas pela equação.

Para um distribuidor de dimensões conhecidas, i.e. número e diâmetro das perfurações, a velocidade de escoamento da fase dispersa em cada uma das perfurações é calculada segundo a Eq. 2.48.

$$V_N = \frac{Q_d}{A_N} \quad (2.48)$$

No dimensionamento de distribuidores são geralmente utilizadas perfurações com diâmetros compreendidos entre 1,3 mm e 6,4 mm, cuja especificação depende da possibilidade de obstrução e das propriedades físicas do sistema (ROBBINS; CUSACK, 1997). Velocidades de escoamento da fase dispersa nas perfurações podem ser estimadas a partir da correlação proposta

por Hughmark (1967), apresentada na Eq. 2.49, utilizada para a identificação de velocidades críticas.

$$V_{N,critica} = 2,94 \left(\frac{\sigma}{\rho_d D_N} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

A velocidade crítica corresponde ao valor acima do qual se tem a formação de *sprays*, caracterizados por gotas muito pequenas (KOCH; VOGELPOHL, 2001). Kumar e Hartland (1999a) sugerem a utilização de velocidades equivalentes a 0,90 dos valores críticos, por proporcionarem áreas interfaciais elevadas e distribuições com baixa variabilidade.

Após se determinar as velocidades de escoamento e os diâmetros das perfurações, o número de total de perfurações do distribuidor é calculado segundo a Eq. 2.50 (FRANK et al., 2008).

$$n_N = \frac{4Q_d}{V_N \pi D_N^2} \quad (2.50)$$

Para a estimativa de valores de *hold up* e velocidades de deslizamento em regiões imediatamente posteriores ao distribuidor de colunas mecanicamente agitadas, Kumar e Hartland (1999a) sugerem as correlações propostas por Kumar e Hartland (1995) e Kumar e Hartland (1994), respectivamente apresentadas nas Eqs. 2.51 e 2.52. Ambas as correlações foram ajustadas a partir de dados obtidos em colunas *spray*, em regimes de operação brandos (*loose packing regime*).

$$\phi_N = 1,32 \left[V_d \left(\frac{\rho_c}{g\sigma} \right)^{1/4} \right]^{1,39} \exp \left[3,08 V_c \left(\frac{\rho_c}{g\sigma} \right)^{1/4} \right] \left[d_{32,N} \left(\frac{g\rho_c}{\sigma} \right)^{1/2} \right]^{-0,74} \left[\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right]^{-1,06} \quad (2.51)$$

$$V_{slip,N} = 0,48 \left(\frac{g\eta_c}{\rho_c} \right)^{1/3} \left[d_{32,N} \left(\frac{\rho_c^2 g}{\eta_c^2} \right)^{1/3} \right]^{0,70} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \right)^{0,78} \left[V_d \left(\frac{\rho_c}{g\eta_c} \right)^{1/3} \right]^{-0,30} \quad (2.52)$$

As Eqs. 2.51 e 2.52 foram ajustadas a 933 dados experimentais, os quais apresentaram desvios relativos médios absolutos iguais a 14,1 % e 12,7 % em relação às estimativas obtidas pelas respectivas equações.

2.11 FENÔMENOS DE DISPERSÃO AXIAL (*AXIAL MIXING*)

Divergências em relação ao escoamento pistão ocorrem principalmente como consequência de fenômenos de dispersão axial, prejudiciais à eficiência de transferência de massa em colunas de extração líquido-líquido (KUMAR; HARTLAND, 1994).

Dentre os fenômenos de dispersão axial comumente correlacionados à dinâmica de colunas de extração líquido-líquido, o *back mixing* da fase contínua e o *forward mixing* da fase dispersa são utilizados com maior frequência em modelos descritivos de perfis axiais de concentração.

2.11.1 Mistura retroativa da fase contínua (*back mixing*) e modelo *Back flow*

O *back mixing* da fase contínua está principalmente relacionado à formação de turbilhões, decorrentes do escoamento circulatório e interações com os internos, que proporcionam o transporte axial de seus elementos em ambas as direções (MÍŠEK, 1994). Entretanto, o fenômeno pode ainda ser certificado sob baixos níveis de agitação, em razão de canalizações (*channelling*) e padrões de escoamento circulatórios induzidos pela fase dispersa (KUMAR; HARTLAND, 1994).

Embora seja verificado no passado um grande esforço de vários pesquisadores em desenvolver modelos de mistura retroativa para a fase dispersa, tal conceito encontra-se obsoleto e não deve ser utilizado para descrição das não idealidades de escoamento associadas a essa fase (MÍŠEK, 1994; KORCHINSKY, 1994; KUMAR; HARTLAND, 1994; KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Em modelos de mistura axial, utilizados para descrição de perfis de concentração da fase contínua, considera-se a existência de vazões com direção contrária e sobrepostas ao escoamento pistão. O coeficiente de dispersão axial, inversamente proporcional ao número de Péclet, caracteriza as não idealidades de escoamento (KUMAR; HARTLAND, 1994). A Eq. 2.53 apresenta a correlação proposta por Kumar e Hartland (1992) para o cálculo do coeficiente de dispersão axial médio da fase contínua em colunas de discos rotativos.

$$\bar{E}_c = \left(\frac{V_c h}{1 - \phi} \right) \left[0,42 + 0,29 \left(\frac{V_d}{V_c} \right) + \left\{ 1,26 \times 10^{-2} \left(\frac{N_R D_R}{V_c} \right) + \frac{13,38}{3,18 + \left(\frac{N_R D_R}{V_c} \right)} \right\} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{D_c}{D_R} \right)^{0,16} \left(\frac{D_c}{H} \right)^{0,10} \left(\frac{V_c D_R \rho_c}{\eta_c} \right)^{-0,08} e \right] \quad (2.53)$$

A correlação foi ajustada a 877 dados experimentais, determinados sob diversos níveis de agitação, os quais apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 18,9 % em relação às estimativas obtidas pela equação.

Ao utilizar modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas para a descrição de perfis axiais de *hold up*, Kumar e Hartland (1999a) sugerem a aplicação direta da Eq. 2.53 para o cálculo dos coeficientes de dispersão axial da fase contínua em cada um dos volumes de controle, embora a equação tenha sido ajustada a partir de valores de *hold up* médio.

As não idealidades de escoamento da fase contínua podem também ser representadas por razões de escoamento reverso (*backflow ratios*), amplamente utilizadas em modelos de dispersão axial. Kumar e Hartland (1999a) sugerem a utilização da Eq. 2.54, originalmente proposta por Hartland e Mecklenburgh (1966), para o cálculo da razão de escoamento reverso da fase contínua em cada um dos compartimentos.

$$\alpha_c = \frac{E_c (1 - \phi)}{V_c h} - 0,5 \quad (2.54)$$

Perfis de concentração da fase contínua podem ser estimados por meio do modelo de mistura retroativa (*Back flow model*), caracterizado por escoamentos reversos entre os compartimentos, os quais são considerados estágios não ideais e bem misturados.

A Figura 2 exibe uma representação esquemática em contracorrente de um modelo estagiado com mistura retroativa da fase contínua e direção de transferência de massa $d \rightarrow c$, onde a fase dispersa é a mais densa.

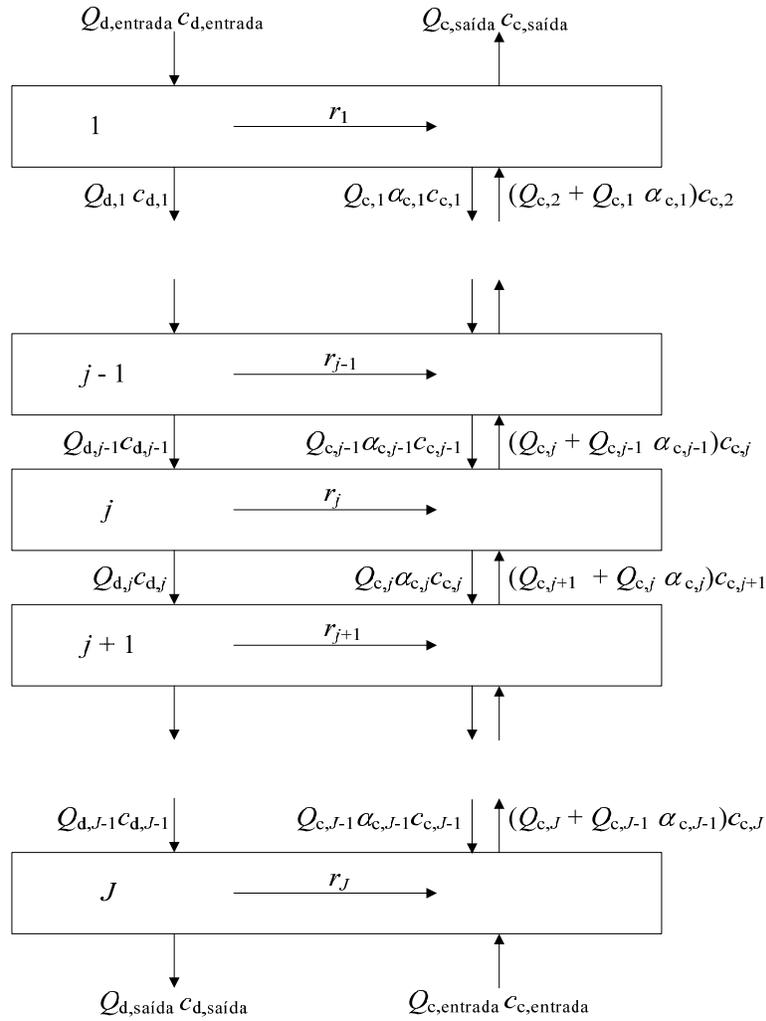


Figura 2. Modelo estagiado de transferência de massa com direção $d \rightarrow c$ e mistura retroativa da fase contínua, $\rho_d > \rho_c$.

Por meio da representação expressa na Figura 2, o balanço de massa do soluto no primeiro compartimento pode ser calculado segundo a Eq. 2.55, para o qual $c_{c,saída} = c_{c,1}$ e $Q_{c,saída} = Q_{c,1}$.

$$(Q_{c,j+1} + Q_{c,j} \alpha_{c,j}) c_{c,j+1} - Q_{c,j} \alpha_{c,j} c_{c,j} - Q_{c,saída} c_{c,saída} = -r_j, \text{ se } j = 1 \quad (2.55)$$

Onde r corresponde à taxa de transferência do soluto da fase dispersa para a contínua. Do segundo ao penúltimo compartimento, o balanço de massa do soluto pode ser calculado por meio da Eq. 2.56.

$$(Q_{c,j+1} + Q_{c,j} \alpha_{c,j}) c_{c,j+1} - [Q_{c,j} (1 + \alpha_{c,j}) + Q_{c,j-1} \alpha_{c,j-1}] c_{c,j} + Q_{c,j-1} \alpha_{c,j-1} c_{c,j-1} = -r_j, \text{ se } 2 < j < J-1 \quad (2.56)$$

Para o último compartimento, designado por J , o balanço de massa do soluto é expresso pela Eq. 2.57.

$$Q_{c,entrada}c_{c,entrada} - (Q_{c,j} + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1})c_{c,j} + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1}c_{c,j-1} = -r_j, \text{ se } j = J \quad (2.57)$$

As vazões da fase contínua são determinadas pelo balanço de massa em cada um dos compartimentos de acordo com as equações apresentadas a seguir. Entretanto, as Eqs. 2.58 a 2.60 mostram-se úteis em modelos nos quais as variações das vazões de ambas as fases são ponderadas. Contudo, em estudos de transferência de massa multicomponente, as Eqs. 2.58 a 2.60 podem ser facilmente obtidas por meio das Eqs. 2.55 a 2.57, uma vez que as densidades de misturas são numericamente equivalentes à soma das concentrações mássicas dos componentes.

$$(Q_{c,j+1} + Q_{c,j}\alpha_{c,j})\rho_{c,j+1} - Q_{c,j}\alpha_{c,j}\rho_{c,j} - Q_{c,saída}\rho_{c,saída} = -r_j, \text{ se } j = 1 \quad (2.58)$$

$$(Q_{c,j+1} + Q_{c,j}\alpha_{c,j})\rho_{c,j+1} - [Q_{c,j}(1 + \alpha_{c,j}) + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1}]\rho_{c,j} + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1}\rho_{c,j-1} = -r_j, \text{ se } 2 < j < J - 1 \quad (2.59)$$

$$Q_{c,entrada}\rho_{c,entrada} - (Q_{c,j} + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1})\rho_{c,j} + Q_{c,j-1}\alpha_{c,j-1}\rho_{c,j-1} = -r_j, \text{ se } j = J \quad (2.60)$$

Ao se considerar o transporte de duas ou mais espécies químicas, as concentrações e taxas de transferência de massa do soluto apresentadas nas Eqs. 2.55 a 2.57 são substituídas por matrizes coluna, cujos elementos correspondem aos valores verificados para cada um dos componentes. Conseqüentemente, as taxas de transferência de massa apresentadas nas Eqs. 2.58 a 2.60 devem ser substituídas pela soma dos valores quantificados para cada uma das espécies químicas.

2.11.2 Mistura proeminente da fase dispersa (*forward mixing*)

As não idealidades associadas ao escoamento da fase dispersa são principalmente explicadas por distribuições de velocidades em razão dos diferentes tamanhos de gotas, fenômeno denominado *forward mixing* (KORCHINSKY, 1994).

Velocidades de gotas, em função de seus diâmetros, podem ser calculadas por meio das equações explícitas de velocidade de deslizamento apresentadas nas Eqs. 2.30 ou 2.52. Entretanto, ao considerar que ambas as equações foram ajustadas a partir de valores de diâmetro

de Sauter médio, torna-se necessário a correção das estimativas. Kumar e Hartland (1999a) recomendam a utilização de um fator de escoamento, calculado como a seguir.

$$C_F = \frac{\frac{V_d}{\phi_j} + \frac{V_c}{(1-\phi_j)}}{\sum_{i=1}^m f_{i,j} V_{slip,i,j}} \quad (2.61)$$

Onde, $V_{slip,i,j}$ corresponde à estimativa da velocidade de deslizamento de uma classe de gotas com diâmetro d_i , no compartimento j , calculada por meio das Eqs. 2.30 ou 2.52.

Desta forma, a velocidade de escoamento dos elementos de uma determinada classe de gotas i , em relação a um referencial estacionário, é então calculada segundo a Eq. 2.62 (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

$$u_{i,j} = C_F V_{slip,i,j} - \frac{V_c}{(1-\phi_j)} \quad (2.62)$$

2.11.3 Balanço populacional de gotas (BPG)

Modelos fundamentados em balanços populacionais de gotas permitem estimativas mais concisas de parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa em colunas de extração líquido-líquido, ao descreverem as variações axiais das distribuições de tamanho dos elementos da fase dispersa (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Durante a passagem da fase dispersa por um volume de controle são verificados os seguintes fenômenos: transporte convectivo, quebra e coalescência de gotas. A Eq. 2.63 apresenta a forma completa do balanço populacional de gotas, que por sua vez consiste em uma equação integro-diferencial parcial, cuja solução é somente possível por meio de métodos numéricos (COULALOGLOU; TAVLARIDES, 1977; LASO; STEINER; HARTLAND, 1987). A equação considera as interações de gotas de volume v com todos os demais elementos presentes na dispersão, designados por v' .

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} [n(t) \Phi_n(v, t)] &= \int_v^{v_{\max}} \beta(v', v) v(v') b(v') n(t) \Phi_n(v', t) dv' - b(v) n(t) \Phi_n(v, t) + \\
&+ n^0(t) \Phi_n^0(v, t) - n(t) \Phi_n(v, t) \vartheta(v) - n(t) \Phi_n(v, t) \int_0^{v_{\max}-v} \xi(v, v') \zeta(v, v') n(t) \Phi_n(v', t) dv' + \quad (2.63) \\
&+ \int_0^{v/2} \xi(v-v', v') \zeta(v-v', v') n(t) \Phi_n(v-v', t) n(t) \Phi_n(v') dv'
\end{aligned}$$

Os dois primeiros termos do segundo membro da Eq. 2.63 correspondem respectivamente às taxas de formação e redução de gotas de volume v em razão dos fenômenos de quebra. O terceiro e quarto representam o transporte convectivo de gotas no volume de controle. Os últimos termos correspondem respectivamente às taxas de redução e formação de gotas de volume v em virtude dos fenômenos de coalescência (COULALOGLOU; TAVLARIDES, 1977). Os argumentos da Eq. 2.63 são definidos a seguir.

$n(t)$: número total de gotas no volume de controle ao instante t .

$n^0(t)$: número total de gotas que entram no volume de controle por unidade de tempo ao instante t (s^{-1}).

$\Phi_n(v, t)$: função densidade probabilidade das gotas no volume de controle ao instante t .

$\Phi_n^0(v, t)$: função densidade probabilidade das gotas que entram no volume de controle ao instante t .

$\beta(v', v)$: função densidade probabilidade das gotas geradas pela quebra de elementos de volume v' .

$v(v')$: número de gotas de volume v geradas pela quebra de elementos com volume v' .

$b(v')$: frequência de quebra de gotas de volume v' (s^{-1}).

$\zeta(v, v')$: frequência de colisão entre elementos de volume v e v' (s^{-1}).

$\xi(v, v')$: eficiência de coalescência entre elementos de volume v e v' .

$\zeta(v - v', v')$: frequência de colisão entre elementos de volume $v - v'$ e v' que proporcionam a formação de um elemento de volume v (s^{-1}).

$\xi(v - v', v')$: eficiência de coalescência entre elementos de volume $v - v'$ e v' que proporcionam a formação de um elemento de volume v .

$\vartheta(v)$: frequência de saída de gotas de volume v do volume de controle (s^{-1}).

Attarakih, Bart e Faqir (2004) apresentam uma revisão bem elaborada de possíveis métodos para a solução de balanços populacionais de gotas em estado transiente, bem como um modelo que descreve a formação de gotas com volume diferente dos representativos da distribuição inicial, ao possibilitar interações entre os elementos de todas as classes.

Mesmo sob condições permanentes, a Eq. 2.63 apresenta solução apenas por meio de métodos numéricos e ao se utilizar funções especiais para a descrição da quebra e coalescência de gotas (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Laso, Steiner e Hartland (1987) descrevem uma solução simplificada para Eq. 2.63, na qual as gotas são atribuídas a classes geometricamente discretas, com volumes característicos calculados segundo a Eq. 2.64.

$$v_i = 2^{i-1} v_1 \quad (2.64)$$

Logo, o volume característico de uma determinada classe de gotas equivale ao dobro da classe anterior. Os limites inferior e superior de cada uma das classes são calculados por meio da relação expressa a seguir.

$$v_1 \sqrt{2^{2i-3}} < v_i < v_1 \sqrt{2^{2i-1}} \quad (2.65)$$

Segundo a solução proposta por Laso, Steiner e Hartland (1987), a quebra de uma gota é caracterizada pela formação de duas gotas de igual volume, i.e. $\nu(v') = 2$, cuja distribuição é descrita pelo delta de Dirac, ou seja, $\beta(v', v) = \delta_{\text{Dirac}}(v - v/2)$. A coalescência é por sua vez permitida apenas entre elementos de uma mesma classe. As funções de frequência de quebra e coalescência apresentadas na Eq. 2.63 são então substituídas por formas discretas correspondentes, expressas a seguir.

$$Br_i = b(v_i) \quad (2.66)$$

$$Cr_i = \xi(v_i, v_i)\zeta(v_i, v_i) \quad (2.67)$$

Apesar da elevada simplicidade do modelo proposto por Laso, Steiner e Hartland (1987), os resultados obtidos foram muito similares aos determinados pela solução numérica da Eq. 2.63 por meio dos métodos de Monte Carlo, que indiscutivelmente necessitam de um tempo computacional muito superior.

A partir das considerações propostas por Laso, Steiner e Hartland (1987), a equação do balanço populacional de gotas, em regime permanente, se reduz à forma apresentada na Eq. 2.68, para uma classe de gotas i , em um compartimento j (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

$$\begin{aligned} Au_{i,j-1}f_{i,j-1}\phi_{j-1} - Au_{i,j}f_{i,j}\phi_j + \frac{2(Ah)^2 Cr_{i-1,j}f_{i-1,j}^2\phi_j^2}{v_{i-1}} - \frac{2(Ah)^2 Cr_{i,j}f_{i,j}^2\phi_j^2}{v_i} + \\ + AhBr_{i+1,j}f_{i+1,j}\phi_j - AhBr_{i,j}f_{i,j}\phi_j = 0 \end{aligned} \quad (2.68)$$

O sistema de equações resultante do balanço populacional para as m diferentes classes de gotas pode ser disposto na forma matricial expressa a seguir (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

$$[b](X) = (Y) \quad (2.69)$$

Onde $[b]$ corresponde a uma matriz tridiagonal $m \times m$, cujos elementos são calculados por meio das Eqs. 2.70 a 2.74.

$$b_{i,i-1} = \frac{2(Ah)^2 Cr_{i-1,j}f_{i-1,j}\phi_j}{v_{i-1}}, \text{ se } 2 < i < m \quad (2.70)$$

$$b_{i,i} = -Au_{i,j} - AhBr_{i,j} - \frac{2(Ah)^2 Cr_{i,j}f_{i,j}\phi_j}{v_i}, \text{ se } 2 < i < m - 1 \quad (2.71)$$

$$b_{i,i+1} = AhBr_{i+1,j}, \text{ se } 1 < i < m - 1 \quad (2.72)$$

$$b_{1,1} = -Au_{1,j} - \frac{2(Ah)^2 (Cr)_{1,j}f_{1,j}\phi_j}{v_i} \quad (2.73)$$

$$b_{m,m} = -Au_{m,j} - AhBr_{m,j} \quad (2.74)$$

Os elementos $b_{1,1}$ e $b_{m,m}$ são calculados de forma distinta aos demais por se desconsiderar a quebra da menor classe de gotas e a coalescência da maior classe de gotas.

Os elementos das matrizes coluna X e Y são definidos pelas Eqs. 2.75 e 2.76.

$$X_i = f_{i,j} \phi_j \quad (2.75)$$

$$Y_i = -Au_{i,j-1} f_{i,j-1} \phi_{j-1} \quad (2.76)$$

Para a solução de balanços populacionais de gotas, as taxas de quebra e coalescência devem ser descritas em função das propriedades físicas dos sistemas e condições operacionais dos equipamentos. Entretanto, a literatura dispõe de poucas equações, que necessitam da correlação de suas constantes a dados experimentais. Equações para o cálculo de taxas de coalescência são encontradas ainda com menor frequência, muito provavelmente em razão da maior dificuldade de se quantificar tal fenômeno.

As Eqs. 2.77 e 2.78 apresentam as correlações propostas por Kentish (1996), citadas por Kumar e Hartland (1999a), para obtenção de estimativas de taxas de coalescência e quebra de gotas em colunas Kühni.

$$Cr_{i,j} = 4,17 \times 10^{-13} \frac{u_{i,j}}{h} \phi_j^{-1/3} \left(\frac{v_i}{D_R^3} \right)^{0,56} \quad (2.77)$$

$$Br_{i,j} = \begin{cases} C_{1K} N_R u_{i,j} \exp \left[-C_{2K} \frac{\sigma}{\rho_c v_i^{5/9}} \frac{(1 + \phi_j)^2}{\epsilon^{2/3}} \right], & \text{se } \frac{\rho_c v_i^{5/9} \epsilon^{2/3}}{\sigma (1 + \phi_j)^2} \geq 0,035 \\ 0, & \text{se } \frac{\rho_c v_i^{5/9} \epsilon^{2/3}}{\sigma (1 + \phi_j)^2} < 0,035 \end{cases} \quad (2.78)$$

Para o cálculo de taxas de quebra em colunas de discos rotativos, Kumar e Hartland (1999a) sugerem a utilização de valores de C_{1K} e C_{2K} iguais a 3,00 e 0,25, embora que para esse tipo específico de equipamento nenhum resultado experimental tenha sido avaliado pela equação. Segundo Kumar e Hartland (1999a), taxas de coalescência calculadas por meio da Eq. 2.77 foram demasiadamente elevadas e apenas mostraram ser aplicáveis sob circunstâncias próximas às utilizadas por Kentish (1996).

Schmidt et al. (2006) apresentam uma função para a estimativa de taxas de quebra e um modelo teórico para o cálculo de taxas de coalescência em colunas de discos rotativos. Contudo, ambas as equações necessitam da correlação de suas constantes às condições operacionais do equipamento, além de se apresentarem em formas mais complexas do que às propostas por Kentish (1996).

2.12 FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para a seleção de condições operacionais, bem como dimensionamento de alturas de colunas de extração líquido-líquido, torna-se imprescindível a descrição das não idealidades de escoamento de ambas as fases sinergicamente ao transporte de massa dos componentes.

2.12.1 Transferência de massa em sistemas binários monofásicos

As taxas de transferência de um soluto, em regiões compreendidas entre o seio e a interface de uma determinada fase, estão associadas a dois mecanismos independentes designados difusão molecular e difusão turbulenta (PRATT, 1983).

Em sistemas líquidos, a difusão molecular é proporcionada por gradientes de potencial químico que possibilitam o transporte relativo entre os componentes. A difusão turbulenta é por sua vez caracterizada pela formação de turbilhões de magnitude macroscópica, cuja intensidade está relacionada às condições operacionais do equipamento. Contudo, a difusão molecular possui maior influência nas taxas de transferência de massa em regiões próximas à interfaces, uma vez que os fenômenos associados à difusão turbulenta são parcialmente reprimidos (PRATT, 1983).

O fluxo unidimensional de difusão molecular do componente 1 de uma mistura binária monofásica, em coordenadas retangulares, pode ser representado pela primeira lei de Fick, expressa pela Eq. 2.79.

$$J_1 = -D_{12} \frac{dc_1^x}{dz} \quad (2.79)$$

Onde D_{12} representa o coeficiente de difusão e dc_1^x/dz o gradiente de concentração molar do componente 1 na direção z . Exceto em alguns casos particulares, o fluxo total de cada um dos componentes difere de seus respectivos fluxos por difusão molecular, em razão da

sobreposição de fenômenos de transporte convectivo. Deste modo, o fluxo por difusão molecular pode ser expresso pelas velocidades médias de difusão dos componentes em relação a um referencial estacionário, como apresentado na Eq. 2.80.

$$J_1 = c_1^x(v_1 - v_r) \quad (2.80)$$

Onde v_1 corresponde a velocidade molar média de difusão do componente 1 e v_r a velocidade relativa molar média entre as espécies 1 e 2, calculada segundo a Eq. 2.81.

$$v_r = x_1 v_1 + x_2 v_2 \quad (2.81)$$

A partir da combinação das Eq. 2.79 a 2.81, determina-se a expressão apresentada a seguir, cujos termos do segundo membro correspondem às contribuições por transporte convectivo e difusão molecular, respectivamente.

$$N_1 = x_1(N_1 + N_2) - D_{12}c_t^x \frac{dx_1}{dz} \quad (2.82)$$

As equações de continuidade em coordenadas retangulares para ambos os componentes se reduzem às formas apresentadas nas Eqs. 2.83 e 2.84, ao considerar difusão unidimensional e em regime permanente.

$$\frac{dN_1}{dz} = 0 \quad (2.83)$$

$$\frac{dN_2}{dz} = 0 \quad (2.84)$$

Uma vez que os fluxos dos componentes são constantes, a Eq. 2.82 pode ser integrada a partir da adimensionalização do comprimento do filme, i.e. $z^* = z/\lambda$, ao se considerar D_{12} e c_t^x invariáveis ao longo da direção de transporte. A Eq. 2.85 apresenta o fluxo molar associado ao componente 1, para condições de contorno iguais a $x_1 = x_1$ em $z^* = 0$ e $x_1 = x_{1,interface}$ em $z^* = 1$. O limite inferior de integração x_1 representa a fração molar do componente 1 no seio da fase.

$$N_1 = \left(\frac{D_{12}c_t^x}{\lambda} \right) \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \ln \left[\frac{N_1/(N_1 + N_2) - x_{1,interface}}{N_1/(N_1 + N_2) - x_1} \right] \quad (2.85)$$

Os fluxos molares dos componentes são determinados por meio da Eq. 2.85 e pela taxa relativa de transporte entre as espécies 1 e 2, equivalente à razão $N_1/(N_1+N_2)$.

Em sistemas líquidos, as taxas relativas de transporte entre as espécies são geralmente consideradas iguais a 1, ou seja, o soluto se transfere através de um meio estagnado ($N_2 = 0$). Tal aproximação é freqüentemente aplicada a sistemas parcialmente miscíveis, onde as fases se encontram saturadas pelos demais componentes diferentes do soluto, i.e. $N_1/\Sigma N_i = 1$ (PRATT, 1983).

Os fluxos associados aos diferentes componentes podem ser expressos por meio de unidades mássicas, sendo necessário apenas a conversão das frações molares a mássicas, ao considerar difusão em solvente estagnado. A Eq. 2.85 pode ser descrita em uma forma mais conveniente, apresentada a seguir.

$$\hat{N}_1 = k(c_1 - c_{1,\text{interface}}) \quad (2.86)$$

Onde \hat{N}_1 representa o fluxo mássico do componente 1 e k o coeficiente individual de transferência de massa da fase, calculado segundo a Eq. 2.87, para a condição de solvente estagnado ($N_2 = 0$).

$$k = \frac{D_{12} [\ln(1 - w_{1,\text{interface}}) - \ln(1 - w_1)]}{\lambda(w_1 - w_{1,\text{interface}})} \quad (2.87)$$

Embora expressas em coordenadas retangulares, as equações apresentadas nesta seção podem ser utilizadas para a descrição da transferência de massa de elementos com geometria esférica, tais como gotas, uma vez que as espessuras dos filmes são muito inferiores que suas dimensões.

2.12.2 Transferência de massa entre fases binárias e teoria dos dois filmes de Whitman

A teoria dos dois filmes, originalmente proposta por Whitman (1924), possui dois postulados. O primeiro considera que as resistências à transferência de massa se localizam em dois filmes estagnados, separados por uma interface, através dos quais o soluto se transfere por difusão. O segundo postulado pondera que as concentrações do soluto se encontram em equilíbrio na interface (PRATT, 1983).

Uma vez que não existe acúmulo de massa nos filmes, o fluxo mássico do soluto é calculado segundo a Eq. 2.88.

$$\hat{N} = k_d (c_d - c_{d,interface}) \quad (2.88)$$

Logo,

$$k_d (c_d - c_{d,interface}) = k_c (c_{c,interface} - c_c) \quad (2.89)$$

Em razão da dificuldade de se obter dados experimentais de concentrações interfaciais, ou mesmo estimativas confiáveis a partir dos valores de k_d e k_c , a utilização de coeficientes globais de transferência de massa mostra-se como uma alternativa satisfatória, sobretudo em sistemas que apresentam relações de equilíbrio do soluto aproximadamente lineares. O fluxo mássico do soluto calculado por meio do coeficiente global de transferência de massa da fase dispersa é expresso a seguir.

$$\hat{N} = K_d (c_d - c_d^*) \quad (2.90)$$

Onde c_d^* representa a concentração do soluto na fase dispersa em equilíbrio com a concentração verificada no seio da fase contínua. O coeficiente global de transferência de massa da fase dispersa é por sua vez calculado segundo a Eq. 2.91.

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{mk_c} \quad (2.91)$$

Onde m corresponde ao coeficiente de distribuição do soluto em relações de equilíbrio lineares. Desta forma, pela teoria dos 2 filmes de Whitman, a taxa de variação da concentração do soluto de uma classe de gotas de volume v_i é expressa pela Eq. 2.92 (KUMAR; HARTLAND, 1999b).

$$v_i \frac{dc_{d,i,j}}{dt} = -K_{d,i,j} \pi d_i^2 (c_{d,i,j} - c_{d,i,j}^*) \quad (2.92)$$

Ao integrar a Eq. 2.92 em condições de contorno iguais a $c_{d,i,j}^0$ em $t = 0$ e $c_{d,i,j}^h$ em $t = h/u_{i,j}$, a concentração associada à classe de gotas i , ao final do compartimento j , pode ser calculada segundo a Eq. 2.93.

$$c_{d,i,j}^h = (c_{d,i,j}^0 - c_{d,i,j}^*) \exp\left(-\frac{6K_{d,i,j}h}{d_i u_{i,j}}\right) + c_{d,i,j}^* \quad (2.93)$$

Kumar e Hartland (1999a) sugerem que a taxa de transferência do soluto em um determinado compartimento j , necessária para os balanços de massa da fase contínua de acordo com o modelo *Back flow*, seja calculada pela forma expressa a seguir.

$$r_j = Q_d (c_{d,j-1} - c_{d,j}) \quad (2.94)$$

Onde $c_{d,j-1}$ e $c_{d,j}$ representam as concentrações médias do soluto verificadas ao final dos compartimentos $j-1$ e j , calculadas como exemplificado pela Eq. 2.95.

$$c_{d,j} = \sum_{i=1}^m f_{i,j} c_{d,i,j}^h \quad (2.95)$$

Em razão do complexo padrão de escoamento desenvolvido em colunas de extração líquido-líquido e incertezas associadas às espessuras exatas dos filmes, torna-se necessário a correlação dos coeficientes individuais de transferência de massa às propriedades físicas dos sistemas, geometria interna e condições operacionais dos equipamentos.

As Eqs. 2.96 a 2.99 apresentam as correlações recomendadas por Kumar e Hartland (1999b) para o cálculo dos números de Sherwood das fases contínua e dispersa em colunas de discos rotativos, as quais consideram os efeitos de oscilação de forma e circulação interna de gotas.

$$\frac{Sh_{c,i}/(1-\phi_j) - Sh_{c,i,\text{rígido}}}{Sh_{c,i,\infty} - Sh_{c,i}/(1-\phi_j)} = 5,26 \times 10^{-2} Re_i^{1/3+6,59 \times 10^{-2} Re_i^{1/4}} Sc_c^{1/3} \left(\frac{C_F V_{\text{slip},i} \eta_c}{\sigma}\right)^{1/3} \left(\frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d}\right)^{1,1} \quad (2.96)$$

$$Sh_{c,i,\infty} = 50 + 2 \sqrt{\frac{Re_i Sc_c}{\pi}} \quad (2.97)$$

$$Sh_{c,i,\text{rígido}} = 2,43 + 0,775 Re_i^{1/2} Sc_c^{1/3} + 0,0103 Re_i Sc_c^{1/3} \quad (2.98)$$

$$Sh_{d,i} = 17,7 + \frac{3,19 \times 10^{-3} (Re_i Sc_d^{1/3})^{1,7}}{1 + 1,43 \times 10^{-2} (Re_i Sc_d^{1/3})^{0,7}} \left(\frac{\rho_d}{\rho_c}\right)^{2/3} \left(\frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d}\right)^{2/3} \quad (2.99)$$

Onde os números de Schmidt das fases contínua e dispersa são apresentados nas Eqs. 2.100 e 2.101.

$$Sc_c = \frac{\eta_c}{\rho_c D_c} \quad (2.100)$$

$$Sc_d = \frac{\eta_d}{\rho_d D_d} \quad (2.101)$$

O número de Reynolds de sistemas multiparticulados, para uma determinada classe de gotas i , é calculado segundo a Eq. 2.102.

$$Re_i = \frac{d_i C_F V_{slip,i} \rho_c}{\eta_c} \quad (2.102)$$

Após se quantificar os números de Sherwood associados a ambas as fases, os coeficientes individuais de transferência de massa referentes à classe de gotas i podem ser calculados segundo as Eqs. 2.103 e 2.104.

$$k_{c,i} = \frac{Sh_{c,i} D_c}{d_i} \quad (2.103)$$

$$k_{d,i} = \frac{Sh_{d,i} D_d}{d_i} \quad (2.104)$$

2.12.3 Transferência de massa em sistemas multicomponentes monofásicos

Em teorias de difusão multicomponente, as interações cinéticas entre os diferentes componentes da mistura são ponderadas, as quais podem proporcionar fenômenos de difusão osmótica, caracterizados por fluxos positivos para gradientes de potencial químico nulos ou negativos. A seguir são apresentadas equações para a solução da difusão multicomponente em sistemas líquidos monofásicos não ideais, dispostas em formas matriciais descritas por Taylor e Krishna (1993), as quais foram posteriormente aplicadas à teoria dos dois filmes de Whitman de acordo com procedimentos propostos por esses autores, apresentados na seção 2.12.4.

Alternativamente à lei de Fick, fluxos de transferência de massa multicomponente podem ser quantificados por meio das relações de Maxwell-Stefan. Entretanto, os fluxos de difusão molecular descritos por ambas as equações constitutivas apresentam uma relação estreita, como pode ser verificado nas Eqs. 2.105 e 2.106.

$$(J) = -c_i^x [B]^{-1} [\Gamma] \frac{d(x)}{dz} \quad (2.105)$$

$$(J) = -c_i^x [D] \frac{d(x)}{dz} \quad (2.106)$$

Logo, os coeficientes de difusão de Fick podem ser expressos em função dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan, ao se considerar as não idealidades de comportamento do sistema, como apresentado na Eq. 2.107.

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (2.107)$$

Onde $[B]$ representa uma matriz quadrada $n-1 \times n-1$, cujos elementos são calculados como a seguir.

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}^{MS}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{D_{ik}^{MS}} \quad (2.108)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}^{MS}} - \frac{1}{D_{in}^{MS}} \right), \text{ se } i \neq j \quad (2.109)$$

Taylor e Krishna (1993) sugerem a seguinte equação para o cálculo dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan para misturas multicomponentes, ao obedecer às pressuposições de simetria, i.e. $D_{ij}^{MS} = D_{ji}^{MS}$, que evitam descontinuidades nas difusividades do sistema.

$$D_{ij}^{MS} = D_{ij}^{\circ} \frac{(1+x_j-x_i)}{2} D_{ji}^{\circ} \frac{(1+x_i-x_j)}{2} \quad (2.110)$$

Os coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan restringem-se à descrição do arraste friccional proporcionado pelas interações cinéticas entre os diferentes componentes (PRATT, 1983). Deste modo, sobretudo em misturas líquidas, deve-se considerar os efeitos relacionados aos fenômenos de atração e repulsão moleculares, representados por meio de fatores termodinâmicos. Os elementos da matriz de fatores termodinâmicos são definidos pela Eq. 2.111.

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_k, \forall k \neq j \text{ e } k \neq n} \quad (2.111)$$

O Anexo A apresenta as equações descritas por Taylor e Krishna (1993) para o cálculo da matriz de fatores termodinâmicos de sistemas multicomponentes por meio de parâmetros de interação binários do modelo NRTL.

Ao considerar que apenas $n-1$ gradientes de potencial químico são independentes, a forma generalizada do transporte unidimensional multicomponente de Maxwell-Stefan pode ser expressa pela Eq. 2.112.

$$\sum_{k=1}^{n-1} \Gamma_{ik} \frac{dx_k}{dz} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_i N_k - x_k N_i}{c_i^x D_{ik}^{MS}}, \text{ se } i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.112)$$

Sob circunstâncias de difusão permanente, a Eq. 2.112 pode ser integrada a partir da adimensionalização do comprimento do filme e ao se considerar difusividades, coeficientes de atividade e concentrações totais constantes ao longo da direção de transporte dos componentes. Após se realizar algumas operações matriciais e devidas substituições, a equação resultante da integração da Eq. 2.112 pode ser expressa como a seguir (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

$$(N) = c_i^x [\beta][k][E](\Delta x) \quad (2.113)$$

Sendo que,

$$(N) = [\beta](J) \quad (2.114)$$

Ao considerar que existem n fluxos de difusão totais N_i independentes, a solução do sistema de equações representado pela Eq. 2.113 é quantificada a partir do conhecimento das taxas relativas de transporte entre os componentes, uma vez que são verificados apenas $n-1$ fluxos de difusão molecular J_i independentes. Tal condição é denominada por Taylor e Krishna (1993) como problema inicial (*Bootstrap problem*).

Taylor e Krishna (1993) apresentam soluções para diferentes simplificações com importância prática, a citar: difusão de Stefan, difusão equimolar e difusão a taxas relacionadas. Para o caso particular de difusão de Stefan, no qual o fluxo de difusão de um dos componentes é nulo, os elementos da matriz *bootstrap* $[\beta]$ são calculados como a seguir, ao se considerar a composição verificada no seio da fase.

$$\beta_{ij} = \delta_{ij} + \frac{x_i}{x_n} \quad (2.115)$$

Onde o subscrito n designa o componente estagnado.

A matriz dos coeficientes individuais de transferência de massa pode ser calculada a partir de correlações empíricas em função das propriedades físicas do sistema, geometria interna

e condições operacionais do equipamento. Para tanto, os números característicos de Schmidt são quantificados por meio dos $n-1$ autovalores da matriz $[D]$, como apresentado na Eq. 2.116.

$$\tilde{Sc}_i = \frac{\eta}{\rho \tilde{D}_i} \quad (2.116)$$

Após o cálculo dos números característicos de Sherwood por meio de correlações empíricas, ao se utilizar os números característicos de Schmidt, os autovalores da matriz dos coeficientes individuais de transferência de massa de um elemento de diâmetro d são calculados segundo a Eq. 2.117.

$$\tilde{k}_i = \frac{\tilde{Sh}_i \tilde{D}_i}{d} \quad (2.117)$$

A matriz dos coeficientes individuais de transferência de massa é então calculada por meio da Eq. 2.118, ao assumir que sua matriz modal equivale à quantificada para a matriz dos coeficientes de difusão de Fick, cujas colunas correspondem aos autovetores da matriz $[D]$, determinados por meio de seus $n-1$ autovalores.

$$[k] = [\tilde{D}][\tilde{k}][\tilde{D}]^{-1} \quad (2.118)$$

Onde $[\tilde{k}]$ corresponde a uma matriz diagonal, cujos elementos representam os $n-1$ autovalores da matriz $[k]$. A matriz dos números de Sherwood é calculada segundo a Eq. 2.119.

$$[Sh] = [k]^{-1} d [D]^{-1} \quad (2.119)$$

A matriz dos fatores de correção de fluxo $[\Xi]$ é determinada a partir da matriz de fatores de taxa, cujos elementos são calculados de acordo com as Eqs. 2.120 e 2.121.

$$\Phi_{ii} = -\frac{\lambda_{ii}}{c_t^x} \left(\frac{N_i}{D_{in}^{MS}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{N_k}{D_{ik}^{MS}} \right) \quad (2.120)$$

$$\Phi_{ij} = -\frac{\lambda_{ij} N_i}{c_t^x} \left(\frac{1}{D_{ij}^{MS}} - \frac{1}{D_{in}^{MS}} \right), \text{ se } i \neq j \quad (2.121)$$

Onde a matriz das espessuras dos filmes de transferência de massa de um elemento de diâmetro d pode ser estimada segundo a Eq. 2.122.

$$[\lambda] = d[Sh]^{-1} \quad (2.122)$$

Para misturas líquidas não ideais, Taylor e Krishna (1993) sugerem que a matriz de fatores de taxa seja multiplicada pela de fatores termodinâmicos, como apresentado na Eq. 2.123.

$$[\Theta] = [\Phi][\Gamma] \quad (2.123)$$

Uma vez determinados os elementos da matriz $[\Theta]$, os $n-1$ autovalores da matriz dos fatores de correção de fluxo são calculados pela Eq. 2.124.

$$\tilde{\Theta}_i = \frac{\tilde{\Theta}_i}{\exp(\tilde{\Theta}_i) - 1} \quad (2.124)$$

A matriz dos fatores de correção de fluxo é então estimada por meio da equação de expansão de Sylvester, como apresentado a seguir (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

$$[\Xi] = \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{\Theta}_i \left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} ([\Theta] - \tilde{\Theta}_j [I]) \right\} / \left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} (\tilde{\Theta}_i - \tilde{\Theta}_j) \right\} \quad (2.125)$$

2.12.4 Transferência de massa multicomponente entre fases de acordo com as pressuposições da teoria dos dois filmes de Whitman

Segundo Treybal (1963), em sistemas em que a fase a ser dispersa apresenta elevada viscosidade, é aconselhável a saturação pela fase contínua anteriormente à sua inserção em colunas de extração líquido-líquido. Tal procedimento tem como finalidade proporcionar maiores taxas de transferência de massa ao obterem-se reduções significativas das viscosidades e tensões interfaciais nos compartimentos iniciais, sobretudo em sistemas parcialmente miscíveis.

Para os sistemas avaliados neste trabalho, ao se considerar vazões de entrada da fase contínua compostas somente por etanol + água, torna-se impossível estimar as frações molares de triacilgliceróis da fase dispersa em equilíbrio com as da fase contínua nos compartimentos finais da coluna. Deste modo, o cálculo de fluxos de transporte multicomponente por meio de coeficientes globais de transferência da fase contínua mostra-se como uma alternativa mais coerente sob essas circunstâncias.

Ao se considerar os coeficientes globais de transferência de massa da fase contínua, os fluxos de transporte multicomponente são então calculados por meio da Eq. 2.126.

$$(N) = c_{t,c}^x [\beta_c] [K_c] (\Delta x_c) \quad (2.126)$$

Onde (Δx_c) é uma matriz coluna, cujos elementos correspondem aos gradientes de fração molar dos $n-1$ componentes, calculados de acordo com a teoria dos 2 filmes de Whitman, como apresentado a seguir.

$$\Delta x_{i,c} = x_{i,c}^* - x_{i,c} \quad (2.127)$$

Onde $x_{i,c}^*$ representa a fração molar do componente i na fase contínua em equilíbrio com a fração molar verificada no seio da fase dispersa.

A matriz dos coeficientes globais de transferência de massa da fase contínua é estimada a partir da Eq. 2.128, ao se considerar as pressuposições ponderadas à teoria dos 2 filmes de Whitman.

$$[K_c]^{-1} [\beta_c]^{-1} = \frac{c_{t,c}^x}{c_{t,d}^x} [M] [\Xi_d]^{-1} [k_d]^{-1} [\beta_d]^{-1} + [\Xi_c]^{-1} [k_c]^{-1} [\beta_c]^{-1} \quad (2.128)$$

As matrizes dos coeficientes individuais de transferência de massa de ambas as fases, representadas por $[k_c]$ e $[k_d]$, podem ser calculadas por meio de correlações empíricas, como as propostas por Kumar e Hartland (1999b), ao se utilizar os procedimentos descritos na seção 2.12.3.

Após o cálculo do segundo membro da equação 2.128, representado por $[W]$, a matriz dos coeficientes globais de transferência de massa da fase contínua é estimada por meio da Eq. 2.129.

$$[K_c] = [\beta_c]^{-1} [W]^{-1} \quad (2.129)$$

Os elementos da matriz das constantes de equilíbrio $[M]$ são definidos a seguir.

$$M_{ij} = \frac{\partial x_{i,c}^*}{\partial x_{j,d}} \quad (2.130)$$

Deste modo, a matriz $[M]$ pode ser estimada por meio da matriz dos fatores termodinâmico associados à fase dispersa, como apresentado na Eq. 2.131.

$$[M] = [m][\Gamma_d] \quad (2.131)$$

Onde $[m]$ é uma matriz diagonal $n-1 \times n-1$, cujos elementos correspondem aos coeficientes de distribuição dos diferentes componentes em base molar, calculados segundo a Eq. 2.132.

$$m_{ii} = \frac{x_{i,c}^*}{x_{i,d}} \quad (2.132)$$

Contudo, em nenhum dos procedimentos apresentados por Taylor e Krishna (1993) encontram-se funções específicas para o cálculo de concentrações e taxas de transferência multicomponente em colunas de extração líquido-líquido. Deste modo, equações foram derivadas para essa finalidade, as quais são devidamente descritas nas seções 4.2.7 e 5.2.2.

3 MATERIAIS

3.1 REAGENTES

- Ácido linoléico comercial (MP Biomedicals LLC);
- Água deionizada Milli-Q (Millipore);
- Biftalato de potássio (Nuclear);
- Clorofórmio (Merck);
- Ésteres metílicos (Nu-Check);
- Etanol anidro (Merck);
- Éter etílico (Ecibra);
- Hidróxido de sódio (Merck);
- Metanol (Merck);
- Óleo de soja refinado (Cargill);
- Padrão volumétrico Hydranal[®] (Riedel de Haën);
- Reagente Karl Fischer (Merck).

3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético (Ika Werke, modelo RH-KT/C);
- Balança analítica (Precisa, modelo XT220A);
- Banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-55);
- Banho termostático (Julabo, modelo ED-5);
- Células de equilíbrio (Suprilab);
- Cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 6850);
- Densímetro capilar (Anton Paar, modelo DMA 4500);
- Estufa com circulação de ar (Marconi, modelo MA-035/3);
- Tensiômetro de gota rotativa (Krüss, modelo Site 100);
- Titulador automático (Metrohm, modelo Titrando 808);
- Titulador Karl Fisher (Metrohm, modelo 701 KF Titrino);
- Viscosímetro de esfera descendente (Anton Paar, modelo AMVn).

4 MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE

Composições de fases, propriedades físicas e de transporte de misturas compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K foram determinadas por meio de amostras em equilíbrio, utilizando-se células similares à descrita por Silva, Coimbra e Meirelles (1997).

Misturas binárias compostas por etanol + água, com frações mássicas de água (w_{4s}) iguais a 5,00 %, 8,00 %, 11,00 % e 14,00 %, foram gravimetricamente formuladas pela adição de etanol anidro (Merck), com teor de pureza superior a 99,9 %, à água deionizada Milli-Q (Millipore). Para cada um dos solventes preparados, dados de equilíbrio e propriedades físicas de sistemas compostos por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K foram determinados a frações mássicas de ácidos graxos livres no ponto de mistura próximas a 0,03 %, 1,00 % e 2,00 %.

4.1.1 Composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial

As composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial foram determinadas por cromatografia de fase gasosa, conforme o procedimento AOCS Ce 1-62 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1988).

Previamente às análises cromatográficas, as amostras foram convertidas a ésteres metílicos, segundo o método proposto por Hartman e Lago (1973) e em seguida analisadas pela injeção de 1,0 μL em cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 6850), dotado de coluna capilar (Agilent, modelo DB-23), 60 m \times 0,25 mm, com revestimento interno de 0,25 μm de espessura, composto por cianopropilsiloxano e metilpolisiloxano (1:1).

Inicialmente, a temperatura da coluna foi conservada a 383,2 K por 5 min e posteriormente, a taxas de 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, elevada a 488,2 K, temperatura na qual foi mantida por mais 24 min. Hélio foi utilizado como gás carreador à vazão de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade linear de 24,0 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Em todas as determinações foram utilizadas temperaturas de injeção e detecção iguais a 523,2 K e 553,2 K, respectivamente.

Os ésteres metílicos foram identificados ao comparar seus tempos de retenção com os obtidos por padrões externos (Nu-Check). As composições das amostras foram então determinadas pela normalização interna dos valores das áreas quantificadas nos cromatogramas.

4.1.2 Composições de fases em equilíbrio

Inicialmente, os componentes foram pesados em uma balança analítica, com resolução de 0,0001 g (Precisa, modelo XT220A) e o contato entre as fases intensificado por 15 min, utilizando-se um agitador magnético (Ika Werke, modelo RH-KT/C). A temperatura dos experimentos foi controlada por um banho termostático (Cole Parmer, modelo 12101-55), com resolução de 0,1 K. Após a formação de uma interface bem definida, amostras de cada uma das fases foram coletadas e a fração mássica de ácidos graxos livres determinada por titulação potenciométrica, segundo o método AOCS Ca 5a-40 modificado (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1988), utilizando-se um titulador automático (Metrohm, modelo Titrand 808), com resolução de 0,0001 mL.

A fração mássica de água das amostras foi determinada por titulação de Karl Fischer, como descrito no procedimento AOCS Ca 23-55 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1988), utilizando-se um titulador automático (Metrohm, modelo 701 KF Tritino), com resolução de 0,001 mL, sendo o título do reagente regularmente aferido pelo padrão volumétrico Hydranal[®] (Riedel de Haën). A fração de etanol das amostras foi quantificada ao se evaporar a mistura etanol + água em uma estufa com circulação de ar (Marconi, modelo MA-035/3), à pressão atmosférica e 383,2 K por 3 h, condições suficientes para que a mistura remanescente atingisse massa constante (SANAIOTTI et al., 2008). A fração mássica de triacilgliceróis foi então calculada por diferença. Todas as quantificações foram realizadas por meio de triplicatas de amostras.

4.1.3 Densidades

Um densímetro capilar (Anton Paar, modelo DMA 4500), com resolução de 0,01 kg·m⁻³, foi utilizado nas determinações das densidades das amostras de óleo de soja, ácido linoléico comercial e fases em equilíbrio. A temperatura dos experimentos foi controlada por um termostato inerente ao próprio equipamento, com resolução de 0,01 K. As quantificações foram indiretamente obtidas em função dos períodos de oscilação harmônica das amostras inseridas no

capilar. O equipamento foi regularmente aferido pelas densidades do ar e da água a 298,2 K, segundo procedimentos sugeridos pelo fabricante.

4.1.4 Viscosidades

As viscosidades das amostras de óleo de soja, ácido linoléico comercial e fases em equilíbrio foram determinadas por meio de um viscosímetro de esfera descendente (Anton Paar, modelo AMVn), com resolução de 0,001 s. Tubos capilares com 1,6 mm e 1,8 mm de diâmetro interno foram utilizados nas quantificações das amostras com maiores frações mássicas de etanol e componentes graxos, respectivamente. A temperatura dos experimentos foi controlada por um termostato inerente ao próprio equipamento, com resolução de 0,01 K. As viscosidades dinâmicas foram indiretamente obtidas em função dos tempos de queda de esferas com densidades iguais a $7650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, segundo a equação a seguir.

$$\eta_m = C_1(\rho_{\text{esfera}} - \rho_m)t \quad (4.1)$$

Em todas as quantificações foram adotados valores de C_1 sugeridos pelo fabricante, definidos em função do ângulo de avaliação e do diâmetro interno dos capilares.

4.1.5 Tensões interfaciais

Dados experimentais de tensão interfacial foram obtidos por meio de um tensiômetro de gota rotativa (Krüss, modelo Site 100), ao qual foi adaptado um dispositivo de mancais e buchas, necessário para operação em altas rotações, superiores a 7500 rpm (Krüss, SQ-set).

O capilar do equipamento foi preenchido pela fase oleosa e a temperatura controlada por um banho termostático (Julabo, modelo ED-5), com resolução de 0,1 K. Em todas as quantificações foram inseridos 8,0 μL da fase alcoólica e os diâmetros das gotas avaliados a 11000 rpm. Imagens foram tomadas após 1 min de operação do equipamento, tempo suficiente para que o equilíbrio girostático fosse alcançado, identificado pela estabilidade e ausência de movimentação da interface cilíndrica em relação às paredes do capilar.

As imagens obtidas através de uma câmera CCD (Toshiba, modelo CS-8310BCi), acoplada a uma lente de ampliação com 3,0 mm de distância focal, foram posteriormente analisadas no *software* DSA II (Krüss), no qual os diâmetros das gotas foram mensurados. Previamente às determinações, a escala de referência do *software* (em pixels/mm) foi calibrada

por meio de uma agulha com 0,696 mm de diâmetro, fornecida pelo próprio fabricante do equipamento. Este procedimento mostrou-se necessário em razão dos diferentes índices de refração proporcionados pelas distintas composições das amostras.

As tensões interfaciais experimentais foram indiretamente determinadas pela correlação de Vonnegut (1942), citada por Zuniga et al. (2006), apresentada na Eq. 4.2, por sua vez sugerida pelo próprio fabricante do equipamento.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2 d^3}{32} \quad (4.2)$$

Onde ω representa a velocidade angular do capilar e d o diâmetro da gota rotativa.

Em todos os ensaios, em virtude da alta rotação adotada, a razão entre o comprimento da gota e seu diâmetro equatorial foram superiores a 10. As condições sugeridas por Manning e Scriven (1977), i.e. $1/Fr < 1$ e $Bo < Ta$, nas quais o equilíbrio girostático é favorecido, foram igualmente satisfeitas.

4.1.6 Difusividades binárias à diluição infinita

Uma vez que nenhum dos coeficientes de difusão binários à diluição infinita foi determinado experimentalmente neste trabalho, foram utilizados dados existentes na literatura ou então valores calculados por meio das correlações propostas por Siddiqi e Lucas (1986) ou Umesí e Danner (1981).

Entretanto, para os binários que possuem triacilgliceróis e ácidos graxos livres como solutos, algumas das difusividades à diluição infinita, calculadas por diversas correlações além das apresentadas na seção 2.9.5, foram demasiadamente superestimadas. Deste modo, para que valores satisfatórios pudessem ser obtidos, as equações propostas por Siddiqi e Lucas (1986) e Umesí e Danner (1981) foram modificadas a partir da correlação de suas constantes empíricas a dados experimentais determinados para pares de componentes com solutos similares aos constituintes dos sistemas avaliados. Tal procedimento ainda se mostrou pertinente em razão das propriedades físicas e termoquímicas inerentes aos binários experimentais serem diferentes das verificadas para os pseudocomponentes avaliados neste trabalho.

A Tabela 1 apresenta dados experimentais de difusividades à diluição infinita, utilizados nas estimativas dos coeficientes de difusão binários para pares de componentes dos

sistemas avaliados neste trabalho, constituídos por triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

Tabela 1. Difusividades à diluição infinita experimentais utilizadas nas estimativas dos coeficientes de difusão binários para pares de componentes de sistemas constituídos por triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

Par ij	Soluto	Solvente	T/K	$10^{10} D_{ij}^{o,e} / m^2 \cdot s^{-1}$
21	ácido oléico	óleo de amendoim	403,2	4,20 ^a
13	trioleína	n-heptadecano	298,2	4,60 ^b
14	trioleína	n-heptadecano	298,2	4,60 ^b
23	ácido esteárico	etanol	298,2	6,50 ^c
24	trioleína	n-heptadecano	298,2	4,60 ^b

^a Smits (1976). ^b Amu (1981). ^c Liley et al. (1997).

As difusividades binárias apresentadas na Tabela 1 foram utilizadas nos ajustes das constantes das correlações propostas por Siddiqi e Lucas (1986) e Umesi e Danner (1981), tal como apresentado na Eq. 4.3.

$$C_{ij} = C_1 \frac{D_{ij}^{o,e}}{D_{ij}^{o,c}} \quad (4.3)$$

Onde C_1 representa a constante original das correlações sugeridas por Siddiqi e Lucas (1986) ou Umesi e Danner (1981), respectivamente iguais a $1,4595 \times 10^{-15}$ e $1,2764 \times 10^{-18}$. $D_{ij}^{o,c}$ corresponde às difusividades calculadas por meio dos valores originais das constantes empíricas das correlações.

4.1.7 Considerações para o cálculo de propriedades físicas e de transporte

Quando não citados especificamente, os desvios relativos absolutos entre as observações experimentais e os valores calculados foram estimados pela Eq. 4.4, onde Ψ representa uma propriedade arbitrária de uma mistura multicomponente.

$$ARD_{\Psi} = \frac{|\Psi^e - \Psi^c|}{\Psi^e} \quad (4.4)$$

Conseqüentemente, os desvios relativos médios absolutos foram calculados segundo a Eq. 4.5, onde n representa o número de observações experimentais.

$$AARD_{\Psi} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\Psi_i^e - \Psi_i^c|}{\Psi_i^e} \quad (4.5)$$

Nas correlações utilizadas para a estimativa das propriedades físicas e de transporte em função das composições de fases em equilíbrio, sistemas compostos por triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + etanol (3) + água (4) foram aproximados a sistemas pseudoternários, compostos por triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + solvente (5). Deste modo, em razão de desvios da idealidade experimentalmente conhecidos e descritos na literatura, etanol e água foram considerados um único pseudocomponente.

Viscosidades e densidades da mistura binária etanol + água a 298,2 K foram estimadas a partir de interpolações polinomiais de dados experimentais existentes na literatura (ARCE et al., 2008; REVENUE CANADA, 1996). Para o cálculo das propriedades físicas de misturas multicomponentes, frações mássicas de água em base livre de triacilgliceróis e ácidos graxos livres (w_4'), argumento dos polinômios previamente ajustados, foram utilizadas nas estimativas das propriedades da mistura etanol + água a 298,2 K, i.e. $\eta_5 = f(w_4')$ e $\rho_5 = f(w_4')$.

As propriedades físicas das fases em equilíbrio foram então correlacionadas a equações em função de suas composições, ponderadas ou não pelas propriedades de seus respectivos pseudocomponentes, e.g. $\Psi^c = f(x_1, \eta_1, x_2, \eta_2, x_5, \eta_5)$.

As Eqs. 4.6 a 4.8 apresentam algumas das relações entre as frações mássicas dos pseudocomponentes utilizadas em cálculos posteriores, igualmente aplicáveis às suas respectivas frações molares.

$$w_5 = w_3 + w_4 \quad (4.6)$$

$$w_4' = \frac{w_4}{w_3 + w_4} \quad (4.7)$$

$$w_4' + w_3' = 1 \quad (4.8)$$

Densidades, viscosidades e tensões interfaciais foram determinadas ao menos em triplicata e representadas juntamente com suas respectivas incertezas expandidas, calculadas segundo procedimentos descritos por Taylor e Kuyatt (1994), a significâncias de 95 % de probabilidade.

4.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS E ALGORITMOS.

Perfis de concentração, *hold up* e diâmetro de Sauter foram quantificados por 3 diferentes modelos, nos quais os fenômenos de mistura axial da fase contínua foram descritos pelas equações de *Back flow*, enquanto as não idealidades de escoamento da fase dispersa foram representadas por meio de balanços populacionais de gotas e pelo *forward mixing* de seus elementos.

Em razão da inexistência de dados experimentais de distribuição de tamanhos de gotas para os sistemas avaliados neste trabalho, bem como equações satisfatórias para a estimativa de taxas de coalescência, o balanço populacional de gotas desenvolvido por Laso, Steiner e Hartland (1987) foi utilizado nas avaliações subseqüentes, nas quais os fenômenos de coalescência foram preteridos. Contudo, tal aproximação permite descrever satisfatoriamente perfis de diâmetro de Sauter em colunas de discos rotativos, uma vez que os fenômenos de quebra de gotas são indiscutivelmente mais acentuados em relação aos de coalescência (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

Balanços populacionais de gotas e perfis de concentração foram determinados por meio dos algoritmos sugeridos por Kumar e Hartland (1999a). Entretanto, em virtude de incoerências e discrepâncias obtidas na reprodução de um exemplo resolvido pelos autores, modificações foram propostas, as quais são devidamente descritas na seção 5.2. As principais considerações que caracterizam cada um dos 3 modelos utilizados neste trabalho são apresentadas nas seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

4.2.1 Modelo 1

As considerações inerentes ao *modelo 1* são enumeradas a seguir.

1. Ambas as fases foram consideradas saturadas pelos componentes diferentes dos ácidos graxos livres (soluto).
2. Balanços populacionais de gotas e taxas de transferência do soluto foram calculados para volumes de controle equivalentes a Ah , ou seja, cada um dos compartimentos foi considerado um estágio não ideal, bem misturado.

3. A transferência de massa foi caracterizada pela difusão do soluto em meio estagnado.
4. As vazões de ambas as fases foram consideradas constantes, iguais à média aritmética de seus respectivos valores de entrada e saída. Nas simulações dos dados determinados por Pina (2001), as vazões de ambas as fases foram consideradas equivalentes aos seus respectivos valores de entrada, em virtude da indisponibilidade dos valores das vazões de saída.
5. As propriedades físicas e de transporte de ambas as fases foram consideradas constantes, equivalentes à média aritmética dos valores estimados para suas respectivas vazões de entrada e saída.

4.2.2 Modelo 2

As considerações 1 a 4 enunciadas para o *modelo 1* aplicam-se ao *modelo 2*. As demais considerações ponderadas ao *modelo 2* são enumeradas a seguir.

5. As propriedades físicas e de transporte dos elementos da fase dispersa foram consideradas equivalentes à média aritmética dos valores estimados para as suas respectivas concentrações de entrada e saída em cada um dos compartimentos, calculadas por meio de equações polinomiais simplificadas em função da concentração do soluto.
6. As variações das propriedades físicas e de transporte da fase contínua foram consideradas em cada um dos compartimentos.

4.2.3 Modelo 3

As considerações inerentes ao *modelo 3* são apresentadas a seguir.

1. Os fluxos de transferência de massa multicomponente foram calculados de acordo com as equações e procedimentos propostos por Taylor e Krishna (1993) para o caso particular de difusão de Stefan. Em todas as avaliações a água foi considerada o componente estagnado.
2. Balanços populacionais de gotas e taxas de transferência dos componentes foram calculados a partir de pequenos incrementos de altura, ou seja, cada um dos compartimentos foi subdividido em unidades de volume equivalentes a $A\Delta h$, as quais foram consideradas não

ideais e bem misturadas. Deste modo, uma coluna dotada de J compartimentos possui $Jh/\Delta h$ volumes de controle.

3. As variações das vazões de ambas as fases foram calculadas em cada uma das subdivisões dos compartimentos.
4. As variações das propriedades físicas de ambas as fases foram consideradas em cada um dos volumes de controle, calculadas diretamente por meio de correlações em função de suas composições.
5. As propriedades físicas dos elementos da fase dispersa foram consideradas equivalentes aos valores estimados por meio de suas respectivas composições iniciais em cada um dos volumes de controle.

4.2.4 Algoritmo de solução do BPG para os *modelos 1, 2 e 3*

Nas avaliações realizadas por meio dos *modelos 1 e 2*, o volume característico da primeira classe de gotas foi considerado igual a $1,0 \times 10^{-12} \text{ m}^3$, como sugerido por Kumar e Hartland (1999a). Nas avaliações realizadas por meio do *modelo 3*, em razão da dificuldade de convergência dos fluxos de transferência de massa para diâmetros de gotas muito pequenos, o volume característico da primeira classe de gotas foi considerado igual a $3,5 \times 10^{-11} \text{ m}^3$. Não obstante, as frequências volumétricas da primeira classe de gotas, no último volume de controle, foram inferiores a $1,0 \times 10^{-7}$, além de serem observadas ao menos 3 classes de gotas com taxa de quebra nula.

As taxas de quebra das diferentes classes de gotas foram calculadas por meio da correlação proposta por Kentish (1996) e valores ajustados para as constantes C_{1K} e C_{2K} , apresentados nas seções 5.3.1 ou 5.4.2.

Uma vez que os termos da Eq. 2.68 encontram-se parcialmente definidos ao se realizar o balanço populacional de gotas em um volume de controle arbitrário, a solução foi quantificada por meio de um procedimento iterativo descrito a seguir.

Kumar e Hartland (1999a) sugerem que as estimativas iniciais de *hold up* e frequências volumétricas associadas às diferentes classes de gotas em um determinado volume de controle sejam equivalentes aos valores quantificados no anterior. Entretanto, ao utilizar essa aproximação foram verificados perfis de *hold up* demasiadamente subestimados. Desta forma, as

estimativas iniciais de *hold up* foram determinadas por meio do procedimento descrito na seção 5.2.1.

Uma vez estabelecidas as estimativas iniciais de *hold up* e frequências volumétricas associadas às diferentes classes de gotas, os elementos da matriz (X) foram então calculados de acordo com Eq. 4.9.

$$(X) = [b]^{-1}(Y) \quad (4.9)$$

Novos valores de *hold up* e frequências volumétricas associadas às diferentes classes de gotas foram estimados por meio das Eqs. 4.10 e 4.11.

$$\phi_j = \sum_{i=1}^m X_i \quad (4.10)$$

$$f_{i,j} = \frac{X_i}{\phi_j} \quad (4.11)$$

Valores aprimorados de ϕ_j e $f_{i,j}$ foram utilizados em iterações sucessivas, até obter-se um desvio relativo médio absoluto inferior a 0,1 % entre estimativas consecutivas dos elementos da matriz (X). A Figura B1 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para a solução do balanço populacional de gotas.

Em todos os modelos avaliados, os parâmetros hidrodinâmicos em regiões compreendidas entre o distribuidor e primeiro estator foram calculados utilizando-se propriedades físicas estimadas a partir das composições verificadas nas vazões de saída da fase contínua e entrada da fase dispersa. A partir do primeiro compartimento, as propriedades físicas e de transporte de ambas as fases foram descritas de acordo com as considerações adotadas para os distintos modelos.

Nas avaliações realizadas por meio dos *modelos 2 e 3*, as propriedades físicas das diferentes classes de gotas, necessárias para o cálculo das taxas de quebra e velocidades de escoamento, foram consideradas equivalentes às estimadas por meio das composições verificadas na saída do volume de controle anterior.

Nas avaliações realizadas por meio do *modelo 3*, balanços populacionais de gotas foram quantificados pelo mesmo algoritmo de solução descrito anteriormente. Entretanto, a altura

do compartimento h foi substituída pelo incremento de altura Δh para o cálculo dos elementos da matriz $[b]$.

4.2.5 Algoritmo de solução da transferência de massa para o modelo 1

Uma vez conhecidos o *hold up* e as frequências volumétricas das diferentes classes de gotas em um determinado compartimento, pode-se então calcular as taxas de transferência de massa do soluto. Em virtude da utilização de propriedades físicas constantes e relações de equilíbrio lineares, o procedimento para tal finalidade é direto e não apresenta passos iterativos.

No algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) as concentrações iniciais do soluto nas diferentes classes de gotas são consideradas equivalentes à média verificada na saída do compartimento anterior, calculadas segundo a Eq. 4.12.

$$c_{d,i,j}^0 = \sum_{i=1}^m f_{i,j-1} c_{d,i,j-1}^h \quad (4.12)$$

Contudo, ao se utilizar tal procedimento foram verificados desvios nos balanços de massa entre compartimentos consecutivos. Deste modo, a partir do segundo compartimento, as concentrações iniciais do soluto foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na seção 5.2.2. Como sugerido por Kumar e Hartland (1999a), as taxas de transferência de massa foram desconsideradas em regiões compreendidas entre o distribuidor e primeiro estator.

Após se especificar as concentrações iniciais do soluto associadas às diferentes classes de gotas em um compartimento arbitrário j , as concentrações ao final do volume de controle foram calculadas por meio do conjunto de equações apresentado na seção 2.12.2. Entretanto, as taxas de transferência de massa do soluto foram calculadas pela Eq. 5.23, uma vez que a equação sugerida por Kumar e Hartland (1999a), expressa na Eq. 2.94, não descreve a dependência dessa variável em relação às velocidades de escoamento das diferentes classes de gotas.

A concentração do soluto associada à fase contínua no compartimento $j+1$ foi então calculada de acordo com as equações e pressuposições do modelo *Back Flow*, apresentadas na seção 2.11.1.

A Figura B2 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo das taxas de transferência do soluto em um compartimento arbitrário j , bem como a concentração associada à fase contínua em $j+1$.

Os perfis de concentração de ambas as fases foram determinados por um procedimento iterativo, uma vez que as concentrações do soluto associadas às vazões de entrada da fase contínua ($c_{c,J+1}$) devem ser coerentes com os valores previamente estabelecidos ($c_{c,entrada}$). As estimativas iniciais das concentrações do soluto associadas às vazões de saída de ambas as fases foram quantificadas por meio de balanços de massa globais ou a partir das composições descritas por Pina (2001).

Após se determinar os perfis de concentração de ambas as fases em uma estimativa inicial, os valores aprimorados das concentrações $c_{c,1}$ e $c_{d,J}$ foram utilizados sucessivamente em novas iterações, até obter-se um desvio absoluto inferior a 0,01 % entre as frações mássicas $w_{c,J+1}$ e $w_{c,entrada}$. As propriedades físicas associadas às vazões de saída de ambas as fases foram recalculadas ao início de cada iteração.

A Figura B3 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para a convergência da concentração do soluto associada à vazão de entrada da fase contínua e, por conseguinte, determinação dos perfis de concentração de ambas as fases.

4.2.6 Algoritmo de solução da transferência de massa para o *modelo 2*

Todas as etapas descritas para o cálculo das taxas de transferência do soluto segundo as pressuposições ponderadas ao *modelo 1* foram igualmente aplicadas ao *modelo 2*. Não obstante, mostra-se necessário um procedimento iterativo para o cálculo das taxas de transferência de massa do soluto, uma vez que as propriedades físicas dos elementos da fase dispersa foram consideradas equivalentes à média aritmética de seus respectivos valores de entrada e saída nos compartimentos.

Na primeira iteração, as propriedades físicas e de transporte dos elementos da fase dispersa foram consideradas equivalentes aos valores estimados por meio das concentrações iniciais do soluto após a solução do BPG. Desta forma, foram necessárias ao menos 2 iterações para o cálculo das concentrações do soluto nas diferentes classes de gotas ao final de cada um dos compartimentos.

Após se quantificar as concentrações do soluto associadas aos diferentes elementos da fase dispersa ao final de um compartimento, as propriedades físicas e de transporte foram recalculadas e utilizadas em uma nova estimativa. As iterações foram interrompidas ao obter-se

um desvio relativo médio absoluto inferior a 0,1 % entre estimativas consecutivas das concentrações do soluto nas diferentes classes de gotas.

A Figura B4 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo das taxas de transferência do soluto em um compartimento arbitrário j , bem como a concentração associada à fase contínua em $j+1$, ao se considerar as propriedades físicas e de transporte dos elementos da fase dispersa equivalentes à média aritmética de seus respectivos valores de entrada e saída.

Os perfis de concentração quantificados por meio das considerações ponderadas ao *modelo 2* foram determinados pelo mesmo algoritmo de solução proposto para o *modelo 1*, apresentado na Figura B3 (Apêndice B). No entanto, as taxas de transferência de massa do soluto foram determinadas segundo as etapas descritas na Figura B2 (Apêndice B).

4.2.7 Algoritmo de solução da transferência de massa para o *modelo 3*

Ao se considerar que os elementos de várias matrizes utilizadas para a solução da transferência de massa multicomponente são dependentes das composições de ambas as fases, e.g. $[\beta]$, $[\Xi]$ e $[\Gamma]$, a estimativa de taxas de transporte por meio dos procedimentos descritos nas seções 2.12.3 e 2.12.4 é mais coerente sob circunstâncias de pequenos incrementos de altura Δh . Contudo, os fluxos associados aos diferentes componentes podem ser facilmente calculados ao se adotar tal restrição, que ainda possibilita aproximar os elementos da matriz (Δx) , propriedades físicas e velocidades de escoamento dos elementos da fase dispersa a valores constantes, bem como desconsiderar variações do volume de gotas durante a transferência de massa.

Uma vez que os elementos da matriz de fatores de taxa $[\Phi]$ encontram-se parcialmente definidos, em razão de não se conhecer a priori os fluxos de $n-1$ componentes, torna-se necessário um procedimento iterativo para o cálculo das taxas de transporte de massa em um determinado volume de controle.

A estimativa inicial dos fluxos dos componentes na primeira classe de gotas, no primeiro volume de controle, foi calculada ao se aproximar $[\Xi]$ a uma matriz identidade. Após a convergência dos fluxos dos diferentes componentes de acordo com o algoritmo proposto por Taylor e Krishna (1993), os fluxos de transferência de massa determinados para a primeira classe de gotas foram então utilizados como estimativas iniciais na classe seguinte. Tal procedimento foi sucessivamente aplicado às demais classes de gotas no primeiro volume de controle.

A partir do segundo volume de controle, as estimativas iniciais foram consideradas equivalentes aos fluxos quantificados no volume de controle anterior. As iterações foram interrompidas ao obter-se um desvio relativo médio absoluto inferior a 0,1 % entre estimativas consecutivas dos elementos da matriz (N).

As matrizes dos coeficientes individuais de transferência de massa de ambas as fases foram calculadas por meio das equações propostas por Kumar e Hartland (1999b), apresentadas na seção 2.12.2, e procedimentos descritos na seção 2.12.3.

A Figura B5 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Taylor e Krishna (1993) para a convergência dos fluxos molares de misturas multicomponentes, o qual foi aplicado às diferentes classes de gotas e volumes de controle.

Uma vez quantificados os fluxos molares associados a um elemento de volume v_i , foi então possível estimar a sua composição ao final de um volume de controle arbitrário j , como apresentado na Eq. 4.13. As concentrações iniciais de todos os componentes após o BPG foram determinadas por meio dos procedimentos descritos na seção 5.2.2.

$$\left(c_{d,i,j}^{\Delta h}\right) = \left(c_{d,i,j}^0\right) - \left(\hat{N}_{i,j}\right) \frac{\pi d_i^2 \Delta h}{v_i u_{i,j}} \quad (4.13)$$

Onde $(\hat{N}_{i,j})$ corresponde a uma matriz coluna 4×1 , na qual o último elemento é nulo (difusão de Stefan) e os fluxos mássicos dos 3 primeiros componentes (triacilgliceróis, ácidos graxos livres e etanol) foram quantificados por meio do algoritmo apresentado na Figura B5 (Apêndice B).

Necessariamente para a solução do BPG de acordo com aproximação proposta por Laso, Steiner e Hartland (1987), os volumes característicos das classes de gotas não podem ser modificados ao longo da direção axial da coluna. Entretanto, uma vez conhecidos os fluxos de todos os componentes, foi possível calcular as variações das vazões de ambas as fases por meio do recálculo das frequências volumétricas associadas às diferentes classes de gotas ao final de um volume de controle, como descrito a seguir.

A razão entre as massas finais e iniciais dos elementos de uma classe de gotas i pode ser expressa pela igualdade apresentada na Eq. 4.14, onde o segundo membro da equação corresponde à razão entre as massas finais e iniciais de um único elemento de volume v_i .

$$\frac{\phi_j^{\Delta h} f_{i,j}^{\Delta h} \rho_{d,i}^{\Delta h}}{\phi_j^0 f_{i,j}^0 \rho_{d,i}^0} = \frac{v_i \rho_{d,i}^0 - \frac{\pi d_i^2 \Delta h}{u_{i,j}} \sum_{k=1}^n \hat{N}_{k,i,j}}{v_i \rho_{d,i}^0} \quad (4.14)$$

Logo,

$$\phi_j^{\Delta h} f_{i,j}^{\Delta h} = \frac{\phi_j^0 f_{i,j}^0 \rho_{d,i}^0 \left(v_i \rho_{d,i}^0 - \frac{\pi d_i^2 \Delta h}{u_{i,j}} \sum_{k=1}^n \hat{N}_{k,i,j} \right)}{v_i \rho_{d,i}^0 \rho_{d,i}^{\Delta h}} \quad (4.15)$$

O *hold up* e as frequências volumétricas das m classes de gotas ao final de um volume de controle j foram calculadas de acordo com as Eqs. 4.16 e 4.17, ao considerar (W) uma matriz coluna cujos elementos correspondem aos valores quantificados por meio do segundo membro da Eq. 4.15.

$$\phi_j^{\Delta h} = \sum_{i=1}^m W_i \quad (4.16)$$

$$f_{i,j}^{\Delta h} = \frac{W_i}{\phi_j^{\Delta h}} \quad (4.17)$$

Deste modo, a vazão da fase dispersa efluente do volume de controle j foi calculada por meio da Eq. 4.18.

$$Q_{d,j}^{\Delta h} = A \Delta h \phi_j^{\Delta h} \sum_{i=1}^m f_{i,j}^{\Delta h} \frac{u_{i,j}^{\Delta h}}{\Delta h} \quad (4.18)$$

As taxas de transferência de massa dos componentes para a fase contínua, necessárias para o balanço dos componentes de acordo com o modelo *Back flow*, foram calculadas por meio da Eq. 5.24, uma vez que a equação sugerida por Kumar e Hartland (1999a), expressa na Eq. 2.94, não descreve a dependência dessa variável em relação às velocidades de escoamento das diferentes classes de gotas.

Ao se considerar as variações das vazões de ambas as fases, torna-se necessário um procedimento iterativo para o balanço de massa dos componentes em um volume de controle arbitrário j segundo as pressuposições e equações do modelo *Back flow*, em virtude de não se conhecer, a princípio, a composição e a vazão da fase contínua efluente do volume de controle $j+1$.

Inicialmente, a densidade da fase contínua efluente do volume de controle $j+1$ foi aproximada ao valor verificado no volume de controle anterior. Após o cálculo da vazão $Q_{c,j+1}$ e da matriz de concentrações ($c_{c,j+1}$) em uma primeira estimativa, a densidade da fase contínua no volume de controle $j+1$ foi então recalculada. Os valores aprimorados foram utilizados em iterações sucessivas, até obter-se um desvio relativo médio absoluto inferior a 0,001 % entre estimativas consecutivas dos elementos da matriz ($c_{c,j+1}$). Deste modo, foram necessárias ao menos 2 iterações para se determinar a composição da fase contínua efluente do compartimento $j+1$.

A Figura B6 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para o cálculo das taxas de transferência dos componentes em um volume de controle arbitrário j , bem como a composição associada à vazão da fase contínua efluente a $j+1$, elaborado a partir dos procedimentos propostos por Kumar e Hartland (1999a) e ao se considerar as variações das vazões de ambas as fases.

A Figura B7 (Apêndice B) apresenta o fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para a convergência das composições associadas às vazões de entrada da fase contínua e, por conseguinte, cálculo dos perfis de composição de ambas as fases. Não obstante, os procedimentos propostos são similares aos descritos por Kumar e Hartland (1999a), apresentados na Figura B3 (Apêndice B). Além do critério de convergência mencionado anteriormente, o qual foi aplicado a todos os componentes, as iterações foram interrompidas ao obter-se um desvio relativo absoluto inferior a 0,1 % entre as vazões $Q_{c,j+1}$ e $Q_{c,entrada}$.

4.2.8 Simulação dos dados determinados por Pina (2001)

Perfis de concentração quantificados pelos diferentes modelos propostos neste trabalho foram correlacionados a dados experimentais determinados por Pina (2001), nos quais etanol hidratado foi utilizado como solvente, $100 w_{4,S} \approx 6,00$. A Tabela 2 apresenta as dimensões da RDC utilizada por Pina (2001) na desacidificação de óleo de milho à temperatura ambiente.

Tabela 2. Dimensões da RDC utilizada por Pina (2001) para a desacidificação de óleo de milho.

D_C/cm	5,0
D_R/cm	3,0
D_S/cm	4,0
h/cm	2,5
J	33

A Figura 3 apresenta o distribuidor multiperfurado utilizado por Pina (2001). A área total e o diâmetro médio das perfurações foram determinados por meio do *software Quantikov* (2008), gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Lúcio Martins Pinto (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear).



Figura 3. Distribuidor multiperfurado utilizado por Pina (2001): $A_N = 52,38 \text{ mm}^2$, $D_N = 1,98 \text{ mm}$.

A Tabela 3 apresenta as composições das vazões de entrada das fases contínua e dispersa utilizadas por Pina (2001). Ambas as fases, compostas por óleo de milho (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), foram previamente saturadas pelos componentes diferentes do ácido oléico comercial.

Tabela 3. Composições das vazões de entrada das fases contínua e dispersa utilizadas por Pina (2001).^a

$100 w_{1,c}$	$100 w_{2,c}$	$100 w_{3,c}$	$100 w_{4,c}$	$100 w_{1,d}$	$100 w_{2,d}$	$100 w_{3,d}$	$100 w_{4,d}$
1,13	0,00	92,63	6,25	87,37	3,64	8,79	0,20

^a Óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3), água (4).

A Tabela 4 apresenta as composições das vazões de saída das fases contínua e dispersa quantificadas por Pina (2001). Os dados experimentais foram determinados a diferentes frequências de rotação do impulsor e razões entre as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua.

Tabela 4. Composições das vazões de saída das fases contínua e dispersa quantificadas por Pina (2001) a diferentes condições operacionais, $Q_c = 1500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.^{a,b}

N_R/S^{-1}	2,15		4,17	
	R	0,5	1,0	0,5
100 $w_{1,c}$	0,99 ± 0,31	1,78 ± 0,31	1,51 ± 0,31	1,84 ± 0,31
100 $w_{2,c}$	0,86 ± 0,31	1,31 ± 0,31	0,66 ± 0,31	1,95 ± 0,31
100 $w_{3,c}$	92,44 ± 0,31	91,54 ± 0,31	91,50 ± 0,31	90,62 ± 0,31
100 $w_{4,c}$	5,70 ± 0,47	5,37 ± 0,47	6,34 ± 0,47	5,59 ± 0,47
100 $w_{1,d}$	88,20 ± 0,31	89,62 ± 0,31	90,22 ± 0,31	89,69 ± 0,31
100 $w_{2,d}$	2,47 ± 0,31	1,90 ± 0,31	1,42 ± 0,31	1,50 ± 0,31
100 $w_{3,d}$	9,23 ± 0,31	8,37 ± 0,31	8,22 ± 0,31	8,68 ± 0,31
100 $w_{4,d}$	0,09 ± 0,47	0,11 ± 0,47	0,13 ± 0,47	0,13 ± 0,47

^a Óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3), água (4). ^b Incertezas expandidas calculadas ao considerar apenas os desvios obtidos nas determinações das frações mássicas dos respectivos componentes.

A Tabela 5 apresenta os desvios relativos nos balanços de massa globais dos componentes, calculados ao se considerar as vazões de ambas as fases constantes, equivalentes aos seus respectivos valores de entrada.

Tabela 5. Desvios relativos nos balanços de massa globais dos componentes em cada um dos tratamentos quantificados por Pina (2001).^a

N_R/S^{-1}	2,15		4,17	
	R	0,5	1,0	0,5
1	0,67 %	3,21 %	3,96 %	3,35 %
2	9,85 %	-15,56 %	-28,80 %	-11,05 %
3	0,07 %	-1,53 %	-1,49 %	-2,08 %
4	-9,58 %	-15,24 %	0,79 %	-11,49 %

^a Óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3), água (4).

A Tabela 6 apresenta os valores de *hold up* médio determinados por Pina (2001) a diferentes condições operacionais e na ausência de transferência de massa. Os valores foram quantificados por meio da técnica do estancamento (*shutdown method*).

Tabela 6. Valores de *hold up* médio quantificados por Pina (2001) a diferentes condições operacionais, $Q_c = 1500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.

$N_R = 1,67 \text{ s}^{-1}$		$N_R = 3,33 \text{ s}^{-1}$		$N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$		$N_R = 5,00 \text{ s}^{-1}$	
R	$100 \bar{\phi}$						
0,357	1,50	0,378	0,76	0,365	0,97	0,342	1,11
0,536	1,62	0,530	1,13	0,614	1,23	0,593	1,50
0,633	1,53	0,635	1,32	0,928	1,83	0,867	2,13
0,762	2,04	0,717	1,76	1,122	2,20	1,015	2,52
0,863	1,76	0,909	1,78	1,283	2,52	1,285	3,06
0,996	2,04	1,006	1,83				
1,061	1,99	1,078	2,31				
1,228	2,15	1,238	1,99				
1,306	2,34	1,317	3,15				

As propriedades físicas e de transporte utilizadas nas avaliações realizadas por meio dos *modelos 1 e 2* foram calculadas a partir de equações polinomiais, expressas nas Eqs. 4.19 a 4.25, as quais foram ajustadas às estimativas obtidas por correlações em função das composições de fases. Para tanto, dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de milho (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K, apresentados na Tabela A1 (Apêndice A), foram quantificados por meio de cálculos flash líquido-líquido (STRAGEVITCH; d'ÁVILA, 1997; NULL, 1970), ao se utilizar os parâmetros sugeridos por Gonçalves, Batista e Meirelles (2002) para o modelo NRTL. Densidades, viscosidades e tensões interfaciais foram estimadas por meio das equações apresentadas na seção 5.1. As difusividades do ácido oléico comercial foram calculadas por meio da correlação proposta por Leffer e Cullinan (1970), ao se considerar as difusividades à diluição infinita apresentadas na Tabela A2 (Apêndice A), determinadas pelo mesmo procedimento descrito na seção 4.1.6. As propriedades físicas e de transporte dos componentes ou pseudocomponentes, necessárias para se obter as correlações simplificadas, são apresentadas na Tabela A3 (Apêndice A).

$$\rho_c = 1,369142 \times 10^{-1} c_{2,c} + 8,061480 \times 10^2 \quad (4.19)$$

$$\rho_d = -1,501288 \times 10^{-1} c_{2,d} + 9,043128 \times 10^2 \quad (4.20)$$

$$\eta_c = 1,031385 \times 10^{-8} c_{2,c}^2 + 5,788279 \times 10^{-6} c_{2,c} + 1,362728 \times 10^{-3} \quad (4.21)$$

$$\eta_d = 3,155762 \times 10^{-7} c_{2,d}^2 - 1,165478 \times 10^{-4} c_{2,d} + 2,900052 \times 10^{-2} \quad (4.22)$$

$$\sigma = 1,881849 \times 10^{-7} \left(\frac{c_{2,c} + c_{2,d}}{2} \right)^2 - 3,258165 \times 10^{-5} \left(\frac{c_{2,c} + c_{2,d}}{2} \right) + 1,791113 \times 10^{-3} \quad (4.23)$$

$$D_{2c} = 2,617981 \times 10^{-15} c_{2,c}^2 - 1,329320 \times 10^{-13} c_{2,c} + 3,288630 \times 10^{-10} \quad (4.24)$$

$$D_{2d} = 5,787329 \times 10^{-15} c_{2,d}^2 + 9,471645 \times 10^{-13} c_{2,d} + 3,341731 \times 10^{-11} \quad (4.25)$$

Os coeficientes de distribuição do ácido oléico foram considerados constantes, uma vez que as concentrações do soluto entre fases em equilíbrio puderam ser representadas pela Eq. 4.26.

$$c_{2,c}^* = 9,230903 \times 10^{-1} c_{2,d}^* \quad (4.26)$$

Nas avaliações realizadas por meio do *modelo 3*, o incremento de altura Δh foi considerado igual a $4,167 \times 10^{-4}$ m, ou seja, cada um dos compartimentos foi subdividido em 60 unidades de volume, equivalentes a $A\Delta h$. Os parâmetros do modelo NRTL sugeridos por Gonçalves, Batista e Meirelles (2002) foram utilizados para o cálculo dos fatores termodinâmicos, segundo o conjunto de equações apresentadas no Anexo A. Densidades, viscosidades e tensões interfaciais foram calculadas diretamente pelas correlações descritas na seção 5.1 e dados apresentados na Tabela A3 (Apêndice A). As difusividades de Maxwell-Stefan foram determinadas por meio das difusividades à diluição infinita apresentadas na Tabela A3 (Apêndice A). Os elementos da matriz $[m]$ foram estimados por meio de relações de equilíbrio simplificadas, expressas a seguir.

$$x_{1,c}^* = 2,667791 \times 10^{-2} x_{1,d}^{*2} - 2,170625 \times 10^{-2} x_{1,d}^* + 5,366758 \times 10^{-3} \quad (4.27)$$

$$x_{2,c}^* = 1,605077 \times 10^2 x_{2,d}^{*2} + 1,096750 \times 10^{-1} x_{2,d}^* + 3,287552 \times 10^{-5} \quad (4.28)$$

$$x_{3,c}^* = -9,084908 \times 10^{-1} x_{3,d}^{*2} + 9,918789 \times 10^{-1} x_{3,d}^* + 5,839079 \times 10^{-1} \quad (4.29)$$

Os coeficientes de determinação das funções polinomiais ajustadas, apresentadas nesta seção, foram superiores a 0,999.

4.2.9 Algoritmo para o cálculo de diâmetros de colunas para a desacidificação de óleo de soja.

Uma vez que o diâmetro de coluna é um importante argumento de correlações utilizadas para a especificação da geometria interna dos compartimentos e, portanto, definição das condições operacionais do equipamento, torna-se necessário um procedimento iterativo para o seu dimensionamento. Em todas as avaliações, diâmetros de colunas de discos rotativos foram determinados por meio do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a).

Valores iniciais de D_C e V_c foram calculados ao se assumir uma capacidade operacional ($V_d + V_c$) equivalente a $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. As dimensões dos internos foram estimadas por meio das correlações apresentadas nas Eqs. 2.1 a 2.3. Em todos os tratamentos foram adotadas frequências de rotação do impulsor que proporcionassem valores de diâmetro de Sauter médio iguais a 1,20 mm, determinadas por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1996). Velocidades superficiais de inundação foram estimadas segundo o procedimento descrito por Kumar e Hartland (1994), no qual a solução da Eq. 2.37 foi quantificada a partir das raízes de polinômios interpolados às estimativas obtidas por meio da substituição de diferentes valores de $\bar{\phi}_f$, compreendidos entre 0,10 e 0,40.

O diâmetro de coluna utilizado em uma nova iteração foi então calculado segundo a Eq. 4.30.

$$D_C = \sqrt{\frac{4Q_c}{\pi V_c}} \quad (4.30)$$

Onde $V_c = 0,70 V_{c,f}$. As iterações foram interrompidas ao obter-se um desvio relativo absoluto inferior a 0,10 % entre estimativas consecutivas de diâmetros de coluna.

As propriedades físicas de ambas as fases foram consideradas constantes, correspondentes à média aritmética dos valores estimados a partir das composições verificadas nas vazões de entrada e saída, calculadas utilizando-se as correlações apresentadas na seção 5.1. As vazões volumétricas das fases contínua e dispersa foram igualmente consideradas constantes, equivalentes à média aritmética dos valores de entrada e saída.

As respostas diâmetro de coluna (D_C), *hold up* médio ($\bar{\phi}$), frequência de rotação do impulsor (N_R) e capacidade operacional ($V_d + V_c$) foram quantificadas em diferentes níveis de frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w_{2,F}''$), razões entre as vazões mássicas do solvente e alimentação (S/F) e teores de água no solvente ($w_{4,S}$). O estudo foi conduzido segundo um delineamento fatorial completo 3×50^2 , no qual os níveis dos fatores foram linearmente espaçados. A Tabela 7 apresenta o número de níveis e amplitudes de variação dos fatores avaliados.

Tabela 7. Fatores e respectivos níveis avaliados no dimensionamento de diâmetros de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.

<i>Fatores</i>	<i>Menor nível</i>	<i>Maior nível</i>	<i>Número de níveis</i>
100 $w_{2,F}''$	0,05	1,50	3
S/F	0,75	1,80	50
100 $w_{4,S}$	5,00	14,00	50

Em todos os tratamentos foram adotadas as restrições enumeradas a seguir para as vazões de entrada e saída, bem como suas respectivas composições.

1. A soma das vazões mássicas de triacilgliceróis e ácidos graxos livres presentes na alimentação (F) foram consideradas constantes, iguais a $11,488 \text{ ton} \cdot \text{h}^{-1}$, valor correspondente ao esperado em uma unidade processadora de grãos de soja com capacidade para 1500 $\text{ton} \cdot \text{dia}^{-1}$, ponderando-se uma fração extraível de óleo de soja bruto igual a 18,38 % (HAMMOND et al., 2005).
2. A alimentação da coluna (F) foi considerada saturada por solvente, segundo a proposta de balanço global apresentada posteriormente nesta seção.
3. A fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente do refinado ($w_{2,O}''$) foi considerada igual a 0,06 %, valor idêntico ao do óleo de soja refinado utilizado neste trabalho.
4. Ao se vislumbrar que as variações das frações mássicas de água da fase dispersa sejam provavelmente muito baixas, a fração mássica de água em base livre de triacilgliceróis e ácidos graxos livres do refinado foi considerada igual à da alimentação, i.e. $w_{4,O}' = w_{4,F}'$.
5. Os solventes foram considerados compostos somente por etanol + água.

Com a finalidade de se determinar as vazões de entrada e saída de ambas as fases, bem como suas respectivas composições, os balanços de massa dos componentes foram calculados por meio de um algoritmo cujos resultados são exemplificados pela Figura 4, onde as composições das vazões encontram-se representadas em um espaço vetorial com coordenadas $\langle w_3; w_4; w_2 \rangle$.

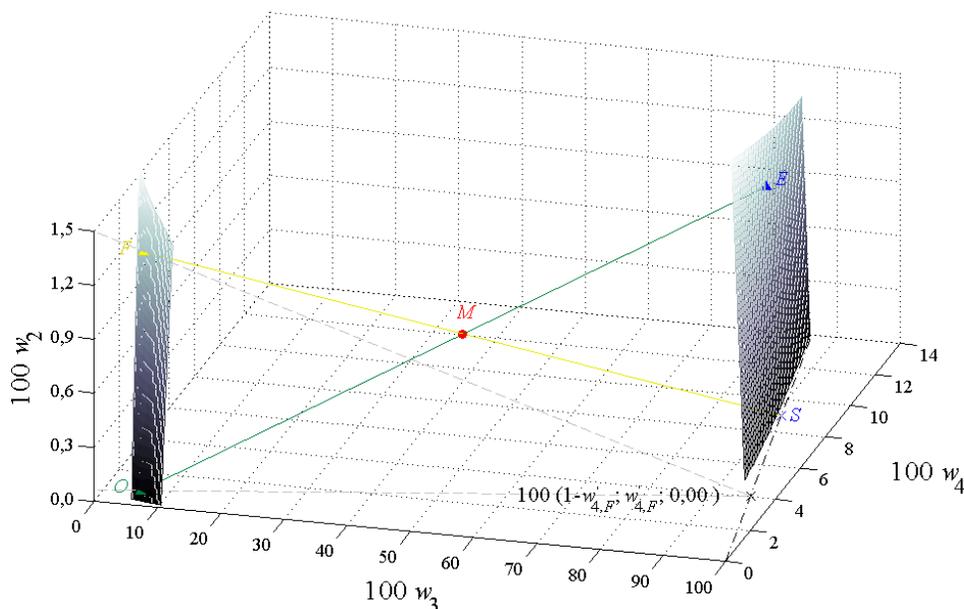


Figura 4. Representação de balanço global para a determinação de velocidades superficiais de inundação: \blacktriangle , composição da alimentação (F); \blacktriangle , composição do refinado (O); \times , composição do solvente (S); \blacktriangle , composição do extrato (E); \bullet , ponto de mistura da coluna (M); \times , composição do solvente de saturação; ---, linhas de saturação; ---, $w_3 + w_4 = 1$; superfícies, composições de fases em equilíbrio estimadas por flash líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

Ao se especificar os níveis dos fatores $w_{2,F}''$, S/F e $w_{4,S}$, o balanço de massa global da coluna foi determinado pelas etapas enumeradas a seguir.

1. A composição da alimentação foi considerada equivalente à da fase oleosa obtida por flash líquido-líquido para um ponto de mistura com fração mássica de água em base livre de triacilgliceróis e ácidos graxos livres (w_4^{PM}) numericamente igual ao nível do fator $w_{4,S}$ avaliado, onde $w_2^{''FO} = w_{2,F}''$ e $w_3^{PM} + w_4^{PM} = 0,50$.

2. Após determinar a composição da alimentação, foi então possível calcular a sua vazão por meio da Eq. 4.31, bem como a composição do solvente de saturação, equivalente a $(1 - w'_{4,F}; w'_{4,F}; 0,0000)$.

$$F/\text{ton} \cdot \text{h}^{-1} = \frac{11,488}{(1 - w_{3,F} - w_{4,F})} \quad (4.31)$$

3. A composição do refinado foi calculada ao se determinar a interseção entre a superfície de composições da fase oleosa e a reta que contém a composição do solvente de saturação e vetor diretor com coordenadas correspondentes a $\langle w'_{4,F} - 1; -w'_{4,F}; 0,0006 \rangle$.
4. A fração mássica do componente i no ponto de mistura foi calculada pela Eq. 4.32.

$$w_{i,M} = \frac{Sw_{i,S} + Fw_{i,F}}{(S + F)} \quad (4.32)$$

Onde $S + F = M$.

5. A composição do extrato foi calculada determinando-se a interseção entre a superfície de composições da fase alcoólica e a reta que contém a composição do refinado e vetor diretor com coordenadas correspondentes a $\langle w_{3,M} - w_{3,O}; w_{4,M} - w_{4,O}; w_{2,M} - w_{2,O} \rangle$.
6. Uma vez conhecidas as vazões da alimentação e do solvente, bem como todas as composições de entrada e saída, as vazões do extrato e refinado foram determinadas a partir da solução de um sistema de equações lineares que contém o balanço de massa de dois dos componentes, tal como exemplificado pela forma matricial dada a seguir.

$$\begin{bmatrix} w_{i,E} & w_{i,O} \\ w_{j,E} & w_{j,O} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Mw_{i,M} \\ Mw_{j,M} \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

O balanço de massa global descrito é exato e apresenta-se como uma alternativa interessante para o sistema quaternário avaliado, sobretudo em razão do efeito significativo do teor de água nas propriedades físicas de ambas as fases.

A Figura B8 (Apêndice B) apresenta o fluxograma do algoritmo utilizado para o cálculo de diâmetros de colunas de discos rotativos, o qual foi elaborado ao considerar os procedimentos de convergência descritos por Kumar e Hartland (1999a).

4.2.10 Algoritmo para o cálculo de alturas de zona de extração para a desacidificação de óleo de soja

Alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos, necessárias para a obterem-se frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente inferiores a 0,06 % nas vazões de saída da fase dispersa, foram determinadas a partir das considerações ponderadas ao *modelo 1*, por proporcionarem resultados satisfatórios a menores tempos computacionais.

Alturas de zona de extração foram quantificadas em diferentes níveis de teores de água no solvente ($w_{4,S}$), frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w_{2,F}''$) e razões entre as vazões mássicas do solvente e alimentação (S/F). O estudo foi conduzido segundo um delineamento fatorial completo 5×7^2 , no qual os níveis dos fatores foram linearmente espaçados. A Tabela 8 apresenta o número de níveis e amplitudes de variação de cada um dos fatores. Resultados pouco satisfatórios seriam obtidos caso o menor nível do fator S/F fosse considerado o mesmo em todas as composições de solvente avaliadas. Deste modo, diferentes amplitudes de variação foram adotadas para cada um dos níveis do fator $w_{4,S}$.

Tabela 8. Fatores e respectivos níveis avaliados no dimensionamento de alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.

<i>Fatores</i>	<i>Menor nível</i>	<i>Maior nível</i>	<i>Número de níveis</i>
100 $w_{4,S}$	5,00	14,00	5
100 $w_{2,F}''$	0,05	1,50	7
S/F	0,75; 0,85; 1,10; 1,35; 1,56 ^a	1,80	7

^a Menores níveis utilizados em cada uma das composições de solvente avaliadas, dispostos em ordem crescente em relação a fração mássica de água no solvente.

Diâmetros de coluna, geometria dos internos, condições operacionais, propriedades físicas e composições associadas às vazões de entrada e saída de ambas as fases foram calculadas de acordo com os procedimentos e considerações descritas na seção 4.2.9. As estimativas das difusividades do ácido linoléico comercial em ambas as fases foram quantificadas por meio da correlação proposta por Perkins e Geankoplis (1969), ao se utilizar os coeficientes de difusão binários à diluição infinita descritos na Tabela 20, apresentada na seção 5.1.

Em todos os tratamentos, os diâmetros das perfurações dos distribuidores foram considerados iguais a 2,00 mm. As velocidades de escoamento da fase dispersa nas perfurações

foram determinadas a partir da correlação proposta por Hughmark (1967), ao considerá-las equivalentes a 0,90 dos valores críticos calculados.

Alturas de zona de extração foram calculadas a partir de um procedimento iterativo, similar ao apresentado na Figura B3 (Apêndice B). Na primeira iteração o número do total de compartimentos foi considerado equivalente ao verificado em uma coluna com aproximadamente 13 m, uma vez que a correlação proposta neste trabalho para estimativas iniciais de *hold up*, necessárias para a solução de balanços populacionais de gotas, é função da altura adimensionalizada da zona de extração do equipamento.

Balanços populacionais de gotas e taxas de transferência do soluto foram calculados por meio de incrementos sucessivos do número de compartimentos, até obter-se fase dispersa com fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente inferior a 0,06 %. Após tal condição ser satisfeita, os dados quantificados no último incremento foram preteridos e recalculados ao se considerar $j = J$, uma vez que a equação do modelo *Back Flow* para o último compartimento é diferente das demais.

Os perfis de concentração de ambas as fases foram determinados pelo mesmo critério de convergência mencionado anteriormente, apresentado para o *modelo 1*. Ao início de cada iteração as propriedades físicas e de transporte de ambas as fases foram recalculadas. A Figura B9 (Apêndice B) apresenta o fluxograma do algoritmo utilizado para a determinação de alturas de zona de extração, o qual foi elaborado a partir de procedimentos descritos por Kumar e Hartland (1999a).

4.2.11 Considerações para o cálculo de parâmetros médios a partir dos perfis determinados por meio dos *modelos 1, 2 e 3*

Parâmetros hidrodinâmicos médios quantificados pelas correlações explícitas apresentadas anteriormente, quando especificados em função da direção de transferência do soluto, foram calculados por meio dos valores correspondentes à ausência de transferência de massa. Tal aproximação é mais coerente para os sistemas avaliados neste trabalho, que possuem baixas taxas de transferência de massa quando comparados aos utilizados nos ajustes das constantes dessas equações.

Por inúmeras razões, as quais serão mais bem elucidadas nas seções posteriores, mostrou-se necessária a estimativa de valores médios das respostas quantificadas a partir dos

perfis determinados pelos diferentes modelos. Valores de *hold up* médio e diâmetro de Sauter médio, determinados a partir de perfis calculados pelos *modelos 1* e *2*, foram estimados segundo as Eqs. 4.34 e 4.35. Em todos os modelos avaliados, o volume da região compreendida entre o distribuidor e primeiro estator foi considerado equivalente a Ah .

$$\bar{\phi} = \frac{\phi_N + \sum_{j=1}^J \phi_j}{J+1} \quad (4.34)$$

$$\bar{d}_{32} = \frac{\phi_N d_{32,N} + \sum_{j=1}^J \phi_j d_{32,j}}{\phi_N + \sum_{j=1}^J \phi_j} \quad (4.35)$$

Onde o diâmetro de Sauter de uma população de gotas em um compartimento j foi calculado segundo a Eq. 4.36 (KUMAR; HARTLAND, 1999a).

$$d_{32,j} = \left(\sum_{i=1}^m \frac{f_{i,j}}{d_i} \right)^{-1} \quad (4.36)$$

Ao considerar as subdivisões dos compartimentos adotadas para o *modelo 3*, as Eqs. 4.34 a 4.36 apresentam-se nas seguintes formas.

$$\bar{\phi} = \frac{h\phi_N + \Delta h \sum_{j=1}^{H/\Delta h} \phi_j^{\Delta h}}{h(J+1)} \quad (4.37)$$

$$\bar{d}_{32} = \frac{h\phi_N d_{32,N} + \Delta h \sum_{j=1}^{H/\Delta h} \phi_j^{\Delta h} d_{32,j}}{h\phi_N + \Delta h \sum_{j=1}^{H/\Delta h} \phi_j^{\Delta h}} \quad (4.38)$$

$$d_{32,j} = \left(\sum_{i=1}^m \frac{f_{i,j}^{\Delta h}}{d_i} \right)^{-1} \quad (4.39)$$

Onde o termo $H/\Delta h$ representa o número total de volumes de controle.

Os desvios relativos médios absolutos entre os valores de *hold up* médio e diâmetro de Sauter médio quantificados por meio de perfis e os estimados a partir de correlações explícitas foram respectivamente calculados pelas Eqs. 4.40 e 4.41.

$$AARD_{\bar{\phi}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\bar{\phi}_i - \bar{\phi}_i^{\text{Eq. 2.21}}|}{\bar{\phi}_i^{\text{Eq. 2.21}}} \quad (4.40)$$

$$AARD_{\bar{d}_{32}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\bar{d}_{32,i} - \bar{d}_{32,i}^{\text{Eq. 2.42}}|}{\bar{d}_{32,i}^{\text{Eq. 2.42}}} \quad (4.41)$$

Onde n corresponde ao número de perfis quantificados sob diferentes condições operacionais. A concentração média e a fração mássica média de um determinado componente k na fase dispersa, em um volume de controle arbitrário j , foram calculadas por meio das Eqs. 4.42 e 4.43, onde m corresponde ao número total de classes de gotas.

$$c_{k,d,j} = \sum_{i=1}^m f_{i,j}^{\Delta h} c_{k,d,i,j}^{\Delta h} \quad (4.42)$$

$$w_{k,d,j} = \sum_{i=1}^m f_{i,j}^{\Delta h} \frac{c_{k,d,i,j}^{\Delta h}}{\rho_{d,i,j}} \quad (4.43)$$

5 RESULTADOS

5.1 COMPOSIÇÕES DE FASES EM EQUILÍBRIO, PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE

5.1.1 Composições do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial

A Tabela 9 apresenta as composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial.

Tabela 9. Composições em ácidos graxos do óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial.

Ácido graxo	Símbolo	M g·mol ⁻¹	Óleo de soja		Ácido linoléico	
			100 x	100 w	100 x	100 w
octanóico	C _{8:0} ^a C	114,21			0,14	0,07
decanóico	C _{10:0} Ca	172,26			0,06	0,04
dodecanóico	C _{12:0} La	200,32	0,03	0,02		
tetradecanóico	C _{14:0} M	228,37	0,11	0,09	0,09	0,07
pentadecanóico	C _{15:0} Pt	242,40	0,03	0,03		
hexadecanóico	C _{16:0} P	256,42	11,75	10,82	5,33	4,89
(Z)-hexadec-9-enóico	C _{16:1} Po	254,41	0,10	0,09	0,12	0,11
heptanóico	C _{17:0} Ma	270,45	0,10	0,10		
(Z)-heptadec-9-enóico	C _{17:1} Mo	268,43	0,05	0,05		
octadecanóico	C _{18:0} S	284,48	3,56	3,64	1,52	1,55
(Z)-octadec-9-enóico	C _{18:1} O	282,46	24,11	24,45	10,31	10,43
(Z,Z)-octadeca-9,12-dienóico	C _{18:2} L	280,45	52,12	52,48	81,68	82,04
(E,E)-octadeca-9,12-dienóico	C _{18:2}	280,45	0,35	0,35	0,25	0,25
(Z,Z,Z)-octadeca-9,12,15-trienóico	C _{18:3} Ln	278,43	5,53	5,53	0,10	0,10
(E,E,E)-octadeca-9,12,15-trienóico	C _{18:3}	278,43	1,11	1,11		
icosanóico	C _{20:0} A	312,53	0,33	0,37	0,16	0,18
(Z)-icos-9-enóico	C _{20:1} Ga	310,51	0,20	0,22	0,13	0,14
docosanóico	C _{22:0} Be	340,58	0,39	0,48		
(Z)-docos-9-enóico	C _{22:1} E	338,57			0,11	0,13
tetracosanóico	C _{24:0} Lg	368,64	0,13	0,17		

^aC_{x,y}; x: número de átomos de carbono; y: número de ligações duplas.

As massas molares médias dos ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de soja refinado e ácido linoléico comercial foram iguais a 278,50 g·mol⁻¹ e 279,25 g·mol⁻¹, respectivamente. Os valores calculados foram utilizados nas determinações da acidez residual do óleo de soja refinado e das composições em ácidos graxos livres dos dados de equilíbrio.

O óleo de soja refinado apresentou frações mássicas de ácidos graxos livres e água respectivamente iguais a 0,06 % e 0,02 %, valores os quais foram considerados nos cálculos dos pontos de mistura de todas as linhas de amarração.

A partir da composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado e procedimentos descritos por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995) foi possível determinar a provável composição em triacilgliceróis, apresentada na Tabela 10, e, por conseguinte, a massa molar de um pseudocomponente representativo. Para tanto, as frações mássicas dos ácidos graxos dotados de configuração molecular *E* foram somadas às dos isômeros geométricos *Z* correspondentes.

Tabela 10. Provável composição em triacilgliceróis do óleo de soja refinado.

Grupo ^a	Triacilglicerol ^b	M	100x	100w
		g·mol ⁻¹		
48:0	PPP	807,32	0,14	0,13
50:0	PPS	835,37	0,14	0,13
50:1	POP	833,36	0,92	0,88
50:2	PLP	831,34	2,02	1,92
50:3	PLnP	829,33	0,36	0,34
52:1	POS	861,41	0,60	0,59
52:2	POO	859,39	3,29	3,23
52:3	PLO	857,38	8,85	8,68
52:4	PLL	855,36	10,54	10,31
52:5	PLnL	853,35	2,45	2,39
52:6	PLnLn	851,33	0,17	0,16
54:1	SOS	889,46	0,16	0,16
54:2	SOO	887,45	1,02	1,04
54:3	SLO	885,43	4,40	4,46
54:4	OLO	883,42	12,91	13,05
54:5	OLL	881,40	22,52	22,71
54:6	LLL	879,38	20,07	20,20
54:7	LLnL	877,37	5,94	5,96
54:8	LLnLn	875,35	0,71	0,71
56:2	PLBe	915,50	0,28	0,29
56:3	OLA	913,49	0,37	0,38
56:4	LLA	911,47	0,50	0,53
56:5	LLGa	909,45	0,28	0,29
58:2	OOBe	943,55	0,19	0,21
58:3	OLBe	941,54	0,37	0,39
58:4	LLBe	939,52	0,42	0,46
58:5	LLnBe	937,51	0,10	0,10
60:3	OLLg	969,59	0,13	0,14
60:4	LLLg	967,58	0,15	0,16

^a x:y; x: número de átomos de carbono (excetuando-se os da molécula de glicerol); y: número de ligações duplas. ^b Triacilgliceróis com composição mássica inferior a 0,10 % foram omitidos.

A massa molar média dos prováveis triacilgliceróis do óleo de soja refinado foi igual a $874,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.1.2 Composições de fases em equilíbrio

A Tabela 11 apresenta dados de equilíbrio líquido-líquido determinados para sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

Tabela 11. Dados de equilíbrio de sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

$100w_{4s}^a$	Ponto de mistura				Fase alcoólica				Fase oleosa			
	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4
5,00	48,05	2,00	47,44	2,51	2,25	2,24	90,43	5,08	88,15	1,71	9,85	0,29
	49,16	1,01	47,33	2,50	1,99	1,15	91,58	5,28	89,68	0,86	9,20	0,26
	49,96	0,03	47,50	2,51	1,81	0,03	92,85	5,31	91,02	0,03	8,71	0,24
8,00	48,03	2,00	45,96	4,01	1,15	2,15	88,65	8,05	89,89	1,91	7,87	0,33
	49,12	1,04	45,84	4,00	1,10	1,10	89,65	8,15	91,21	0,98	7,51	0,30
	49,47	0,03	46,45	4,05	1,01	0,03	90,79	8,17	92,72	0,03	6,98	0,27
11,00	51,83	1,99	41,09	5,09	0,70	1,96	86,00	11,34	90,88	1,97	6,77	0,38
	48,98	1,02	44,49	5,51	0,60	1,01	86,74	11,65	92,36	1,04	6,27	0,33
	49,96	0,03	44,50	5,51	0,53	0,03	87,59	11,85	93,86	0,03	5,82	0,29
14,00	47,95	1,99	43,04	7,02	0,42	1,80	83,65	14,13	91,55	2,12	5,95	0,38
	49,00	0,99	43,00	7,01	0,36	0,91	84,30	14,43	93,15	1,08	5,43	0,34
	49,96	0,03	43,00	7,01	0,33	0,03	85,13	14,51	94,58	0,03	5,08	0,31

^a Fração mássica de água no solvente.

As incertezas expandidas associadas aos dados de equilíbrio, a níveis de significância de 95 % de probabilidade, variaram de 0,01 % a 0,13 % para o óleo de soja, 0,00 % a 0,06 % para o ácido linoléico comercial, 0,00 % a 0,17 % para o etanol e 0,00 % a 0,13 % para a água. Uma vez que os menores valores das incertezas correspondem às menores frações mássicas das composições, confirma-se a boa repetibilidade dos dados experimentais.

Com o propósito de verificar a qualidade e exatidão dos resultados, o balanço de massa de cada componente foi calculado segundo um procedimento modificado, originalmente desenvolvido por Marcilla, Ruiz e García (1995). O desvio relativo absoluto do componente i , em cada linha de amarração j , foi calculado de acordo com a Eq. 5.1.

$$ARD_{i,j} = \frac{|m_j^{PM} w_{i,j}^{PM} - m_j^{FO} w_{i,j}^{FO} - m_j^{FA} w_{i,j}^{FA}|}{m_j^{PM} w_{i,j}^{PM}} \quad (5.1)$$

Onde $w_{i,j}^{PM}$ representa a fração mássica do componente i associada à massa do ponto de mistura m_j^{PM} , ambas quantificadas gravimetricamente. m_j^{FA} e m_j^{FO} correspondem às massas

das fases alcoólica e oleosa calculadas por meio do procedimento descrito por Marcilla, Ruiz e García (1995). w_{ij}^{FA} e w_{ij}^{FO} representam as frações mássicas experimentais do componente i nas fases alcoólica e oleosa.

As seguintes amplitudes de variação dos desvios relativos absolutos foram obtidas: 0,00 % a 0,01 % para o óleo de soja, 0,02 % a 2,20 % para o ácido linoléico comercial, 0,00 % a 0,07 % para o etanol e 0,34 % a 4,45 % para a água, onde os menores valores foram determinados para as maiores frações mássicas das composições. Os desvios relativos absolutos entre a soma $(m_j^{FO} + m_j^{FA})$ e m_j^{PM} foram inferiores a 0,21 %, com média igual a 0,07 %. Deste modo, confirma-se a alta qualidade dos dados experimentais.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais a partir de procedimentos descritos por Batista et al. (1999). Parâmetros existentes em Lanza et al. (2008), Rodrigues, Filipini, e Meirelles (2006) foram utilizados como estimativas iniciais nos ajustes.

Tabela 12. Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados de equilíbrio de sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

Par ij	A_{ij}/K	A_{ji}/K	α_{ij}
12	-5267,9	-218,92	0,19089
13	190,42	1218,3	0,56790
14	-574,73	4058,7	0,11490
23	205,19	-5526,7	0,12909
24	62,904	-3742,1	0,20289
34	1,0345	453,23	0,10001

Os desvios médios entre as composições experimentais e as calculadas foram estimados de acordo com a Eq. 5.2, onde m e n representam o número total de linhas de amarração e de pseudocomponentes, respectivamente.

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left[\left(w_{i,j}^{FA,e} - w_{i,j}^{FA,c} \right)^2 + \left(w_{i,j}^{FO,e} - w_{i,j}^{FO,c} \right)^2 \right]}{2mn}} \quad (5.2)$$

A Tabela 13 apresenta os desvios médios entre as composições de fases experimentais e as calculadas por meio do modelo NRTL e parâmetros ajustados.

Tabela 13. Desvios médios entre as composições de fases experimentais e as calculadas por meio do modelo NRTL e parâmetros ajustados.

Sistemas	100 Δw
Óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água, 100 $w_{4s} = 5,00$	0,03
Óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água, 100 $w_{4s} = 8,00$	0,05
Óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água, 100 $w_{4s} = 11,00$	0,04
Óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água, 100 $w_{4s} = 14,00$	0,04
Desvio médio global	0,04

As Figuras 5 e 6 apresentam diagramas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas com frações mássicas de água no solvente iguais a 5,00 % e 14,00 %, respectivamente. Nota-se que além do bom alinhamento entre os pontos de mistura e as composições de fases experimentais, o modelo NRTL descreveu satisfatoriamente o equilíbrio líquido-líquido, bem como o comportamento de distribuição dos componentes minoritários (ácido linoléico comercial e água). O incremento do teor de água no solvente proporcionou menores frações mássicas de triacilgliceróis nas composições da fase alcoólica, apesar de indesejáveis reduções dos coeficientes de distribuição do ácido linoléico comercial.

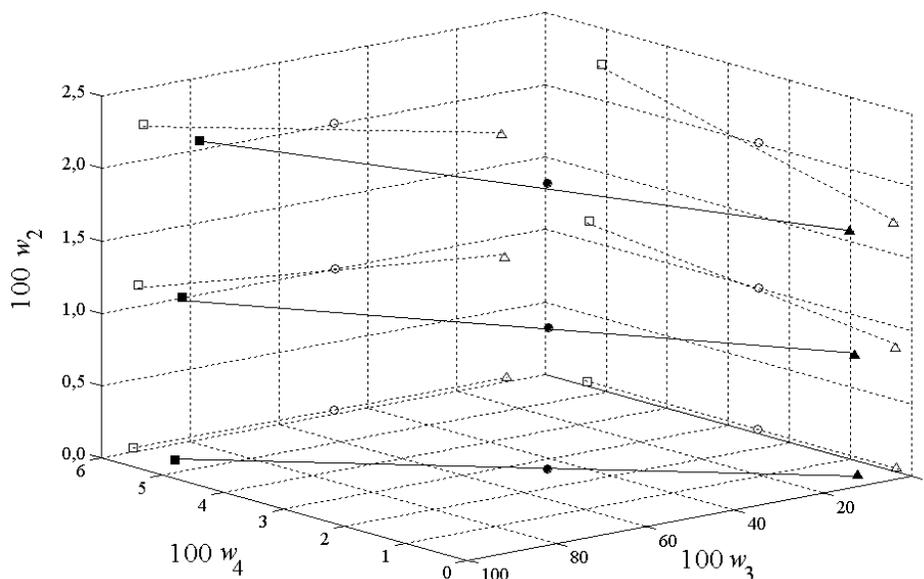


Figura 5. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K, 100 $w_{4s} = 5,00$: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; —, NRTL.

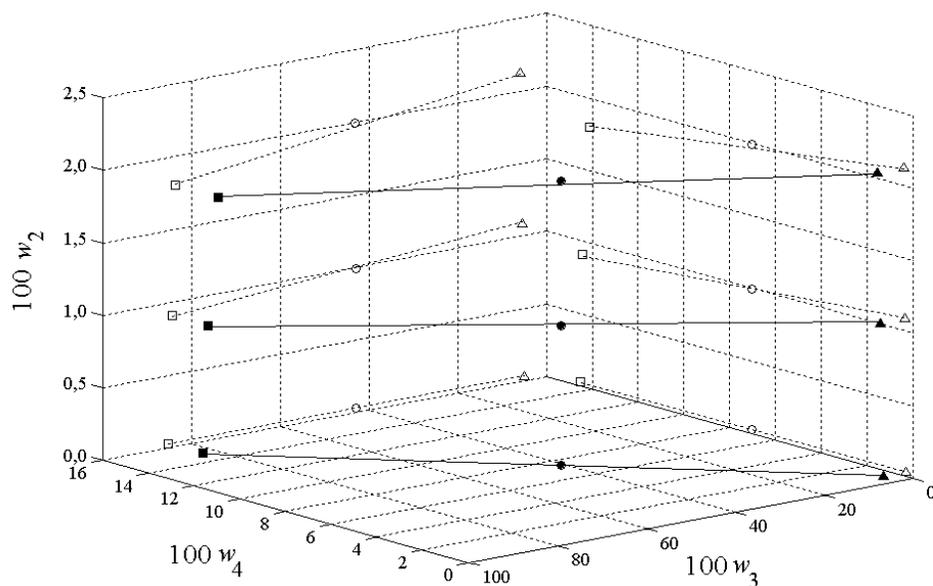


Figura 6. Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K, $100 w_{4s} = 14,00$: ●, ponto de mistura; ■, fase alcoólica; ▲, fase oleosa; —, NRTL.

5.1.3 Densidades

A Tabela 14 apresenta densidades experimentais de amostras de fases em equilíbrio, obtidas em seus respectivos pontos de mistura.

Tabela 14. Densidades experimentais de fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

$100 w_{4s}^a$	Ponto de mistura				$\rho^{FA,e}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{FO,e}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
	$100 w_1$	$100 w_2$	$100 w_3$	$100 w_4$		
5,00	48,03	2,00	47,46	2,51	$805,77 \pm 0,01$	$901,36 \pm 0,00$
	49,17	1,00	47,33	2,50	$804,31 \pm 0,04$	$902,29 \pm 0,01$
	49,96	0,03	47,50	2,51	$802,99 \pm 0,03$	$903,23 \pm 0,01$
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	$812,88 \pm 0,00$	$903,99 \pm 0,00$
	49,13	1,03	45,84	4,00	$811,90 \pm 0,02$	$905,07 \pm 0,01$
	49,93	0,03	46,03	4,01	$810,54 \pm 0,01$	$905,83 \pm 0,00$
11,00	48,04	2,00	44,46	5,50	$820,22 \pm 0,01$	$906,03 \pm 0,00$
	48,98	1,02	44,49	5,51	$819,32 \pm 0,00$	$906,77 \pm 0,00$
	49,94	0,03	44,52	5,51	$818,63 \pm 0,00$	$907,59 \pm 0,00$
14,00	48,03	2,01	42,96	7,00	$827,26 \pm 0,01$	$907,12 \pm 0,00$
	49,00	0,99	43,00	7,01	$826,81 \pm 0,04$	$908,05 \pm 0,02$
	49,96	0,03	43,00	7,01	$825,54 \pm 0,00$	$908,82 \pm 0,00$

^aFração mássica de água no solvente.

Densidades de fases compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K foram calculadas ponderando-se o volume específico mássico dos pseudocomponentes por suas respectivas frações mássicas. Densidades de misturas com maiores frações mássicas em etanol e triacilgliceróis foram calculadas segundo as Eqs. 5.3 e 5.4, respectivamente. Os termos constantes das correlações correspondem à média dos desvios da idealidade, calculados pela diferença entre os valores experimentais e os estimados pelo primeiro termo do segundo membro das equações.

$$\rho^{FA,c} = \left(\frac{1}{w_1^{FA} \rho_1} + \frac{1}{w_2^{FA} \rho_2} + \frac{1}{w_5^{FA} \rho_5} \right)^{-1} + 0,18 \quad (5.3)$$

$$\rho^{FO,c} = \left(\frac{1}{w_1^{FO} \rho_1} + \frac{1}{w_2^{FO} \rho_2} + \frac{1}{w_5^{FO} \rho_5} \right)^{-1} - 0,91 \quad (5.4)$$

As incertezas expandidas associadas às constantes das Eqs. 5.3 e 5.4 foram iguais a 0,29 kg·m⁻³ e 0,09 kg·m⁻³, respectivamente. As densidades experimentais do óleo de soja e ácido linoléico comercial foram iguais a (916,59 ± 0,00) kg·m⁻³ e (904,77 ± 0,00) kg·m⁻³, respectivamente. Densidades da mistura binária etanol + água a 298,2 K foram obtidas por meio de interpolações de dados existentes em Revenue Canada (1996).

A Tabela 15 apresenta as densidades estimadas pelas Eqs. 5.3 e 5.4 ao se utilizar composições de fases experimentais, bem como os desvios relativos absolutos obtidos.

Tabela 15. Densidades calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

100 w _{4s} ^a	Ponto de mistura				ρ ^{FA,c} /kg·m ^{-3b}	100 ARD _{ρ^{FA}}	ρ ^{FO,c} /kg·m ^{-3c}	100 ARD _{ρ^{FO}}
	100 w ₁	100 w ₂	100 w ₃	100 w ₄				
5,00	48,03	2,00	47,46	2,51	805,38	0,05	901,31	0,01
	49,17	1,00	47,33	2,50	804,44	0,02	902,32	0,00
	49,96	0,03	47,50	2,51	803,14	0,02	903,09	0,02
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	812,26	0,08	904,33	0,04
	49,13	1,03	45,84	4,00	811,32	0,07	904,92	0,02
	49,93	0,03	46,03	4,01	810,12	0,05	905,74	0,01
11,00	48,04	2,00	44,46	5,50	820,35	0,02	906,06	0,00
	48,98	1,02	44,49	5,51	820,00	0,08	906,83	0,01
	49,94	0,03	44,52	5,51	819,39	0,09	907,52	0,01
14,00	48,03	2,01	42,96	7,00	827,05	0,03	907,28	0,02
	49,00	0,99	43,00	7,01	826,78	0,00	908,08	0,00
	49,96	0,03	43,00	7,01	825,99	0,05	908,66	0,02

^a Fração mássica de água no solvente. ^b Valores estimados pela Eq. 5.3 e composições experimentais. ^c Valores estimados pela Eq. 5.4 e composições experimentais.

As correlações propostas mostram-se satisfatórias para a estimativa de densidades das fases alcoólica e oleosa, ao obterem-se desvios relativos médios absolutos entre os valores experimentais e calculados iguais a 0,05 % e 0,01 %, respectivamente.

A Figura 7 exhibe o efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas densidades experimentais da fase alcoólica, bem como os valores estimados pela Eq. 5.3 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido.

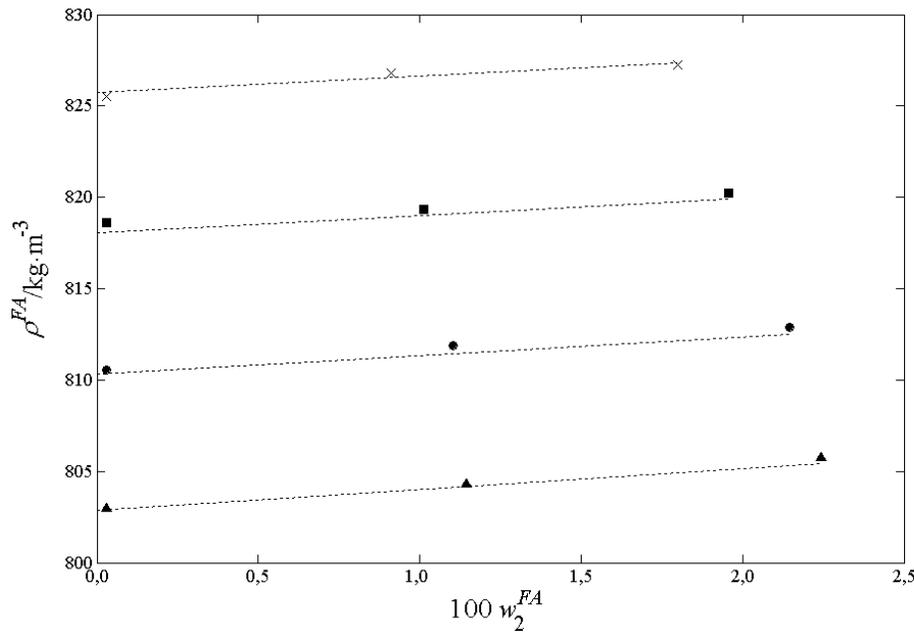


Figura 7. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres (w_2^{FA}) nas densidades da fase alcoólica (ρ^{FA}): \blacktriangle , $\rho^{FA,e}$ ($100 w_{4s} = 5,00$); \bullet , $\rho^{FA,e}$ ($100 w_{4s} = 8,00$); \blacksquare , $\rho^{FA,e}$ ($100 w_{4s} = 11,00$); \times , $\rho^{FA,e}$ ($100 w_{4s} = 14,00$); ---, $\rho^{FA,c}$ (Eq. 5.3).

Para os diferentes solventes avaliados, as densidades da fase alcoólica aumentaram linearmente com o incremento do teor de ácidos graxos livres, principalmente em razão das maiores frações mássicas de ácido linoléico comercial e triacilgliceróis de suas composições. Não obstante, amplitudes de variação ainda maiores foram obtidas como consequência do aumento das frações mássicas de água nos sistemas. O desvio relativo médio absoluto entre os valores experimentais e os estimados pela Eq. 5.3 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido foi de 0,05 %.

A Figura 8 mostra o efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas densidades experimentais da fase oleosa, bem como os valores estimados pela Eq. 5.4 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido.

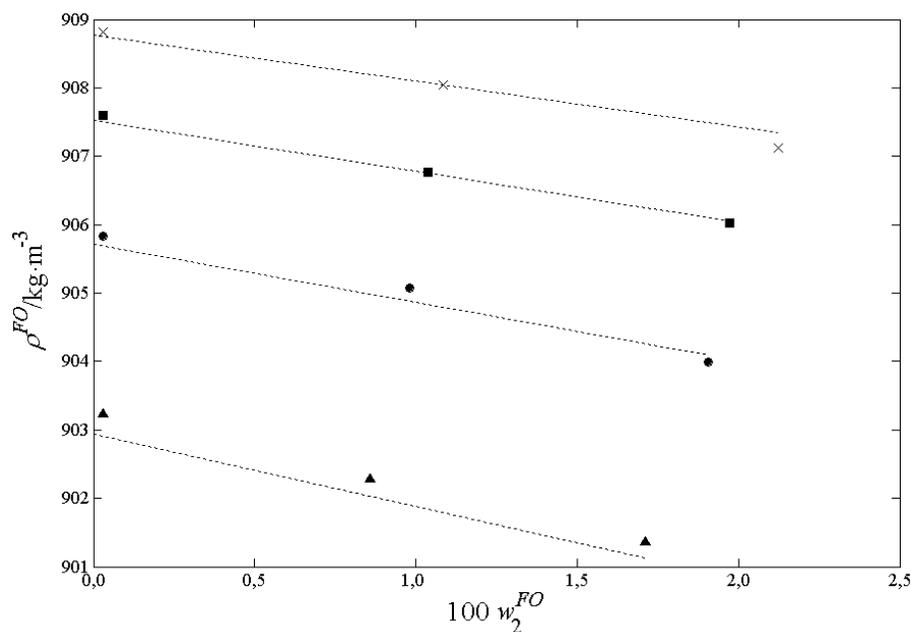


Figura 8. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres (w_2^{FO}) nas densidades da fase oleosa (ρ^{FO}): \blacktriangle , $\rho^{FO,e}$ (100 w_{4s} = 5,00); \bullet , $\rho^{FO,e}$ (100 w_{4s} = 8,00); \blacksquare , $\rho^{FO,e}$ (100 w_{4s} = 11,00); \times , $\rho^{FO,e}$ (100 w_{4s} = 14,00); ---, $\rho^{FO,c}$ (Eq. 5.4).

As densidades da fase oleosa diminuíram linearmente com o incremento do teor de ácidos graxos livres, principalmente em razão do aumento das frações mássicas de ácido linoléico comercial e etanol de suas composições. Contudo, maiores frações mássicas de triacilgliceróis, decorrentes de teores de água mais elevados nos sistemas, resultaram em aumentos de densidade, porém em amplitudes bem menores do que às verificadas para fase alcoólica. O desvio relativo médio absoluto entre os valores experimentais e os estimados pela Eq. 5.4 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido foi de 0,01 %.

A Figura 9 apresenta as diferenças de densidade experimentais e as estimadas pelas Eqs. 5.3 e 5.4 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido, determinadas a frações mássicas de solvente no ponto de mistura iguais a 50,00 % e a frações mássicas de ácido linoléico comercial equivalentes a 0,03 %, 1,00 % e 2,00 %.

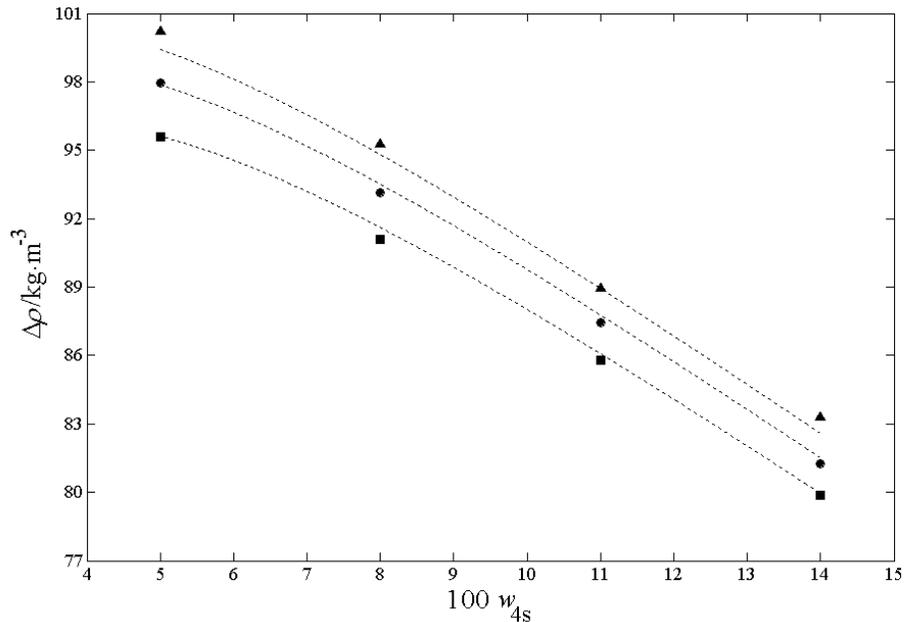


Figura 9. Diferenças de densidade entre as fases ($\Delta\rho$) em função da fração mássica de água no solvente (w_{4s}): ▲, $\Delta\rho^e$ ($100 w_2^{PM} \approx 0,03$); ●, $\Delta\rho^e$ ($100 w_2^{PM} \approx 1,00$); ■, $\Delta\rho^e$ ($100 w_2^{PM} \approx 2,00$); ---, $\Delta\rho^c$ (Eqs. 5.3 e 5.4).

As diferenças de densidade entre as fases diminuíram com o aumento das frações mássicas de água e ácido linoléico comercial nos sistemas. Os desvios relativos absolutos entre as diferenças de densidade experimentais e as estimadas ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido foram inferiores a 0,61 %.

Apesar do equilíbrio termodinâmico não ser estabelecido em nenhuma região da zona de extração do equipamento, a utilização de solventes com frações mássicas de água superiores a 14,00 % seria possivelmente acompanhada de diferenças de densidade inferiores a $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, circunstância em que se tem a redução substancial da capacidade operacional de colunas mecanicamente agitadas (BLASS; GOETTERT, 1994).

5.1.4 Viscosidades

A Tabela 16 apresenta viscosidades experimentais de amostras de fases em equilíbrio, obtidas em seus respectivos pontos de mistura.

Tabela 16. Viscosidades experimentais de fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

100 w_{4s} ^a	Ponto de mistura				$\eta^{FA,e}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta^{FO,e}/\text{mPa}\cdot\text{s}$
	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4		
5,00	48,05	2,00	47,44	2,51	1,415 ± 0,004	26,776 ± 0,026
	49,16	1,01	47,33	2,50	1,376 ± 0,001	27,529 ± 0,030
	49,96	0,03	47,50	2,51	1,333 ± 0,001	28,401 ± 0,045
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	1,486 ± 0,006	29,088 ± 0,047
	49,13	1,03	45,84	4,00	1,446 ± 0,010	29,823 ± 0,008
	49,93	0,03	46,03	4,01	1,404 ± 0,005	30,782 ± 0,021
11,00	51,83	1,99	41,09	5,09	1,574 ± 0,004	30,189 ± 0,067
	48,98	1,02	44,49	5,51	1,539 ± 0,003	31,237 ± 0,019
	49,96	0,03	44,50	5,51	1,501 ± 0,005	32,118 ± 0,042
14,00	47,95	1,99	43,04	7,02	1,630 ± 0,002	31,398 ± 0,048
	49,00	0,99	43,00	7,01	1,612 ± 0,009	32,442 ± 0,039
	49,96	0,03	43,00	7,01	1,588 ± 0,001	33,562 ± 0,029

^a Fração mássica de água no solvente.

Viscosidades de misturas compostas por óleo de soja + ácido linoléico comercial + etanol + água a 298,2 K foram calculadas ponderando-se a viscosidade dos pseudocomponentes por suas respectivas frações molares. As viscosidades da fase alcoólica foram estimadas pela regra de Kay (AZIAN et al., 2001), como apresentado na Eq. 5.5.

$$\eta^{FA,c} = x_1^{FA} \eta_1 + x_2^{FA} \eta_2 + x_5^{FA} \eta_5 \quad (5.5)$$

As viscosidades da fase oleosa foram calculadas por uma correlação análoga à proposta por Kendall e Monroe (1917), apresentada na Eq. 5.6. O valor do expoente das viscosidades dos pseudocomponentes e da mistura foi ajustado aos dados de composições de fases e viscosidades experimentais, minimizando-se a soma dos quadrados dos resíduos.

$$\eta^{FO,c^{1,92}} = x_1^{FO} \eta_1^{1,92} + x_2^{FO} \eta_2^{1,92} + x_5^{FO} \eta_5^{1,92} \quad (5.6)$$

As viscosidades experimentais do óleo de soja e do ácido linoléico comercial foram iguais a (49,94 ± 0,05) mPa·s e (28,79 ± 0,02) mPa·s, respectivamente. As viscosidades da mistura binária etanol + água a 298,2 K foram obtidas por meio de interpolações de dados existentes em Arce et al. (2008).

A Tabela 17 apresenta as viscosidades estimadas pelas Eqs. 5.5 e 5.6 ao se utilizar composições de fases experimentais, bem como os desvios relativos absolutos obtidos.

Tabela 17. Viscosidades calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

100 w_{4s} ^a	Ponto de mistura				$\eta^{FA,c}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^b	100 $ARD_{\eta^{FA}}$	$\eta^{FO,c}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^c	100 $ARD_{\eta^{FO}}$
	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4				
5,00	48,05	2,00	47,44	2,51	1,430	1,06	26,962	0,69
	49,16	1,01	47,33	2,50	1,378	0,15	27,795	0,97
	49,96	0,03	47,50	2,51	1,325	0,60	28,486	0,30
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	1,489	0,20	29,029	0,20
	49,13	1,03	45,84	4,00	1,444	0,14	29,647	0,59
	49,93	0,03	46,03	4,01	1,396	0,57	30,564	0,71
11,00	51,83	1,99	41,09	5,09	1,568	0,38	30,248	0,20
	48,98	1,02	44,49	5,51	1,534	0,32	31,215	0,07
	49,96	0,03	44,50	5,51	1,497	0,27	32,179	0,19
14,00	47,95	1,99	43,04	7,02	1,634	0,25	31,374	0,08
	49,00	0,99	43,00	7,01	1,604	0,50	32,456	0,04
	49,96	0,03	43,00	7,01	1,569	1,20	33,319	0,72

^a Fração mássica de água no solvente. ^b Valores estimados pela Eq. 5.5 e composições experimentais. ^c Valores estimados pela Eq. 5.6 e composições experimentais.

Os desvios relativos médios absolutos entre os valores experimentais e os calculados para as fases alcoólica e oleosa foram iguais a 0,47 % e 0,28 %, respectivamente.

A Figura 10 exhibe o efeito do teor de ácidos graxos livres nas viscosidades experimentais da fase alcoólica, bem como os valores estimados pela regra de Kay (AZIAN et al., 2001) ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido.

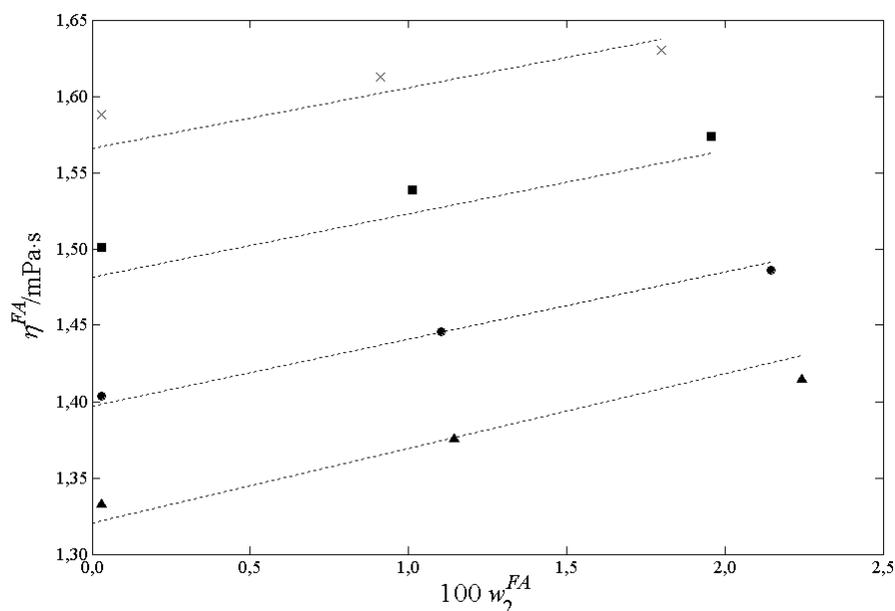


Figura 10. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres (w_2^{FA}) nas viscosidades da fase alcoólica (η^{FA}): \blacktriangle , $\eta^{FA,e}$ (100 w_{4s} = 5,00); \bullet , $\eta^{FA,e}$ (100 w_{4s} = 8,00); \blacksquare , $\eta^{FA,e}$ (100 w_{4s} = 11,00); \times , $\eta^{FA,e}$ (100 w_{4s} = 14,00); ---, $\eta^{FA,c}$ (Eq. 5.5).

As viscosidades da fase alcoólica aumentaram linearmente com o incremento da fração mássica de ácidos graxos livres, possivelmente como consequência do aumento das frações molares de triacilgliceróis e ácido linoléico comercial de suas composições. Contudo, maiores frações molares de água nos sistemas resultaram em viscosidades mais elevadas. O desvio relativo médio absoluto entre os valores experimentais e os estimados pela Eq. 5.5 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido foi igual a 0,50 %.

A Figura 11 mostra o efeito da fração mássica de ácidos graxos livres nas viscosidades experimentais da fase oleosa, bem como os valores estimados pela Eq. 5.6 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido.

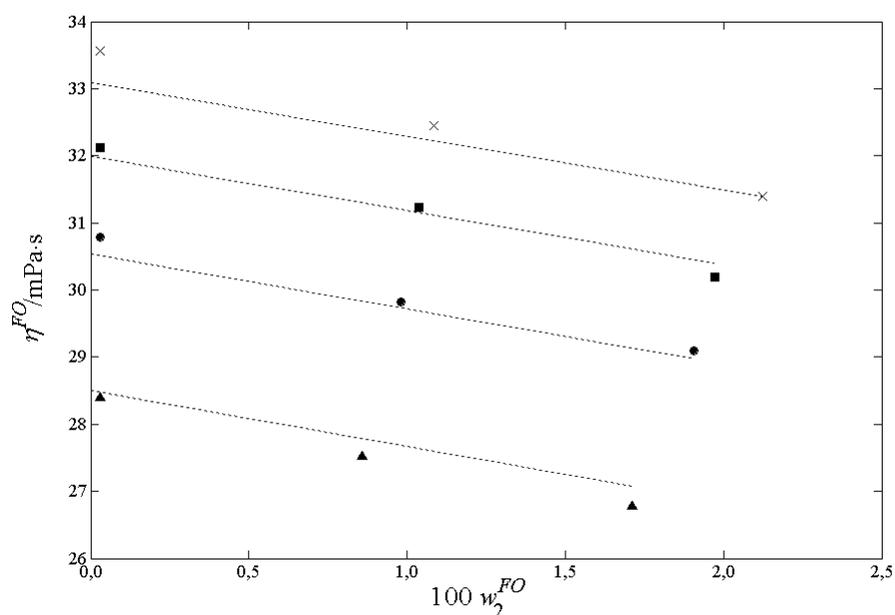


Figura 11. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres (w_2^{FO}) nas viscosidades da fase oleosa (η^{FO}): ▲, $\eta^{FO,e}$ ($100 w_{4s} = 5,00$); ●, $\eta^{FO,e}$ ($100 w_{4s} = 8,00$); ■, $\eta^{FO,e}$ ($100 w_{4s} = 11,00$); ×, $\eta^{FO,e}$ ($100 w_{4s} = 14,00$); ---, $\eta^{FO,c}$ (Eq. 5.6).

As viscosidades da fase oleosa diminuíram linearmente com o incremento do teor de ácidos graxos livres, principalmente em razão do aumento das frações molares de etanol e ácido linoléico comercial de suas composições. Contudo, maiores teores de água nos sistemas proporcionaram viscosidades mais elevadas, em virtude das maiores frações molares de triacilgliceróis. O desvio relativo médio absoluto entre os valores experimentais e os estimados pela Eq. 5.6 ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido foi igual a 0,71 %.

Embora sejam verificadas pequenas amplitudes de variação das viscosidades como consequência do aumento das frações mássicas de ácido linoléico comercial, os valores quantificados podem apresentar efeito significativo nas estimativas de difusividades por meio das correlações propostas por Perkins e Geankoplis (1969) ou Leffer e Cullinan (1970) e, portanto, nos coeficientes individuais de transferência de massa de ambas as fases.

Em razão da elevada diferença de viscosidade entre as fases, a desacidificação de óleos vegetais com direção de transferência de ácidos graxos livres $c \rightarrow d$ torna-se pouco favorável para fins industriais quando utilizadas colunas mecanicamente agitadas. Além da maior resistência à transferência do soluto, seriam necessárias maiores taxas de dissipação de energia por unidade de massa (ε) para obterem-se áreas interfaciais equivalentes às determinadas na direção $d \rightarrow c$.

5.1.5 Tensões interfaciais

A Tabela 18 apresenta tensões interfaciais experimentais de amostras de fases em equilíbrio, obtidas em seus respectivos pontos de mistura, além das atividades dos pseudocomponentes, calculadas utilizando-se os parâmetros ajustados ao modelo NRTL.

Tabela 18. Tensões interfaciais experimentais e atividades dos pseudocomponentes de sistemas compostos por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

100 w_{4s} ^a	Ponto de mistura				$\sigma^e/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	10 a_1	10 ¹⁰ a_2	10 a_3	10 a_4
	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4					
5,00	48,03	2,00	47,46	2,51	1,29 ± 0,03	4,37	1,10	8,82	3,66
	49,17	1,00	47,33	2,50	1,52 ± 0,01	4,49	0,55	8,83	3,68
	49,96	0,03	47,50	2,51	1,72 ± 0,02	4,60	0,02	8,87	3,63
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	1,73 ± 0,01	4,54	1,45	8,39	4,77
	49,13	1,03	45,84	4,00	2,05 ± 0,03	4,67	0,73	8,42	4,73
	49,93	0,03	46,03	4,01	2,29 ± 0,03	4,80	0,02	8,46	4,68
11,00	48,04	2,00	44,46	5,50	2,17 ± 0,02	4,68	1,77	8,01	5,60
	48,98	1,02	44,49	5,51	2,49 ± 0,02	4,83	0,91	8,02	5,61
	49,94	0,03	44,52	5,51	2,83 ± 0,01	4,99	0,03	8,04	5,60
14,00	48,03	2,01	42,96	7,00	2,54 ± 0,02	4,75	2,07	7,75	6,10
	48,99	1,00	43,00	7,01	2,90 ± 0,01	4,92	1,03	7,77	6,10
	49,96	0,03	43,00	7,01	3,30 ± 0,01	5,09	0,03	7,80	6,07

^a Fração mássica de água no solvente.

Duas correlações distintas foram utilizadas para a estimativa de tensões interfaciais em função das composições de fases em equilíbrio. Além da equação proposta por Treybal

(1963), os dados experimentais foram correlacionados a uma equação proveniente do modelo de adsorção de Gibbs, cujo desenvolvimento é descrito imediatamente a seguir.

Em todos os solventes utilizados foram verificadas relações inversas, insignes, entre as tensões interfaciais e as atividades do ácido linoléico comercial. Desta forma, as reduções das tensões interfaciais são provavelmente mais bem explicadas pela adsorção de moléculas de ácidos graxos livres na interface, em razão de suas características anfifílicas, do que pelas concentrações interfaciais em excesso dos demais componentes da mistura.

Tal evidência é reforçada por uma simples avaliação dos sistemas inerentes a uma mesma fração mássica de água no solvente pela expressão apresentada a seguir, desenvolvida a partir da equação de adsorção multicomponente de Gibbs, onde o sobrescrito 0 representa um sistema de referência, com valores de atividade não nulos.

$$\int_{\sigma^0}^{\sigma} d\sigma = -RT \sum_{i=1}^n \Gamma_i \int_{a_i^0}^{a_i} d \ln a_i \quad (5.7)$$

Ainda que as concentrações interfaciais em excesso dos componentes diferentes do ácido linoléico comercial fossem muito superiores, suas contribuições para as variações das tensões interfaciais seriam desprezíveis, ao adotarem-se os valores de atividade apresentados na Tabela 18 como limites de integração da Eq. 5.7.

As maiores atividades da água, verificadas entre as distintas composições dos solventes, resultaram em expressivos aumentos das tensões interfaciais, perceptíveis até mesmo pelos diâmetros equatoriais das gotas, como exemplificado pelas Figuras 12 e 13. Entretanto, tal comportamento é mais bem justificado em razão do aumento das frações molares de água em ambas as fases do que por concentrações interfaciais em excesso desse componente.

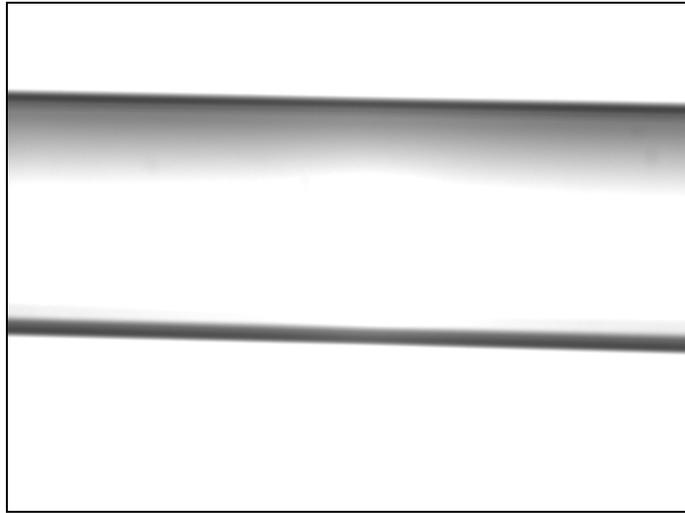


Figura 12. Imagem de gota rotativa a 11000 rpm, $100 w_{4s} = 5,00$, $100 w_2^{PM} = 0,03$, $d = 0,75$ mm.

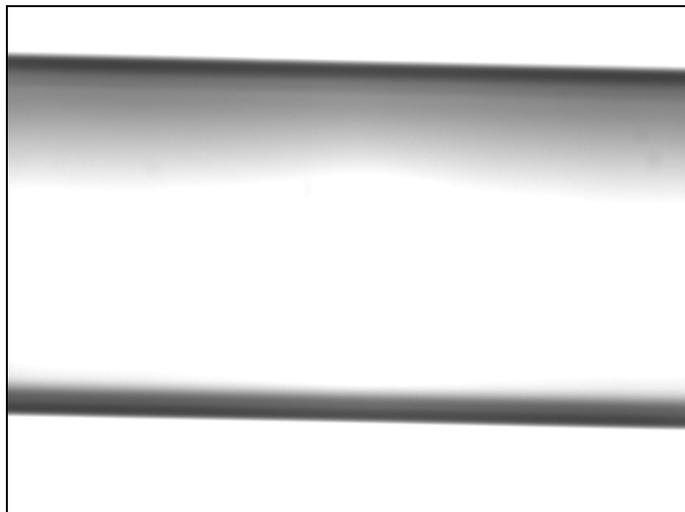


Figura 13. Imagem de gota rotativa a 11000 rpm, $100 w_{4s} = 14,00$, $100 w_2^{PM} = 0,03$, $d = 0,99$ mm.

A Figura 14 exibe o efeito da atividade do ácido linoléico comercial nas tensões interfaciais experimentais, às quais polinômios de primeiro grau foram ajustados.

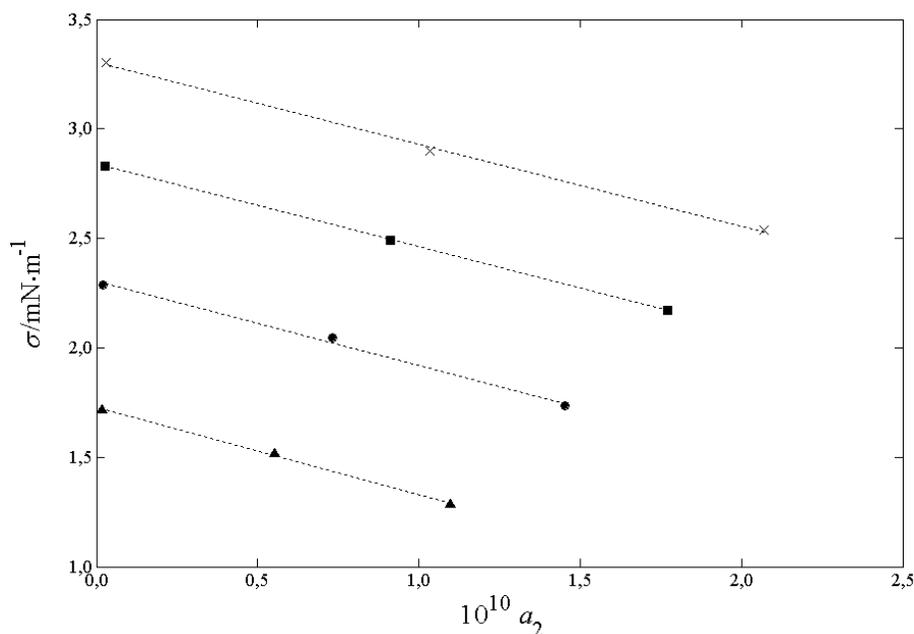


Figura 14. Tensões interfaciais (σ) em função da atividade do ácido linoléico comercial (a_2): ▲, σ^e ($100 w_{4s} = 5,00$); ●, σ^e ($100 w_{4s} = 8,00$); ■, σ^e ($100 w_{4s} = 11,00$); ×, σ^e ($100 w_{4s} = 14,00$); ---, polinômios de primeiro grau.

O aumento da atividade do ácido linoléico comercial proporcionou a redução das tensões interfaciais a taxas $(d\sigma/da_2)_{w_{4s}}$ similares, compreendidas entre $-3,97 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ e $-3,73 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, determinadas pelos coeficientes angulares dos polinômios ajustados.

A equação de adsorção multicomponente de Gibbs é reduzida à forma expressa a seguir, ao se considerar uma superfície hipotética, com localização e espessura arbitrárias, em que as concentrações interfaciais em excesso dos demais componentes diferentes do ácido linoléico comercial são nulas (SHAW, 1970).

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da_2} \right)_{w_{4s}} \quad (5.8)$$

A Figura 15 apresenta as concentrações interfaciais em excesso do ácido linoléico comercial, calculadas pela Eq. 5.8, em função de sua atividade.

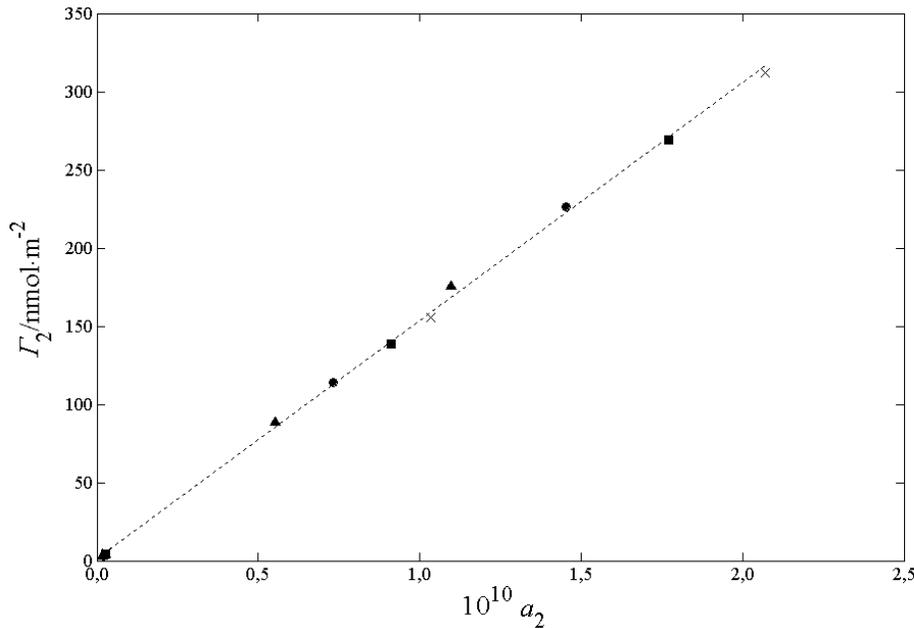


Figura 15. Concentrações interfaciais em excesso do ácido linoléico comercial (Γ_2) em função de sua atividade (a_2): ▲, $100 w_{4s} = 5,00$; ●, $100 w_{4s} = 8,00$; ■, $100 w_{4s} = 11,00$; ×, $100 w_{4s} = 14,00$; --, polinômio de primeiro grau.

Nos sistemas com maiores atividades da água, o maior grau de adsorção na interface é possivelmente explicado como resultado de um maior número de interações de hidrogênio e íon-dipolo entre as moléculas de água e grupos carboxílicos. A maior concentração interfacial dos ácidos graxos livres tem como objetivo minimizar repulsões hidrofóbicas existentes na interface de separação, a partir da orientação ordenada de suas moléculas em filmes monomoleculares, energeticamente mais favoráveis.

As concentrações interfaciais em excesso aumentaram linearmente com as atividades do ácido linoléico comercial, a taxas ($d\Gamma_2 / da_2$) próximas a $1,521 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Portanto, as reduções das tensões interfaciais, como consequência do aumento da atividade do ácido linoléico comercial, podem ser descritas por uma única função empírica, independente da atividade de qualquer outro componente. Ao considerar a concentração interfacial em excesso do ácido linoléico comercial como uma função linear de sua atividade, tal que $\Gamma_2 = 1,521 \times 10^3 a_2$, a equação de adsorção de Gibbs é então simplificada à Eq. 5.9.

$$d\sigma = -1,521 \times 10^3 RT da_2 \quad (5.9)$$

Ao integrar os dois membros da Eq. 5.9, obtém-se a forma expressa a seguir, onde σ_0 representa a tensão interfacial de sistemas compostos por óleo de soja + etanol + água a 298,2 K, i.e. composições em que a condição limite $a_2 \rightarrow 0$ é verificada.

$$\sigma = \sigma_0 - 1,521 \times 10^3 RT a_2 \quad (5.10)$$

Uma vez que as variações das tensões interfaciais em razão do aumento da atividade do ácido linoléico comercial foram correlacionadas ao modelo de adsorção de Gibbs, os efeitos dos demais componentes da mistura puderam ser descritos pelo termo σ_0 .

Os valores de σ_0 foram calculados pela correlação apresentada na Eq. 5.11, originalmente proposta por Donahue e Bartell (1952), onde os coeficientes empíricos foram ajustados às composições de fases e tensões interfaciais experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Tal procedimento mostrou-se necessário uma vez que as estimativas foram em todos os casos muito diferentes dos valores experimentais, mesmo ao utilizar os coeficientes sugeridos por Backes et al. (1990), ajustados a um número mais representativo de dados.

$$\sigma_0 = -1,563 \times 10^{-3} - 7,870 \times 10^{-3} \ln(x_1^{FA} + x_5^{FO}) \quad (5.11)$$

Logo, a correlação combinada entre o modelo de adsorção de Gibbs e a equação proposta por Donahue e Bartell (1952) é expressa pela Eq. 5.12.

$$\sigma^{c,GDB} = -1,563 \times 10^{-3} - 7,870 \times 10^{-3} \ln(x_1^{FA} + x_5^{FO}) - 1,521 \times 10^3 RT a_2 \quad (5.12)$$

A Eq. 5.13 apresenta a correlação originalmente proposta por Treybal (1963) para a estimativa de tensões interfaciais de sistemas ternários ou pseudoternários, na qual os coeficientes empíricos da equação foram ajustados aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados.

$$\sigma^{c,T} = -1,578 \times 10^{-3} - 7,828 \times 10^{-3} \ln\left(x_1^{FA} + x_5^{FO} + \frac{x_2^{FA} + x_2^{FO}}{2}\right) \quad (5.13)$$

A Tabela 19 apresenta as tensões interfaciais estimadas pelas Eqs. 5.12 e 5.13 ao se utilizar composições de fases experimentais, bem como os desvios relativos absolutos obtidos.

Tabela 19. Tensões interfaciais calculadas para fases em equilíbrio, compostas por óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K.

100 w_{4s} ^a	Ponto de mistura				$\sigma^{c,GDB}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1b}$	100 $ARD_{\sigma^{c,GDB}}$	$\sigma^{c,T}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1c}$	100 $ARD_{\sigma^{c,T}}$
	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4				
5,00	48,03	2,00	47,46	2,51	1,28	0,78	1,28	0,78
	49,17	1,00	47,33	2,50	1,49	1,97	1,48	2,63
	49,96	0,03	47,50	2,51	1,70	1,16	1,66	3,49
8,00	48,03	2,01	45,95	4,01	1,76	1,73	1,84	6,36
	49,13	1,03	45,84	4,00	2,04	0,49	2,01	1,95
	49,93	0,03	46,03	4,01	2,31	0,87	2,27	0,87
11,00	48,04	2,00	44,46	5,50	2,19	0,92	2,21	1,84
	48,98	1,02	44,49	5,51	2,51	0,80	2,50	0,40
	49,94	0,03	44,52	5,51	2,86	1,06	2,81	0,71
14,00	48,03	2,01	42,96	7,00	2,50	1,57	2,58	1,57
	48,99	1,00	43,00	7,01	2,89	0,34	2,94	1,38
	49,96	0,03	43,00	7,01	3,28	0,61	3,23	2,12

^a Fração mássica de água no solvente. ^b Valores estimados pela Eq. 5.12 e composições experimentais. ^c Valores estimados pela Eq. 5.13 e composições experimentais.

Os desvios relativos médios absolutos entre os valores experimentais e os calculados pelas correlações expressas nas Eqs. 5.12 e 5.13 foram iguais a 0,84 % e 1,69 %, respectivamente.

Apesar de uma menor capacidade descritiva quando comparada à correlação combinada de Gibbs, Donahue e Bartell (1952), a equação de Treybal (1963) modificada mostrou-se especialmente interessante em avaliações de transferência de massa, ou seja, em circunstâncias em que o critério de isoatividade dos componentes em ambas as fases não é verificado. Deste modo, a correlação de Treybal (1963) modificada foi utilizada para a estimativa de tensões interfaciais nas avaliações subseqüentes, apresentadas nas próximas seções.

A Figura 16 exhibe o efeito da fração mássica de ácidos graxos livres da fase oleosa nas tensões interfaciais experimentais, bem como os valores estimados pela equação de Treybal (1963) modificada e a correlação combinada de Gibbs, Donahue e Bartell (1952) ao se utilizar composições de fases calculadas por flash líquido-líquido.

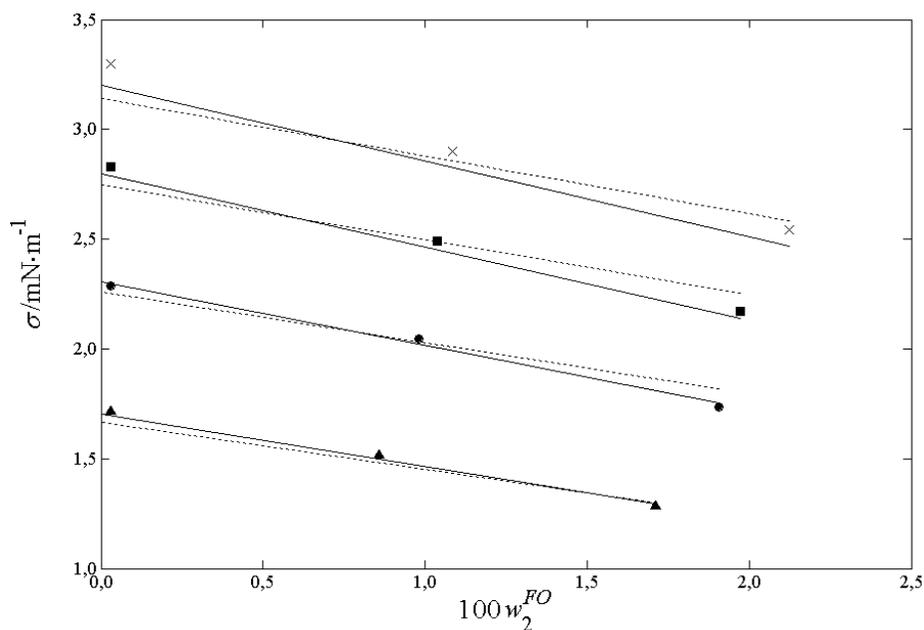


Figura 16. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres (w_2^{FO}) nas tensões interfaciais dos sistemas: \blacktriangle , σ^e ($100 w_{4s} = 5,00$); \bullet , σ^e ($100 w_{4s} = 8,00$); \blacksquare , σ^e ($100 w_{4s} = 11,00$); \times , σ^e ($100 w_{4s} = 14,00$); —, $\sigma^{c,GDB}$ (Eq. 5.12); ---, $\sigma^{c,T}$ (Eq. 5.13).

Os desvios relativos médios absolutos entre os valores experimentais e os calculados pelas correlações expressas nas Eqs. 5.12 e 5.13 ao se utilizar composições de fases estimadas por flash líquido-líquido foram iguais a 1,61 % e 2,19 %, respectivamente.

Os sistemas avaliados apresentaram baixas tensões interfaciais, mesmo a composições com maiores frações de água. Entretanto, as variações quantificadas possuem efeito importante para fins de *scale up*, sobretudo na estimativa de velocidades superficiais de inundação e em especificações de frequências de rotação do impulsor, fundamentais para a determinação do diâmetro de colunas de extração líquido-líquido, em especial da RDC.

5.1.6 Difusividades binárias à diluição infinita

A Tabela 20 apresenta as difusividades binárias à diluição infinita adotadas para as distintas combinações de pares de componentes do sistema óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol + (3) + água (4) a 298,2 K. As propriedades físicas, termoquímicas e de transporte necessárias para a estimativa das difusividades são apresentadas na Tabela A3 (Apêndice A). Para os pares 12, 31, 41 e 32, as difusividades à diluição infinita foram estimadas a partir dos valores originais das correlações, enquanto que para os pares 34 e 43, foram adotados

os valores experimentais determinados por Pratt e Wakeham (1974). As demais difusividades foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.1.6.

Tabela 20. Difusividades binárias à diluição infinita para os pares de componentes do sistema óleo de soja (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol + (3) + água (4) a 298,2 K.

Par ij	$10^{10} D_{ij}^{\circ} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Correlação	C_{ij}/C_1
12	0,277	Siddiqi-Lucas	
21	0,459	Siddiqi-Lucas	1,22
13	0,939	Umesi-Danner	0,26
31	0,875	Siddiqi-Lucas	
14	0,310	Umesi-Danner	0,26
41	1,500	Siddiqi-Lucas	
23	6,610	Siddiqi-Lucas	1,20
32	1,070	Siddiqi-Lucas	
24	0,351	Umesi-Danner	0,26
42	1,840	Siddiqi-Lucas	
34 ^a	12,300		
43 ^a	10,800		

^aDifusividades experimentais determinadas por Pratt e Wakeham (1974).

5.2 MODIFICAÇÕES PROPOSTAS AOS ALGORITMOS DESCRITOS POR KUMAR E HARTLAND (1999a)

5.2.1 Estimativas iniciais de *hold up*

Balanços populacionais de gotas, classificadas em volumes geometricamente discretos, podem apresentar inúmeras soluções para o *hold up* e as frequências associadas às classes de gotas de um determinado compartimento, sendo seus valores dependentes das estimativas iniciais adotadas.

Perfis de *hold up* excessivamente subestimados foram obtidos ao serem utilizadas estimativas iniciais tais como as sugeridas por Kumar e Hartland (1999a), i.e. $\phi_{j,1} = \phi_{j-1}$. Fato verificado até mesmo na reprodução de um exemplo resolvido pelos autores, mesmo ao seguir rigorosamente o procedimento computacional descrito. Por esse motivo, uma correlação adimensional foi então proposta nesta seção.

A Figura 17 apresenta os perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a), no qual uma RDC é utilizada para a extração de ácido acrílico em água (fase dispersa) por acetato de etila (fase contínua). Os

perfis foram calculados a partir do *modelo 1* e ao se considerar as estimativas iniciais de *hold up* em um determinado compartimento j iguais a ϕ_{j-1} .

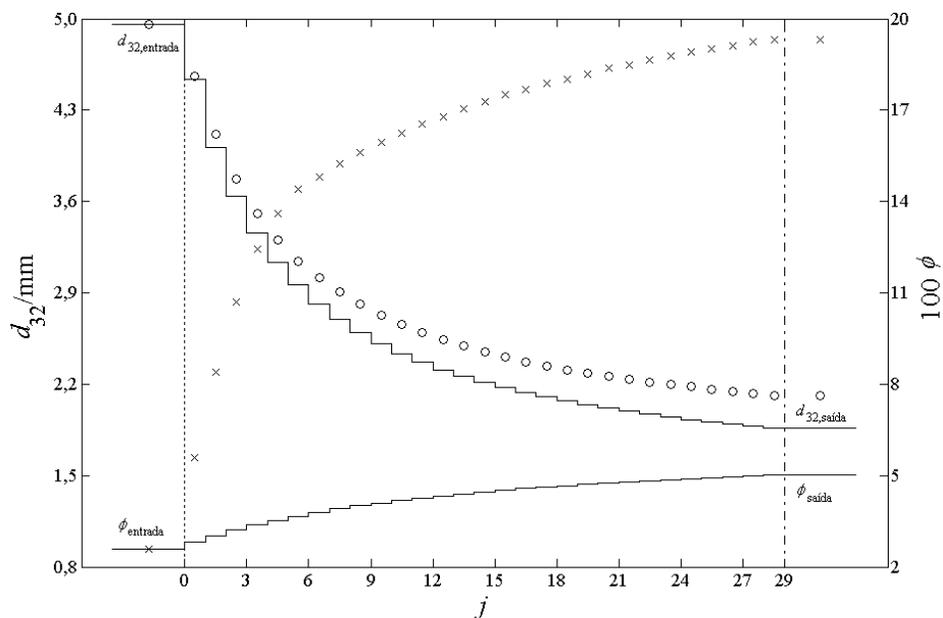


Figura 17. Perfis de *hold up* (ϕ) e diâmetro de Sauter (d_{32}) obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a): ---, base da coluna; ---, topo da coluna; \circ , d_{32} Kumar e Hartland (1999a); \times , ϕ Kumar e Hartland (1999a), —, perfis calculados utilizando-se $\phi_{j,1} = \phi_{j-1}$.

Curiosamente, mesmo ao obterem-se valores de *hold up* excessivamente subestimados, os perfis de concentração apresentados na Figura 18 foram muito próximos aos encontrados em Kumar e Hartland (1999a). Condição provavelmente verificada em virtude da área interfacial proporcionada pela maior frequência de classes de gotas com menor diâmetro.

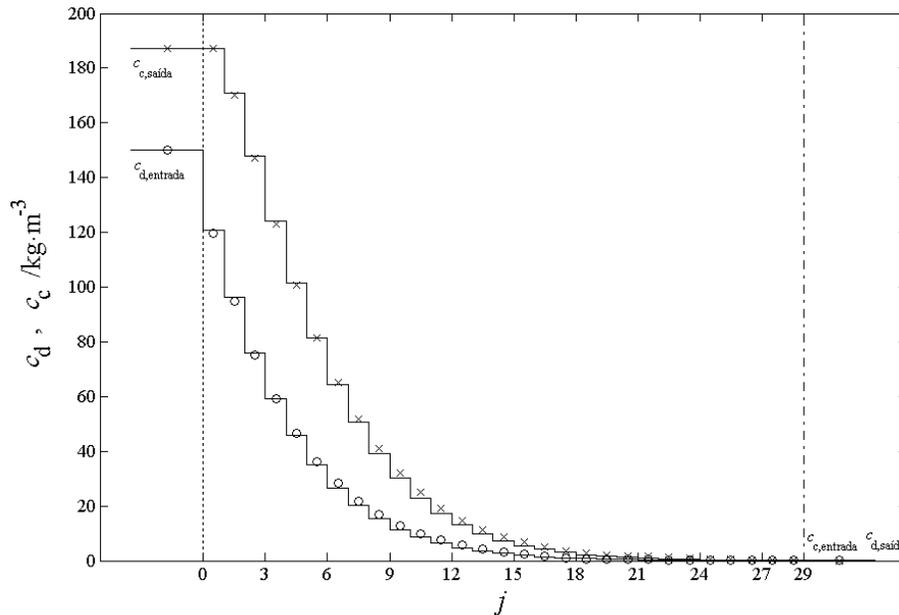


Figura 18. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua (c_c) e dispersa (c_d) obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a): ---, base da coluna; ---, topo da coluna; ×, c_c Kumar e Hartland (1999a); o, c_d Kumar e Hartland (1999a); —, perfis calculados utilizando-se $\phi_{j,1} = \phi_{j-1}$.

A equação proposta neste trabalho tem como finalidade possibilitar a solução do BPG, além de descrever satisfatoriamente perfis de *hold up*, a partir do conhecimento de valores determinados experimentalmente ou por meio de correlações empíricas explícitas. A correlação a ser descrita é função da altura adimensionalizada em que se localiza o compartimento (H^*), *hold up* médio da coluna ($\bar{\phi}$), *hold up* acima do distribuidor (ϕ_N), bem como dos parâmetros α , χ e κ , cujos valores são dependentes dos três primeiros argumentos ou de considerações adotadas.

Em todas as avaliações subseqüentes, as estimativas iniciais de *hold up* em um determinado volume de controle j foram calculadas segundo a Eq. 5.14, ou por formas equivalentes, derivadas a seguir.

$$\phi_{j,1} = \frac{\alpha \bar{\phi} H^*}{\beta + H^*} + \phi_N \quad (5.14)$$

Com o desenvolvimento do escoamento da fase dispersa, espera-se que em um determinado volume de controle, situado a uma fração κ da altura total, tenha-se um valor de

hold up equivalente ao médio da coluna ($\bar{\phi}$), como consequência principalmente da quebra e *forward mixing* de gotas. Deste modo, o parâmetro β pode ser estimado pela Eq. 5.15.

$$\beta = \frac{\kappa(\alpha + \chi - 1)}{1 - \chi} \quad (5.15)$$

Onde,

$$\chi = \frac{\phi_N}{\phi} \quad (5.16)$$

Logo,

$$\phi_{j,1} = \frac{\alpha \bar{\phi} H^* (1 - \chi)}{\kappa(\alpha + \chi - 1) + H^* (1 - \chi)} + \phi_N \quad (5.17)$$

Considerando que as estimativas iniciais sejam suficientemente satisfatórias, tal que $\phi_j = \phi_{j,1}$, o *hold up* médio da coluna, após o balanço populacional de gotas em todos os compartimentos, pode ser calculado segundo a Eq. 5.18.

$$\bar{\phi} = \frac{A \int_0^1 \left(\frac{\alpha \bar{\phi} H^* (1 - \chi)}{\kappa(\alpha + \chi - 1) + H^* (1 - \chi)} + \phi_N \right) dH^*}{A \int_0^1 dH^*} \quad (5.18)$$

Entretanto, mesmo que a premissa $\phi_j = \phi_{j,1}$ fosse verificada, a igualdade apresentada na Eq. 5.18 somente seria verdadeira para um número infinito de compartimentos, uma vez que ϕ_j assume valores discretos em modelos estagiados. Contudo, a aproximação pode ser considerada coerente, em razão do elevado número de compartimentos geralmente encontrado em colunas de discos rotativos. A Eq. 5.18 é facilmente simplificada à forma a seguir, ao se dividir ambos os membros por $\bar{\phi}$ e integrar o denominador da equação.

$$1 = \int_0^1 \left(\frac{\alpha H^* (1 - \chi)}{\kappa(\alpha + \chi - 1) + H^* (1 - \chi)} + \chi \right) dH^* \quad (5.19)$$

A Figura 19 apresenta as diversas soluções da igualdade expressa na Eq. 5.19 em função dos parâmetros α e κ , para valores de χ iguais a 0,010, 0,050, 0,100, 0,164 e 0,200.

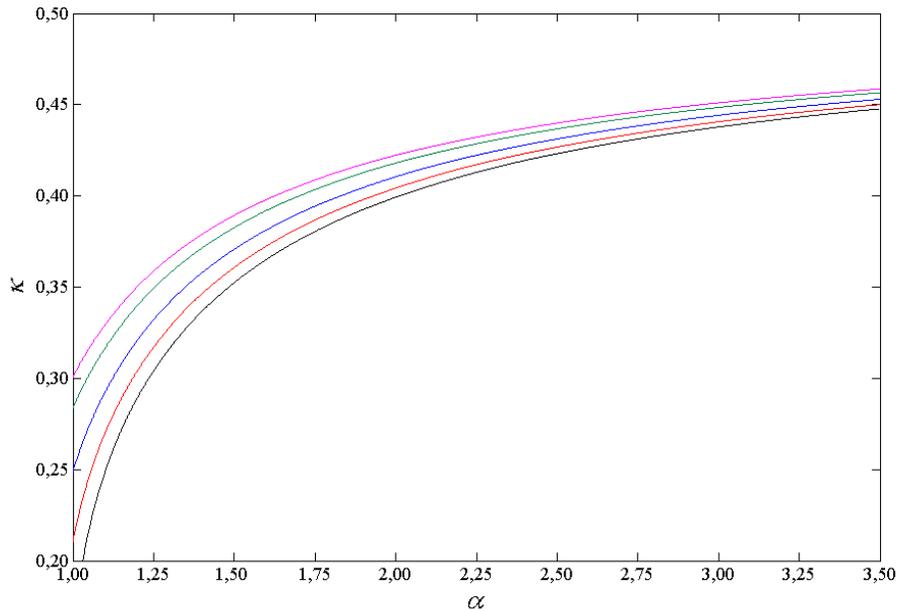


Figura 19. Valores de α e κ que satisfazem a igualdade apresentada na Eq. 5.19: —, $\chi = 0,010$; —, $\chi = 0,050$; —, $\chi = 0,100$; —, $\chi = 0,164$; —, $\chi = 0,200$.

Com o desígnio de verificar a aplicabilidade da correlação proposta, o exemplo mencionado anteriormente foi reproduzido tal como descrito por Kumar e Hartland (1999a), porém, modificando-se as estimativas iniciais de *hold up*.

Por meio dos resultados descritos por Kumar e Hartland (1999a), verifica-se que o *hold up* médio da coluna ($100 \bar{\phi} = 15,86$) está compreendido entre os valores quantificados para os compartimentos 9 e 10. Desta forma, κ foi considerado igual a 0,328, valor que corresponde à média aritmética das alturas adimensionalizadas desses compartimentos. Conseqüentemente, por meio do conjunto de soluções apresentados na Figura 19, para $\chi = 0,164$ ($100 \phi_N = 2,60$), tem-se α igual a 1,142.

As Figuras 20 e 21 apresentam os valores de *hold up*, diâmetro de Sauter e perfis de concentração de ambas as fases obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a), onde as estimativas iniciais de *hold up*, necessárias para os balanços populacionais de gotas, foram calculadas pela Eq. 5.17, utilizando-se valores de α , κ e χ respectivamente iguais a 1,142, 0,328 e 0,164.

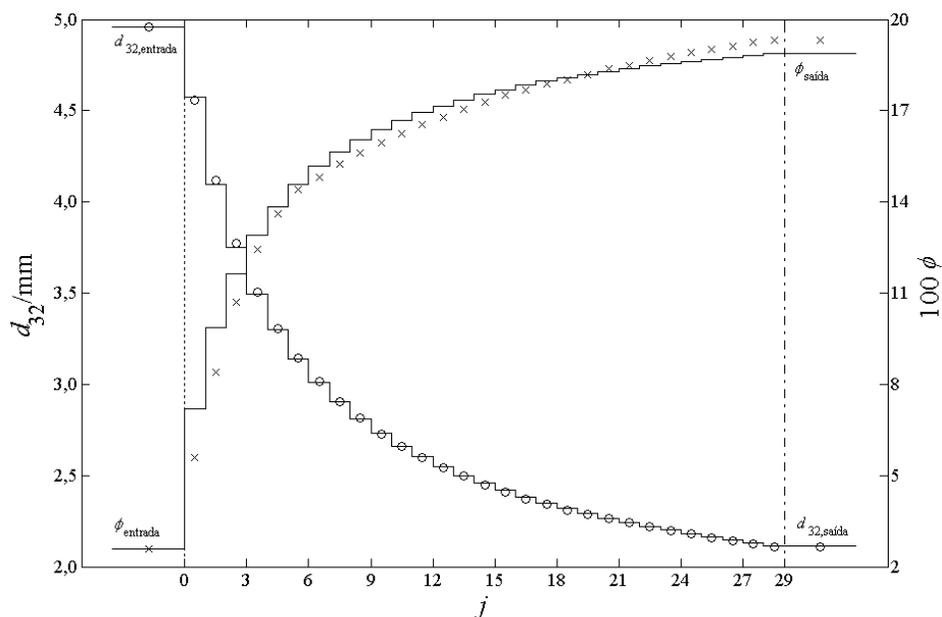


Figura 20. Perfis de *hold up* (ϕ) e diâmetro de Sauter (d_{32}) obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a): ---, base da coluna; ---, topo da coluna; \circ , d_{32} Kumar e Hartland (1999a); \times , ϕ Kumar e Hartland (1999a); —, perfis calculados utilizando-se a Eq. 5.17, $\alpha = 1,142$, $\kappa = 0,328$ e $\chi = 0,164$.

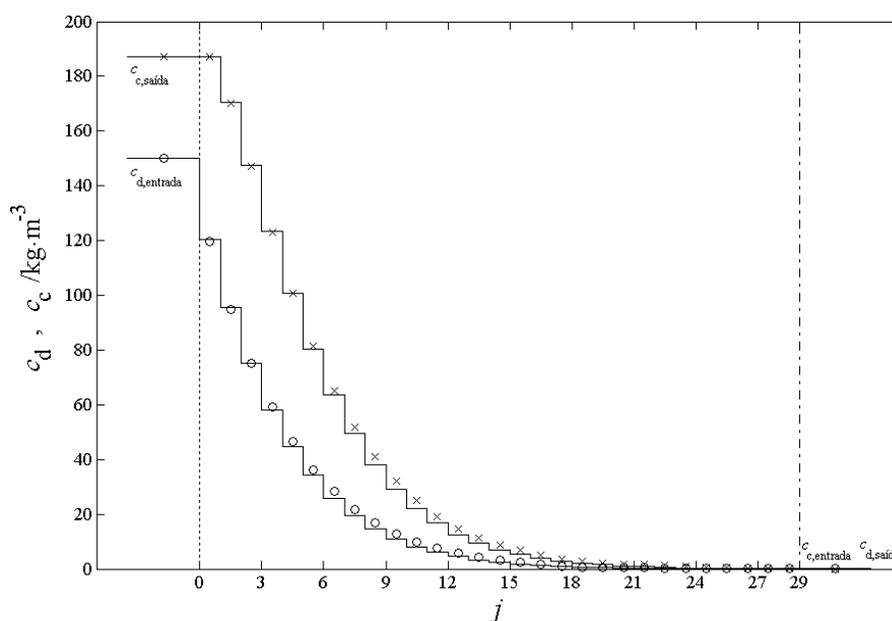


Figura 21. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua (c_c) e dispersa (c_d) obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a): ---, base da coluna; ---, topo da coluna; \times , c_c Kumar e Hartland (1999a); \circ , c_d Kumar e Hartland (1999a); —, perfis calculados utilizando-se a Eq. 5.17, $\alpha = 1,142$, $\kappa = 0,328$ e $\chi = 0,164$.

A Tabela 21 apresenta os desvios relativos médios absolutos e desvios médios absolutos entre os perfis de *hold up*, diâmetro de Sauter e concentração do soluto encontrados em Kumar e Hartland (1999a) e os calculados por meio de diferentes estimativas iniciais de *hold up* nos compartimentos.

Tabela 21. Desvios entre os perfis de *hold up*, diâmetro de Sauter e concentração do soluto encontrados em Kumar e Hartland (1999a) e os calculados por meio de diferentes estimativas iniciais de *hold up* nos compartimentos.

	$100 \bar{\phi}$	\bar{d}_{32} /mm	$AARD_{\phi}$	$AARD_{d_{32}}$	AAD_{c_c}	AAD_{c_d}
Kumar e Hartland (1999a)	15,86	2,56				
$\phi_{j,1} = \phi_{j-1}$	4,23	2,43	2,6535	0,0921	0,82	0,58
$\phi_{j,1} = \frac{\alpha \bar{\phi} H^* (1 - \chi)}{\kappa(\alpha + \chi - 1) + H^* (1 - \chi)} + \phi_N$	15,96	2,59	0,0296	0,0023	1,07	0,77

Em avaliações subseqüentes, nas quais perfis de concentração simulados são contrastados aos dados experimentais determinados por Pina (2001), em razão da inexistência de dados de *hold up* em função da localização dos compartimentos, κ foi considerado igual a 0,333, valor para o qual α e χ podem ser descritos por uma correlação simplificada, apresentada na Eq. 5.20, que possibilita a solução da igualdade expressa na Eq. 5.19.

$$\alpha = -1,3959\chi + 1,3959, \quad \forall \chi \in \mathfrak{R} \mid 0,010 \leq \chi \leq 0,200 \quad (5.20)$$

Nas determinações de alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja, o parâmetro κ foi igualmente considerado equivalente a 0,333.

5.2.2 Concentrações dos componentes após o balanço populacional de gotas e taxas de transferência de massa

No procedimento computacional descrito por Kumar e Hartland (1999a), as concentrações iniciais do soluto nas diferentes classes de gotas existentes em um determinado compartimento são consideradas constantes, equivalentes à média verificada na saída do anterior, i.e. $c_{d,i,j}^0 = c_{d,j-1}^h$. Ao utilizar tal aproximação, tem-se, no entanto, reduções nas vazões mássicas

do soluto entre compartimentos adjacentes, apesar de não serem quantificadas variações na vazão mássica da fase dispersa.

Em modelos estagiados, tal como o proposto por Kumar e Hartland (1999a), a vazão mássica do soluto presente na fase dispersa, efluente do compartimento $j-1$, pode ser calculada segundo a Eq. 5.21.

$$s_{d,j-1}^h = Ah\phi_{j-1} \sum_{i=1}^m f_{i,j-1} c_{d,i,j-1}^h \frac{u_{i,j-1}}{h} \quad (5.21)$$

Onde m representa o número total de classes de gotas e o termo $h/u_{i,j-1}$ o tempo de residência da classe i no compartimento $j-1$. Ao considerar as concentrações iniciais do soluto nas diferentes classes de gotas existentes em um determinado compartimento j equivalentes à média verificada na saída do anterior, a vazão mássica do soluto na entrada do compartimento j é por sua vez calculada pela Eq. 5.22.

$$s_{d,j}^0 = Ah\phi_j \sum_{i=1}^m f_{i,j} c_{d,i,j}^h \frac{u_{i,j}}{h} \quad (5.22)$$

Para o perfil de concentrações apresentado na Figura 21, excetuando-se o primeiro compartimento, as vazões do soluto quantificadas por meio da Eq. 5.22 foram de 0,76 % a 1,57 % inferiores aos valores estimados pela Eq. 5.21. Entretanto, o modelo proposto por Kumar e Hartland (1999a) não apresenta desvios nos balanços de massa globais dos compartimentos ou mesmo no da coluna, uma vez que as taxas de transferência do soluto para a fase contínua foram calculadas segundo a Eq. 2.94. Em outras palavras, o desvio associado à vazão do soluto é transferido para a fase contínua ao se utilizar essa equação.

Alternativamente à Eq. 2.94, em virtude da dependência das velocidades de escoamento em relação aos diâmetros das gotas, as taxas de transferência do soluto foram estimadas nas avaliações subseqüentes, realizadas por meio dos *modelos 1 e 2*, segundo a Eq. 5.23.

$$r_j = Ah\phi_j \sum_{i=1}^m f_{i,j} \frac{u_{i,j}}{h} (c_{d,i,j}^0 - c_{d,i,j}^h) \quad (5.23)$$

Logo, nas avaliações realizadas por meio do *modelo 3*, as taxas de transferência dos componentes foram estimadas como expresso na Eq. 5.24.

$$(r_j) = A\Delta h\phi_j^0 \sum_{i=1}^m f_{i,j}^0 \frac{u_{i,j}^0}{\Delta h} (c_{d,i,j}^0) - A\Delta h\phi_j^{\Delta h} \sum_{i=1}^m f_{i,j}^{\Delta h} \frac{u_{i,j}^{\Delta h}}{\Delta h} (c_{d,i,j}^{\Delta h}) \quad (5.24)$$

O procedimento apresentado a seguir possui como objetivo determinar concentrações iniciais do soluto $c_{d,i,j}^0$, após se realizar o BPG, que possibilitem a ausência de desvios na vazão mássica desse componente entre compartimentos adjacentes.

Contudo, as equações apresentadas nesta seção são igualmente aplicadas aos demais componentes em avaliações realizadas por meio do *modelo 3*, ao se substituir as concentrações do soluto pela matriz das concentrações dos diferentes componentes, bem como a altura do compartimento h pelo incremento de altura Δh . Logicamente, $f_{i,j-1}$ e ϕ_{j-1} devem ser considerados equivalentes aos valores verificados ao final do volume de controle $j-1$, em razão das variações das vazões de ambas as fases serem ponderadas nas avaliações realizadas por meio do *modelo 3*.

Como consequência do balanço populacional originalmente proposto por Laso, Steiner e Hartland (1987), quando desconsiderados fenômenos de coalescência, classes inferiores à última em que se tem taxa de quebra nula (designada por k), não recebem contribuições volumétricas de classes adjacentes. Por esse motivo, as concentrações iniciais dessas classes, bem como à da última, foram consideradas iguais às verificadas na saída do compartimento $j-1$, condição expressa pela Eq. 5.25.

$$c_{d,i,j}^0 = c_{d,i,j-1}^h, \text{ se } i = m \text{ ou } 1 \leq i \leq k-1 \quad (5.25)$$

Para as demais classes, compreendidas entre k e $m-1$, as concentrações iniciais são quantificadas por meio de balanços das vazões mássicas do soluto entre classes adjacentes. Para uma determinada classe de gotas arbitrária i , compreendida entre k e $m-1$, a vazão afluenta a i , ou seja, proveniente de uma classe diretamente superior $i+1$, é calculada segundo a Eq. 5.26.

$$q_{i+1,j}^i = -\sum_{n=m}^{i+1} \Delta Q_n, \text{ se } k \leq i \leq m-1 \quad (5.26)$$

Onde ΔQ_i representa a diferença entre as vazões da classe de gotas i nos compartimentos j e $j-1$, tal como expresso pela Eq. 5.27.

$$\Delta Q_i = Ah \left[\phi_j f_{i,j} \frac{u_{i,j}}{h} - \phi_{j-1} f_{i,j-1} \frac{u_{i,j-1}}{h} \right] = Q_{i,j} - Q_{i,j-1} \quad (5.27)$$

A vazão efluente da classe i é por sua vez calculada segundo a função composta apresentada a seguir.

$$q_{i,j}^{i-1} = \begin{cases} -\sum_{n=m}^i \Delta Q_n, & \text{se } k+1 \leq i \leq m \\ 0, & \text{se } i = k \end{cases} \quad (5.28)$$

Ao considerar que as gotas de uma classe arbitrária i , inicialmente existentes em $j-1$, após a realização do BPG no compartimento j , transferem-se preferencialmente em relação às gotas afluentes, provenientes da classe $i+1$, as concentrações associadas às vazões efluentes das classes de gotas compreendidas entre $k+1$ a $m-1$ podem ser calculadas por meio da função composta apresentada na Eq. 5.29. O balanço das vazões mássicas do soluto é mais facilmente quantificado quando se inicia o procedimento a partir da última classe, na qual a concentração associada à vazão efluente $q_{m,j}^{m-1}$ é igual a sua concentração na saída do compartimento anterior, i.e. $c_{m,j}^{m-1} = c_{d,m,j-1}^h$.

$$c_{i,j}^{i-1} = \begin{cases} c_{d,i,j-1}^h, & \text{se } Q_{i,j} > q_{i+1,j}^i \\ \left[Q_{i,j-1} c_{d,i,j-1}^h + (q_{i+1,j}^i - Q_{i,j}) c_{i+1,j}^i \right] / q_{i,j}^{i-1}, & \text{se } Q_{i,j} \leq q_{i+1,j}^i \end{cases} \quad (5.29)$$

Uma vez quantificadas as concentrações associadas às vazões efluentes, as concentrações de cada uma das classes compreendidas entre k e $m-1$, no início do compartimento j , podem então ser calculadas segundo a função composta apresentada a seguir.

$$c_{d,i,j}^0 = \begin{cases} \left[(Q_{i,j-1} - q_{i,j}^{i-1}) c_{d,i,j-1}^h + q_{i+1,j}^i c_{i+1,j}^i \right] / Q_{i,j}, & \text{se } Q_{i,j} > q_{i+1,j}^i \\ c_{i+1,j}^i, & \text{se } Q_{i,j} \leq q_{i+1,j}^i \end{cases} \quad (5.30)$$

A Figura 22 exhibe os perfis de concentração de ambas as fases obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a), onde as concentrações iniciais das classes foram calculadas por meio das Eqs. 5.25 e 5.30. O procedimento apresentado nesta seção proporcionou a ausência de desvios nas vazões mássicas do soluto entre compartimentos adjacentes.

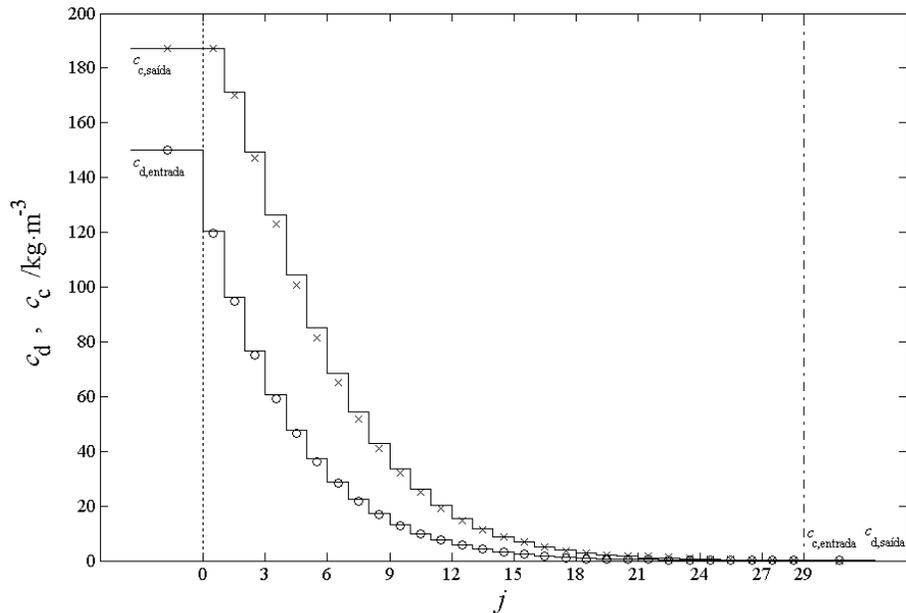


Figura 22. Perfis de concentração de ácido acrílico das fases contínua (c_c) e dispersa (c_d) obtidos na reprodução do exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a): ---, base da coluna; ---, topo da coluna; ×, c_c Kumar e Hartland (1999a); o, c_d Kumar e Hartland (1999a); —, perfis calculados utilizando-se as Eqs. 5.17, 5.23, 5.25 e 5.30, $\alpha = 1,142$, $\kappa = 0,328$ e $\chi = 0,164$.

Os perfis de concentração do soluto de ambas as fases foram ligeiramente superiores aos apresentados na Figura 21, sendo observados desvios médios absolutos iguais a $1,80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,97 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para as fases contínua e dispersa, respectivamente. Uma vez que no exemplo encontrado em Kumar e Hartland (1999a) as propriedades físicas são consideradas constantes, os perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter foram idênticos aos apresentados na Figura 20.

Apesar dos pequenos desvios entre os perfis de concentração apresentados nas Figuras 21 e 22, o procedimento proposto para a distribuição do soluto após o BPG, além de proporcionar ausência de desvios em sua vazão mássica, possibilita a descrição mais adequada e fisicamente coerente dos gradientes de concentração entre as fases contínua e dispersa. Em estudos de *scale up* e *design*, os resultados proporcionados pelo procedimento podem ainda apresentar efeito considerável em determinações de alturas de colunas, sobretudo quando as variações das propriedades físicas e de transporte do sistema são ponderadas.

Após se quantificar as composições iniciais associadas às diferentes classes de gotas de acordo com o procedimento proposto nesta seção, as propriedades físicas e de transporte dos elementos da fase dispersa foram recalculadas nas avaliações realizadas pelos *modelos 2 e 3*.

5.3 SIMULAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DETERMINADOS POR PINA (2001)

5.3.1 Ajuste das constantes da equação de taxa de quebra proposta por Kentish (1996)

Perfis de diâmetro de Sauter demasiadamente subestimados foram obtidos ao serem utilizados os valores das constantes da equação de taxa de quebra (Eq. 2.78) sugeridos por Kumar e Hartland (1999a), i.e. $C_{1K} = 3,00$ e $C_{2K} = 0,25$. Diâmetros de Sauter médio quantificados por meio do *modelo 1* foram ao menos 50 % inferiores aos estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996). Por essa razão, várias combinações de C_{1K} e C_{2K} foram avaliadas com o objetivo de se determinar valores em que as estimativas de *hold up* médio e diâmetro de Sauter médio fossem quão próximas possíveis às calculadas pelas correlações sugeridas por Kumar e Hartland (1999a) e Kumar e Hartland (1996).

A Figura 23 apresenta o gráfico de paridade entre valores de *hold up* experimentais determinados por Pina (2001), na ausência de transferência de massa, e os estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a), na qual o diâmetro de Sauter médio foi calculado por meio da equação sugerida por Kumar e Hartland (1996). As propriedades físicas foram consideradas constantes, correspondentes às estimadas para o sistema óleo de milho + etanol + água a 298,2 K por meio das correlações derivadas neste trabalho. As composições das fases foram calculadas por flash líquido-líquido, a partir dos parâmetros do modelo NRTL sugeridos por Gonçalves, Batista e Meirelles (2002), ao se considerar um ponto de mistura com fração mássica de água no solvente igual a 6,00 % e $w_3^{PM} + w_4^{PM} = 0,50$.

As estimativas de *hold up* médio obtidas por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) apresentaram um desvio relativo médio absoluto de 14,65 % em relação aos valores determinados por Pina (2001). Em razão do baixo desvio quantificado, infere-se que possivelmente a correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) descreve satisfatoriamente diâmetros de Sauter médio para o sistema e equipamento avaliados. Desta forma, para a seleção dos valores das constantes a serem utilizados nas simulações dos dados determinados por Pina (2001), desvios relativos médios absolutos entre valores de diâmetro de Sauter médio e *hold up* médio estimados por meio de correlações explícitas e os quantificados pelo *modelo 1* foram calculados para diferentes combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} .

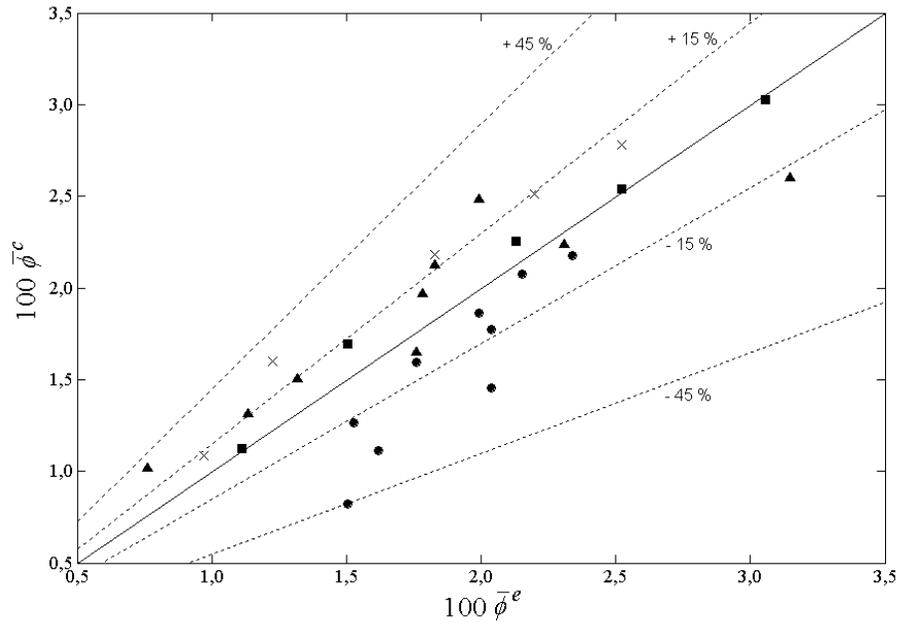


Figura 23. Gráfico de paridade entre valores de *hold up* médio estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) e os quantificados por Pina (2001) a diferentes frequências de rotação do impulsor: ●, $1,67 \text{ s}^{-1}$; ▲, $3,33 \text{ s}^{-1}$; ×, $4,17 \text{ s}^{-1}$; ■, $5,00 \text{ s}^{-1}$.

Sendo notável a dependência de C_{1K} e C_{2K} com a frequência de rotação do impulsor, os níveis desse fator foram estratificados e estudados separadamente. Deste modo, as respostas obtidas foram determinadas em condições operacionais descritas por Pina (2001), a frequências de rotação constantes, equivalentes a $2,15 \text{ s}^{-1}$ e $4,17 \text{ s}^{-1}$, para valores de R iguais a 0,5 e 1,0. Em ambos os delineamentos foram avaliadas 90^2 combinações das constantes $C_{1,K}$ e $C_{2,K}$.

As propriedades físicas foram consideradas constantes, correspondentes à média aritmética dos valores estimados para as vazões de entrada e saída, utilizando-se as correlações propostas neste trabalho e composições de fases quantificadas por Pina (2001), expressas nas Tabelas 3 e 4.

Os desvios relativos médios absolutos entre os valores de *hold up* médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) e os quantificados por meio do *modelo 1* foram em todos os tratamentos inferiores a 0,28 %. Conseqüentemente, a escolha dos valores das constantes pode ser feita somente pela análise dos desvios relativos médios absolutos determinados para os valores de diâmetro de Sauter médio.

As Figuras 24 e 25 apresentam os desvios relativos médios absolutos entre os valores de diâmetro de Sauter médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e

os estimados por meio do *modelo 1* a frequências de rotação iguais a $2,50 \text{ s}^{-1}$ e $4,17 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

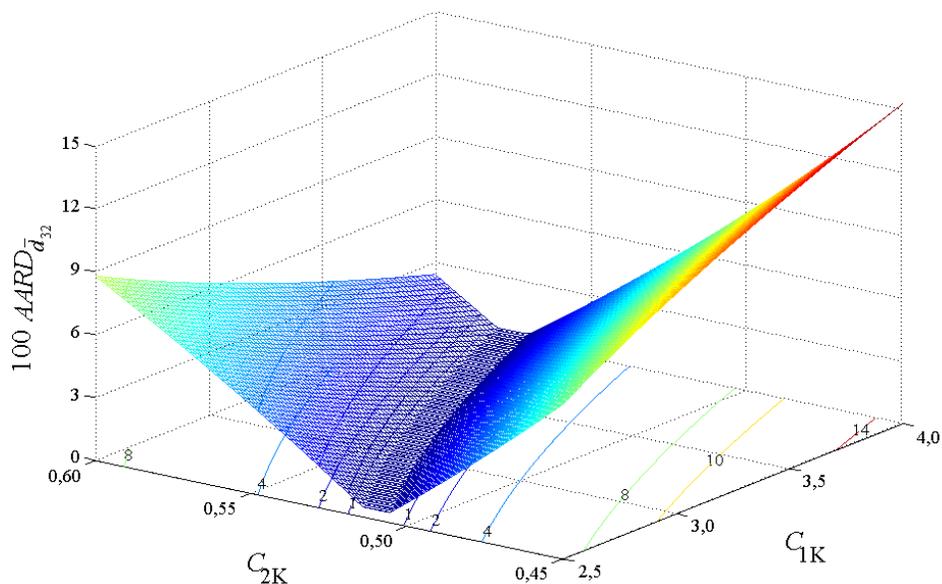


Figura 24. Desvios relativos médios absolutos entre valores de diâmetro de Sauter médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os estimados por meio do *modelo 1*, utilizando-se diferentes combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} , $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$.

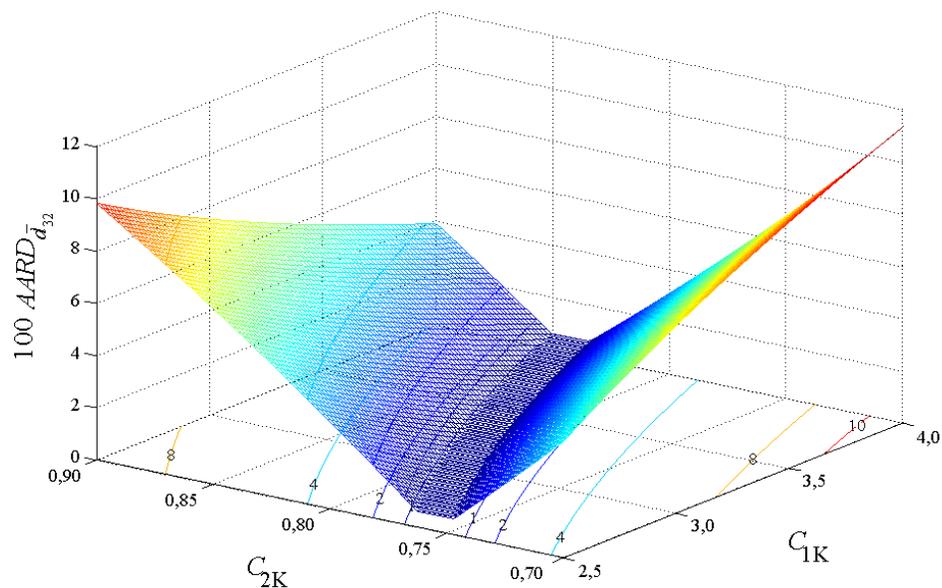


Figura 25. Desvios relativos médios absolutos entre valores de diâmetro de Sauter médio calculados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os estimados por meio do *modelo 1*, utilizando-se diferentes combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} , $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$.

As Figuras 24 e 25 exibem várias combinações das constantes C_{1K} e C_{2K} que possibilitam obterem-se baixos desvios relativos médios absolutos, inferiores a 1,00 %. As Eqs. 5.31 e 5.32 apresentam funções logarítmicas ajustadas aos mínimos desvios relativos médios absolutos determinados nos diferentes níveis de C_{1K} , para frequências de rotação do impulsor iguais a $2,15 \text{ s}^{-1}$ e $4,17 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de determinação das equações foram superiores a 0,999.

$$C_{2K} = 0,1402\ln(C_{1K}) + 0,3856, \quad \forall C_{1K} \in \Re \mid 2,5 \leq C_{1K} \leq 4,0 \quad (5.31)$$

$$C_{2K} = 0,1868\ln(C_{1K}) + 0,5915, \quad \forall C_{1K} \in \Re \mid 2,5 \leq C_{1K} \leq 4,0 \quad (5.32)$$

Em avaliações subseqüentes, nas quais perfis de concentração simulados são contrastados aos dados experimentais determinados por Pina (2001), foram utilizados valores de C_{1K} iguais a 3, como sugerido por Kumar e Hartland (1999a). Conseqüentemente, por meio das Eqs. 5.31 e 5.32, foram utilizados valores de C_{2K} iguais a 0,5396 e 0,7967 para frequências de rotação do impulsor equivalentes a $2,50 \text{ s}^{-1}$ e $4,17 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 22 apresenta valores de diâmetro de Sauter médio e *hold up* médio calculados por meio do *modelo 1* ao se utilizar os valores das constantes C_{1K} e C_{2K} selecionados, bem como as propriedades físicas médias adotadas.

Tabela 22. Valores de diâmetro de Sauter médio e *hold up* médio calculados por meio do *modelo 1* ao se utilizar os valores das constantes C_{1K} e C_{2K} selecionados.

N/s^{-1}	R	$\rho_d/kg \cdot m^{-3}$	$\rho_c/kg \cdot m^{-3}$	$\eta_d/mPa \cdot s$	$\eta_c/mPa \cdot s$	$\sigma/mN \cdot m^{-1}$	\bar{d}_{32}/mm^a	$100 \bar{\phi}^b$
2,15	0,5	902,62	804,52	28,09	1,34	1,62	1,19(1,19)	1,17(1,17)
	1,0	903,36	804,73	28,61	1,36	1,75	1,25(1,24)	1,94(1,94)
4,17	0,5	903,56	805,61	28,69	1,36	1,77	0,90(0,90)	1,37(1,37)
	1,0	903,21	805,39	28,42	1,38	1,69	0,88(0,87)	2,34(2,33)

^a Valores em parênteses estimados por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1996). ^b Valores em parênteses estimados por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a).

5.3.2 Perfis de ácido oléico comercial, *hold up* e diâmetro de Sauter calculados por meio dos modelos 1, 2 e 3

Com a finalidade de se obter uma melhor comparação entre os resultados dos diferentes modelos, perfis de ácido oléico comercial, *hold up* e diâmetro de Sauter quantificados por meio do *modelo 3* foram apresentados juntamente com os determinados pelos *modelos 1 e 2*.

A Tabela 23 apresenta as frações mássicas de ácido oléico comercial associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas pelos *modelos 1, 2 e 3*, além dos valores experimentais determinados por Pina (2001).

Tabela 23. Frações mássicas de ácido oléico comercial associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas por meio dos diferentes modelos avaliados.

	N_R/s^{-1}	2,15		4,17		
		R	0,5	1,0	0,5	1,0
Pina (2001) ^a	100 $w_{2,c}^e$		0,86 ± 0,31	1,31 ± 0,31	0,66 ± 0,31	1,95 ± 0,31
	100 $w_{2,d}^e$		2,47 ± 0,31	1,90 ± 0,31	1,42 ± 0,31	1,50 ± 0,31
<i>modelo 1</i>	100 $w_{2,c}^c$		0,88	1,48	1,21	1,96
	100 $w_{2,d}^c$		2,06	2,31	1,47	1,87
<i>modelo 2</i>	100 $w_{2,c}^c$		0,90	1,54	1,23	2,05
	100 $w_{2,d}^c$		2,01	2,25	1,41	1,79
<i>modelo 3</i>	100 $w_{2,c}^c$		1,00	1,68	1,40	2,32
	100 $w_{2,d}^c$		1,87	2,14	1,12	1,53

^a Incertezas expandidas calculadas ao se considerar apenas os desvios obtidos nas determinações das frações mássicas de ácidos graxos livres.

A Figura 26 exibe o gráfico de paridade entre os valores experimentais e calculados apresentados na Tabela 23. Pode-se notar que valores superiores aos experimentais foram obtidos por todos os modelos para as frações mássicas de ácido oléico comercial associadas às vazões de saída da fase contínua, dentre as quais, verificam-se estimativas excessivamente elevadas para valores de N_R e R iguais a 4,17 s⁻¹ e 0,5.

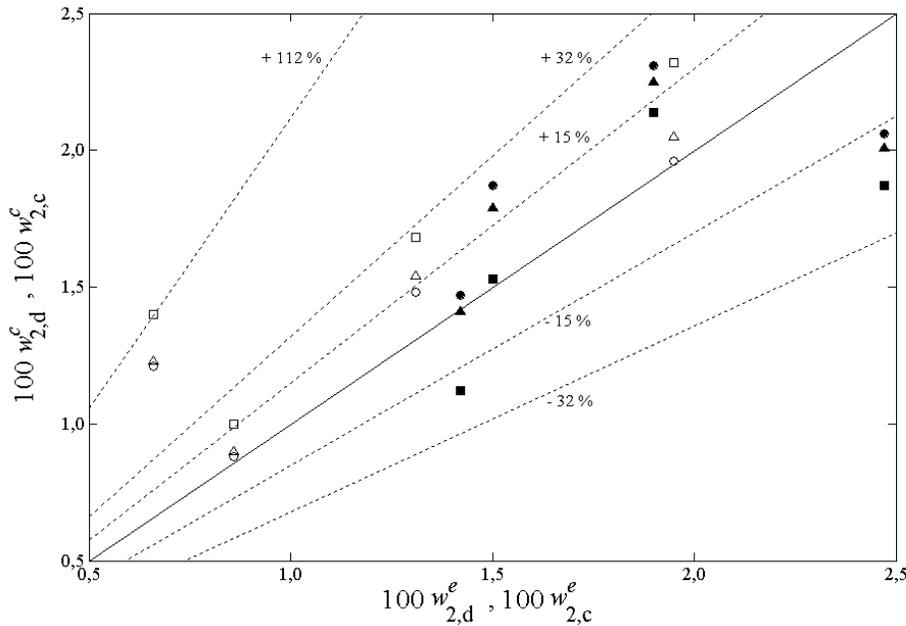


Figura 26. Gráfico de paridade entre as frações mássicas de ácido oléico comercial determinadas por Pina (2001) e as estimadas pelos diferentes modelos: \circ , $w_{2,c}$ modelo 1; \triangle , $w_{2,c}$ modelo 2; \square , $w_{2,c}$ modelo 3; \bullet , $w_{2,d}$ modelo 1; \blacktriangle , $w_{2,d}$ modelo 2; \blacksquare , $w_{2,d}$ modelo 3.

A Tabela 24 apresenta os desvios médios absolutos e desvios relativos médios absolutos entre as frações mássicas experimentais e as calculadas por meio dos diferentes modelos avaliados. Os menores valores das frações mássicas da fase contínua, aliados aos desvios nos balanços de massa experimentais, proporcionaram maiores desvios relativos médios absolutos para essa fase.

Tabela 24. Desvios entre as frações mássicas de ácido oléico comercial determinadas por Pina (2001) e as calculadas por meio dos diferentes modelos avaliados.

	modelo 1		modelo 2		modelo 3	
	$w_{2,c}$	$w_{2,d}$	$w_{2,c}$	$w_{2,d}$	$w_{2,c}$	$w_{2,d}$
100 AAD	0,19	0,31	0,24	0,28	0,41	0,29
100 AARD	24,79	16,59	28,43	14,27	43,90	15,01

Os desvios relativos médios absolutos globais, i.e. para ambas as fases, entre as frações mássicas experimentais e as calculadas por meio dos *modelos 1, 2 e 3* foram iguais a 20,69 %, 21,35 % e 29,46 %, respectivamente. Valores similares, próximos a 20 %, foram obtidos por Schmidt et al. (2006) ao utilizar o modelo de BPG desenvolvido por Attarakih, Bart e Faqir (2004) em simulações de perfis de concentração do soluto para sistemas compostos por

tolueno + acetona + água, quantificados em colunas de discos rotativos com diâmetros compreendidos entre 8,0 cm e 15,2 cm.

Os perfis de ácido oléico comercial determinados pelos diferentes modelos foram satisfatórios, sobretudo ao se desconsiderar os desvios obtidos em relação à fração mássica associada à vazão de saída da fase contínua para valores de N_R e R iguais a $4,17 \text{ s}^{-1}$ e $0,5$ ($100 w_{2,c}^e = 0,66$). Para tal circunstância, os desvios relativos médios absolutos globais entre as frações mássicas experimentais e as calculadas por meio dos *modelos 1, 2 e 3* foram iguais a $11,74 \%$, $12,06 \%$ e $17,65 \%$, respectivamente. Contudo, em virtude da pequena quantidade de resultados determinados por Pina (2001) e dos elevados desvios nos balanços de massa experimentais, torna-se difícil definir qual dos 3 modelos mais bem descreveu os seus dados.

A Tabela 25 apresenta os valores de *hold up* médio e diâmetro de Sauter médio calculados por meio dos perfis determinados pelos *modelos 1, 2 e 3*, bem como os resultados obtidos pelas correlações propostas por Kumar e Hartland (1999a) e Kumar e Hartland (1996), nas quais as propriedades físicas de ambas as fases foram consideradas correspondentes à média aritmética dos valores estimados para as suas respectivas vazões de entrada e saída.

Tabela 25. Valores de *hold up* médio e diâmetro de Sauter médio calculados por meio dos perfis obtidos pelos diferentes modelos avaliados.

N_R/s^{-1}	R	<i>modelo 1</i>		<i>modelo 2</i>		<i>modelo 3</i>	
		$100 \bar{\phi}^a$	\bar{d}_{32}/mm^b	$100 \bar{\phi}^a$	\bar{d}_{32}/mm^b	$100 \bar{\phi}^a$	\bar{d}_{32}/mm^b
2,50	0,5	1,23(1,23)	1,06(1,08)	1,23(1,23)	1,02(1,08)	1,12(1,16)	1,18(1,20)
	1,0	2,09(2,09)	1,05(1,05)	2,09(2,09)	0,99(1,05)	1,91(1,96)	1,19(1,20)
4,17	0,5	1,47(1,47)	0,77(0,78)	1,47(1,47)	0,73(0,78)	1,34(1,37)	0,85(0,86)
	1,0	2,51(2,51)	0,76(0,75)	2,51(2,51)	0,70(0,75)	2,27(2,33)	0,85(0,86)

^a Valores em parêntesis estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a). ^b Valores em parêntesis estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996).

A correlação proposta para estimativas iniciais de *hold up*, necessárias para o BPG, prontificou-se como uma excelente alternativa, ao obterem-se desvios relativos médios absolutos entre valores de *hold up* médio simulados e os calculados por meio da correlação sugerida por Kumar e Hartland (1999a) inferiores a $3,45 \%$. Os valores adotados para as constantes da equação de taxa de quebra de gotas proposta por Kentish (1996) foram satisfatórios, uma vez que os desvios relativos médios absolutos entre os valores de diâmetro de Sauter médio simulados e os calculados por meio da correlação sugerida por Kumar e Hartland (1996) foram inferiores a $6,67 \%$.

As Figuras 27 a 34 apresentam os perfis de frações mássicas de ácido oléico comercial, *hold up* e diâmetro de Sauter obtidos pelos diferentes modelos avaliados.

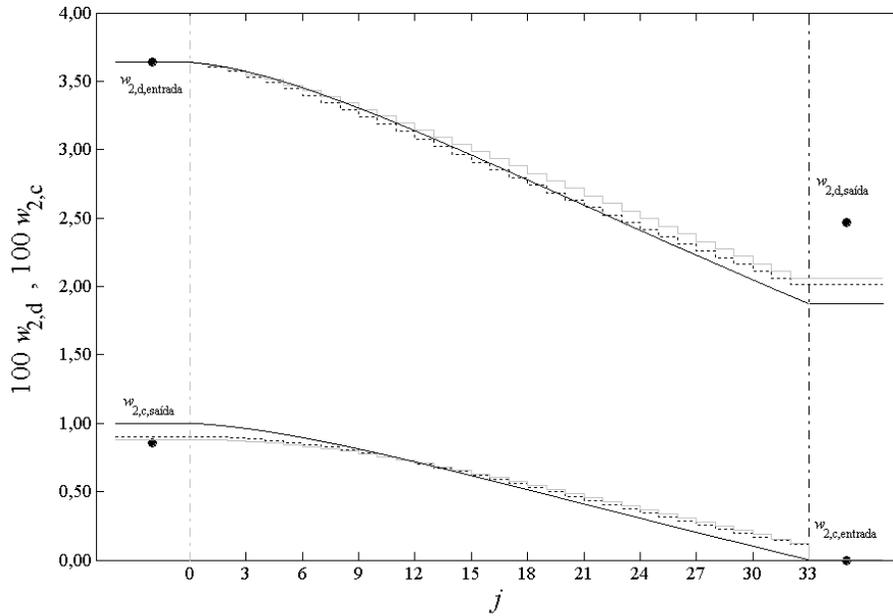


Figura 27. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$: ●, w_2^e , ---, base da coluna; ---, topo da coluna; —, modelo 1; ---, modelo 2; —, modelo 3.

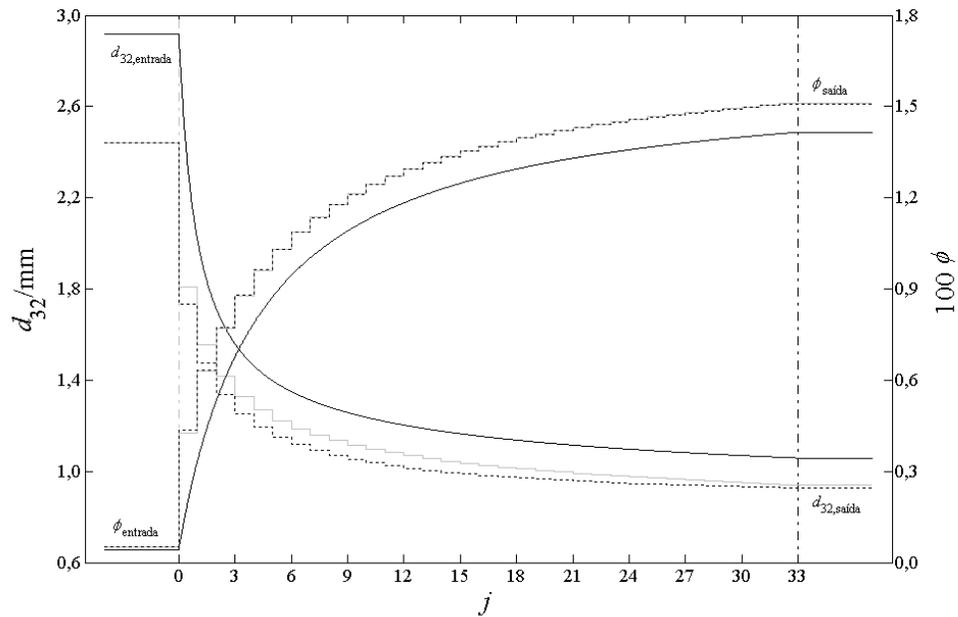


Figura 28. Perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$: ---, base da coluna; ---, topo da coluna; —, modelo 1; ---, modelo 2; —, modelo 3.

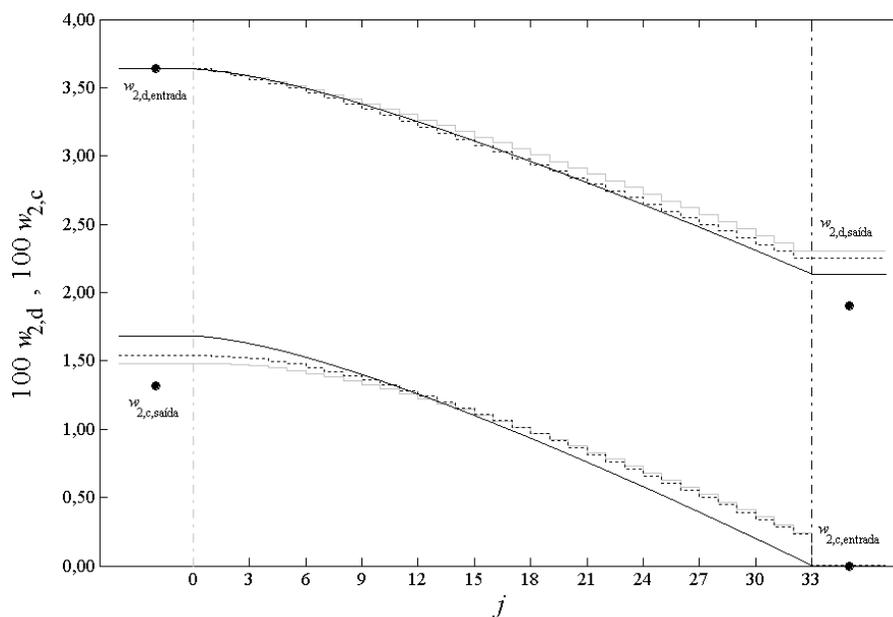


Figura 29. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$:
 ●, w_2^e ; ---, base da coluna; ---, topo da coluna; —, *modelo 1*; ---, *modelo 2*; —, *modelo 3*.

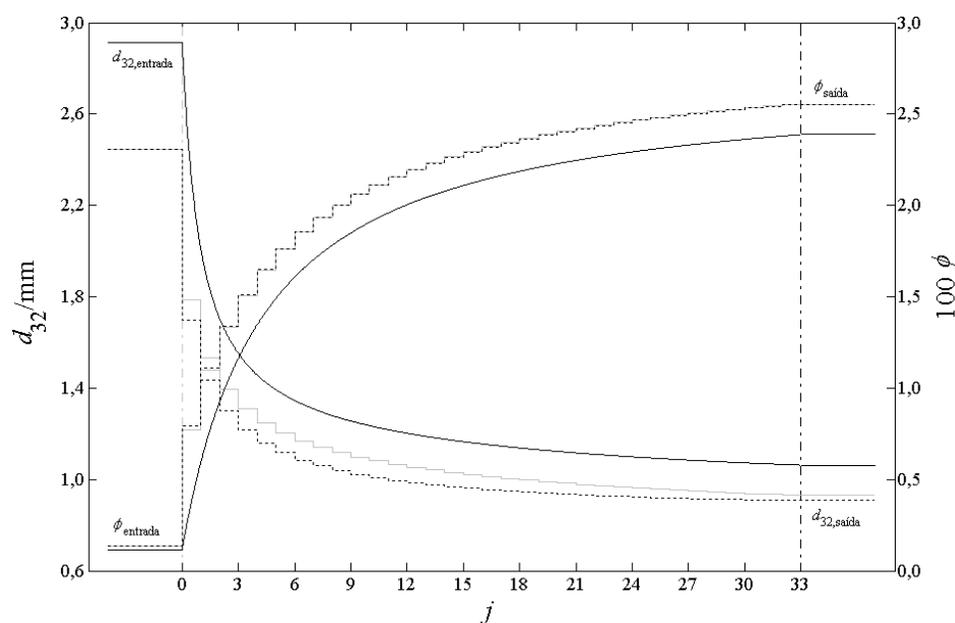


Figura 30. Perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter, $N_R = 2,50 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$: ---, base da coluna;
 ---, topo da coluna; —, *modelo 1*; ---, *modelo 2*; —, *modelo 3*.

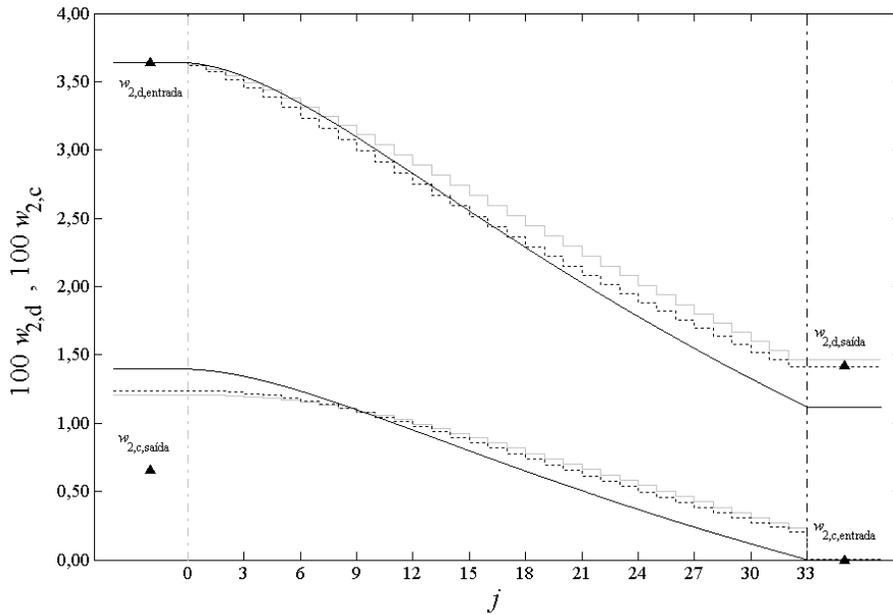


Figura 31. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$: \blacktriangle , w_2^e ; $-\cdot-$, base da coluna; $-\cdot-$, topo da coluna; —, *modelo 1*; $-\cdot-\cdot-$, *modelo 2*; $-\cdot-\cdot-\cdot-$, *modelo 3*.

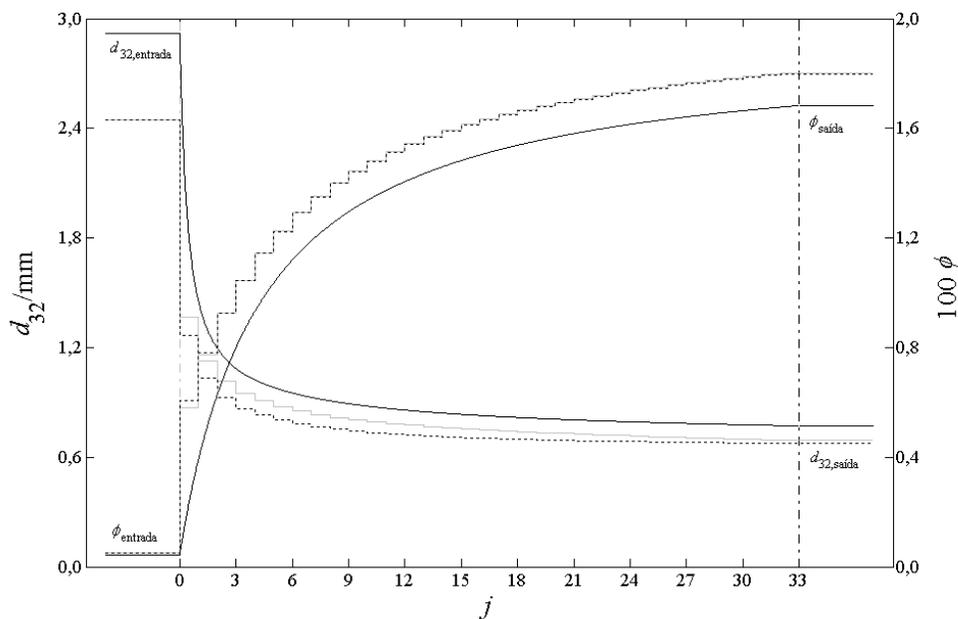


Figura 32. Perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 0,5$: $-\cdot-$, base da coluna; $-\cdot-$, topo da coluna; —, *modelo 1*; $-\cdot-\cdot-$, *modelo 2*; $-\cdot-\cdot-\cdot-$, *modelo 3*.

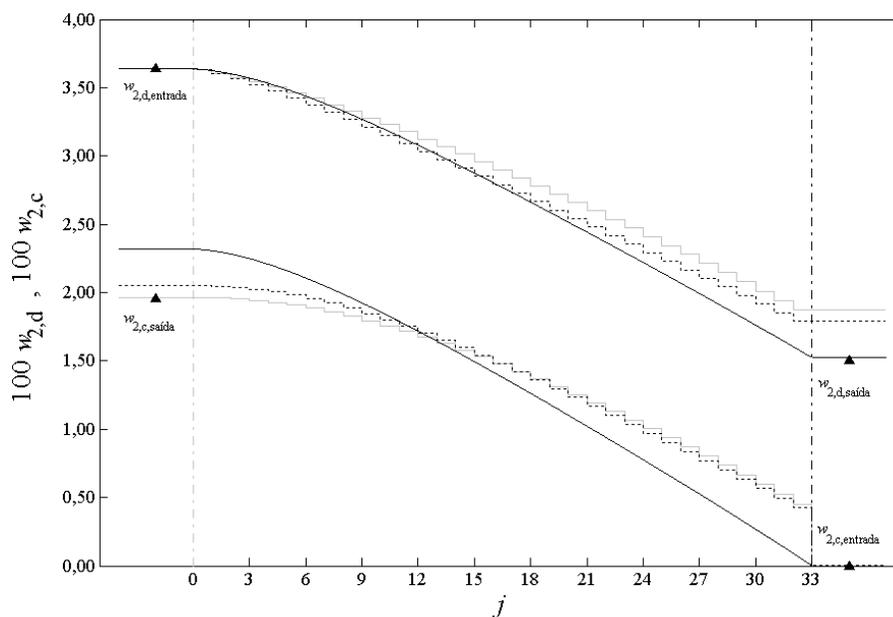


Figura 33. Perfis de ácido oléico comercial das fases contínua e dispersa, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$: \blacktriangle , w_2^e ; $-\cdot-\cdot-$, base da coluna; $-\cdot-\cdot-$, topo da coluna; $—$, modelo 1; $-\cdot-\cdot-$, modelo 2; $—$, modelo 3.

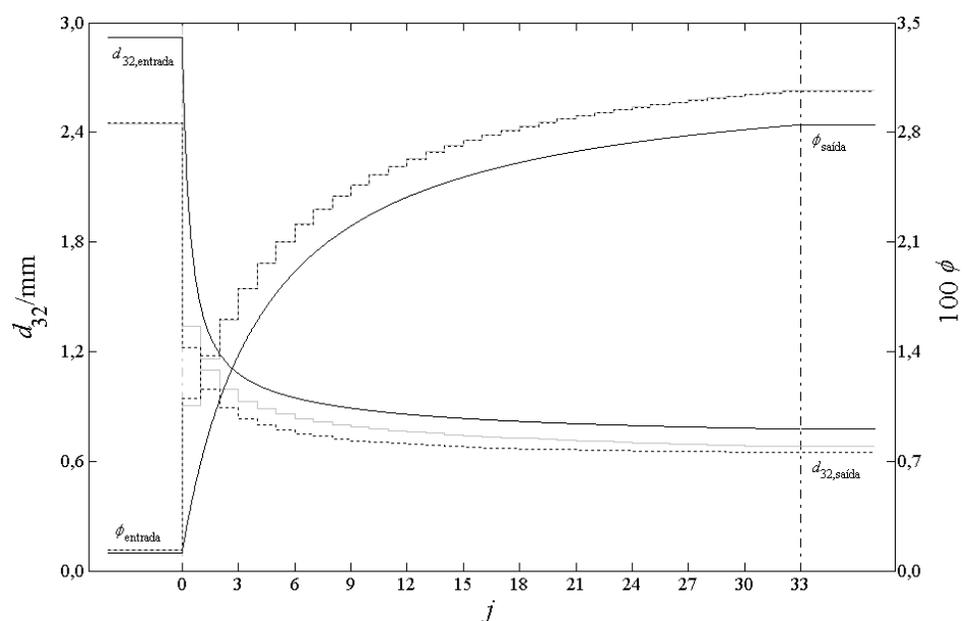


Figura 34. Perfis de hold up e diâmetro de Sauter, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$: $-\cdot-\cdot-$, base da coluna; $-\cdot-\cdot-$, topo da coluna; $—$, modelo 1; $-\cdot-\cdot-$, modelo 2; $—$, modelo 3.

Nota-se pelas Figuras 28, 30, 32, e 34 que os perfis de *hold up* aumentaram continuamente ao longo da direção de escoamento da fase dispersa, enquanto que os de diâmetro de Sauter apresentaram comportamento decrescente. Deste modo, verifica-se a ausência de valores máximos de *hold up* e mínimos de diâmetro de Sauter anteriormente ao final da coluna, ou seja, inexistência do fenômeno denominado *end effect*, que por sua vez ocorre sob determinadas condições experimentais como consequência de resistências e perturbações impostas à fase dispersa pelo escoamento da fase contínua (TSOURIS; FERREIRA; TAVLARIDES, 1990). Os resultados obtidos explicam-se em razão das simplificações e restrições adotadas para os modelos de balanço populacional de gotas e mistura axial, nos quais os fenômenos de coalescência e arraste da fase dispersa foram preteridos.

Principalmente em razão das diferentes considerações ponderadas às propriedades físicas, verificam-se divergências entre os perfis de *hold up* e diâmetro de Sauter calculados pelos distintos modelos. Entretanto, pode-se concluir que seus valores foram muito similares, sobretudo ao comparar os resultados obtidos pelos *modelos 1 e 2*.

Os desvios entre os perfis de ácido oléico comercial calculados a partir dos *modelos 1 e 2* são possivelmente explicados pela maior área interfacial proporcionada ao se considerar as variações nas propriedades físicas do sistema, não obstante, os desvios absolutos entre as frações mássicas associadas às vazões de saída calculadas por esses modelos foram inferiores a 0,09 %.

Em todas as simulações, o *modelo 3* apresentou taxas de transferência do soluto superiores às dos demais, uma vez que os fluxos mássicos foram calculados a partir das relações de Maxwell-Stefan. Desta forma, a utilização do *modelo 3* em estudos de *design e scale up* provavelmente resultaria no dimensionamento de menores alturas de coluna.

5.3.3 Perfis de óleo de milho, ácido oléico comercial, etanol e água calculados por meio do *modelo 3*

A Tabela 26 apresenta as composições associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas por meio do *modelo 3*, além dos valores experimentais determinados por Pina (2001).

Tabela 26. Composições associadas às vazões de saída de ambas as fases quantificadas por meio do *modelo 3*.^a

	N_R/s^{-1}	2,15		4,17	
		R	0,5	1,0	0,5
Pina (2001) ^b	100 $w_{1,c}^e$	0,99 ± 0,31	1,78 ± 0,31	1,51 ± 0,31	1,84 ± 0,31
	100 $w_{2,c}^e$	0,86 ± 0,31	1,31 ± 0,31	0,66 ± 0,31	1,95 ± 0,31
	100 $w_{3,c}^e$	92,44 ± 0,31	91,54 ± 0,31	91,50 ± 0,31	90,62 ± 0,31
	100 $w_{4,c}^e$	5,70 ± 0,47	5,37 ± 0,47	6,34 ± 0,47	5,59 ± 0,47
	100 $w_{1,d}^e$	88,20 ± 0,31	89,62 ± 0,31	90,22 ± 0,31	89,69 ± 0,31
	100 $w_{2,d}^e$	2,47 ± 0,31	1,90 ± 0,31	1,42 ± 0,31	1,50 ± 0,31
	100 $w_{3,d}^e$	9,23 ± 0,31	8,37 ± 0,31	8,22 ± 0,31	8,68 ± 0,31
	100 $w_{4,d}^e$	0,09 ± 0,47	0,11 ± 0,47	0,13 ± 0,47	0,13 ± 0,47
<i>modelo 3</i>	100 $w_{1,c}^c$	1,93	2,18	2,12	2,29
	100 $w_{2,c}^c$	1,00	1,68	1,40	2,32
	100 $w_{3,c}^c$	90,94	90,08	90,39	89,38
	100 $w_{4,c}^c$	6,13	6,06	6,09	6,01
	100 $w_{1,d}^c$	89,18	88,93	89,88	89,52
	100 $w_{2,d}^c$	1,87	2,14	1,12	1,53
	100 $w_{3,d}^c$	8,74	8,72	8,79	8,74
	100 $w_{4,d}^c$	0,21	0,21	0,21	0,21

^a Óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3), água (4). ^b Incertezas expandidas calculadas ao se considerar apenas os desvios obtidos nas determinações das frações mássicas dos respectivos componentes.

A Tabela 27 apresenta desvios médios absolutos e desvios relativos médios absolutos entre as frações mássicas experimentais e as calculadas por meio do *modelo 3*. Sinergicamente aos desvios nos balanços de massa experimentais, as menores frações mássicas dos componentes minoritários de ambas as fases proporcionaram elevados desvios relativos médios absolutos.

Tabela 27. Desvios entre as composições determinadas por Pina (2001) e as calculadas por meio do *modelo 3*.^a

	$w_{1,c}$	$w_{2,c}$	$w_{3,c}$	$w_{4,c}$	$w_{1,d}$	$w_{2,d}$	$w_{3,d}$	$w_{4,d}$
100 AAD	0,60	0,41	1,33	0,45	0,55	0,29	0,37	0,10
100 AARD	45,57	43,90	1,45	7,96	0,61	15,01	4,28	86,83

^a Óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3), água (4).

A Tabela 28 apresenta as vazões de entrada utilizadas por Pina (2001), além das vazões de saída obtidas por meio do *modelo 3*. Apesar da saturação de ambas as fases anteriormente à realização dos experimentos, foram verificadas pequenas modificações em suas vazões de saída.

Tabela 28. Vazões de saída de ambas as fases calculadas por meio do *modelo 3*.

N_R/s^{-1}	R	$Q_{c,entrada}/mL \cdot h^{-1a}$	$Q_{d,entrada}/mL \cdot h^{-1a}$	$Q_{c,saída}/mL \cdot h^{-1}$	$Q_{d,saída}/mL \cdot h^{-1}$
2,50	0,5	1500	750	1527	721
	1,0	1500	1500	1543	1456
4,17	0,5	1500	750	1536	713
	1,0	1500	1500	1555	1444

^a Vazões de entrada utilizadas por Pina (2001).

Comparadas às suas respectivas vazões de entrada, as vazões de saída da fase contínua foram de 1,80 % a 3,67 % superiores, enquanto que as da fase dispersa foram de 2,93 % a 4,93 % inferiores.

A Figura 35 apresenta as taxas de transferência de óleo de milho, ácido oléico comercial e etanol calculadas por meio do *modelo 3*, ao se considerar valores de N_R e R iguais a $4,17 s^{-1}$ e 1,0.

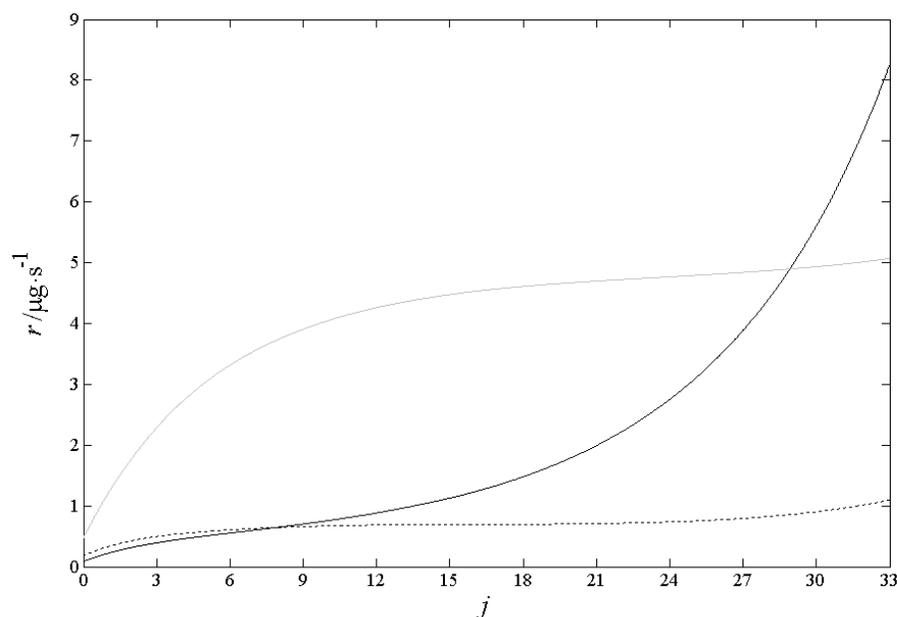


Figura 35. Taxas de transferência de massa estimadas pelo *modelo 3*, $N_R = 4,17 \text{ s}^{-1}$ e $R = 1,0$: —, óleo de milho; —, ácido oléico comercial; ---, etanol.

A saturação de ambas as fases pelos componentes diferentes do soluto proporcionou a transferência preferencial dos ácidos graxos livres, a taxas aproximadamente constantes ao final do primeiro terço da zona de extração do equipamento, altura a partir da qual se tem pequenas variações do diâmetro de Sauter e *hold up* (Figura 34). Possivelmente em razão de maiores gradientes de potencial químico, a transferência do óleo de milho foi elevada nos compartimentos finais, a taxas consideravelmente superiores às do ácido oléico comercial.

As Figuras 36 a 41 apresentam os perfis de óleo de milho, etanol e água calculados por meio do *modelo 3*.

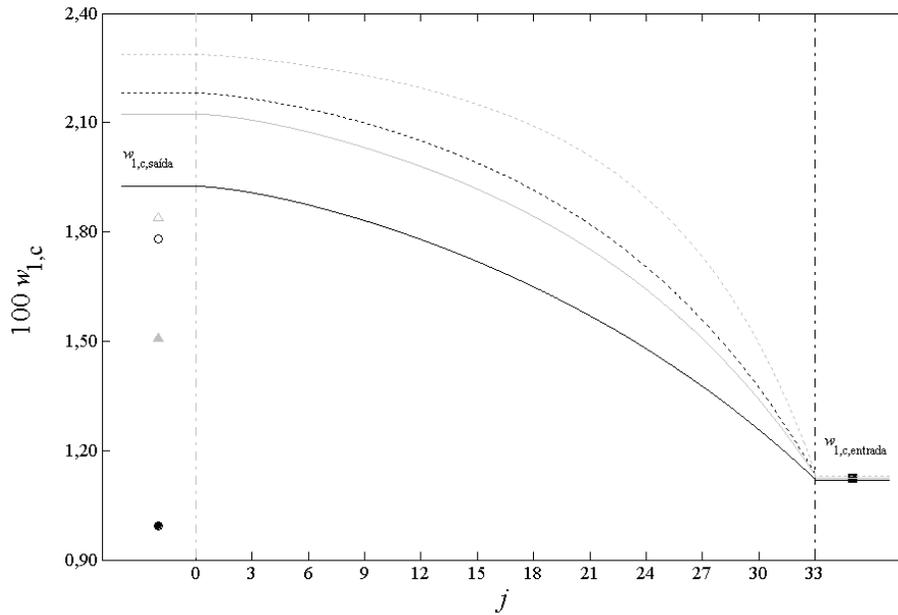


Figura 36. Perfis de óleo de milho da fase contínua obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{1,c,entrada}^e$; ●, $w_{1,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{1,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{1,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{1,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; - - -, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

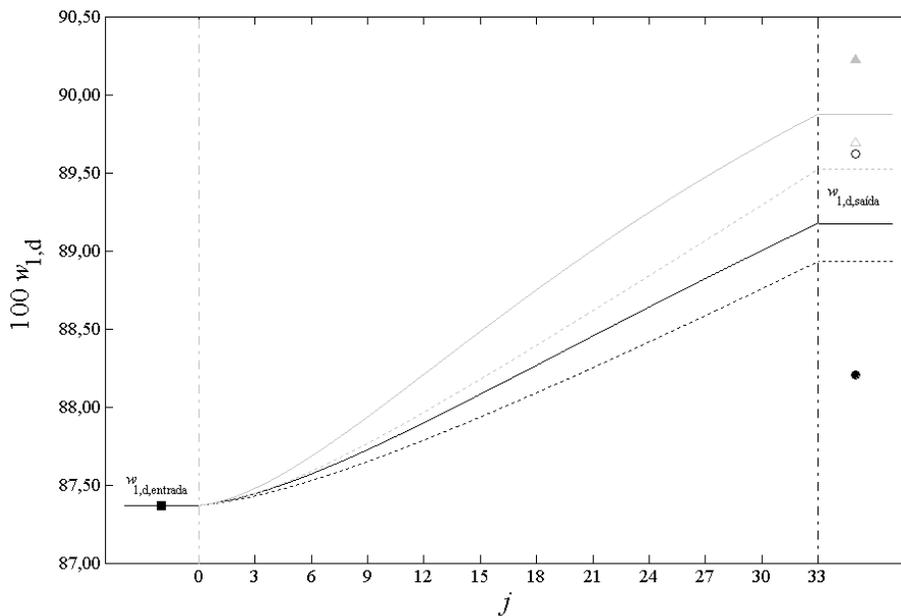


Figura 37. Perfis de óleo de milho da fase dispersa obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{1,d,entrada}^e$; ●, $w_{1,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{1,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{1,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{1,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; - - -, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

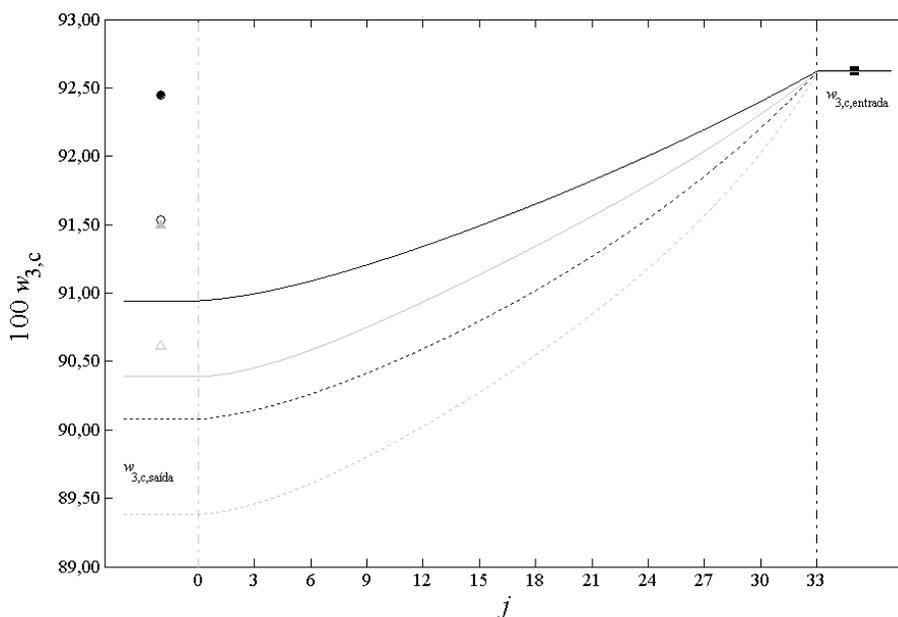


Figura 38. Perfis de etanol da fase contínua obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{3,c,entrada}^e$; ●, $w_{3,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{3,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{3,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{3,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; ---, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

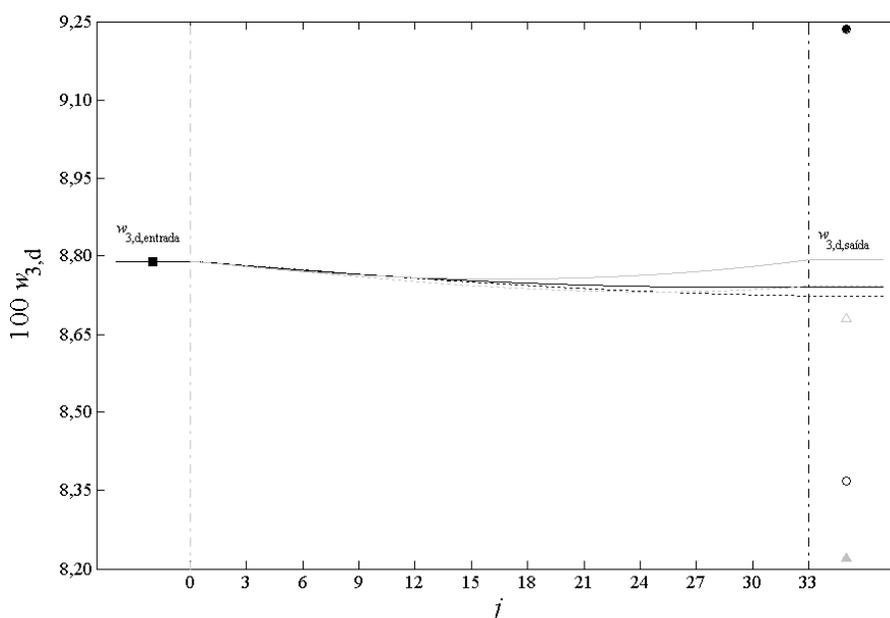


Figura 39. Perfis de etanol da fase dispersa obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{3,d,entrada}^e$; ●, $w_{3,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{3,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{3,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{3,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; ---, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

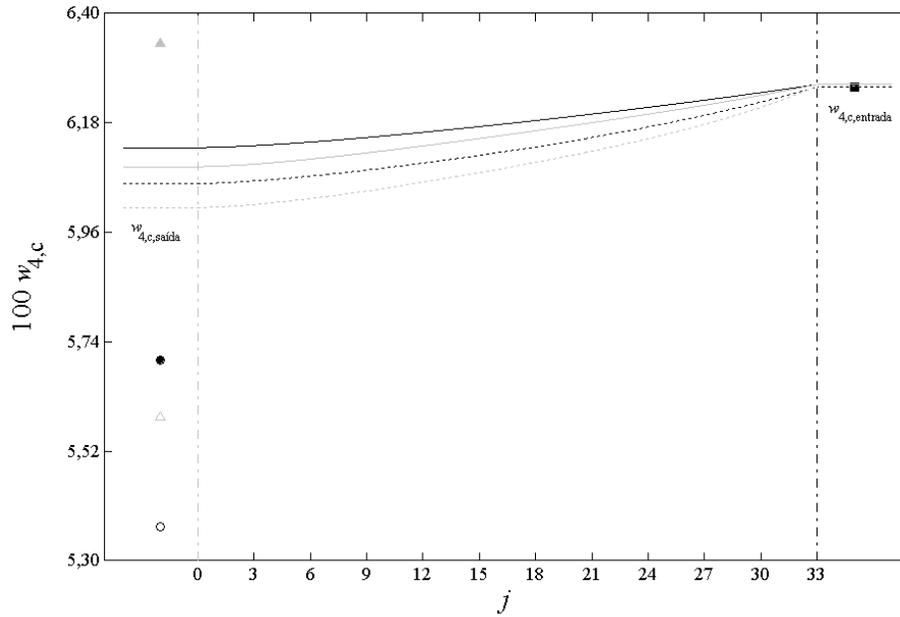


Figura 40. Perfis de água da fase contínua obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{4,c,entrada}^e$; ●, $w_{4,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{4,c,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{4,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{4,c,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; - - -, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

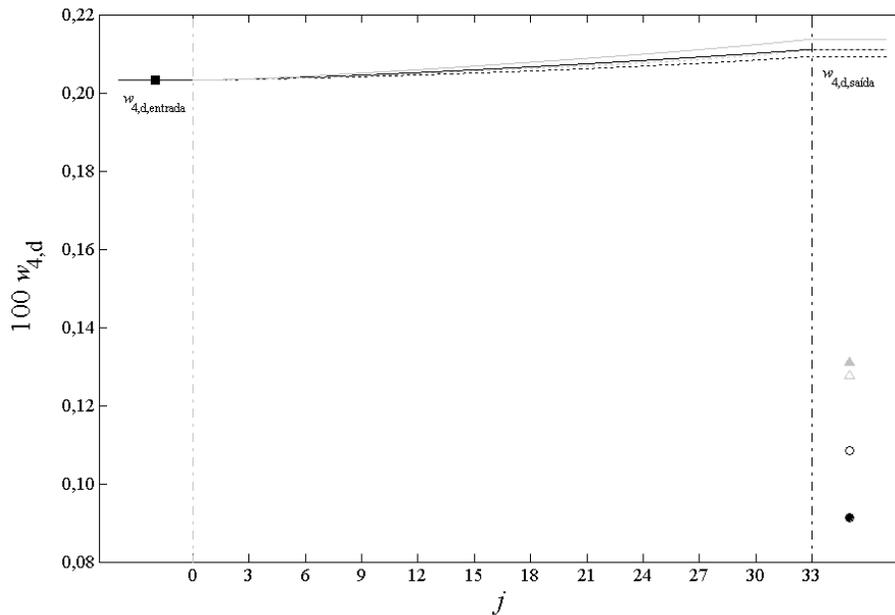


Figura 41. Perfis de água da fase dispersa obtidos por meio do *modelo 3*: ■, $w_{4,d,entrada}^e$; ●, $w_{3,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;0,5); ○, $w_{4,d,saída}^e$ (2,15 s⁻¹;1,0); ▲, $w_{4,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;0,5); △, $w_{4,d,saída}^e$ (4,17 s⁻¹;1,0); ---, base da coluna; - - -, topo da coluna; —, (2,15 s⁻¹;0,5); ---, (2,15 s⁻¹;1,0); —, (4,17 s⁻¹;0,5); ---, (4,17 s⁻¹;1,0).

Na grande maioria dos perfis calculados por meio do *modelo 3*, as direções de transferência dos componentes diferentes da água foram semelhantes às descritas pelos dados experimentais. Tal informação é provavelmente a mais relevante dentre os resultados obtidos pelas simulações, em razão dos elevados erros nos balanços de massa experimentais, sobretudo dos componentes minoritários, que dificultam uma conclusão definitiva sobre a acuidade descritiva do *modelo 3*.

Em virtude da saturação preliminar de ambas as fases, é proeminente a baixa variação das frações mássicas de etanol da fase dispersa. Destaca-se ainda a elevada variação das frações mássicas de triacilgliceróis da fase contínua nos compartimentos próximos a base da coluna, apesar da anterior saturação por esse componente.

5.4 DIMENSIONAMENTO DE COLUNAS DE DISCOS ROTATIVOS PARA A DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

5.4.1 Diâmetros e condições operacionais de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja.

A Tabela 29 apresenta as amplitudes de variação das respostas quantificadas em cada um dos diferentes níveis de frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente ponderados à alimentação.

Tabela 29. Amplitudes de variação dos diâmetros de coluna e demais respostas quantificadas em cada um dos diferentes níveis de frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente ponderados à alimentação.

$100 w_{2,F}''^a$	D_C/m	$100 \bar{\phi}$	$(V_d + V_c)/m^3 \cdot h \cdot m^{-2}$	N_R/s^{-1}
0,50	2,29 a 2,92	12,01 a 13,76	4,62 a 8,11	0,138 a 0,253
1,00	2,31 a 2,93	11,95 a 13,66	4,58 a 8,08	0,133 a 0,247
1,50	2,32 a 2,94	11,89 a 13,55	4,54 a 8,05	0,128 a 0,242

^a Frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação.

Os desvios absolutos entre os diâmetros de coluna calculados para os diferentes níveis do fator $w_{2,F}''$ foram inferiores a 3,02 cm, ao se considerar as mesmas combinações de níveis dos fatores S/F e $w_{4,S}$. Em uma proposição análoga, os desvios determinados para as demais respostas quantificadas foram similarmente muito baixos. Em todos os tratamentos, os

valores de *hold up* médio na inundação ($\bar{\phi}_f$), calculados por meio do procedimento descrito por Kumar e Hartland (1994), variaram de 0,1972 a 0,2591.

A Figura 42 apresenta os diâmetros de coluna calculados para os diferentes níveis dos fatores S/F e $w_{4,S}$, ao se considerar frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação constantes, equivalentes a 1,50 %.

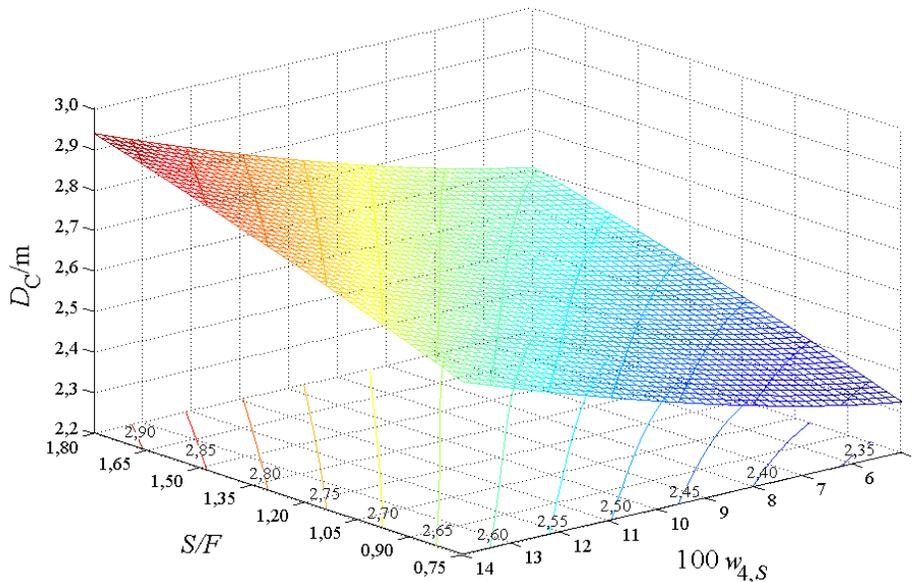


Figura 42. Diâmetros de coluna (D_c) estimados a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de água no solvente ($w_{4,S}$), $100 w_{2,F}'' = 1,50$.

Pode-se inferir que a diferença de densidade entre as fases, inversamente relacionada à fração mássica de água no solvente, seja possivelmente a propriedade física com maior influência no dimensionamento do diâmetro de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja, uma vez que o diâmetro de Sauter médio foi considerado constante em todas as avaliações e em razão da pequena amplitude de variação da viscosidade da fase contínua. Contudo, maiores diâmetros de coluna foram quantificados a maiores teores de água no solvente.

Alguns níveis do fator S/F são demasiadamente baixos e dificilmente poderiam ser utilizados em aplicações práticas, sobretudo a frações mássicas de água no solvente mais elevadas, por corresponderem a valores inferiores aos mínimos necessários para se obter o grau de separação desejado, como exemplificado pela Figura 43, onde os resultados foram quantificados de acordo com procedimentos descritos por Geankoplis (2003), ao considerar etanol e água um único pseudocomponente.

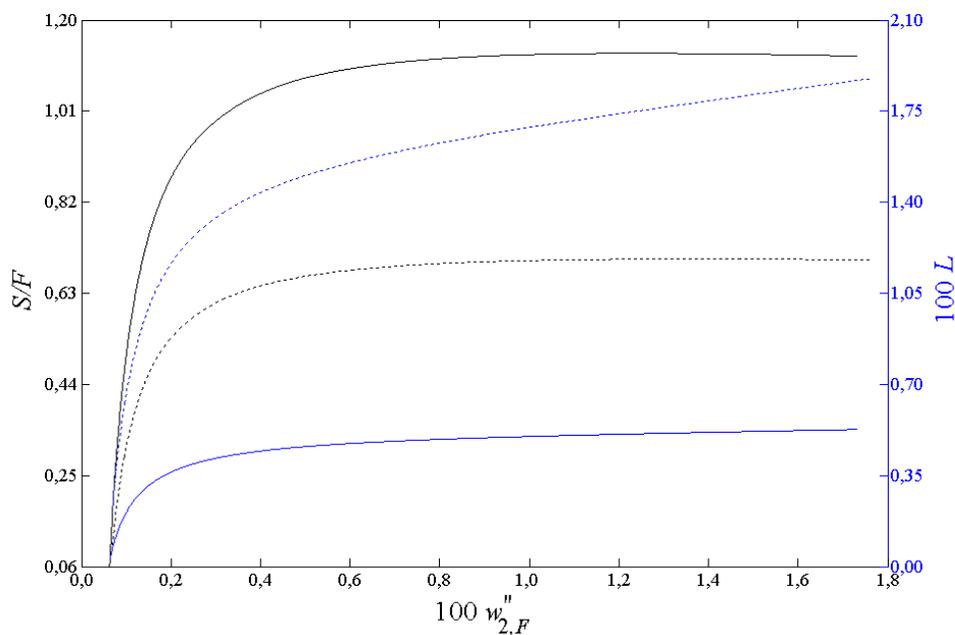


Figura 43. Efeito da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w_{2,F}''$) nas perdas em triacilgliceróis (L) e razões mínimas solvente para alimentação (S/F) necessárias para a desacidificação de óleo de soja ($100 w_{2,O}'' = 0,06$): ---, S/F ($100 w_{4,S} = 5,00$); ---, L ($100 w_{4,S} = 5,00$); —, S/F ($100 w_{4,S} = 14,00$), —, L ($100 w_{4,S} = 14,00$).

Entretanto, para todos os solventes avaliados, a grande amplitude de variação do fator S/F possibilita obterem-se números de estágios teóricos em que a utilização de colunas mecanicamente agitadas é recomendada por Fair (1985), como exemplificado pelas Figuras 44 e 45, nas quais os valores foram quantificados segundo procedimentos descritos por Geankoplis (2003), ao considerar etanol e água um único pseudocomponente.

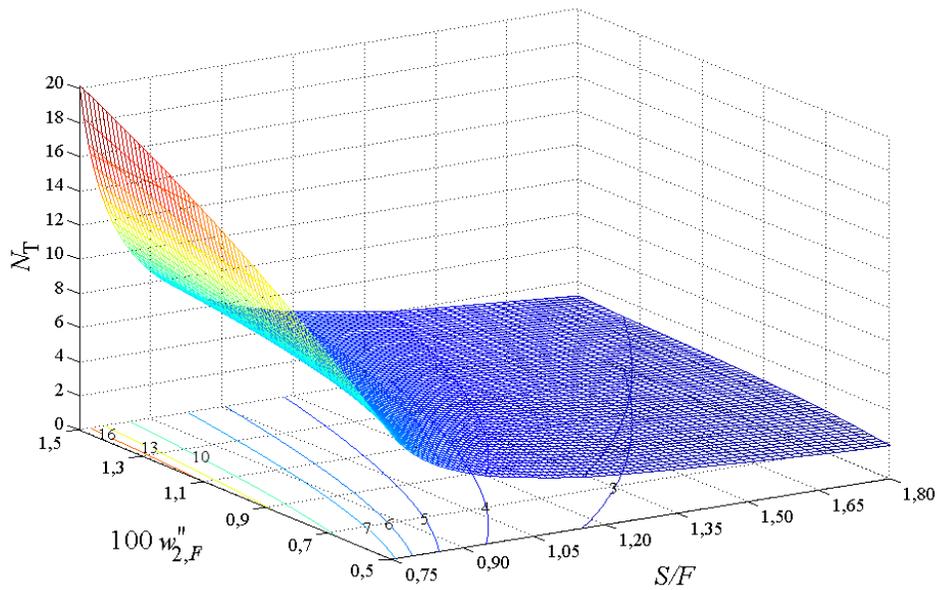


Figura 44. Efeito da razão solvente para alimentação (S/F) e da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$) no número de estágios teóricos (N_T) necessários para a desacidificação de óleo de soja ($100 w''_{2,O} = 0,06$), $100 w_{4,S} = 5,00$.

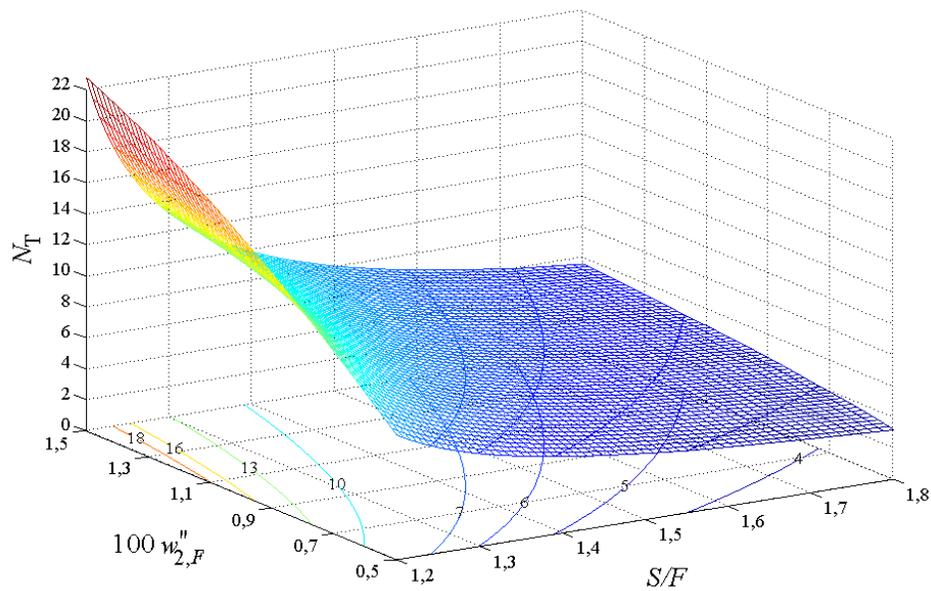


Figura 45. Efeito da razão solvente para alimentação (S/F) e da fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$) no número de estágios teóricos (N_T) necessários para a desacidificação de óleo de soja ($100 w''_{2,O} = 0,06$), $100 w_{4,S} = 14,00$.

A Figura 46 apresenta as freqüências de rotação do impulsor calculadas para os diferentes níveis dos fatores S/F e $w_{4,S}$, ao se considerar frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação constantes, equivalentes a 1,50 %.

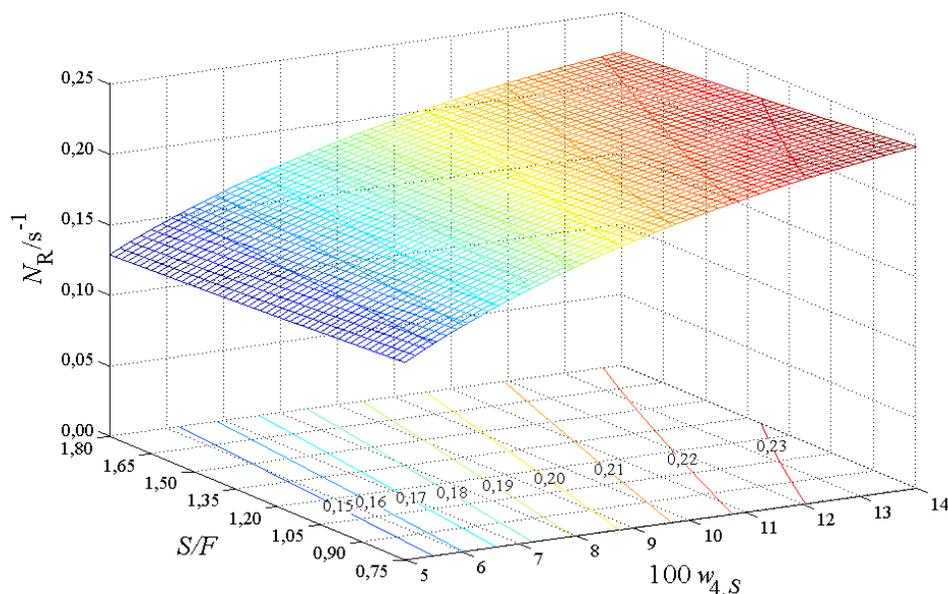


Figura 46. Freqüências de rotação do impulsor (N_R) necessárias para se obter valores de diâmetro de Sauter médio equivalentes a 1,20 mm, estimadas a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de água no solvente ($w_{4,S}$), $100 w_{2,F} = 1,50$.

As freqüências de rotação do impulsor foram significativamente maiores a frações mássicas de água no solvente mais elevadas. Deste modo, pode-se concluir que a tensão interfacial é possivelmente a propriedade física com maior relevância em especificações de freqüências de rotação do impulsor, uma vez que corresponde numericamente ao trabalho necessário para se aumentar uma interface de separação em uma unidade de área.

A Figura 47 apresenta as capacidades operacionais calculadas para os diferentes níveis dos fatores S/F e $w_{4,S}$, ao se considerar frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação constantes, equivalentes a 1,50 %.

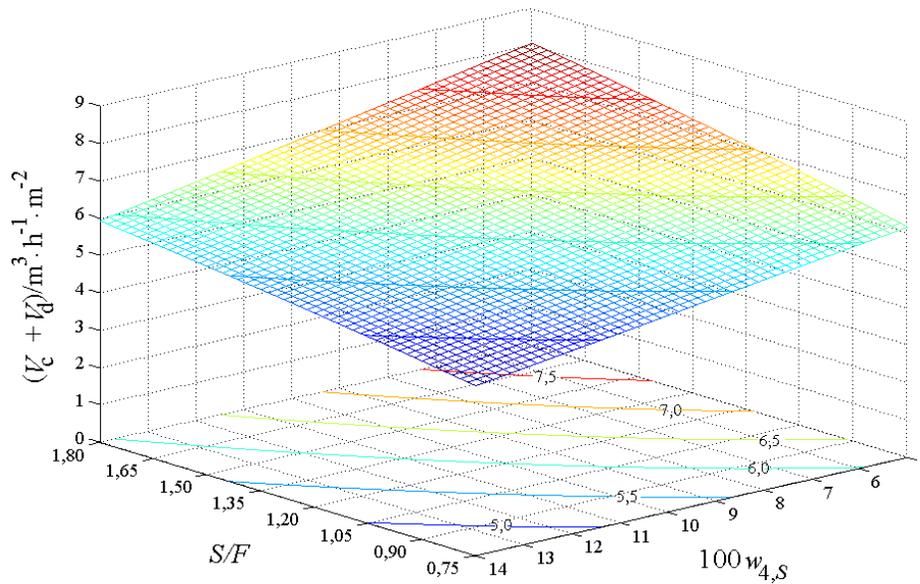


Figura 47. Capacidades operacionais ($V_c + V_d$) estimadas a diferentes frações mássicas de água no solvente ($w_{4,S}$) e razões solvente para alimentação (S/F), $100 w_{2,F}'' = 1,50$.

As capacidades operacionais determinadas foram muito inferiores aos valores mencionados por Fair (1985), provavelmente em razão dos sistemas avaliados necessitarem de elevadas áreas interfaciais e apresentarem baixas diferenças de densidade entre as fases. Contudo, menores capacidades operacionais foram determinadas a maiores frações mássicas de água no solvente.

A Figura 48 apresenta os valores de *hold up* médio calculados para os diferentes níveis dos fatores S/F e $w_{4,S}$, ao se considerar frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação constantes, equivalentes a 1,50 %. Os valores foram quantificados por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a).

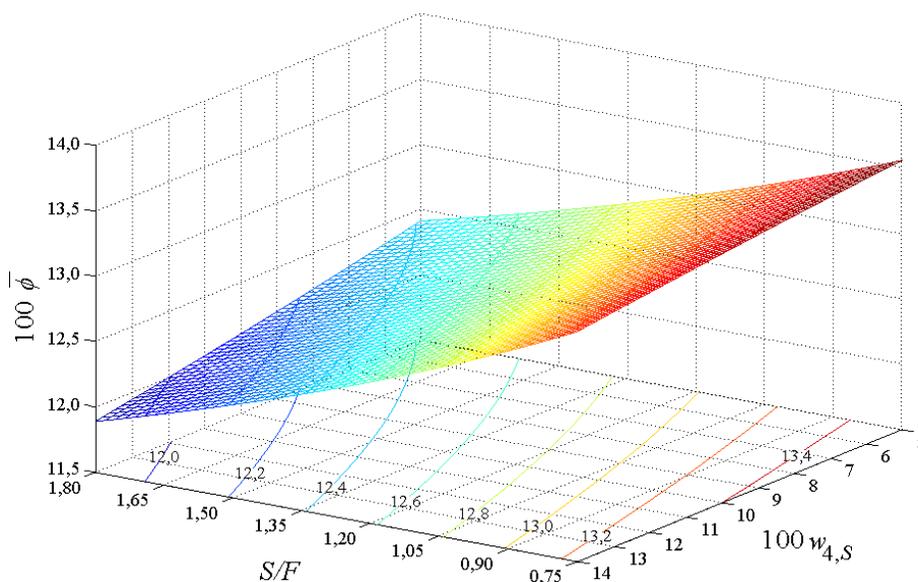


Figura 48. Valores de *hold up* médio ($\bar{\phi}$) estimados a diferentes frações mássicas de água no solvente ($w_{4,S}$) e razões solvente para alimentação (S/F), $100 w_{2,F}'' = 1,50$.

Em todos os tratamentos foram determinados valores de *hold up* médio compreendidos entre 11,89 % e 13,76 %, portanto, satisfatórios, ao possibilitarem velocidades de deslizamento e tempos de residência da fase dispersa apreciáveis.

5.4.2 Ajuste das constantes da equação de taxa de quebra proposta por Kentish (1996)

Em um procedimento análogo ao apresentado na seção 5.3.1, valores da constante C_{2K} foram ajustados em função da altura da zona de extração (H) e da fração mássica de água no solvente ($w_{4,S}$), fator intimamente relacionado às propriedades físicas dos sistemas.

A avaliação teve como objetivo determinar valores de C_{2K} que possibilitassem a obtenção de diâmetros de Sauter médio, quantificados a partir de perfis calculados por meio do *modelo 1*, quão próximos possíveis de 1,20 mm. O estudo foi conduzido segundo um delineamento fatorial completo 12^2 , onde os níveis dos fatores H e $w_{4,S}$ foram linearmente espaçados.

Diâmetros de coluna, geometria dos internos, condições operacionais e propriedades físicas foram calculadas por meio dos procedimentos descritos na seção 4.2.9, a razões mássicas

solvente para alimentação (S/F) e a frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w_{2,F}''$) constantes, iguais a 1,10 e 1,00 %, respectivamente.

Em razão da interdependência entre as constantes C_{1K} e C_{2K} , como verificado na seção 5.3.1, C_{1K} foi considerada igual a 45, uma vez que as frequências de rotação apresentadas na Figura 46 são cerca de 15 vezes inferiores às adotadas por Pina (2001).

Os coeficientes de um polinômio de quarta ordem foram ajustados aos resultados obtidos segundo o método dos mínimos quadrados e posteriormente avaliados pelo teste de Student. Coeficientes com p-valor superiores a 0,5 % foram descartados, obtendo-se a forma expressa a seguir.

$$C_{2K} = C_0 + C_1x^4 + C_2y^4 + C_3xy^3 + C_4x^3 + C_5y^3 + C_6x^2y + C_7xy^2 + C_8x^2 + C_9y^2 + C_{10}x + C_{11}y, \quad (5.33)$$

$\forall x; y \in \Re \mid 4 \leq x \leq 35; 0,05 \leq y \leq 14,00$

Onde $x = H$ e $y = w_{4,S}$.

A Tabela 30 apresenta os coeficientes da regressão. A equação ajustada apresentou coeficiente de determinação igual a 0,999 e mostra-se como uma ferramenta útil na obtenção de estimativas de valores de C_{2K} , essenciais nas avaliações subseqüentes.

Tabela 30. Valores dos coeficientes da Eq. 5.33 ajustados segundo o método dos mínimos quadrados.

C_0	$-6,5725746 \times 10^{-1}$
C_1	$-3,4500241 \times 10^{-7}$
C_2	$-5,2639466 \times 10^3$
C_3	$-2,5080679 \times 10^0$
C_4	$3,3873528 \times 10^{-5}$
C_5	$2,2618740 \times 10^3$
C_6	$-7,3839658 \times 10^{-4}$
C_7	$6,4384515 \times 10^{-1}$
C_8	$-1,1925393 \times 10^{-3}$
C_9	$-3,6346018 \times 10^2$
C_{10}	$2,0205644 \times 10^{-2}$
C_{11}	$2,6878129 \times 10^1$

A Figura 49 apresenta os valores da constante C_{2K} ajustados, bem como os calculados por meio da Eq. 5.33 e coeficientes apresentados na Tabela 30.

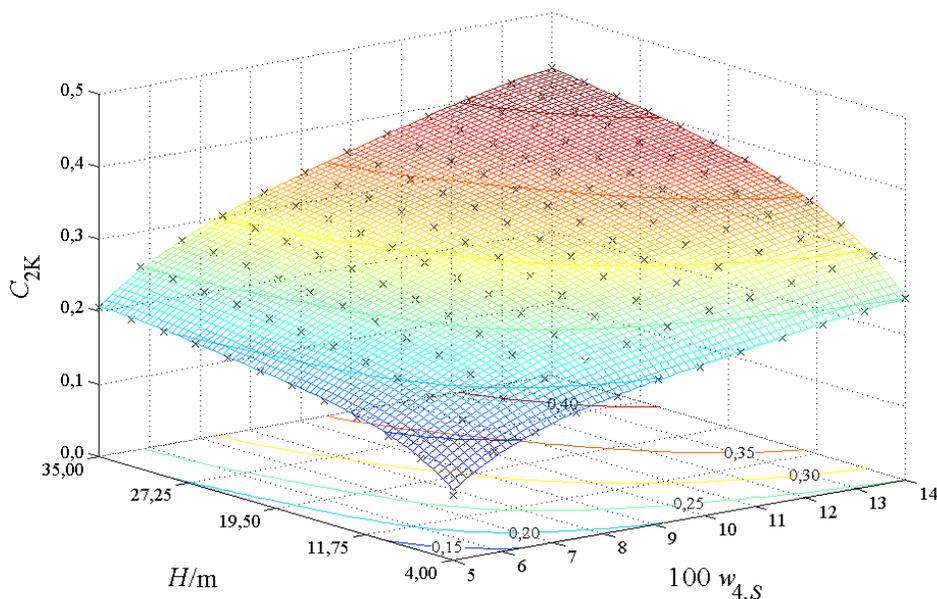


Figura 49. Valores da constante C_{2K} ajustados ao se considerar diferentes frações mássicas de água no solvente ($w_{4,S}$) e alturas de zona de extração (H), $C_{1K} = 45$: \times , valores ajustados; superfície, Eq. 5.33.

Os desvios relativos absolutos entre os valores de diâmetro de Sauter médio estimados pela correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os obtidos por meio do *modelo 1*, utilizando-se os valores de C_{2K} ajustados, foram inferiores a 0,23 %.

Os desvios relativos absolutos entre os valores de *hold up* médio estimados pela correlação sugerida por Kumar e Hartland (1999a) e os calculados a partir dos perfis quantificados pelo *modelo 1* foram inferiores a 1,22 %.

5.4.3 Alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleo de soja

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, os dados simulados foram utilizados no ajuste de um polinômio de oitava ordem, cujos coeficientes foram determinados segundo o método dos mínimos quadrados e posteriormente avaliados pelo teste de Student. Coeficientes com p-valor superiores a 0,5 % foram descartados, obtendo-se a forma expressa a seguir.

$$\begin{aligned}
 H = & C_0 + C_1x^7y + C_2x^7 + C_3x^4yz^2 + C_4x^5y + C_5x^5z + C_6x^4z^2 + C_7x^4yz + C_8x^3yz^2 + C_9x^4y + C_{10}x^4z + \\
 & + C_{11}x^3yz + C_{12}xy z^3 + C_{13}x^2yz^2 + C_{14}x^3z + C_{15}x^2yz + C_{16}x^2y + C_{17}xyz + C_{18}y^2 + C_{19}yz, \quad (5.34) \\
 & \forall x, y \in \mathfrak{R} | 0,05 \leq x \leq 0,14; 0,005 \leq y \leq 0,015
 \end{aligned}$$

Onde $x = w_{4,S}$, $y = w_{2,F}$ e $z = S/F$.

Uma vez que as amplitudes de variação da razão solvente para alimentação são distintas em cada um dos níveis do fator $w_{4,S}$, a Eq. 5.34 deve ser utilizada com cautela, em razão do domínio deste argumento ser, portanto, dependente da fração mássica de água no solvente.

A Tabela 31 apresenta os coeficientes da regressão. A equação ajustada apresentou coeficiente de determinação igual a 0,996. O elevado grau da equação justifica-se pela necessidade de obtenção de estimativas mais exatas.

Tabela 31. Valores dos coeficientes da Eq. 5.34 ajustados segundo o método dos mínimos quadrados.

C_0	$-1,8215558 \times 10^{-1}$
C_1	$5,6661102 \times 10^{10}$
C_2	$-1,4424878 \times 10^8$
C_3	$5,4193381 \times 10^8$
C_4	$5,0648350 \times 10^9$
C_5	$6,0992203 \times 10^6$
C_6	$-7,1898009 \times 10^4$
C_7	$-2,7896726 \times 10^9$
C_8	$-1,1884319 \times 10^8$
C_9	$-8,2357148 \times 10^8$
C_{10}	$-7,7623836 \times 10^5$
C_{11}	$7,1389383 \times 10^8$
C_{12}	$-4,8487620 \times 10^4$
C_{13}	$8,9092163 \times 10^6$
C_{14}	$3,8342321 \times 10^4$
C_{15}	$-6,7570385 \times 10^7$
C_{16}	$5,1456842 \times 10^6$
C_{17}	$2,3671935 \times 10^6$
C_{18}	$-2,8582483 \times 10^4$
C_{19}	$-3,7461607 \times 10^4$

As Figuras 50 a 54 apresentam alturas de zona de extração de colunas de discos rotativos, necessárias para obterem-se frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente inferiores a 0,06 % nas vazões de saída da fase dispersa, determinadas nas diferentes combinações de níveis dos fatores avaliados. Para alturas de coluna superiores a 35 m, os valores da constante C_{2K} foram estimados por meio de valores de H iguais a 35 m. Não obstante, os desvios relativos absolutos entre os valores de diâmetro de Sauter médio calculados por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1996) e os obtidos a partir dos perfis quantificados pelo *modelo 1* foram inferiores a 7,71 %. Os desvios relativos absolutos entre os valores de *hold up* médio calculados por meio da correlação proposta por Kumar e Hartland (1999a) e os determinados a partir dos perfis quantificados pelo *modelo 1* foram menores que 3,32 %.

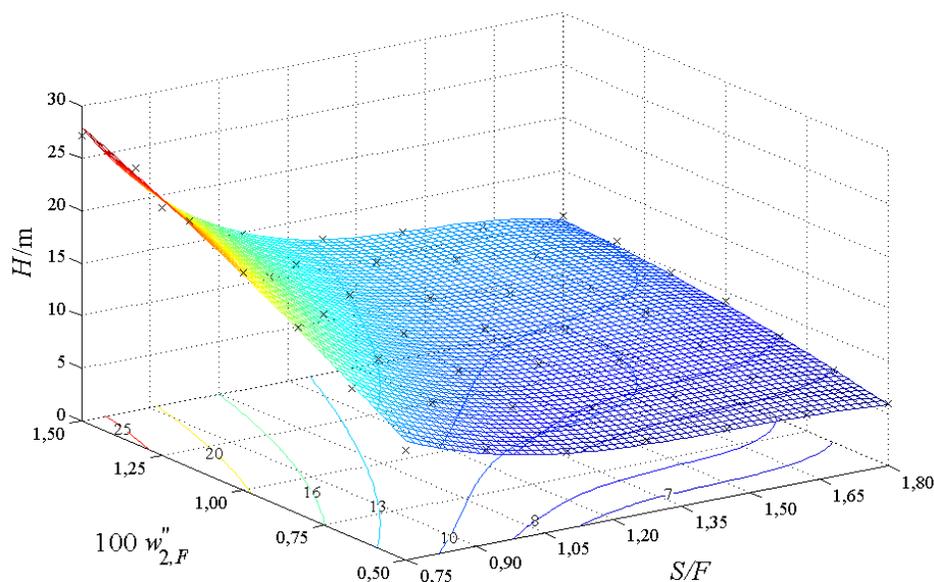


Figura 50. Alturas de zona de extração (H) calculadas por meio do *modelo 1* a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w_{2,F}^m$), $100 w_{4,S}^m = 5,00$: \times , dados simulados; superfície, Eq. 5.34.

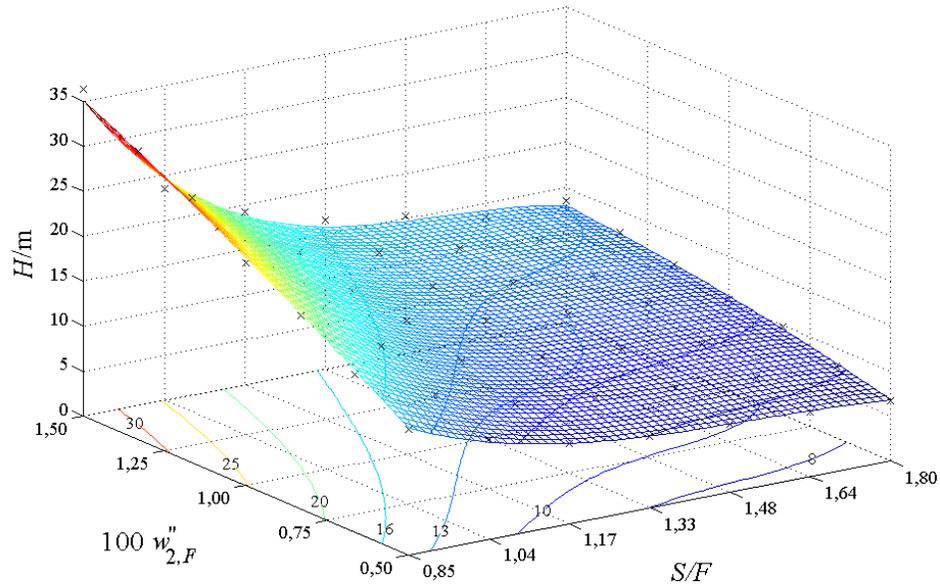


Figura 51. Alturas de zona de extração (H) calculadas por meio do *modelo 1* a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$), $100 w_{4,S} = 7,25$: \times , dados simulados; superfície, Eq. 5.34.

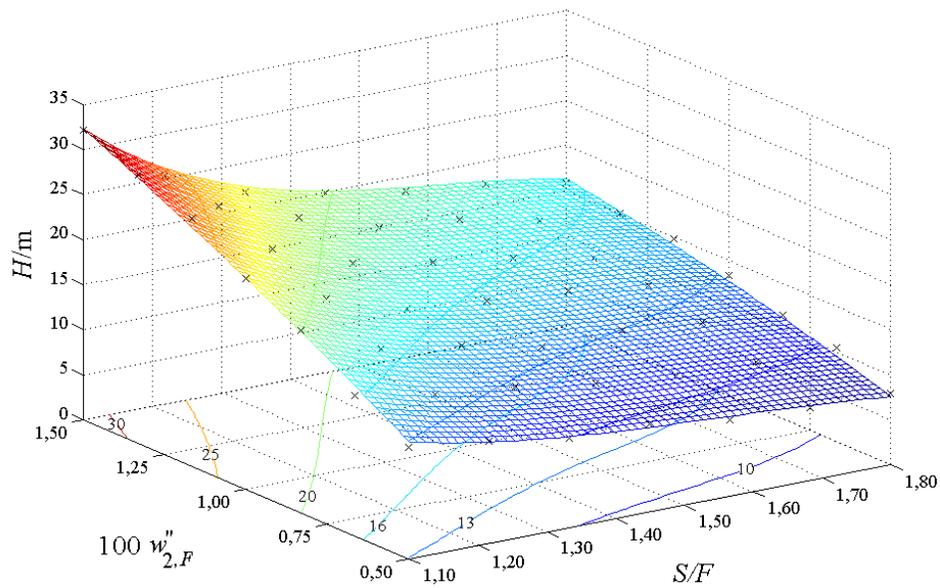


Figura 52. Alturas de zona de extração (H) calculadas por meio do *modelo 1* a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$), $100 w_{4,S} = 9,50$: \times , dados simulados; superfície, Eq. 5.34.

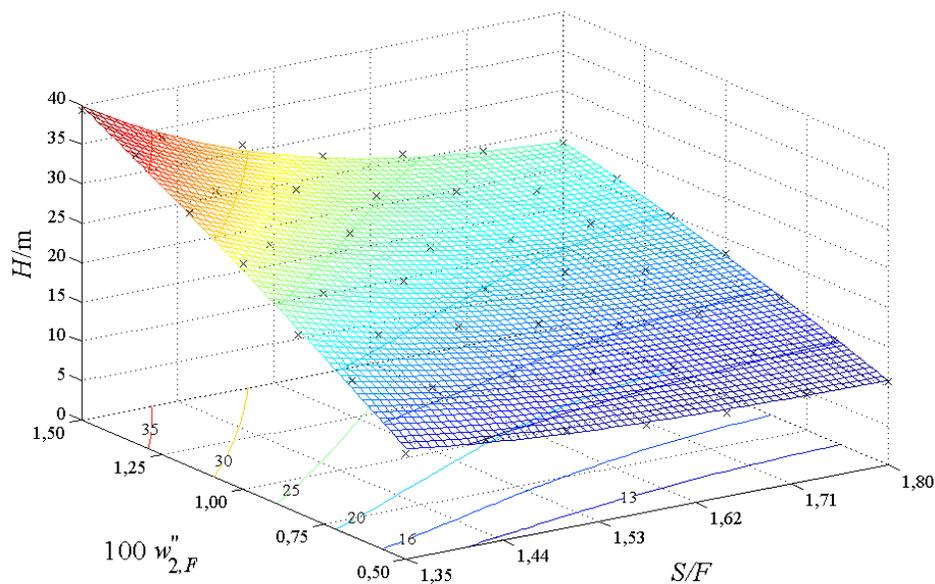


Figura 53. Alturas de zona de extração (H) calculadas por meio do *modelo 1* a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$), $100 w_{4,S} = 11,75$: \times , dados simulados; superfície, Eq. 5.34.

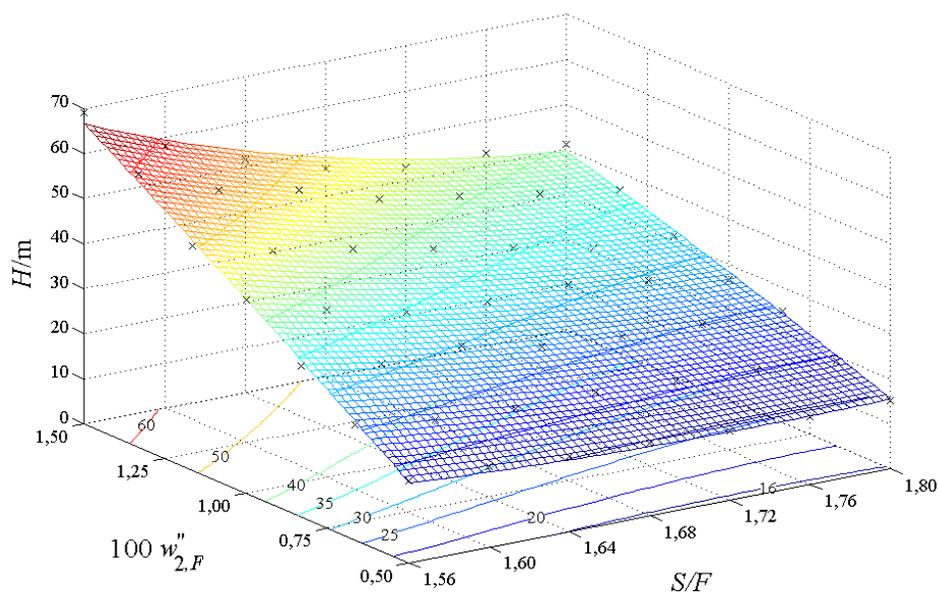


Figura 54. Alturas de zona de extração (H) calculadas por meio do *modelo 1* a diferentes razões solvente para alimentação (S/F) e frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação ($w''_{2,F}$), $100 w_{4,S} = 14,00$: \times , dados simulados; superfície, Eq. 5.34.

Os diâmetros de colunas e alturas de zona de extração quantificados mostram-se coerentes com os valores usualmente determinados no dimensionamento de colunas de discos rotativos para fins industriais (KOSTERS, 1983; ROBBINS; CUSACK, 1997; FRANK et al., 2008).

Em razão da menor necessidade de variação da vazão do solvente, nota-se que quanto maior a altura da zona de extração, maior a possibilidade de se operar sob diferentes níveis de acidez na alimentação, proporcionando menores riscos de inundação, ao se considerar um diâmetro de coluna dimensionado, a princípio, para um processo de separação em particular. Tal evidência é ainda mais pronunciada a menores frações mássicas de água no solvente.

As alturas de zona de extração calculadas para frações mássicas de água no solvente iguais a 11,75 % e 14,00 % foram excessivamente altas, além de serem requeridas elevadas quantidades de solvente. Desta forma, ao considerar o grau de separação adotado, o emprego desses solventes seria provavelmente possível a baixos níveis de acidez, inferiores aos avaliados, e a maiores frequências de rotação do impulsor, o que necessariamente implicariam em maiores diâmetros de coluna.

As potências necessárias para a agitação dos sistemas ao longo das diferentes alturas de zona de extração quantificadas foram inferiores a 1,75 hp, valor pouco significativo em relação ao consumo energético requerido para a operação de plantas industriais. Entretanto, as resistências mecânicas proporcionadas por selos e a eficiência da caixa de engrenagens devem ser consideradas no dimensionamento de motores elétricos (KOSTERS, 1983). Segundo Frank et al. (2008), as perdas proporcionadas por esses dispositivos estão compreendidas entre 30 % a 40 % da potência do motor.

Para uma eleição concisa e pertinente do solvente a ser utilizado em uma aplicação prática seria necessário um estudo de viabilidade econômica em que os custos de recuperação do solvente e as perdas associadas ao processo fossem avaliados, bem como restrições construtivas impostas pelo fabricante do equipamento, e.g. frequências de rotação do impulsor, diâmetros e alturas de coluna.

Apesar de várias tentativas, não foi possível determinar perfis axiais de composição por meio do *modelo 3* e, por conseguinte, estimativas mais adequadas das perdas em triacilgliceróis, ao se considerar solventes constituídos somente por etanol + água. Tal fato explica-se em razão de taxas muito elevadas de transferência de triacilgliceróis ao final da coluna,

provavelmente como decorrência de coeficientes binários à diluição infinita superestimados para pares que envolvem esse componente.

A Figura 55 apresenta diferentes combinações de razões solvente para alimentação e teores de água no solvente que possibilitam obterem-se alturas de zona de extração iguais a 16 m, ao se considerar frações mássicas de ácidos graxos livres em base livre de solvente presentes na alimentação iguais a 0,70 %. As distintas soluções foram determinadas a partir da Eq. 5.34 e coeficientes apresentados na Tabela 31. Para as diferentes combinações obtidas, as perdas em triacilgliceróis foram calculadas por meio do balanço de massa proposto na seção 4.2.9, no qual a fração mássica de ácidos graxos livres em base livre de solvente do refinado foi considerada igual a 0,06 %.

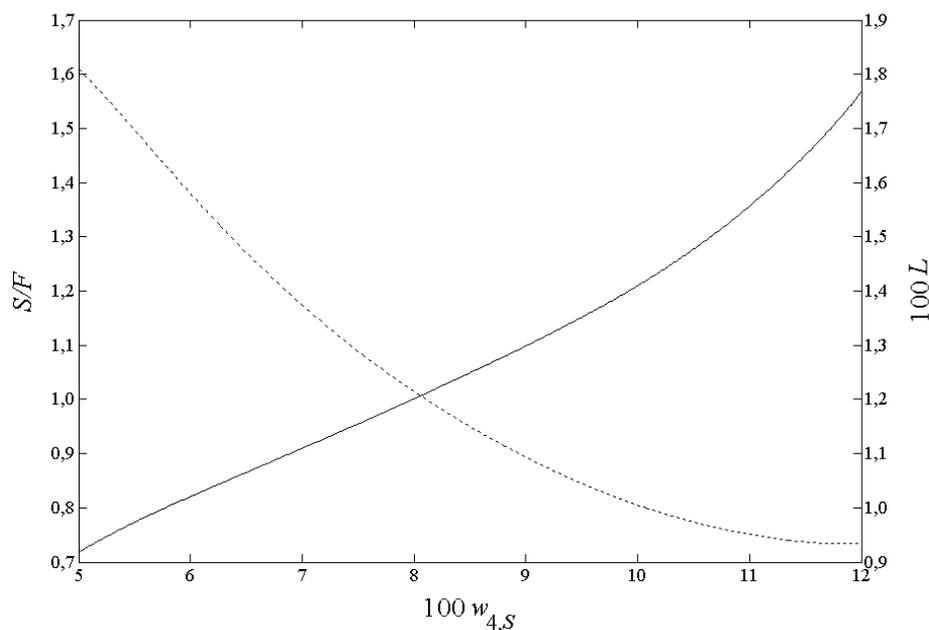


Figura 55. Efeito da fração mássica de água no solvente ($w_{4,S}$) nas perdas em triacilgliceróis (L) e razões solvente para alimentação (S/F) necessárias para a desacidificação de óleo de soja ($100 w_{2,O} = 0,06$), $H = 16$ m, $100 w_{2,F} = 0,70$: —, S/F ; ---, L .

Solventes com frações mássicas de água superiores a 10,07 % apresentaram perdas em triacilgliceróis inferiores a 1,00 %. Não obstante, a utilização desses solventes seria possivelmente desaconselhável em virtude das elevadas razões solvente para alimentação requeridas.

Solventes com frações mássicas de água inferiores a 7,99 % apresentaram razões solvente para alimentação menores que 1 e perdas em triacilgliceróis superiores a 1,22 %.

Entretanto, as perdas calculadas foram inferiores às usualmente verificadas no método de refino alcalino, ao se considerar o grau de separação de ácidos graxos livres adotado.

Contudo, em razão da improvável saturação da fase contínua por triacilgliceróis, espera-se que a perda obtida em um processo de desacidificação de óleo de soja por extração líquido-líquido seja menor do que a estimada por meio do balanço de massa descrito na seção 4.2.9.

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As correlações propostas para a estimativa de propriedades físicas e de transporte descreveram com boa exatidão os dados experimentais quantificados neste trabalho, mesmo ao se utilizar composições de fases em equilíbrio calculadas por meio do modelo NRTL. As equações ainda apresentam-se em formas simples que possibilitam estimativas rápidas, característica indiscutivelmente pertinente, sobretudo ao se utilizar algoritmos iterativos nos quais as variações axiais das propriedades físicas de ambas as fases são ponderadas.

Apesar da inexistência de dados experimentais de perfis de *hold up* e de distribuição de tamanhos de gotas para os sistemas avaliados, as composições de fases simuladas foram satisfatórias, ao obterem-se desvios relativos entre as frações mássicas do soluto calculadas e as quantificadas por Pina (2001) próximos a 20 %, valor similar aos determinados por meio de modelos de balanço populacionais de gotas mais complexos descritos na literatura.

O modelo de transferência multicomponente apresentou difícil convergência e elevada sensibilidade à estimativa inicial da composição associada à vazão de saída da fase contínua. Apesar de inúmeras tentativas, não foi possível determinar resultados sob circunstâncias em que as vazões de entrada do solvente foram consideradas constituídas somente por etanol + água, provavelmente em razão das incertezas associadas a alguns dos coeficientes binários à diluição infinita utilizados. Entretanto, após se quantificar experimentalmente um número representativo de perfis de distribuição de tamanhos de gotas, *hold up* e composições de fases, bem como difusividades à diluição infinita, o modelo de transferência de massa multicomponente pode vir a se tornar o meio mais criterioso para se estimar as perdas em triacilgliceróis associadas ao processo de desacidificação.

As correlações, métodos e diretrizes descritos neste trabalho apresentam-se no momento como a melhor alternativa para o dimensionamento de colunas de discos rotativos para a desacidificação de óleos vegetais. Os diâmetros de coluna e alturas de zona de extração quantificados foram condizentes com os valores usualmente determinados no dimensionamento de colunas de discos rotativos para fins industriais, mesmo ao se adotar um grau de separação de ácidos graxos livres muito elevado, que proporcionaria níveis de acidez significativamente inferiores ao limite máximo previsto na legislação vigente.

Dentre as possíveis sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- Determinar experimentalmente coeficientes de difusão binários à diluição infinita para as diferentes combinações de pares de componentes inerentes aos sistemas avaliados neste trabalho;
- Determinar experimentalmente capacidades operacionais máximas e valores de *hold up* na inundação em colunas de diferentes diâmetros;
- Quantificar perfis axiais de composição em colunas de pequeno diâmetro, próximos a 15 cm.
- Determinar experimentalmente probabilidades de quebra e coalescência de gotas sob diferentes frequências de rotação do impulsor e em colunas de diferentes diâmetros;
- Determinar experimentalmente perfis axiais de *hold up* e distribuição de tamanhos de gotas, bem como coeficientes de dispersão axial da fase contínua, em colunas de elevado diâmetro, próximos a 2 m, sob diferentes condições operacionais e a partir da recirculação de ambas as fases;
- Elaborar estudos de viabilidade financeira com o objetivo de se determinar solventes que possibilitem menores custos operacionais, ao se considerar diferentes frações mássicas de ácidos graxos livres presentes na alimentação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 3rd ed. Champaign: A.O.C.S Press, 1988.

AMU, T. C. Transport Properties of a Long-Chain Molecule with Side Groups Capable of Molecular Orientation. Diffusion of Triolein in n-Alkanes at 25 °C. **J. Chem. Eng. Data** 1981, 26, 241-242.

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

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

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 2nd ed. Viçosa: Editora UFV, 1999.

ARCE et al. Viscosities and Volumetric Properties of Binary and Ternary Mixtures of Tris(2-hydroxyethyl) Methylammonium Methylsulfate + Water + Ethanol at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data** 2008, 53, 770-775.

ATTARAKIH, M. M.; BART, H. J.; FAQIR, N. M. Numerical Solution of the Spatially Distributed Population Balance Equation Describing the Hydrodynamics of Interacting Liquid-Liquid dispersions. **Chem. Eng. Sci.** 2004, 59, 2567-2592.

AZIAN et al. Viscosity Estimation of Triacylglycerols and of Some Vegetable Oils on Their Triacylglycerol Composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2001, 78, 1001-1002.

BACKES et al. Interfacial Tensions in Binary and Ternary Liquid-Liquid Systems. **Chem Eng Sci.** 1990, 45, 275-286.

BATISTA et al. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola oil, Oleic acid, and Short Chain Alcohols. **J. Chem. Eng. Data** 1999, 44, 1360-1362.

BLASS, E.; GOETTERT, W. Selection of Extractors and Solvents. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 737-767.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2005.

BROWN et al. The Effect of Germination Upon the Fat of Soybean. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1962, 39, 327-330.

CHARTRES, R. H.; KORCHINSKY, W. J. Modeling of Liquid-Liquid Extraction Columns: Predicting the Influence of Drop Size Distribution. **Trans. Inst. Chem. Eng.** 1975, 53, 247-252.

COULALOGLOU, C. A.; TAVLARIDES, L. L. Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions. **Chem. Eng. Sci.** 1977, 32, 1289-1297.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering**. 3rd ed. USA: Pergamon Press, 1978.

DIPPR, Information and Data Evaluation Manager v.1.2.0, 2000.

DONAHUE, D. J.; BARTELL, F. E. The Boundary Tension at Water-Organic Liquid Interfaces. **J. Phys. Chem.** 1952, 56, 480-482.

FAIR, J. R. Stagewise Mass Transfer Process. In: BISIO, A.; KABEL, R. L. **Scale up of Chemical Processes: Conversion from Laboratory Scale Tests to Successful Commercial Size Design**. New York: John Wiley & Sons, 1985, 431-503.

FAO. Codex Standard for Named Vegetable Oils, Codex Stan-210 (Amended 2003). In: FAO. **Codex Alimentarius**. Rome: Codex alimentarius, 2003.

FASINA, O. O.; COLLEY, Z. Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35 °C to 180 °C. **Int. J. Food Properties** 2008, 11, 738-746.

FRANK et al. Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008, 1-105.

GAYLER, R.; PRATT, H. R. C. Hold-up and Pressure Drop in Packed Columns. **Trans. Inst. Chem. Eng.** 1951, 29, 110-125.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns. **ChERD** 1991, 69, 130-142.

- GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K. **J. Chem. Eng. Data** 2002, *47*, 416-420.
- GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilib.** 2004, *221*, 139-150.
- GONÇALVES, C. B. **Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 153p.
- GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture Law for Viscosity. **Nature** 1949, *164*, 799-800.
- HALL, A.; REPAKOVA, J.; VATTULAINEN, I. Modeling of the Triglyceride-Rich Core in Lipoprotein Particles. **J. Phys. Chem. B** 2008, *112*, 13772–13782.
- HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. New York: John Wiley & Sons, 1983, 593-603.
- HAMMOND et al. Soybean Oil. In: HUI, Y. H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th ed. Volume 2: Edible Oils. New York: John Wiley & Sons, 2005, 577-653.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. **Lab. Pract.** 1973, *22*, 475-476.
- HUGHMARK, G. A. Liquid-Liquid Spray Column Drop Size, Holdup, and Continuous Phase Mass Transfer. **Ind. Eng. Chem. Fundamen.** 1967, *6*, 408-413.
- HUI, Y. H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5th ed. Volume 1: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- KENDALL, J.; MONROE, K. P. The Viscosity of Liquids. II. The Viscosity-Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures. **J. Am. Chem. Soc.** 1917, *39*, 1787–1802.
- KENTISH, S. E. **Forward Mixing in a Countercurrent Solvent Extraction Column**. Tese de Doutorado, University of Melbourne, Melbourne, Austrália, 1996.
- KIROU et al. Flooding, Holdup and Drop Size Measurements in a Multistage Column. **AIChE J.** 1988, *34*, 283-292.

KNUDSEN et al. Heat and Mass Transfer. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997, 1-79.

KOCH, J.; VOGELPOHL, A. A Load-Independent Distributor for Liquid-Liquid Extraction. **Chem. Eng. Tech.** 2001, 24, 1245-1248.

KORCHINSKY, W. J. Rotating Disc Contactors. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 247-275.

KOSTERS, W. C. G. Rotating-Disk Contactor. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. New York: John Wiley & Sons, 1983, 391-405.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction of Dispersed-Phase Holdup and Flooding Velocities in Karr Reciprocating-Plate Extraction Columns. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1988, 27, 131-138.

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

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Empirical Prediction of Operating Variables. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 363-409.

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

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Unified Correlations for the Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Columns. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1996, 35, 2682-2695.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Computational Strategies for Sizing Liquid-Liquid Extractors. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1999a, 38, 1040-1056

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid-Liquid Extraction Columns. **Trans. IChemE.** 1999b, 77, 372-382.

KUNG, E. Y.; BECKMANN, R. B. Dispersed Phase Hold up in a Rotating Disk Extraction Column. **AIChE J.** 1961, 7, 319-322.

LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. **J. Chem. Eng. Data** 2008, 53, 5-15.

LASO, M.; STEINER, L.; HARTLAND, S. Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Agitated Dispersions I. Derivation of a simplified model. **Chem. Eng. Sci.** 1987, *42*, 2429-2436.

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

LEFFER, J.; CULLINAN, H. T. Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition in Binary Systems. **Ind. Eng. Chem.** 1970, *9*, 84-88.

LILEY et al. Physical and Chemical Data. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997, 1-202.

LIU, K. **Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization**. New York: Chapman & Hall, 1997.

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.** 1957, *35*, 301-315.

MANNING, C. D.; SCRIVEN, L. E. On Interfacial Tension Measurement with a Spinning Drop in Gyrostatic Equilibrium. **Rev. Sci. Instrum.** 1977, *48*, 1699.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-Liquid-Solid Equilibria of the Quaternary System Water-Ethanol-Acetone-Sodium Chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilib.** 1995, *112*, 273-289.

MÍŠEK, T. Hydrodynamic Behavior of Agitated Liquid Extractors. **Collect. Czech. Chem. Commun.** 1963, *28*, 570-577.

MÍŠEK, T. General Hydrodynamic Design Basis for Columns. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 95-113.

MUGELE, R. A.; EVANS, H. D. Droplet Size Distribution in Sprays. **Ind. Eng. Chem.** 1951, *43*, 1317-1322.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1992a, *69*, 1184-1188.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1992b, *69*, 1189-1191.

NULL, H. R. **Phase Equilibrium in Process Design**. New York: Wiley-Interscience, 1970.

OISHI, T.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Methodology. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 1978, *17*, 333-339.

PERKINS, L. R.; GEANKOPLIS, C. J. Molecular Diffusion in a Ternary Liquid System with the Diffusing Component Dilute. **Chem. Eng. Sci.** 1969, *24*, 1035-1042.

PILHOFER, T. Grenzbelastungen Verschiedener Gegenstrom-Extraktionskolonnen. **Chem. Ing. Tech.** 1979, *51*, 231.

PINA, C. G. **Desempenho de uma Coluna de Discos Rotativos na Desacidificação do Óleo de Milho.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 115p.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids.** 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRATT, K. C.; WAKEHAM, W. A. The Mutual Diffusion Coefficient of Ethanol-Water Mixtures: Determination by a Rapid, New Method. **Proc. R. Soc. Lond. A.** 1974, *336*, 393-406.

PRATT, H. R. C. Interphase Mass Transfer. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction.** New York: John Wiley & Sons, 1983, 91-123.

RABELO, J. **Viscosidade de Compostos e Misturas Graxas:** Determinação Experimental e Desenvolvimento de uma Metodologia de Predição. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 108p.

REIPERT, E. C. D. **Desacidificação de Óleos de Babaçu e de Algodão por Extração Líquido-Líquido.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 147p.

REVENUE CANADA. **Canadian Alcoholometric Tables.** Ottawa: Customs and Excise, 1996.

RICHARDSON, J. F.; ZAKI, W. N. Sedimentation and Fluidisation: Part I. **Trans. Inst. Chem. Eng.** 1954, *32*, 35-53.

ROBBINS, L. A.; CUSACK, R. W. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997, 1-47.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 221p.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -Oryzanol + Tocols. **Fluid Phase Equilib.** 2004, *216*, 271-283.

RODRIGUES, C. E. C; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linolenic Acid + Ethanol + Water at 298,2 K. **J. Chem. Eng. Data** 2006, *51*, 15-21.

RODRIGUES, C. E. C; MEIRELLES, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data** 2008, *53*, 1698-1702.

SÁ, L. A. **Desacidificação de Óleo de Soja por Extração Líquido-Líquido**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 87p.

SANAIOTTI et al. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7 and 298.2) K. **J. Chem. Eng. Data** 2008, *53*, 1492-1497.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

SCHMIDT et al. Droplet Population Balance Modeling-Hydrodynamics and Mass Transfer. **Chem. Eng. Sci.** 2006, *61*, 246-256.

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

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. London: Butterworth, 1970.

SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids. **Can. J. Chem. Eng.** 1986, *64*, 839-843.

SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S. R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol) Potassium Phosphate Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. **J. Chem. Eng. Data** 1997, *42*, 398-401.

SMITS, G. Measurement of the Diffusion Coefficient of Free Fatty Acid in Groundnut Oil by the Capillary-Cell Method. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1976, *53*, 122-122.

STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Braz. J. Chem. Eng.** 1997, *14*, 41-52.

STRAND, C. P.; OLNEY, R. B.; ACKERMAN, G. H. Fundamental Aspects of Rotating Disc Contactor Performance. **AIChE J.** 1962, *8*, 252-261.

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**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1964, 165-247.

TAYLOR, B. N.; KUYATT, C. E. **Guidelines for the Evaluation and Expression of Uncertainty in NIST Measurement Results**. NIST Technical Note 1297, 1992.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**. New York: John Wiley & Sons, 1993.

TEJA, A. S.; RICE, P. The Measurement and Prediction of the Viscosities of Some Binary Liquid Mixtures Containing n-Hexane, **Chem. Eng. Sci.** 1981, *36*, 7-10.

THOMOPOULOS, C. Méthode de Désacidification des Huiles par Solvent Sélectif. **Rev. Fr. Corps. Gras.** 1971, *18*, 143-150.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1963.

TSOURIS, C.; FERREIRA, R.; TAVLARIDES, L. L. Characterization of Hydrodynamic Parameters in a Multistage Column Contactor. **Can. J. Chem. Eng.** 1990, *68*, 913-923.

UMESI, N. O.; DANNER, R. P. Predicting Diffusion Coefficients in Nonpolar Solvents. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 1981, *20*, 662-665.

ZUNIGA et al. Interfacial Tension and Viscosity for Poly(Ethylene)Glycol/Maltodextrin Aqueous Two-Phase Systems. **J. Chem. Eng. Data** 2006, *51*, 1144-1147.

APÊNDICE A

Tabela A1. Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de milho (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,2 K, $100 w_{4s} = 6,00$, estimados por meio de cálculos flash líquido-líquido e parâmetros sugeridos por Gonçalves, Batista e Meirelles (2002) para o modelo NRTL.

<i>Fase alcoólica</i>				<i>Fase oleosa</i>			
100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4	100 w_1	100 w_2	100 w_3	100 w_4
2,99	3,84	87,10	6,07	84,61	3,76	11,36	0,27
2,96	3,74	87,22	6,08	84,78	3,67	11,29	0,26
2,93	3,64	87,35	6,09	84,96	3,57	11,21	0,26
2,90	3,53	87,47	6,09	85,14	3,47	11,13	0,26
2,88	3,43	87,60	6,10	85,31	3,38	11,05	0,26
2,85	3,32	87,72	6,10	85,49	3,28	10,98	0,25
2,82	3,22	87,85	6,11	85,67	3,18	10,90	0,25
2,80	3,12	87,97	6,12	85,85	3,08	10,82	0,25
2,77	3,01	88,09	6,12	86,02	2,99	10,75	0,25
2,74	2,91	88,22	6,13	86,20	2,89	10,67	0,24
2,72	2,81	88,34	6,13	86,38	2,79	10,59	0,24
2,69	2,71	88,46	6,14	86,55	2,70	10,51	0,24
2,67	2,60	88,58	6,15	86,73	2,60	10,44	0,23
2,64	2,50	88,71	6,15	86,91	2,50	10,36	0,23
2,62	2,40	88,83	6,16	87,08	2,40	10,29	0,23
2,60	2,30	88,95	6,16	87,26	2,30	10,21	0,23
2,57	2,19	89,07	6,17	87,44	2,21	10,13	0,22
2,55	2,09	89,19	6,17	87,61	2,11	10,06	0,22
2,52	1,99	89,31	6,18	87,79	2,01	9,98	0,22
2,50	1,89	89,43	6,18	87,97	1,91	9,90	0,22
2,48	1,79	89,55	6,19	88,15	1,81	9,83	0,21
2,46	1,68	89,67	6,19	88,32	1,71	9,75	0,21
2,43	1,58	89,78	6,20	88,50	1,61	9,68	0,21
2,41	1,48	89,90	6,20	88,68	1,51	9,60	0,21
2,39	1,38	90,02	6,21	88,85	1,42	9,53	0,20
2,37	1,28	90,14	6,21	89,03	1,32	9,45	0,20
2,34	1,18	90,25	6,22	89,21	1,22	9,37	0,20
2,32	1,08	90,37	6,22	89,39	1,12	9,30	0,20
2,30	0,98	90,49	6,23	89,57	1,02	9,22	0,20
2,28	0,88	90,60	6,23	89,74	0,92	9,15	0,19
2,26	0,78	90,72	6,24	89,92	0,81	9,07	0,19
2,24	0,68	90,83	6,24	90,10	0,71	9,00	0,19
2,22	0,59	90,95	6,25	90,28	0,61	8,92	0,19
2,20	0,49	91,06	6,25	90,46	0,51	8,85	0,18
2,18	0,39	91,17	6,26	90,64	0,41	8,77	0,18
2,16	0,29	91,29	6,26	90,82	0,31	8,70	0,18
2,14	0,19	91,40	6,27	91,00	0,21	8,62	0,18
2,12	0,10	91,51	6,27	91,18	0,10	8,55	0,17
2,10	0,00	91,62	6,27	91,36	0,00	8,47	0,17

Tabela A2. Difusividades binárias à diluição infinita para os pares de componentes do sistema óleo de milho (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol + (3) + água (4) a 298,2 K.

Par ij	$10^{10} D_{ij}^{\circ} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Correlação	$C_{1,ij}^* / C_1$
12	0,287	Siddiqi-Lucas	
21	0,458	Siddiqi-Lucas	1,22
13	0,939	Umesi-Danner	0,26
31	0,874	Siddiqi-Lucas	
14	0,310	Umesi-Danner	0,26
41	1,500	Siddiqi-Lucas	
23	6,600	Siddiqi-Lucas	1,20
32	1,110	Siddiqi-Lucas	
24	0,353	Umesi-Danner	0,26
42	1,900	Siddiqi-Lucas	
34 ^a	12,300		
43 ^a	10,800		

^a Difusividades experimentais determinadas por Pratt e Wakeham (1974).

Tabela A3. Propriedades físicas, termoquímicas e de transporte necessárias para o cálculo de densidades e viscosidades de misturas multicomponentes, bem como difusividades binárias à diluição infinita.

Componentes ^a	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$v_b / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	10^{10} rg/m
água (298,2 K)	18,02	997,05 ^d	0,89 ^d	18,80 ^d	0,615 ^k
ácido esteárico	284,48			423,60 ^h	
ácido oléico	282,46			416,20 ^h	
ácido oléico comercial (298,2 K)	278,59 ^b	892,01 ^e	27,80 ^f	410,12 ⁱ	8,451 ^l
ácido linoléico comercial (298,2K)	279,25 ^o	904,77 ^o	28,79 ^o	408,53 ^p	8,545 ^q
etanol (298,2 K)	46,07	785,91 ^d	1,08 ^d	62,70 ^d	2,259 ^k
n-heptadecano (298,2 K)	240,47		3,57 ^d	425,23 ^d	7,355 ^k
óleo de amendoim (403,2 K)	847,53 ^c		5,96 ^g	1220,52 ^j	
óleo de milho (298,2 K)	872,61 ^b	917,70 ^e	49,99 ^f	1258,21 ⁱ	10,264 ^m
óleo de soja (298,2 K)	874,29 ^o	916,59 ^o	49,94 ^o	1258,95 ^p	10,264 ^m
trioleína	885,45			1283,00 ^h	10,264 ⁿ

^a Valores em parênteses correspondem às temperaturas em que as densidades e viscosidades foram determinadas.^b Pina (2001).^c Rodrigues e Meirelles (2008).^d Liley et al. (1997).^e Noureddini, Teoh e Clements (1992a).^f Noureddini, Teoh e Clements (1992b).^g Fasina e Colley (2008).^h Valores calculados por meio dos incrementos aditivos de Le Bas, citados por Pratt (1983).ⁱ Valor calculado por meio dos incrementos aditivos de Le Bas e composição molar determinada por Pina (2001).^j Valor calculado por meio dos incrementos aditivos de Le Bas e composição molar determinada por Rodrigues e Meirelles (2008).^k Software DIPPR (2000).^l Valor calculado por meio do software DIPPR (2000) e composição molar determinada por Pina (2001).^m Valor aproximado ao da trioléina.ⁿ Hall, Repakova e Vattulainen (2008).^o Este trabalho.^p Valor calculado por meio dos incrementos aditivos de Le Bas e composição molar determinada neste trabalho.^q Valor calculado por meio do software DIPPR (2000) e composição molar determinada neste trabalho.

APÊNDICE B

A seguir são apresentados os fluxogramas simplificados dos algoritmos utilizados neste trabalho, nos quais o subscrito y designa o contador das iterações realizadas para cada variável. As etapas em vermelho representam modificações propostas às equações e aos procedimentos sugeridos por Kumar e Hartland (1999a), as quais foram descritas na seção 5.2.

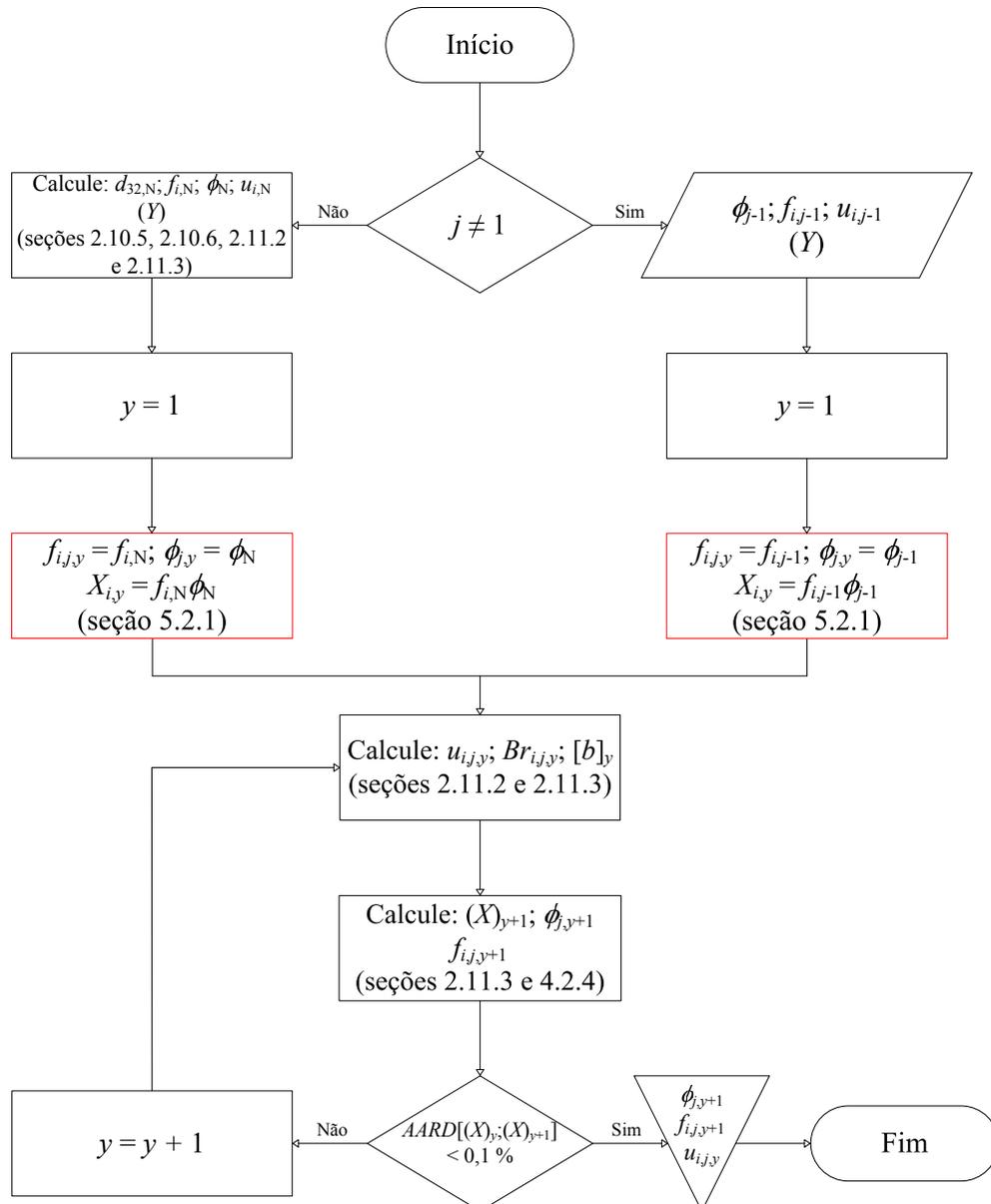


Figura B1. Fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para a solução do BPG em um volume de controle j segundo a aproximação proposta por Laso, Steiner e Hartland (1987).

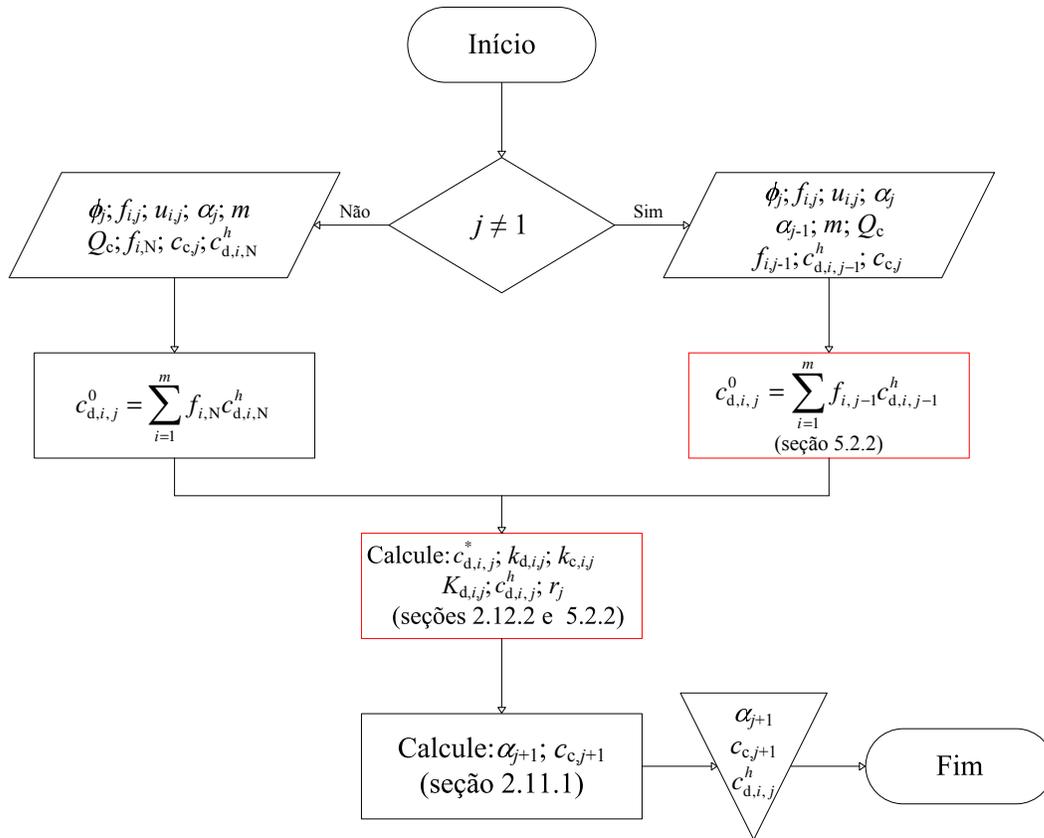


Figura B2. Fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo das taxas de transferência do soluto em um compartimento arbitrário j e a concentração associada à fase contínua em $j+1$, ao se considerar propriedades físicas e de transporte constantes.

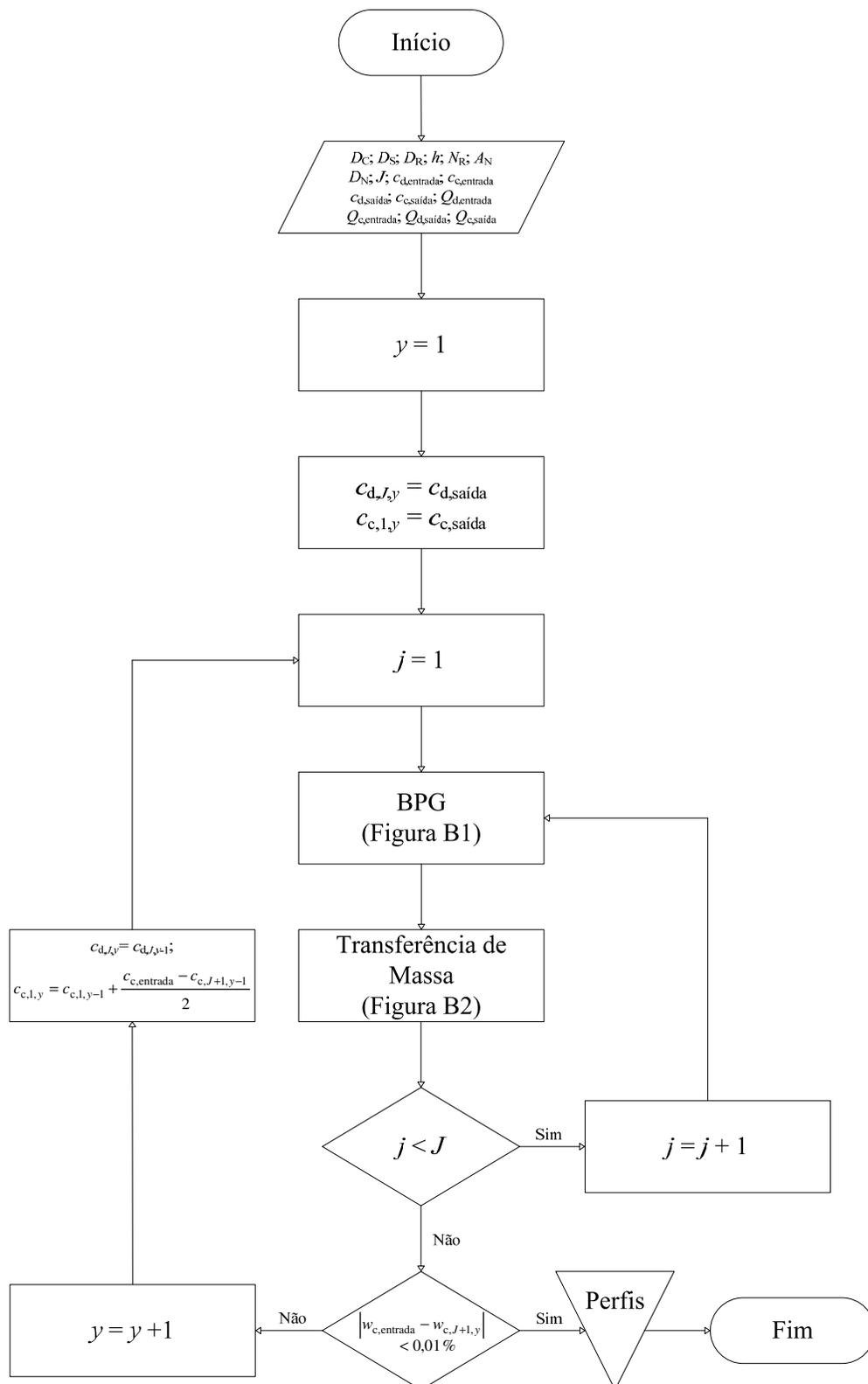


Figura B3. Fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo de perfis de concentração em colunas com J compartimentos.

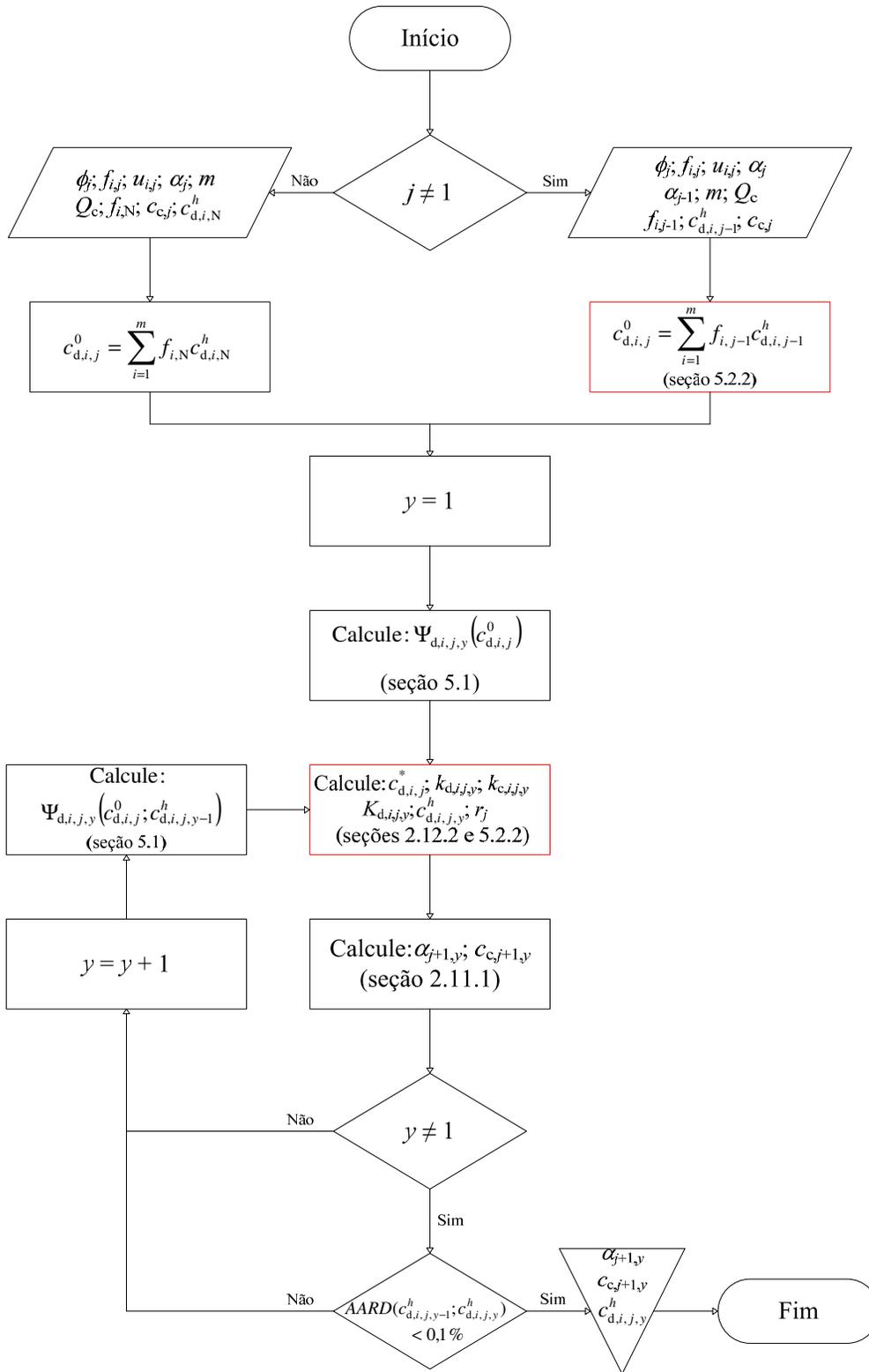


Figura B4. Fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Kumar e Hartland (1999a) para o cálculo das taxas de transferência do soluto em um compartimento arbitrário j e a concentração associada à fase contínua em $j+1$, ao se considerar as variações das propriedades físicas da fase dispersa.

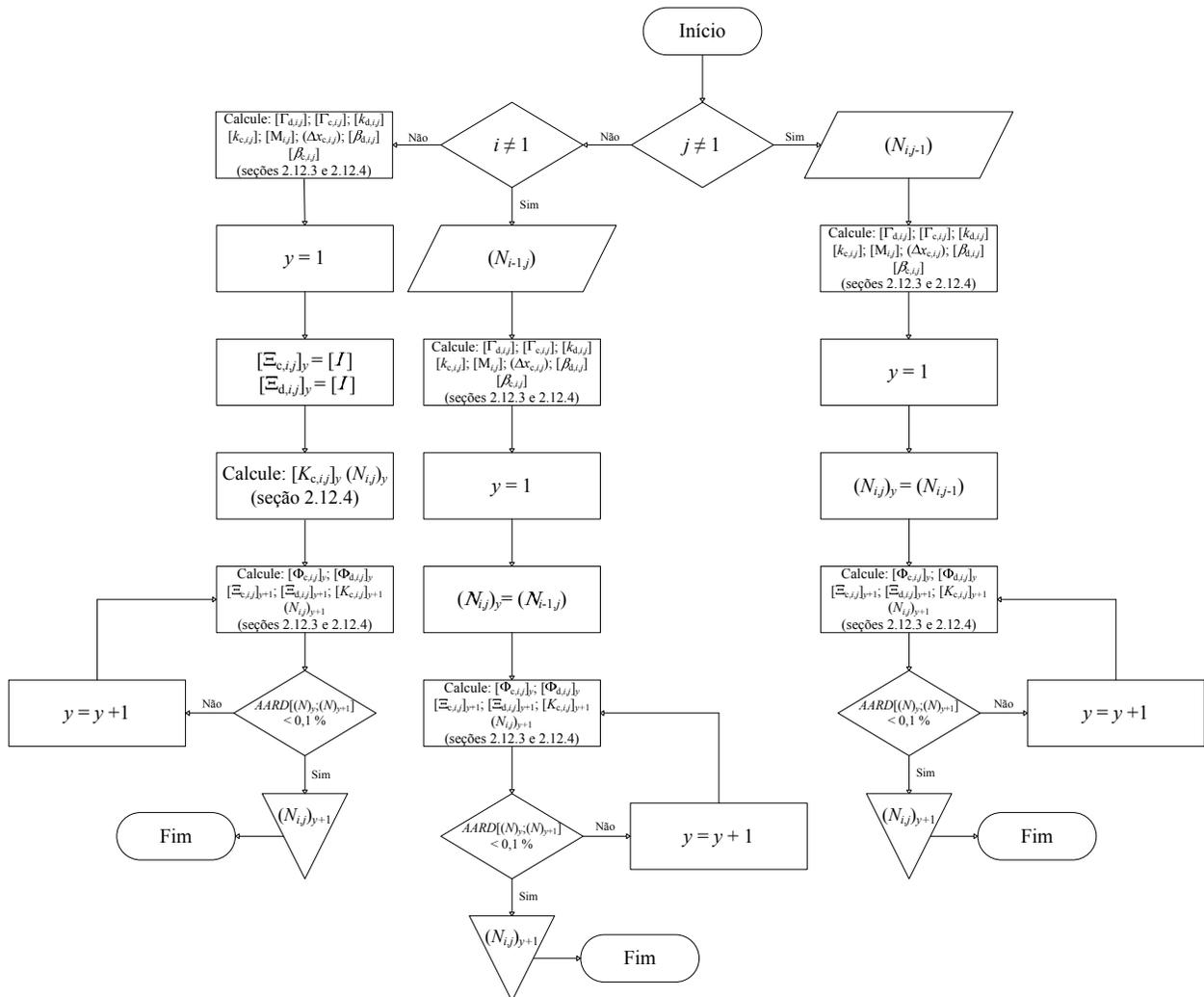


Figura B5. Fluxograma simplificado do algoritmo proposto por Taylor e Krishna (1993) para a convergência de fluxos molares multicomponentes, o qual foi aplicado a populações de gotas presentes em diferentes volumes de controle j .

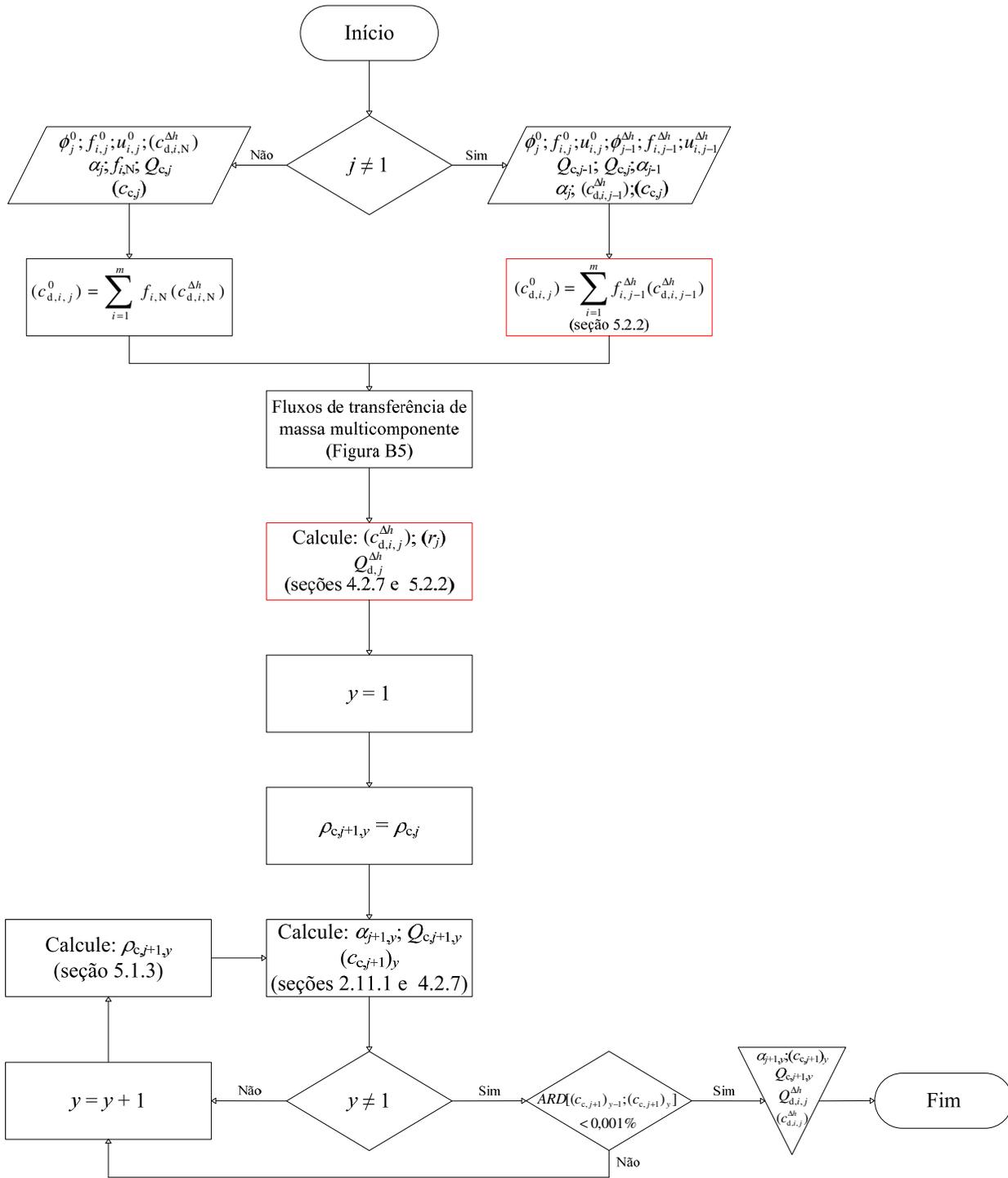


Figura B6. Fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para o cálculo das taxas de transferência dos componentes em um volume de controle arbitrário j e a composição associada à fase contínua em $j+1$, elaborado a partir de procedimentos descritos por Kumar e Hartland (1999a) e ao se considerar as variações das vazões de ambas as fases.

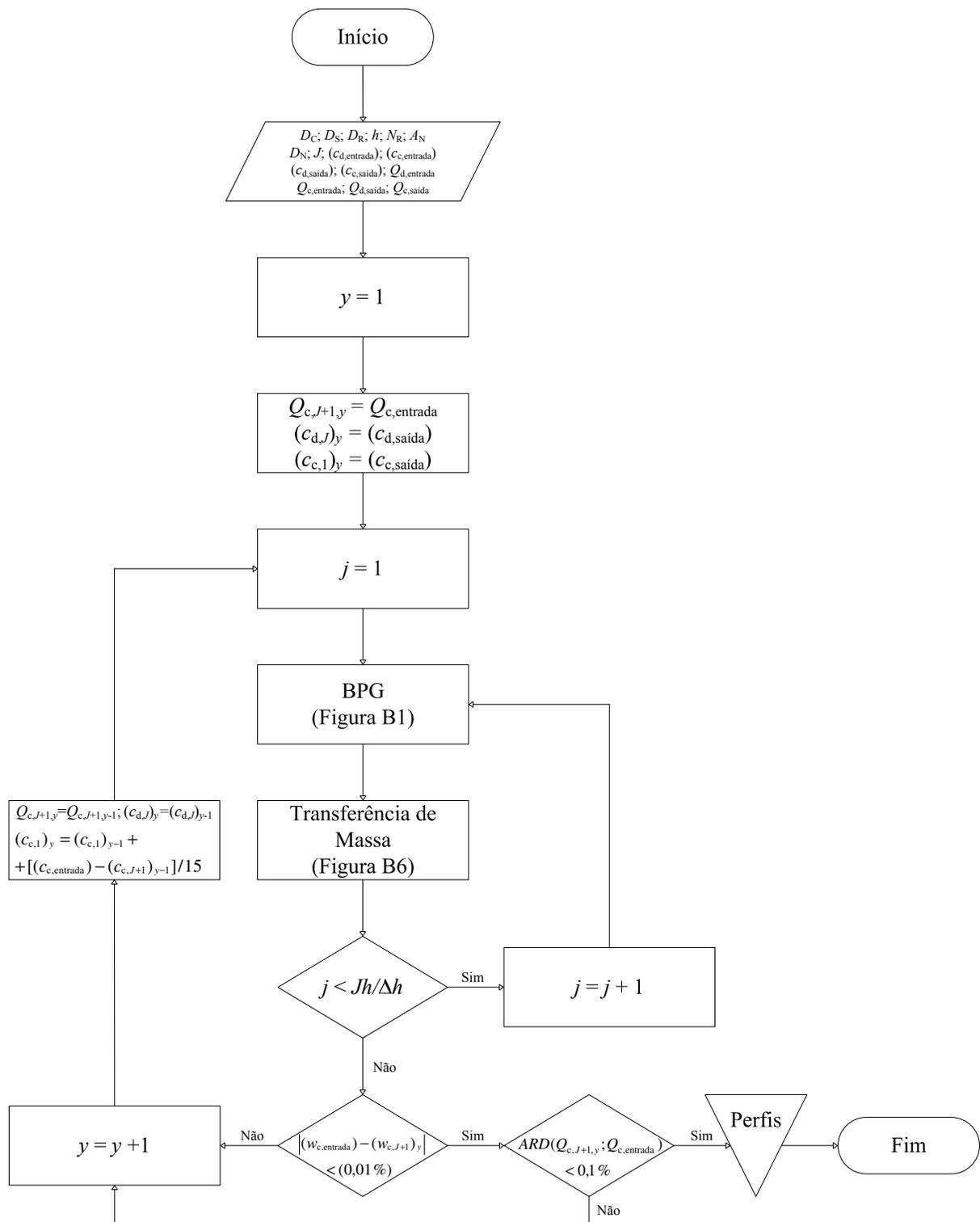


Figura B7. Fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para o cálculo de perfis de composição de fases em colunas com $Jh/\Delta h$ volumes de controle, elaborado a partir de procedimentos descritos por Kumar e Hartland (1999a) e ao se considerar as variações das vazões de ambas as fases.

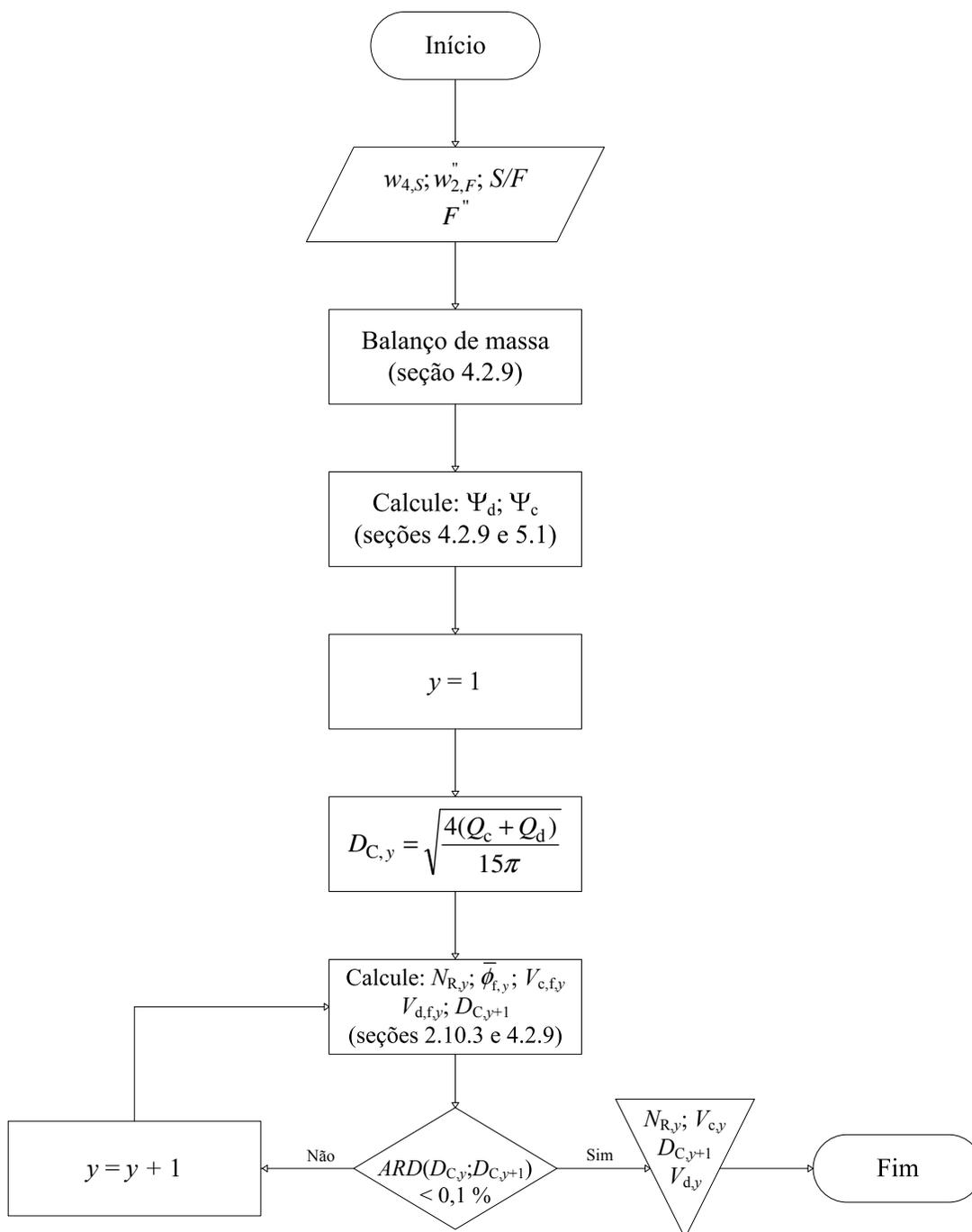


Figura B8. Fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para o cálculo de diâmetros de colunas, elaborado a partir dos procedimentos descritos por Kumar e Hartland (1999a).

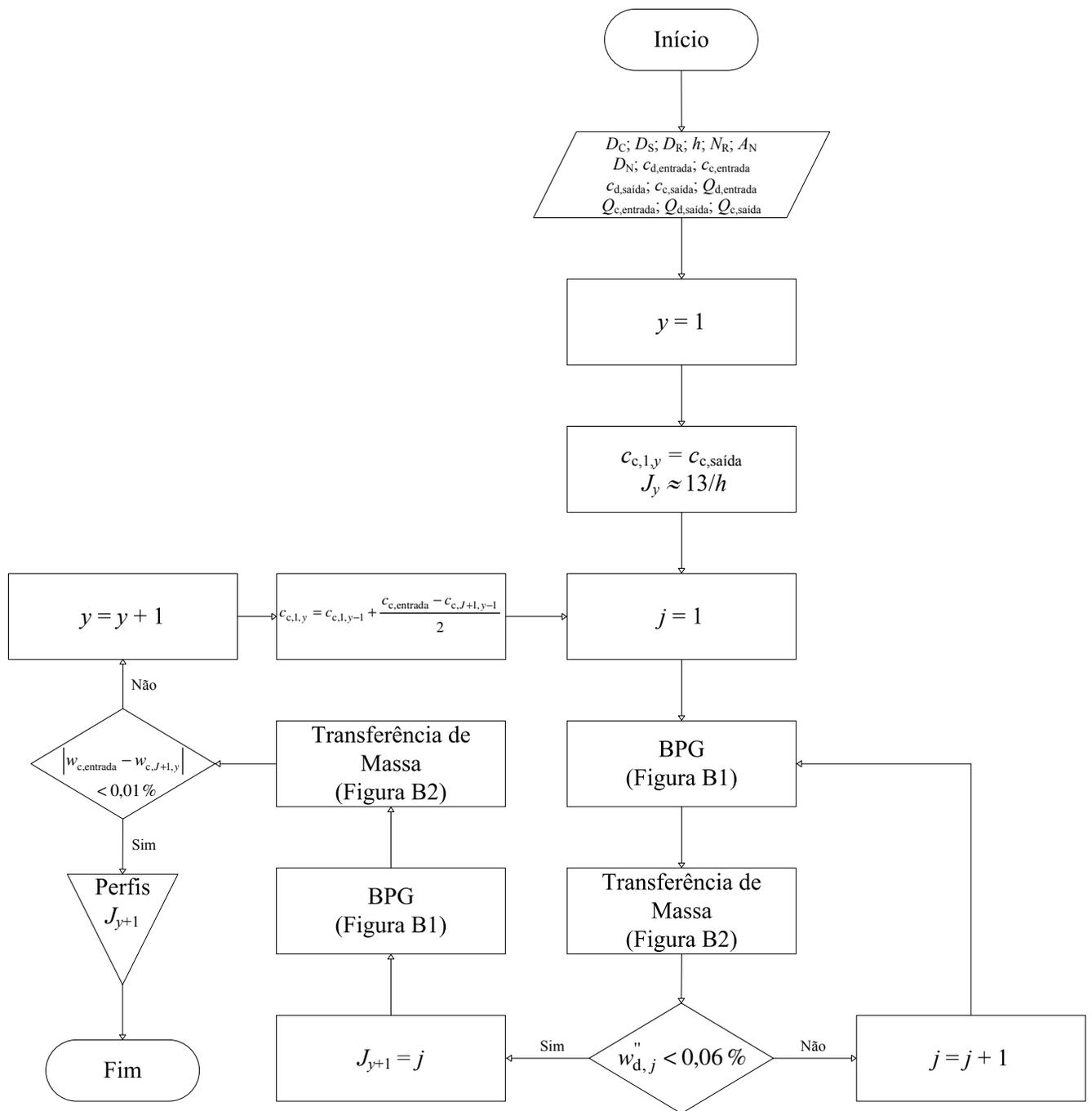


Figura B9. Fluxograma simplificado do algoritmo utilizado para o cálculo de alturas de zona de extração, elaborado a partir dos procedimentos descritos por Kumar e Hartland (1999a).

ANEXO A

A seguir são apresentadas as equações necessárias para a estimativa da matriz de fatores termodinâmicos de sistemas multicomponentes por meio dos parâmetros de interação binários do modelo NRTL (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\text{A.1})$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (\text{A.2})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{A.3})$$

$$S_i = \sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \quad (\text{A.4})$$

$$C_i = \sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \tau_{ji} \quad (\text{A.5})$$

$$\varepsilon_{ij} = G_{ij} (\tau_{ij} - C_j / S_j) / S_j \quad (\text{A.6})$$

$$Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \sum_{k=1}^n x_k (G_{ik} \varepsilon_{jk} + G_{jk} \varepsilon_{ik}) / S_k \quad (\text{A.7})$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i (Q_{ij} - Q_{in}) \quad (\text{A.8})$$