



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

MODELAGEM COMPUTACIONAL PARA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS

Gláucia de Freitas Hirata

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador

Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

Co-orientadores

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

CAMPINAS - SP
Fevereiro - 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP**

H613m Hirata, Gláucia de Freitas
Modelagem computacional para predição de equilíbrio líquido-
líquido de sistemas graxos / Gláucia de Freitas Hirata. -- Campinas,
SP: [s.n], 2011.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Charlles Rubber de A. Abreu e Lúcio Cardozo Filho
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Modelagem. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Óleos vegetais.
4. UNIFAC, Metodo. 5. Predição. I. Meirelles, Antonio José de
Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

cars/bibfea

Título em inglês: Computational modeling to predict liquid-liquid equilibrium
of fatty systems

Palavras-chave em inglês (Keywords): Modeling, Liquid-liquid equilibrium, Vegetable oils,
UNIFAC, Method, Predict

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Martin Aznar
Cintia Bernardo Gonçalves
Fernando Antonio Cabral

Data da Defesa: 14/02/2011

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida por Gláucia de Freitas Hirata aprovado pela Comissão Julgadora em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
DEA/FEA - UNICAMP
(Orientador)

Prof. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
DEA/FZEA - USP
(Membro Titular)

Prof. Dr. Martin Aznar
DPQ/FEQ - UNICAMP
(Membro Titular)

Prof. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves
DEA/FZEA - USP
(Membro Suplente)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
DEA/FEA - UNICAMP
(Membro Suplente)

DEDICATÓRIA

*À minha família, em especial à minha mãe, por acompanhar
todos os passos da minha vida, dando todo o suporte
necessário e, por muitas vezes renunciar seus sonhos
para que eu alcançasse os meus.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pela vida e por estar sempre guiando meus passos.

Aos meus pais, Elza e Hélio, por me fazer chegar até aqui e pelo apoio incondicional durante toda esta etapa.

Às minhas irmãs, Melina e Vanessa, pelo carinho e palavras ditas nas horas que precisava.

Ao DEA/FEA- Unicamp pela oportunidade a mim concedida. À CAPES pela concessão da bolsa.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, incentivo, ajuda, paciência e compreensão nos momentos difíceis, por todas as discussões e ensinamentos.

Ao Co-orientador Dr. Lúcio Cardozo Filho pela confiança, total apoio e suporte dedicados à mim.

Ao Co-orientador Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu pela prontidão no aceite de me orientar, pelo apoio, suporte, pelos valiosos ensinamentos durante todo o desenvolvimento desse projeto e, por toda sua inestimável ajuda na realização deste trabalho que não teria sido possível sem sua cooperação.

Aos membros da banca por suas preciosas correções e sugestões e por aceitarem o convite de participar da etapa final deste trabalho.

Aos amigos queridos da pós-graduação, por todo carinho, companheirismo, zelo e incentivo a mim dedicados. Em especial ao Daniel, a Vanessa, Andréia, Vânia, Renata, Maitê, Natália, Flávio, Vitor, Juliana, Elen, Andrea, Júlio e Maria Cristina.

Aos colegas do EXTRAE por toda a colaboração, amizade e ensinamentos.

Agradeço ainda a todos que contribuíram para a realização deste trabalho de pesquisa e que tornaram esta fase da minha vida um período inesquecível.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
LISTA DE SÍMBOLOS	XVI
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT	XIX
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - ÓLEOS VEGETAIS	4
2.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	5
2.2.1- <i>Refino de óleos vegetais</i>	6
2.3 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E O EQUILÍBRIO DE FASES ENVOLVIDO.....	9
2.3.1- <i>Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido</i>	15
2.3.2- <i>Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido</i>	18
3 - MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 - MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	22
3.1.1– <i>Programa Computacional</i>	22
3.1.2– <i>Banco de Dados</i>	23
3.2 – MÉTODOS PARA MODELAGEM.....	25
3.2.1– <i>Divisão em grupos do UNIFAC</i>	27
3.2.2– <i>Nova divisão de grupos para esses tipos de sistemas</i>	29
3.2.3- <i>Valores de Volume e Área superficial para novo grupo</i>	32
3.2.4– <i>Adequação do programa – definição de pseudocomponentes</i>	33
3.2.5– <i>Ajuste dos parâmetros</i>	36
3.2.6– <i>Cálculo dos desvios</i>	36
3.3 - MATERIAL PARA VALIDAÇÃO.....	37

3.3.1 – <i>Matérias-primas e reagentes</i>	37
3.3.2 – <i>Equipamentos e material</i>	37
3.3.2.1 – <i>Célula de equilíbrio</i>	38
3.4 - MÉTODOS PARA VALIDAÇÃO	39
3.4.1 – <i>Dados de equilíbrio líquido-líquido</i>	39
3.4.2 – <i>Procedimentos de análises</i>	39
3.4.2.1 – <i>Determinação da concentração de ácidos graxos livres</i>	39
3.4.2.2 – <i>Determinação da concentração de solvente</i>	40
3.4.2.3 – <i>Determinação da concentração de água</i>	41
3.4.2.4 – <i>Determinação da concentração de triacilgliceróis</i>	41
3.4.2.5 – <i>Caracterização dos compostos graxos (na matéria-prima e nas fases)</i>	42
3.4.2.6 – <i>Cálculos dos desvios no balanço de massa</i>	44
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 – MODELAGEM	46
4.1.1 – <i>Parâmetros de Interação</i>	46
4.2 - VALIDAÇÃO	52
4.2.1 – <i>Caracterização da matéria-prima</i>	53
4.2.2 – <i>Dados de equilíbrio</i>	59
4.2.2.1 – <i>Sistema Óleo de Palma + Ácido Palmítico + Etanol + Água</i>	59
4.2.2.2 – <i>Sistema Óleo Misto (Babaçu, Palma, Soja) + Ácido Oléico + Etanol</i>	62
4.2.2.3 – <i>Comparação entre os experimentais e os preditos da partição dos compostos graxos</i>	64
4.2.2.4 – <i>Comparação da partição por resíduos de ácidos graxos</i>	65
4.2.2.5 – <i>Comparação da partição em triacilgliceróis</i>	80
5 – CONCLUSÕES	95
6 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	96
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
APÊNDICE A	106
APÊNDICE B	112
APÊNDICE C	163

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o óleo de palma a 318,2K (Óleo de palma refinado (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) + água (4)).....	24
Tabela 3.2 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma e do ácido oléico utilizados.	24
Tabela 3.3 - Composição provável do óleo de palma em triacilgliceróis	25
Tabela 3.4 - Porcentagem de desvio dos sistemas com óleo.....	26
Tabela 3.5 - Divisão de triacilgliceróis em grupos do UNIFAC tradicional.....	27
Tabela 3.6 - Divisão de ácidos graxos em grupos do UNIFAC tradicional.....	29
Tabela 3.7 - Divisão de solventes em grupos do UNIFAC tradicional.....	29
Tabela 3.8 – Nova divisão em grupos do UNIFAC para o pseudo-componente óleo. .	31
Tabela 3.9 – Valores de V_w e A_w e diferenças nos acréscimos de H ao C	32
Tabela 3.10 – Valores de V_w e A_w para CH_2COO e CH_3COO	32
Tabela 3.11 – Diferenças entre valores de V_w e A_w de COO , CH_2COO e CH_3COO ...	33
Tabela 3.12 – Valores de V_w , A_w , R_k , Q_k para $\text{CH}_{5/3}$ e $\text{COO CH}_{5/3}$	33
Tabela 4.1- Parâmetros de Volume e Área Superficial	46
Tabela 4.2 – Matriz dos parâmetros de interação entre grupos do UNIFAC.....	47
Tabela 4.3 - Matriz com os parâmetros de interação do UNIFAC reestimados.	47
Tabela 4.4 - Matriz com os parâmetros de interação do UNIFAC nova divisão.	48
Tabela 4.5 – Teor de acilgliceróis.	53
Tabela 4.6 – Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Babaçu.	54
Tabela 4.7 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Palma.....	54
Tabela 4.8 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Soja.....	55
Tabela 4.9 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo Misto.	55
Tabela 4.10 – Composição em ácidos graxos utilizados %(m/m).	56
Tabela 4.11 – Composição dos ácidos graxos utilizados %(m/m).....	57
Tabela 4.12 - Massas molares médias dos ácidos graxos livres.....	57
Tabela 4.13 - Composições provável em triacilgliceróis	58
Tabela 4.14 – Teor de acidez nos óleos refinados usados.....	59
Tabela 4.15 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de Palma, ácido palmítico, solvente (94% etanol, 6%água) à 318,2K.	59
Tabela 4.16 - Médias dos erros relativos do balanço de massa.....	60
Tabela 4.17 – Desvios das composições calculadas para sistema de validação (óleo de palma).....	61
Tabela 4.18 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de misto, ácido oléico, etanol anidro à 308,2K.....	62

Tabela 4.19 - Médias dos erros relativos do balanço de massa.....	62
Tabela 4.20 – Desvios das composições calculadas para sistema de validação (óleo misto).....	63
Tabela 4.21 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores experimentais.....	65
Tabela 4.22 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros originais.....	66
Tabela 4.23 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados.....	66
Tabela 4.24 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com nova divisão	66
Tabela 4.25 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores experimentais.....	73
Tabela 4.26 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros originais.....	73
Tabela 4.27 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados	74
Tabela 4.28 – Fração mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com nova divisão	74
Tabela 4.29 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores experimentais.....	80
Tabela 4.30 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmentros originais	81
Tabela 4.31 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis, valores calculados com parâmentros reestimados	81
Tabela 4.32 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores experimentais	88
Tabela 4.33 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmentros originais	89
Tabela 4.34 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmentros reestimados	90
Tabela A.1: Resumo dos dados de equilíbrio usados.....	106
Tabela C.1: Desvios para todos os sistemas utilizados.	163
Tabela C.2: Desvios para conjuntos de sistemas.....	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Reação de formação de Triacilglicerol	4
Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.	10
Figura 3.1- Sistema de trioleína (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) a 20°C.	26
Figura 3.2 - Esquema da nova divisão de grupos dos triacilgliceróis	30
Figura 3.3 – Exemplo de divisão do resíduo de triacilglicerol do palmitoléico	31
Figura 3.4 - Esquema da célula de equilíbrio	38
Figura 4.1 - Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 318,2K.....	60
Figura 4.2 – Comparação entre os dados experimentais	61
Figura 4.3 - Óleo Misto (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 308,2K.....	63
Figura 4.4 – Coeficiente de partição (k_i) dos componentes em ácidos graxos do pseudo-componente óleo de palma	69
Figura 4.5 - Coeficiente de Partição dos componentes em ácido graxo do pseudo-componente óleo de palma (k_i) em função de fração mássica de ácido palmítico.....	70
Figura 4.6 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo de palma em ácidos graxos.....	71
Figura 4.7 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo de palma (resíduos de ácidos graxos).....	72
Figura 4.8 – Coeficiente de partição (k_i) dos componentes em ácidos graxos do pseudo-componente óleo misto....	76
Figura 4.9 - Coeficiente de Partição dos componentes em ácido graxo do pseudo-componente óleo misto (k_i) em função de fração mássica de ácido oléico	77
Figura 4.10 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo misto em ácidos graxos.....	78
Figura 4.11 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo misto (resíduos de ácidos graxos).....	79
Figura 4.12 – Coeficiente de partição (k_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo de palma	83
Figura 4.13 - Gráficos dos Coeficiente de Partição dos componentes em triacilgliceróis do pseudo-componente óleo de palma em função de fração mássica de ácido palmítico.....	84
Figura 4.14 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo de palma em triacilglicerol.....	85
Figura 4.15 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo de palma em triacilgliceróis	86
Figura 4.16 – Coeficiente de partição (k_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo misto....	91
Figura 4.17 - Coeficiente de Partição dos componentes em triacilgliceróis do pseudo-componente óleo misto em função de fração mássica de ácido oléico.....	92

Figura 4.18 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo misto em triacilglicerol.....	93
Figura 4.19 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo misto em triacilgliceróis.....	94
Figura B.1 – Sistema Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K.....	112
Figura B. 2 – Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	112
Figura B.3 - Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	113
FiguraB.4 - Óleo Pré-tratado de algodão (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	113
Figura B. 5 - Óleo Pré-tratado de algodão (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K.....	114
Figura B.6 -Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,2K .	114
Figura B.7 - Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K.....	115
Figura B.8- Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K.....	115
FiguraB.9 - Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,2K.....	116
Figura B.10 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	116
Figura B.11 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	117
Figura B.12 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	117
Figura B.13 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,2K	118
Figura B.14 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	118
Figura B.15 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	119
Figura B.16 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	119
Figura B.17 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K.....	120
Figura B.18 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [98% Etanol + 2% Água] (3) à 298,2K.....	120
Figura B.19 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K.....	121
Figura B.20 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [90% Etanol + 10% Água] (3) à 298,2K.....	121

Figura B.21 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K.....	122
Figura B.22 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Laurico (2) + [99,8% Etanol + 0,2% Água] (3) à 303,15K	122
Figura B.23 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Laurico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 303,15K	123
Figura B.24 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Laurico (2) + [90% Etanol + 10% Água] (3) à 303,15K	123
Figura B.25 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Laurico (2) + [80% Etanol + 20% Água] (3) à 303,15K	124
Figura B.26 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Laurico (2) + [70% Etanol + 30% Água] (3) à 303,15K	124
Figura B.27 - Óleo de Canola (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 293,15K,.....	125
Figura B.28 - Óleo de Canola (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 303,15K,.....	125
Figura B.29 - Óleo de Canola (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 303,15K	126
Figura B.30 - Óleo de Canola (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 293,15K.....	126
Figura B.31 - Óleo de Canola (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 303,15K.....	127
Figura B. 32 - Óleo de Castanha do BR(1)+Ácido Oléico(2)+Etanol(3) à 298,2K	127
Figura B.33 - Óleo de Castanha do BR (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K.....	128
Figura B.34 - Óleo de Castanha do BR (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K.....	128
Figura B.35 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	129
Figura B.36 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	129
Figura B.37 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	130
Figura B.38 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K.....	130
Figura B.39 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	131
Figura B.40 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	131
Figura B.41 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,2K	132
Figura B.42 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	132
Figura B.43 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	133

Figura B. 44 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	133
Figura B. 45 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,2K	134
Figura B. 46 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 303,2K.....	134
Figura B. 47 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 313,2K.....	135
Figura B.48 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 303,2K.....	135
Figura B.49 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 313,2K.....	136
Figura B.50 - Óleo de Macadâmia (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	136
Figura B.51 - Óleo de Macadâmia (1) + Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,2K	137
Figura B.52 - Óleo de Macadâmia (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	137
Figura B.53 - Óleo de Milho (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K	138
Figura B.54 - Óleo de Milho (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 298,2K	138
Figura B.55 - Óleo de Milho(1) + Ácido Oléico(2) + [93% Etanol + 7% Água] (3) à 298,2K	139
Figura B.56 - Óleo de Milho (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,2K	139
Figura B.57 - Óleo de Milho (1) + Ácido Oléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,2K	140
Figura B. 58 - Óleo de Milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 303,2K	140
Figura B. 59 - Óleo de Milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 313,2K	141
Figura B. 60 - Óleo de Milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 303,2K	141
Figura B. 61 - Óleo de Milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Metanol (3) à 313,2K	142
Figura B. 62 - Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) + [97% Etanol + 3% Água] (3) à 318,2K.....	142
Figura B. 63 - Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 318,2K.....	143
Figura B. 64 -Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) +[90% Etanol + 10% Água] (3) à 318,2K.....	143
Figura B. 65 -Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) +[88% Etanol + 12% Água] (3) à 318,2K.....	144
Figura B. 66 - Óleo de Palma (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 318,2K	144
Figura B. 67 - Óleo de Palma (1) +Ácido Oléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 318,2K	145
Figura B.68 - Óleo de Palma (1) + Ácido Oléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) 318,2K	145

Figura B. 69 - Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Etanol (3) à 318,2K	146
Figura B. 70 - Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 318,2K	146
Figura B. 71 - Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 318,2K	147
Figura B. 72 - Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 323,2K	147
Figura B. 73 - Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) 323,2K	148
Figura B. 74 - Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [80% Etanol + 20% Água] (3) à 323,2K	148
Figura B.75 - Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [70% Etanol + 30% Água] (3) à 323,2K	149
Figura B.76 - Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) 303,15K	149
Figura B.77 - Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [90% Etanol + 10% Água] (3) à 303,15K	150
Figura B.78 - Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [85% Etanol + 15% Água] (3) à 303,15K	150
Figura B.79 - Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 303,15K	151
Figura B. 80 - Tricaprilina (1) + Ácido Cáprico (2) + [70% Etanol + 30% Água] (3) à 298,2K	151
Figura B. 81 - Tricaprilina (1) + Ácido Laurico (2) + [70% Etanol + 30% Água] (3) à 298,2K	152
Figura B.82 - Tricaprilina (1) + Ácido Linoléico (2) + [80% Etanol + 20% Água] (3) à 298,2K	152
Figura B.83 – Tricaprilina (1) + Ácido Oléico (2) + [70% Etanol + 30% Água] (3) à 298,2K	153
Figura B. 84 – Trioleina (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 298,2K	153
Figura B. 85 – Trioleina (1)+Ácido Oléico (2) + [90% Etanol + 10% Água](3) à 298,2K	154
Figura B. 86 – Trioleina comercial (1) + Ácido Oléico (2) + [90% Etanol + 10% Água] (3) à 298,2K	154
Figura B.87 – Trioleina 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 293,2K	155
Figura B.88 – Trioleina 2 (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 303,2K	155
Figura B. 89 – Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) à 298,15K	156
Figura B. 90 – Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [94% Etanol + 6% Água] (3) à 298,15K	156

Figura B. 91 – Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [88% Etanol + 12% Água] (3) à 298,15K	157
Figura B.92 – Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [82% Etanol + 18% Água] (3) à 298,15K	157
Figura B.93 – Óleo Bruto de semente de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) 283,2K	158
Figura B.94 – Óleo Bruto de semente de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 290,7K	158
Figura B.95 – Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96% Etanol + 4% Água] (3) à 283,2K	159
Figura B.96 – Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96% Etanol + 4% Água] (3) à 290,7K	159
Figura B.97 – Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 283,2K	160
Figura B.98 – Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 290,7K	160
Figura B. 99 – Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 298,2K,	161
Figura B. 100 – Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96% Etanol + 4% Água] (3) à 298,2K	161
Figura B.101 – Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95% Etanol + 5% Água] (3) à 298,2K	162

LISTA DE SÍMBOLOS

AGL = ácidos graxos livres

TAG = triacilgliceróis

LLE = equilíbrio líquido-líquido

FO = fase oleosa

FA = fase alcoólica

CG = composição global

D = número total de grupos de dados

N = número total de linhas de amarração

P = número total de pseudo-componentes no grupo de dados

ex = experimental

calc = calculada

C x:y = identificação do tipo de ácido graxo livre, onde x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações

MM = massa molar

w_i = fração mássica do componente i

m_i = massa do componente i

θ_{ij} : fração mássica do componente i no pseudo-componente j;

w_j : fração mássica do pseudo-componente j na mistura global.

n_i = número de mols do componente i

z_i = fração molar do componente i na mistura global

M_i = massa molar do componente i.

100 w_i = concentração em percentagem mássica do componente i

k_i = coeficiente de distribuição ou partição do componente i

$S_{i/j}$ = seletividade

T = temperatura

P = pressão

μ = potencial químico

G = energia livre de Gibbs

$\bar{G}_i$ = energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução

$\bar{G}_i^{id}$ = energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução ideal

$\bar{G}_i^{ex}$ = energia livre de Gibbs parcial molar em excesso do componente i

$\underline{G}^{ex}$ = energia livre de Gibbs molar em excesso

$\hat{f}_i$ = fugacidade do componente i em solução

f_i^o = fugacidade do componente i no estado de referência

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i

a_i = atividade do componente i

R = constante dos gases ideais

γ_i^C = Coeficiente de atividade combinatorial do componente i

γ_i^R = Coeficiente de atividade residual do componente i

θ_i = fração de superfície de cada molécula i

ϕ_i = fração de volume de cada molécula i

Z = número de coordenação

q_i = parâmetro de área da molécula i

r_i = parâmetro de volume da molécula i

Q_k = parâmetro de área superficial do grupo k

R_k = parâmetro de volume do grupo k

A_{wk} = área superficial de grupo de Van der Waals

V_{wk} = volume de grupo de Van der Waals

v_{ik} = número de vezes que o grupo k aparece na molécula i

Γ_k = coeficiente de atividade residual do grupo k na solução

$\Gamma_k^{(i)}$ = coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução com moléculas apenas do tipo i

Ψ_{nm} = parâmetros de interação energética entre os grupos n e m

a_{nm} = parâmetros ajustáveis de interação binária

X_m = fração molar do grupo m

θ_m = fração de área do grupo m

Δw = desvios entre as composições obtidas de forma experimental e as calculadas

$\Delta(\%)$ = desvio relativo de balanço de massa global

$\Delta_{i,N}(\%)$ = desvio relativo para o componente i em cada linha de amarração N

RESUMO

Na indústria de óleos, a remoção dos ácidos graxos livres é a etapa mais importante do processo de purificação. Geralmente, é realizada pelo refino químico ou físico. Em alguns casos, no entanto, o refino convencional provoca resultados indesejáveis. A desacidificação por extração líquido-líquido tem se mostrado uma alternativa viável tecnicamente. Nos estudos realizados, os dados de equilíbrio são determinados e modelados para cada tipo de óleo isoladamente, resultando em modelos que são específicos para cada óleo. No entanto, para obter uma ferramenta preditiva, é necessário considerar as verdadeiras composições presentes nas misturas para que se consiga distinguir o comportamento de cada tipo de sistema de forma satisfatória. Neste trabalho, os dados existentes na literatura foram usados para reajustar os parâmetros de interação entre grupos do método UNIFAC. Isto é necessário porque os parâmetros originais do UNIFAC-LLE não predizem bem o comportamento desse tipo de sistema. Para reajustar estes parâmetros, os sistemas foram modelados considerando sua complexidade. Entretanto, para conseguir comparar com os dados experimentais, as misturas foram consideradas pseudoternárias e pseudoquaternárias (como estão disponíveis os dados experimentais). Uma nova divisão também foi proposta para simplificar a descrição do pseudocomponente óleo. No caso, cada resíduo de ácido graxo (juntamente com "um terço" do resíduo de glicerol) que se liga para formar as moléculas de triacilglicerol foram considerados como componentes independentes, negligenciando sua real conectividade. Isto é útil, pois reduz consideravelmente o número de componentes do pseudocomponente óleo. Para isso, um grupo adicional foi criado ($-\text{COOCH}_{5/3}$). Os desvios encontrados usando os grupos e os parâmetros originais de UNIFAC-LLE foram consideravelmente maiores do que os desvios encontrados para os outros dois casos (parâmetros reestimados e nova divisão), o que demonstra a melhora no poder preditivo do método UNIFAC. Foram determinados dois sistemas de validação, um com óleo de palma e o outro com uma mistura de óleos de babaçu, palma e soja, em que se pode constatar a melhora no poder preditivo, tanto usando os parâmetros originais reajustados como usando os parâmetros ajustados com a nova divisão, quando comparado com os parâmetros originais do UNIFAC-LLE. Este estudo possibilitou a organização dos dados de equilíbrio líquido-líquido para a desacidificação de óleos disponíveis na literatura e, ampliou a possibilidade de uso de tais dados no desenvolvimento e otimização de processos na indústria de óleos vegetais e seus derivados.

ABSTRACT

In the industry of oils, the removal of free fatty acids is the most important stage of the purification procedure. It is usually performed by chemical or physical refining. In some cases, however, the conventional refining causes undesirable results. The deacidification by liquid-liquid extraction has proved a viable alternative technically. In the studies carried out, the data regarding equilibrium are determined and modeled for each type of oil alone, resulting in models that are specific for each oil. However, to obtain a predictive tool, it is necessary to consider the true compositions present in the mixtures so that it could distinguish the behavior of each type of system satisfactorily. In this work, the existing data in the literature were used to recalculate group interaction parameters of the UNIFAC method. This is necessary because the original parameters of UNIFAC-LLE do not yield predictions with enough accuracy. To adjust these parameters, the systems were modeled considering its complexity, however, in order to compare with experimental data, the compositions were reduced to pseudo ternary and pseudo quaternary (as are available the experimental data). New groups have also been proposed to simplify the description of the oil pseudocomponent. In this case, each fatty acid residue (together with “one third” of a glycerol residue) that connects to form the triacylglycerol molecules are considered as independent components, regardless of the true connectivity. This is useful because it reduces the number of components of the oil pseudocomponent. For this, an additional group was created ($-\text{COOCH}_{5/3}$). The derivation found using the original groups and parameters of UNIFAC-LLE was considerably higher than the deviations found in both other cases (adjusted original parameters and new division), showing that the predictive power of the UNIFAC method was improved for this type of system. Two validation systems were made: one with palm oil and the other one with a mixture of babassu oil, palm and soya, where you can see the improvement in predictive power, either using the adjusted original parameters or using the parameters adjusted to the new division, when compared to the original parameters. Thus, this study enabled the organization of the data set of liquid-liquid equilibrium for deacidification of oils available in the literature and extended the use of such data in the development and optimization of procedures in the industry of vegetable oil and its derivatives.

1 – INTRODUÇÃO

Nas indústrias, as unidades de processamento estão a cada dia mais eficientes e seguras, devido à compreensão dos fenômenos físico-químicos, presentes em todas as etapas do processo, e pela modelagem das operações. Além do grande desenvolvimento computacional necessário tanto para as etapas de projeto quanto de operação, reduzindo custos e riscos (MAFRA, 2005).

Os maiores custos em um projeto de uma indústria química estão relacionados com as unidades de separação e purificação que, de forma geral, esse tipo de unidade está fundamentado na partição dos componente entre as fases de equilíbrio de forma diferenciada. Este comportamento é objetivo de estudo da termodinâmica que estabelece variáveis mensuráveis como temperatura, pressão e composição com os estados de equilíbrio (MAFRA, 2005). Embora não se tenha encontrado avaliação sobre o impacto das etapas de separação e purificação no processamento de alimentos, em algumas indústrias alimentícias, como de óleos vegetais, sucos, açúcar, laticínios, etc., os custos de separação e purificação e eventual tratamento térmico devem ter peso muito significativo no custo final do produto.

A modelagem das misturas encontradas em processos industriais, em geral, não é simples. Com o aumento da capacidade de cálculo dos computadores, o modelamento termodinâmico de vários sistemas multicomponentes tornou-se possível, sendo desenvolvidos algoritmos de cálculo baseados na minimização, por métodos numéricos, de expressões algébricas da energia livre de Gibbs.

O objetivo da modelagem termodinâmica é representar o comportamento das variáveis envolvidas no equilíbrio de fases com um modelo matemático. Basicamente, são representadas as composições dos componentes de uma determinada mistura, em todas as fases que se encontram em equilíbrio, a uma determinada condição de temperatura e de pressão. A modelagem permite a predição do comportamento de misturas e, assim, é possível se fazer o dimensionamento de sistemas e equipamentos, minimizando-se custos e

sendo possível o ajuste dos parâmetros de processo a fim de se otimizar suas variáveis e de se obter produtos com uma melhor qualidade.

Os processos tecnológicos disponíveis para a indústria de óleos vegetais são diversos e geram mudanças nas suas propriedades (O'BRIEN, 1998). As etapas de processamento de óleos vegetais consistem em: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização.

Refino é o termo usado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos que envolve, de maneira geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. Uma das etapas mais importantes do refino é a remoção de ácidos graxos livres, conhecida como neutralização ou desacidificação do óleo. Entre os métodos de desacidificação de óleos vegetais, a extração líquido-líquido (ELL) tem se mostrado como rota alternativa na obtenção de óleos com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. Este método consiste na separação de constituintes de uma solução líquida, por contato íntimo com outro líquido apropriado que tem a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (RODRIGUES, 2004; TREYBAL, 1980). A razão potencial deste novo processo está no fato de não gerar sabões e minimizar a perda de óleo neutro, além de ser conduzido em condições mais amenas, pois pode ser realizado a temperatura ambiente ou próxima a ela e a pressão atmosférica. Vários estudos mostram ótimos resultados do emprego de alcoóis de cadeia curta como solvente, com destaque para o etanol por apresentar baixa toxicidade, fácil recuperação, bons valores de seletividade e coeficiente de distribuição para os ácidos graxos livres (MONNERAT e MEIRELLES, 1995; BATISTA, 2002; GONÇALVES, *et al.*, 2002; RODRIGUES, *et al.*, 2003; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES, 2004; RODRIGUES, *et al.*, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2005a; RODRIGUES *et al.*, 2005b; RODRIGUES, *et al.*, 2006; GONÇALVES, *et al.*, 2007; RODRIGUES, *et al.*, 2007).

De maneira geral, nos estudos realizados os dados experimentais de equilíbrio são determinados e modelados para cada tipo de óleo isoladamente. Os dados existentes são representados em termos de frações mássicas de pseudocomponentes, negligenciando o particionamento diferenciado dos componentes reais entre as fases envolvidas, gerando a necessidade de determinação experimental específica para cada tipo de óleo. Para ter uma

aplicabilidade maior, faz-se necessário o estudo da correlação de dados já existentes com modelos termodinâmicos que possam prever outros dados de equilíbrio do mesmo sistema não determinados experimentalmente.

Nesse sentido, este trabalho visa investigar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, com especial ênfase no equilíbrio de fases associado à desacidificação de óleos vegetais por extração com solvente, através do desenvolvimento de uma metodologia preditiva genérica para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido deste tipo de sistemas. Este trabalho propõe uma alternativa para relacionar a composição inicial do óleo bruto com o equilíbrio entre as fases do sistema para assim obter uma ferramenta de predição de outros sistemas ainda não medidos experimentalmente, utilizando-se o método UNIFAC.

Outros sistemas graxos de interesse em que poderia utilizar esta mesma metodologia deste trabalho são os relacionados à produção de biodiesel e outros derivados graxos, que vem ganhando enorme interesse tanto na área científica, como também industrial.

O intuito deste trabalho foi obter uma ferramenta preditiva de boa qualidade que possa contribuir para um aperfeiçoamento do investimento industrial, tanto no projeto de equipamentos como na otimização de processos. Portanto, a presente dissertação de mestrado teve o objetivo geral de desenvolver uma metodologia para predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, em particular aqueles sistemas envolvidos na desacidificação de óleos vegetais por extração com solvente. Para tal desenvolveu-se um programa computacional empregando o modelo UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de atividade, reajustaram-se os parâmetros de interação para grupos dos compostos graxos e, também, definiu-se uma nova divisão de grupos específica para os triacilgliceróis e ajustaram-se os seus parâmetros de interação. Testou-se os parâmetros obtidos em dois sistemas de validação medidos experimentalmente, um com óleo de palma + ácido palmítico + etanol + água e o outro com um óleo misto (babaçu, palma, soja) + ácido oléico + etanol.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ÓLEOS VEGETAIS

O Brasil, como país produtor e exportador de oleaginosas, tem grande importância no cenário mundial, evidenciada pelos números do mercado internacional. O país é o segundo maior produtor de oleaginosas e também ocupa a segunda colocação nas vendas de derivados. Em 2007, grão, óleo e farelo de soja renderam ao Brasil US\$ 11,4 bilhões, montante 22,3% maior que o faturamento do ano anterior e equivalente a 19,5% das exportações totais do agronegócio brasileiro (ABIOVE, 2008).

Os óleos vegetais tem baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos apolares. De natureza hidrofóbica e são basicamente ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular e glicerol, os chamados triacilgliceróis ou triglicerídeos (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, resultando em três moléculas de água e uma molécula de triacilglicerol (Figura 2.1). Qualquer ácido graxo não ligado a uma molécula de glicerol é dito ácido graxo livre (LAWSON, 1985).

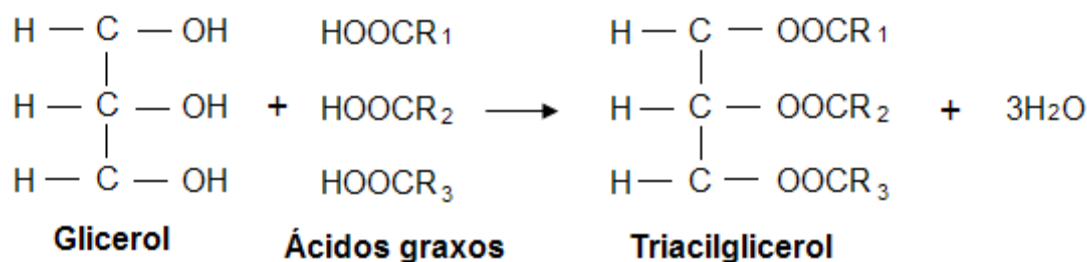


Figura 2.1 - Reação de formação de Triacilglicerol

Os ácidos graxos livres são compostos alifáticos que possuem uma cadeia hidrocarbonada de caráter hidrofóbico (apolar) e um agrupamento carboxila terminal de

caráter hidrofílico (polar). Pode-se ter dois tipos de ácidos graxos, os saturados (sem ligação dupla) e os insaturados (com ligações duplas) na cadeia.

As diferentes propriedades dos óleos são em grande parte determinadas pela composição dos triacilgliceróis e pela extensão de saturação ou insaturação presentes. Estes aspectos são identificados pelo comprimento da cadeia de carbono e número, posição, e tipo (cis ou trans) das duplas ligações dos ácidos graxos individuais. O comprimento das cadeias de ácidos em gorduras e óleos comestíveis variam entre 4 e 24 átomos de carbono, podendo conter ou não duplas ligações (O'BRIEN, 1998).

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

Os óleos possuem grande importância na nutrição humana, por se mostrarem como as maiores fontes de energia (9 kcal/g em média). Além disso, são componentes vitais de muitos constituintes celulares e atuam como agentes transportadores de vitaminas lipossolúveis (SALUNKHE *et al.*, 1992; LAWSON, 1995).

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais se pode extrair óleos para vários fins, como alimentício, cosmético, farmacêutico e para o uso potencial nos biocombustíveis. Os óleos considerados neste trabalho serão aqueles para os quais existirem dados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura científica, como por exemplo, óleos de algodão, de canola, de palma, de farelo de arroz, de soja, de milho, de semente de uva, de castanha do Brasil, de macadâmia, de alho, de gergelim, etc.

2.2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Poucos óleos vegetais podem ser consumidos sem passar por algum tipo de processamento. Diversos processos tecnológicos são disponíveis para a indústria de óleos vegetais e permitem mudanças em grande parte de suas propriedades, como odor, sabor,

cor, estrutura molecular e propriedades termodinâmicas como, por exemplo, a temperatura de fusão (O'BRIEN, 1998).

Resumidamente, as etapas que compõem o processamento de óleos vegetais são: preparação da matéria-prima oleaginosa, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização.

Os óleos brutos, produto da extração, são constituídos predominantemente por triacilgliceróis e impurezas tais como: ácidos graxos livres, fosfatídeos, esteróis, vitaminas, pigmentos, proteínas, carboidratos, ceras, hidrocarbonetos, metais (cálcio, magnésio, ferro, cobre, etc) e traços de outras substâncias (KRIP, 2002).

Visando-se transformar os óleos brutos em comestíveis, estes devem passar por um processo de refino no qual, através da remoção de determinadas impurezas, obtém-se uma melhoria da aparência, odor e sabor do produto final (HATMAN, 1982).

2.2.1 - Refino de óleos vegetais

O refino de óleos vegetais é um termo genérico utilizado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos, com o intuito de remover substâncias indesejáveis. A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a mais importante das etapas do processo de purificação de óleos, principalmente devido ao rendimento de óleo neutro nesta etapa, que pode ter um efeito significativo no custo global final (HAMM, 1992).

O refino deve resultar em um produto que se apresente atrativo, com sabor neutro, resistente à oxidação, que se adapte aos seus usos recomendados e livre de quaisquer substâncias tóxicas ou indesejáveis, além de assegurar a presença de uma variedade de componentes desejáveis no óleo refinado. Ademais, apesar da complexa química dos óleos, o processo de refino deve proteger o óleo resultante de reações secundárias que possam produzir componentes indesejáveis.

Durante o processo de refino, o teor de ácidos graxos livres deve ser reduzido a um nível aceitável recomendado pela legislação em vigor. Ácidos graxos livres (AGL) ocorrem naturalmente em óleos brutos e seu teor pode se elevar no armazenamento ou manipulação. Alguns óleos brutos apresentam teores de ácidos graxos livres mais elevados, devido à

hidrólise enzimática ou às más condições durante transporte e/ou armazenamento dos grãos. O conteúdo de AGL é um bom indicador da qualidade tanto do óleo bruto, quanto do óleo refinado (O'BRIEN, 1998).

A desacidificação de óleos vegetais é geralmente realizada por dois métodos, refino químico ou refino físico.

O refino físico baseia-se na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis nas condições de operação. Este processo é considerado como uma dessorção dos ácidos graxos livres com arraste a vapor. Faz-se uso do refino físico para óleos com alta acidez e menos que 10 ppm de fósforo. Este método é problemático, principalmente por exigir condições extremas de operação, como baixa pressão, 3 a 6 mmHg, e alta temperatura, 220 a 270 °C, podendo gerar impacto negativo sobre a qualidade final do produto. Neste processo de desacidificação, não há a produção de sabões. Porém, ele envolve um alto custo energético e operacional e elevado investimento em equipamentos, além de ser inviável para óleos com elevado teor de fósforo (ANTONIASSI *et al.*, 1998; SHAH e VENKATESAN, 1989). Óleos contendo alto teor de fosfatídeos não podem ser neutralizados por este método, pois estes compostos se decompõem termicamente, causando uma coloração escura e de difícil remoção, além de prejudicar o sabor (NORRIS, 1964).

O refino químico é recomendado para óleos com baixa acidez e alto teor de fósforo, até 200 ppm, e apresenta maior eficiência que o método físico. O método químico faz uso de solução de soda cáustica e temperaturas entre 50 a 90 °C. Nesse método, os ácidos graxos são transformados em sabões e são separados dos triacilgliceróis por centrifugação, pois tanto a solução alcalina quanto o sabão são insolúveis no óleo, mas solúveis em água. As centrífugas utilizadas neste processo são geralmente equipamentos muito caros (HARTMAN, 1971; ANTONIASSI *et al.*, 1998). O refino químico é um processo versátil e bem conhecido que pode ser aplicado para qualquer óleo bruto. Porém, quanto maior a porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto, maior a perda de óleo neutro, que ocorre devido à saponificação e alta emulsibilidade do óleo no sabão formado (ANTONIASSI *et al.*, 1998). As perdas de óleo neutro, para óleos de milho bruto contendo ácidos graxos livres entre 8 e 14 %, podem atingir de 15 a 25 % (LEIBOVITZ &

RUCKENSTEIN, 1983) e, em refinarias brasileiras, a perda de óleo neutro é cerca de 14 %, para óleos com 4 % de acidez (ANTONIASSI *et al.*, 1998).

Processos alternativos têm sido propostos por diversos autores, a fim de aumentar a produtividade mantendo-se um óleo de boa qualidade. A técnica de desacidificação por extração líquido-líquido tem se mostrado como uma rota alternativa na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. O método consiste na extração dos ácidos graxos livres com alcoóis ou outros solventes que tenham uma maior afinidade com os ácidos do que com os triacilgliceróis (BATISTA *et al.*, 1999 a, b). A razão do potencial deste processo está no fato da perda de óleo neutro no extrato poder ser consideravelmente inferior à perda no refino químico para óleos de acidez elevada, e também por ser um processo alternativo para óleos aos quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220 a 270°C) não é aceitável. Em relação ao refino químico, elimina-se o problema de formação e descarte dos sabões produzidos e a perda elevada de óleo neutro (HAMM, 1983).

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos compostos graxos. Esse último aspecto facilita a recuperação posterior do solvente para sua reutilização (THOMOPOULOS, 1971; RODRIGUES, 2004). A escolha do solvente mais adequado para a extração de ácidos graxos livres se baseia na diferença de polaridade entre os ácidos (apresentam extremidade polares) e os triacilgliceróis (apolares). Um solvente polar é capaz de produzir extratos contendo concentrações muito baixas de triacilgliceróis. Para desacidificação por extração dos ácidos graxos livres utilizam-se solventes que tenham maior afinidade com os ácidos que com os triacilgliceróis. A adição de água pode melhorar a seletividade, mas reduz a capacidade do solvente de extrair AGL (HAMM, 1983). A presença da água aumenta a região de separação, diminuindo as perdas de óleo neutro carregado pelo solvente, mas também diminui o coeficiente de distribuição e, portanto, a capacidade do solvente de extrair os ácidos graxos livres (RIGAMONTI & DUZZI, 1951).

Há vários estudos de equilíbrio líquido-líquido com o uso de etanol como solvente para a desacidificação de óleos vegetais tais como os obtidos das seguintes matérias-

primas: Canola (BATISTA *et al.*, 1999b); milho (GONÇALVES *et al.*, 2002); palma (GONÇALVES & MEIRELLES, 2004), farelo de arroz (RODRIGUES *et al.*, 2003; 2004), macadâmia e castanha do Brasil (RODRIGUES *et al.*, 2005a), algodão (RODRIGUES *et al.*, 2005b), alho, semente de uva e gergelim (RODRIGUES *et al.*, 2006a); soja (RODRIGUES *et al.*, 2007); babaçu (REIPERT & MEIRELLES, 2005); uva (SANAIOTTI *et al.*, 2008); abacate (RODRIGUES & MEIRELLES, 2008); soja (MOHSEN-NIA *et al.*, 2008), milho (MOHSEN-NIA & DARGAHI, 2007), girassol (MOHSEN-NIA & KHODAYARI, 2008). De forma geral, os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas pseudo-ternários e pseudo-quaternários de óleos vegetais, ácidos graxos e alcoóis de cadeia curta têm mostrado que o etanol hidratado é o solvente mais adequado ao processo. E que a adição de água ao solvente diminui a perda de óleo neutro para a fase alcoólica e aumenta a seletividade do solvente.

Nos estudos realizados os dados de equilíbrio experimentais são determinados e modelados para cada tipo de óleo isoladamente, acarretando a necessidade de determinação experimental específica para cada tipo de óleo. Para ter uma aplicabilidade maior, faz-se necessário um procedimento baseado em modelos termodinâmicos que permitam prever outros dados de equilíbrio não determinados experimentalmente.

2.3 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E O EQUILÍBRIO DE FASES ENVOLVIDO

A extração líquida por solventes ou extração líquido-líquido é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originam-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, e o extrato, rico em solvente, contendo o soluto extraído (TREYBAL, 1980). Nessa operação de transferência de massa, as duas correntes, alimentação e solvente, são quimicamente muito diferentes, o que leva a uma separação dos componentes de acordo com suas propriedades físico-químicas (RODRIGUES, 2004; TREYBAL, 1980).

Por ser um método de separação que exige a introdução de uma nova substância, a extração líquido-líquido raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente, do extrato e/ou do refinado. Por isso é aplicada nos casos em que um método direto se apresenta antieconômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (CUSACK *et al.*, 1991).

O desenvolvimento de processos de extração líquido-líquido requer o conhecimento do equilíbrio líquido-líquido. Em reações que envolvem duas fases líquidas, como as reações de alcóolise e glicerólise, o conhecimento do equilíbrio líquido-líquido também é importante.

O equilíbrio líquido-líquido de um sistema ocorre somente dentro de certa faixa de temperaturas e para cada temperatura, existe uma faixa de composições em que a separação é possível. De modo geral, a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido envolve sistemas constituídos por pelo menos 3 componentes à baixa pressão. Esse tipo de equilíbrio pode ser representado por um gráfico triangular equilátero, como o apresentado na Figura 2.2 a seguir:

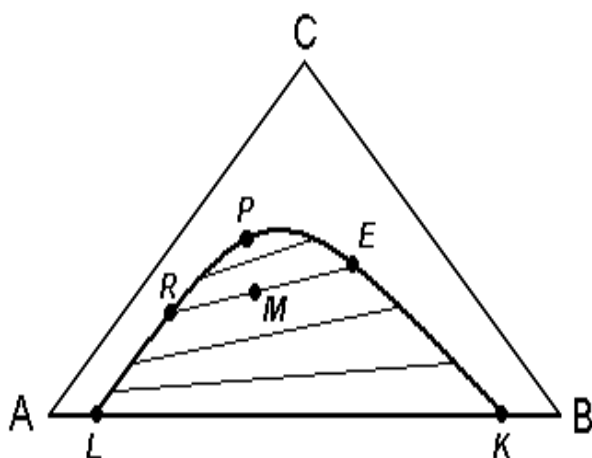


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário: L-K, linha de base; R-E, linha de amarração; M, ponto de mistura; P, ponto crítico.

Nesse tipo de diagrama em coordenadas triangulares apresentado na Figura 2.2, cada vértice do triângulo representa um componente puro (A, B, C). O componente C se dissolve completamente em A e B, mas os componentes A e B dissolvem-se de forma limitada e são representados no diagrama de equilíbrio pela linha de base ou de solubilidade mútua. O ponto L representa a solubilidade do componente B em A e o ponto K a solubilidade do componente A em B.

A quantidade de cada componente em uma mistura ternária é dada pelo comprimento da perpendicular que une o ponto ao lado oposto ao vértice que representa o componente puro. Conseqüentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária.

A curva LRPEK é a curva binodal e apresenta a mudança da solubilidade das fases 1 (curva LRP) e 2 (curva PEK) com a adição do soluto. Qualquer mistura fora desta curva será uma solução homogênea de uma fase. Qualquer mistura dentro da curva, como por exemplo, a mistura M, formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em R (rica no componente A) e E (rica no componente B). A linha RE é uma linha de amarração, ou “tie-line”, que deverá passar necessariamente pelo ponto M, que representa a mistura como um todo. Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são realmente determinadas na prática. O ponto P, conhecido como ponto crítico ou “plait point”, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases rica no componente A e B se encontram.

Dos parâmetros que são avaliados na extração líquido-líquido, dois são os mais utilizados: o coeficiente de distribuição do soluto e a seletividade do solvente. O coeficiente de distribuição (k_i) relaciona as concentrações do composto nas duas fases de equilíbrio. A fase extrato é a fase rica em solvente e o refinado é a fase rica em diluente. O coeficiente de distribuição é obtido pela seguinte relação:

$$k_i = \frac{w_i^{(2)}}{w_i^{(1)}} \quad (2.1)$$

Onde $w_i^{(2)}$ é a fração mássica do componente i na fase extrato (2), e $w_i^{(1)}$ é a fração mássica do componente i na fase refinado (1), desde que o equilíbrio tenha sido atingido.

O valor de k_i não precisa necessariamente ser maior que 1, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente ou menor número de estágios será necessário para a extração (PINA, 2001).

Considerando o uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma solução binária por extração líquido-líquido, emprega-se o conceito de seletividade S_{ij} , definida como:

$$S_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2.2)$$

Na qual S_{ij} é a seletividade do solvente em relação aos componentes i e j. O componente i é considerado o soluto a ser removido da alimentação e o componente j é a substância que deve permanecer no refinado. Para a separação com o uso de um solvente ser possível, S_{ij} deve ser maior que 1,0. Quanto maior esta seletividade, mais efetiva será a operação (TREYBAL, 1980).

No caso da desacidificação de óleo vegetais por ELL, o componente i se refere ao ácido graxo a ser extraído. Já o componente j representa o óleo neutro remanescente na corrente de refinado. Considerando que no sistema de interesse dos trabalhos de desacidificação de óleos sua composição é basicamente de triacilgliceróis, ácidos graxos e solvente, e que os diferentes tipos de triacilgliceróis, por um lado, e os diferentes tipos de ácidos graxos, por outro lado, possuem muitas semelhanças físico-químicas entre si, tais sistemas, em geral, são tratados como um pseudoternário ou pseudoquaternário, compostos respectivamente por: triacilglicerol equivalente – ácido graxo equivalente – solvente anidro ou triacilglicerol equivalente – ácido graxo equivalente – solvente – água. Este procedimento exige, como hipótese complementar, que os diversos triacilgliceróis se particionem de forma semelhante entre as fases. Este artifício foi usado, dentre outros, por Batista *et al.* (1999), Rodrigues *et al.* (2004 e 2003), Gonçalves *et al.* (2002) e por Gonçalves e Meirelles (2004) e obtiveram resultados satisfatórios com excelente ajuste dos dados com modelos como UNIQUAC e NRTL. No entanto, esta aproximação não permite relacionar diferentes tipos de óleos (diferentes composições em triacilgliceróis) com os

valores dos parâmetros ajustados pelos modelos. Este trabalho propôs uma solução para relacionar a composição inicial do óleo bruto com o equilíbrio entre as fases do sistema e assim, obter uma ferramenta de predição de outros sistemas ainda não medidos experimentalmente.

Outra possibilidade de aplicar o mesmo princípio usado neste trabalho é no processo de produção de biodiesel, que vem ganhando enorme interesse tanto na área científica, como também na área industrial.

O biodiesel é definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, de plantas ou animais, com alcoóis de cadeia curta – metanol ou etanol – na presença de catalisadores homogêneos (NaOH, KOH, H₂SO₄) ou heterogêneos (enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos, resinas de troca iônica). Nesta reação há ainda a formação de glicerol como subproduto (DEMIRBAS, 2008).

Os co-produtos resultantes do processo de produção de biodiesel são representativos em termos de volume e valor e, portanto, são importantes para viabilizar economicamente o processo industrial. O glicerol situa-se como o principal co-produto, sendo comum a todas as rotas de produção de biodiesel, independentemente da oleaginosa e do álcool utilizado (MIRAGAYA, 2005). Os principais usos do glicerol são na produção de cosméticos, sabão e fármacos (30 %), poligliceróis (15 %), resinas (8 %), produtos de alimentação (8 %), tabaco (5 %), filmes de celulose (5 %), outros (explosivos, ésteres, etc.). Em especial, há grande interesse em derivados do glicerol, como os monoacilgliceróis, que são constituídos por molécula de ácido graxo esterificada com uma molécula de glicerol, em que os grupos hidroxila livres do glicerol fornecem características hidrofílicas e a cadeia acila do ácido graxo fornece características lipofílicas (BOYLE, 1997). São os emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos (BORNSCHEUER, 1995).

Os processos de síntese química de monoacilgliceróis podem ser feito por glicerólise, por hidrólise de triacilgliceróis e por esterificação direta de glicerol com ácidos graxos, utilizando catalisadores inorgânicos (SAKIYAMA *et al.*, 2001). Todos os processos são realizados a altas temperaturas (200-250°C) para aumentar a solubilidade das fases

reagentes imiscíveis (WILLIS; MARANGONI, 1998; BOSSAERT *et al.*, 1999; SAKIYAMA *et al.*, 2001).

As técnicas de transformação de óleos e gorduras vistas como promissoras são a transesterificação com etanol (etanólise) para produção de etil ésteres (biodiesel) e glicerólise para produção de monoacilgliceróis. Na literatura científica, as discussões deixam clara a complexidade do comportamento das fases líquidas durante os processos reacionais de etanólise e glicerólise. Isto afeta os rendimentos e o tempo destas reações e influencia a possibilidade de purificação dos produtos e recuperação de subprodutos e reagentes em excesso. Devido a esta complexa solubilidade entre os compostos envolvidos em cada reação, o conhecimento do comportamento de fases em várias temperaturas dos sistemas reacionais é de fundamental importância, uma vez que se pode, por exemplo, estimar as composições das fases em equilíbrio e prever a ocorrência de uma ou mais fases líquidas no ambiente reacional. Estas informações podem ser utilizadas para prever o caminho da reação e estabelecer, a priori, condições de operação de equipamentos e do sistema com composições otimizadas dos reagentes e temperatura nas quais a reação deve ser processada. Pode-se também aprimorar o processo de separação e purificação com estratégias mais econômicas, ambientalmente menos agressivas e sustentáveis, através da manipulação de variáveis como temperatura e composição, tornando-o mais eficaz do que o processo que é utilizado hoje (LANZA *et al.*, 2008).

Além disso, com os dados termodinâmicos de equilíbrio é possível a simulação computacional dos processos envolvidos. Com a solução proposta neste trabalho pode-se ter uma ferramenta melhor de predição de outros sistemas ainda não medidos experimentalmente por considerar a complexidade dos compostos envolvidos nos sistemas reacionais, considerando a composição inicial das matérias-primas utilizadas nos sistemas. Uma ferramenta preditiva de boa qualidade contribui para um aperfeiçoamento do investimento industrial tanto no projeto de equipamentos como na otimização de processos.

2.3.1 - Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Líquido-Líquido

No equilíbrio há uma condição dinâmica, onde os componentes estão sendo transferidos entre as fases e as taxas de transferência são tais que não há mudança no balanço macroscópico do sistema. O estado de equilíbrio é uma condição limite que os sistemas tendem a atingir em que as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo (MODELL e REID, 1983).

O equilíbrio é definido como a condição alcançada depois de um tempo longo de contato entre as fases, estado no qual todos os potenciais capazes de provocarem algum tipo de fluxo são nulos. Geralmente, as composições das fases são diferentes depois de alcançado o equilíbrio. Nos processos convencionais das indústrias, três são os potenciais possíveis de provocarem algum tipo de fluxo:

1. Diferença de temperatura (T) que origina o fluxo de calor;
2. Diferença de pressão (P) que é responsável pelo fluxo de trabalho de expansão ou compressão;
3. Diferença de potencial químico (μ) que é responsável pelo trabalho exigido para que ocorra a transferência de massa.

Por envolver propriedades mensuráveis (T e P), o equilíbrio térmico e mecânico de um sistema é facilmente detectado quando a temperatura e pressão das fases são iguais, isto é:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.3)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.4)$$

Onde 1, 2... π – identificam as fases.

Entretanto, para que se garanta o equilíbrio termodinâmico de um sistema, o equilíbrio de fluxos mássicos também deve ser atingido, ou seja, o potencial químico de um componente em uma fase deve ser igual ao potencial deste mesmo em quaisquer das demais fases presentes, para todos os componentes do sistema (para todo i):

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (2.5)$$

O equilíbrio de fluxos mássicos do sistema, por se tratar de uma propriedade abstrata, não é determinado diretamente. A termodinâmica estabelece relações que permite determinar o potencial químico em função das propriedades mensuráveis (P, T, V, Cv, composição...).

As composições de equilíbrio de um sistema dependem da temperatura, pressão, natureza química e composição inicial das substâncias na mistura.

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados que são baseadas na minimização de funções termodinâmicas características do processo. No caso do equilíbrio líquido-líquido, como as condições de pressão e temperatura são constantes, a minimização da energia livre de Gibbs representa esse estado.

$$dG_{T,P} = 0 \quad (2.6)$$

$$d^2G_{T,P} > 0 \quad (2.7)$$

A equação (2.5) é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, numa mesma condição de pressão e temperatura, o potencial químico de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases.

A variação no potencial químico para os componentes de uma mistura no estado sólido, líquido ou gasoso é dada por:

$$d\mu_i = RTd \ln(f_i^*) \quad (2.8)$$

A partir das igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio em um processo isotérmico, obtém-se a relação entre as fugacidades do componente i em solução:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad (2.9)$$

O potencial químico (μ_i) é definido como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i$$

Onde $\bar{G}_i$ é a energia de Gibbs parcial molar do componente i na mistura. Portanto,

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (2.10)$$

No caso de solução ideal.

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i^0 \quad (2.11)$$

Onde f_i^0 é a fugacidade do componente i no estado de referência e x_i a fração molar do componente i.

As funções de excesso são as diferenças entre as propriedades termodinâmicas de uma mistura real e as propriedades de soluções ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Sendo assim, a energia livre de Gibbs. A energia livre de Gibbs parcial molar em excesso é representada por:

$$\bar{G}_i^{ex} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (2.12)$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é definido como

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (2.13)$$

Assim, a equação (2.12) se torna:

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (2.14)$$

Para um sistema isotérmico com duas fases em equilíbrio, a equação (2.9) transforma-se em:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} \quad (2.15)$$

Portanto:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^{(1)} = (\gamma_i x_i f_i^0)^{(2)} \quad (2.16)$$

Supondo que seja utilizado o mesmo estado padrão para definir γ_i em ambas as fases,

$$\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)} x_i^{(2)} \quad (2.17)$$

As composições de cada uma das fases em equilíbrio são representadas pelas frações molares $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_n^{(2)}$ e satisfazem às seguintes restrições:

$$\sum x_i^{(1)} = 1 \quad (2.18)$$

$$\sum x_i^{(2)} = 1 \quad (2.19)$$

As equações (2.17), (2.18) e (2.19) são utilizadas para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Para a correlação deste tipo de equilíbrio são desenvolvidas expressões em termos da energia livre de Gibbs molar em excesso ($\underline{G}^{ex}$). O coeficiente de atividade pode ser obtido através do cálculo da derivada da energia livre de Gibbs em excesso com relação ao número de mols do componente de interesse, isto é,

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n \underline{G}^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (2.20)$$

Pela definição de propriedade parcial molar esta equação é equivalente a 2.14.

2.3.2 - Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido

As misturas ideais são raramente encontradas em processos industriais e a modelagem de misturas não-ideais é complexa. O coeficiente de atividade está relacionado com o afastamento da solução do comportamento ideal, e este afastamento se deve à formação ou quebra de interações e ao rearranjo molecular durante o processo de mistura. Para incorporar essas interações entre os componentes da mistura no cálculo do coeficiente

de atividade, existem modelos que estimam os parâmetros de interação binária entre as moléculas ou grupos a partir de um ajuste feito aos dados experimentais. Esses modelos podem ser classificados por:

- Modelos Moleculares: nos quais as interações consideradas ocorrem entre as moléculas das espécies presentes na mistura. Exemplos desses modelos são Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC;
- Modelos de Contribuição de Grupos: nos quais os parâmetros ajustáveis se referem às interações entre os grupos funcionais que estão presentes nas moléculas da mistura. Exemplos desses modelos são UNIFAC e ASOG.
- E um terceiro tipo em que os parâmetros se referem a interações entre pequenos segmentos das superfícies das moléculas. Exemplos são o COSMO-RS e COSMO-SAC.

Os modelos baseados no conceito de contribuição de grupos estimam as propriedades de uma mistura ou substância qualquer tratando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que as constituem. Sendo assim, cada propriedade física ou química é considerada como a soma das contribuições feitas por cada um destes grupos e por suas interações. As contribuições de grupos são representadas através de parâmetros ajustados com base em dados experimentais das substâncias de interesse.

Esta propriedade aditiva, característica dos métodos de contribuição de grupos, forma a base e a grande vantagem dos modelos baseados neste conceito. Isto porque a quantidade de informações necessárias para determinar as propriedades de uma mistura qualquer é bem menor do que se fossem consideradas as contribuições feitas por cada um de seus possíveis componentes, uma vez que o número de grupos funcionais é bem menor que o número de moléculas de interesse na indústria de alimentos e química. E por isso foi adotado um método de contribuição de grupos para o desenvolvimento deste trabalho, o modelo UNIFAC.

No modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient), o coeficiente de atividade é calculado considerando-se uma contribuição entrópica,

relacionada às diferenças de tamanho e forma das moléculas, e uma contribuição residual, devido às interações intermoleculares. A partir da versão de FREDENSLUND *et al.* (1975), novos grupos e pequenas modificações nas equações originais foram sendo propostas. Magnussen *et al.* (1981) propuseram parâmetros UNIFAC para predição de condições de equilíbrio líquido-líquido. Neste método, o coeficiente de atividade é calculado como sendo a adição de uma parcela combinatorial (modelo UNIQUAC) a uma residual (solução de grupos) e tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i(T, \mathbf{x}) = \ln \gamma_i^C(\mathbf{x}) + \ln \gamma_i^R(T, \mathbf{x}) \quad (2.21)$$

- Contribuição combinatorial:

$$\ln \gamma_i^C(\mathbf{x}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{n_c} x_j l_j \quad (2.22)$$

Em que:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{n_c} q_j x_j} \quad (2.23)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{n_c} r_j x_j} \quad (2.24)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{n_g} v_{ik} R_k \quad (2.25)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{n_g} v_{ik} Q_k \quad (2.26)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{Z}{2} - (r_i - 1) \quad (2.27)$$

Neste modelo Z é o chamado número de coordenação e adotado como sendo $Z=10$, ϕ_i e θ_i são, respectivamente, a fração de volume e fração de superfície de cada molécula i, os valores de r_i e q_i são calculados como sendo a somatória dos parâmetros de área e volume dos grupos e v_{ik} é o número de vezes que o grupo k aparece na molécula i. Os

parâmetros R_k e Q_k são reportados em Magnussen *et al.* (1981), calculados a partir do volume e área superficial dos grupos de Van de Waals, apresentados por Bondi (1968).

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (2.28)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (2.29)$$

Os valores de 15,17 e $2,5 \times 10^9$ são fatores de normalização que correspondem ao volume e área superficial externa de uma unidade de CH_2 em polietileno (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975).

- Contribuição residual:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.30)$$

Em que o Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k na solução e o $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução com moléculas apenas do tipo i, dado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \psi_{jk}}{\sum_n \theta_n \psi_{jn}} \right) \right] \quad (2.31)$$

$$\psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (2.32)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.33)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_{mj} x_j}{\sum_j \sum_n v_{nj} x_j} \quad (2.34)$$

Em que ψ_{nm} é o parâmetros de interação energética entre os grupos n e m, o a_{nm} é o parâmetro ajustável de interação binária que mede a energia de interação dividida por R, X_m é a fração molar do grupo m e θ_m é a fração de área do grupo m.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - MODELAGEM DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.1.1 – *Programa Computacional*

O programa utilizado neste trabalho foi feito de maneira a servir como ferramenta para o cálculo de equilíbrio pelo modelo UNIFAC. No ajuste e reajuste de parâmetros de contribuição de grupos para o modelo UNIFAC, empregam-se normalmente dados de equilíbrio experimentais obtidos para sistemas com poucos componentes puros, em geral, sistemas ternários para o caso específico de equilíbrio líquido-líquido. Em função do preço extremamente alto de triacilgliceróis e ácidos graxos puros, dados contendo estes compostos puros quase não existem na literatura; exemplos de exceções encontradas são os trabalhos de Batista *et al.*, 1999; Tang *et al.*, 2006; Negi *et al.*, 2006; Krip, 2002. O programa de ajuste de parâmetros foi feito de maneira a tornar possível o uso de sistemas reais, contendo óleos vegetais e ácidos graxos comerciais. Tratou-se cada sistema considerando todos os seus principais componentes (vários triacilgliceróis e ácidos graxos) nos cálculos de equilíbrio de fases, de forma que o sistema fosse considerado em sua complexidade. Foi necessário considerar as composições reais dos óleos e ácidos graxos comerciais presentes na mistura para que fosse possível distinguir o comportamento diferenciado de cada tipo de sistema de forma satisfatória e, assim, obter uma ferramenta preditiva. No entanto, para tornar possível a comparação com os dados experimentais, usou-se, na função objetivo do ajuste de parâmetros, os sistemas divididos em classes de compostos do tipo óleo e ácido graxo, na forma como os dados experimentais foram medidos. Assim, a função objetivo que avalia o desvio entre as composições calculadas e os valores experimentais tratou o sistema como uma espécie de sistema pseudo-ternário ou pseudo-quaternário, comparando a soma da composição de todos os triacilgliceróis calculados para uma fase com o teor experimental de óleo nesta mesma fase. O mesmo tipo de cálculo foi realizado para os ácidos graxos comerciais. Os programas computacionais

utilizados para o cálculo de equilíbrio e de ajuste de parâmetros foram desenvolvidos em Fortran pelo co-orientador deste trabalho, professor Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu.

Vale ressaltar ainda que como foram usados sistemas reais e complexos, ou seja, as informações não são completas sobre os sistemas, a dificuldade em obter uma ferramenta preditiva que seja adequada aumenta consideravelmente. Por isso, foi necessário trabalhar com um extenso número de dados para minimizar este problema.

3.1.2 – Banco de Dados

Elaborou-se um extenso banco de dados com resultados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura científica, de sistemas contendo óleo vegetal / triacilgliceróis, ácido graxo livre e solvente, todos de interesse na etapa de desacidificação de óleos brutos. Os sistemas deste tipo encontrado na literatura foram para os óleos de abacate, algodão, alho, amendoim, farelo de arroz, babaçu, canola, castanha do Brasil, gergelim, girassol, macadâmia, milho, palma, soja e semente de uva e para os triacilgliceróis trioleína e tricaprilina. Em resumo, foram considerados 102 sistemas com um total de 652 pontos de mistura e a temperatura variando de 283,2 a 323,2K. No Apêndice A encontra-se um resumo dos sistemas de dados de equilíbrio utilizados. Para cada conjunto de dados pode ser visto a descrição do sistema, a temperatura em que foi realizado o experimento, o número de pontos de mistura e as referências. Este trabalho só foi possível devido aos vários estudos existentes na literatura. Não seria possível fazê-lo há alguns anos, já que não existiam dados suficientes disponíveis (referências, em grande maioria, posteriores ao ano 2000 como pode ser visto na tabela A-1 do Apêndice A).

A seguir encontra-se uma exemplificação da forma como estão disponíveis os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas avaliados; no caso, para um sistema com óleo de palma, ácido oléico, etanol e água que está disposto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o óleo de palma a 318,2K (Óleo de palma refinado (1) + ácido oléico (2) + etanol (3) + água (4)).

Composição global				Fase alcoólica (II)				Fase oleosa (I)			
100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₁ ^{II}	100w ₂ ^{II}	100w ₃ ^{II}	100w ₄ ^{II}	100w ₁ ^I	100w ₂ ^I	100w ₃ ^I	100w ₄ ^I
48,63	1,50	49,87	0,00	14,04	1,58	84,39	0,00	71,70	1,48	26,82	0,00
46,92	3,01	50,06	0,00	17,86	3,20	78,63	0,00	66,28	2,49	30,78	0,00
45,51	4,54	49,95	0,00	24,17	4,85	70,98	0,00	58,89	4,40	36,71	0,00
48,97	1,07	46,91	3,04	2,67	1,06	90,28	5,99	86,84	1,11	11,66	0,39
45,96	3,99	47,00	3,05	3,97	4,24	86,16	5,63	80,71	3,64	15,01	0,63
44,26	4,93	47,72	3,09	4,34	5,07	85,05	5,54	79,83	4,85	14,63	0,71
42,21	8,02	46,46	3,31	6,33	8,21	80,19	5,27	73,22	7,71	18,26	0,81
47,9	2,00	43,88	6,22	0,69	1,76	86,51	11,04	88,15	2,36	8,50	0,99
45,95	4,00	43,84	6,21	0,86	3,49	84,74	10,92	84,78	4,72	9,28	1,23
43,98	6,01	43,80	6,21	0,76	5,33	83,06	10,85	80,68	6,95	10,99	1,38
40,03	10,01	43,76	6,20	0,58	9,03	80,56	9,83	73,91	11,33	13,22	1,53
35,94	13,97	43,87	6,22	2,41	12,81	75,35	9,43	64,63	15,55	17,74	2,08
32,49	17,51	43,80	6,21	3,85	16,43	71,44	8,28	58,88	19,07	20,79	2,26

Fonte: Gonçalves & Meirelles, 2004.

As composições em ácidos graxos dos compostos graxos (óleo, triacilgliceróis e ácidos graxos comerciais) estavam disponíveis nas referências usadas. Em alguns deles, também estava presente a composição em triacilgliceróis que foi usada para os cálculos de equilíbrio e de reestimação de parâmetros de interação de grupos quando se usaram os grupos originais do UNIFAC. Para os que não apresentavam a composição em triacilgliceróis foi feita a estimativa desta composição seguindo-se a metodologia descrita no item 3.4.2.5. Na Tabela 3.2 encontra-se a composição em ácidos graxos e na Tabela 3.3 a composição em triacilgliceróis para o caso apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.2 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma e do ácido oléico utilizados.

Ácido graxo	Símbolo		M	Óleo de palma		Ácido Oléico	
			(g mol ⁻¹)	mol%	mass%	mol%	mass%
Láurico	L	C12:0	200,32	0,65	0,49	1,58	1,13
Mirístico	M	C14:0	228,38	1,10	0,93	1,09	0,89
Palmitico	P	C16:0	256,43	44,69	42,49	5,58	5,36
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,08	0,07	0,13	0,12
Esteárico	S	C18:0	284,49	4,66	4,91	1,39	1,42
Oléico	O	C18:1	282,47	39,56	41,44	77,05	78,02
Linoléico	Li	C18:2	280,45	8,86	9,22	11,91	11,97
Linolênico	Le	C18:3	278,44			0,49	0,50
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,40	0,46	0,53	0,59

Fonte: Gonçalves & Meirelles, 2004.

Tabela 3.3 - Composição provável do óleo de palma em triacilgliceróis

Grupo	Principal Triacilglicerol	MM (g/gmol)	Óleo de palma (refinado)	
			mol%	mass%
46:1	LOP	777,28	0,85	0,78
48:0	PPP	807,35	5,91	5,63
48:1	MOP	805,33	1,55	1,47
48:2	OOL	803,31	0,66	0,62
50:0	PPS	835,40	1,83	1,80
50:1	POP	833,38	28,75	28,27
50:2	PLiP	831,37	7,06	6,92
52:1	POS	861,44	5,98	6,07
52:2	POO	859,42	23,42	23,74
52:3	POLi	857,41	9,91	10,02
52:4	PLiLi	855,39	1,12	1,13
54:1	POA	889,49	0,82	0,86
54:2	SOO	887,48	2,49	2,60
54:3	OOO	885,46	5,70	5,96
54:4	OOLi	883,44	3,25	3,39
54:5	OLiLi	881,43	0,70	0,73

Fonte: Gonçalves & Meirelles, 2004.

3.2 – MÉTODOS PARA MODELAGEM

Os dados experimentais do banco de dados foram usados para cálculo do equilíbrio com os parâmetros originais do UNIFAC-LLE, para reajuste desses parâmetros e para ajustar os parâmetros da nova divisão de grupos. O reajuste dos parâmetros dos grupos originais do UNIFAC se faz necessário porque os parâmetros previamente publicados (MAGNUSSEN *et al.*, 1981) para a predição do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo UNIFAC não são adequados para sistemas contendo óleo vegetal, como pode ser visto na Figura 3.1 ou na porcentagem elevada de desvio em relação a dados experimentais de óleo de canola, de acordo com a Tabela 3.4 (BATISTA *et al.*, 1999), na qual também se pode observar que o reajuste dos parâmetros diminuiu consideravelmente os valores de desvio.

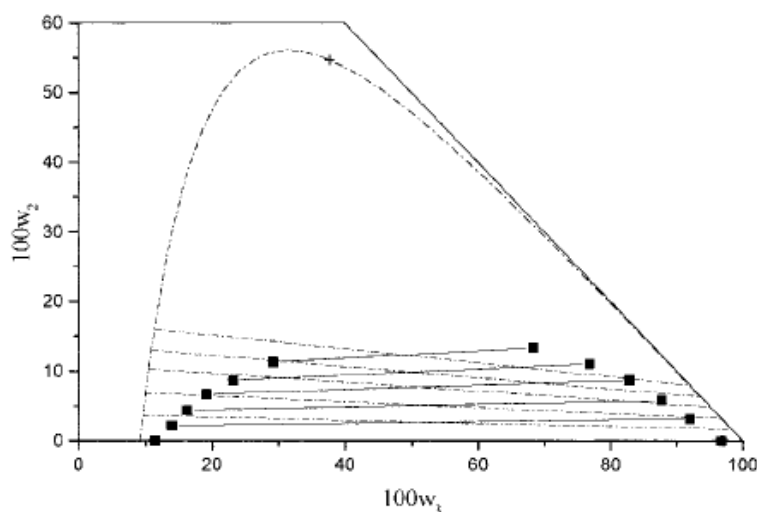


Figura 3.1- Sistema de trioleína(1) + ácido oléico (2) + etanol (3) a 20°C
(■) experimental; (---) UNIFAC original; (+) ponto crítico.

Fonte: Batista *et al.* (1999).

Tabela 3.4 - Porcentagem de desvio dos sistemas com óleo.

Sistema	Δw	
	UNIFAC original	UNIFAC*
Óleo de canola/ácido oléico comercial/etanol, 20°C	11,38	1,87
Óleo de canola/ácido oléico comercial/etanol, 30°C	11,00	0,79
Óleo de milho/ácido oléico comercial/etanol, 25°C	11,99	0,69
Óleo de oliva/ácido oléico comercial/etanol, 25°C	5,56	1,58
Global	10,16	1,31

*alguns parâmetros foram reajustados pelos autores. Fonte: Batista *et al.* (1999).

O processo de reajuste realizado por Batista *et al.*, 1999 foi feito apenas com UNIFAC tradicional, usou sistemas modelos de compostos graxos puros (exemplo: trioleína + ácido oléico puro + etanol) e reajustou somente os parâmetros típicos de compostos graxos). Neste trabalho os sistemas usados no reajuste são de óleos reais, ácidos graxos comerciais, reajustou todos os parâmetros de interação entre grupos e testou o UNIFAC tradicional e também uma nova divisão de grupos.

3.2.1 – Divisão em grupos do UNIFAC

Os sistemas de óleos vegetais em soluções alcoólicas foram divididos em grupos característicos do UNIFAC original, divisão que pode ser vista nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7.

Tabela 3.5 - Divisão de triacilgliceróis em grupos do UNIFAC tradicional.

Grupo	Símbolo	Grupos para UNIFAC				
		CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₂ COO
28:0	CpCpL	3	21	1	0	3
30:0	CpCL	3	23	1	0	3
30:0	CCC	3	23	1	0	3
32:0	CpLL	3	25	1	0	3
34:0	CpLM	3	27	1	0	3
36:0	LLL	3	29	1	0	3
36:1	CpCO	3	27	1	1	3
38:0	LLM	3	31	1	0	3
38:1	CpLO	3	29	1	1	3
38:2	CpLLi	3	27	1	2	3
40:0	LLP	3	33	1	0	3
40:1	CLO	3	31	1	1	3
40:2	CLLi	3	29	1	2	3
42:0	LMP	3	35	1	0	3
42:1	LOL	3	33	1	1	3
42:2	LLiL	3	31	1	2	3
42:3	LLeL	3	29	1	3	3
44:0	LMS	3	37	1	0	3
44:1	LOM	3	35	1	1	3
44:2	LLiM	3	33	1	2	3
44:3	CpOLi	3	31	1	3	3
44:4	CpLiLi	3	29	1	4	3
46:0	MPP	3	39	1	0	3
46:0	LPS	3	39	1	0	3
46:1	LOP	3	37	1	1	3
46:2	LLiP	3	35	1	2	3
46:3	COLi	3	33	1	3	3
48:0	PPP	3	41	1	0	3
48:1	MOP	3	39	1	1	3
48:1	PPoP	3	39	1	1	3
48:1	LSO	3	39	1	1	3
48:2	PPoPo	3	37	1	2	3

Tabela 3.5-Divisão de triacilgliceróis em grupos do UNIFAC tradicional (continuação).

Grupo	Símbolo	Grupos para UNIFAC				
		CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₂ COO
50:2	PLiP	3	39	1	2	3
50:3	PoPoO	3	37	1	3	3
50:3	MOLi	3	37	1	3	3
50:3	PLeP	3	37	1	3	3
50:3	PPoLi	3	37	1	3	3
50:4	MLiLi	3	35	1	4	3
52:0	PPA	3	45	1	0	3
52:1	POS	3	43	1	1	3
52:2	POO	3	41	1	2	3
52:2	PLiS	3	41	1	2	3
52:3	PoOO	3	39	1	3	3
52:3	POLi	3	39	1	3	3
52:4	PLiLi	3	37	1	4	3
52:4	PoOLi	3	37	1	4	3
52:5	PLiLe	3	35	1	5	3
52:5	PoLiLi	3	35	1	5	3
53:4	OLiMo	3	38	1	4	3
53:5	LiLiMo	3	36	1	5	3
54:1	SOS	3	45	1	1	3
54:1	POA	3	45	1	1	3
54:2	PLiA	3	43	1	2	3
54:2	SOO	3	43	1	2	3
54:2	SLiS	3	43	1	2	3
54:3	OOO	3	41	1	3	3
54:3	SLiO	3	41	1	3	3
54:4	OOLi	3	39	1	4	3
54:4	LiLiS	3	39	1	4	3
54:5	OLiLi	3	37	1	5	3
54:6	OLiLe	3	35	1	6	3
54:6	LiLiLi	3	35	1	6	3
54:7	LiLiLe	3	33	1	7	3
54:8	LiLeLe	3	31	1	8	3
56:2	OOA	3	45	1	2	3
56:2	PLiBe	3	45	1	2	3
56:3	OOGa	3	43	1	3	3
56:3	OLiA	3	43	1	3	3
56:4	LiLiA	3	41	1	4	3
56:4	OLiGa	3	41	1	4	3
58:3	OLiBe	3	45	1	3	3
58:4	LiLiBe	3	43	1	4	3

Tabela 3.6 – Divisão de ácidos graxos em grupos do UNIFAC tradicional.

	Símbolo	Grupos para UNIFAC			
		CH ₃	CH ₂	CH=CH	COOH
Caprílico	Cp	1	6	0	1
Cáprico	C	1	8	0	1
Láurico	L	1	10	0	1
Mirístico	M	1	12	0	1
Palmítico	P	1	14	0	1
Palmitoléico	Po	1	12	1	1
Margárico	Mg	1	15	0	1
Margaroléico	Mo	1	13	1	1
Estearico	S	1	16	0	1
Oléico	O	1	14	1	1
Linoléico	Li	1	12	2	1
Linolênico	Le	1	10	3	1
Araquídico	A	1	18	0	1
Gadoléico	Ga	1	16	1	1
Eicosadienóico	Ge	1	14	2	1
Araquidônico	Ao	1	10	4	1
Behênico	Be	1	20	0	1
Erúico	E	1	18	1	1
Lignocérico	Lg	1	22	0	1

Tabela 3.7 – Divisão de solventes em grupos do UNIFAC tradicional.

	Grupos para UNIFAC			
	CH ₃	CH ₂	OH	H ₂ O
Metanol	1	0	1	0
Etanol	1	1	1	0
Água	0	0	0	1

3.2.2 – Nova divisão de grupos para esses tipos de sistemas

A nova divisão de grupos foi proposta com a finalidade de simplificar a descrição do pseudo-componente óleo pois, para tal, há a necessidade de uma etapa anterior de estimação da composição provável em triacilgliceróis a partir da composição em ácidos graxos que é um método estatístico e pode não representar a realidade. Além disso, com esta nova divisão de grupos diminui-se consideravelmente o número de componentes do pseudo-componente óleo. A nova divisão de grupos foi definida de maneira que o pseudo-componente óleo pudesse ser descrito com os ácidos graxos constituintes das moléculas de triacilgliceróis. No caso, cada resíduo de ácido graxo, juntamente com um terço de um

resíduo de glicerol ao qual se liga para formar as moléculas de triacilgliceróis, é considerado como componente independente, não levando em consideração sua real conectividade, reduzindo assim, o número de componentes do pseudo-componente óleo consideravelmente. O pseudo-componente óleo é considerado como resíduos de ácidos graxos, que se distribuem independentemente entre as fases, cada um conectado a um terço de um resíduo de glicerol. De modo a se respeitar a massa molar dos verdadeiros componentes. Para isso, um grupo adicional foi criado ($-\text{COOCH}_{5/3}$). Nota-se que não se diferenciou o resíduo central do glicerol (CH) e os dois resíduos laterais (CH_2), gerando por isso um resíduo do tipo $\text{CH}_{5/3}$ no grupo $\text{CH}_{5/3}\text{COO}$. Um esquema de como foram considerados os triacilgliceróis pode ser visto na Figura 3.2.

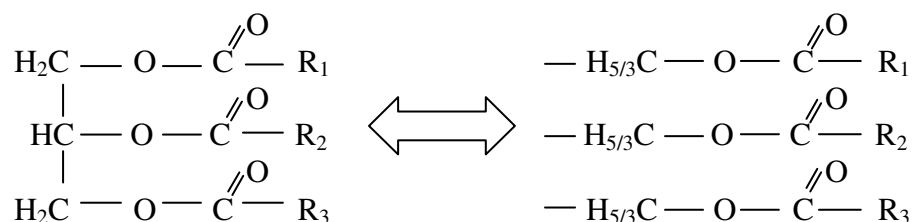


Figura 3.2 - Esquema da nova divisão de grupos dos triacilgliceróis

A principal justificativa para a nova divisão de grupos é a possibilidade de empregar diretamente a informação de composição de óleos vegetais, usualmente feita em ácidos graxos e não em triacilgliceróis correspondentes. Neste caso não é necessário passar da composição em ácidos graxos para a composição em triacilgliceróis, para só então proceder os cálculos de equilíbrio de fases.

Um procedimento similar a este é usado nas investigações sobre reações de isomerização de óleos vegetais, pois neste caso as taxas de reações obtidas são normalmente associadas aos ácidos que comporiam o óleo, não aos triacilgliceróis que de fato compõem (Ceriani *et al.*, 2008).

A nova divisão de grupos modifica somente os componentes do pseudo-componente óleo, como pode ser visto na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Nova divisão em grupos do UNIFAC para o pseudo-componente óleo.

Símbolo ou fórmula molecular	Grupos para UNIFAC			
	CH ₃	CH ₂	CH=CH	COOCH _{5/3}
Resíduo de ácido graxo (Pseudo-componente óleo)				
Cp-TAG	1	6	0	1
C-TAG	1	8	0	1
L-TAG	1	10	0	1
M-TAG	1	12	0	1
P-TAG	1	14	0	1
Po-TAG	1	12	1	1
Mg-TAG	1	15	0	1
Mo-TAG	1	13	1	1
S-TAG	1	16	0	1
O-TAG	1	14	1	1
Li-TAG	1	12	2	1
Le-TAG	1	10	3	1
A-TAG	1	18	0	1
Ga-TAG	1	16	1	1
Ge-TAG	1	14	2	1
Ao-TAG	1	10	4	1
Be-TAG	1	20	0	1
E-TAG	1	18	1	1
Lg-TAG	1	22	0	1

Na Tabela 3.8 o resíduo de ácido graxo Cp-TAG seria uma das três partes da divisão do triacilgliceróis representado na Figura 3.2 no qual R₁ corresponde a cadeia carbônica do ácido caprílico.

Um exemplo de como ficaria a divisão em grupo para uma estrutura de resíduo de triacilglicerol pode ser visto na Figura 3.3 que mostra a estrutura de uma parte do TAG derivado do ácido palmitoléico.

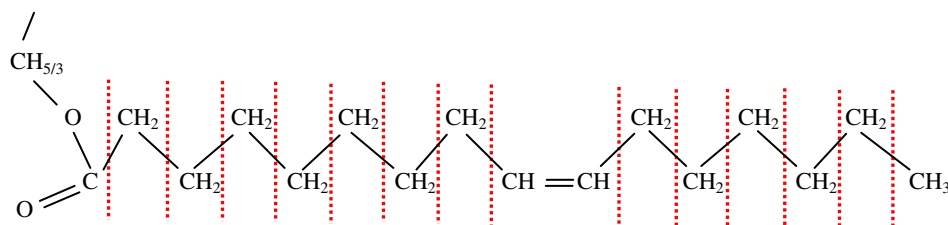


Figura 3.3 - Exemplo de divisão do resíduo de triacilglicerol do palmitoléico
Po-TAG: CH₃ : 1; CH₂ : 12; CH=CH : 1; COOCH_{5/3} : 1

3.2.3 - Valores de Volume e Área superficial para novo grupo

Os valores de volume (V_w) e área (A_w) superficial de Van der Waals dos grupos que são usados para obter os valores de R_k e Q_k necessários para os cálculos com o modelo UNIFAC estão disponíveis em Magnussen *et al.* (1981) para os grupos tradicionais do UNIFAC. No entanto, para o novo grupo $-\text{COOCH}_{5/3}$ estes valores não estão disponíveis, visto que este grupo não é uma configuração existente na natureza. Então, os valores de V_w e A_w para este grupo foram calculados com base nos valores existentes de grupos similares. Na Tabela 3.9 são comparados os valores dos parâmetros R e Q para os grupos CH, CH₂, CH₃ e CH₄. Pode-se verificar que os acréscimos em volume e em área que resultam da adição de um átomo de hidrogênio são 3,45 e 0,78 respectivamente.

Tabela 3.9 – Valores de V_w e A_w e diferenças nos acréscimos de H ao C

Grupo	V_w	A_w	Diferença com acréscimo de H ao C		
CH	6,78*	0,57*		ΔV_w	ΔA_w
CH ₂	10,23*	1,35*	(CH ₂ - CH)	3,45	0,78
CH ₃	13,67*	2,12*	(CH ₂ - CH ₃)	3,44	0,77
CH ₄	17,12*	2,9*	(CH ₃ - CH ₄)	3,45	0,78

* estes valores foram obtidos de Bondi (1964).

Como as diferenças foram valores aproximadamente iguais, a relação entre acréscimos de H é linear, assim, pode-se usar interpolação para o cálculo dos valores de V_w e A_w do grupo $-\text{CH}_{5/3}$. Com estes valores, adicionou-se o valor de V_w e A_w de COO e obteve-se o do $-\text{COOCH}_{5/3}$. Na Tabela 3.11 obtida das informações da Tabela 3.10 e Bondi (1968), pode-se verificar que a diferença entre os valores de V_w e A_w dos grupos COO, CH₂COO e CH₃COO são exatamente os valores de CH₂ e CH₃. Portanto para o $-\text{COOCH}_{5/3}$, adicionou-se ao valor de COO o valor de $-\text{CH}_{5/3}$. Os valores de V_w , A_w , R_k , Q_k para CH_{5/3} e COOCH_{5/3} podem ser vistos na Tabela 3.12.

Tabela 3.10 – Valores de V_w e A_w para CH₂COO e CH₃COO

	R_k	Q_k	V_w	A_w
CH ₂ COO	1,6764*	1,42*	25,43	3,55
CH ₃ COO	1,9031*	1,7280*	28,87	4,32

* valores obtidos de Magnussen (1981).

Tabela 3.11 - Diferença entre os valores de V_w e A_w de COO, CH₂COO e CH₃COO

Grupo	V_w	A_w	Diferença		
COO	15,2*	2,2*		ΔV_w	ΔA_w
CH ₂ COO	25,43	3,55	(CH ₂ COO - COO)	10,23	1,35
CH ₃ COO	28,87	4,32	(CH ₃ COO - COO)	13,67	2,12

* Valor obtido de Bondi (1968).

Tabela 3.12 – Valores de V_w , A_w , R_k , Q_k para CH_{5/3} e COO CH_{5/3}

Grupo	V_w	A_w	R_k^*	Q_k^*
CH _{5/3}	9,08	1,09	0,5985	0,436
COOCH _{5/3}	24,28	3,29	1,6005	1,316

* Valor obtido de pelas equações 2.28 e 2.29.

3.2.4 – Adequação do programa – definição de pseudocomponentes

Para os cálculos de equilíbrio, consideraram-se todos os principais componentes (vários triacilgliceróis e ácidos graxos) dos sistemas. Entretanto, para que fosse possível a comparação com os dados experimentais, foi necessário reagrupar os componentes em classes de compostos do tipo óleo e ácido graxo, para que assim a função objetivo do ajuste de parâmetros conseguisse avaliar o desvio entre as concentrações calculadas e os valores experimentais.

Os dados experimentais de ponto de mistura definem a pseudo-composição mássica da mistura e com a caracterização das matérias-primas consegue-se a composição mássica dos componentes presentes na mistura inicial. Os cálculos do modelo UNIFAC são feitos com as frações molares. Então, no programa foram adicionadas equações para conversão de frações mássicas para molares.

A massa de cada componente na mistura global é dada por:

$$m_i = m_{\text{total}} \sum_j \theta_{ij} w_j \quad (3.1)$$

Sendo:

θ_{ij} : fração mássica do componente i no pseudo-componente j;

w_j : fração mássica do pseudo-componente j na mistura global.

Dividindo-se a massa de um componente i por sua massa molar, tem-se o seu número de mols:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{m_{\text{total}} \sum_j \theta_{ij} w_j}{M_i} \quad (3.2)$$

A fração molar global do componente i é dada por:

$$z_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad (3.3)$$

Assim, substituindo-se o resultado anterior, tem-se:

$$z_i = \frac{M_i^{-1} \sum_j \theta_{ij} w_j}{\sum_k M_k^{-1} \sum_j \theta_{kj} w_j} \quad (3.4)$$

Sendo:

θ_{ij} : fração mássica do componente i no pseudo-componente j ;

w_j : fração mássica do pseudo-componente j na mistura global;

z_i : fração molar do componente i na mistura global;

M_i : massa molar do componente i .

Na partição de uma mistura em fases distintas, os componentes não se distribuem uniformemente, de modo que suas proporções em cada fase são diferentes daquelas predefinidas para os pseudo-componentes. Porém, ainda se considera que os pseudo-componentes estão presentes. Uma matriz δ foi definida de modo a se indicar a presença do componente i no pseudo-componente j se $\delta_{ij}=1$ ou a sua ausência se $\delta_{ij}=0$. Equivalentemente, $\delta_{ij}=1$ se $\theta_{ij} \neq 0$ ou $\delta_{ij}=0$ se $\theta_{ij}=0$.

Uma restrição adicionada ao programa para evitar problemas no reagrupamento dos componentes foi que cada componente i não pode figurar em mais de um pseudo-componente j em cada sistema, ou seja, cada linha da matriz pode possuir apenas um elemento diferente de zero. Na prática isto garante que somente os componentes do óleo se

reagrupem no pseudo-componente óleo e somente os componentes do ácido graxo se reagrupem no pseudo-componente ácido graxo.

No cálculo de equilíbrio líquido-líquido tem-se as composições molares das fases formadas. Para obter a pseudo-composição mássica de uma fase a partir da sua composição molar é necessário alguns cálculos descritos abaixo.

A massa de um componente i na fase em questão é dada por:

$$m_i = n_{\text{total}} x_i M_i \quad (3.5)$$

A massa de um pseudo-componente j nesta fase pode ser calculada por:

$$m'_j = \sum_i \delta_{ij} m_i = n_{\text{total}} \sum_i \delta_{ij} x_i M_i \quad (3.6)$$

A fração mássica do pseudo-componente j pode ser dada por:

$$w_j = \frac{m'_j}{\sum_k m'_k} = \frac{\sum_i \delta_{ij} x_i M_i}{\sum_k \sum_i \delta_{ik} x_i M_i} \quad (3.7)$$

Invertendo-se a ordem dos somatórios no denominador e colocando-se $x_i M_i$ em evidência, tem-se:

$$w_j = \frac{\sum_i \delta_{ij} x_i M_i}{\sum_i x_i M_i \sum_k \delta_{ik}} \quad (3.8)$$

Devido à restrição imposta à matriz δ , tem-se que $\sum_k \delta_{ik} = 1$ para qualquer componente i . Logo:

$$w_j = \frac{\sum_i \delta_{ij} x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (3.9)$$

Os valores de w_j são os que são usados para comparar com os dados experimentais.

3.2.5 – Ajuste dos parâmetros

O ajuste dos parâmetros de interação foi feito pela minimização da função objetivo de acordo com proposto no item 3.2.4, usando o método Simplex (NELDER & MEAD, 1965).

A função objetivo usada foi a de composições mostrada na equação abaixo:

$$S = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^P [(w_{imn}^{FA,calc} - w_{imn}^{FA,ex})^2 + (w_{imn}^{FO,calc} - w_{imn}^{FO,ex})^2] \quad (3.10)$$

Sendo:

D: número total de grupos de dados ;

N: número total de linhas de amarração;

P: número total de pseudo-componentes no grupo de dados;

i, n, m (subscritos): referem-se à pseudo-componente, linha de amarração e grupo, respectivamente;

FO, FA (sobrescritos): referem-se às fases oleosa e alcoólica, respectivamente;

ex, calc (sobrescritos): referem-se às frações mássicas experimental e calculada.

3.2.6 – Cálculo dos desvios

Após os ajustes de parâmetros e dos cálculos de equilíbrio de fases foram calculados os desvios entre as composições obtidas de forma experimental e as calculadas nas fases oleosa e alcoólica para cada sistema de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^P [(w_{i,n}^{FO,ex} - w_{i,n}^{FO,calc})^2 + (w_{i,n}^{FA,ex} - w_{i,n}^{FA,calc})^2]}{2NP}} \quad (3.11)$$

3.3 - MATERIAL PARA VALIDAÇÃO

3.3.1 – *Matérias-primas e reagentes*

- Óleo de babaçu refinado (Campestre, lote 003/09)
- Óleo de palma refinado (Campestre, lote 002/09)
- Óleo de soja (Lisa/Cargill, lote L05R)
- Ácido Oléico (Sigma, min. 99%, lote 028K 1309)
- Ácido Palmítico (Sigma, min. 99%, lote 087K 1877)
- Etanol absoluto P.A. (Merck), etanol absoluto P.A. (Synth)
- Água deionizada
- Éter etílico PA (Synth)
- Hidróxido de sódio (Synth, min. 99,5%)
- Biftalato de potássio
- Reagente Karl Fischer (Merck)
- Clorofórmio P.A. (Merck)
- Metanol P.A. (Merck)

3.3.2 – *Equipamentos e material*

- Célula de Equilíbrio (FGG SUPRILAB)
- Balança analítica eletrônica (Precisa instruments, XT220A)
- Banhos termostáticos digitais (Cole Parmer – modelo 12101-55)
- Agitadores magnéticos (Ika, modelo RH basic 1)
- Eletrodo de AgCl (Analion, mod. V620)
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715)
- Termômetro padrão (Alla France, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm – modelo 701 KF titrino)
- Estufa a vácuo (Napco – modelo 5831)
- Bomba de vácuo (Precision – modelo D25)
- Estufa com circulação e renovação de ar (Marconi – MA 035)

- Deionizador de água Milli-Q Academic (Millipore, mod. A10)
- Seringas de polipropileno de 10 mL e agulhas 100x8mm (Becton, Dickinson Inc.)
- Cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850series GC system
- Coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl) – methylpolysiloxane, dimensões 60 m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme.
- Coluna capilar DB-17 HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50% phenyl) – methylpolysiloxane, dimensões 15 m, Ø int: 0,25 mm, 0,15 µm filme.
- Cromatógrafo Líquido Perkin Elmer Series 200
- Detector - Índice de Refração Waters 2414
- Coluna JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 500 Å
- Coluna JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 100 Å

3.3.2.1 – Célula de equilíbrio

As células de equilíbrio utilizadas são semelhantes às descritas por Silva *et al.* (1997), são construídas em vidro pyrex para permitir a visualização das fases e têm volume aproximado de 40 mL. A célula é encamisada, e tem conexão a um banho termostático, o que permite o controle da temperatura no interior da célula, e existem duas saídas (que são vedadas com septos de silicone) para retirada das amostras das fases. Os componentes do sistema são adicionados pela parte superior, a célula é fechada com uma tampa de teflon com uma abertura para colocar o termômetro e assim poder verificar a temperatura no centro da mistura. A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático da célula de equilíbrio utilizada neste trabalho.

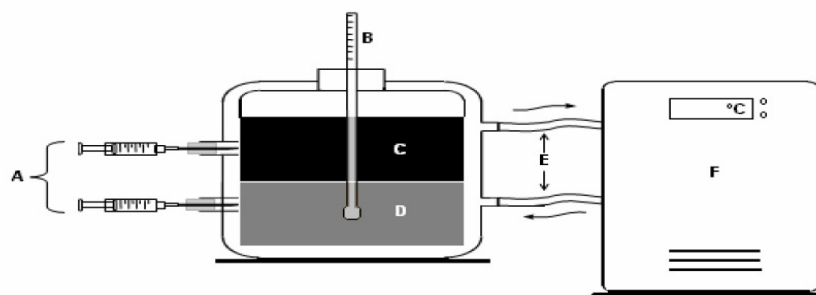


Figura 3.4 - Esquema da célula de equilíbrio. A: Retirada das amostras das fases; B: termômetro; C: Fase do solvente; D: Fase oleosa; E: Circulação de água; F: Banho termostático.

3.4 - MÉTODOS PARA VALIDAÇÃO

3.4.1 – *Dados de equilíbrio líquido-líquido*

Os dados de equilíbrio foram determinados utilizando células de equilíbrio em que os pontos de mistura foram escolhidos de modo a obter um sistema com duas fases e com o volume das fases aproximadamente iguais. Para determinar a quantidade a ser pesada de cada componente baseou-se no volume total da célula, a fim de não ultrapassar este volume. Uma vez adicionados todos os componentes na célula de equilíbrio, esta foi devidamente vedada e conectada ao banho termostático. Agitou-se vigorosamente com o auxílio de um agitador magnético por aproximadamente 30 minutos e, então, deixou em repouso por 24 horas, a fim de obter a completa separação das fases e alcançar o equilíbrio termodinâmico. Este tempo de repouso está de acordo com o recomendado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Rodrigues *et al.*, 2003; Gonçalves, *et al.*, 2002; Lanza *et al.*, 2008).

Após esse período, verificou-se que as fases formadas estavam límpidas, transparentes e com interface bem definida e então, retiraram-se as amostras das duas fases com auxílio de seringas e evitando perturbações no equilíbrio estabelecido. Com as amostras de cada fase realizaram-se as análises necessárias para caracterizar as fases resultantes.

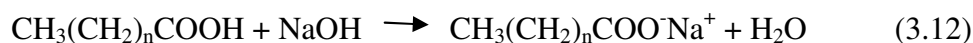
3.4.2 – *Procedimentos de análises*

Todas as análises foram realizadas em triplicata para melhor confiabilidade dos resultados obtidos.

3.4.2.1 – *Determinação da concentração de ácidos graxos livres*

Para a determinação dos ácidos graxos livres nos óleos e nas fases utilizou-se o método oficial 2201 da IUPAC (1979) através da titulação, com solução alcoólica de

hidróxido de sódio (NaOH), de uma massa conhecida de amostra diluída em uma solução de éter / etanol na proporção de 1:1. A equação 3.12 representa genericamente a reação que ocorre durante o processo de titulação:



Com os dados da massa de amostra (pesada em balança analítica) e o volume de hidróxido de sódio gasto para a neutralização (obtido com bureta automática), calculou-se a concentração de ácidos graxos livres, sua porcentagem mássica, de acordo com a equação 3.13.

$$100w_2 = \frac{MM_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{amostra}} \cdot 10} \quad (3.13)$$

sendo:

V_{NaOH} : volume de hidróxido de sódio gasto (mL)

N_{NaOH} : normalidade do hidróxido de sódio padronizado (N)

$MM_{\text{ácido}}$: massa molar média do ácido graxo (g/mol)

m_{amostra} : massa de amostra (g)

w_2 : fração mássica do ácido graxo livre

3.4.2.2 – Determinação da concentração de solvente

A concentração de solvente (etanol+água), nas fases extrato e refinado, foi determinada por evaporação em estufa com convecção e renovação de ar a 100°C por 24 horas (até peso constante). As amostras foram colocadas em placas de petri e a quantidade de solvente (etanol+água) presente em cada amostra analisada foi considerada como sendo a diferença de massa antes e depois da evaporação.

A porcentagem de solvente em cada fase foi determinada pela equação (3.14):

$$100(w_3 + w_4) = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}})}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3.14)$$

sendo:

m_{inicial} : massa inicial (g)

m_{final} : massa final (g)

$w_3 + w_4$: Fração mássica de solvente (etanol (w_3) e água (w_4))

3.4.2.3 – Determinação da concentração de água

A concentração de água foi determinada pelo método oficial Ca 2e 84 (Karl Fisher) da A.O.C.S. (1998). As amostras das fases foram tituladas com reagente de Karl Fischer utilizando-se como solvente metanol + clorofórmio, na proporção 4:1 em volume. Este método determina a água contida nas soluções graxas através de titulação com reagente Karl Fischer, o qual reage quantitativamente com a água. A porcentagem mássica de água em cada amostra foi determinada, através da equação (3.15):

$$100(w_4) = \frac{V_{\text{Karl Fischer}} T_{\text{Karl Fischer}}}{m_{\text{amostra}}} 100 \quad (3.15)$$

sendo:

$V_{\text{Karl Fischer}}$: volume do reagente Karl Fischer utilizado (mL)

$T_{\text{Karl Fischer}}$: título do reagente Karl Fischer (mg/mL)

m_{amostra} : massa de amostra (mg)

w_4 : fração mássica de água

3.4.2.4 – Determinação da concentração de triacilgliceróis

Como os sistemas são constituídos por ácidos graxos livres, solvente (álcool + água) e óleo, determinou-se, então, a concentração de óleo através da diferença entre o total (100%) e os resultados obtidos nas análises citadas anteriormente. A equação (3.16) fornece esta composição:

$$100(w_1) = 100 - 100(w_2) - 100(w_3 + w_4) \quad (3.16)$$

sendo:

w_1 : fração mássica de óleo

3.4.2.5 – Caracterização dos compostos graxos (na matéria-prima e nas fases)

As matérias-primas foram caracterizadas pela composição em ácidos graxos e, no caso dos óleos, foi feita a estimativa da composição provável de triacilgliceróis a partir da composição em ácidos graxos (como são caracterizadas as matérias graxas nas referências utilizadas). Os óleos também foram analisados por composição em triacilgliceróis, para verificar se os resultados encontrados eram parecidos aos obtidos com análise em ácidos graxos. O objetivo foi verificar a utilização deste tipo de análise para os sistemas de validação com os quais se pretende averiguar a partição diferenciada nas fases. Foi feita também a análise do teor de acilgliceróis parciais para verificar se as matérias-primas apresentavam mono e diacilgliceróis que aumentariam o erro na estimativa para passar de ácidos graxos para triacilgliceróis. Para as amostras das fases optou-se pela análise em ácidos graxos, para poder comparar melhor com os valores calculados, já que se utilizou, para reestimar os parâmetros, a composição em triacilgliceróis estimados pela composição em ácidos graxos. Outro motivo é pela análise em triacilgliceróis gerar resultados que não diferenciaram alguns triacilgliceróis parecidos. Para análise dos compostos graxos das fases, as amostras foram colocadas em estufa de circulação e renovação de ar à 70°C até peso constante para evaporar o solvente existente. Ainda, para poder verificar a partição dos compostos dos óleos, utilizaram-se ácidos graxos livres com teor elevado de pureza e assim, poder descontar do resultado obtido pela análise em ácido graxo o ácido graxo livre que foi adicionado quando preparou-se o ponto de mistura. Para tal, foi realizada a acidez das fases segundo o método já descrito (item 3.4.2.1) e com o valor de acidez nas fases pode-se calcular a acidez das fases livre de solvente para, então, descontar da análise em ácido graxo e obter a composição proveniente somente do óleo.

Para determinar a composição em ácidos graxos, os compostos graxos foram analisados por cromatografia gasosa de ésteres metílicos dos ácidos graxos. Para a análise adotou-se o método oficial Ce 1-62 (composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa) da A.O.C.S. (1998). As amostras foram preparadas na forma de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com a metodologia oficial 2-66 da A.O.C.S. (1998), e analisadas em um cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System com coluna

capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil) – metilpolisiloxano, (60m x 0,25mm x 0,25µm), fluxo da coluna de 1,00 mL/min, velocidade linear de 24 cm/seg, temperatura do detector de 280°C, temperatura do injetor de 250°C, temperatura do forno de 110°C por 5 minutos, 110 – 215°C (5°C/min), 215°C por 24 minutos, o gás de arraste usado foi o Hélio e o volume injetado foi de 1,0 µL. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões Nu Check Inc. (Elysian, IL) e a quantificação foi realizada por normalização interna.

A partir da composição em ácidos graxos, tanto dos óleos como dos ácidos graxos utilizados, determinou-se a massa molecular média dos óleos e dos ácidos graxos. Para o cálculo da acidez residual dos óleos empregou-se o peso molecular médio dos ácidos graxos derivados da análise do óleo. No caso da acidez das fases empregou-se o peso molecular médio dos ácidos graxos livres utilizados, que eram quase puros. Para os óleos também se estimou a composição provável em triacilgliceróis, a partir da composição molar em ácidos graxos e suas respectivas massas moleculares com base no método estatístico sugerido por Antoniosi Filho *et al.* (1995). Este método estatístico é baseado nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual” (ANTONIOSI FILHO *et al.*, 1995). A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula de glicerol. Para sua utilização é necessário conhecer o teor de triacilgliceróis tri-saturados que pode ser obtido na literatura (O'BRIEN, 2004) e como o método resulta em um extenso número de triacilgliceróis foi feito a soma dos valores dos triacilgliceróis de mesmo número de carbono e duplas ligações e representado pelo triacilglicerol em maior quantidade, além disso, foram desprezados os que a soma resultou em valores menores que 0,5%. Este método mostrou ser eficiente e tem sido empregado em diversos trabalhos (GONÇALVES E MEIRELLES, 2004; CERIANI E MEIRELLES, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2007,2006b, 2005a, 2005b, 2004, 2003), BATISTA *et al.*, 1999). No caso dos óleos da validação foi utilizado os valores de tri-saturados calculados a partir da análise em triacilgliceróis resultados que estão de acordo com a literatura.

A composição em triacilgliceróis foi feita seguindo a metodologia Ce 5-86 da A.O.C.S. (1998), utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 séries GC

system, com coluna capilar DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% fenil) – metilpolisiloxano, (15m x 0,25mm x 0,15 µm), fluxo coluna de 1,00 mL/min., velocidade linear de 40 cm/seg, temperatura do detector de 375°C, temperatura do injetor de 360°C, temperatura de forno de 250 - 350°C (5°C/min), 350°C por 20 minutos. O gás de arraste usado foi o Hélio e o volume injetado: 1,0 µL, split 1:100, concentração da amostra de 10 mg/mL em tetrahidrofurano.

O teor de acilgliceróis parciais foi feito pelo método de cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC, do inglês “High-Performance Size-Exclusion Chromatography”), seguindo a metodologia Cd 22-91 da A.O.C.S. (1998). Utilizou-se um cromatógrafo líquido Perkin Elmer Séries 200, detector - Índice de Refração Waters 2414, colunas: 1 - JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 500 Å e 2 - JORDI GEL DVB 300 x 7,8 mm, 100 Å, fase móvel de Tetrahidrofurano (THF), com fluxo de 1mL/min, volume injetado de 20µL, concentração da amostra de 1,0% em tetrahidrofurano.

As análises cromatográficas foram todas realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA / Unicamp.

3.4.2.6 – Cálculos dos desvios no balanço de massa

Para testar a validade e qualidade dos resultados dos experimentos de equilíbrio foi empregado o procedimento desenvolvido por Marcilla *et al.* (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues *et al.* (2005b), para calcular os desvios no balanço de massa das fases. O mesmo consiste em calcular as massas das duas fases líquidas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com este cálculo, *i* balanços de componente independentes podem ser escritos, com *i* sendo cada componente do sistema:

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FA} w_i^{FA} + m^{FO} w_i^{FO} \quad (3.17)$$

Sendo:

m^{CG} , m^{FO} e m^{FA} : massa da composição global, fases oleosa e alcoólica, respectivamente;
 w_i^{CG} , w_i^{FO} e w_i^{FA} : fração mássica do componente *i* na composição global, e nas fases oleosa e alcoólica.

Com estas i equações é possível calcular os valores de m^{FO} e m^{FA} por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases (w_i^{FO} e w_i^{FA}) e das massas adicionadas nas células: se $\mathbf{M}$ é a matriz formada pelos valores de m^{CG} , w_i^{CG} , $\mathbf{B}$ é a matriz transformada (formada pelos valores de w_i^{FO} e w_i^{FA}), e $\mathbf{P}$ é a matriz formada pelas massas de cada fase (m^{FO} e m^{FA}), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$\mathbf{M}=\mathbf{B}.\mathbf{P} \quad (3.18)$$

A Equação (4.18) pode ser reescrita como,

$$\mathbf{P}=(\mathbf{B}^T\mathbf{B})^{-1}\mathbf{B}^T\mathbf{M} \quad (3.19)$$

Sendo $\mathbf{B}^T$ é a matriz transposta de $\mathbf{B}$ e $(\mathbf{B}^T\mathbf{B})^{-1}$ é a matriz inversa de $(\mathbf{B}^T\mathbf{B})$.

Neste sentido, os valores de m^{FO} e m^{FA} (matriz $\mathbf{P}$), os quais minimizam os erros dos sistemas, puderam ser calculados. A massa total calculada ($m^{FO} + m^{FA}$) pode então ser comparada a m^{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\Delta(\%)=100\frac{|m^{CG}-(m^{FA}+m^{FO})|}{m^{CG}} \quad (3.20)$$

Segundo Marcilla et al. (1995) desvios relativos abaixo de 0,5% indicam que os dados experimentais são de boa qualidade. Adicionalmente, pode-se calcular os desvios relativos de balanço de massa para cada componente (Δ_i). O desvio relativo para o componente i em cada linha de amarração N é calculado de acordo com a Equação (3.21):

$$\Delta_{i,N}(\%)=100\frac{|m_N^{CG}w_{i,N}^{CG}-(m_N^{FA}w_{i,N}^{FA}+m_N^{FO}w_{i,N}^{FO})|}{m_N^{CG}w_{i,N}^{CG}} \quad (3.21)$$

Sendo:

$w_{i,N}^{CG}$: fração mássica do componente i associado à massa da composição global m_N^{CG} ;

m_N^{FO} , m_N^{FA} : massas das fases oleosa e alcoólica (procedimento acima descrito)

$w_{i,N}^{FO}$, $w_{i,N}^{FA}$: frações mássicas do componente i nas fases oleosa e alcoólica

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – MODELAGEM

Para a modelagem dos dados de equilíbrio com divisão tradicional do modelo UNIFAC-LLE foi usada, para o pseudo-componente óleo, a composição provável em triacilgliceróis obtido a partir da composição molar em ácidos graxos descrito no item 3.4.2.5. Para a nova divisão de grupos utilizou-se da composição resultante da análise cromatográfica em ácidos graxos do pseudo-componente óleo.

Os parâmetros de volume e área superficial necessários para os cálculos de equilíbrio pelo método UNIFAC podem ser vistos na Tabela 4.1 Para os grupos existentes os valores foram obtidos de Magnussen *et al.* (1981) e para o grupo novo foi calculado de acordo com o item 3.3.

Tabela 4.1- Parâmetros de Volume e Área Superficial

Grupo	R_K	Q_K
CH3	0,9011*	0,848*
CH2	0,6744*	0,540*
CH	0,4469*	0,228*
CH=CH	1,1167*	0,867*
OH	1,0000*	1,200*
H2O	0,9200*	1,400*
COOH	1,3013*	1,224*
CH2COO	1,6764*	1,420*
CH _{5/3} COO	1,6005	1,316

*Magnussen *et al.* (1981).

4.1.1 – Parâmetros de Interação

Os parâmetros originais de interação entre grupos do UNIFAC podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Matriz dos parâmetros de interação entre grupos do UNIFAC.

	CH ₂	C=C	OH	H ₂ O	COOH	COOC
CH ₂	0	74,54	644,6	1300	139,4	972,4
C=C	292,3	0	724,4	896	1647	-577,5
OH	328,2	470,7	0	28,73	-104	195,6
H ₂ O	342,4	220,6	-122,4	0	-465,7	-6,32
COOH	1744	-48,52	118,4	652,3	0	-117,6
COOC	-320,1	485,6	180,6	385,9	1417	0

Fonte: Magnussen *et al.*, 1981.

Estes parâmetros foram usados para o cálculo do equilíbrio de fases para todos os sistemas selecionados (resumo mais detalhado dos sistemas no Apêndice A). Os gráficos e desvios dos sistemas usados estão apresentados no Apêndice B e C, respectivamente. Como já esperado, estes parâmetros não conseguiram descrever este tipo de sistema. Foram, então, reestimados os parâmetros de interação entre grupos com a finalidade de uma melhor descrição dos dados experimentais. Para o reajuste dos parâmetros foram usados como estimativa inicial os valores dos parâmetros originais do UNIFAC para a primeira tentativa de minimizar a função objetivo. Posterior a isto, alterou-se a estimativa inicial para verificar se realmente foi encontrado o mínimo da função. Em geral, a estratégia de ajuste foi utilizar o parâmetro resultante da minimização anterior para a próxima até que não mudasse mais os parâmetros, pois o método de minimização utilizado pode ficar preso em mínimos locais. Na Tabela 4.3 encontram-se os parâmetros reestimados para este tipo de sistemas.

Tabela 4.3 - Matriz com os parâmetros de interação do UNIFAC reestimados.

	CH ₂	C=C	OH	H ₂ O	COOH	COOC
CH ₂	0,00	-323,03	927,60	1888,63	17,35	14726,95
C=C	267,19	0,00	798,95	1458,48	1634,71	300,39
OH	-27,03	76,26	0,00	358,76	-301,27	181,89
H ₂ O	26526,91	-199,06	-292,63	0,00	6,88	-20,15
COOH	-418,37	-790,67	-391,64	-435,16	0,00	-175,89
COOC	-500,77	66,66	271,05	871,55	209,16	0,00

O mesmo procedimento descrito acima foi feito para ajustar os parâmetros de interação usando a nova divisão entre grupos. Os parâmetros podem ser vistos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Matriz com os parâmetros de interação do UNIFAC nova divisão.

	CH ₂	C=C	OH	H ₂ O	COOH	COOCH _{5/3}
CH ₂	0,00	-12,44	660,85	2740,89	289,33	156,86
C=C	-226,57	0,00	1357,64	512,67	400,85	-639,22
OH	2600,97	-419,69	0,00	283,28	-496,58	710,64
H ₂ O	4679,84	-279,73	-393,09	0,00	-657,13	3434,78
COOH	417,07	-1285,66	-416,83	-393,18	0,00	-777,08
COOCH _{5/3}	-84,67	-1074,73	73,53	104,42	980,50	0,00

No Apêndice B e C também podem ser vistos os gráficos e desvios dos sistemas usando os parâmetros reestimados (Tabela 4.3) e os parâmetros com nova divisão de grupos (Tabela 4.4).

Os gráficos possibilitam melhor visualização dos resultados obtidos para cada linha de amarração dos cálculos com o modelo UNIFAC para estes tipos de sistemas, assim como, os valores dos desvios dos sistemas possibilitam avaliar quão grande foi a melhora na correlação dos dados experimentais.

Em cada gráfico do Apêndice B pode ser visto cada linha de amarração dos valores experimentais e dos calculados pelo UNIFAC com parâmetros original, reestimados e com a nova divisão entre grupos. Também se apresentam as curvas binodais para os três tipos de cálculos estudados. Algumas curvas binodais de alguns sistemas não estão totalmente fechadas, isso devido ao método numérico usado para os cálculos de construção da binodal não conseguir calcular na região em questão normalmente na região do ponto crítico de miscibilidade do sistema. Existem outros métodos usados para o cálculo da binodal que poderiam ser implementados no programa para evitar esse problema. No entanto, este não era o objetivo deste trabalho e, na região em estudo, o método empregado conseguiu realizar os cálculos de maneira satisfatória.

Para cada sistema pseudo-quaternário, para facilitar a visualização no plano, os gráficos foram construídos com coordenadas triangulares. Para tal, as concentrações de

etanol/metanol foram somadas às concentrações de água. Foram apresentados dois gráficos, um diagrama ternário onde pode-se observar de maneira geral o comportamento do sistema e, principalmente, verifica-se a região bifásica (curvas binodais). No outro gráfico, em coordenadas cartesianas, foi feita a expansão na região das linhas de amarração em que se pode observar melhor quão bem ou mal os valores calculados se aproximam dos experimentais. No gráfico de diagrama ternário, na base do triângulo encontra-se w_1 , o que quer dizer que os pontos localizados à esquerda representam a fase alcoólica (pouca porcentagem de w_1 (óleo)), os pontos centrais representam os pontos de misturas e os à direita a fase oleosa. Para o gráfico em coordenadas cartesianas optou-se por colocar no eixo x os valores de w_3 e no eixo y os valores de w_2 . Neste, os valores localizados à esquerda representam a fase oleosa (pouca porcentagem de w_3 (solvente)), os pontos centrais representam os pontos de misturas e os à direita a fase alcoólica.

Pelos gráficos do Apêndice B e desvios no Apêndice C pode-se verificar que para a maioria dos sistemas a correlação dos dados de equilíbrio melhorou significativamente usando os parâmetros reajustados e os parâmetros ajustados com a nova divisão, quando comparados com o uso dos parâmetros originais do UNIFAC-LLE. Pelos gráficos, pode ser visto que com os parâmetros originais os valores calculados passam longe dos pontos experimentais, tanto para a fase alcoólica como para a oleosa, principalmente para os pontos de mistura com maior teor de ácido graxo livre e com menor quantidade de água no solvente e, que com o reajuste dos parâmetros e com os ajustados para a nova divisão de grupos, os valores calculados são mais próximos aos experimentais, e as curvas binodais bem mais próximas as regiões bifásicas experimentais. Pode observar também que as inclinações das retas que ligam os valores do ponto de mistura e fases alcoólica e oleosa (linha de amarração), usando os parâmetros originais do UNIFAC, ficaram, em grande maioria, invertidos quando comparados aos experimentais que indica o quão mal prediz a composição dos sistemas, estimando erroneamente a fase preferencial do ácido graxo livre. Com os parâmetros reestimados e parâmetros ajustados para a nova divisão, as inclinações das retas, em grande maioria, estão de acordo com as experimentais e bem mais próximas indicando a melhora na descrição do valor experimental. Outro ponto que pode ser observado nos gráficos é o alinhamento dos pontos de mistura e das concentrações das

fases experimentais que indicam que o balanço de massa fechou e servem como indicativo da qualidade dos dados experimentais de equilíbrio.

Alguns sistemas apresentaram problemas no ponto de mistura e foi necessário tirar alguns pontos ou desconsiderar o sistema no cálculo dos desvios, isto porque incorporariam, aos desvios, erros não provenientes dos cálculos de equilíbrio realizados. O problema com o ponto de mistura é que a soma dos componentes resultavam em valores maiores ou menores que 100% (consideravelmente). O programa normaliza os valores para calcular o equilíbrio, mas não necessariamente isto representa o ponto de mistura realmente avaliado pelo autor, como no caso do sistema contendo óleo de arroz, ácido oléico, solvente (94% etanol + 6% água) que a soma dos pseudo-componentes da mistura resultam em 100% mais a porcentagem adicionada de ácido graxo. Apesar dessa suposição parecer lógica, não se pode afirmar e, por isso estes dados foram descartados nos cálculos de desvios. Este problema pode ser nitidamente visualizado no gráfico da Figura B.19, em que os valores calculados para a fase alcoólica e oleosa não passam pelo ponto de mistura, ou seja, não representam o ponto de mistura experimental. O mesmo problema pode ser observado no último ponto do sistema óleo de macadâmia, ácido oléico, etanol e, neste caso, foi retirado somente este ponto por ser o único a apresentar somatório das composições dos pseudo-componentes do ponto de mistura diferente de 100%, a soma do ponto de mistura em questão foi de 89,51%, uma diferença significativa. Outros casos com o mesmo problema foram os sistemas óleo de abacate, ácido oléico, solvente (94% etanol + 6% água) com somatório da 7ª linha de amarração igual a 98,13%; óleo de palma, ácido palmítico, etanol com somatório da 1ª linha de amarração igual a 98,37%; trioleína, ácido oléico, solvente (90% etanol + 10% água) com somatório da 2ª linha de amarração igual a 104% e da 6ª linha de amarração igual a 103%. Nos cálculos de desvios também foram desconsiderados esses pontos.

No caso do sistema óleo de abacate, ácido oléico, etanol (Figura B.1) dois pontos de mistura (duas últimas linha de amarração) foram descartados totalmente (desvios, cálculos e gráficos), por estar visivelmente errado o balanço de massa entre os pontos de mistura e composições das fases (linhas de amarração totalmente não alinhadas).

Dentre os sistemas avaliados, o sistema com óleo de girassol 2, ácido oléico, etanol tanto a 303,2K e 313,2K (MOHSEN-NIA & KHODAYARI, 2008) teve um comportamento diferenciado, os valores calculados, tanto com os parâmetros reestimados como com a nova divisão, ficaram muito distante dos valores experimentais (vide Figuras B.46 e B.47). Os desvios encontrados com os parâmetros reestimados dos grupos do UNIFAC e estimados para nova divisão ficaram piores que com os parâmetros originais (vide tabela Apêndice C), comportamento oposto aos demais sistemas, o que pode ser um indicativo de algum problema com os dados experimentais. Isto também pode ser visto quando se compara com um sistema similar à este, sistema de óleo de girassol, ácido oléico, etanol à 298,2K (GOMES *et al.*, 2004) em que os desvios melhoraram significativamente com o ajuste dos parâmetros e, com os parâmetros reestimados dos grupos do UNIFAC e os estimados para o novo grupo os desvios ficaram relativamente baixos e houve uma melhora significativa na correlação com os dados experimentais (vide Figura B.39 e desvios na Tabela C.1 e C.2), comportamento parecido com os demais sistemas. Uma hipótese que pode ser indicada para o comportamento diferenciado do sistema acima mencionado é a de que o solvente usado, etanol anidro, não fosse anidro e tivesse alguma porcentagem de água, como, por exemplo ter usado etanol azeotrópico. Isto porque a região bifásica representada pelos pontos experimentais está bem maior que a região calculada para etanol anidro.

O sistema óleo de milho 2, ácido oléico, etanol tanto à 303,2K e 313,2K (MOHSEN-NIA & DARGAHI, 2007) tiveram uma melhora na correlação dos dados experimentais e calculado quando se utilizou os parâmetros reestimados, no entanto, esta melhora foi pequena e os desvios não ficaram com valores muito pequenos (vide Tabela C1 e C2 e Figura B.58 e B.59). Isto pode ter ocorrido pela qualidade não muito boa dos dados experimentais. Visto pelo não alinhamento das linhas de amarração. Outro indicativo de que o problema pode ser com os dados e não com a modelagem é que um sistema similar, óleo de milho, ácido oléico, etanol à 298,2K (BATISTA *et al.*, 1999a) teve o comportamento igual aos demais sistemas com uma melhora significativa de correlação com os dados experimentais quando se utilizou os parâmetros ajustados para estes tipos de sistemas (vide Figura B.53).

Nos casos dos sistemas óleo de babaçu, ácido láurico, solvente (90%etanol 10% água) e óleo de babaçu, ácido láurico, solvente (95%etanol 5% água) (REIPERT, 2005) os desvios com os parâmetros ajustados ficaram maiores que com os originais do UNIFAC (Tabela C.1) e pelos gráficos das Figuras B.23 e B.24 percebe-se que apesar dos desvios terem aumentado com os parâmetros reestimados e estimados com nova divisão em relação aos originais, na região dos ponto de mistura os valores não ficaram tão longe dos dados experimentais e que a região bifásica prevista com os parâmetros reestimados e estimados com nova divisão ficam mais próximas à região representada pelos dados experimentais quando comparado com a região prevista com os parâmetros originais que prediz uma região com duas fases bem maior que o observado experimentalmente. O problema pode ter ocorrido devido aos pouco dados com esse tipo de óleo (com triacilgliceróis de baixo peso molecular) e ácido graxo que resultou em pouco peso no ajuste dos parâmetros. Isto também pode ser observado no sistema tricaprilina, ácido láurico, solvente (70%etanol 30% água) (KRIP, 2002) que pode ser explicado pela mesma razão acima mencionado (vide Figura B.81).

Para todos os sistemas, excluindo os sistemas com problemas nos pontos experimentais acima mencionados, os valores de desvios ficaram de 6,4% para os calculados com os grupos e parâmetros originais; 1,7% para os calculados com os grupos originais e parâmetros reestimados e 1,9% para os calculados com a nova divisão. O que indica que a reestimação dos parâmetros originais do UNIFAC e a estimação com a nova divisão conseguiram correlacionar de maneira satisfatória os dados de equilíbrio para esse tipo de sistema vide também as figuras do Apêndice B e valores dos desvios para cada sistema do Apêndice C.

4.2 - VALIDAÇÃO

Neste item serão apresentados os resultados experimentais para os diagramas de equilíbrio que foram determinados para validação da modelagem. Também apresenta uma discussão de como ocorreu a partição dos diferentes componentes nas fases.

Para a validação foram escolhidos dois sistemas, um com componentes presentes no banco de dados, mas com novo conjunto de dados experimentais determinado, no caso, sistema óleo de palma + ácido palmítico + solvente (94%etanol e 6% água), e o outro que não estivesse presente no banco de dados e que o óleo testado não fosse predominante em um ácido graxo, apresentando quantidades parecidas dos compostos predominantes no óleos vegetais. Neste caso, foi feito uma mistura de óleos contendo óleo de babaçu, palma e soja na proporção 43:27:30. Com este óleo misto foi feito um sistema com ácido oléico e etanol anidro.

4.2.1 – Caracterização da matéria-prima

Os resultados da análise de HPSEC, teor de acilgliceróis parciais, estão dispostas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Teor de acilgliceróis.

	(%) Porcentagem de		
	Triacilgliceróis	Diacilgliceróis	Monoacilgliceróis
Óleo de Babaçu	*	*	0,000
Óleo de Palma	90,861	9,139	0,000
Óleo de Soja	96,863	3,137	0,000

* único pico com os valores de tri e diacilgliceróis juntos.

De acordo com a Tabela 4.5 pode-se confirmar que as matérias-primas utilizadas não apresentaram monoacilgliceróis. No entanto, a presença de diacilgliceróis é significativa. Uma vez que no conjunto do banco de dados os ácidos graxos correspondentes às análises dos acilgliceróis sempre foram considerados como conectados exclusivamente a triacilgliceróis, optou-se no presente trabalho pela mesma abordagem, ainda que se reconheça um possível efeito significativo desta presença sobre os resultados de modelagem e predição.

As composições dos óleos pela análise feita em triacilgliceróis podem ser vistas na Tabela 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

Tabela 4.6 – Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Babaçu.

Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)	Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)
C26	Outros	0,58	C42	LMP	4,13
				LOL	4,47
C28	Outros	0,48		LLiL	0,79
				Outros	0,5
C30	CpCpL	0,56	C44	LMS	1,48
	CpCL	0,76		LOM	3,99
C32	CpLL	6,3		LLiM / CpOO	0,99
	Outros	0,48			
C34	CLL	5,42	C46	LPS	0,57
	CpOCp	3,5		LOP	4,1
	Outros	0,22		LLiP / COO	0,82
C36	LLL	23,16	C48	LOS	1,46
				LOO	2,93
C38	LLM	16,25		LLiS / LLiO	0,68
	CpLL	1,02	C50	PPS	0,93
C40	LLP	8,93		MOS	1,16
	COL	0,82	C52	POO	1,08
	CLiL	0,57		PLiO	0,34
			C54	OOO	0,63

Tabela 4.7 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Palma.

Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)
C46	Outros	0,51
C48	PPP	6,15
	Outros	1,99
C50	PPS	1,23
	POP	32,69
	PLiP	8,07
C52	POS	5,68
	POO	26,18
	PLiO	8,34
	PLiLi	1,33
C54	SOO	2,2
	OOO	4,47
	OLiO	1,15

Tabela 4.8 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo de Soja.

Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)
C50	POP / PPS	1,71
	PLiP / PLeP	3,46
C52	POS	0,68
	POO	5,34
	PLiO	11,41
	PLiLi	16,18
	PLeLi / PLeLe	2,66
C54	SSO / SOO/SLiO/OOO	4,85
	OLiO	11,82
	OLiLi	17,79
	LiLiLi	19,83
	LiLeLi / LiLeLe	4,27

Tabela 4.9 - Composição em Triacilgliceróis do Óleo Misto.

Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)	Grupo	Triacilglicerol	% (m/m)
C26	Outros	0,18	C46	LPS	0,45
				LOP	2,29
C28	CpCpL	0,29		LLiP / COO	0,51
C30	CpCL	0,39		PPP	1,6
C32	CpLL	3,37	C48	LOS	1,34
	Outros	0,25		LOO	1,83
				LLiS / LLiO	0,41
C34	CLL	2,69			
	CpOCp	2,06	C50	PPS	0,41
C36	LLL	12,38		POP	8,65
				MOS	0,67
C38	LLM	8,46		PLiP / PPS	2,99
	CyLiL	0,92			
C40	LLP	4,98	C52	POS	1,8
	COL	0,37		POO	8,31
	CLiL	0,43		PLiO	4,66
				PLiLi	3,59
C42	LMP	2,22			
	LOL	3,35	C54	SOO	1,09
	LLiL	0,4		OOO	1,96
	Outros	0,26		SLiO	1,03
				OLiO	3,1
C44	LMS	0,8		OLiLi	3,55
	LOM	2,17		LiLiLi	3,54
	LLiM /CpOO	0,55			

A análise da composição dos óleos em triacilgliceróis não diferenciou alguns triacilgliceróis parecidos em números de carbonos, mas com diferença no número de duplas

ligação e também alguns triacilgliceróis com mesmo número de carbono e dupla ligação mas que se diferenciam pelos tipos de ácidos graxos formadores da molécula de triacilglicerol.

As composições em ácidos graxos livres dos óleos de babaçu, palma, soja e da mistura de óleos, todos analisados por cromatografia gasosa, estão dispostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Composição em ácidos graxos utilizados %(m/m).

Ácido graxo	Símbolo	PM(g/mol)	Óleo de			
			Babaçu	Palma	Soja	Mistura
Capróico	Co	C6:0	116,16	0,207		0,252
Caprílico	Cp	C8:0	144,22	3,331		1,436
Capríco	C	C10:0	172,27	3,261		1,413
Láurico	L	C12:0	200,32	45,866	0,296	19,910
Mirístico	M	C14:0	228,38	15,473	0,797	6,912
Palmítico	P	C16:0	256,43	8,532	41,433	10,847
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42		0,140	0,072
Esteárico	S	C18:0	284,49	2,317	4,675	3,717
Oléico	O	C18:1	282,47	16,566	42,633	23,546
Linoléico	Li	C18:2	280,45	4,037	9,261	53,937
Linolênico	Le	C18:3	278,44	0,172	0,225	6,902
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,129	0,384	0,372
Gadoléico	Ga	C20:1	310,52	0,108	0,156	0,208
Eicosadienóico	Ge	C20:2	308,51			
Araquidônico	Ao	C20:4	304,47			
Behênico	B	C22:0	340,59			0,471
Erúico	E	C22:1	338,58			
Lignocérico	Lg	C24:0	368,65			

Na Tabela 4.10 observa-se a predominância do ácido láurico (C12:0) em relação aos demais ácidos graxos no óleo de babaçu, com aproximadamente 46% em massa, para o óleo de palma, os ácidos palmítico (C16:0) com aproximadamente 41% e, oléico (C18:1) com aproximadamente 43%, para o óleo de soja, do ácido linoléico (C18:2) com aproximadamente 54%. Assim como pretendido, o óleo misto tem quantidades parecidas destes ácidos graxos predominantes nesses óleos, com aproximadamente 20% de ácido láurico, 18% de palmítico, 25% de oléico e 20% de linoléico.

Os ácidos graxos utilizados, como já mencionado anteriormente, são de pureza elevada (~99%) para poder descontar o valor de acidez na análise em ácidos graxos dos compostos graxos das fases. No intuito de confirmar a pureza, os ácidos graxos também

foram analisados e o resultado estão dispostos na Tabela 4.11. De acordo com esta tabela, pode-se constatar a alta pureza dos ácidos graxos utilizado.

Tabela 4.11 – Composição dos ácidos graxos utilizados %(m/m).

Ácido graxo	Símbolo	PM	Ácido Graxo	
			Oléico	Palmítico
Mirístico	M	C14:0	228,38	0,23
Palmítico	P	C16:0	256,43	98,44
Palmitoléico	Po	C16:1	254,42	0,06
Margárico	Mg	C17:0	270,45	0,05
Margaroléico	Mo	C17:1	268,43	0,55
Esteárico	S	C18:0	284,49	0,30
Oléico	O	C18:1	282,47	99,43
Linoléico	Li	C18:2	280,45	0,07
Linolênico	Le	C18:3	278,44	0,25
Araquídico	A	C20:0	312,54	0,08

A partir de uma média ponderada dos resultados obtidos na caracterização do óleo de palma, óleo misto, ácido oléico e palmítico foi possível determinar a massa molar média da acidez livre, necessária para realizar os cálculos de titulação. A acidez residual dos óleos foi considerada como tendo a mesma distribuição em ácidos graxos que a composição deste óleo em ácidos graxos livres e para cálculo da acidez nas fases foi usado a massa molar média do ácido graxo utilizado no ponto de mistura. As massas molares médias dos ácidos graxos constituintes dos óleos e dos ácidos encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Massas molares médias dos ácidos graxos livres

Reagente	MM média (g/mol)
Óleo de Palma	271,02
Óleo Misto	253,62
Ácido Oléico	282,47
Ácido Palmítico	256,61

Com a composição em ácidos graxos dos óleos utilizados foi feita a estimativa da composição dos triacilgliceróis dos óleos usados nos sistemas. Como descrito na metodologia, é necessário fornecer a quantidade de tri-saturados, para tal utilizou-se os valores da análise em triacilgliceróis para calcular o teor de tri-saturados. Os valores usados de tri-saturados foram 43% para o óleo misto e 7,5% para o óleo de palma. Na Tabela 4.13 pode ser vista a composição estimada em triacilgliceróis para o óleo de palma e para o misto.

Tabela 4.13 - Composições provável em triacilgliceróis

Grupo	Principal triacilglicerol	MM (g/mol)	Óleo misto		Óleo de Palma	
			% molar	% mássica	% molar	% mássica
32:0	CpLL	582,91	0,602	0,450		
34:0	LLC	610,97	0,851	0,667		
36:0	LLL	639,01	2,465	2,021		
38:0	LLM	667,07	2,258	1,932		
38:1	CpLO	665,06	0,947	0,808		
38:2	CpLLi	663,04	0,763	0,649		
40:0	LLP	695,12	4,048	3,610		
40:1	CLO	693,11	1,118	0,994		
40:2	CLLi	691,09	0,889	0,788		
42:0	LMP	723,18	2,761	2,561		
42:1	LOL	721,17	5,128	4,744		
42:2	LLiL	719,15	4,224	3,896		
42:3	LLeL	717,13	0,591	0,544		
44:0	PPL	751,24	2,914	2,808		
44:1	LOM	749,22	3,248	3,121		
44:2	LLiM	747,21	2,975	2,852		
44:3	CpOLi	745,19	0,904	0,864		
46:0	MPP	779,29	1,514	1,513		
46:1	LOP	777,28	6,508	6,488	0,427	0,391
46:2	LLiP	775,26	5,589	5,558		
46:3	COLi	773,24	1,107	1,098		
48:0	PPP	807,35	0,887	0,919	5,246	4,986
48:1	MOP	805,33	2,886	2,981	1,376	1,305
48:2	OOL	803,31	6,121	6,307		
48:3	LOLi	801,3	6,425	6,604		
48:4	LLiLi	799,28	3,173	3,253		
48:5	LLiLe	797,27	0,548	0,560		
50:0	PPS	835,4			1,588	1,561
50:1	POP	833,38	2,506	2,679	28,370	27,834
50:2	OOM ^m / PLiP ^p	831,37	3,230	3,445	6,874	6,728
50:3	MOLi	829,35	2,144	2,281		
50:4	MLiLi	827,31	0,971	1,030		
52:1	POS	861,44	0,790	0,873	5,846	5,929
52:2	POO	859,42	3,313	3,652	24,511	24,800
52:3	POLi	857,41	4,413	4,853	10,258	10,354
52:4	PLiLi	855,39	2,241	2,459	1,386	1,395
54:1	POA	889,49			0,740	0,775
54:2	SOO	887,48	0,598	0,681	2,677	2,797
54:3	OOO	885,46	1,841	2,091	6,295	6,563
54:4	OOLi	883,44	2,996	3,395	3,567	3,710
54:5	OLiLi	881,43	2,473	2,796	0,839	0,871
54:6	LiLiLi	879,42	1,041	1,175		

^{m, p} representam qual é o triacilglicerol majoritário do óleo misto e palma respectivamente.

Os óleos também foram caracterizados quanto ao teor de ácido graxo livre residual que pode ser visto na tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Teor de acidez nos óleos refinados usados.

Óleo Refinado	Acidez residual (%)
Misto	0,097
Palma	0,099

4.2.2 – Dados de equilíbrio

4.2.2.1 – Sistema Óleo de Palma + Ácido Palmítico + Etanol + Água

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para este sistema estão dispostos na Tabela 4.15

Tabela 4.15 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de Palma, ácido palmítico, solvente (93,87% etanol, 6,13% água) à 318,2K.

Linha	Ponto de Mistura				Fase Extrato				Fase Refinado			
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄
1	49,70	0,05	47,16	3,08	2,74 ±0,02	0,07 ±0,00	90,15 ±0,02	7,04 ±0,01	87,73 ±0,10	0,07 ±0,00	11,75 ±0,07	0,45 ±0,04
2	47,88	1,99	47,05	3,08	2,57 ±0,05	2,00 ±0,01	88,53 ±0,07	6,90 ±0,01	84,60 ±0,09	1,97 ±0,02	12,81 ±0,06	0,62 ±0,00
3	45,89	3,98	47,05	3,07	2,81 ±0,21	4,24 ±0,04	86,65 ±0,21	6,30 ±0,25	80,31 ±0,12	4,15 ±0,03	14,77 ±0,11	0,77 ±0,04
4	43,73	6,00	47,19	3,08	2,72 ±0,27	6,18 ±0,00	84,67 ±0,27	6,42 ±0,01	76,07 ±0,25	6,04 ±0,01	16,98 ±0,25	0,90 ±0,01
5	41,76	8,12	47,05	3,07	3,75 ±0,36	8,41 ±0,08	81,490 ±0,35	6,345 ±0,05	71,343 ±0,27	8,236 ±0,06	19,388 ±0,20	1,03 ±0,02
6	39,83	10,03	47,07	3,07	5,92 ±0,36	10,34 ±0,01	78,04 ±0,37	5,70 ±0,02	66,98 ±0,03	10,06 ±0,02	21,80 ±0,02	1,16 ±0,03

Pela Tabela 4.15 pode-se perceber que os desvios padrões entre as triplicatas das análises tiveram um valor baixo, indicando a repetibilidade na execução das análises.

Os desvios no balanço de massa também foram calculados e encontram-se na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Médias dos erros relativos do balanço de massa

Óleo de Palma	Desvio no BM (%)
Linha de amarração 1	0,335
Linha de amarração 2	0,355
Linha de amarração 3	0,366
Linha de amarração 4	0,368
Linha de amarração 5	0,490
Linha de amarração 6	0,252
Média	0,361

Com os dados de equilíbrio foram feitos o diagrama de equilíbrio (triangular e retangular) para melhor visualização dos dados de equilíbrio. Nos diagramas de equilíbrio constam os valores experimentais e os preditos pelo modelo UNIFAC com os parâmetros originais, os reestimados e os estimados para a nova divisão. O gráficos estão no mesmo formato dos dispostos no Apêndice B.

Na Figura 4.1 encontra-se o diagrama de equilíbrio para este sistema de validação e na Tabela 4.17 os desvios entre os valores experimentais e calculados.

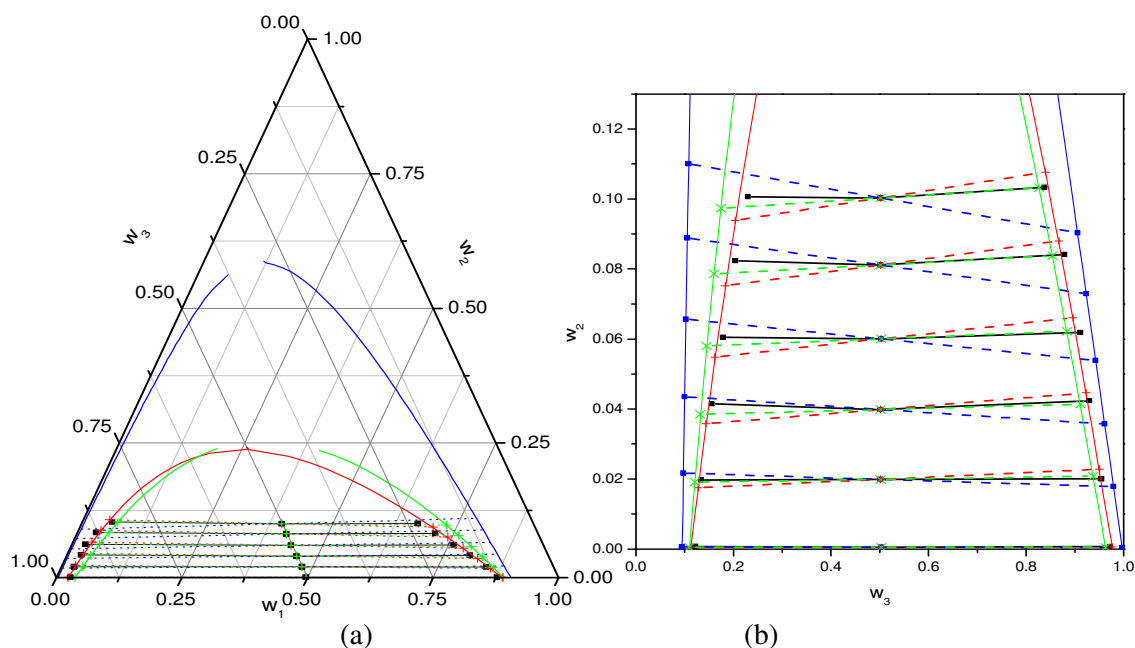


Figura 4.1- Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [93,87%Etanol+6,13%Água] (3) à 318,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

Tabela 4.17 – Desvios das composições calculadas para sistema de validação (óleo de palma).

Sistema	
Óleo de palma, ácido palmítico, solvente (93,87% etanol + 6,13% água)	
Modelo UNIFAC	Desvio em (%)
Parâmetros originais	4,81
Parâmetros reestimados	1,24
Nova divisão	2,34

Os valores dos desvios do balanço de massa (Tabela 4.16) e o alinhamento das linhas de amarração (Figura 4.1) indicam que o balanço de massa fechou e que os dados experimentais estão com boa qualidade de acordo com Marcilla *et al.*(1995).

Com relação à predição dos dados experimentais, houve uma melhora significativa utilizando os parâmetros reestimados dos grupos do UNIFAC e os estimados para nova divisão quando comparados com os parâmetros originais, os quais não predizem bem o sistema (vide Figura 4.1 e Tabela 4.17). Este sistema não se desviou do comportamento da maioria dos sistemas avaliados o que já era esperado visto que este sistema de validação é parecido com um dos sistemas presentes no banco de dados, vide Figura 4.2 em que pode-se comparar com os dados de óleo de palma + ácido palmítico + solvente (93,89% etanol + 6,11% água) publicados por Gonçalves e Meirelles (2004). Como se nota pela Figura 4.2, ambos os conjuntos de dados apresentam comportamento muito similar, com diferenças muito pequenas.

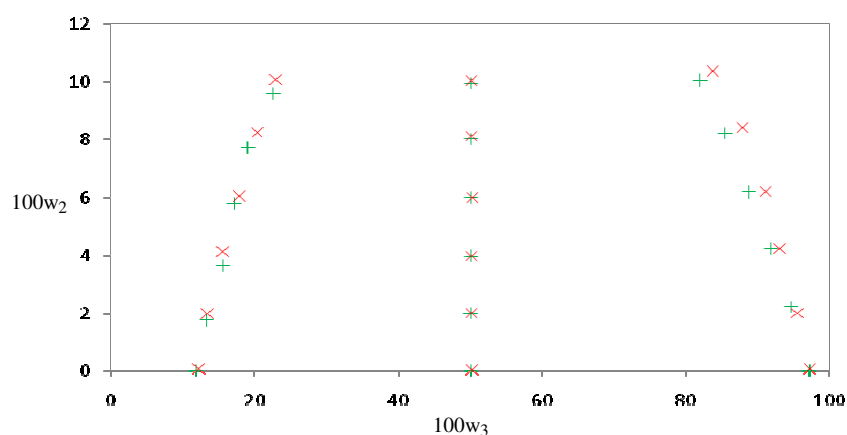


Figura 4.2- Comparação entre os dados experimentais.

Dados experimentais: x este trabalho + Gonçalves e Meirelles, 2004

4.2.2.2 – Sistema Óleo Misto (Babaçu, Palma, Soja) + Ácido Oléico + Etanol

Os mesmos tipos de cálculos, tabelas e gráficos foram feitos para este sistema de validação. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para este sistema estão dispostos na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de misto, ácido oléico, etanol anidro à 308,2K.

Linha	Ponto de Mistura			Fase Extrato			Fase Refinado		
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃
1	49,04	0,05	50,92	15,76 ±0,05	0,09 ±0,01	84,12 ±0,04	75,12 ±0,12	0,09 ±0,01	24,79 ±0,12
2	48,24	0,86	50,89	16,77 ±0,10	0,98 ±0,00	82,25 ±0,10	72,66 ±0,09	0,86 0,02	26,48 ±0,07
3	47,59	1,63	50,78	18,63 ±0,15	1,76 ±0,02	79,61 ±0,14	70,70 ±0,19	1,51 0,00	27,79 ±0,19
4	46,50	2,44	51,05	20,45 ±0,04	2,69 ±0,01	76,85 ±0,04	66,36 ±0,30	2,40 0,01	31,24 ±0,28
5	45,71	3,24	51,05	23,35 ±0,05	3,47 ±0,01	73,18 ±0,05	63,25 ±0,05	3,12 0,00	33,63 ±0,04
6	44,94	4,03	51,03	27,51 ±0,25	4,25 ±0,10	68,24 ±0,16	58,25 ±0,24	4,01 0,03	37,74 ±0,23

Pela Tabela 4.18 pode-se perceber que os desvios padrões entre as triplicatas das análises tiveram um valor baixo, indicando a repetibilidade na execução das análises.

Os desvios no balanço de massa também foram calculados e encontram-se na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Médias dos erros relativos do balanço de massa

Óleo de Misto	Desvio no BM (%)
Linha de amarração 1	0,042
Linha de amarração 2	0,048
Linha de amarração 3	0,006
Linha de amarração 4	0,080
Linha de amarração 5	0,029
Linha de amarração 6	0,084
Média	0,048

Com os dados de equilíbrio foram feitos gráficos para melhor visualização dos dados de equilíbrio. Nos gráficos constam os valores experimentais e os preditos pelo modelo UNIFAC com os parâmetros originais, os reestimados e os estimados para a nova divisão. O gráficos estão no mesmo formato dos dispostos no Apêndice B. Na Figura 4.3 encontra-se o gráfico para este sistema de validação e na Tabela 4.20 os desvios entre os valores experimentais e calculados.

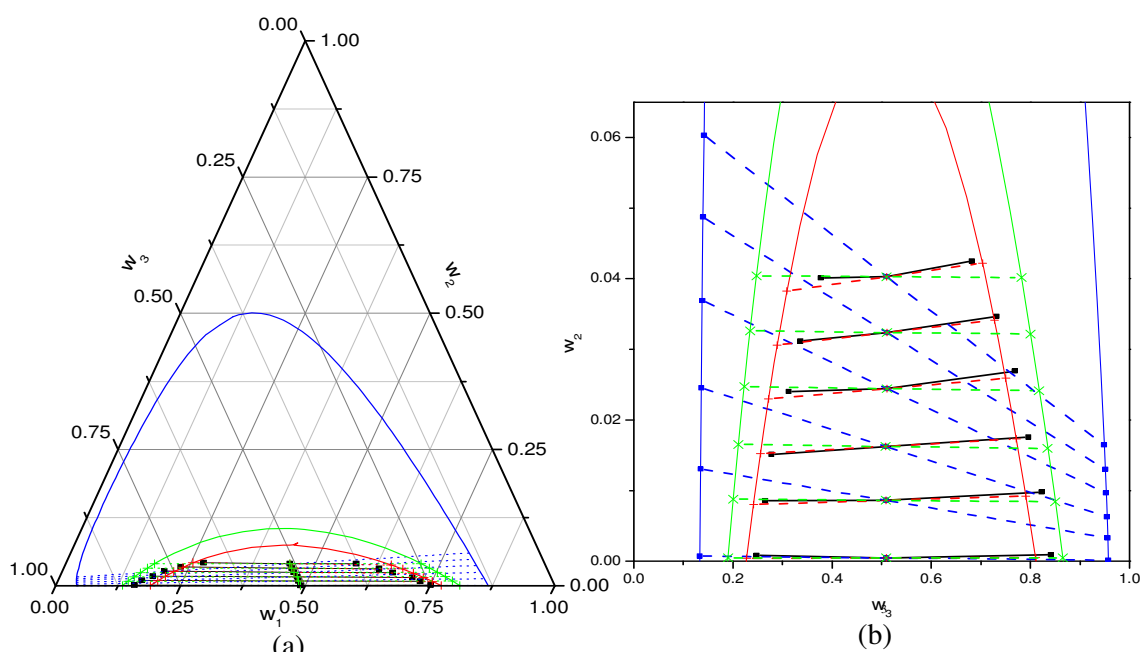


Figura 4.3- Óleo Misto (1) + Ácido Oléico (2) + Etanol (3) à 308,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

Tabela 4.20 – Desvios das composições calculadas para sistema de validação (óleo misto).

Sistema Óleo Misto, ácido oléico, etanol	
Modelo UNIFAC	Desvio em (%)
Parâmetros originais	14,064
Parâmetros reestimados	2,760
Nova divisão	6,053

Os valores dos desvios do balanço de massa (Tabela 4.19) e o alinhamento das linhas de amarração experimentais (Figura 4.3) também são valores baixos, indicativo de que os dados experimentais estão com boa qualidade, de acordo com Marcilla *et al.* (1995).

Com relação à predição dos dados experimentais, houve uma melhora significativa utilizando os parâmetros reestimados dos grupos do UNIFAC e os estimados para a nova divisão, quando comparados com os parâmetros originais, os quais não predizem bem o sistema (vide Figura 4.3 e Tabela 4.20). Entretanto, percebe-se que a predição com os parâmetros reestimados dos grupos originais foi mais satisfatória que com os estimados para os novos grupos (vide Tabela 4.20). Isto não indica alteração do comportamento em relação à maioria dos sistemas avaliados, já que houve melhora nos desvios com a estimação dos parâmetros com nova divisão. Embora tenha melhorado, não foi tão eficiente e os desvios usando os parâmetros estimados para a nova divisão ficaram, ainda, um pouco elevados. Isso pode ser explicado, provavelmente, porque a composição desse óleo tem quantidade razoável de óleo de babaçu (com alto teor de ácido láurico constituindo as moléculas de triacilgliceróis), que, possivelmente pelo poucos dados com esse tipo de óleo (com triacilgliceróis de baixo peso molecular), resultou em pouco peso no ajuste dos parâmetros. Este problema já foi mencionado no item 4.1.1 porque a correlação dos dados de alguns sistemas com óleo de babaçu não foi tão satisfatória. Embora os desvios para este sistema não tenham sido muito baixos com os parâmetros estimados, os valores calculados ficaram bem mais próximos dos experimentais, o que demonstra uma melhora significativa na predição do sistema.

4.2.2.3 – *Comparação entre os experimentais e os preditos da partição dos compostos graxos*

A comparação da partição dos triacilgliceróis dos sistemas avaliados foi feita de duas maneiras. A primeira transformando todos os triacilgliceróis em resíduos de ácidos graxos, ou seja, foram comparados os valores experimentais das fases, resultantes da análise cromatográfica em ácidos graxos, com os valores preditos pelo modelo. No caso dos valores obtidos pela predição usando a divisão tradicional do UNIFAC, tanto para os

parâmetros originais como para os reestimados, foi necessário quebrar as moléculas de triacilgliceróis de modo que os valores da composição graxa nas fases ficassem divididos nos ácidos graxos provenientes dos triacilgliceróis. Para a nova divisão isto não foi necessário já que a composição dos compostos graxos está na forma de resíduos de ácidos graxos. Neste método pode-se comparar as três metodologias de cálculos avaliadas.

A segunda forma, foi comparando a partição dos compostos graxos das fases em triacilgliceróis. Para isto, os valores experimentais, obtidos da análise cromatográfica em ácidos graxos, foram transformados em composição provável de triacilgliceróis como descrito no item 3.4.2.5. E, então, comparado com os valores obtidos pelos cálculos que usam a composição em triacilgliceróis, no caso, os preditos usando a divisão tradicional do UNIFAC, tanto para os parâmetros originais como para os reestimados. Neste método não se comparou a predição resultante da nova divisão, já que os valores calculados por este método saem em resíduos de ácidos graxos, como estão disponíveis os valores experimentais.

4.2.2.4 – Comparação da partição por resíduos de ácidos graxos

- Sistema Óleo de Palma + Ácido Palmítico + Etanol + Água

Os valores experimentais dos compostos graxos das fases, obtidos pelos cromatogramas, foram transformados em porcentagens mássicas nas fases. Os valores podem ser vistos na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores experimentais

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
L	0,250	0,240	0,223	0,210	0,198	0,192	0,021	0,020	0,027	0,025	0,032	0,037
M	0,683	0,663	0,631	0,601	0,568	0,546	0,028	0,085	0,042	0,049	0,065	0,082
P	36,385	35,150	33,341	31,620	29,579	27,736	1,052	0,801	0,851	0,478	0,740	2,210
Po	0,118	0,147	0,140	0,102	0,095	0,091	0,005	0,004	0,008	0,010	0,007	0,019
S	4,123	3,994	3,794	3,611	3,426	3,222	0,093	0,104	0,129	0,160	0,225	0,284
O	37,530	36,125	34,302	32,471	30,470	28,570	1,204	1,148	1,382	1,583	2,141	2,629
Li	7,970	7,636	7,266	6,879	6,461	6,102	0,312	0,376	0,348	0,390	0,505	0,615
Le	0,191	0,181	0,170	0,166	0,153	0,151	0,013	0,021	0,011	0,014	0,016	0,018
A	0,341	0,328	0,310	0,296	0,280	0,262	0,006	0,006	0,007	0,009	0,014	0,016
Ga	0,137	0,134	0,127	0,119	0,112	0,107	0,003	0,003	0,004	0,004	0,007	0,008

As porcentagens mássicas para os mesmo sistemas obtidos pelos cálculos de predição podem ser vistas nas Tabelas 4.22, para os calculados com os grupos e parâmetros originais do UNIFAC; na Tabela 4.23 com os parâmetros reestimados e na Tabela 4.24 com a nova divisão.

Tabela 4.22 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros originais

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
L	0,095	0,093	0,090	0,087	0,085	0,082	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
M	0,350	0,341	0,331	0,321	0,311	0,302	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
P	38,257	37,257	36,222	35,163	34,049	33,028	0,194	0,208	0,224	0,241	0,261	0,281
Po												
S	3,205	3,121	3,035	2,946	2,853	2,767	0,015	0,016	0,017	0,019	0,020	0,022
O	40,459	39,413	38,333	37,231	36,071	35,010	0,074	0,081	0,088	0,097	0,107	0,118
Li	7,885	7,682	7,473	7,260	7,035	6,831	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,008
Le												
A	0,258	0,252	0,245	0,238	0,230	0,223	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ga												

Tabela 4.23 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
L	0,092	0,089	0,085	0,081	0,076	0,072	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,008
M	0,341	0,328	0,315	0,300	0,283	0,268	0,012	0,014	0,016	0,019	0,022	0,025
P	37,497	36,155	34,671	33,077	31,329	29,671	1,056	1,243	1,460	1,712	2,013	2,334
Po												
S	3,153	3,042	2,920	2,789	2,645	2,508	0,073	0,087	0,102	0,121	0,144	0,169
O	39,687	38,286	36,736	35,072	33,240	31,504	0,947	1,129	1,342	1,593	1,897	2,225
Li	7,724	7,449	7,145	6,818	6,458	6,117	0,188	0,225	0,270	0,321	0,384	0,451
Le												
A	0,255	0,246	0,236	0,226	0,214	0,203	0,005	0,006	0,007	0,008	0,010	0,012
Ga												

Tabela 4.24 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em ácidos graxos nas fases, valores calculados com nova divisão

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
L	0,249	0,239	0,229	0,217	0,207	0,196	0,028	0,030	0,033	0,033	0,038	0,040
M	0,687	0,662	0,635	0,605	0,578	0,550	0,055	0,060	0,066	0,070	0,080	0,087
P	36,405	35,152	33,825	32,367	30,934	29,514	2,079	2,317	2,585	2,822	3,232	3,583
Po	0,125	0,121	0,116	0,111	0,106	0,102	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
S	4,164	4,028	3,884	3,736	3,570	3,416	0,169	0,192	0,218	0,247	0,282	0,319
O	38,304	37,079	35,785	34,481	32,953	31,555	1,148	1,342	1,571	1,889	2,163	2,507
Li	8,375	8,113	7,837	7,566	7,231	6,931	0,185	0,223	0,270	0,344	0,394	0,468
Le	0,204	0,198	0,191	0,185	0,177	0,170	0,003	0,004	0,005	0,007	0,008	0,010
A	0,345	0,335	0,323	0,312	0,299	0,286	0,010	0,012	0,013	0,016	0,018	0,021
Ga	0,141	0,137	0,132	0,128	0,122	0,117	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007

Nas Tabelas 4.22 e 4.23 pode-se notar que não se apresentam valores de composição para os compostos Palmitoléico (Po), Linolênico (Le) e Gadoléico (Ga). Isto acontece porque quando foi feita a composição provável em triacilgliceróis do óleo de palma a partir dos valores obtidos pela análise cromatográfica do óleo em ácidos graxos, como explicado no item 3.4.2.5, os compostos de mesmo número de carbono e dupla ligação são somados e representados pelo composto mais representativo no grupo e são desprezados aqueles para os quais a soma é inferior à 0,5%, ou seja, neste processo de transformar da composição em ácidos graxos para triacilgliceróis alguns ácidos graxos, presentes em pequenas quantidades, são desconsiderados. Os componentes Palmitoléico (Po), Linolênico (Le) e Gadoléico (Ga) estavam presentes em pequena quantidade no óleo, o que resultou no seu não aparecimento em nenhum triacilgliceróis representativos. Portanto, também não aparecem nos cálculos das fases para os casos em que se utilizou a composição do óleo em TAG para a estimativa do equilíbrio com o UNIFAC.

Com os valores de frações mássicas dos componentes dos óleos pode-se calcular os coeficientes de partição destes compostos em ácidos graxos dos triacilgliceróis (K_i) entre as fases. Para melhor visualização dos resultados foram feitos gráficos dos valores de K_i para os vários resíduos de ácidos graxos, Figura 4.4.

Na Figura 4.4 pode-se verificar o problema descrito acima sobre o desaparecimento dos compostos Palmitoléico (Po), Linolênico (Le) e Gadoléico (Ga). Pode-se também verificar que os valores de K_i ficaram todos bem abaixo de 1, como esperado já que os componentes representados fazem parte do pseudo-componente óleo que, na região bifásica, tende a ficar na própria fase oleosa. Nota-se também que o ajuste de parâmetros, melhora predição da partição, tanto com a reestimação dos parâmetros originais como usando a nova divisão. Isto pode ser visto na Figura 4.4 na qual as colunas verdes (reestimados) e roxas (nova divisão) estão mais próximas das azuis (experimentais) que as vermelhas (parâmetros originais).

Foram também feitos gráficos do coeficiente de partição dos resíduos de ácidos graxos derivados dos triacilgliceróis das fases em função do pseudo-componente ácido graxo livre, o ácido palmítico, nos quais se pode ver como cada componente particionou nas fases com o aumento do teor de ácido graxo livre presente na mistura e de forma geral

pode-se verificar a melhora da predição dos dados experimentais quando comparado com o uso dos parâmetros originais e que os valores de K_i foram aumentando com o aumento de ácido graxo livre, isso porque com o aumento do teor de ácido graxo livres as composições das fases se aproximar entre si. Para a análise vide a Figura 4.5 na qual se empregou a mesma escala no eixo de coordenadas.

Na Figura 4.6, são apresentados os gráficos da porcentagem mássica dos componentes do pseudo-componente óleo representados em função dos valores experimentais para a fase oleosa e alcoólica. Na fase oleosa, os pontos ficaram próximos à diagonal para os pontos dos diferentes tipos cálculos. A fase oleosa é rica nestes componentes e sua composição após a extração dos ácidos graxos livres sofre pouca modificação o que facilita os cálculos de predição. Tanto na fase oleosa como na alcoólica pode-se verificar a melhora na predição com a estimação dos parâmetros, visto que os pontos azuis e verdes estão mais próximos da diagonal. No gráfico para a fase alcoólica é bem visível essa melhora dos valores em relação aos calculados com os parâmetros originais.

A Figura 4.7 apresenta os gráficos dos desvios dos valores calculados de K_i em relação aos experimentais dos coeficientes de partição. Pode-se verificar que os desvios ficaram menores com o uso dos parâmetros reestimados e estimados para a nova divisão do que com o parâmetros originais. E que, exceto por alguns pontos, com o aumento de ácidos graxos os desvios foram se aproximando do valor zero.

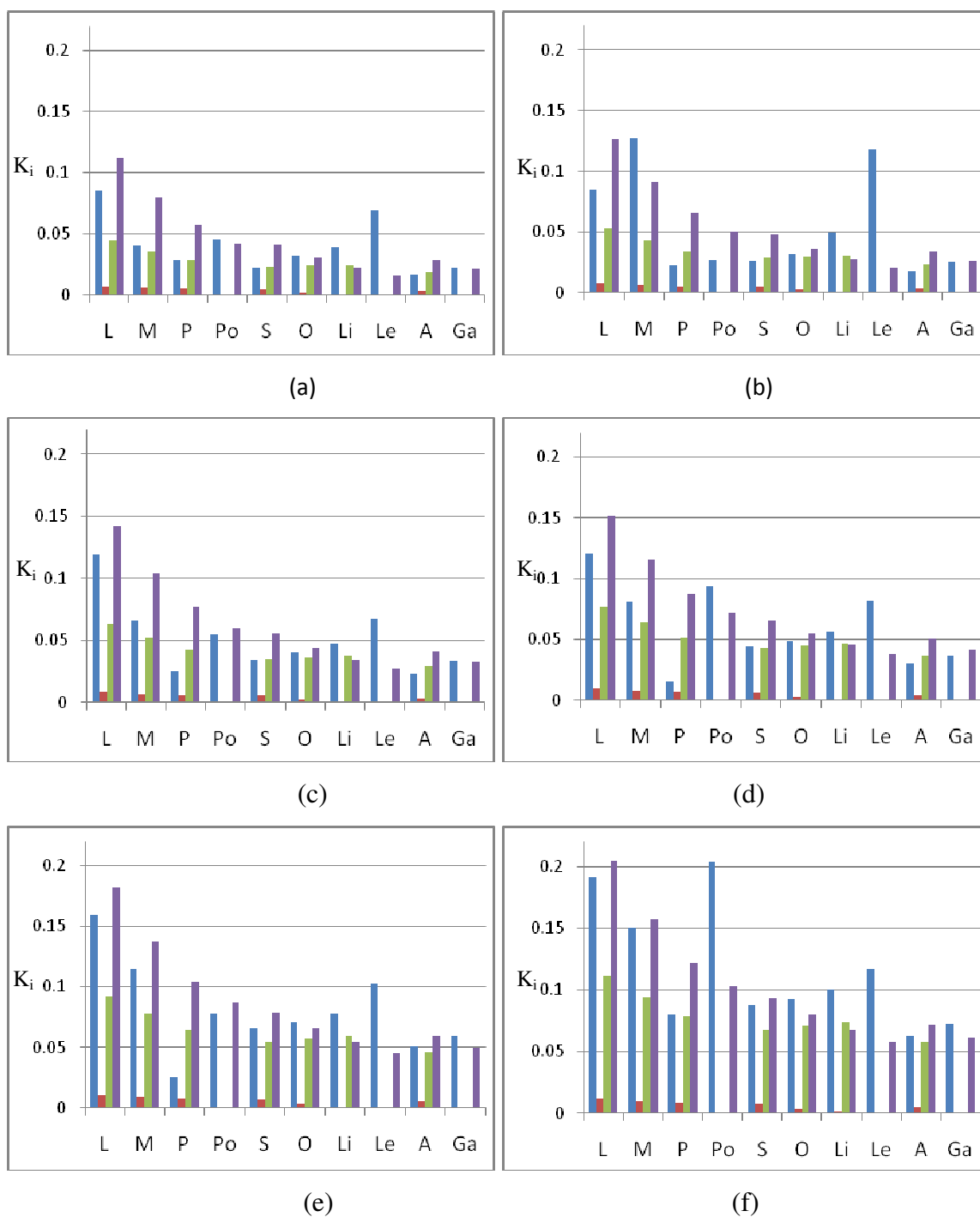


Figura 4.4 – Coeficientes de partição (k_i) dos componentes em ácidos graxos do pseudo-componente óleo de palma

■ Experimental; ■ Calculado com parâmetros originais; ■ Reestimados; ■ Nova divisão;
 (a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

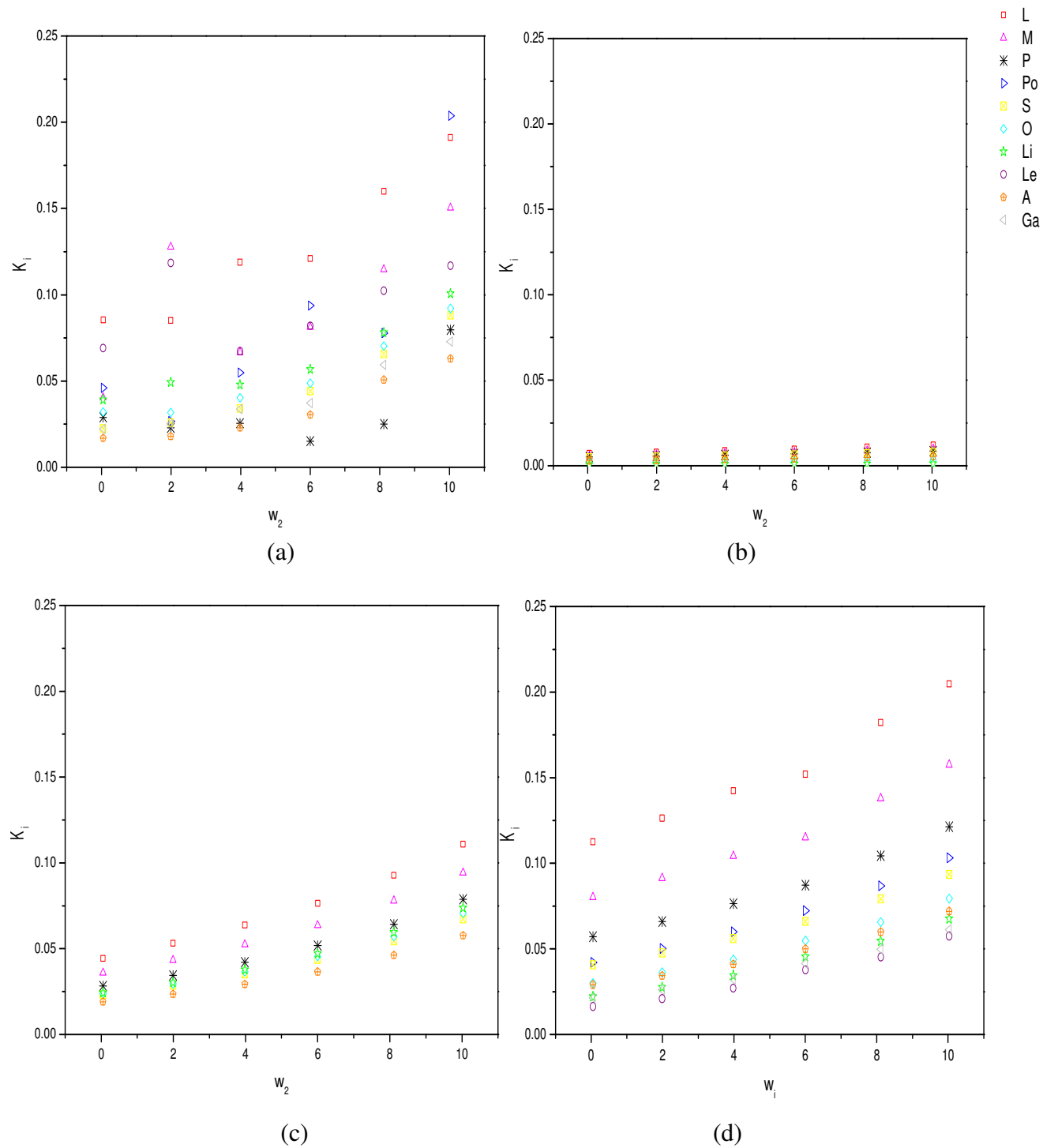
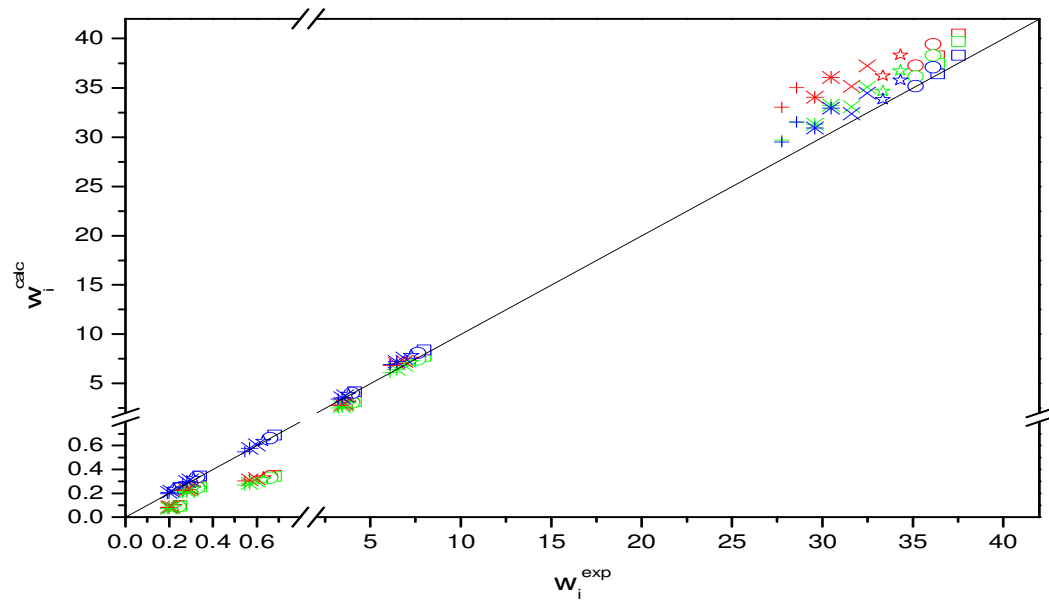
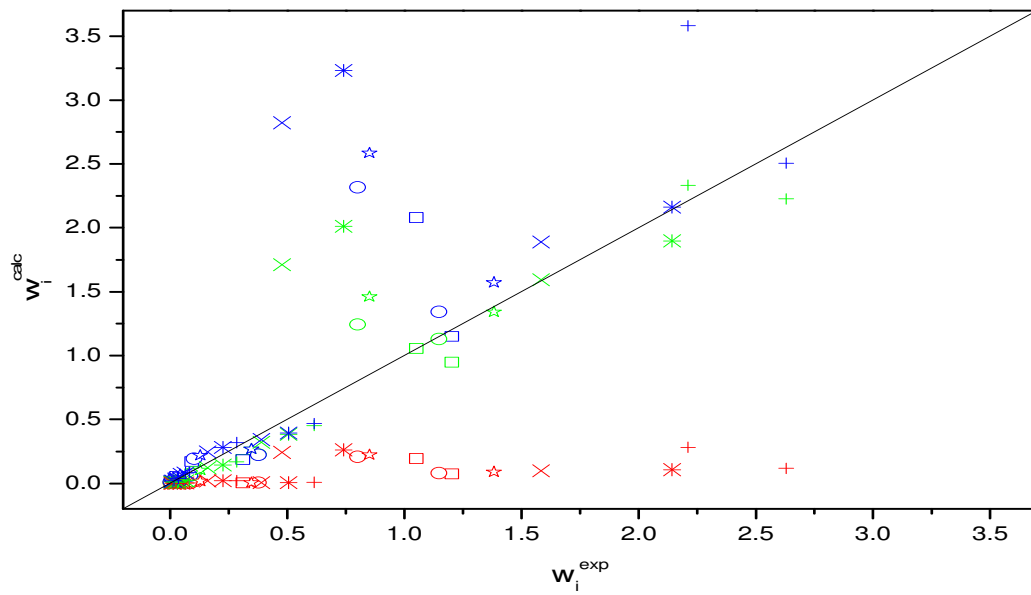


Figura 4.5 - Coeficiente de Partição dos componentes em ácido graxo do pseudo-componente óleo de palma (k_i) em função de fração mássica de ácido palmítico w_2 ;

(a) experimental; (b) parâmetros original; (c) parâmetros reestimados; (d) nova divisão



(a)

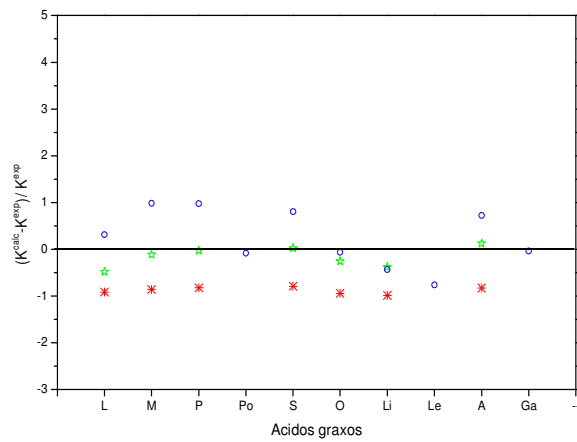


(b)

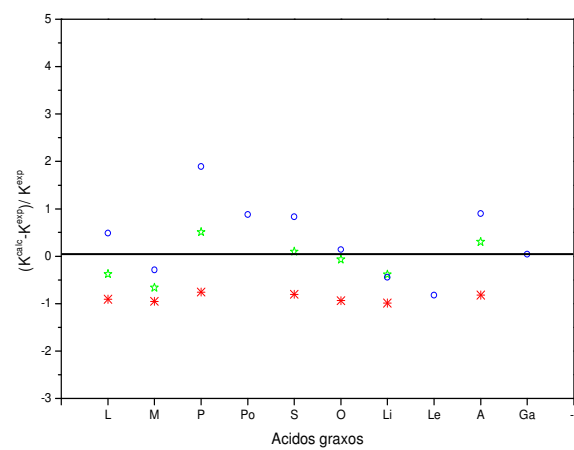
Figura 4.6 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo de palma em ácidos graxos

(a) fase oleosa; (b) fase alcoólica

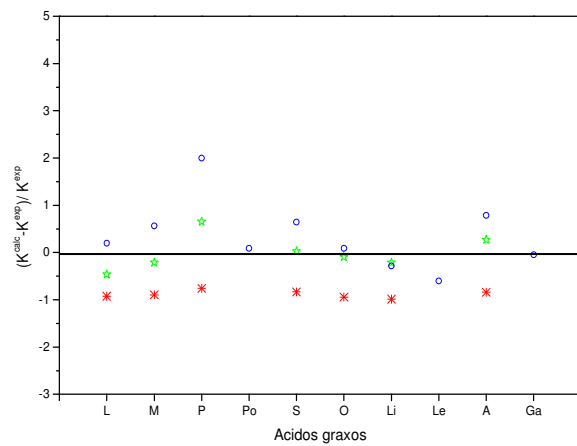
(Vermelho) Calculado com parâmetros originais; (Verde) Reestimados; (Azul) Nova divisão
 $\square$ Experimento 1; $\circ$ Experimento 2; $\star$ Experimento 3; $\times$ Experimento 4; $*$ Experimento 5; $+$ Experimento 6.



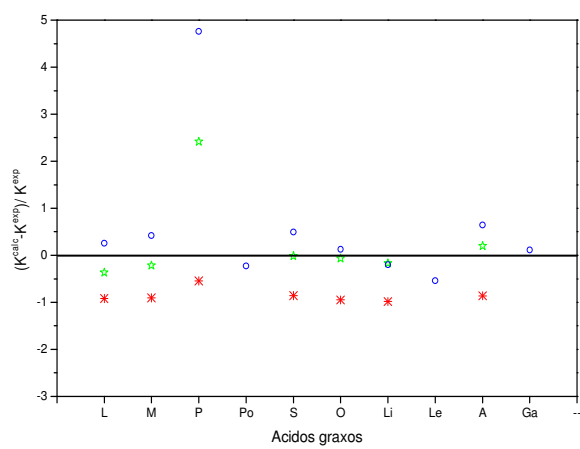
(a)



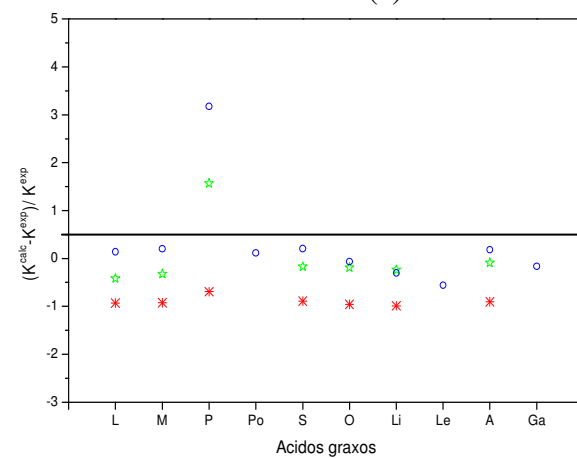
(b)



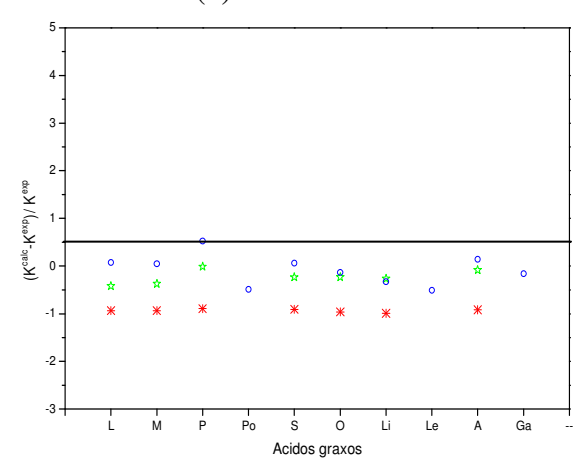
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.7 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo de palma (resíduos de ácidos graxos)

(*) Calculado com parâmetros originais; (★) Reestimados; (○) Nova divisão;

(a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

- Sistema Óleo Misto + Ácido Oléico + Etanol

O mesmo tipo de abordagem foi feito com o sistema contendo o óleo misto. Os valores experimentais dos compostos graxos das fases, obtidos pelos cromatogramas, foram transformados em porcentagens mássicas nas fases que podem ser vistos na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores experimentais

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Co	0,062	0,057	0,059	0,055	0,054	0,051	0,026	0,024	0,025	0,025	0,027	0,029
Cp	0,939	0,885	0,880	0,842	0,806	0,752	0,365	0,349	0,358	0,356	0,387	0,420
C	0,950	0,899	0,888	0,843	0,804	0,750	0,336	0,327	0,336	0,339	0,369	0,406
L	13,944	13,341	12,988	12,172	11,603	10,743	4,390	4,343	4,511	4,621	5,039	5,626
M	4,990	4,810	4,637	4,314	4,104	3,759	1,331	1,337	1,414	1,479	1,625	1,859
P	13,770	13,347	12,883	11,984	11,351	10,314	2,423	2,482	2,717	3,011	3,446	4,204
Po	0,053	0,052	0,050	0,046	0,041	0,042	0,010	0,010	0,011	0,012	0,014	0,017
S	2,598	2,525	2,447	2,273	2,136	1,942	0,417	0,427	0,471	0,538	0,615	0,778
O	19,722	19,311	18,998	18,019	17,496	16,376	3,436	4,307	5,313	6,203	7,383	8,757
Li	15,822	15,248	14,761	13,820	13,006	11,874	2,664	2,782	3,052	3,391	3,897	4,746
Le	1,713	1,649	1,588	1,488	1,397	1,230	0,293	0,306	0,334	0,372	0,424	0,512
A	0,212	0,206	0,200	0,187	0,176	0,159	0,028	0,029	0,032	0,039	0,046	0,061
Ga	0,119	0,116	0,109	0,102	0,094	0,088	0,017	0,018	0,021	0,024	0,028	0,035
B	0,143	0,138	0,135	0,126	0,117	0,107	0,016	0,017	0,020	0,024	0,028	0,039
Lg	0,087	0,080	0,077	0,087	0,064	0,061	0,009	0,009	0,013	0,020	0,021	0,026

As porcentagens mássicas obtidos pelos cálculos de predição podem ser vistas nas Tabelas 4.26 (parâmetros originais); na Tabela 4.27 (reestimados) e na Tabela 4.28 (nova divisão).

Tabela 4.26 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros originais

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Co												
Cp	0,794	0,782	0,771	0,759	0,748	0,736	0,062	0,060	0,059	0,057	0,055	0,053
C	0,695	0,684	0,673	0,663	0,652	0,641	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
L	21,456	21,134	20,833	20,501	20,186	19,873	1,117	1,081	1,050	1,016	0,987	0,959
M	6,187	6,095	6,009	5,914	5,824	5,735	0,354	0,342	0,331	0,320	0,310	0,301
P	13,744	13,534	13,338	13,125	12,920	12,718	0,467	0,453	0,440	0,426	0,414	0,403
Po	0,929	0,914	0,900	0,886	0,872	0,858	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
S	2,767	2,725	2,686	2,643	2,602	2,561	0,096	0,092	0,090	0,087	0,084	0,081
O	23,146	22,781	22,440	22,078	21,726	21,379	0,241	0,238	0,236	0,233	0,231	0,230
Li	17,587	17,309	17,049	16,775	16,508	16,244	0,053	0,054	0,054	0,055	0,056	0,057
Le	0,396	0,390	0,384	0,378	0,372	0,366	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
A												
Ga												
B												
Lg												

Tabela 4.27 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Co												
Cp	0,673	0,655	0,637	0,616	0,596	0,576	0,235	0,242	0,250	0,258	0,266	0,275
C	0,595	0,579	0,563	0,545	0,527	0,508	0,158	0,166	0,173	0,182	0,191	0,201
L	18,890	18,383	17,892	17,329	16,765	16,174	5,063	5,295	5,529	5,790	6,072	6,381
M	5,552	5,405	5,262	5,099	4,934	4,761	1,377	1,445	1,514	1,593	1,678	1,772
P	12,500	12,178	11,862	11,508	11,140	10,750	2,579	2,735	2,894	3,080	3,281	3,506
Po	0,847	0,825	0,804	0,781	0,756	0,730	0,147	0,157	0,168	0,182	0,196	0,212
S	2,554	2,490	2,426	2,356	2,281	2,202	0,480	0,511	0,544	0,582	0,623	0,670
O	20,915	20,383	19,855	19,271	18,658	18,003	3,978	4,241	4,510	4,828	5,171	5,555
Li	15,852	15,447	15,045	14,601	14,135	13,636	2,943	3,146	3,353	3,598	3,862	4,157
Le	0,347	0,338	0,329	0,319	0,308	0,297	0,076	0,081	0,086	0,091	0,097	0,103
A												
Ga												
B												
Lg												

Tabela 4.28 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em ácidos graxos nas fases, valores calculados com nova divisão

Ácido Graxo	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Co	0,167	0,163	0,159	0,154	0,150	0,146	0,075	0,077	0,078	0,075	0,080	0,081
Cp	0,993	0,968	0,945	0,915	0,891	0,866	0,382	0,390	0,398	0,390	0,414	0,423
C	1,016	0,991	0,967	0,937	0,913	0,886	0,332	0,341	0,351	0,349	0,370	0,381
L	14,830	14,461	14,115	13,686	13,333	12,948	4,111	4,257	4,403	4,448	4,718	4,890
M	5,307	5,178	5,056	4,908	4,782	4,645	1,249	1,303	1,357	1,393	1,477	1,543
P	14,090	13,757	13,438	13,067	12,730	12,370	2,817	2,959	3,103	3,236	3,433	3,615
Po	0,060	0,058	0,057	0,056	0,054	0,053	0,008	0,009	0,009	0,010	0,011	0,012
S	2,690	2,629	2,569	2,503	2,438	2,371	0,457	0,483	0,510	0,541	0,574	0,609
O	21,459	20,991	20,533	20,056	19,538	19,011	2,445	2,656	2,872	3,204	3,399	3,697
Li	17,788	17,428	17,071	16,739	16,308	15,892	1,360	1,517	1,681	1,976	2,096	2,338
Le	1,980	1,943	1,907	1,878	1,829	1,786	0,102	0,116	0,132	0,164	0,174	0,199
A	0,222	0,217	0,213	0,207	0,202	0,197	0,032	0,034	0,036	0,039	0,042	0,044
Ga	0,124	0,122	0,119	0,117	0,114	0,111	0,012	0,013	0,014	0,016	0,017	0,019
B	0,151	0,148	0,145	0,142	0,138	0,135	0,019	0,020	0,021	0,023	0,025	0,027
Lg	0,088	0,086	0,084	0,082	0,080	0,078	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014

Nas Tabelas 4.26 e 4.27 também ocorre o não aparecimento de ácido graxo em pequena quantidade para os calculados a partir da composição provável em triacilgliceróis, neste caso, para o composto Ácido Capróico (Co), Araquídico (A), Gadolécico (Ga), Behênico (B), Lignocérico (Lg).

Com os valores de frações mássicas dos componentes dos óleos pode-se calcular os coeficientes de partição destes compostos em ácidos graxos dos triacilgliceróis (K_i). Para

melhor visualização dos resultados foram feitos gráficos de K_i dos diversos compostos como o ácidos graxos dos triacilgliceróis, Figura 4.8. Os mesmo tipos de gráficos feitos para o sistema com óleo de palma foram feitos para o óleo misto.

De forma geral, as mesmas discussões podem ser feitas para este sistema, em que também se nota que o ajuste de parâmetros, melhora da predição a partição tanto com a reestimação dos parâmetros originais do UNIFAC como usando a nova divisão, quando comparado com os calculados com os parâmetros originais. Os gráficos para este sistema podem ser visto nas Figuras 4. 8, 4.9, 4.10, 4.11.

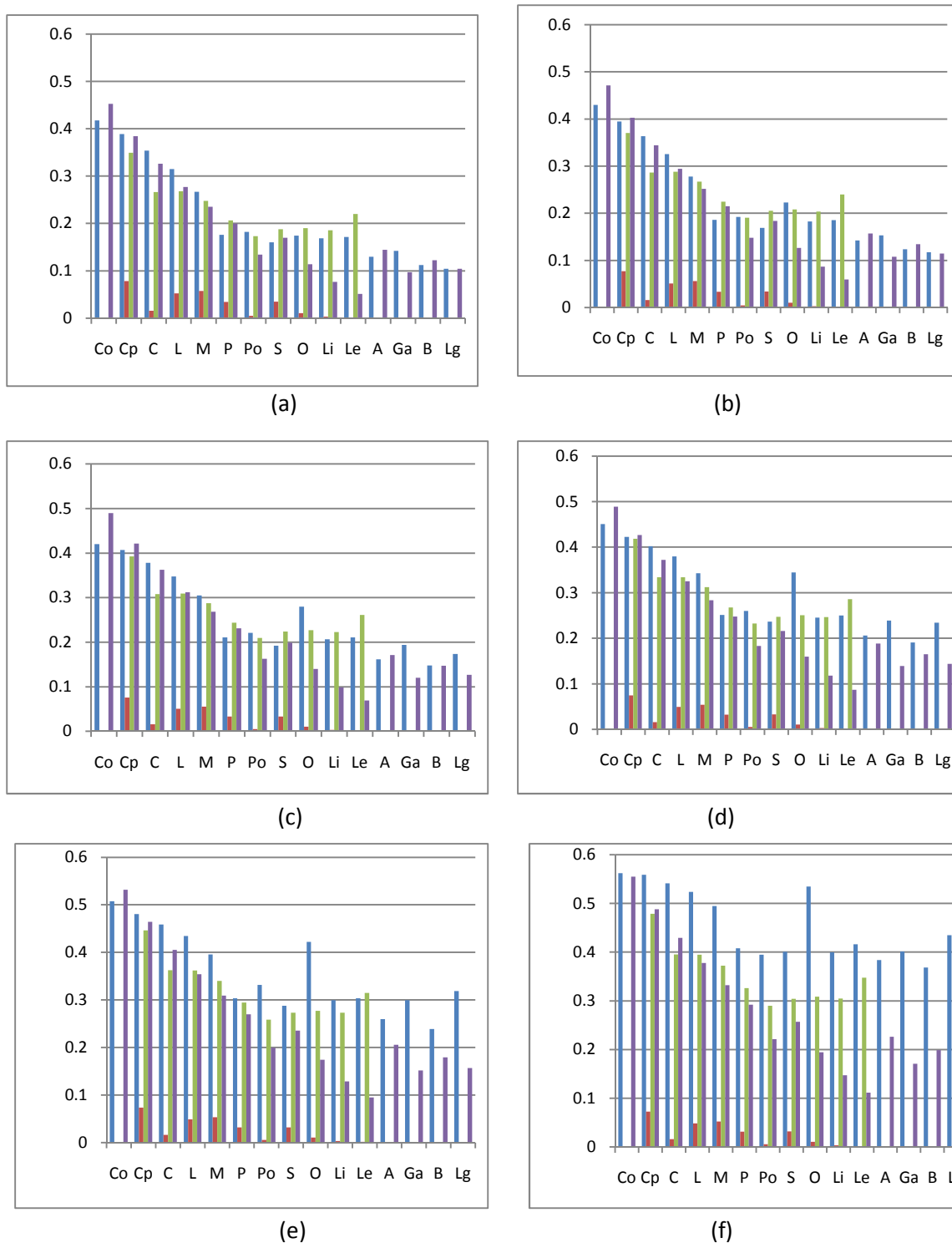


Figura 4.8 – Coeficientes de partição (k_i) dos componentes em ácidos graxos do pseudo-componente óleo misto

■ Experimental; ■ Calculado com parâmetros originais; ■ Reestimados; ■ Nova divisão;
 (a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

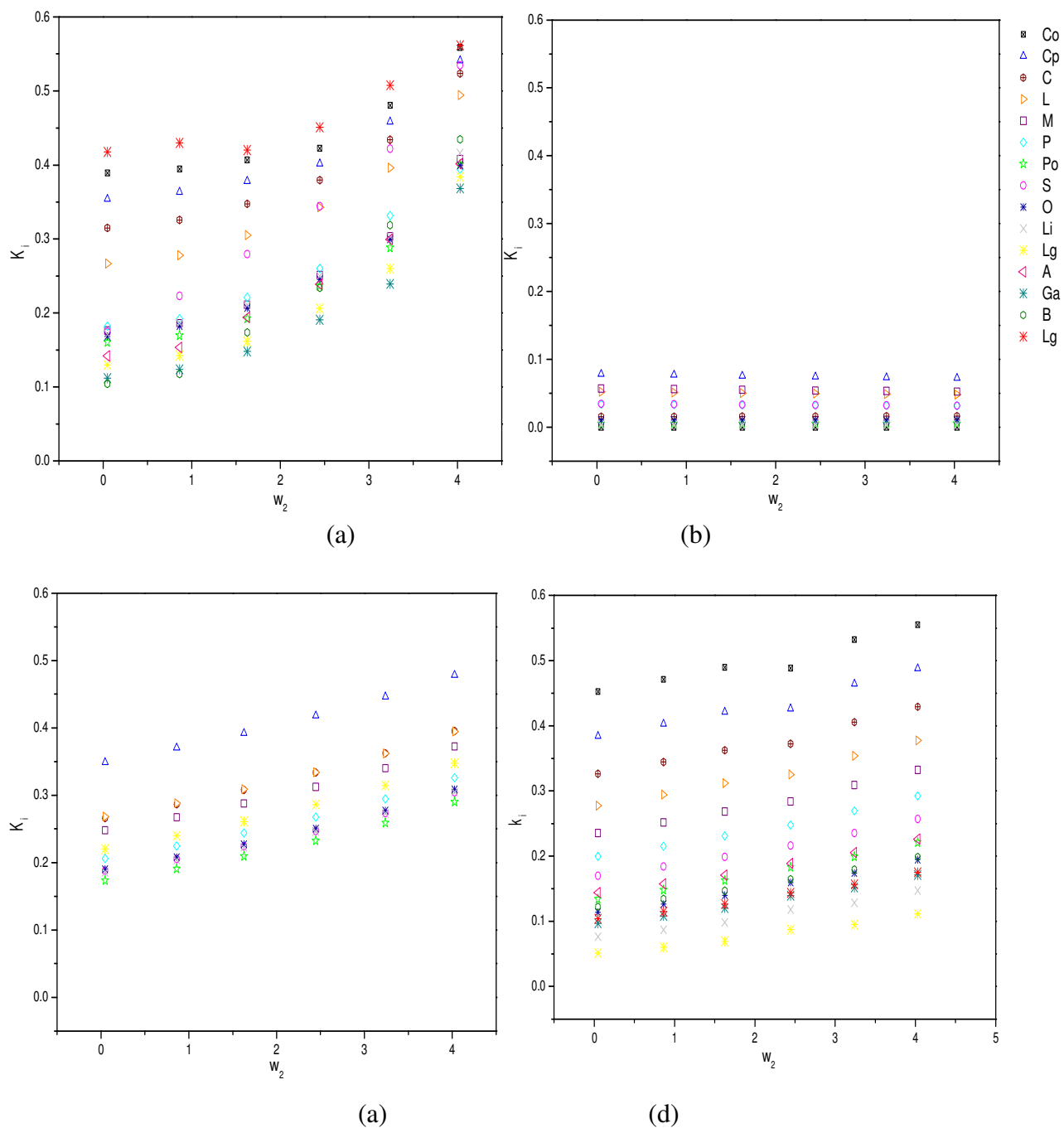


Figura 4.9 - Coeficiente de Partição dos componentes em ácido graxo do pseudo-componente óleo misto (K_i) em função de fração mássica de ácido oléico w_2 ;

(a) experimental; (b) parâmetros original; (c) parâmetros reestimados; (d) nova divisão

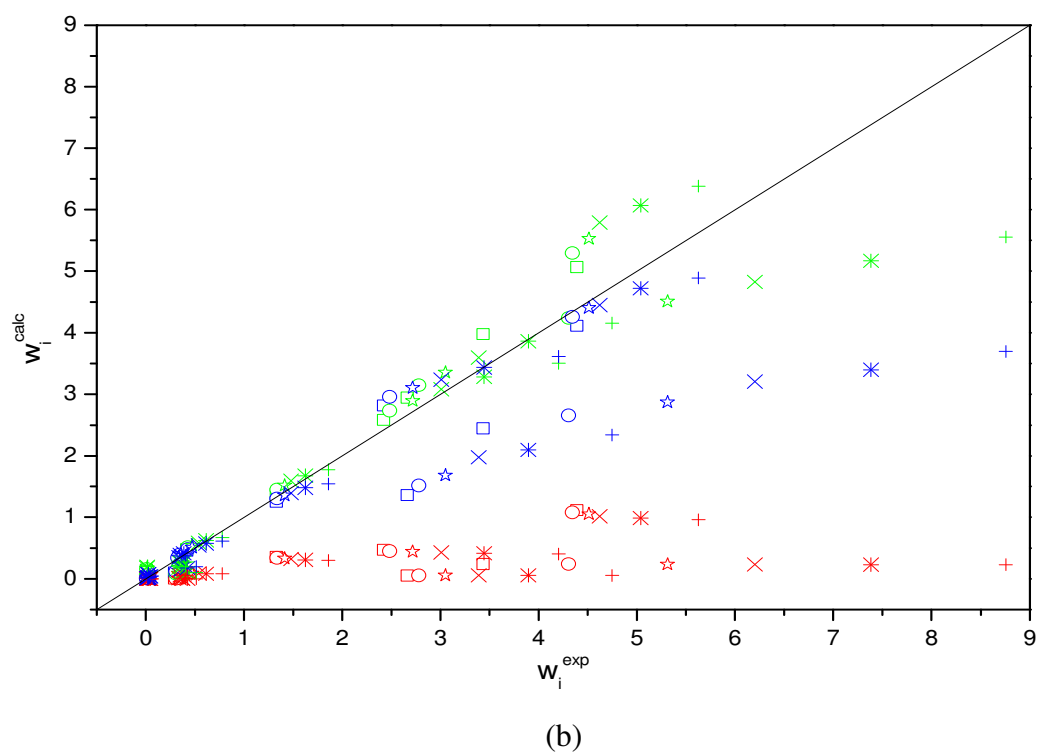
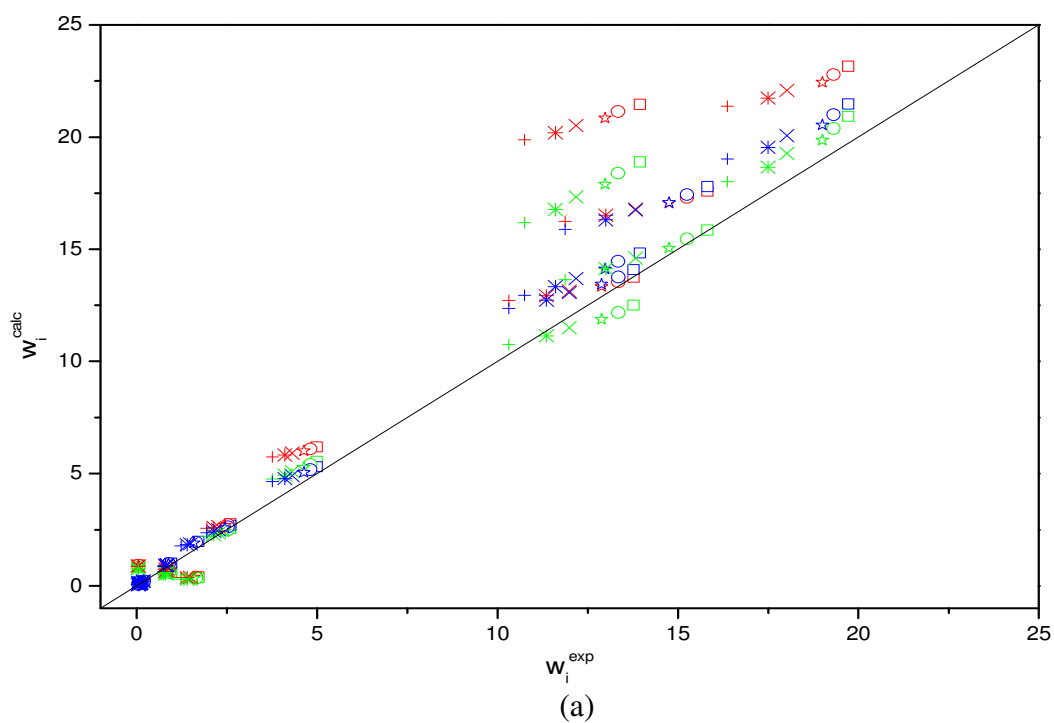


Figura 4.10 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo misto em ácidos graxos

(a) fase oleosa; (b) fase alcoólica

(Vermelho) Calculado com parâmetros originais; (Verde) Reestimados; (Azul) Nova divisão
 □ Experimento 1; ○ Experimento 2; ☆ Experimento 3; × Experimento 4; * Experimento 5; + Experimento 6.

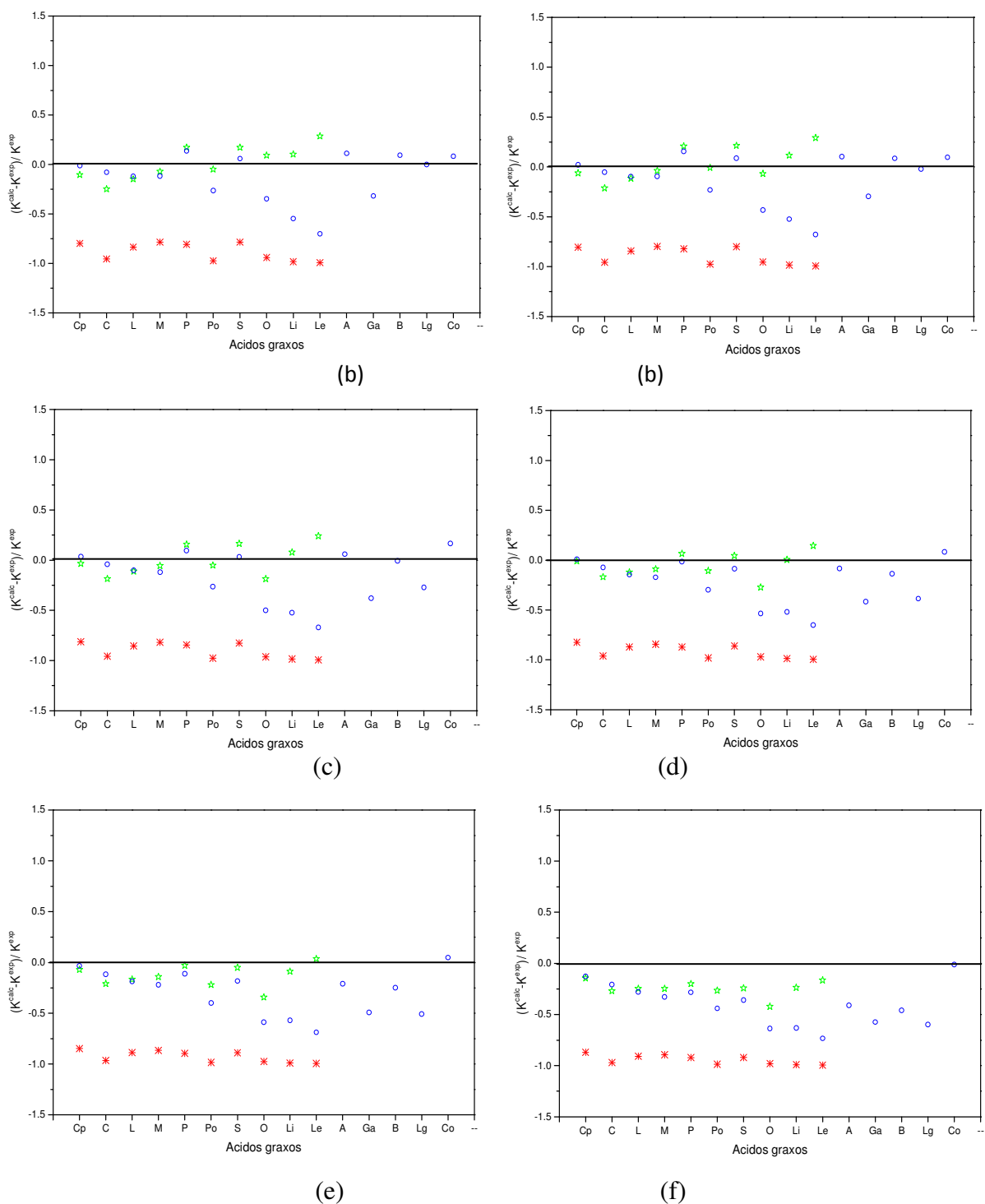


Figura 4.11 - Desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo misto (resíduos de ácidos graxos)
 (*) Calculado com parâmetros originais; (★) Reestimados; (○) Nova divisão
 (a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

4.2.2.5 – Comparação da partição em triacilgliceróis

- Sistema Óleo de Palma + Ácido Palmítico + Etanol + Água

A comparação em triacilgliceróis teve o intuito de verificar como ficaria o particionamento dos triacilgliceróis no caso experimental e se os calculados conseguiram descrever o experimental. Os valores experimentais em triacilgliceróis foram estimados a partir da análise em ácidos graxos, de acordo com o item 3.4.2.5. Os valores das linhas de amarração experimentais estão dispostos na Tabela 4.29, os calculados com parâmetros originais estão dispostos na Tabela 4.30 e os calculados com parâmetros reestimados estão dispostos na Tabela 4.31.

Tabela 4.29 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores experimentais

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LOP	0,413	0,399	0,371	0,349	0,330	0,317	0,031	0,029	0,033	0,024	0,032	0,055
PPP	4,389	4,232	4,016	3,800	3,560	3,325	0,140	0,103	0,097	0,073	0,075	0,272
MOP	1,118	1,111	1,055	0,985	0,686	0,890	0,041	0,092	0,053	0,045	0,064	0,122
PPS	1,381	1,334	1,268	1,205	1,144	1,071	0,034	0,035	0,040	0,016	0,029	0,096
POP	24,482	23,715	22,466	21,349	19,992	18,642	0,629	0,392	0,432	0,236	0,303	1,323
PLiP	5,784	5,616	5,333	5,034	4,722	4,442	0,189	0,192	0,151	0,111	0,153	0,388
POS	5,237	5,087	4,826	4,602	4,369	4,086	0,105	0,094	0,122	0,106	0,164	0,317
OOP	21,871	21,052	19,986	18,920	17,802	16,612	0,674	0,543	0,678	0,563	0,785	1,467
POLi	8,936	8,573	8,155	7,707	7,254	6,815	0,341	0,341	0,334	0,277	0,381	0,666
LiLiP	1,204	1,129	1,074	1,016	0,954	0,908	0,060	0,076	0,055	0,047	0,059	0,100
POA	0,689	0,667	0,632	0,604	0,576	0,537	0,010	0,011	0,015	0,022	0,033	0,037
OOS	2,476	2,390	2,272	2,157	2,056	1,925	0,059	0,068	0,099	0,174	0,234	0,182
OOO	5,796	5,540	5,273	4,972	4,706	4,399	0,222	0,270	0,374	0,560	0,799	0,504
OOLi	3,213	3,055	2,913	2,745	2,597	2,442	0,156	0,235	0,255	0,353	0,508	0,310
LiLiO	0,739	0,698	0,667	0,630	0,595	0,565	0,046	0,088	0,071	0,113	0,133	0,079

Tabela 4.30 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmetros originais

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LOP	0,353	0,343	0,334	0,324	0,313	0,304	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004
PPP	4,457	4,336	4,209	4,079	3,942	3,816	0,082	0,087	0,092	0,098	0,104	0,110
MOP	1,179	1,148	1,116	1,083	1,048	1,017	0,007	0,007	0,008	0,009	0,009	0,010
PPS	1,400	1,362	1,323	1,283	1,240	1,201	0,021	0,022	0,023	0,025	0,027	0,028
POP	25,164	24,507	23,826	23,130	22,397	21,726	0,115	0,124	0,135	0,147	0,161	0,175
PLiP	6,098	5,941	5,778	5,613	5,438	5,278	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,015
POS	5,364	5,225	5,080	4,932	4,777	4,634	0,020	0,021	0,023	0,025	0,028	0,031
POO	22,484	21,905	21,306	20,696	20,053	19,466	0,026	0,028	0,031	0,035	0,039	0,044
POLi	9,393	9,152	8,903	8,650	8,383	8,139	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,006
PLiLi	1,266	1,234	1,200	1,166	1,130	1,097	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
POA	0,702	0,684	0,665	0,646	0,625	0,607	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
SOO	2,536	2,471	2,403	2,335	2,262	2,196	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004
OOO	5,954	5,801	5,644	5,483	5,314	5,159	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003
OOLi	3,367	3,280	3,191	3,101	3,005	2,918	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
OLiLi	0,790	0,770	0,749	0,728	0,706	0,685	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela 4.31 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo de palma em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LOP	0,342	0,329	0,315	0,299	0,283	0,267	0,015	0,017	0,020	0,023	0,026	0,030
PPP	4,390	4,230	4,053	3,863	3,656	3,459	0,156	0,181	0,208	0,240	0,277	0,315
MOP	1,149	1,106	1,060	1,010	0,955	0,903	0,041	0,048	0,056	0,064	0,074	0,085
PPS	1,382	1,333	1,279	1,220	1,156	1,096	0,040	0,046	0,054	0,063	0,074	0,085
POP	24,638	23,754	22,777	21,728	20,578	19,488	0,714	0,839	0,983	1,149	1,347	1,559
PLiP	5,955	5,740	5,502	5,246	4,966	4,700	0,174	0,205	0,242	0,284	0,335	0,388
POS	5,272	5,087	4,882	4,663	4,421	4,193	0,124	0,147	0,173	0,205	0,243	0,285
POO	22,047	21,270	20,409	19,485	18,468	17,504	0,520	0,621	0,739	0,878	1,047	1,229
POLi	9,204	8,878	8,516	8,128	7,700	7,294	0,218	0,263	0,314	0,375	0,449	0,529
PLiLi	1,240	1,196	1,147	1,094	1,036	0,981	0,030	0,036	0,043	0,052	0,062	0,073
POA	0,692	0,668	0,642	0,614	0,583	0,553	0,013	0,016	0,019	0,022	0,027	0,032
SOO	2,495	2,409	2,314	2,211	2,098	1,991	0,048	0,057	0,069	0,083	0,100	0,119
OOO	5,855	5,652	5,427	5,185	4,918	4,665	0,112	0,136	0,165	0,199	0,241	0,287
OOLi	3,310	3,195	3,067	2,929	2,777	2,633	0,064	0,078	0,095	0,115	0,140	0,168
OLiLi	0,777	0,750	0,720	0,687	0,651	0,617	0,015	0,019	0,023	0,028	0,034	0,041

Com os valores de frações mássicas dos componentes dos óleos pode-se calcular os coeficientes de partição dos triacilgliceróis (K_i) entre as fases e o erro do coeficiente em relação ao experimental. Para melhor visualização dos valores de K_i foram feitos os gráficos do mesmo tipo que para os resíduos de ácidos graxos. De maneira geral consegue-se verificar o mesmo comportamento que na comparação em resíduos de ácidos graxos

podendo-se ver neste caso também a melhora significativa da predição usando os parâmetros reestimados quando comparado com os valores usando os parâmetros originais (vide Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15).

Nesse tipo de análise pode-se ainda verificar a partição dos triacilgliceróis. Em que pode-se constatar, para este caso, que nos valores experimentais, a dupla ligações nas moléculas de triacilgliceróis influencia muito na partição dos triacilgliceróis, como pode ser visto na Figura 4.14. No caso dos triacilgliceróis composto por resíduos de ácidos graxos de mesmo número de carbono, o aumento no número de duplas, aumenta consideravelmente o valores de K_i . Por exemplo, para o caso dos C54, sendo POA(54:1), OOS (54:2), OOO (54:3), OOLi (54:4), LiLiO (54:5), verifica-se um aumento no K_i a cada aumento de dupla ligação para todos os experimentos. Como exemplo numérico, no experimento 4 os valores de K foram: 0,037; 0,081; 0,113; 0,129 e 0,180, respectivamente. No entanto, esse incremento não é acompanhado pelos valores calculados em que, com o mesmo número de carbonos, se prevê a partição de maneira similar, ou seja, os cálculos não estão considerando a influência aparentemente maior da dupla ligação na partição destes compostos. Isto é um indicativo importante de onde se pode aprimorar os cálculos para obter uma melhor ferramenta de predição.

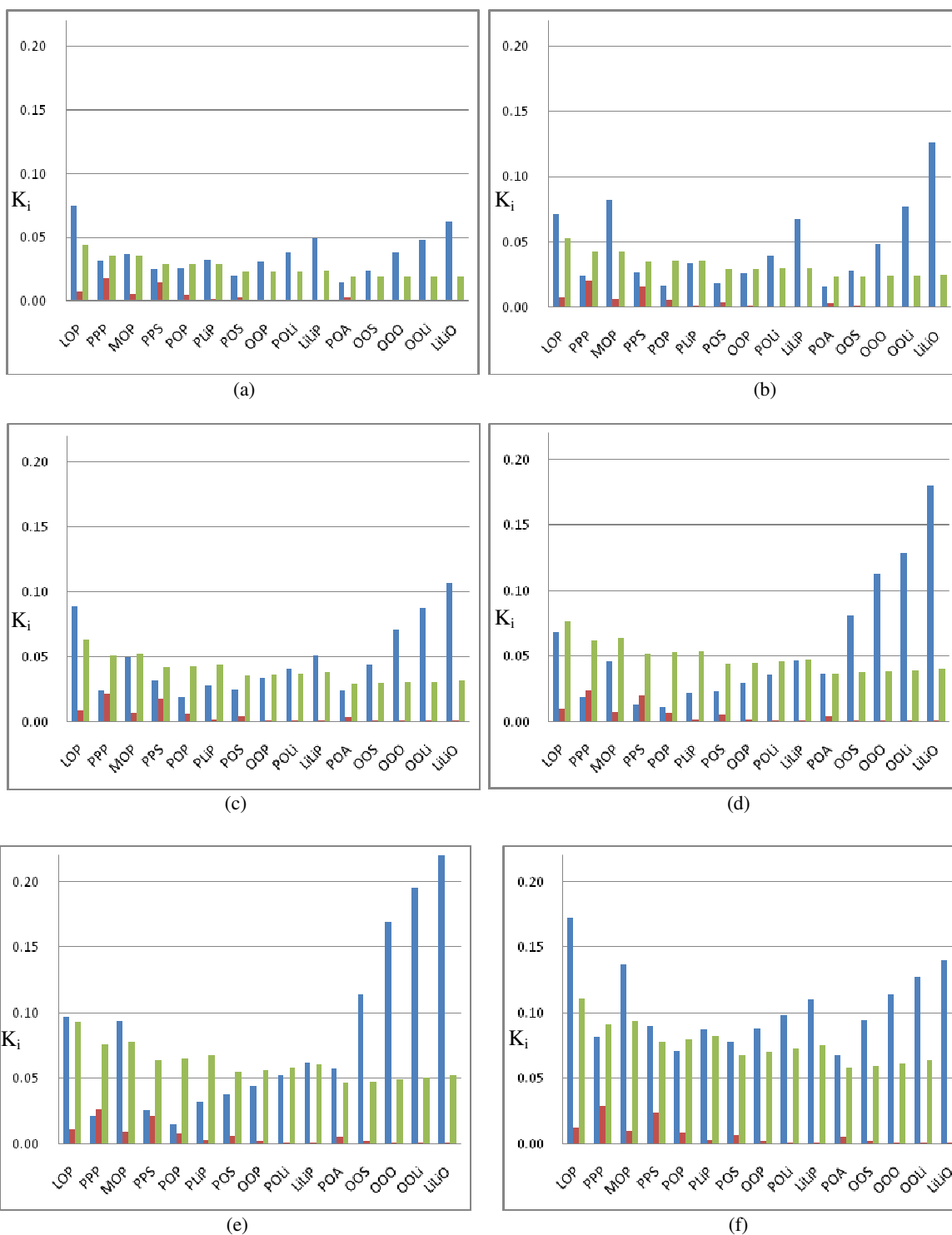
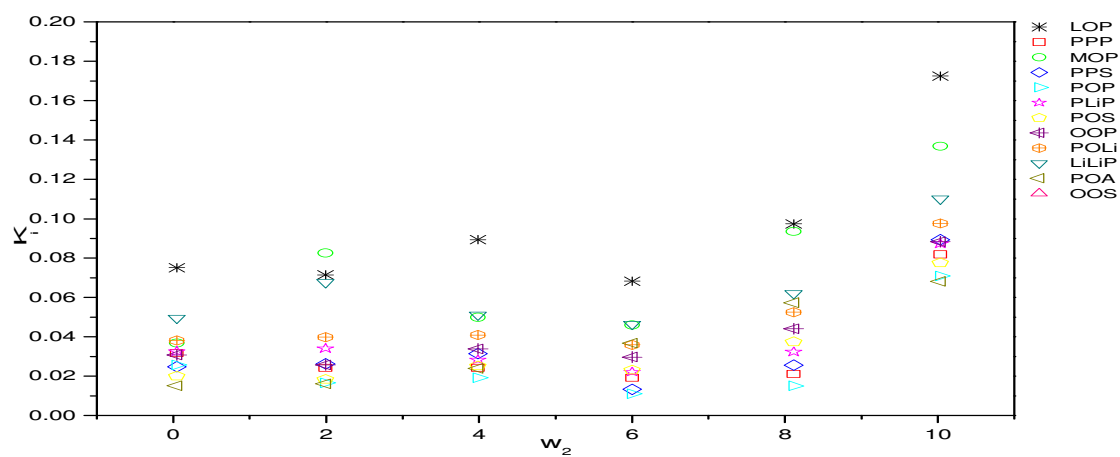
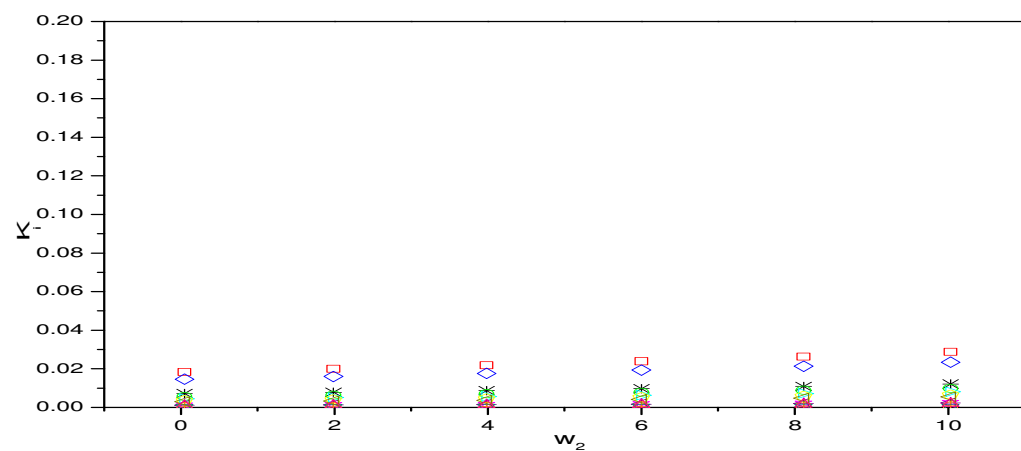


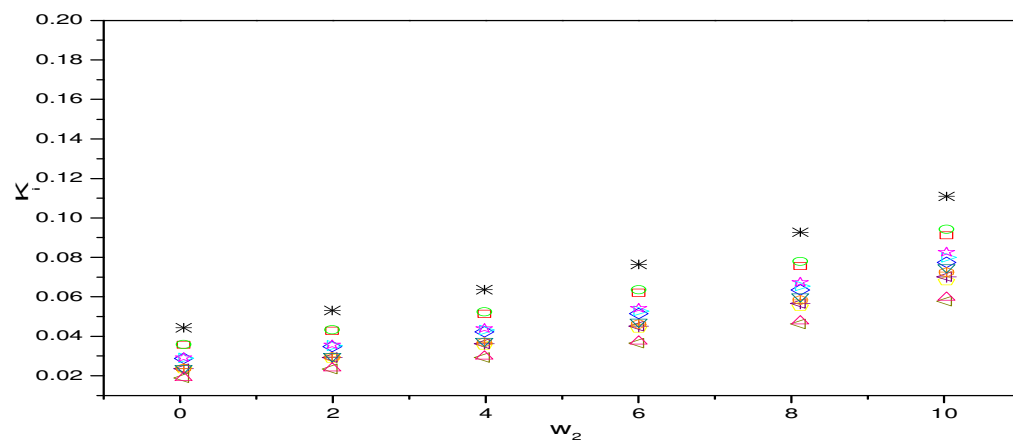
Figura 4.12 – Coeficiente de partição (K_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo de palma
 ■ Experimental; ■ Calculado com parâmetros originais; ■ Reestimados;
 (a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13 - Gráficos dos Coeficiente de Partição (K_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo de palma em função de fração mássica de ácido palmítico w_2
(a) experimental; (b) parâmetros original; (c) parâmetros reestimados

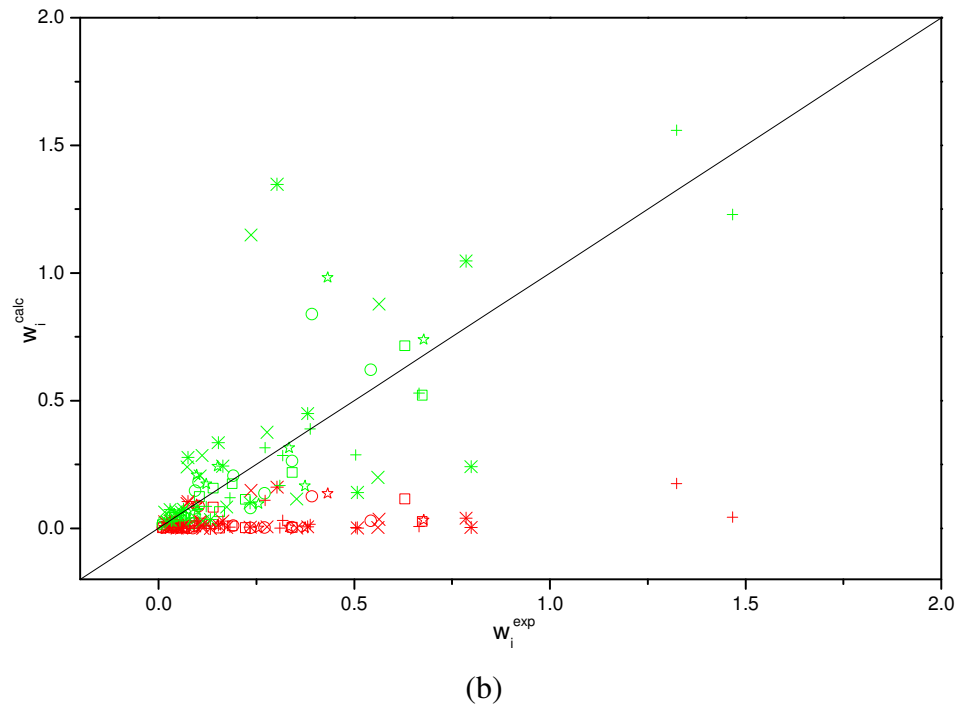
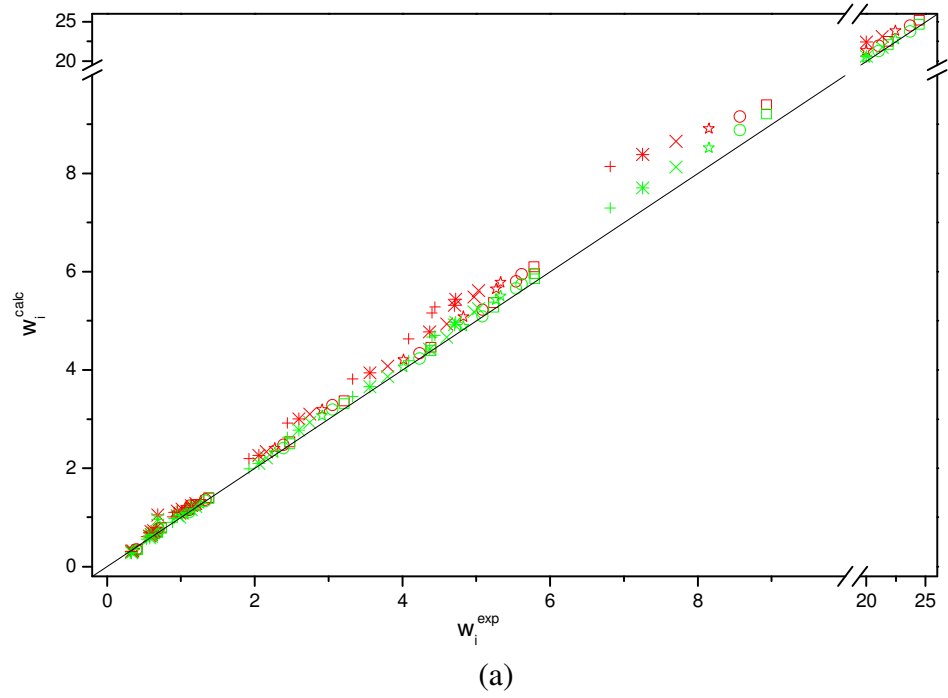


Figura 4.14 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo de palma em triacilglicerol

(a) fase oleosa; (b) fase alcoólica

(Vermelho) Calculado com parâmetros originais; (verde) Reestimados

□ Experimento 1; ○ Experimento 2; ☆ Experimento 3; × Experimento 4; * Experimento 5; + Experimento 6.

- Sistema Óleo Misto + Ácido Oléico + Etanol

O mesmo procedimento empregado para o sistema de óleo de palma em termos de triacilgliceróis foi feito para o sistema com o óleo misto. Os valores das linhas de amarração experimentais e calculados estão dispostos na Tabela 4.32, 4.33 e 4.34.

Com os valores de frações mássicas dos componentes dos óleos calculou-se também os coeficientes de partição dos triacilgliceróis (K_i) entre as fases e o desvio do coeficiente em relação ao experimental. Os mesmos gráficos foram construídos. De maneira geral consegue-se verificar o mesmo comportamento que na comparação em ácido graxos podendo-se ver neste caso também a melhora significativa da predição quando usado parâmetros reestimados e quando comparado com os parâmetros originais resultados que pode ser visto nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19.

Verifica-se também que a predição da partição do triacilgliceróis entre as fases melhora consideravelmente. No entanto, não fica tão evidente o comportamento mencionado anteriormente de que a dupla ligação nas moléculas de triacilgliceróis influencia muito na partição dos triacilgliceróis, pois para este caso isso se torna claro somente para alguns casos como do C48 (PPP, MOP, OOL, LLiO); C50 (POP, PLiP, MOLi) que pode ser visto na Figura 4.16. Devido a isso, a evidência anteriormente mencionada para o caso do sistema com óleo de palma deve ser melhor estudada a fim de confirmar o efeito das duplas ligações na partição dos compostos graxos.

Tabela 4.32 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores experimentais

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LLCp	0,238	0,222	0,223	0,216	0,210	0,203	0,190	0,183	0,179	0,169	0,172	0,169
LLC	0,351	0,329	0,329	0,317	0,307	0,296	0,243	0,238	0,235	0,226	0,232	0,233
LLL	1,221	1,157	1,141	1,088	1,051	1,007	0,736	0,731	0,730	0,716	0,739	0,754
LLM	1,208	1,151	1,127	1,068	1,029	0,977	0,609	0,614	0,624	0,627	0,653	0,685
CpOL	0,500	0,471	0,473	0,454	0,440	0,416	0,214	0,214	0,229	0,228	0,252	0,267
CpLiL	0,400	0,376	0,376	0,363	0,348	0,332	0,165	0,168	0,174	0,179	0,193	0,207
LLP	2,410	2,314	2,255	2,126	2,042	1,925	0,904	0,929	0,969	1,013	1,084	1,188
COL	0,612	0,579	0,577	0,550	0,531	0,501	0,230	0,234	0,252	0,255	0,284	0,307
CLiL	0,482	0,455	0,452	0,433	0,414	0,393	0,175	0,181	0,189	0,197	0,214	0,234
LPM	1,767	1,707	1,654	1,551	1,485	1,389	0,554	0,576	0,611	0,657	0,710	0,803
LLO	3,268	3,125	3,074	2,900	2,799	2,619	1,090	1,126	1,225	1,261	1,406	1,543
LLiL	2,639	2,520	2,467	2,343	2,234	2,109	0,848	0,893	0,941	0,997	1,086	1,205
LLnL	0,319	0,303	0,297	0,282	0,269	0,246	0,102	0,107	0,113	0,120	0,130	0,144
PPL	2,052	1,996	1,927	1,802	1,720	1,593	0,458	0,486	0,531	0,597	0,665	0,792
LOM	2,225	2,142	2,090	1,959	1,885	1,749	0,622	0,652	0,723	0,761	0,857	0,966
LLiM	2,024	1,943	1,894	1,789	1,706	1,592	0,539	0,573	0,622	0,671	0,744	0,848
CpOLi	0,612	0,583	0,575	0,550	0,525	0,484	0,150	0,159	0,176	0,190	0,216	0,248
PPM	1,137	1,111	1,070	0,998	0,947	0,873	0,212	0,228	0,253	0,294	0,330	0,408
LOP	4,905	4,754	4,626	4,322	4,148	3,814	0,969	1,036	1,183	1,306	1,519	1,804
LLiP	4,175	4,039	3,915	3,684	3,495	3,241	0,803	0,872	0,967	1,096	1,246	1,494
LLnP	0,811	0,780	0,760	0,720	0,683	0,624	0,164	0,177	0,197	0,220	0,252	0,298
PPP	0,727	0,714	0,686	0,640	0,604	0,552	0,099	0,108	0,124	0,151	0,174	0,225
MOP	2,314	2,256	2,185	2,031	1,941	1,773	0,390	0,422	0,489	0,555	0,650	0,796
OOL	4,838	4,682	4,565	4,268	4,086	3,751	0,883	0,953	1,107	1,226	1,444	1,727
LLiO	5,022	4,840	4,723	4,442	4,233	3,906	0,938	1,022	1,168	1,298	1,515	1,801
LiLiL	2,459	2,367	2,299	2,174	2,052	1,894	0,451	0,498	0,555	0,630	0,721	0,862
LLiLn	0,421	0,405	0,391	0,371	0,348	0,313	0,078	0,086	0,095	0,108	0,123	0,146
POP	2,214	2,173	2,098	1,947	1,856	1,677	0,254	0,280	0,336	0,401	0,487	0,631
PLiP	2,789	2,725	2,629	2,450	2,324	2,116	0,363	0,402	0,474	0,554	0,662	0,837
MOLi	1,796	1,745	1,685	1,573	1,494	1,362	0,276	0,306	0,356	0,406	0,478	0,585
LiLiM	0,803	0,779	0,749	0,703	0,662	0,605	0,125	0,140	0,159	0,184	0,212	0,260
POS	0,733	0,720	0,698	0,648	0,612	0,554	0,074	0,082	0,099	0,123	0,150	0,202
OOP	3,066	2,998	2,914	2,705	2,582	2,328	0,327	0,363	0,448	0,529	0,659	0,855
POLi	4,058	3,962	3,834	3,580	3,391	3,074	0,426	0,480	0,579	0,695	0,851	1,105
LiLiP	2,045	1,995	1,920	1,803	1,690	1,532	0,210	0,240	0,282	0,346	0,415	0,543
OOS	0,578	0,566	0,551	0,515	0,484	0,437	0,056	0,062	0,078	0,096	0,119	0,159
OOO	1,764	1,719	1,680	1,561	1,491	1,343	0,186	0,207	0,260	0,305	0,385	0,497
OOLi	2,842	2,762	2,694	2,516	2,392	2,164	0,304	0,343	0,423	0,496	0,620	0,795
LiLiO	2,326	2,257	2,191	2,058	1,940	1,760	0,246	0,281	0,338	0,404	0,496	0,637
LiLiLi	0,972	0,942	0,910	0,859	0,802	0,724	0,101	0,117	0,138	0,168	0,202	0,261

Tabela 4.33 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmetros originais

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LLCp	0,463	0,458	0,452	0,446	0,440	0,434	0,092	0,089	0,086	0,083	0,080	0,078
LLC	0,668	0,659	0,651	0,641	0,632	0,624	0,116	0,112	0,108	0,104	0,101	0,097
LLL	1,965	1,939	1,915	1,886	1,860	1,834	0,298	0,287	0,277	0,267	0,258	0,249
LLM	1,826	1,801	1,778	1,751	1,726	1,701	0,241	0,232	0,225	0,216	0,209	0,202
CpOL	0,824	0,811	0,799	0,786	0,773	0,761	0,031	0,031	0,030	0,030	0,030	0,029
CpLiL	0,678	0,667	0,657	0,646	0,636	0,626	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
LLP	3,315	3,270	3,227	3,178	3,132	3,087	0,382	0,368	0,355	0,342	0,330	0,319
COL	0,976	0,961	0,946	0,931	0,916	0,901	0,032	0,032	0,031	0,031	0,031	0,030
CLiL	0,791	0,778	0,767	0,754	0,742	0,730	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
LPM	2,286	2,254	2,225	2,191	2,159	2,127	0,230	0,221	0,214	0,206	0,199	0,192
LLO	4,492	4,421	4,356	4,284	4,216	4,149	0,130	0,128	0,126	0,124	0,123	0,121
LLiL	3,763	3,703	3,647	3,588	3,530	3,473	0,032	0,032	0,032	0,032	0,033	0,033
LLnL	2,437	2,403	2,371	2,334	2,300	2,266	0,214	0,206	0,199	0,191	0,184	0,178
PPL	2,853	2,808	2,767	2,722	2,678	2,635	0,072	0,071	0,070	0,069	0,068	0,067
LOM	2,653	2,611	2,571	2,530	2,489	2,449	0,019	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
LLiM	0,810	0,797	0,785	0,772	0,760	0,748	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
CpOLi	1,277	1,259	1,242	1,223	1,204	1,186	0,098	0,094	0,091	0,087	0,084	0,081
PPM	5,733	5,643	5,558	5,468	5,381	5,295	0,127	0,125	0,123	0,121	0,119	0,118
LOP	4,987	4,908	4,834	4,756	4,680	4,605	0,032	0,032	0,032	0,033	0,033	0,033
LLiP	0,992	0,976	0,961	0,946	0,931	0,916	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
LLnP	0,754	0,743	0,733	0,722	0,711	0,700	0,050	0,048	0,047	0,045	0,043	0,042
PPP	2,548	2,508	2,471	2,431	2,392	2,354	0,049	0,048	0,048	0,047	0,046	0,046
MOP	5,465	5,379	5,298	5,212	5,129	5,047	0,030	0,031	0,031	0,031	0,031	0,032
OOL	5,756	5,665	5,580	5,490	5,403	5,317	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011
LLiO	2,845	2,800	2,758	2,714	2,671	2,628	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
LiLiL	0,491	0,484	0,476	0,469	0,461	0,454	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
LLiLn	2,217	2,182	2,150	2,115	2,081	2,048	0,037	0,037	0,036	0,036	0,035	0,035
POP	2,886	2,840	2,798	2,752	2,709	2,665	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015
PLiP	1,921	1,890	1,862	1,832	1,803	1,774	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
MOLi	0,870	0,857	0,844	0,830	0,817	0,804	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
LiLiM	0,700	0,689	0,679	0,668	0,658	0,647	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
POS	2,962	2,915	2,871	2,825	2,780	2,735	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
OOP	3,935	3,873	3,815	3,754	3,694	3,635	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017
POLi	2,010	1,978	1,949	1,917	1,887	1,857	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
LiLiP	0,535	0,526	0,518	0,510	0,502	0,494	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
OOS	1,650	1,624	1,600	1,574	1,549	1,524	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
OOO	2,687	2,644	2,605	2,563	2,523	2,482	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
OOLi	2,218	2,183	2,150	2,116	2,082	2,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
LiLiO	0,934	0,919	0,906	0,891	0,877	0,863	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
LiLiLi	0,529	0,521	0,513	0,504	0,496	0,488	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabela 4.34 – Porcentagem mássica dos componentes do óleo misto em triacilgliceróis prováveis nas fases, valores calculados com parâmetros reestimados

TAG	Experimentos da Fase Oleosa						Experimentos da Fase Alcoólica					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
LLCp	0,397	0,386	0,376	0,364	0,353	0,341	0,185	0,188	0,192	0,195	0,198	0,202
LLC	0,579	0,563	0,548	0,530	0,514	0,496	0,243	0,249	0,254	0,259	0,265	0,272
LLL	1,725	1,678	1,633	1,580	1,529	1,477	0,653	0,671	0,689	0,707	0,727	0,749
LLM	1,622	1,577	1,535	1,485	1,437	1,387	0,553	0,571	0,589	0,608	0,629	0,652
CpOL	0,684	0,665	0,647	0,626	0,606	0,584	0,228	0,236	0,244	0,252	0,261	0,271
CpLiL	0,554	0,539	0,524	0,507	0,490	0,473	0,180	0,187	0,193	0,201	0,208	0,217
LLP	2,979	2,898	2,820	2,730	2,641	2,549	0,914	0,949	0,984	1,023	1,064	1,109
COL	0,827	0,805	0,783	0,757	0,733	0,707	0,248	0,258	0,268	0,279	0,291	0,304
CLiL	0,661	0,643	0,625	0,605	0,585	0,564	0,193	0,201	0,210	0,219	0,229	0,239
LPM	2,078	2,022	1,968	1,905	1,843	1,779	0,574	0,599	0,625	0,653	0,684	0,717
LLO	3,878	3,773	3,671	3,554	3,438	3,316	1,046	1,094	1,143	1,198	1,256	1,320
LLiL	3,210	3,122	3,037	2,940	2,843	2,741	0,844	0,886	0,927	0,974	1,024	1,078
LLnL	0,451	0,439	0,427	0,413	0,399	0,385	0,116	0,122	0,128	0,134	0,142	0,149
PPL	2,238	2,179	2,121	2,055	1,989	1,919	0,557	0,585	0,613	0,645	0,679	0,717
LOM	2,506	2,439	2,374	2,300	2,225	2,146	0,608	0,640	0,672	0,709	0,748	0,792
LLiM	2,306	2,244	2,184	2,115	2,046	1,972	0,546	0,576	0,607	0,641	0,678	0,719
CpOLi	0,704	0,685	0,666	0,645	0,624	0,601	0,163	0,172	0,181	0,192	0,204	0,216
PPM	1,185	1,154	1,124	1,090	1,055	1,018	0,266	0,280	0,295	0,313	0,331	0,352
LOP	5,115	4,981	4,849	4,701	4,549	4,388	1,119	1,184	1,250	1,326	1,409	1,500
LLiP	4,411	4,295	4,181	4,053	3,921	3,781	0,941	0,998	1,057	1,124	1,196	1,276
LLnP	0,877	0,854	0,831	0,806	0,779	0,751	0,183	0,194	0,206	0,220	0,234	0,250
PPP	0,706	0,688	0,671	0,651	0,630	0,608	0,143	0,151	0,160	0,171	0,182	0,195
MOP	2,307	2,248	2,189	2,124	2,056	1,984	0,454	0,483	0,513	0,548	0,586	0,628
OOL	4,911	4,784	4,659	4,520	4,375	4,220	0,944	1,007	1,071	1,147	1,229	1,320
LLiO	5,174	5,041	4,908	4,761	4,608	4,444	0,970	1,038	1,107	1,188	1,275	1,372
LiLiL	2,564	2,498	2,432	2,359	2,282	2,201	0,469	0,503	0,538	0,578	0,622	0,671
LLiLn	0,444	0,433	0,421	0,409	0,395	0,381	0,079	0,085	0,091	0,099	0,106	0,115
POP	2,034	1,983	1,932	1,877	1,817	1,754	0,361	0,386	0,412	0,443	0,477	0,515
PLiP	2,631	2,565	2,499	2,427	2,350	2,268	0,455	0,489	0,523	0,563	0,608	0,657
MOLi	1,752	1,708	1,664	1,616	1,564	1,509	0,296	0,318	0,341	0,369	0,399	0,432
LiLiM	0,796	0,776	0,756	0,734	0,710	0,685	0,131	0,141	0,152	0,165	0,178	0,194
POS	0,651	0,635	0,619	0,601	0,583	0,563	0,104	0,112	0,120	0,130	0,141	0,153
OOP	2,736	2,670	2,602	2,529	2,451	2,366	0,427	0,460	0,495	0,537	0,583	0,635
POLi	3,636	3,547	3,458	3,361	3,256	3,144	0,567	0,612	0,658	0,714	0,775	0,844
LiLiP	1,862	1,817	1,771	1,721	1,667	1,609	0,276	0,300	0,324	0,353	0,385	0,421
OOS	0,500	0,488	0,476	0,463	0,449	0,434	0,070	0,076	0,082	0,090	0,098	0,108
OOO	1,544	1,508	1,470	1,430	1,387	1,339	0,212	0,230	0,250	0,273	0,299	0,329
OOLi	2,520	2,460	2,399	2,334	2,262	2,185	0,337	0,367	0,399	0,438	0,481	0,530
LiLiO	2,085	2,035	1,985	1,931	1,872	1,808	0,272	0,297	0,324	0,357	0,392	0,433
LiLiLi	0,880	0,859	0,838	0,815	0,790	0,763	0,112	0,123	0,134	0,148	0,163	0,181

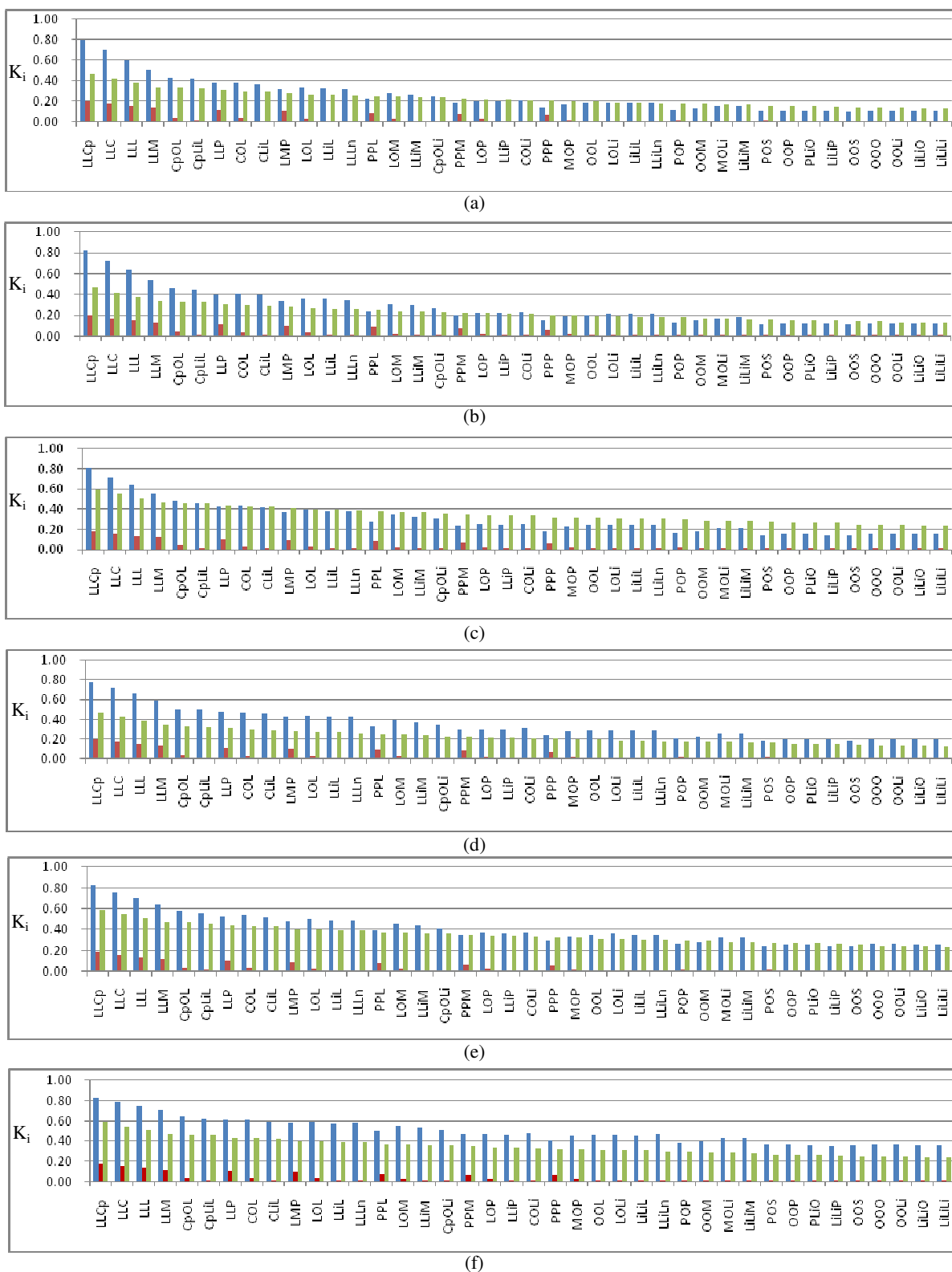


Figura 4.16 – Coeficiente de partição (k_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo misto
 ■ Experimental; ■ Calculado com parâmetros originais; ■ Reestimados;
 (a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

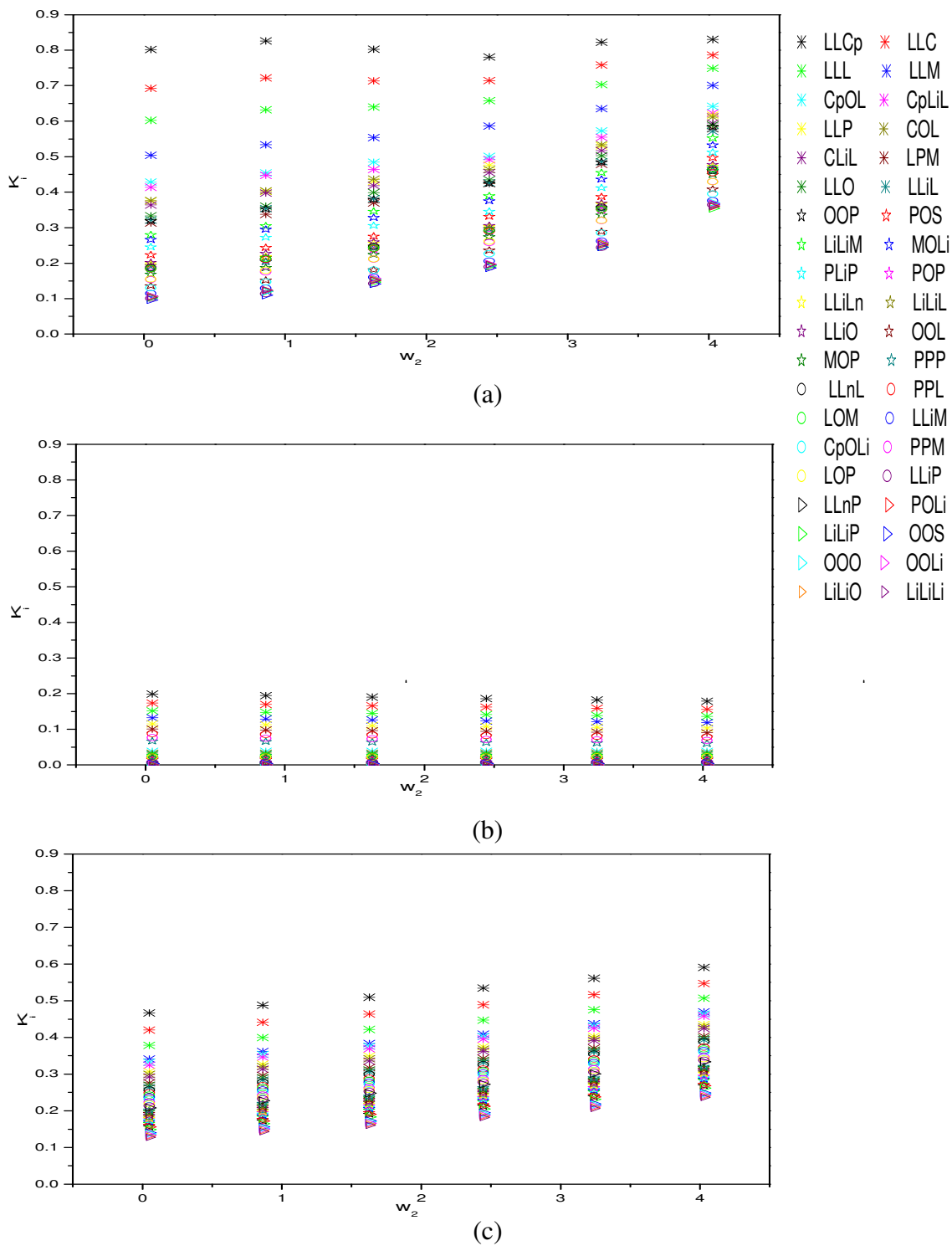
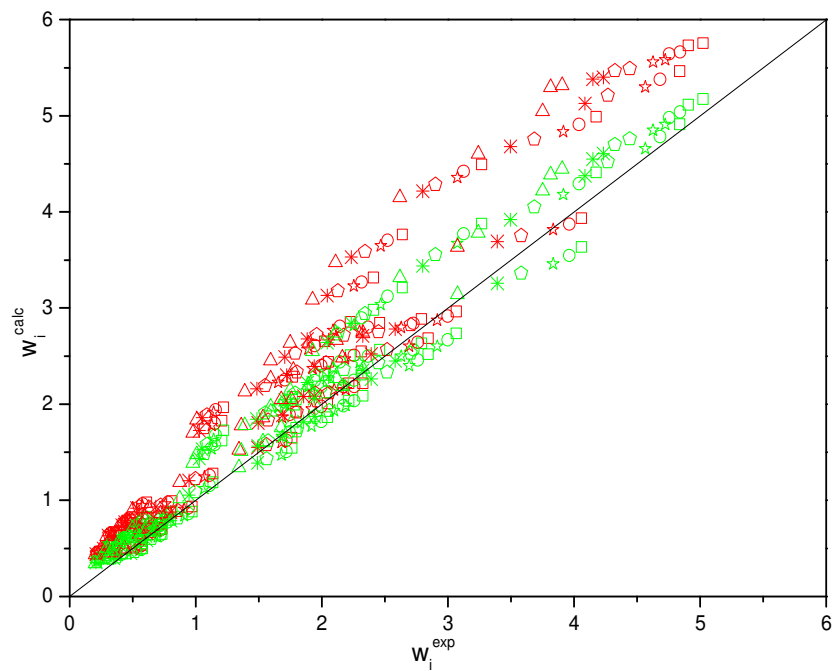
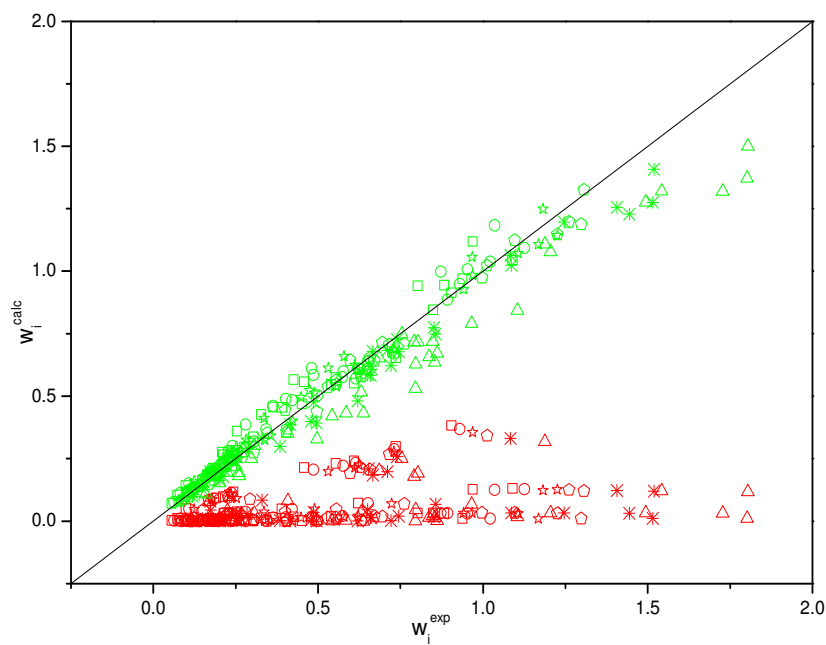


Figura 4.17 - Coeficiente de Partição (K_i) dos componentes em triacilglicerol do pseudo-componente óleo misto em função de fração mássica de ácido oléico w_2
(a) experimental; (b) parâmetros original; (c) parâmetros reestimados



(a)



(b)

Figura 4.18 - w_i^{exp} por w_i^{calc} para óleo misto em triacilglicerol

(a) fase oleosa; (b) fase alcoólica

(Vermelho) Calculado com parâmetros originais; (verde) Reestimados

□ Experimento 1; ○ Experimento 2; ☆ Experimento 3; ◇ Experimento 4; * Experimento 5; △ Experimento 6.

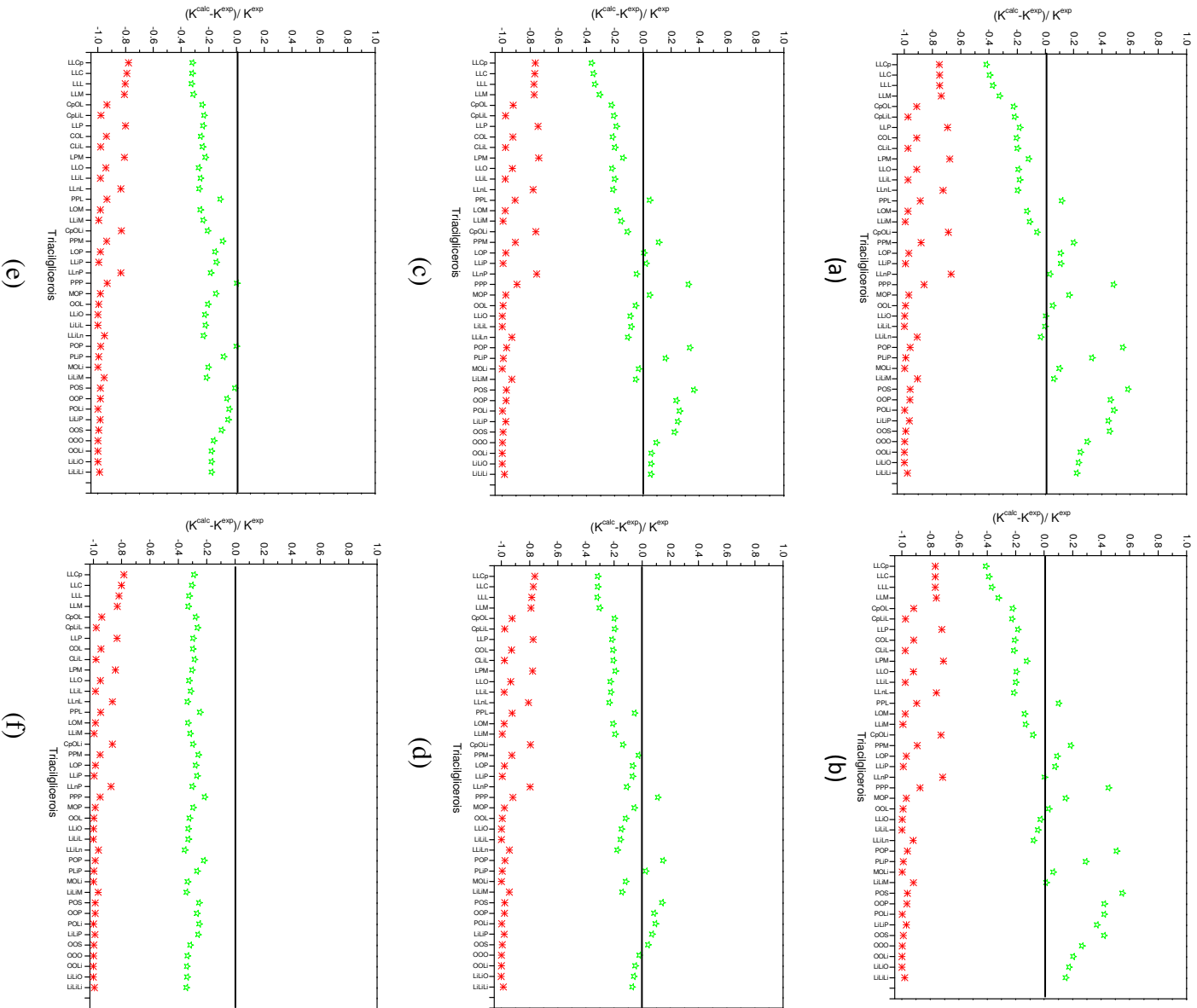


Figura 4.19 - Gráficos de desvios dos coeficientes de partição para os componentes do óleo misto em triacilglicerol

(*) Calculado com parâmetros originais; (☆) Reestimados

(a) Experimento 1; (b) Experimento 2; (c) Experimento 3; (d) Experimento 4; (e) Experimento 5; (f) Experimento 6.

5 – CONCLUSÕES

- A correlação dos dados de equilíbrio melhorou significativamente usando os parâmetros reajustados e os parâmetros obtidos com a nova divisão de grupos. A redução dos desvios entre os valores calculados e experimentais foi muito expressiva em ambos os casos, em comparação com os desvios obtidos com o uso dos parâmetros originais do UNIFAC-LLE.
- Os dados de equilíbrio determinados experimentalmente neste trabalho dos sistemas de validação apresentaram boa qualidade, visto que os valores dos desvios do balanço de massa ficaram baixos e as linhas de amarração experimentais ficaram bem alinhadas.
- Com relação à predição dos dados experimentais de validação, houve uma melhora significativa no cálculo do equilíbrio de fases e na estimativa da partição dos compostos para ambos os sistemas medidos experimentalmente, tanto com o uso dos parâmetros reestimados dos grupos tradicionais do UNIFAC, como também com os ajustados para a nova divisão de grupos.
- De modo geral, os valores dos desvios de concentração dos pseudo-compostos e da partição dos compostos graxos em relação aos dados experimentais, tanto na correlação dos dados como na predição dos sistemas de validação, ficaram menores com o emprego dos parâmetros reestimados para a divisão tradicional de grupos do que com a nova divisão, embora as regiões bifásicas preditas pelos dois tipos de cálculos estejam ambas próximas das regiões obtidas experimentalmente.
- No caso do sistema com óleo misto os desvios usando os parâmetros estimados para a nova divisão grupos ficaram, ainda, um pouco elevados. No entanto, os valores calculados ficaram bem mais próximos dos experimentais, o que demonstra uma melhora significativa na predição do sistema.
- Os novos parâmetros estimados para os grupos tradicionais do UNIFAC e os parâmetros estimados com a nova divisão de grupos permitem uma melhor descrição do equilíbrio líquido-líquido envolvido neste tipo de sistema.

6 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

- Testar outros métodos de minimização da função objetivo na tentativa de evitar que ajuste encontre mínimos locais da função.
- Testar outros modelos de caráter preditivo, como o modelo ASOG.
- Verificar a real influência das duplas ligações, na partição dos triacilgliceróis.
- Empregar o mesmo tipo de procedimento realizado neste trabalho para predição de outros dados de equilíbrio, também complexos, de interesse industrial, como aqueles que ocorrem no processo de produção de biodiesel e na modificação de co-produtos (glicerol).

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em outubro de 2008.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M., **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.** AIChE Journal, vol. 21, n.1, p.116-128, 1975.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. **Pretreatment of corn oil for physical refining.** Journal of the American Oil Chemists' Society., v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. **Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetable oils by HRGC.** Journal of Chromatografy, v.40, n.9-10, p.557-562, 1995.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society.** 5.ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, v. 1-2, 1998.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C. G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A. J. A. **Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids and Ethanol.** Journal Chemical Engineering Data, v. 44, p. 1365-1369, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A., **Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, oleic acid and Short-Chain Alcohols.** Journal Chemical Engineering Data, v. 44, p. 1360-1364, 1999b.

BATISTA, E.A.C. **Desacidificação de Óleos Vegetais por Extração Líquido-Líquido: Equilíbrio de Fases e Simulação do Processo.** Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002, 148p.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução a Química de Alimentos**, 2^o ed, Varela, 1995.

BORNSCHEUER, U.T.; YAMANE, T. **Fatty acid vinyl esters as acylating agents: a new method for the enzymatic synthesis of monoacylglycerols.** Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.72, n.2, p.163-258, 1995.

BONDI, A. **Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses.** New York, John Wiley, p. 502, 1968.

BOSSAERT, W.D.; DE VOS, D.E., RHIJN, W.M.V.; BULLEN, J. GROBET, P.J.; JACOBS, P.A. **Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides.** Journal of Catalysis, New York, v.182, p.156-164, 1999.

BOYLE, E. **Monoglycerides in Food Systems: Current and Future Uses.** Food Technology, Chicago, v.51, n.8, p.52-59, 1997.

CERIANI, R.; COSTA, A. M.; MEIRELLES, A. J. A. . **Optimization of the Physical Refining of Sunflower Oil Concerning the Final Contents of trans Fatty Acids.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 47, p. 681-692, 2008.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A., **Predicting Vapor- Liquid Equilibria of Fatty Systems.** Fluid Phase Equilibria, v. 215, p. 227-236, 2004.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D. A **Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction** Part 1: Extraction Systems. Chemical Engineering, v. 98 (2), p. 66-76, 1991.

DEMIRBAS, A. **Comparison of Transesterification Methods for production of Biodiesel from Vegetable oils and fats.** Energy conversion and Management, v. 49, p. 125-130, 2008.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.** AIChE J, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

GOMES, G. B.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de girassol / ácido linoléico / etanol hidratado.** Relatório final de atividade de iniciação científica – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

GONÇALVES, C. B., BATISTA, E., AND MEIRELLES, A. J. A. **Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15K.** Journal Chemical Engineering Data, v.47, p.416-420, 2002.

GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A. J. A. **Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K.** Fluid Phase Equilib., v.221, p.139-150, 2004.

GONÇALVES, C. B., PESSÔA FILHO, P. A., MEIRELLES, A. J. A. **Partition of Nutraceutical Compounds in Deacidification of Palm Oil by Solvent Extraction.** J. Food Eng., v.81, p.21-26, 2007.

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, Campinas, 2004, 151p.

GONÇALVES, C.B., PINA, C.G., MEIRELLES, A.J.A. **Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil/oleic acid/ethanol.** 10th World Congress of Food Science & Technology, 3-8 outubro de 1999, Sydney, Australia, p.119.

HAMM, W. **Liquid-liquid extraction in the food industry.** In: Lo, T.C., Baird, M.H., Hanson, C. *Handbook of Solvent Extraction*, p.593-597, John Wiley and Sons, New York, 1983.

HAMM, W. **Liquid-Liquid Extraction in the Food Processing.** In: Thornton, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extractions*. Oxford: Clarendon Press, vol. 2, p.309-326, 1992.

HARTMAN, L. **Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais.** Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

IUPAC **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.** 6 ed., Part 1 (sections I e II), Pergamon Press: New York, C. Paquot, 1979.

KRIP, A. **Equilíbrio de fases em sistemas compostos por Tracilgliceróis / Ácidos graxos / Etanol Hidratado.** Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

LANZA, M.;BORGES NETO, W.; BATISTA, E.A.C.; POPPI, R.J.; MEIRELLES, A.J. **Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Etanolysis at 298.3 K.** *Journal Chemical Engineering Data*, v.53, p.5-15 , 2008.

LANZA, M.; RONEY, J. P.; MEIRELLES, A. J. A.; **Equilíbrio Líquido-Líquido para Sistemas Reacionais de Etanólise e Glicerólise.** Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LAWSON, H. **Food Oils and Fats: Technology, Utilization, and Nutrition.** New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

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

LEIBOVITZ, Z. & RUCKENSTEIN, C. **Our experiences in processing maize (corn) germ oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society., v.60, p.347A-351A, 1983.

MAFRA, M. R., **Estudo experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da indústria de fenol.** Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 1p.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. **Unifac Parameter Table for Prediction of liquid-Liquid Equilibria.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, 331-339.

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 Equilibria, v. 112, p. 273-289, 1995.

MIRAGAYA, J. C. G., **Biodiesel: Tendências no Mundo e no Brasil.** Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.26, n.229, p.7-13, 2005.

MODELL, M., REID, R.C. **Thermodynamics and its applications.** 2 ed. Upper Sadle River, Prentice Hall, Inc., 936p, 1983.

MOHSEN-NIA, M.; DARGAHI, M. **Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol or Ethanol) at (303.15 and 313.15) K,** J. Chem. Eng. Data, 52 (3), p. 910-914, 2007.

MOHSEN-NIA, M., KHODAYARI, A. **De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (liquid-liquid) equilibrium data at T= (303.15 and 313.15) K.,** J. Chem. Thermodynamics, v. 40, p. 1325–1329, 2008.

MOHSEN-NIA, M., MODARRESS, H., NABAVI, H. R. **Measuring and modeling liquid-liquid equilibria for a soybean oil, oleic acid, ethanol, and water.,** J Am Oil Chem Soc, v. 85, p. 973–978, 2008.

MONNERAT, S. & MEIRELLES, A.J.A. **Liquid-liquid equilibrium data for canola oil, oleic acid and short-chain alcohols systems**. 9th World Congress of Food Science and Technology, Budapeste, Hungria, p.52, 1995.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMÄCKER, R. **Liquid-liquid phase equilibrium in glycerol-methanol-methyl oleate and glycerol-monoolein-methyl oleate ternary systems**. Industrial and engineering chemistry research, 45 (10), 3693–3696p, 2006.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization**. The Computer Journal, 7(4), 308-313p, 1965.

NORRIS, F. A. **Refining and Bleaching**. In: Mattil, K. F.; Norris, F. A.; Stirton, A. J.; Swern, D. Bailey's industrial oil and fat products. 3.Ed, New York, Jonh Wiley, p. 719-768, 1964.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Aplications**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1998.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**, 2 ed., New York: CRC Press, 2004

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.

REIPERT, E. C. D'A., MEIRELLES, A. J. A. **Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido**, Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005

RIGAMONTI, R.; DUZZI, A. **Sistemi ternari tra ácido oléico, trioleína ed alcoli. Applicazione allá disacidazione degli oli vegetali.** La Chimica e L'Industria, v. 33, n. 10, p. 619-623, 1951.

RODRIGUES, C. E. C., FILIPINI, A., AND MEIRELLES, A. J. A.. **Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linolenic acid + ethanol + Water at 298.2 K.** Journal Chemical Engineering Data, v.51, p.15-21, 2006a.

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 298.2K,** J. Chem. Eng. Data, v. 53, p. 1698–1704, 2008.

RODRIGUES, C. E. C., PEIXOTO, E. C. D., MEIRELLES, A. J. A. **Phase Equilibrium for Systems Composed by Refined Soybean Oil + Commercial Linoleic acid + Ethanol + Water, at 323.2 K.** Fluid Phase Equilibria, v.238, p.193-203, 2007.

RODRIGUES, C. E. C., PESSÔA FILHO, P. A., MEIRELLES, A. J. A. **Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + oryzanol + tocots.** Fluid Phase Equilibria, v.216, p.271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C., REIPERT, E. C. C. D., SOUZA, A. F., PESSÔA FILHO, P. A. AND MEIRELLES, A. J. A. **Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K.** Fluid Phase Equilibria, v.238, p.193-203, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C., SILVA, F. A., MARSAIOLI JR., A., MEIRELLES, A. J. A. **Deacidification of brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction - liquid-liquid equilibrium data at 298.2 K.** Journal Chemical Engineering Data, v.50, p.517-523, 2005a.

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, Campinas, 2004, 221p.

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. **Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K**. Journal of Chemical & Engineering Data, v.48, p.367-373, 2003.

SAKIYAMA, T.; YOSHIMI, T.; MIYAKE, A.; UMEOKA, M.; TANAKA, A.; OSAKI, S.; NAKANISHI, K. Purification and characterization of a monoacylglycerol lipase from *Pseudomonas sp* LP7315. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v.91, n.1, p.27-32, jan. 2001.

SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; ADSULE, R. N.; KADAM, S. S. **World Oilseeds: Chemistry, Technology, and Utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, p. 554, 1992.

SANAIOTTI, G., COIMBRA, J. S. R., GOMES, J. C., MINIM, L. A. **Liquid-liquid equilibrium for systems composed of grape seed oil + oleic acid + ethanol + water at (283.2, 290.7, and 298.2) KJ.**, Chem. Eng. Data, v. 53, p. 1492–1497, 2008

SHAH, K.J. & VENKATESAN, T.K. **Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils**. J. Am. Oil Chem. Soc, v.66, n.6, p.783-787, 1989.

SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S.; MEIRELLES, A. J. A. **Equilibrium Phase Behavior of Poly(Ethylene Glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperature**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 42, p. 398-401, 1997.

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

TANG, Z.; DU, Z.; MIN, E.; GAO, L.; JIANG, T.; HAN, B.; **Phase equilibria of methanol-triolein system at elevated temperature and pressure.** *Fluid phase equilibria*, 239, 8-11p, 2006

THOMOPOULOS, C. **Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif.** *Revue Française des Corps Gras*, v.18, n.3, p.143-150, 1971.

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

WILLIAMS, M.A., HIRON, R.J. **Obtaining Oils and Fats from Source Materials.** In: HUI, Y.H. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 5 ed., v. 4, New York: John Wiley & Sons, p.61-157, 1996.

WILLIS, W. M.; MARANGONI, A. G. **Enzymatic Interesterification.** In: AKOH, C.C.; MIND, D.B. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. First edition. New York: M. Dekker, Inc., 1998, p. 665-698.

APÊNDICE A

Tabela A.1: Resumo dos dados de equilíbrio usados.

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Rodrigues e Meirelles, 2008
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	Rodrigues e Meirelles, 2008
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	Rodrigues e Meirelles, 2008
Óleo de algodão pré-tratado + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de algodão pré-tratado + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	8	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de algodão refinado + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de algodão refinado + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de algodão refinado + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	9	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de algodão refinado + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	6	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005b
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,15	6	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,15	9	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	8	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	8	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Rodrigues e Meirelles, 2008
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	Rodrigues e Meirelles, 2008
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	Rodrigues e Meirelles, 2008

Tabela A1: Resumo dos dados de equilíbrio usados (continuação),

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	5	Rodrigues, Antoniassi e Meirelles, 2003
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (98% etanol + 2% água)	298,2	5	Rodrigues, Antoniassi e Meirelles, 2003
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	6	Rodrigues, Antoniassi e Meirelles, 2003
Óleo de farelo de arroz + ácido Oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	298,2	5	Rodrigues, Antoniassi e Meirelles, 2003
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	5	Rodrigues, Antoniassi e Meirelles, 2003
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (99,8% etanol + 0,2% água)	303,15	5	Reipert e Meirelles, 2005
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (94% etanol + 5% água)	303,15	7	Reipert e Meirelles, 2005
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (90% etanol + 10% água)	303,15	7	Reipert e Meirelles, 2005
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (80% etanol + 20% água)	303,15	7	Reipert e Meirelles, 2005
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (70% etanol + 30% água)	303,15	6	Reipert e Meirelles, 2005
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% metanol)	293,15	5	Batista <i>et al.</i> , 1999b
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	Batista <i>et al.</i> , 1999b
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% etanol)	293,15	6	Batista <i>et al.</i> , 1999b
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	9	Batista <i>et al.</i> , 1999b
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	303,15	6	Batista <i>et al.</i> , 1999b
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	7	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005a
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	8	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005a
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico+ solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005a

Tabela A1: Resumo dos dados de equilíbrio usados (continuação),

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	7	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	7	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	5	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	7	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	7	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	5	Gomes, Meirelles e Rodrigues, 2004
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	Mohsen-Nia e Khodayari, 2008
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	313,15	5	Mohsen-Nia e Khodayari, 2008
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	5	Mohsen-Nia e Khodayari, 2008
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	313,15	5	Mohsen-Nia e Khodayari, 2008
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	7	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005

Tabela A1: Resumo dos dados de equilíbrio usados (continuação),

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	Rodrigues <i>et al.</i> , 2005
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,15	5	Batista <i>et al.</i> , 1999a
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (90% etanol + 5% água)	298,15	6	Gonçalves, Batista e Meirelles, 2002
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (92% etanol + 8% água)	298,15	5	Gonçalves, Batista e Meirelles, 2002
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	7	Gonçalves, Batista e Meirelles, 2002
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	7	Gonçalves, Batista e Meirelles, 2002
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	Mohsen-Nia e Dargahi, 2007
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	313,15	5	Mohsen-Nia e Dargahi, 2007
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	5	Mohsen-Nia e Dargahi, 2007
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	313,15	5	Mohsen-Nia e Dargahi, 2007
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solvente (97% etanol + 3% água)	318,2	3	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solvente (94% etanol + 6% água)	318,2	4	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solvente (90% etanol + 10% água)	318,2	3	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solvente (88% etanol + 12% água)	318,2	3	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (100% etanol)	318,2	3	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	318,2	4	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	318,2	6	Gonçalves e Meirelles, 2004

Tabela A1: Resumo dos dados de equilíbrio usados (continuação),

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Óleo de palma + ácido palmítico + solvente (100% etanol)	318,2	4	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma + ácido palmítico + solvente (94% etanol + 6% água)	318,2	6	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de palma + ácido Palmítico + solvente (88% etanol + 12% água)	318,2	7	Gonçalves e Meirelles, 2004
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	323,2	6	Rodrigues, Peixoto e Meirelles, 2007
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	323,2	10	Rodrigues, Peixoto e Meirelles, 2007
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (80% etanol + 20% água)	323,2	9	Rodrigues, Peixoto e Meirelles, 2007
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (70% etanol + 30% água)	323,2	9	Rodrigues, Peixoto e Meirelles, 2007
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	303,15	6	Mohsen-Nia, Modarress e Nabavi, 2008
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	303,15	6	Mohsen-Nia, Modarress e Nabavi, 2008
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (85% etanol + 15% água)	303,15	6	Mohsen-Nia, Modarress e Nabavi, 2008
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	303,15	6	Mohsen-Nia, Modarress e Nabavi, 2008
Tricaprilina + ácido linoléico + solvente (80% etanol + 20% água)	298,2	5	Krip e Meirelles, 2002
Tricaprilina + ácido cáprico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	8	Krip e Meirelles, 2002
Tricaprilina + ácido láurico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	6	Krip e Meirelles, 2002
Tricaprilina + ácido oléico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	6	Krip e Meirelles, 2002
Trioleína 1 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	293,2	6	Batista <i>et al.</i> 1999a
Trioleína 1 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,2	8	Batista <i>et al.</i> 1999a
Trioleína 2 + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	298,2	6	Krip e Meirelles, 2002

Tabela A1: Resumo dos dados de equilíbrio usados (continuação),

Descrição do Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Referência
Trioleína 2 + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	298,2	6	Krip e Meirelles, 2002
Trioleína 2 + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	298,2	6	Krip e Meirelles, 2002
Óleo de semente de uva + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,15	6	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de semente de uva + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,15	9	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de semente de uva + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	8	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo de semente de uva + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	8	Rodrigues, Filipini e Meirelles, 2006
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (100% etanol)	283,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (96%etanol + 4%água)	283,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (94%etanol + 6%água)	283,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (100%etanol)	290,7	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (96%etanol + 4%água)	290,7	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Bruto de semente de uva + ácido oléico + solvente (94%etanol + 6%água)	290,7	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Refinado de semente de uva + ácido oléico + solvente (100%etanol)	298,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Refinado de semente de uva + ácido oléico + solvente (96%etanol + 4%água)	298,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008
Óleo Refinado de semente de uva + ácido oléico + solvente (94%etanol + 6%água)	298,2	6	Sanaiotti <i>et al.</i> , 2008

APÊNDICE B

B- Gráficos para os sistemas avaliados

1 - Sistemas com Óleo de Abacate

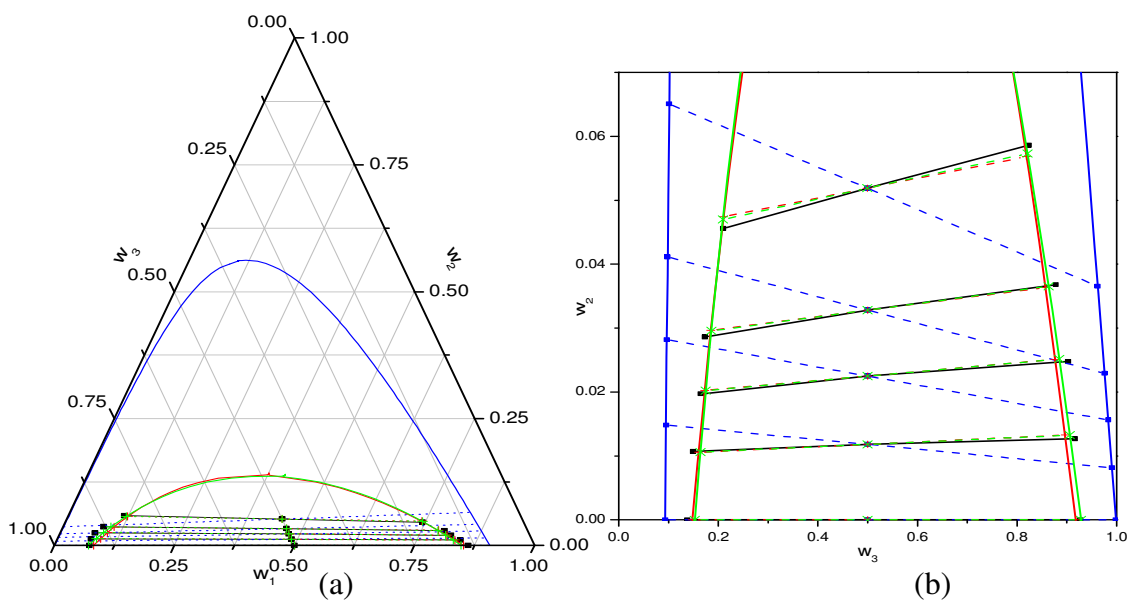


Figura B.1 – Sistema Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

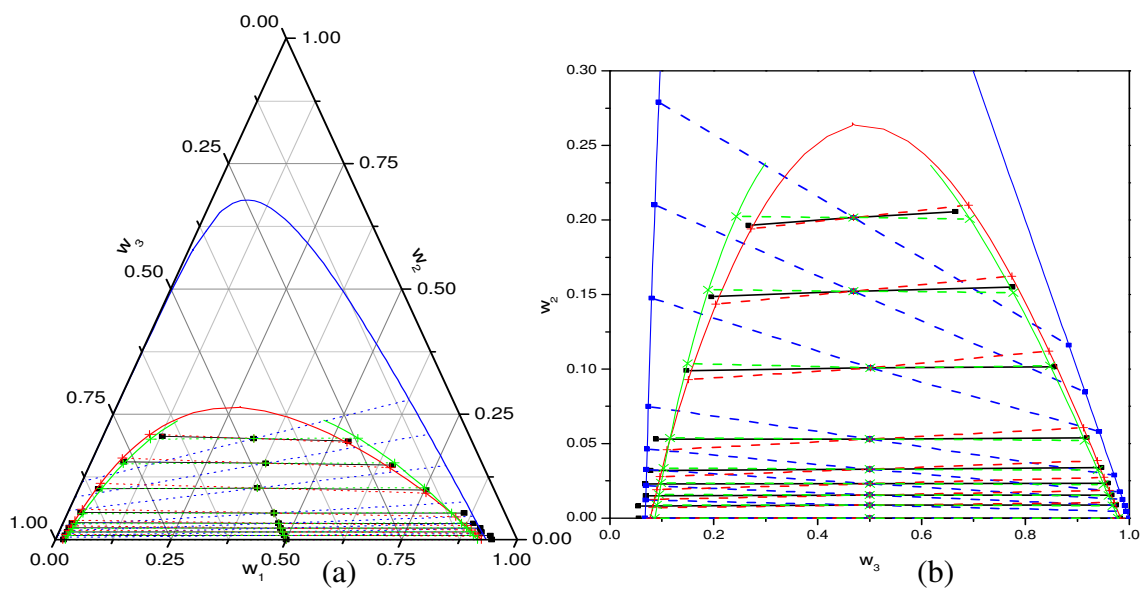


Figura B. 2 – Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

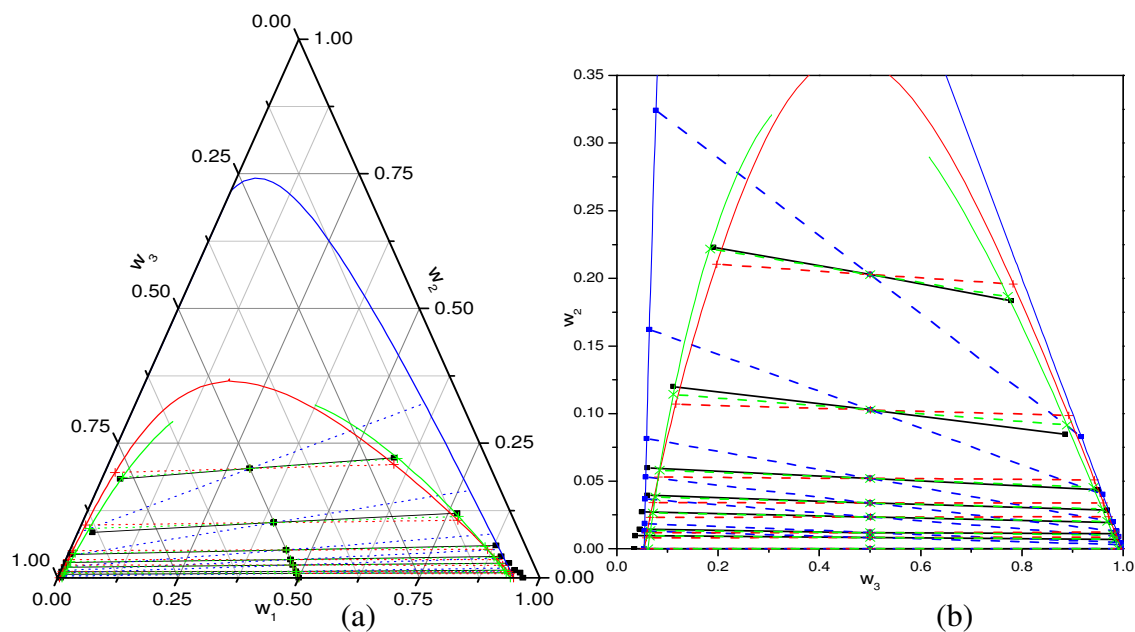


Figura B.3 - Óleo de Abacate (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

2 - Sistemas com Óleo Pré-tratado de Algodão

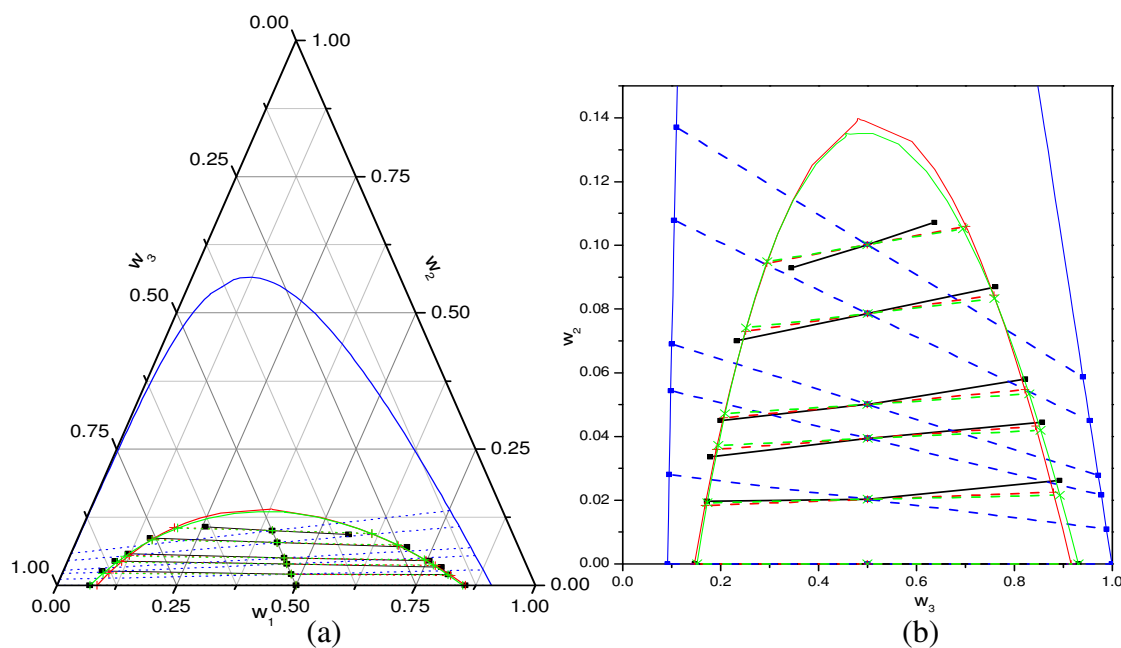


Figura B.4 - Óleo Pré-tratado de algodão (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

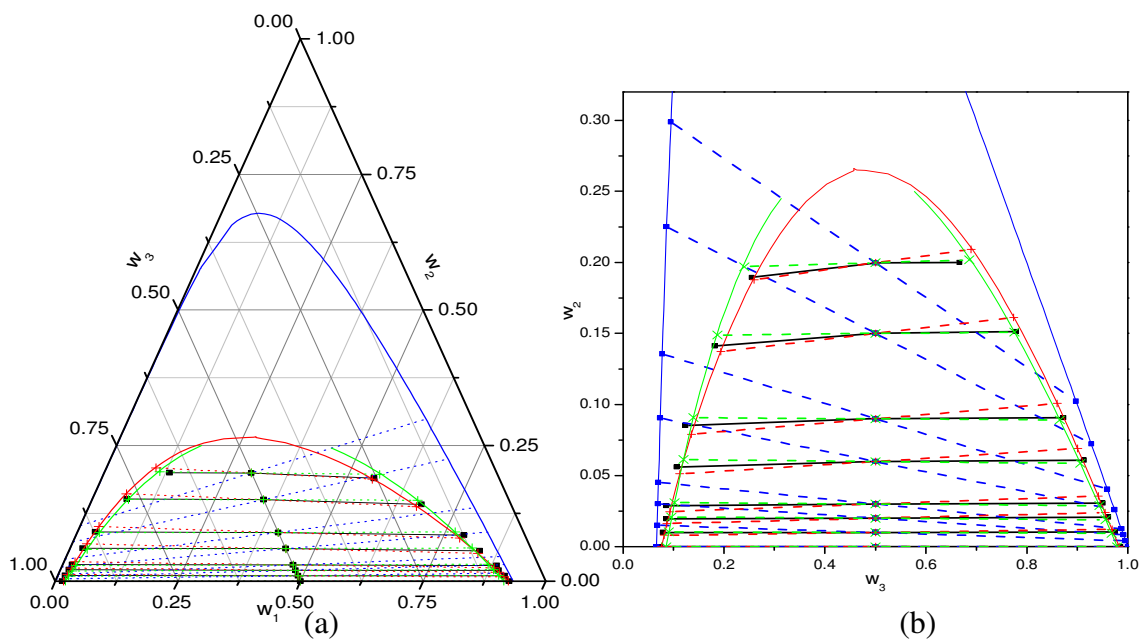


Figura B. 5 - Óleo Pré-tratado de algodão (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

3 - Sistemas com Óleo de Algodão Refinado

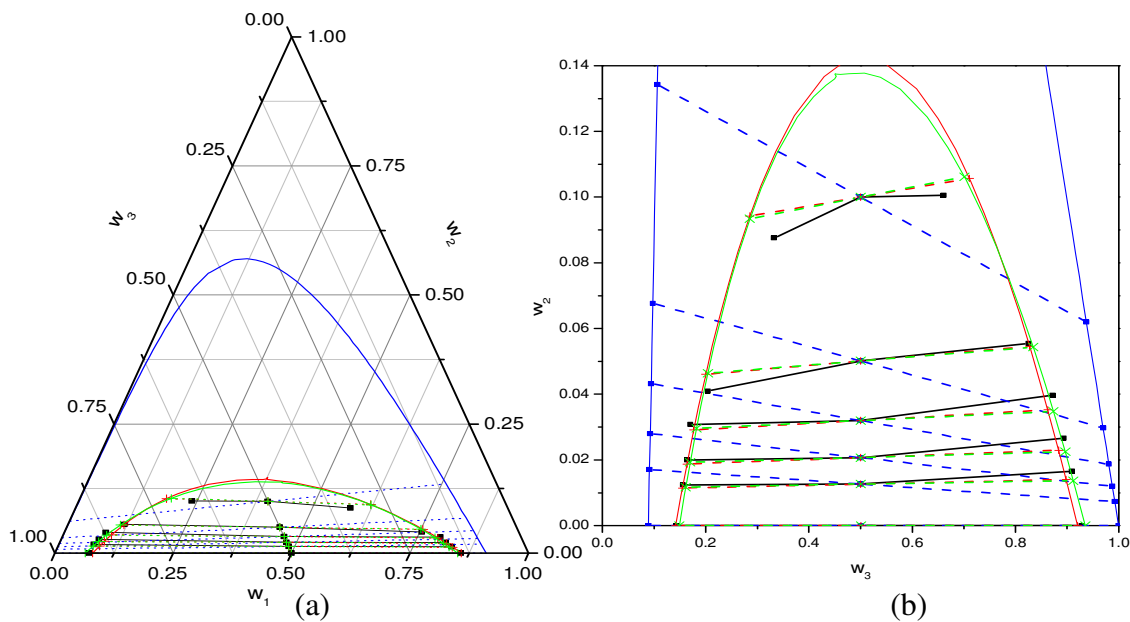


Figura B.6 - Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

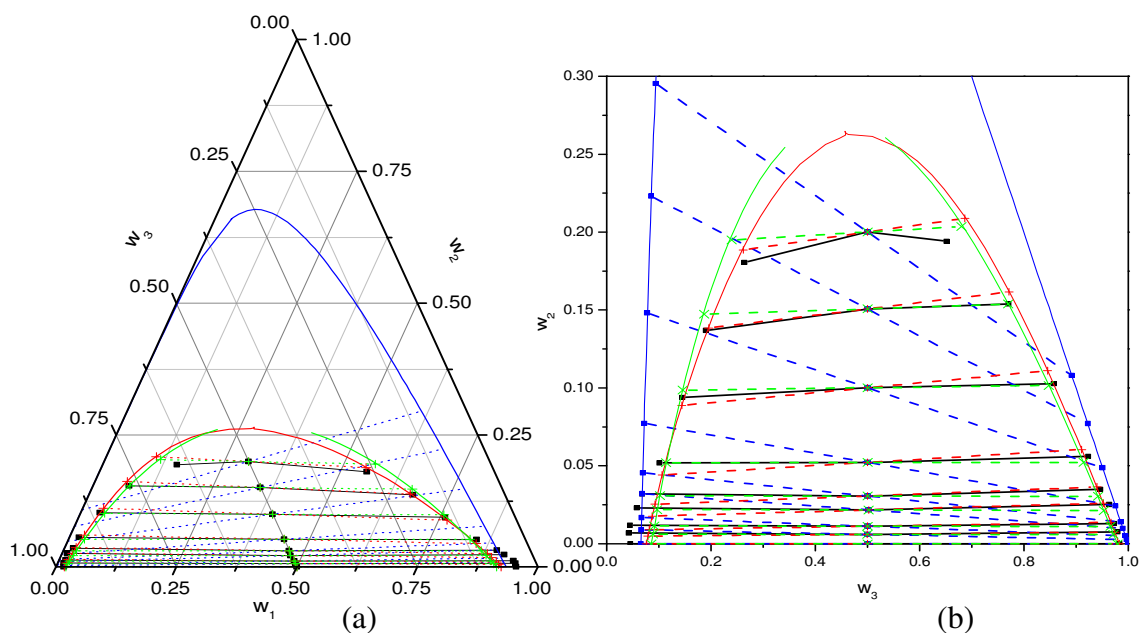


Figura B.7 - Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

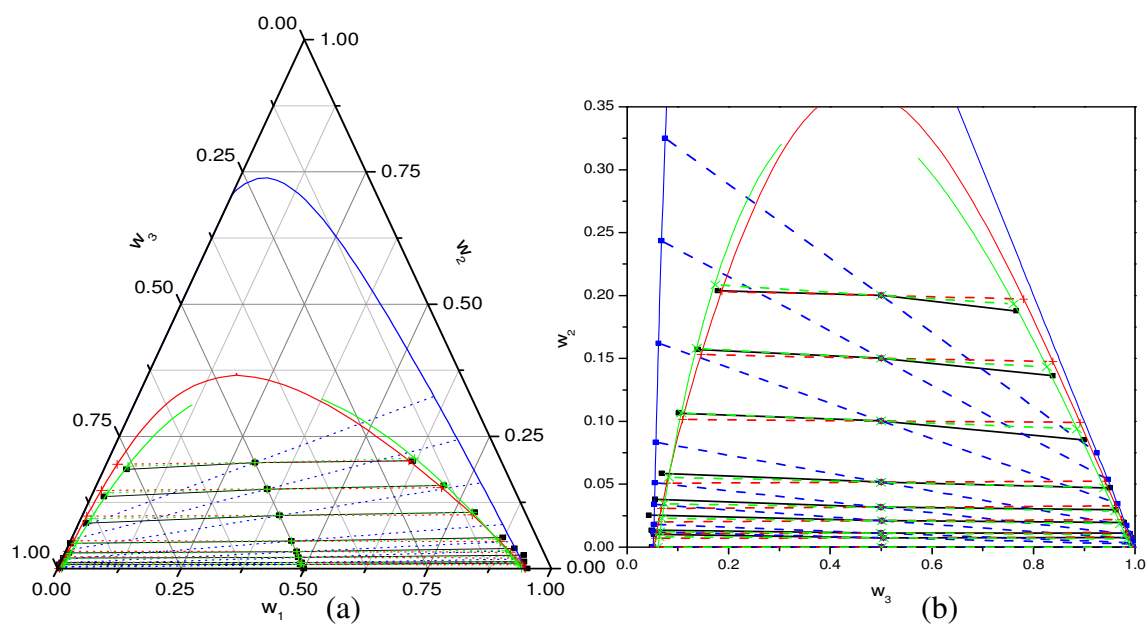


Figura B.8- Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

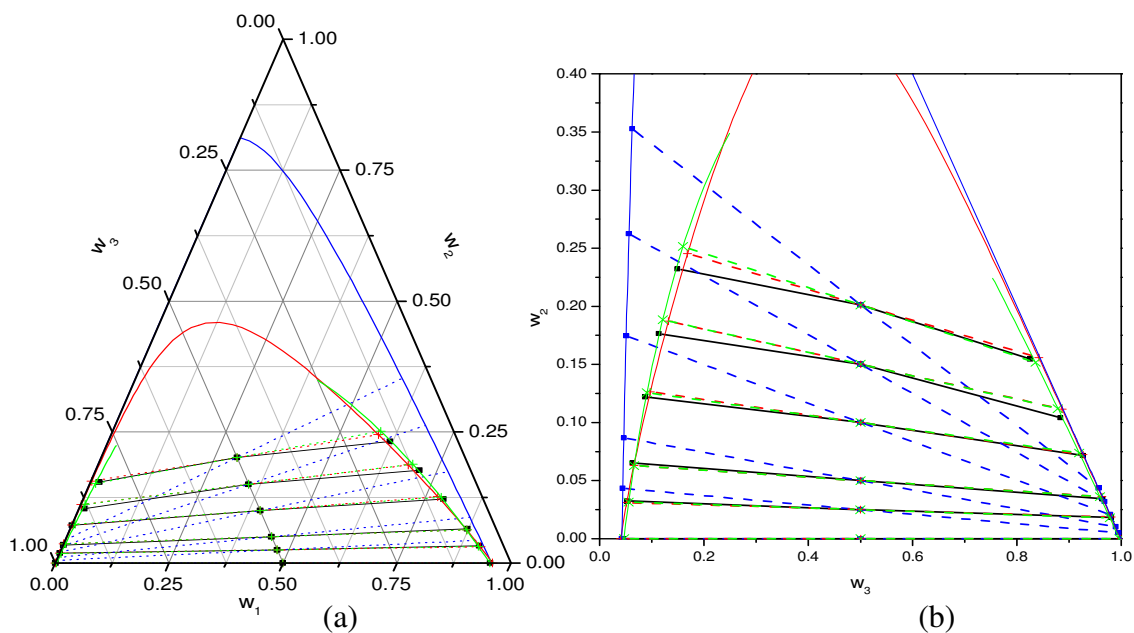


Figura B.9 - Óleo de algodão Refinado (1) + Ácido Linoléico (2) + [82%etanol+18%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

4 - Sistemas com Óleo de Alho

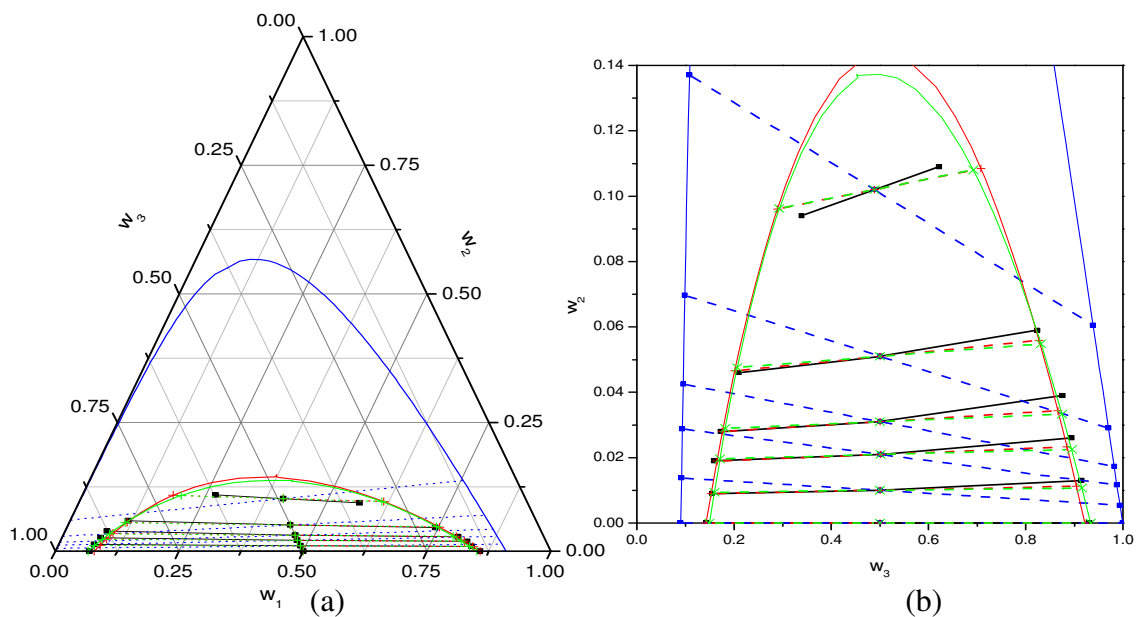


Figura B.10 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

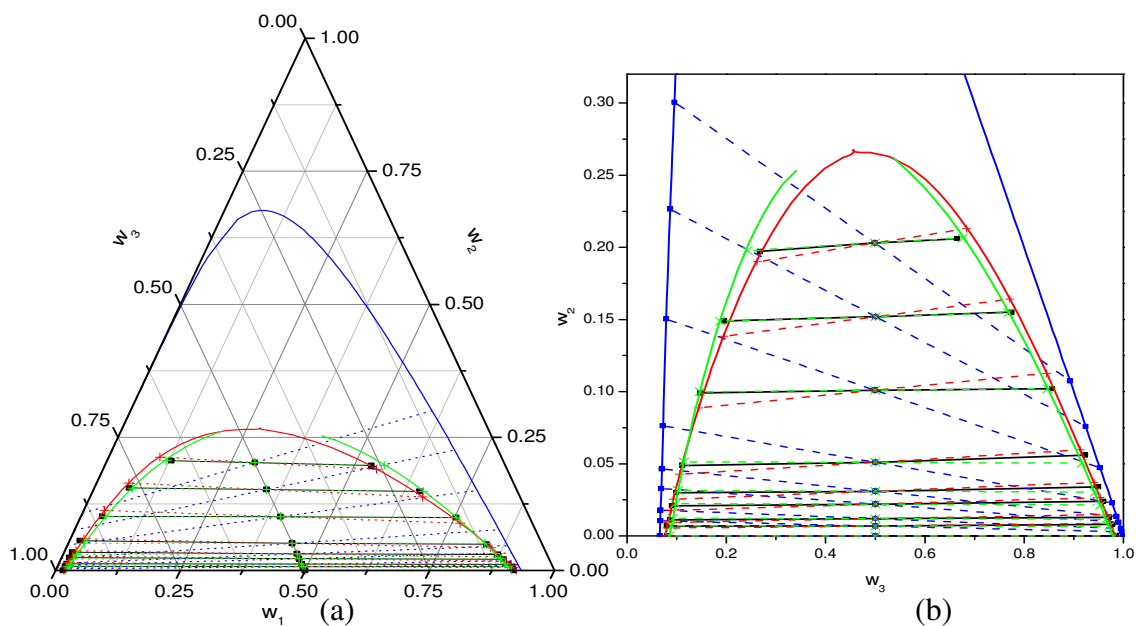


Figura B.11 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

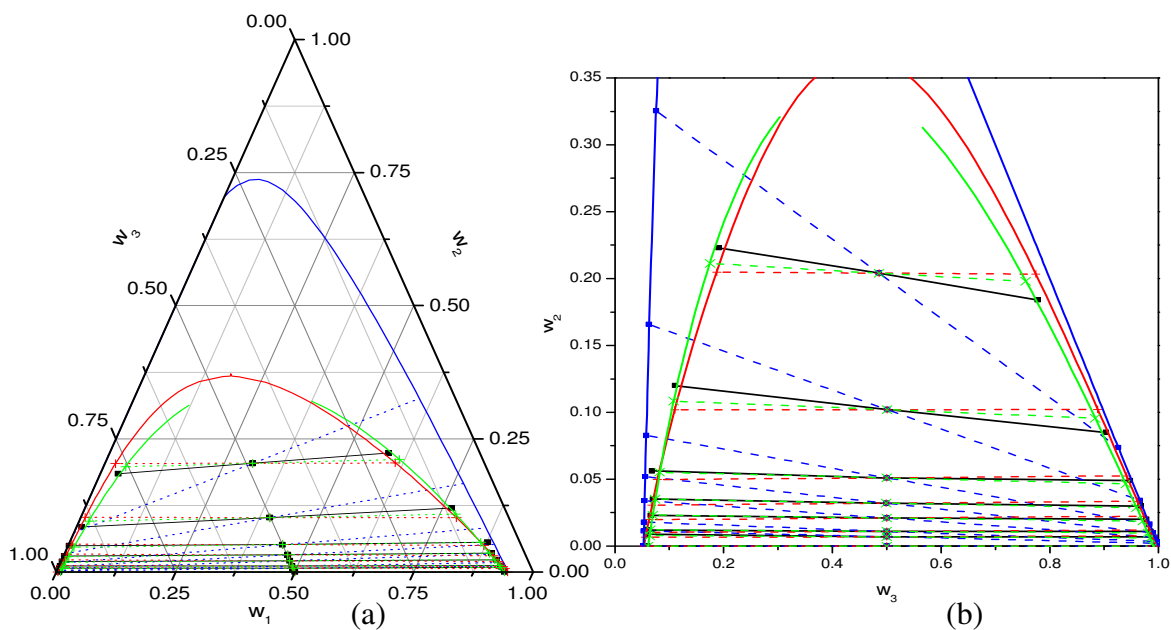


Figura B.12 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

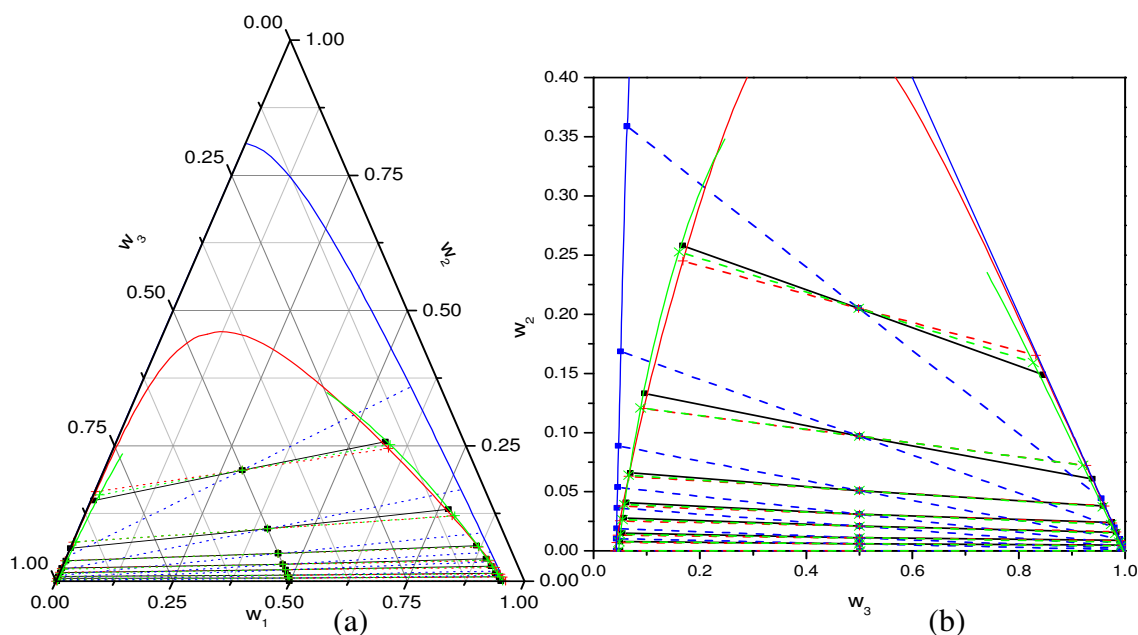


Figura B.13 - Óleo de Alho (1) + Ácido Linoléico (2) + [82%etanol+18%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

5 - Sistemas com Óleo de Amendoim

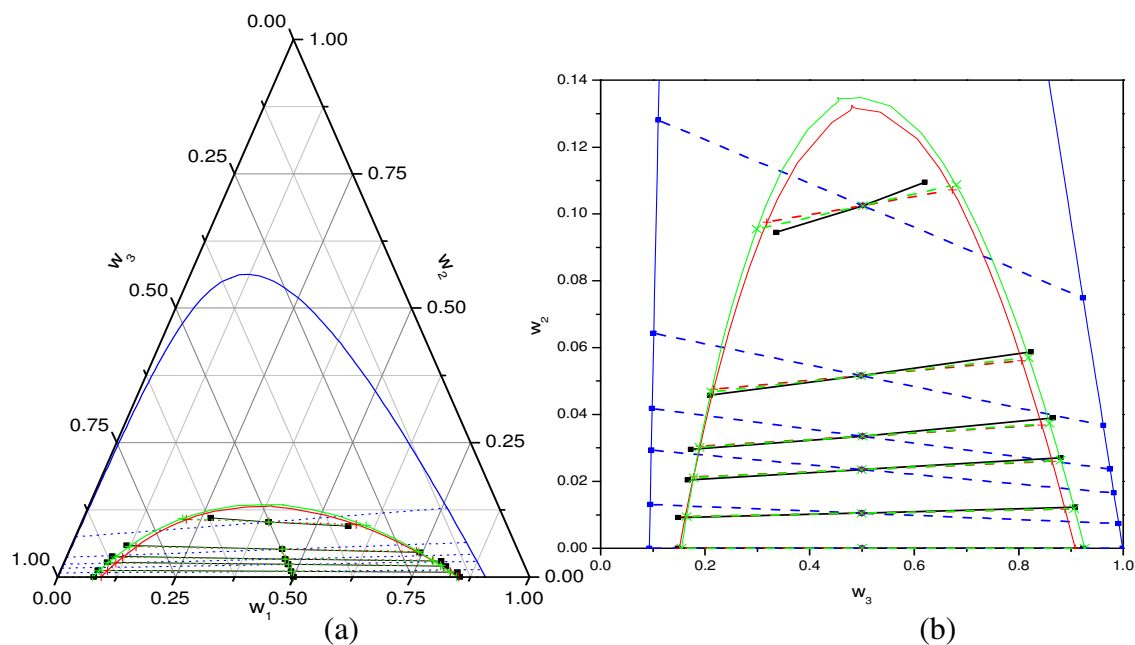


Figura B.14 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

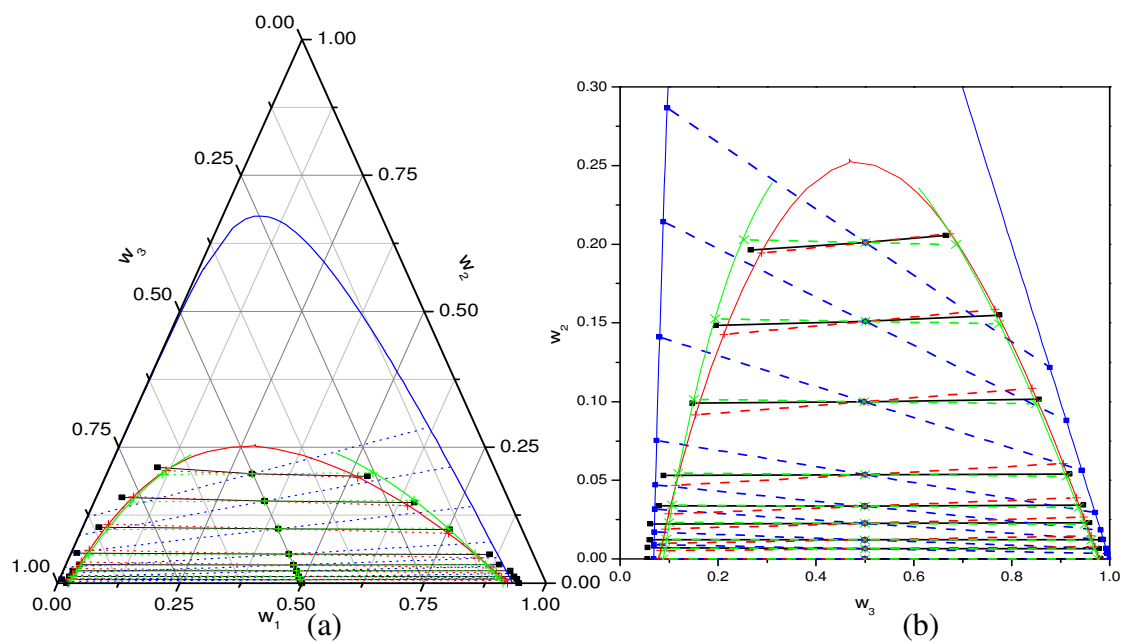


Figura B.15 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

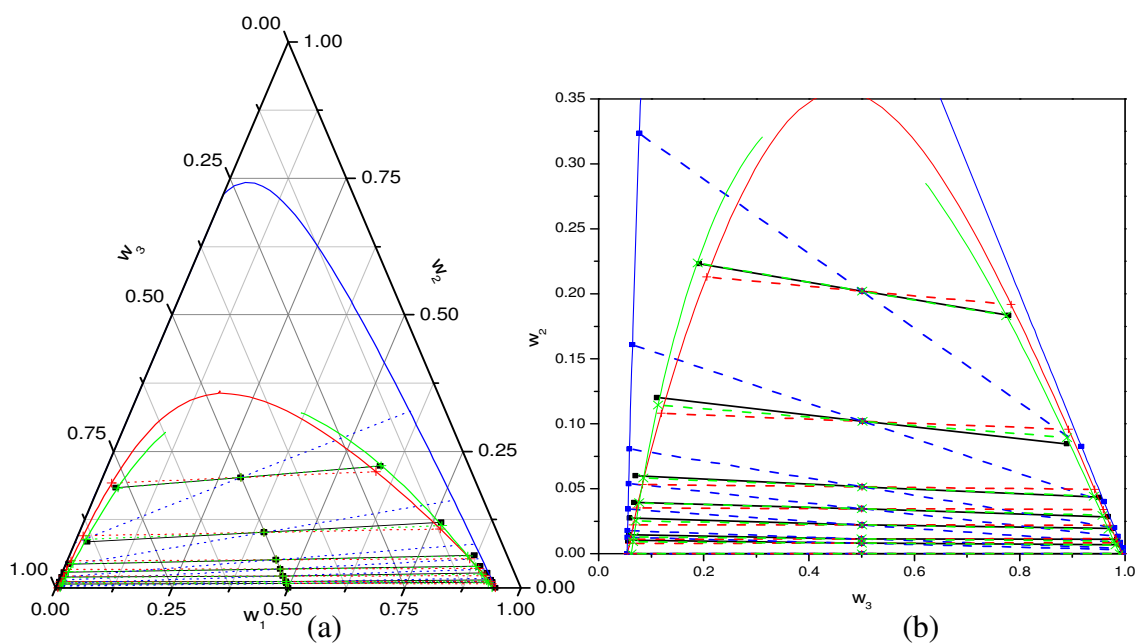


Figura B.16 - Óleo de Amendoim (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

6 - Sistemas com Óleo de Farelo de Arroz

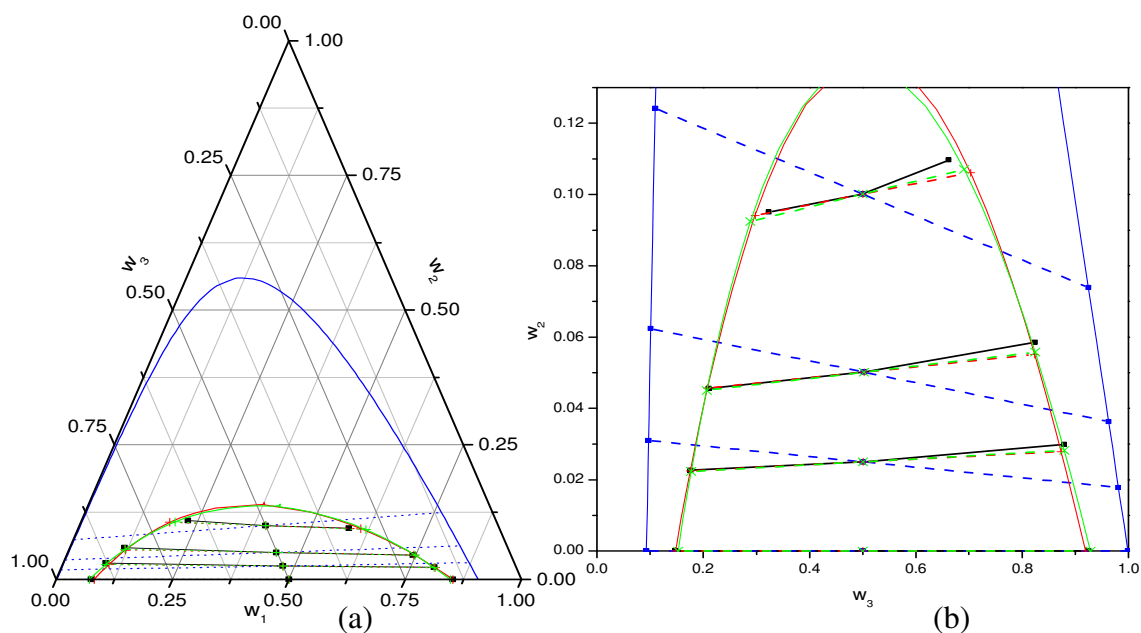


Figura B.17 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

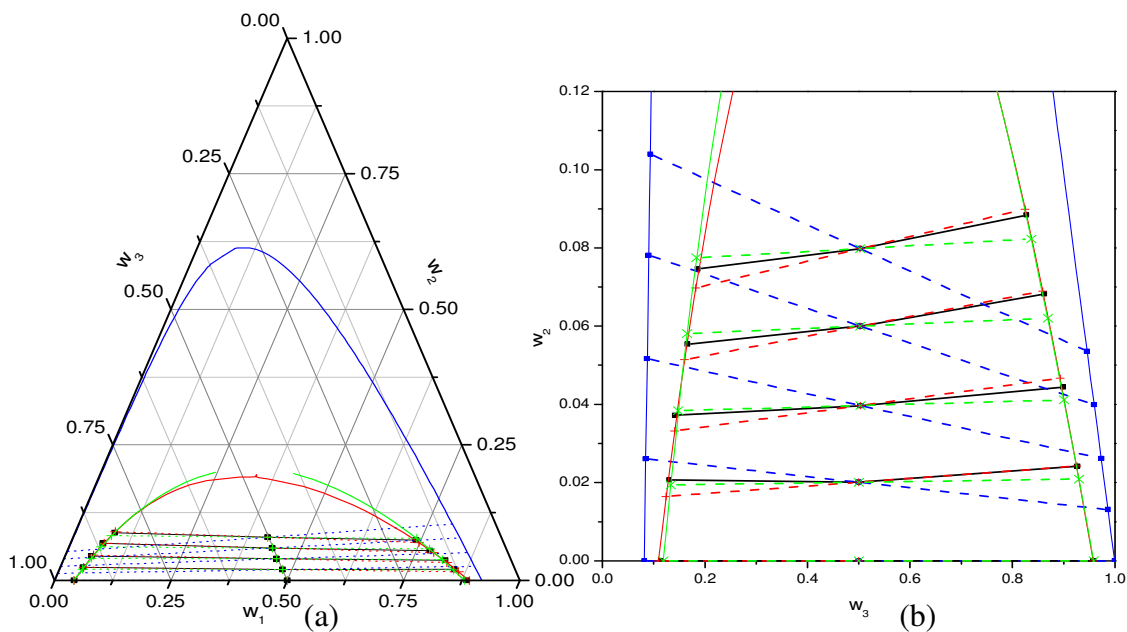


Figura B.18 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [98%etanol+2%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

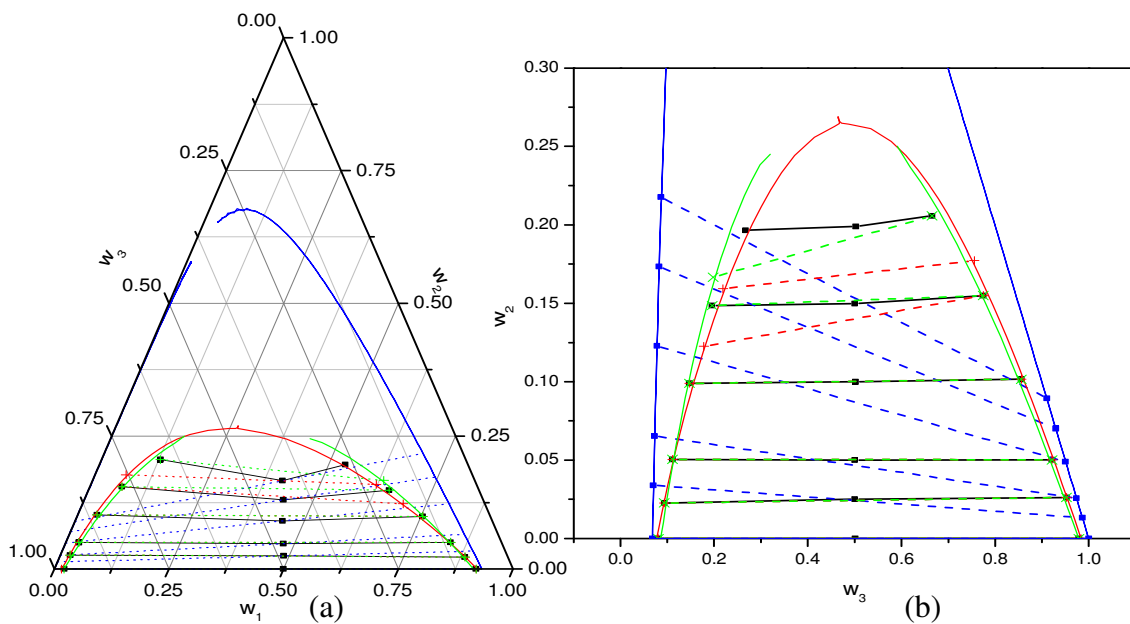


Figura B.19 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

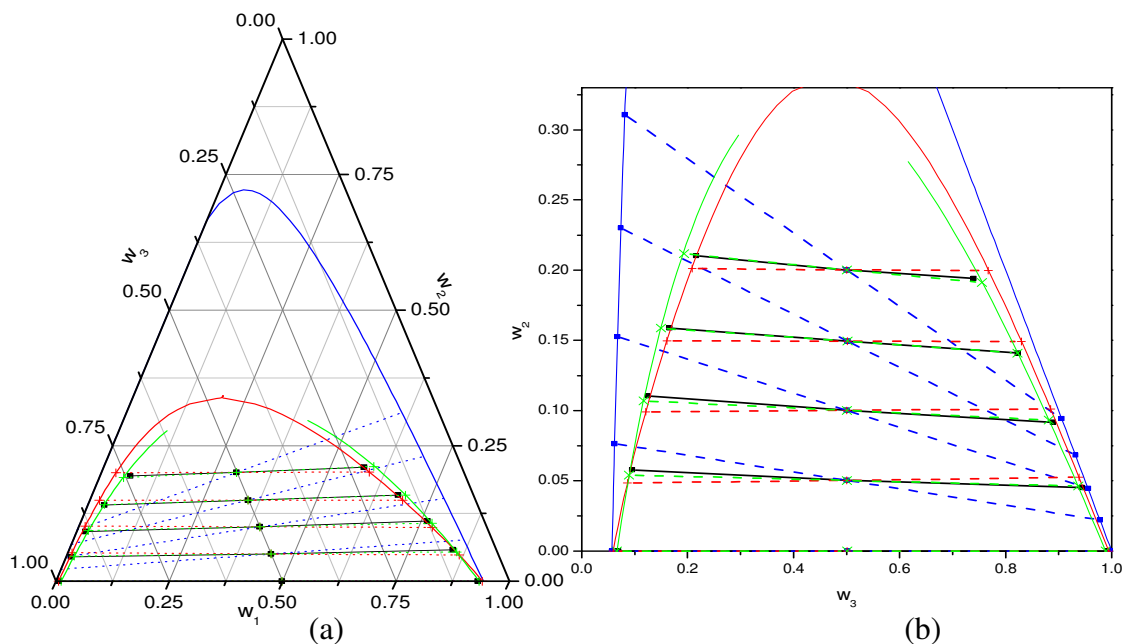


Figura B.20 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [90%etanol+10%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

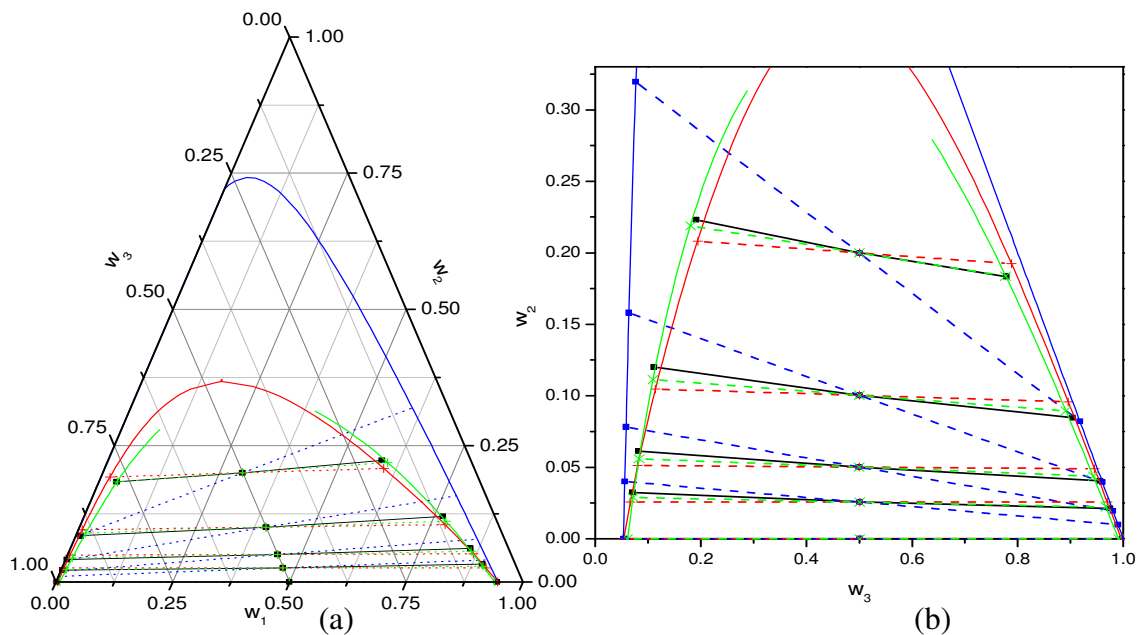


Figura B.21 - Óleo de farelo de Arroz (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

7 - Sistemas com Óleo de Babaçu

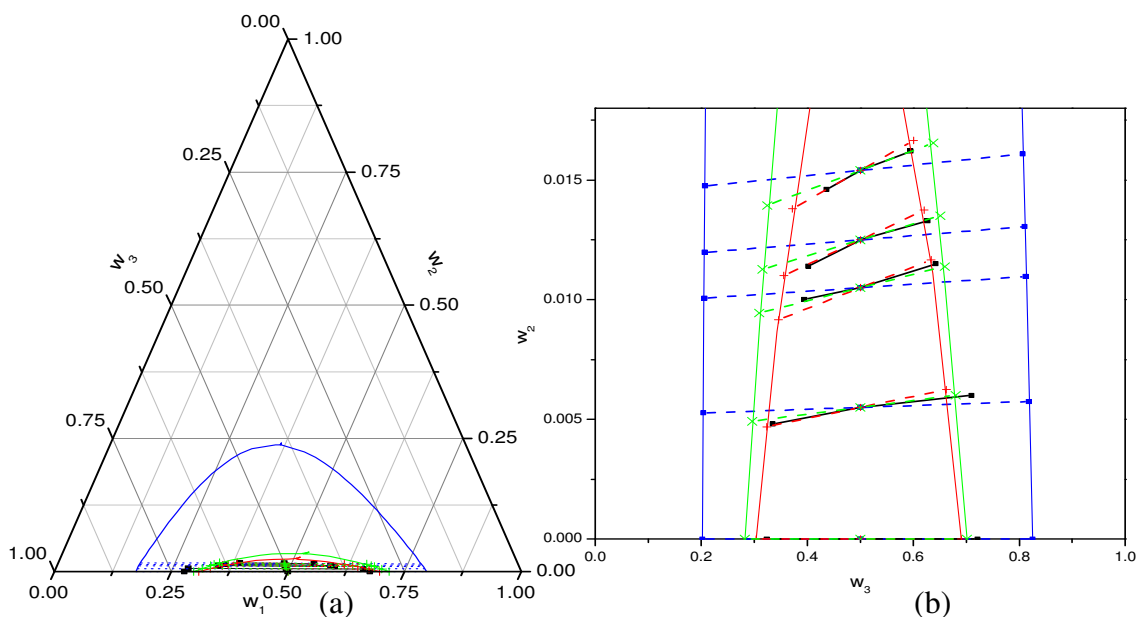


Figura B.22 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Láurico (2) + [99,8%etanol+0,2%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

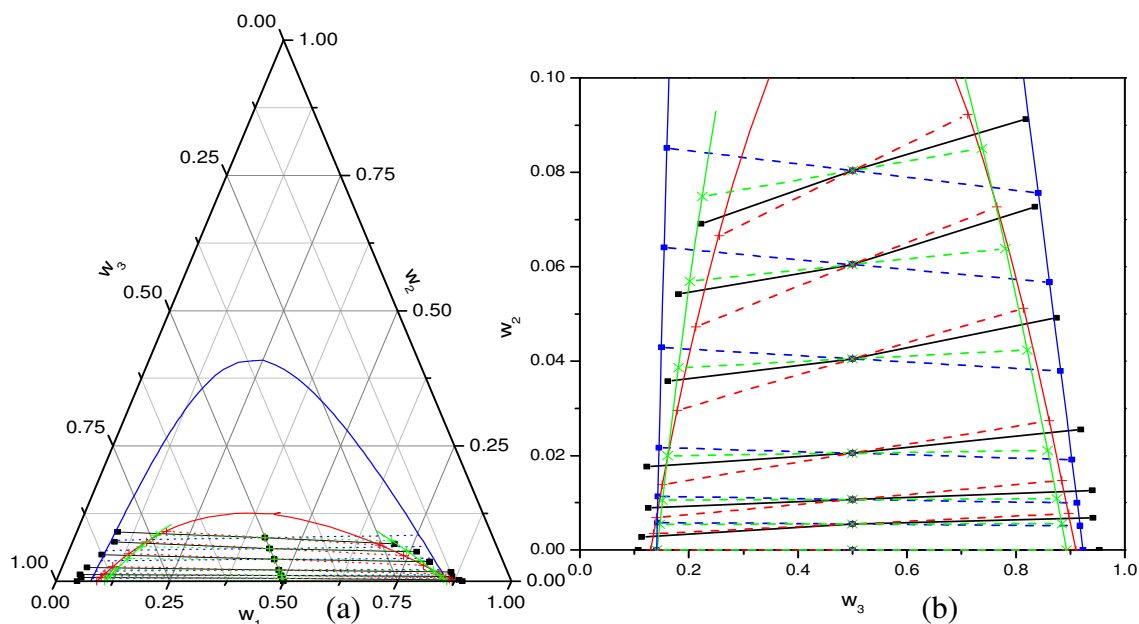


Figura B.23 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Láurico (2) + [95%etanol+5%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

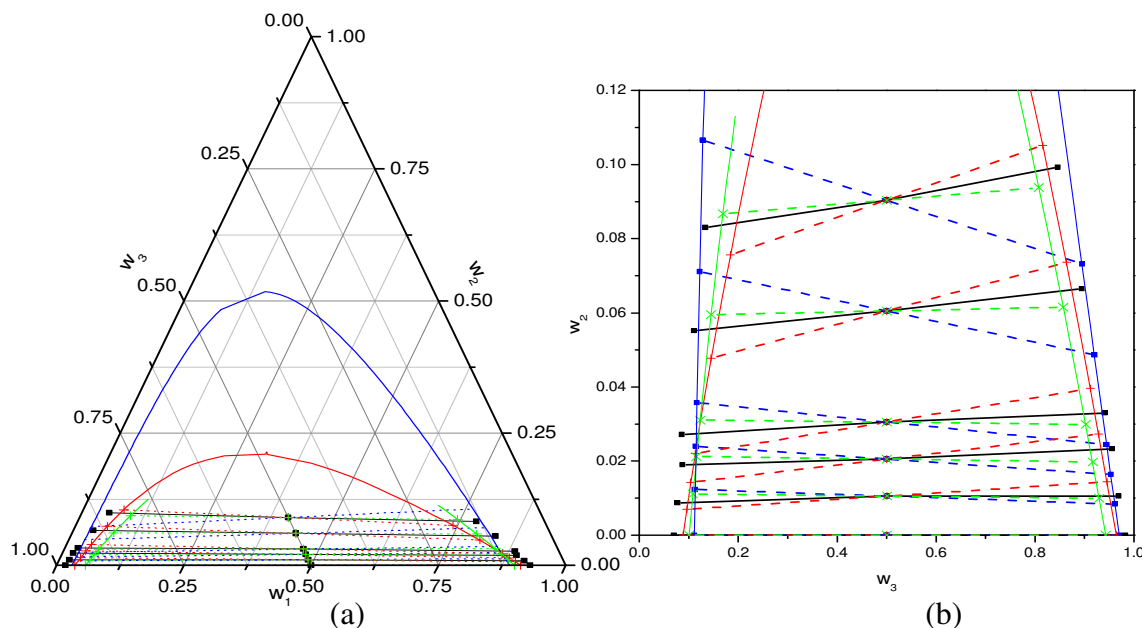


Figura B.24 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Láurico (2) + [90%etanol+10%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

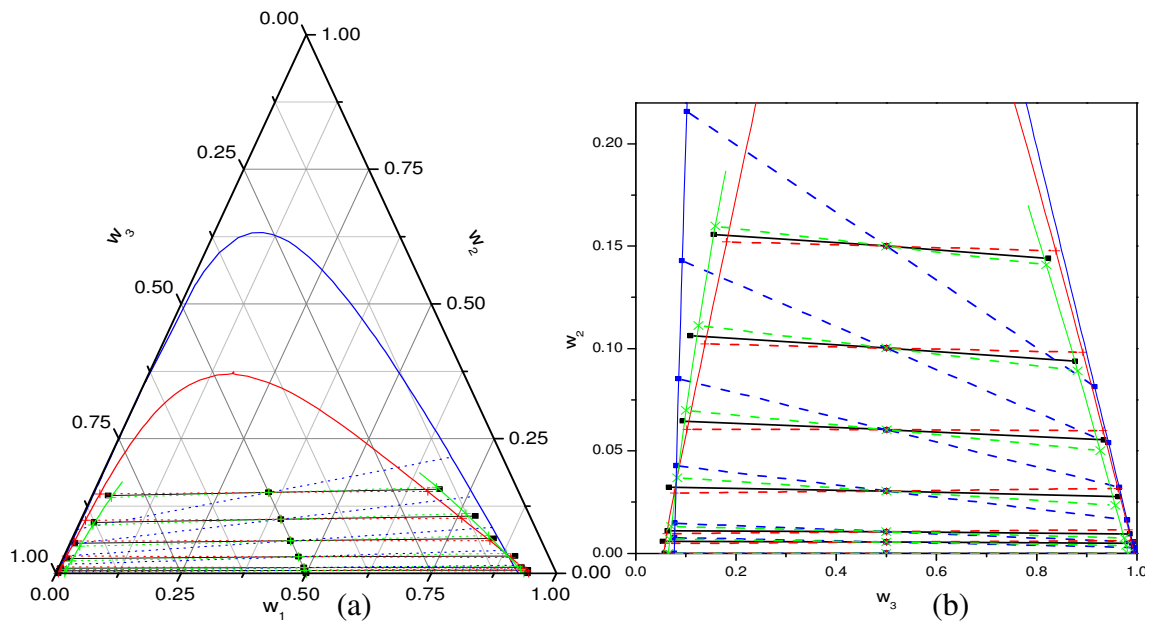


Figura B.25 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Láurico (2) + [80%etanol+20%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

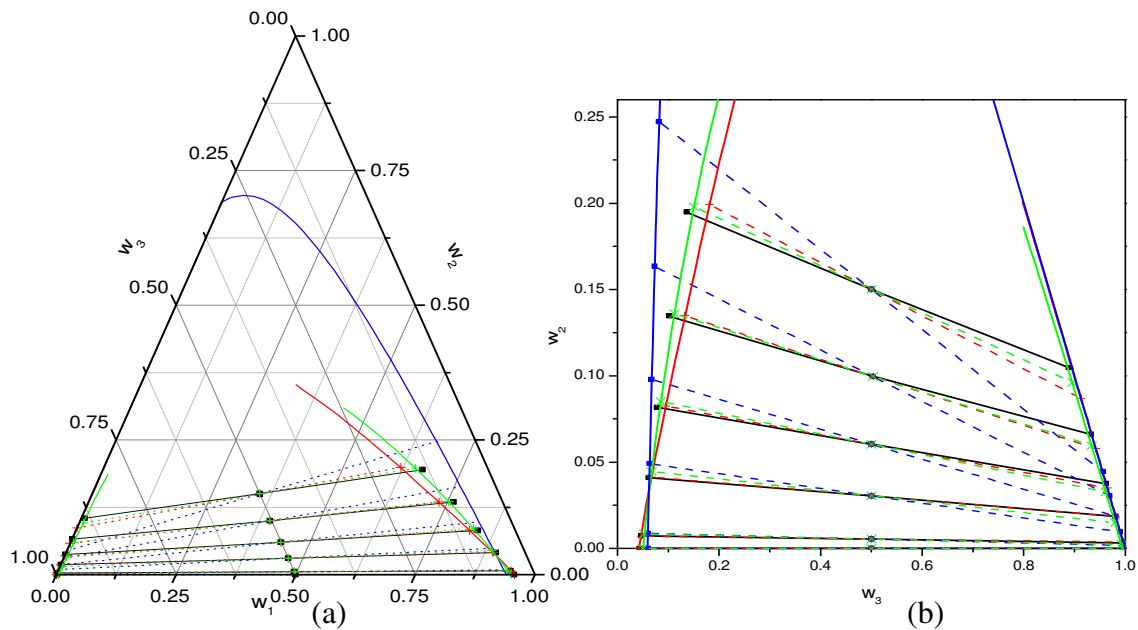


Figura B.26 - Óleo de Babaçu (1) + Ácido Láurico (2) + [70%etanol+30%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

8 - Sistemas com Óleo de canola

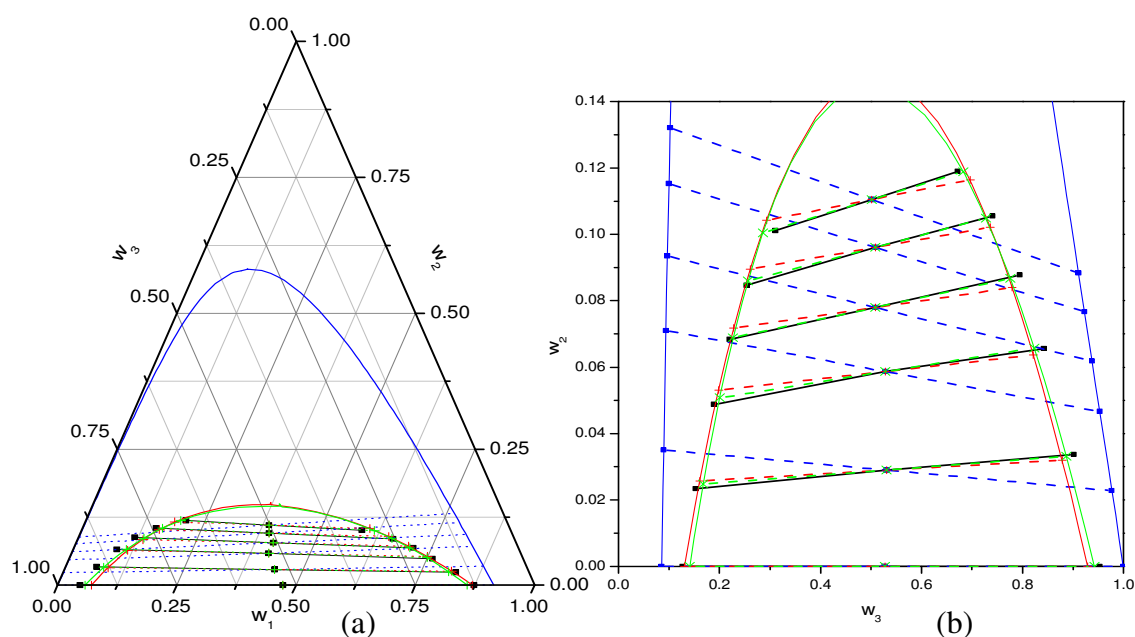


Figura B.27 - Óleo de canola (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 293,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

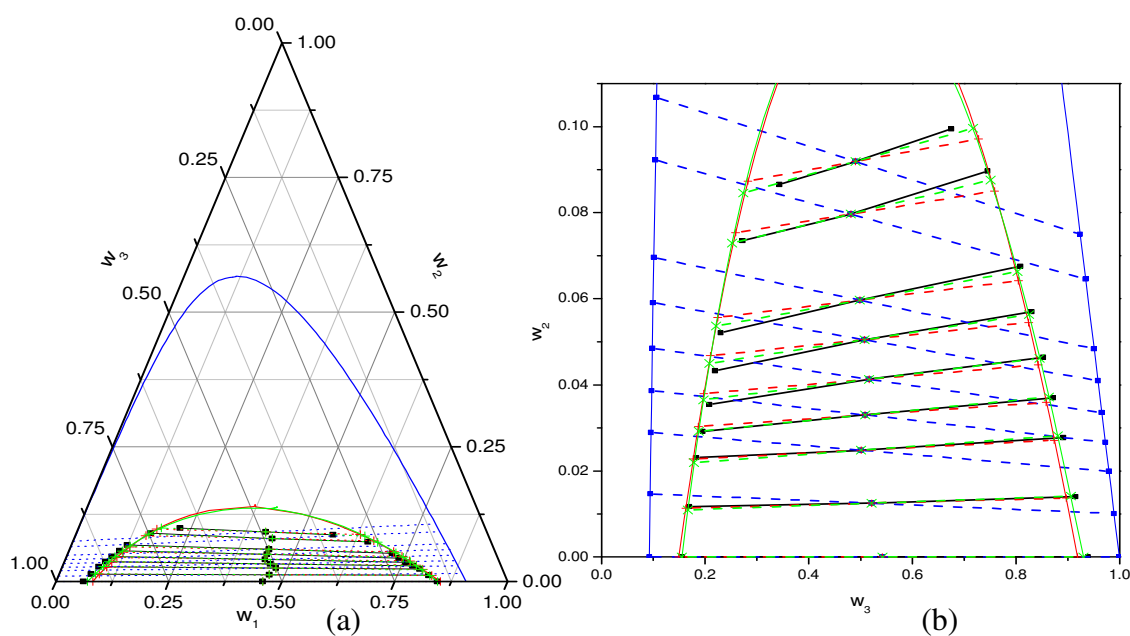


Figura B.28 - Óleo de canola (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

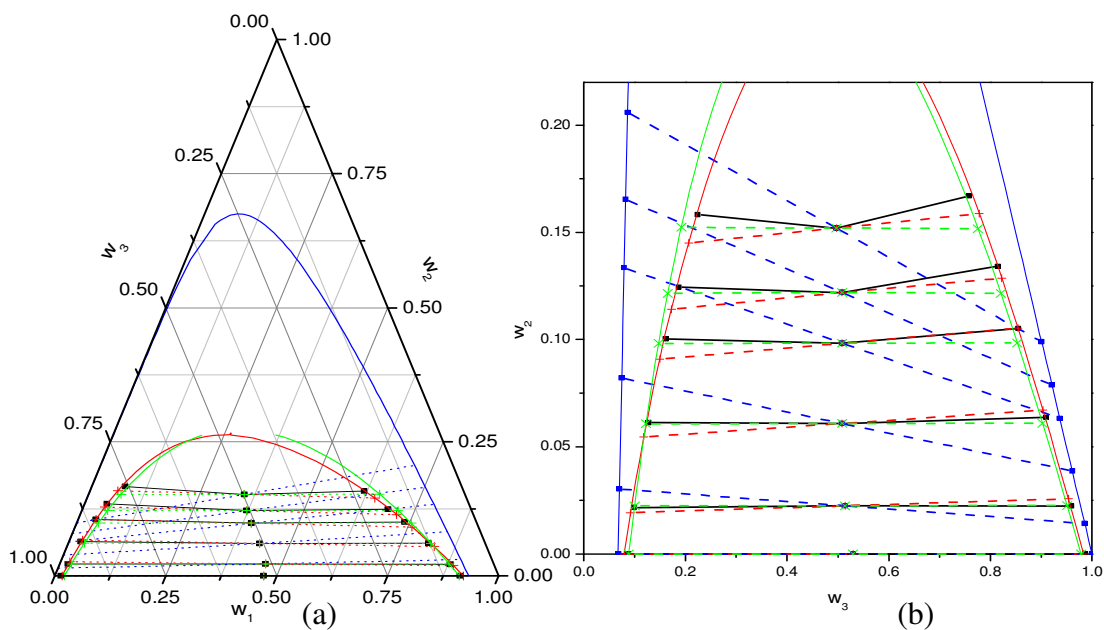


Figura B.29 - Óleo de canola (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol + 6%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

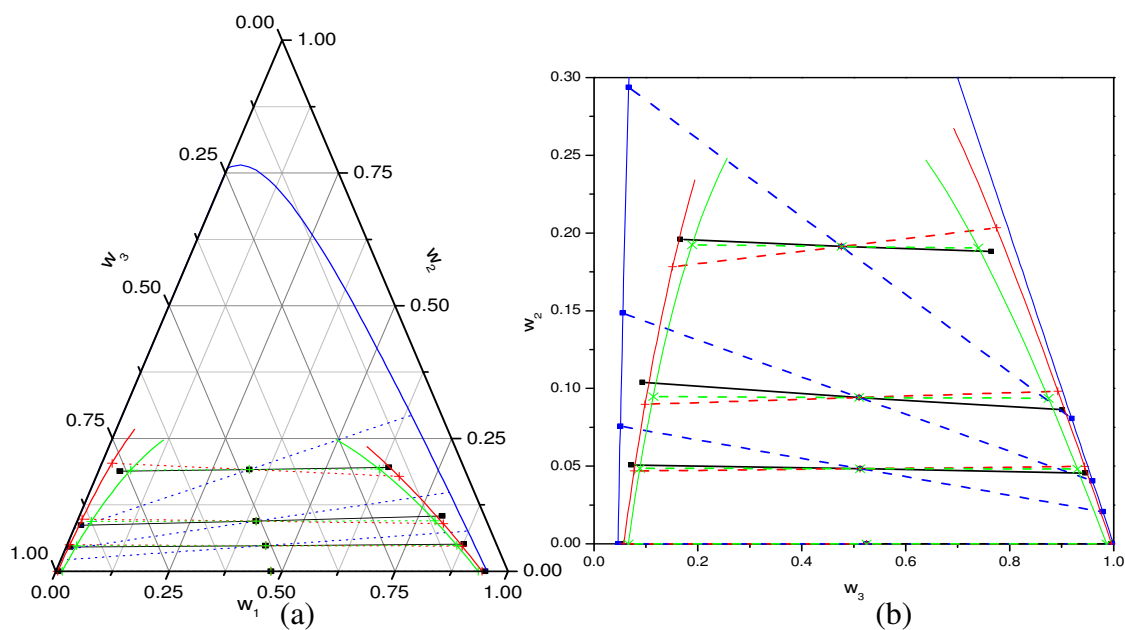


Figura B.30 - Óleo de canola (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 293,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

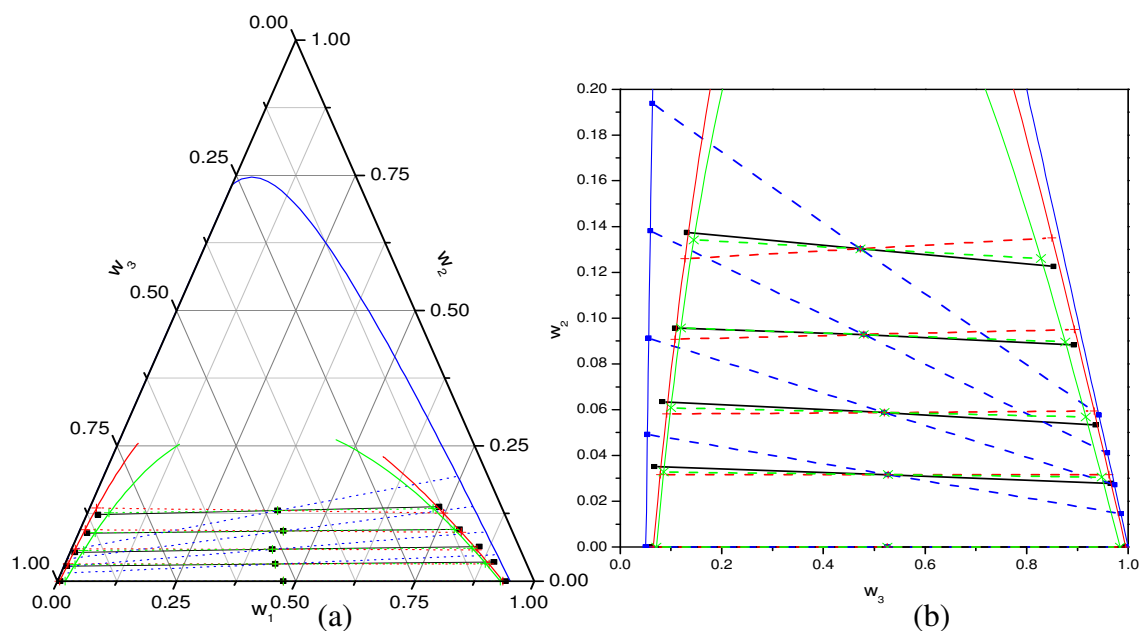


Figura B.31 - Óleo de canola (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

9 - Sistemas com Óleo de Castanha do Brasil

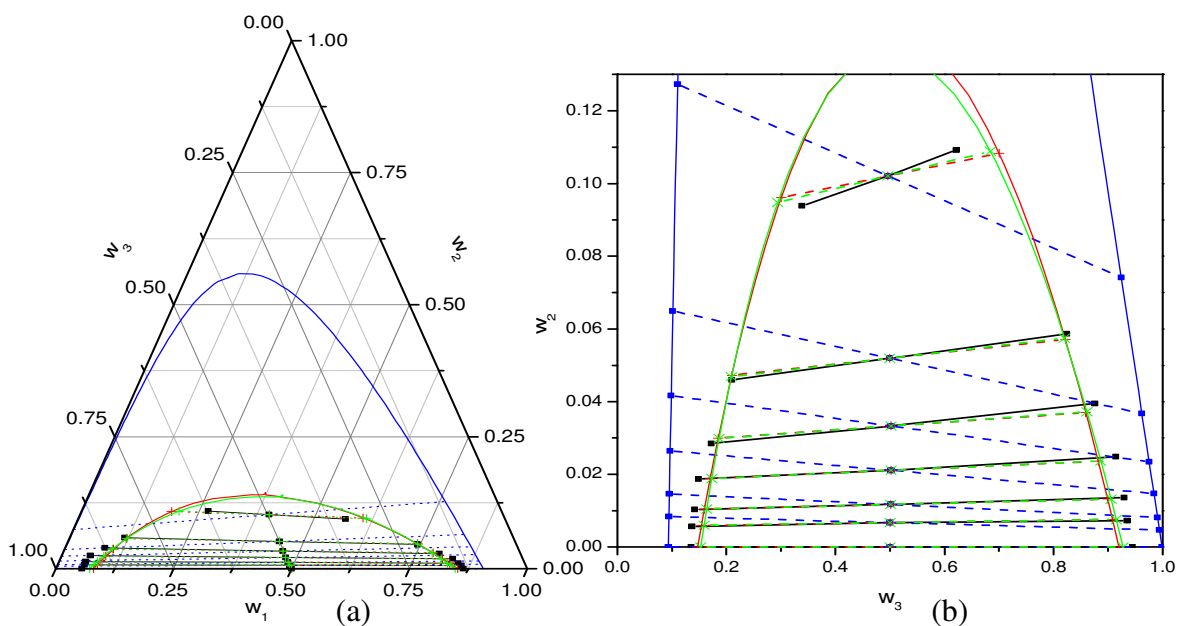


Figura B. 32 - Óleo de Castanha do BR (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

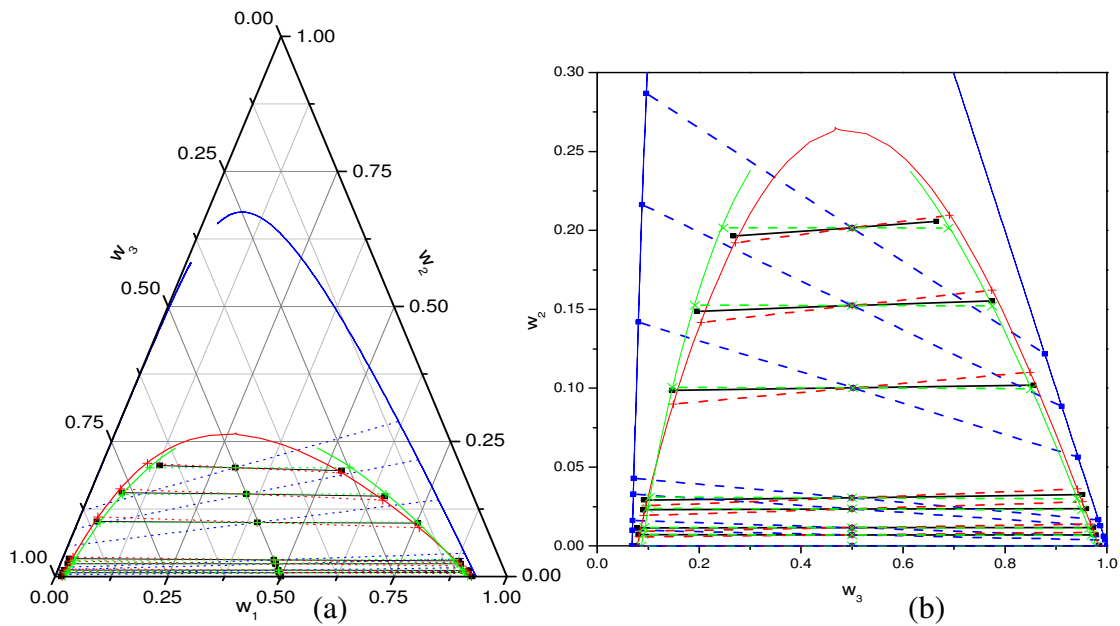


Figura B.33 - Óleo de Castanha do BR (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

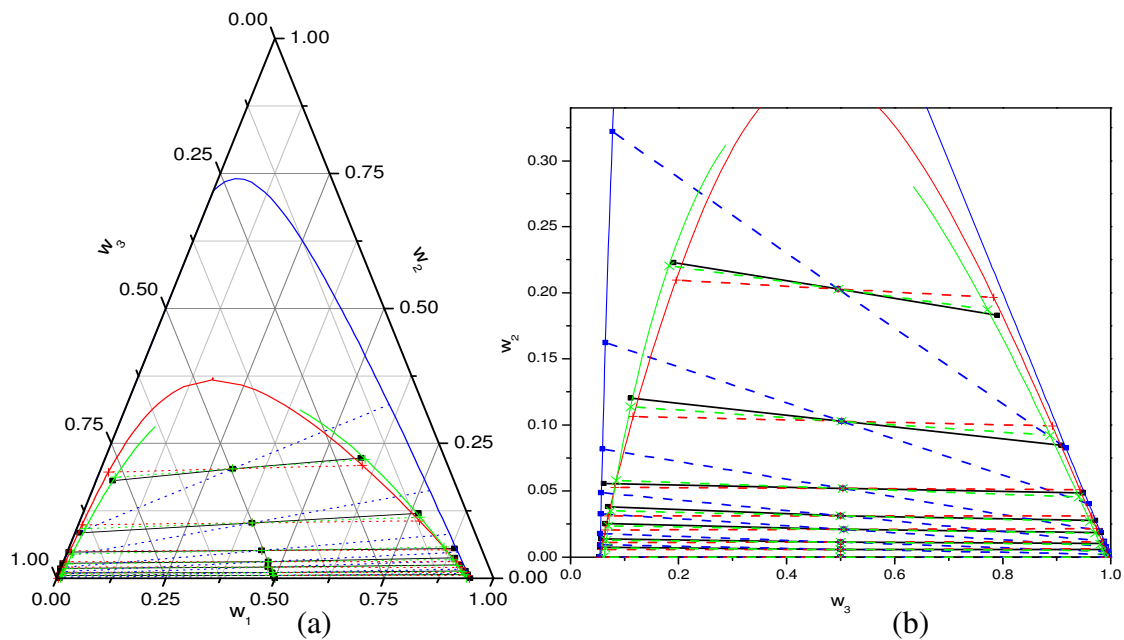


Figura B.34 - Óleo de Castanha do BR (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

10 - Sistemas com Óleo de Gergelim

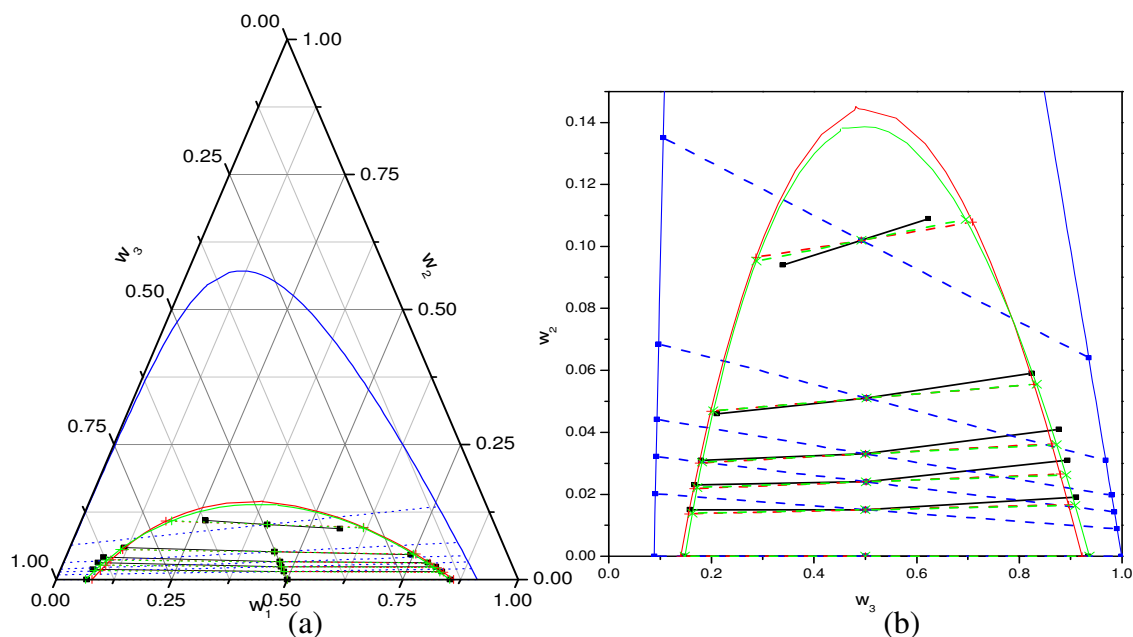


Figura B.35 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

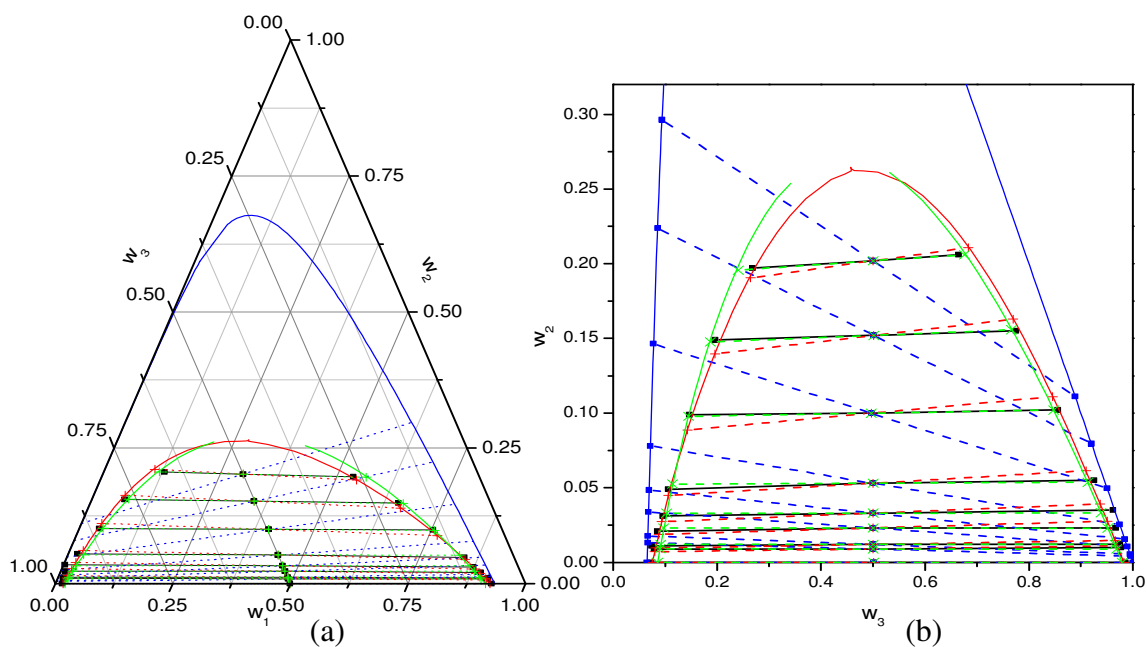


Figura B.36 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

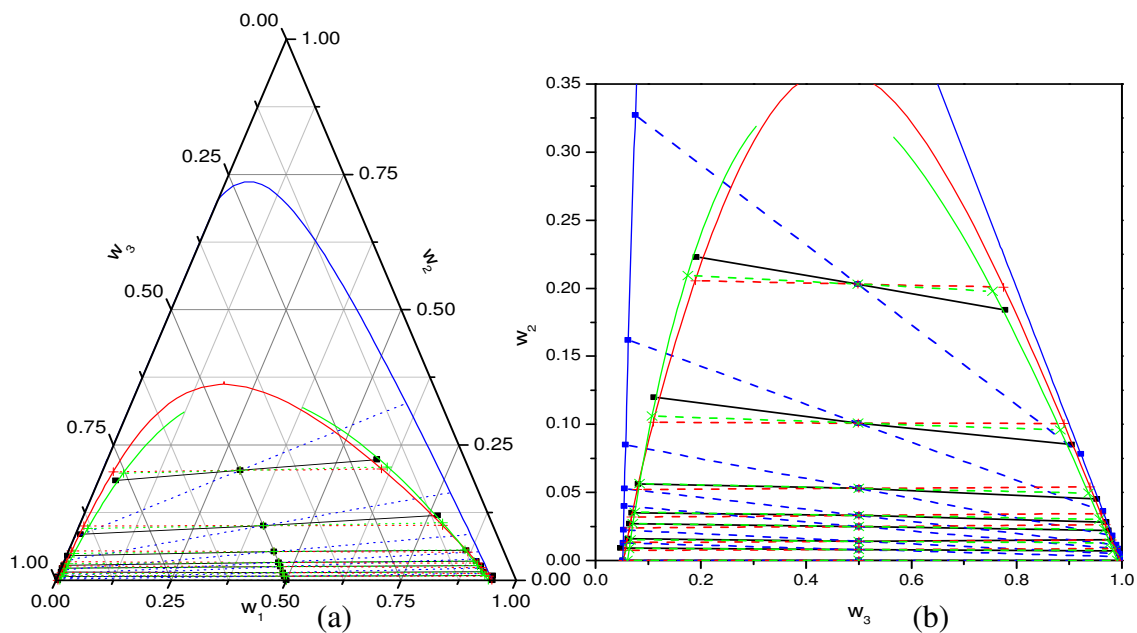


Figura B.37 - Óleo de Gergelim (1) + Ácido Linoléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

11 - Sistemas com Óleo de Girassol

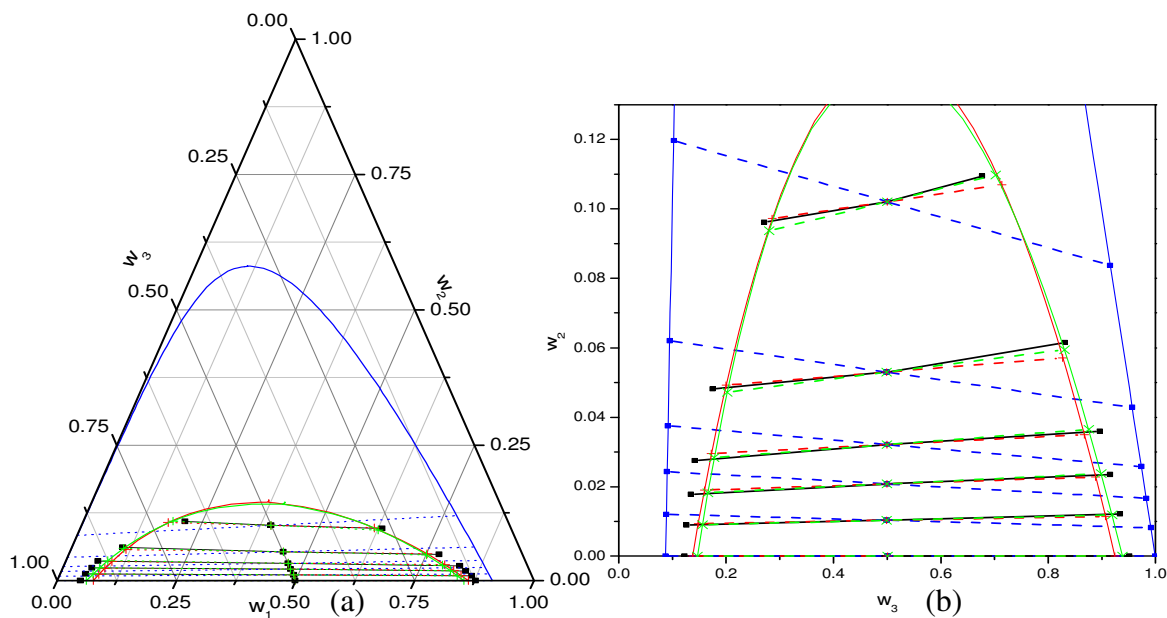


Figura B.38 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

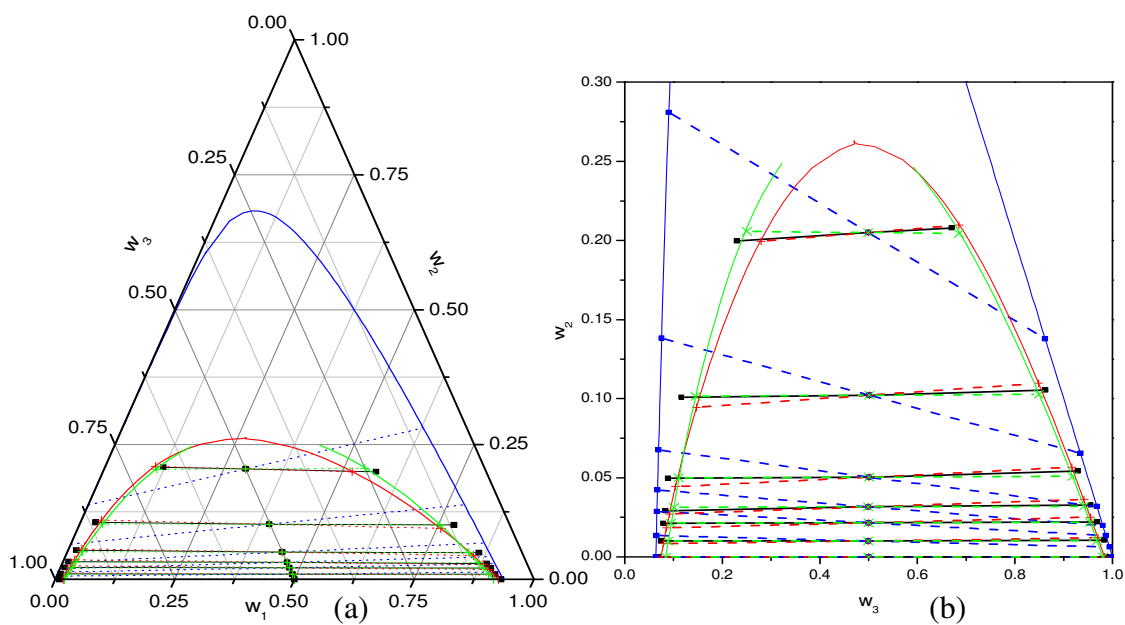


Figura B.39 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol + 6%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

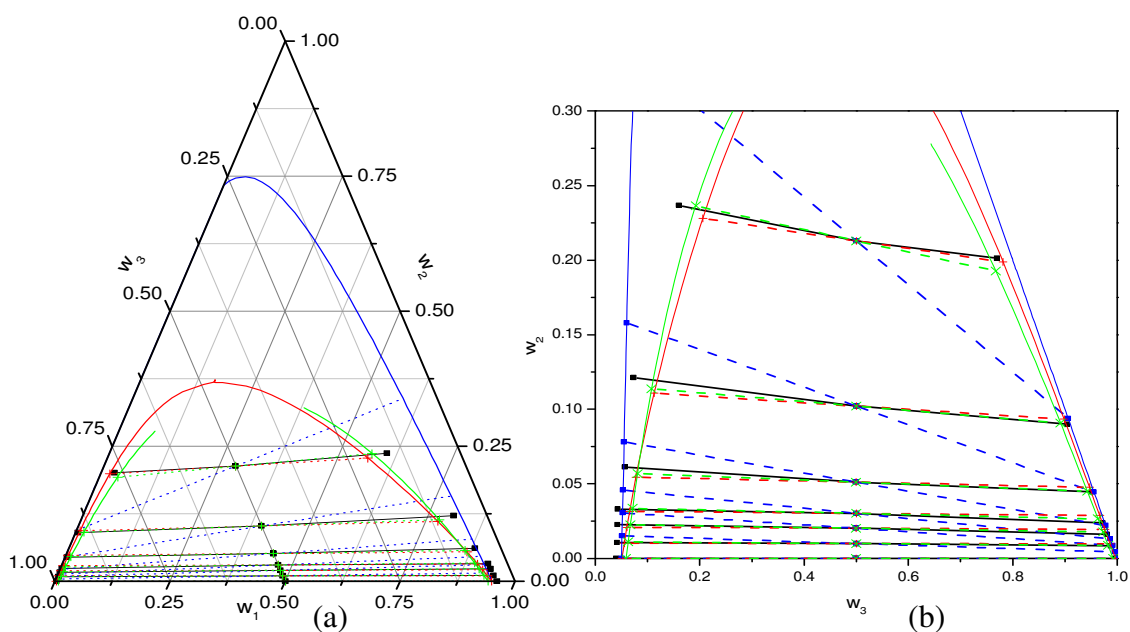


Figura B.40 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol + 12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

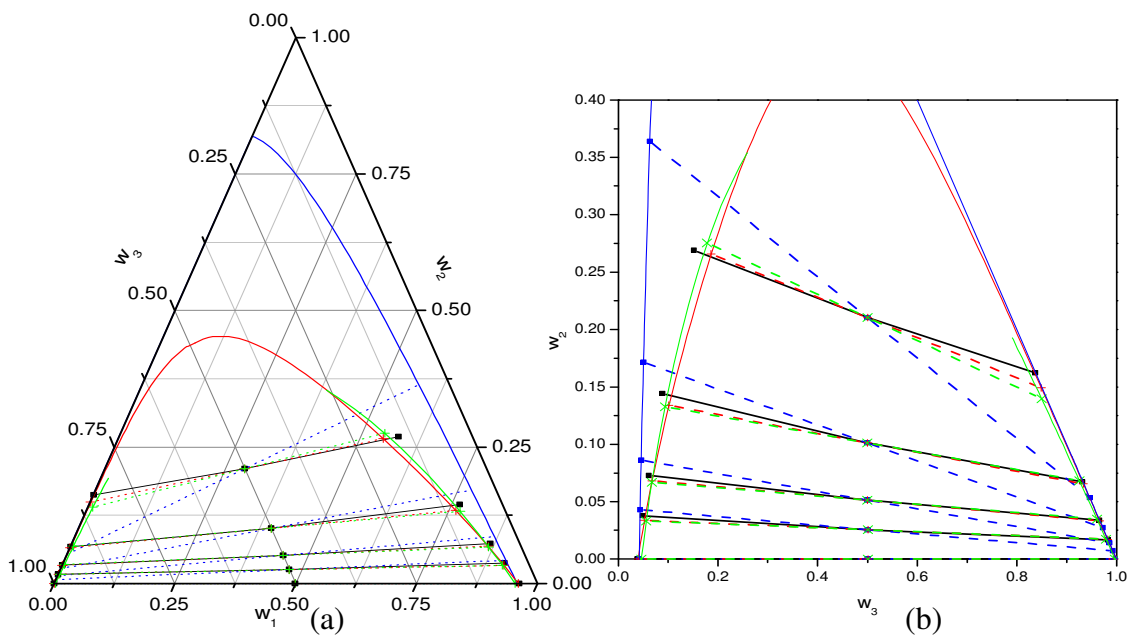


Figura B.41 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Oléico (2) + [82%etanol + 18%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

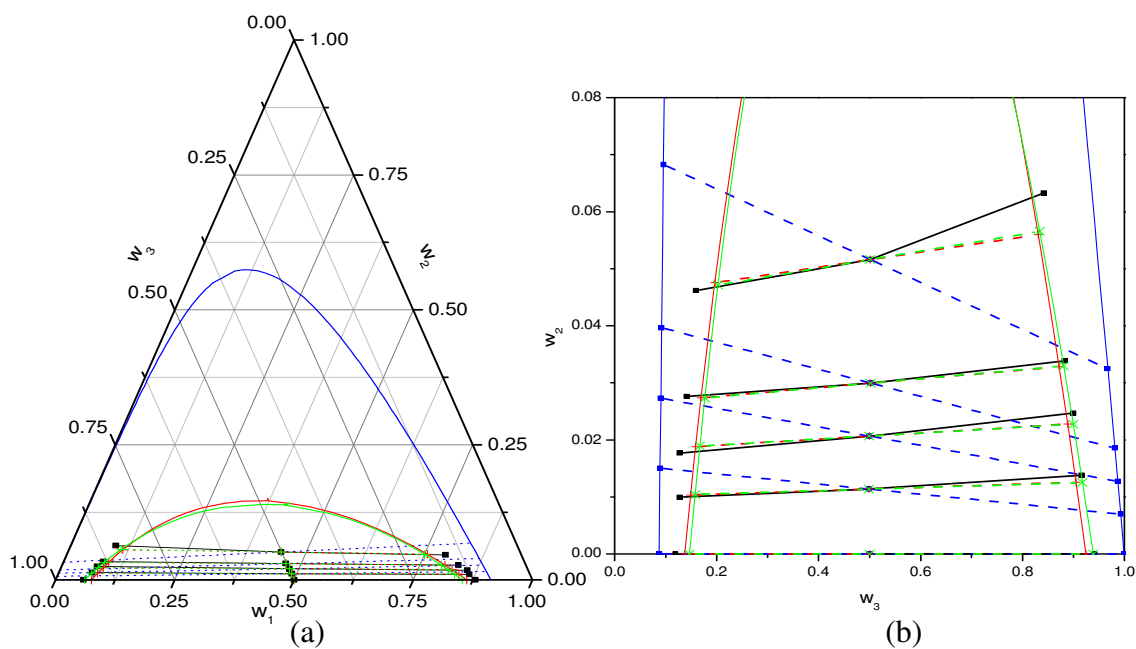


Figura B.42 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

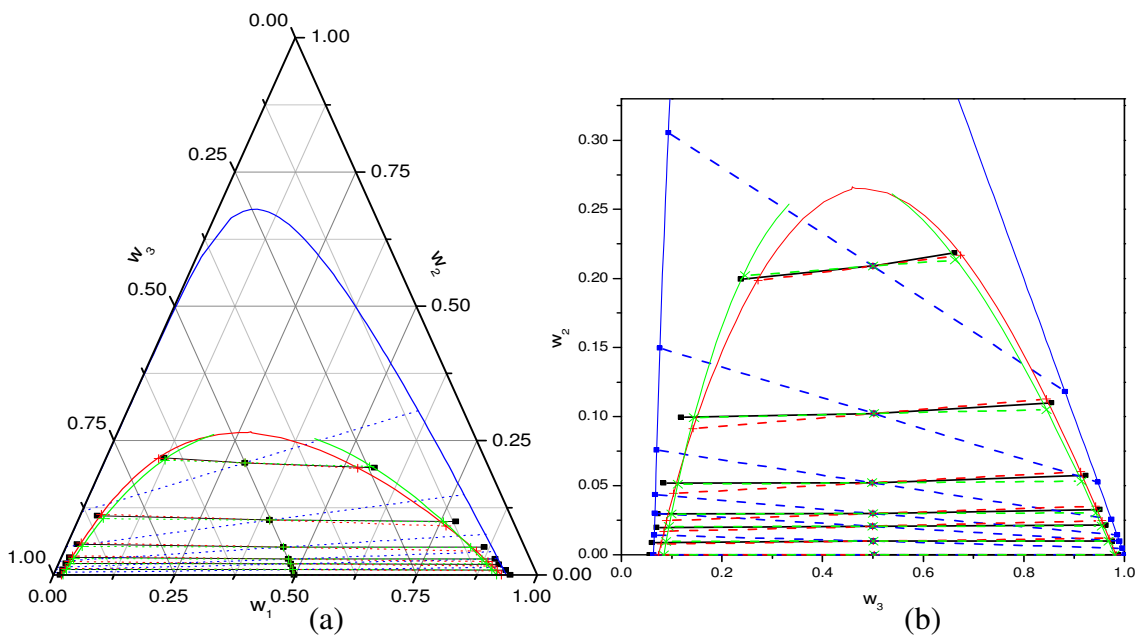


Figura B.43 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol + 6%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

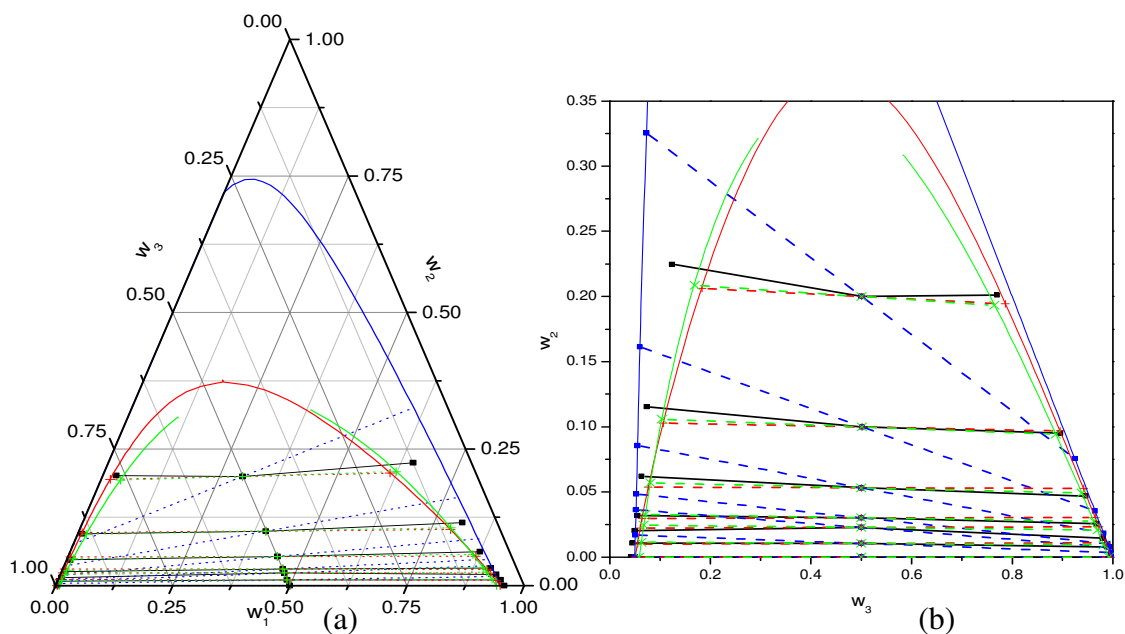


Figura B. 44 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [88%etanol + 12%Água] (3) a 298,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

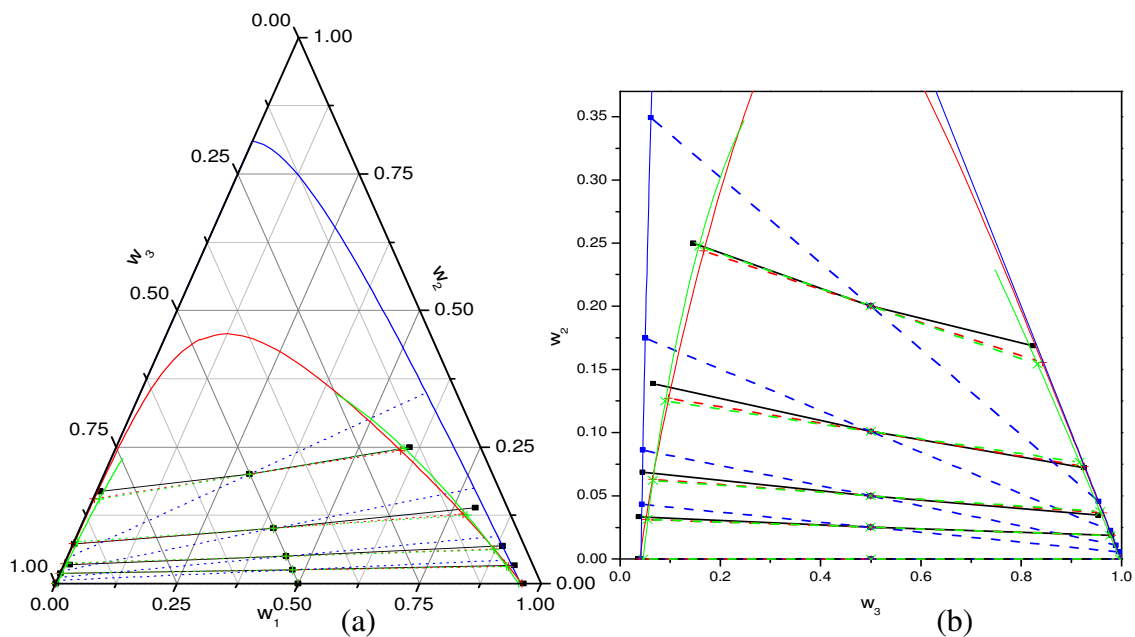


Figura B. 45 - Óleo de Girassol (1) + Ácido Linoléico (2) + [82%etanol + 18%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

12 - Sistemas com Óleo de Girassol 2

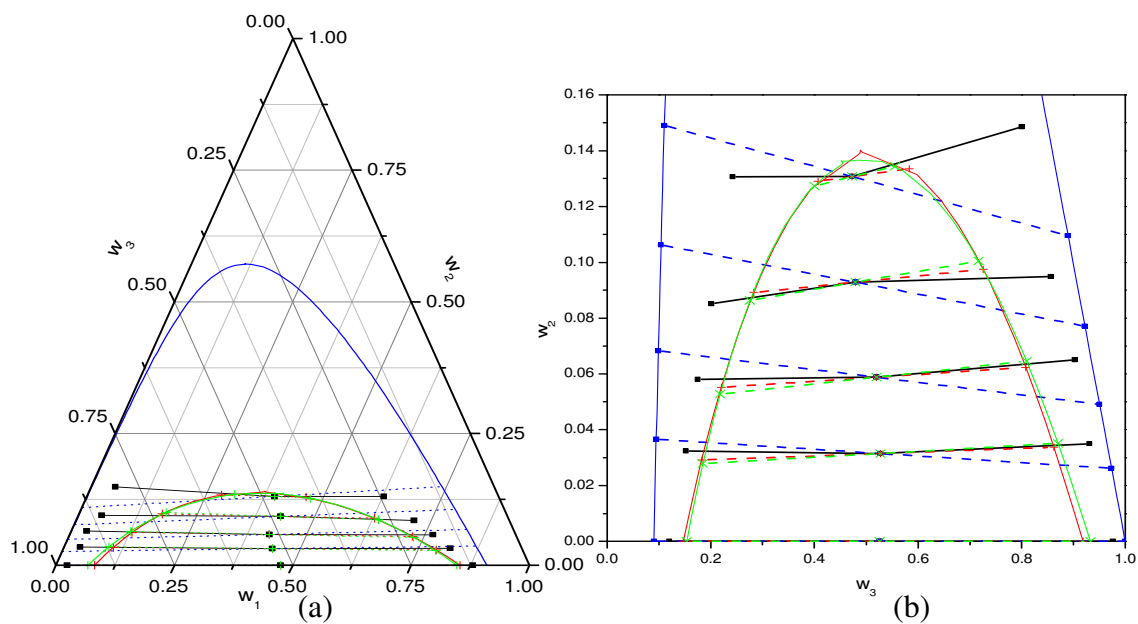


Figura B. 46 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 303,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

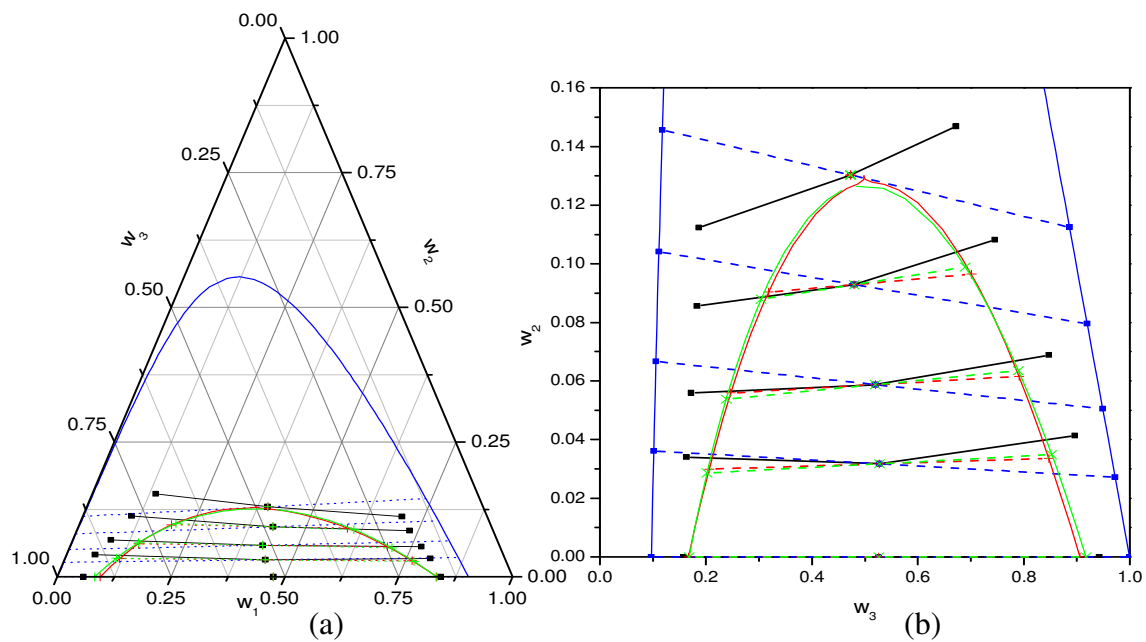


Figura B. 47 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 313,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

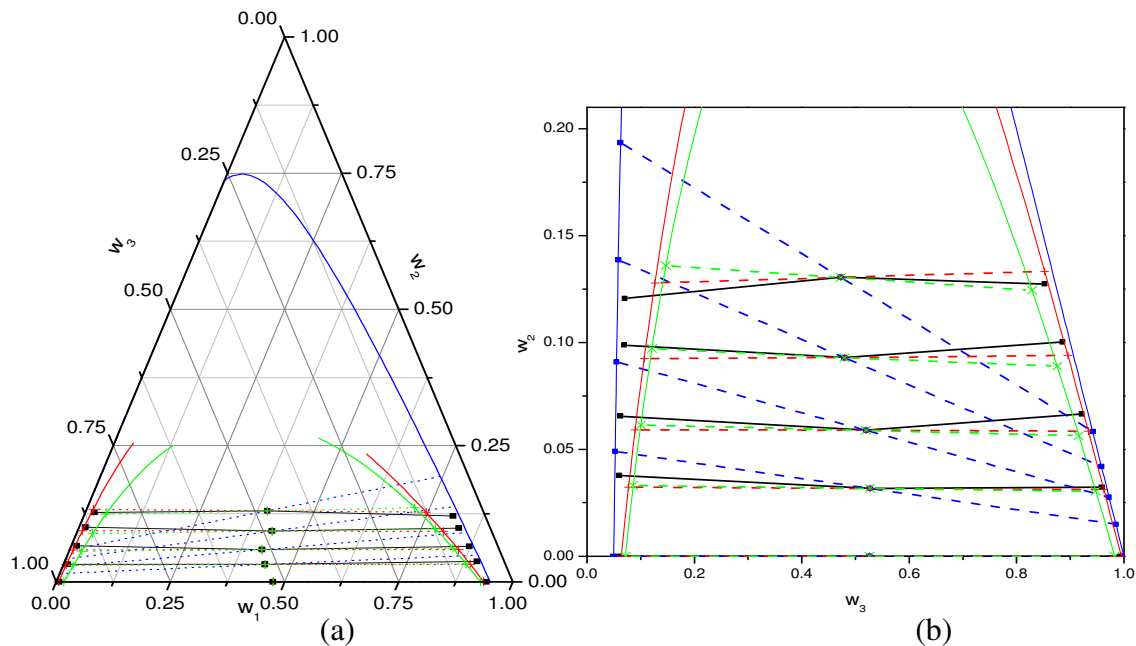


Figura B.48 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 303,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

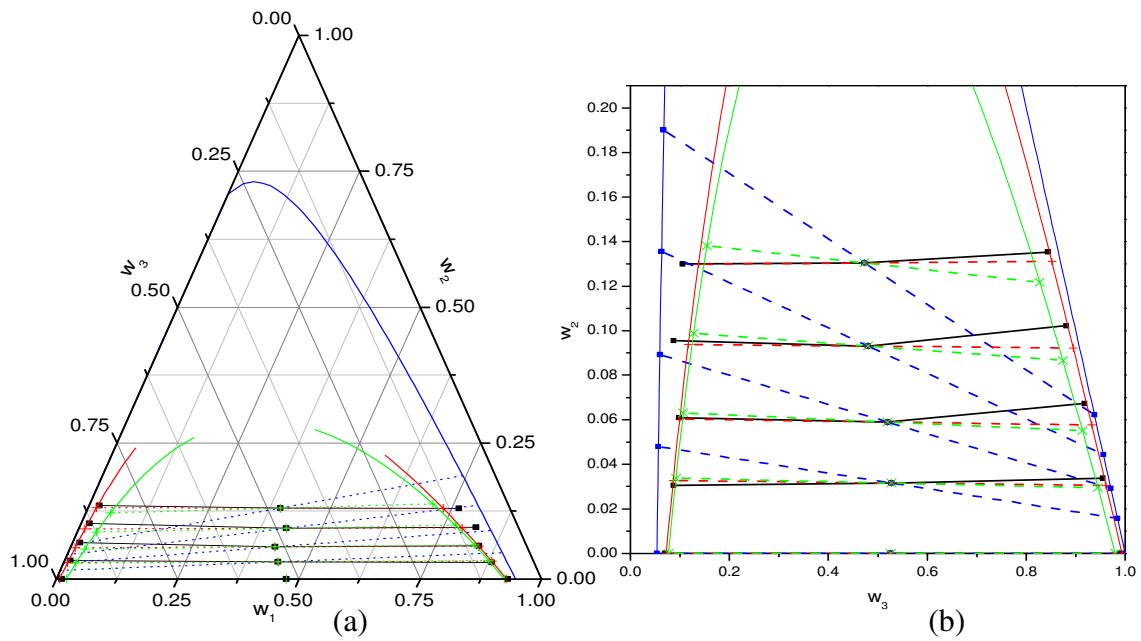


Figura B.49 - Óleo de Girassol 2 (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 313,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

13 - Sistemas com Óleo de Macadâmia

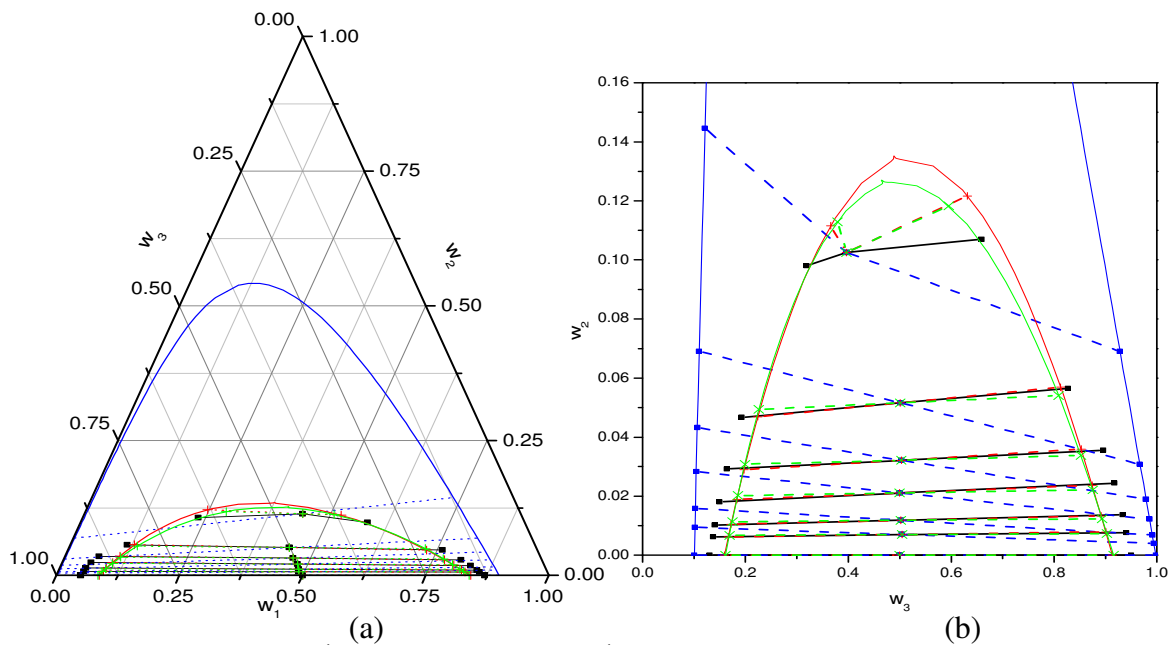


Figura B.50 - Óleo de Macadâmia (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

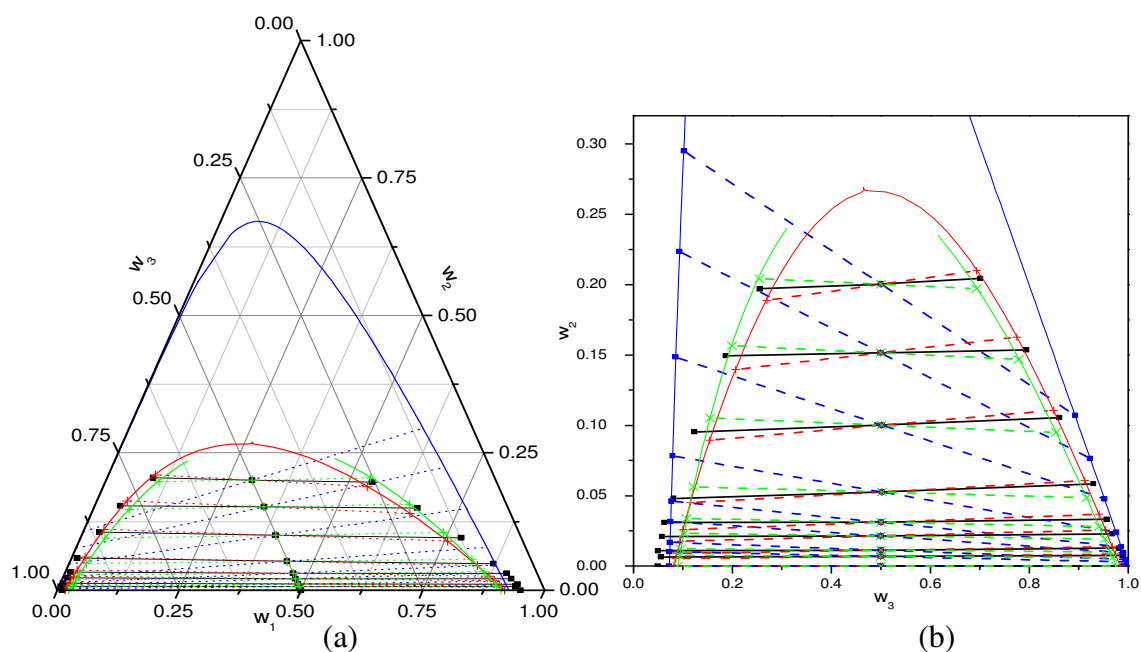


Figura B.51 - Óleo de Macadâmnia (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol + 6%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

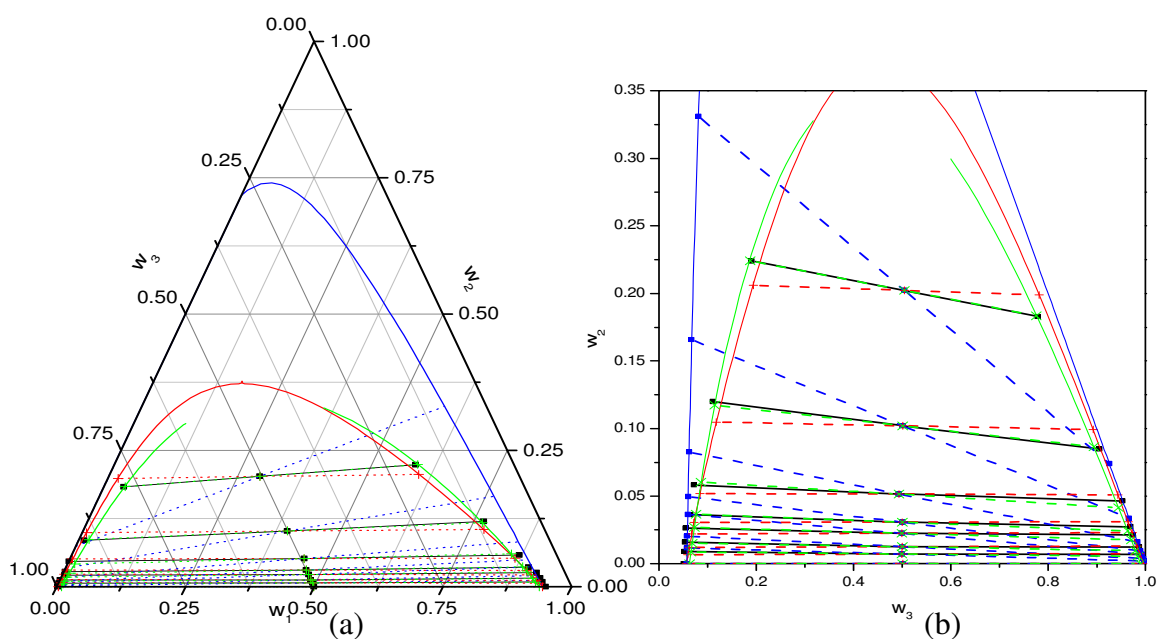


Figura B.52 - Óleo de Macadâmnia (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol + 12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

14 - Sistemas com Óleo de milho

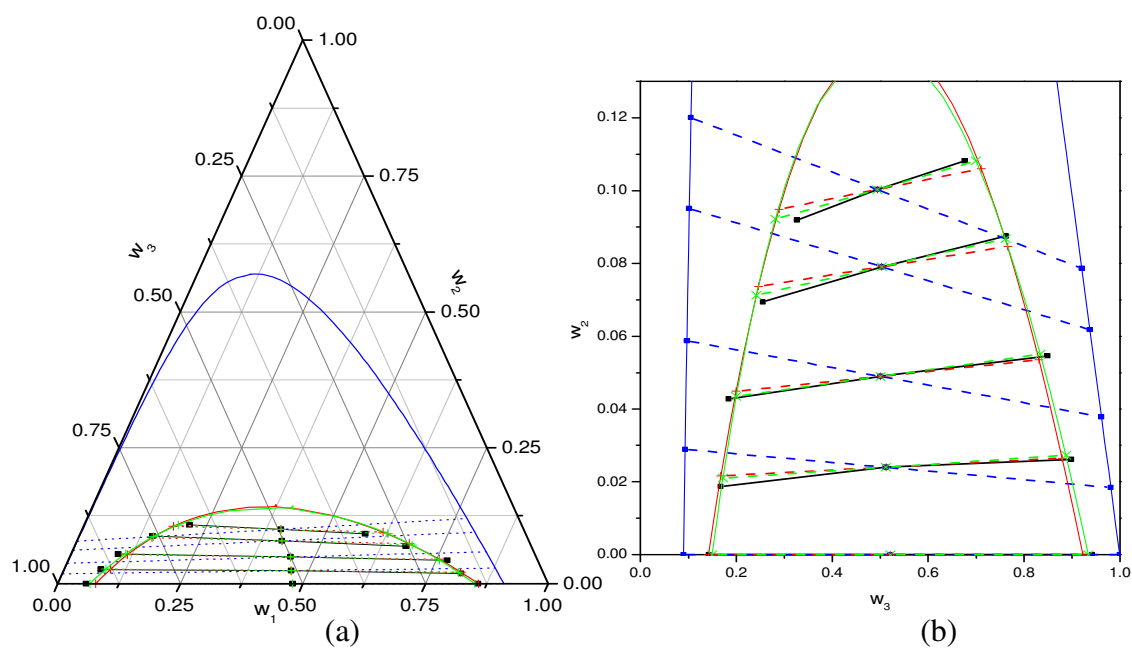


Figura B.53 - Óleo de milho (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

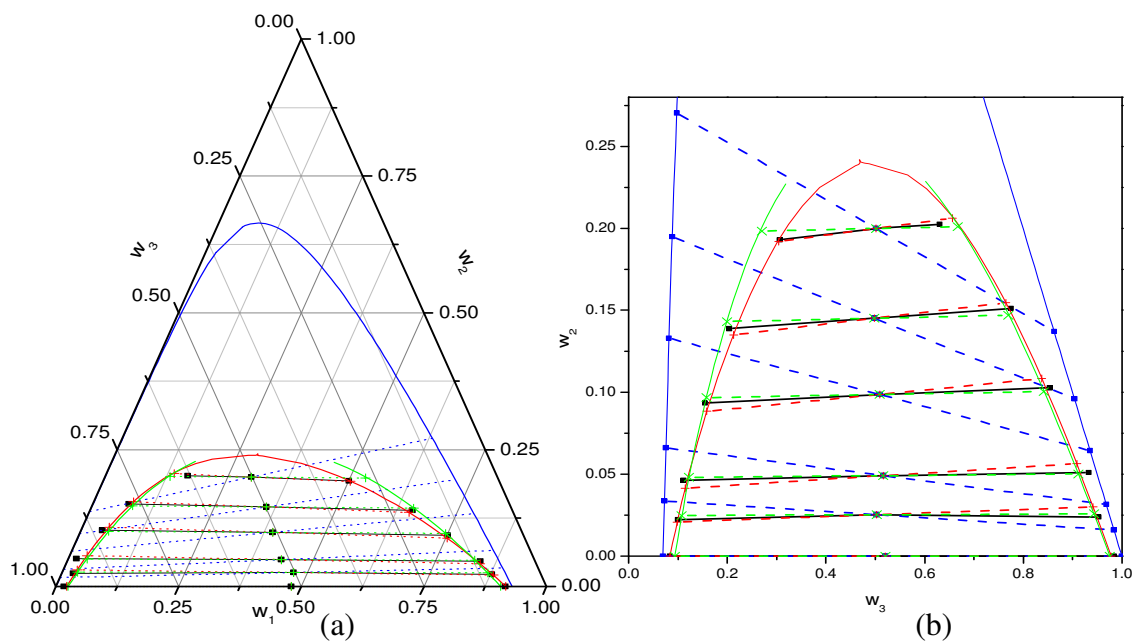


Figura B.54 - Óleo de milho (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol + 5%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

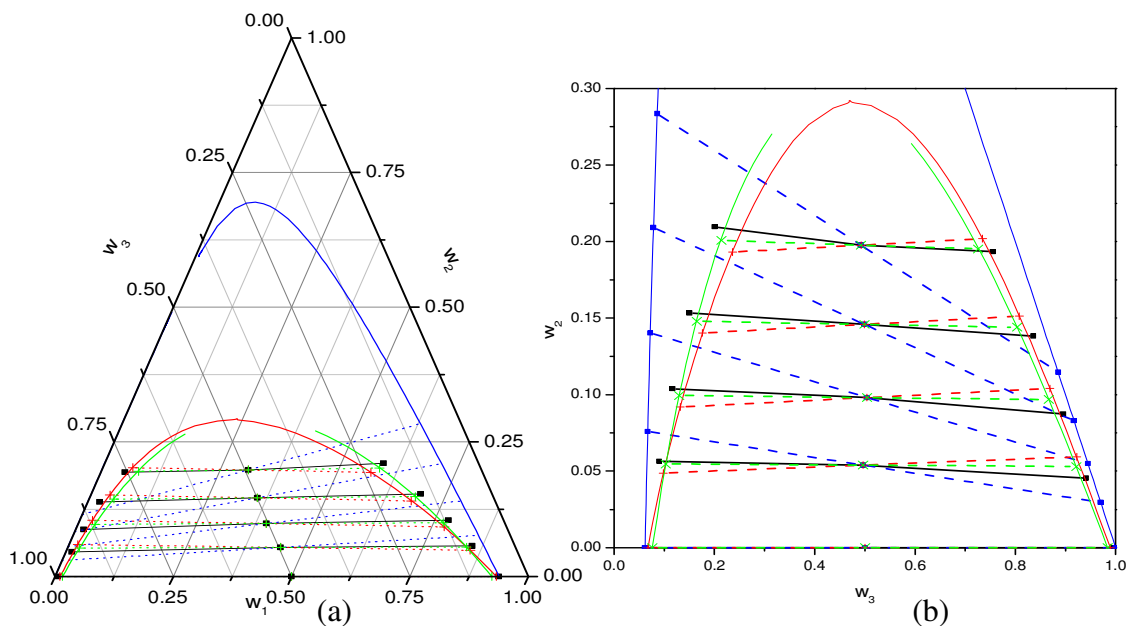


Figura B.55 - Óleo de milho (1) + Ácido Oléico (2) + [93%etanol + 7%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

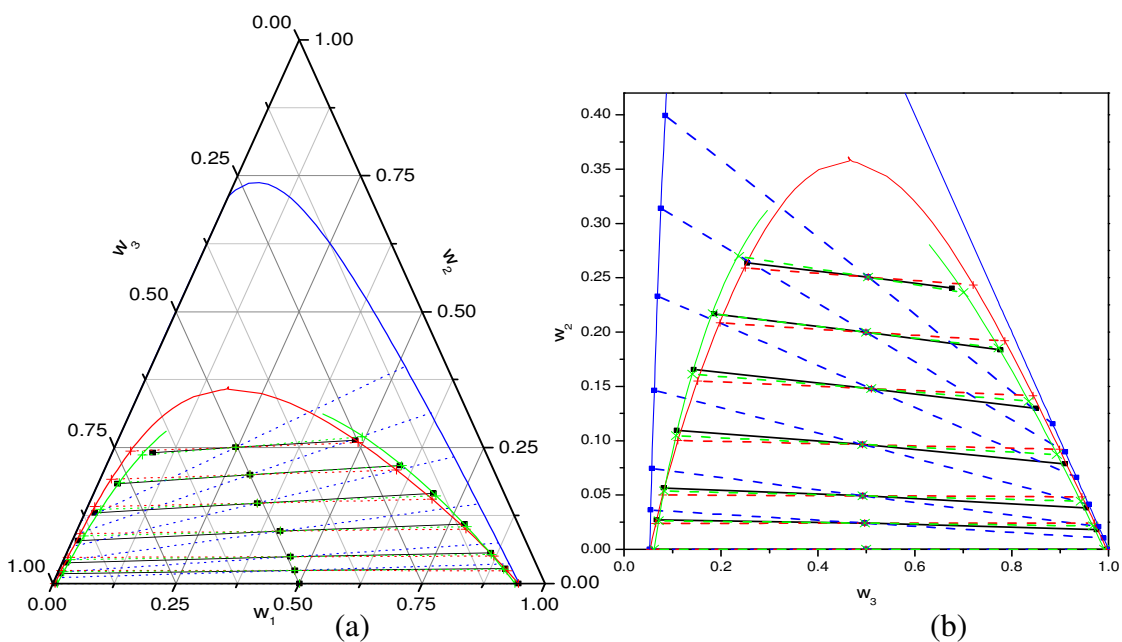


Figura B.56 - Óleo de milho (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol + 12%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

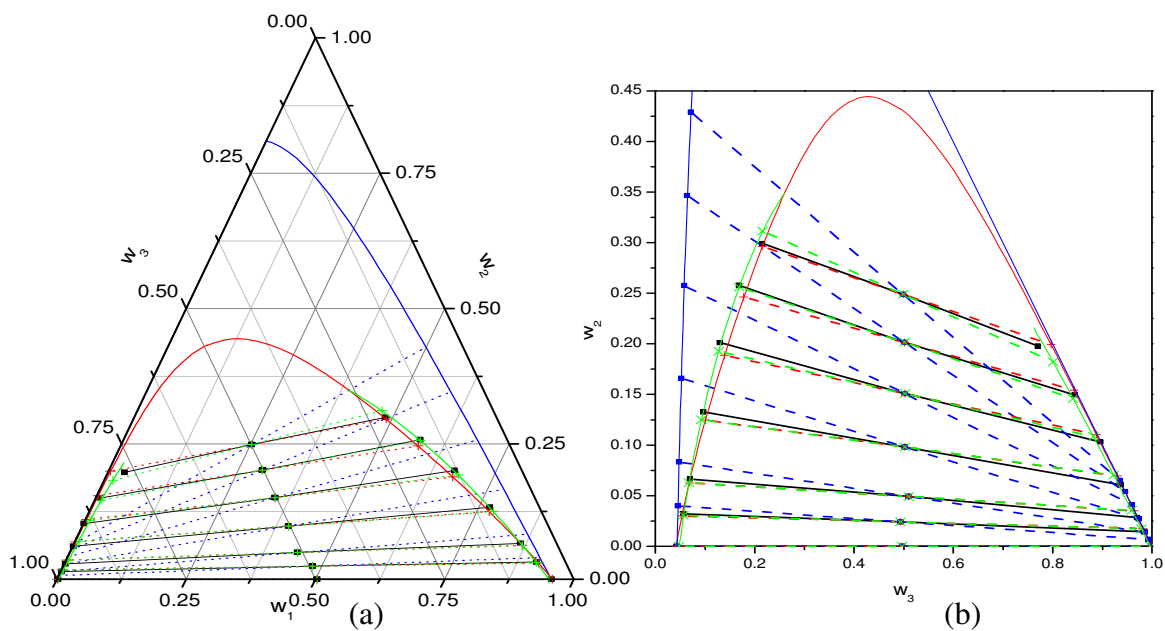


Figura B.57 - Óleo de milho (1) + Ácido Oléico (2) + [82%etanol + 18%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

15 - Sistemas com Óleo de milho 2

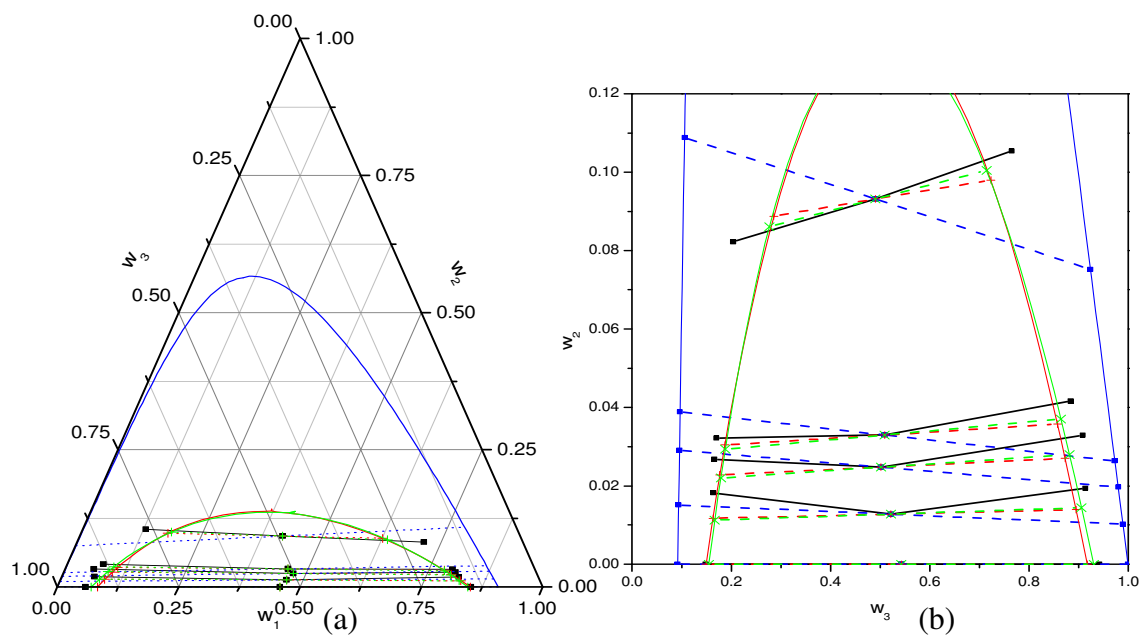


Figura B. 58 - Óleo de milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 303,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

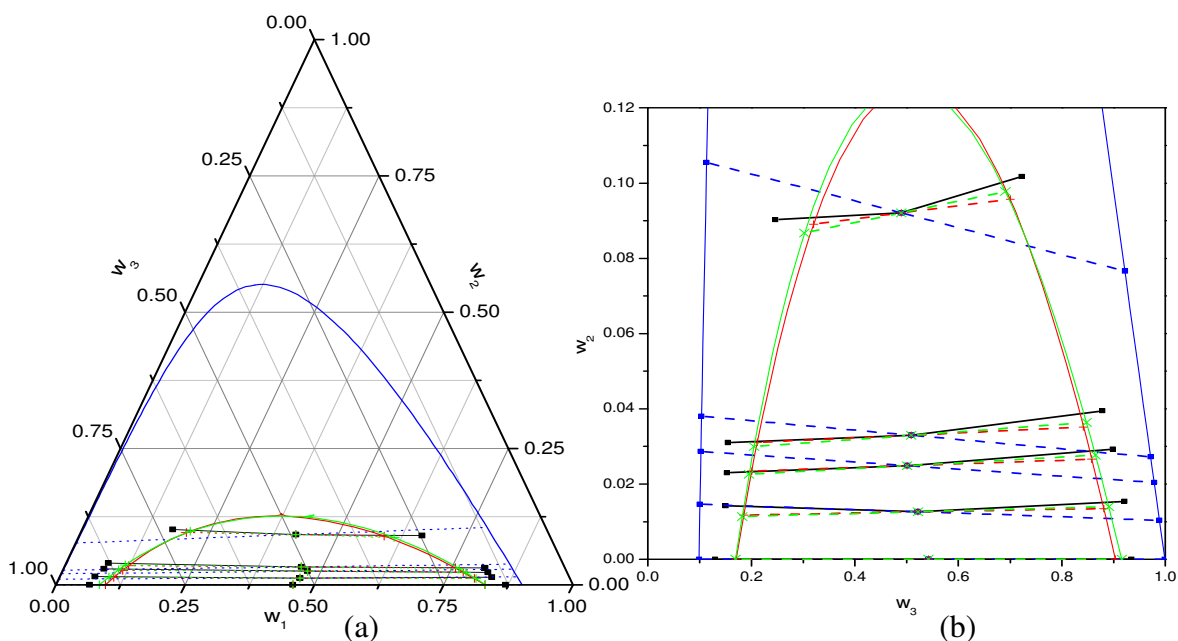


Figura B. 59 - Óleo de milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 313,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

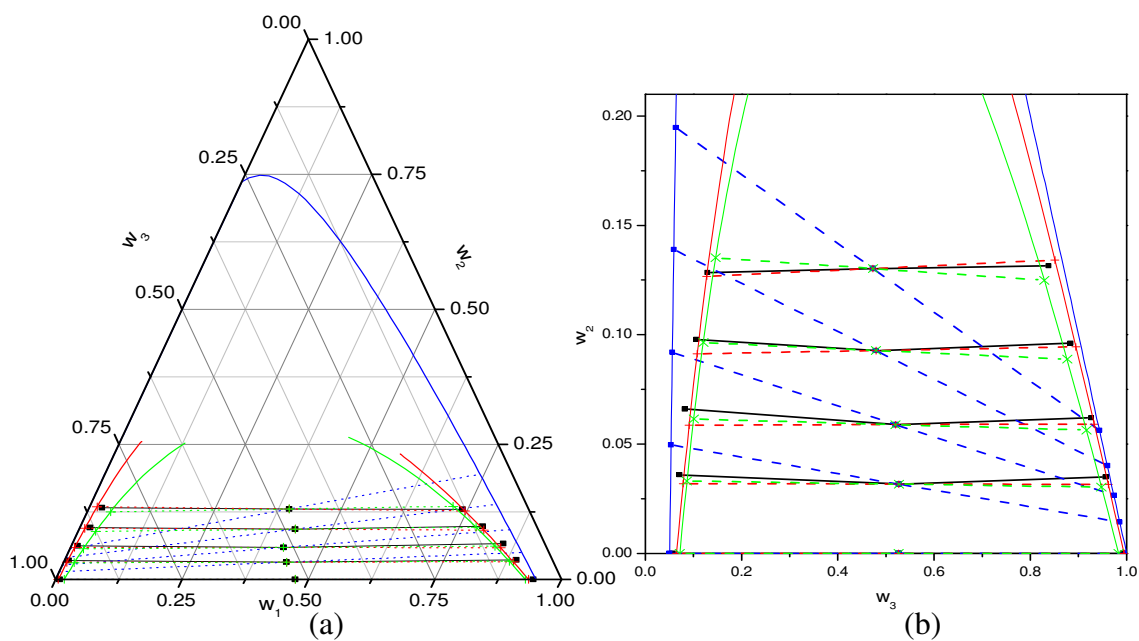


Figura B. 60 - Óleo de milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 303,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

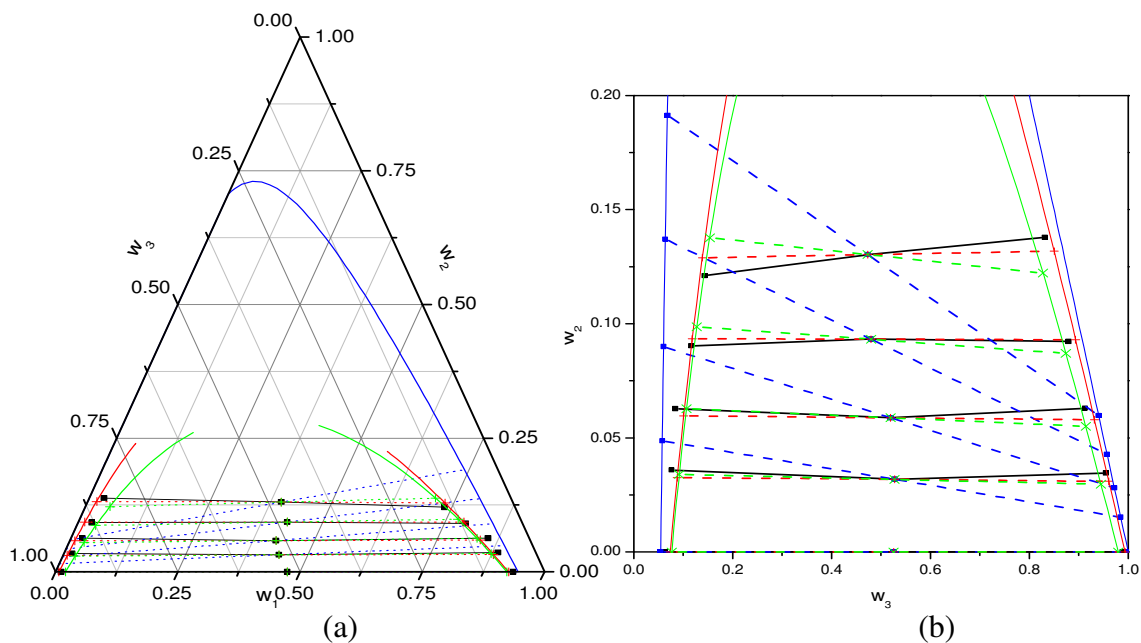


Figura B. 61 - Óleo de milho 2 (1) + Ácido Oléico (2) + metanol (3) a 313,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

16 - Sistemas com Óleo de Palma Branqueado

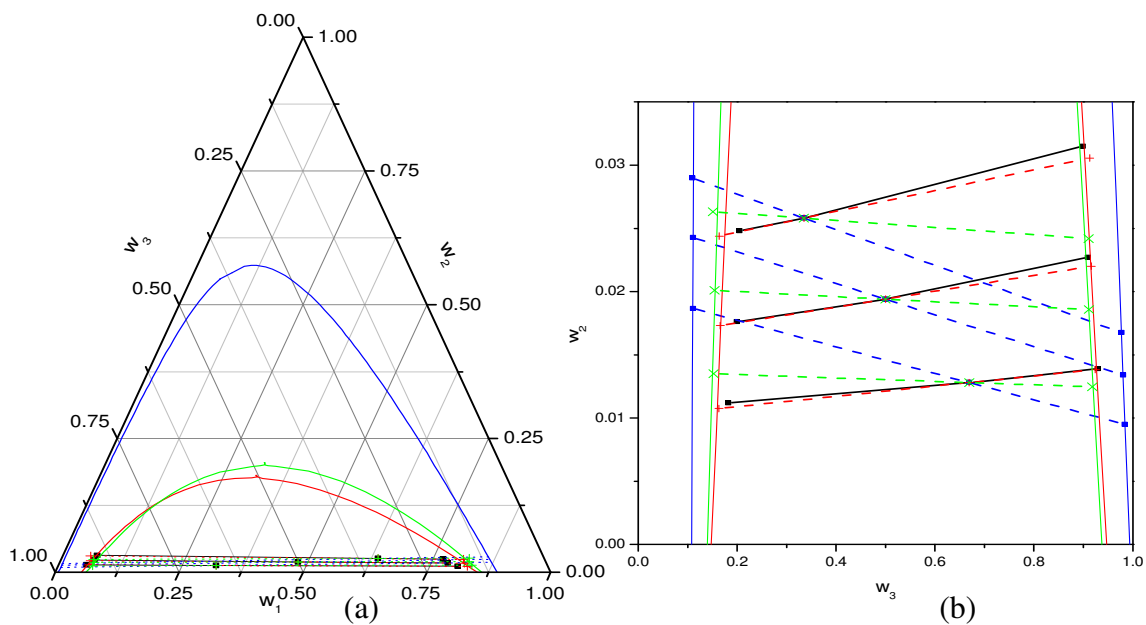


Figura B. 62 - Óleo de Palma Branqueado (1) + AG livre do óleo (2) + [97%etanol+3%Água] (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

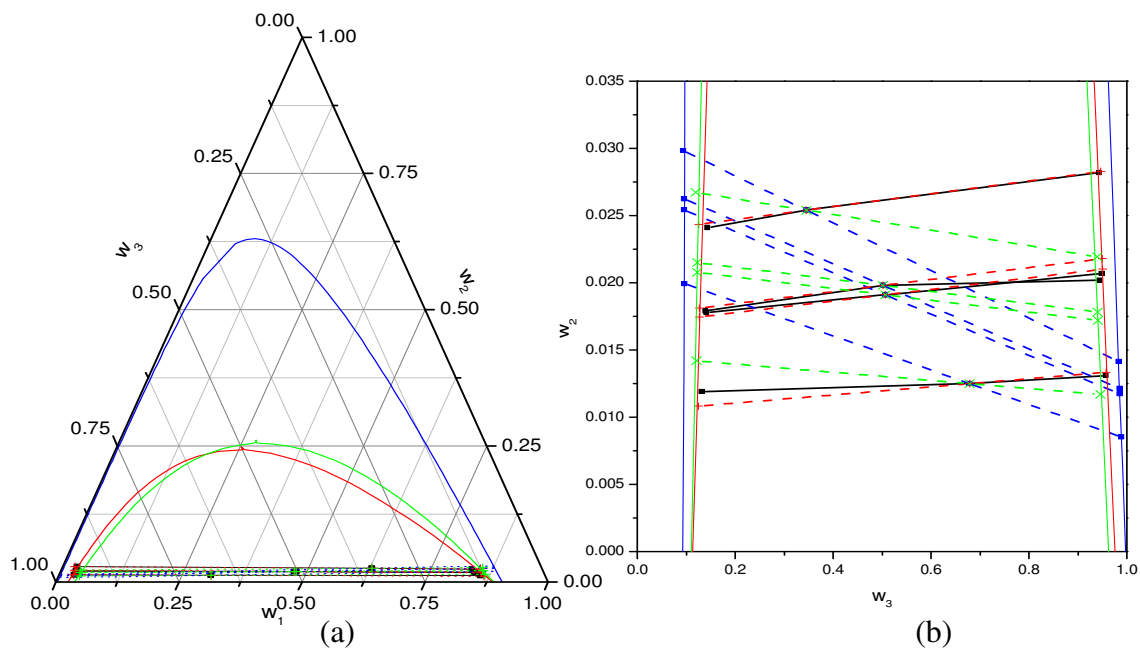


Figura B. 63 - Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 318,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

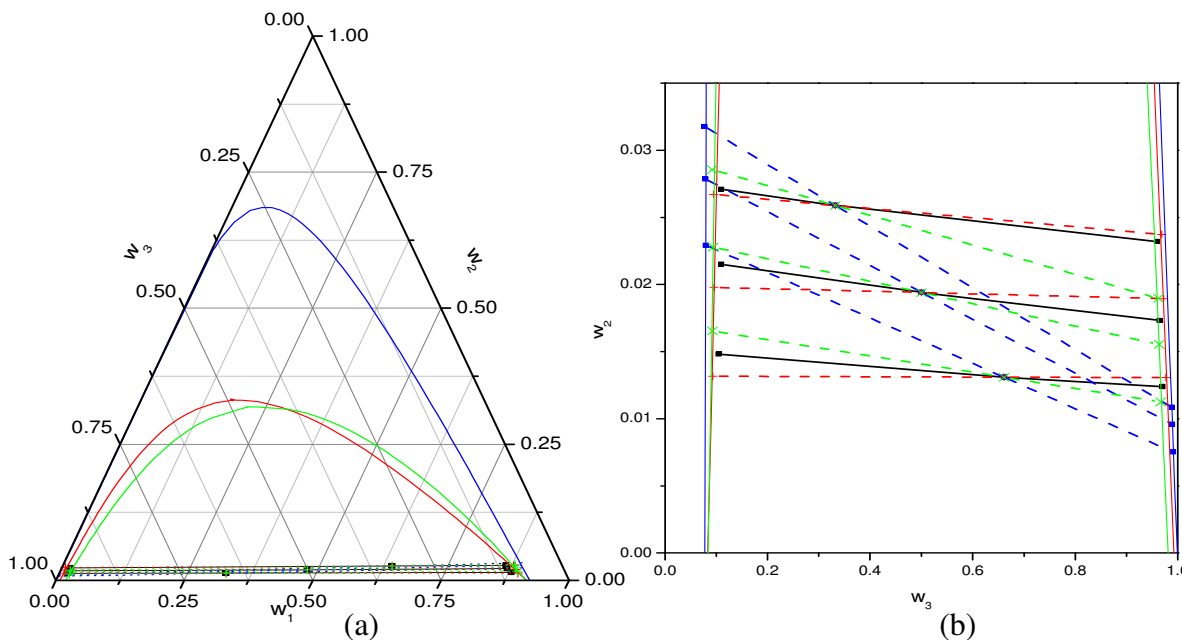


Figura B. 64 - Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) + [90%etanol+10%Água] (3) a 318,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

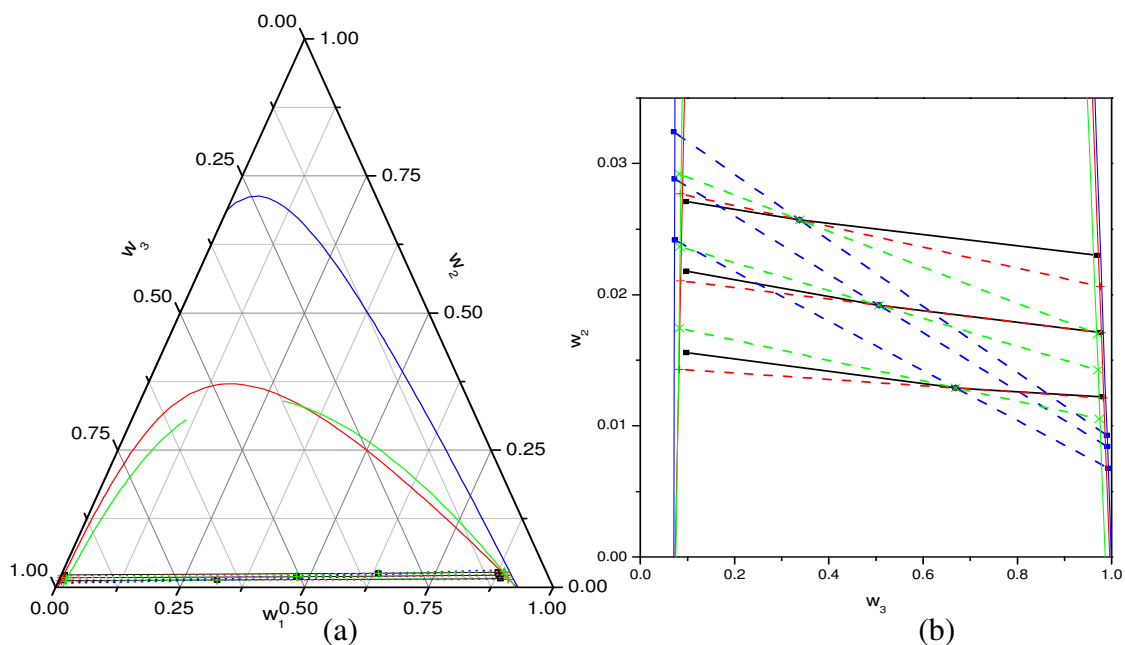


Figura B. 65 -Óleo de Palma Braqueado (1) + AG livre do óleo (2) +[88%etanol+12%Água] (3) a 318,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

17 - Sistemas com Óleo de Palma

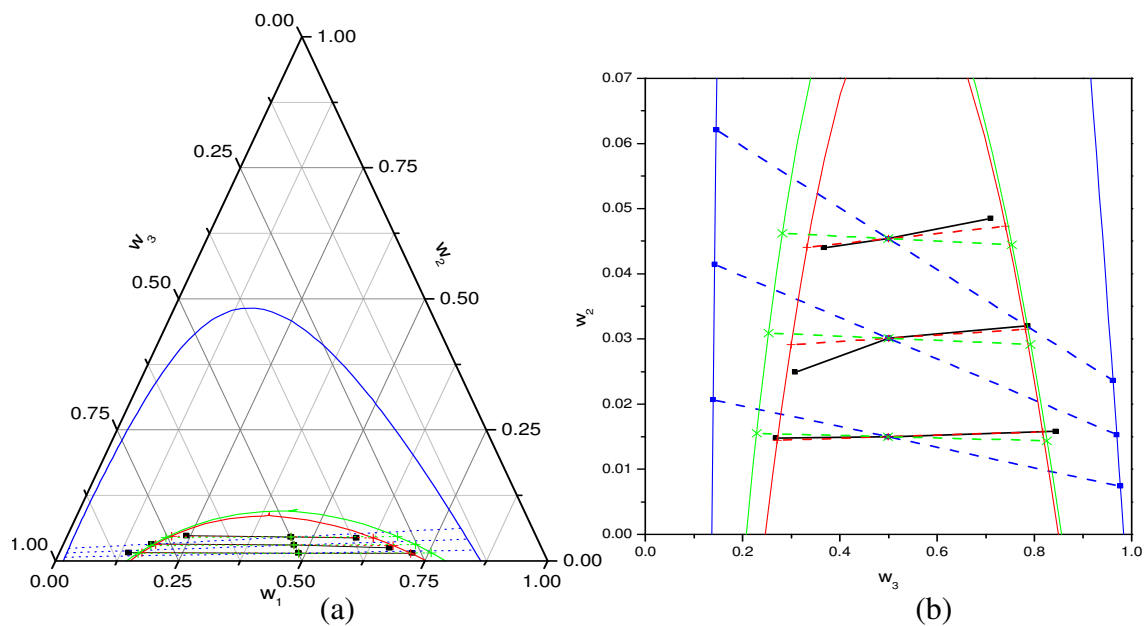


Figura B. 66 -Óleo de Palma (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 318,2K, (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados; (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

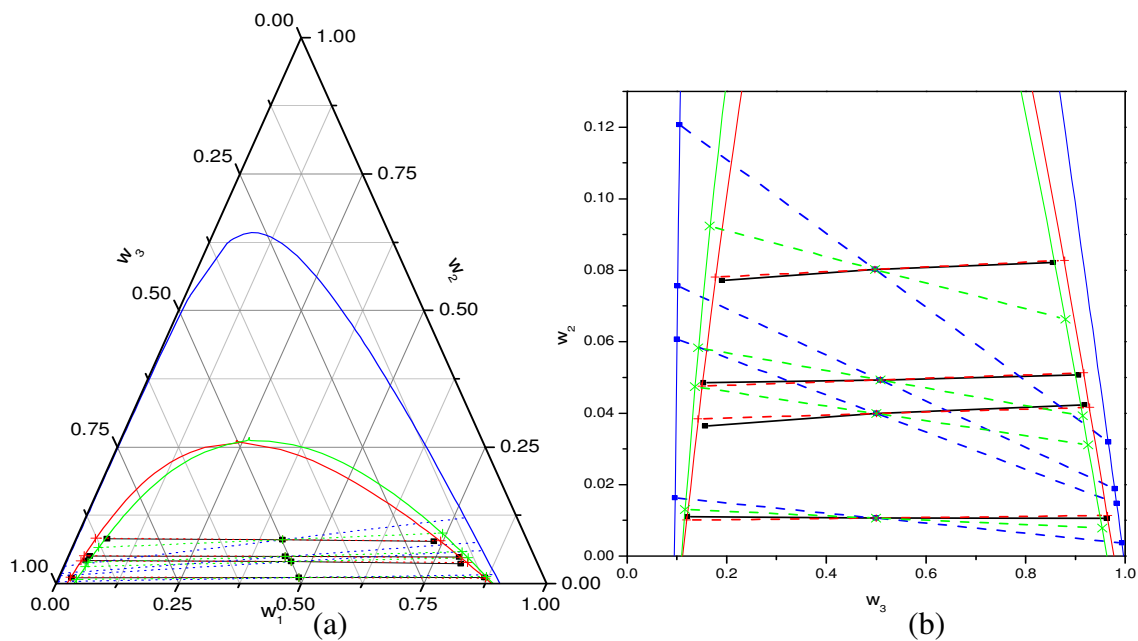


Figura B. 67 -Óleo de Palma (1) + Ácido Oléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

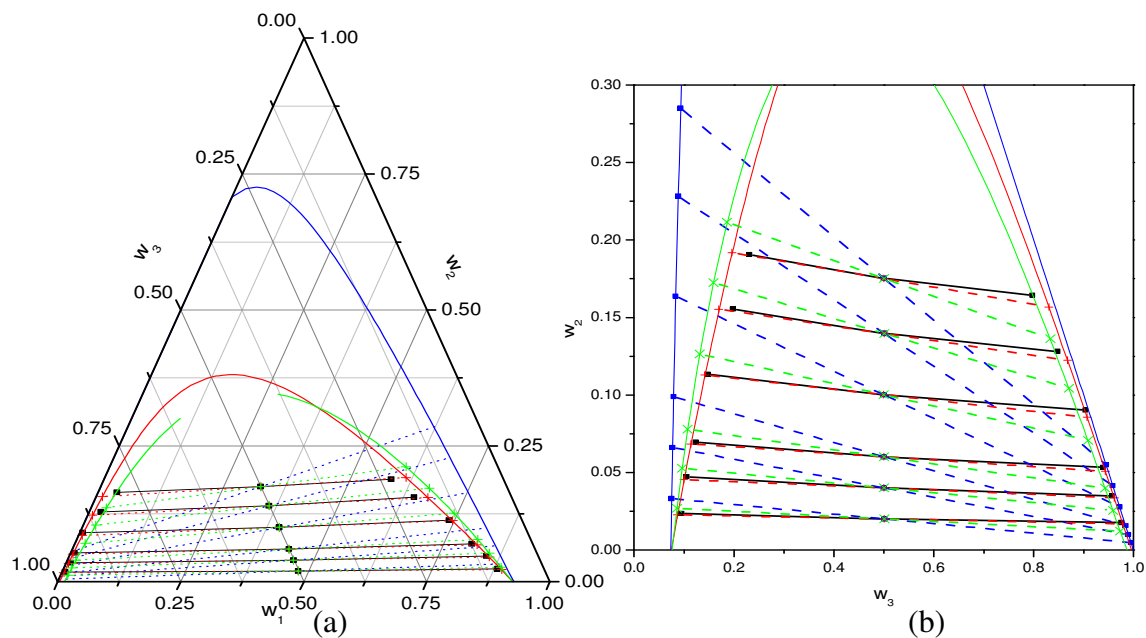


Figura B.68 -Óleo de Palma (1) + Ácido Oléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

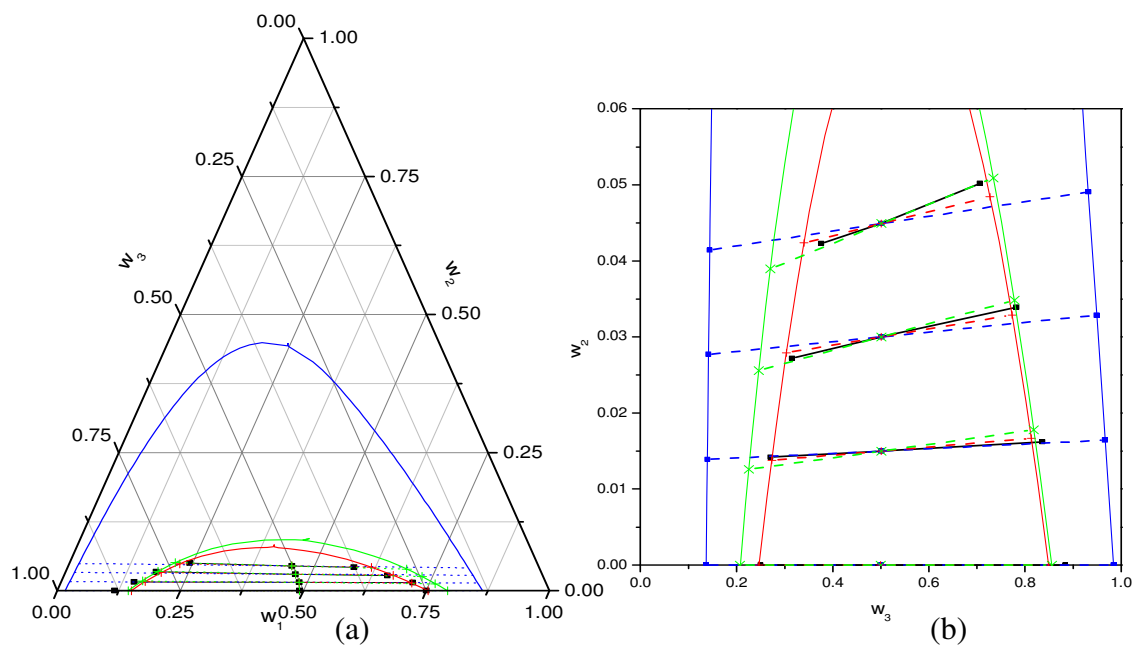


Figura B. 69 -Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + etanol (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

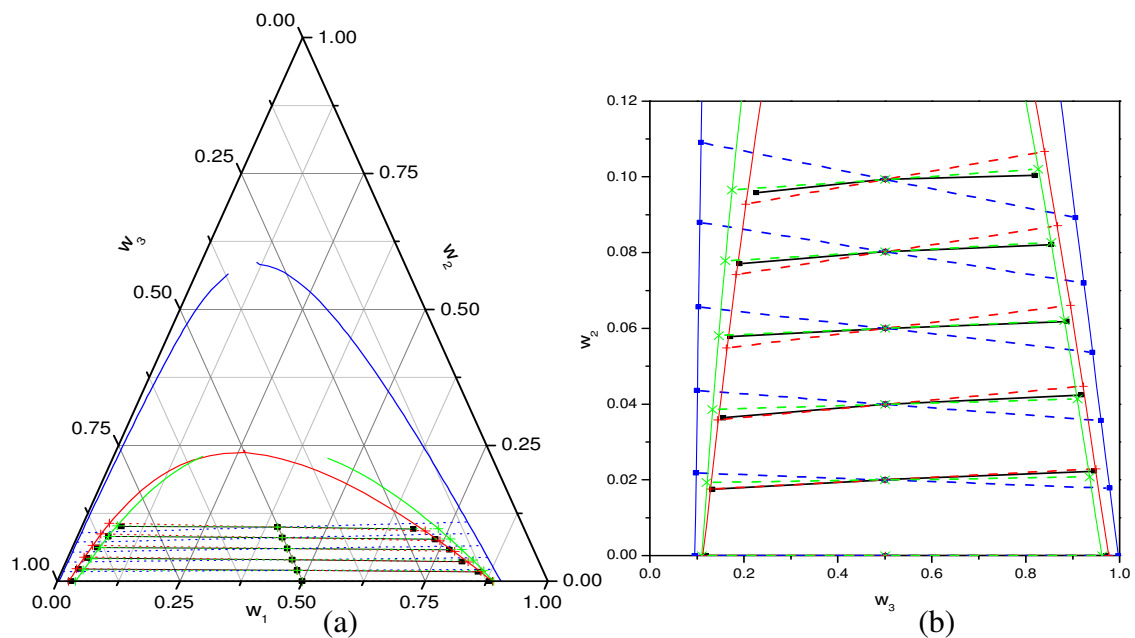


Figura B. 70 -Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

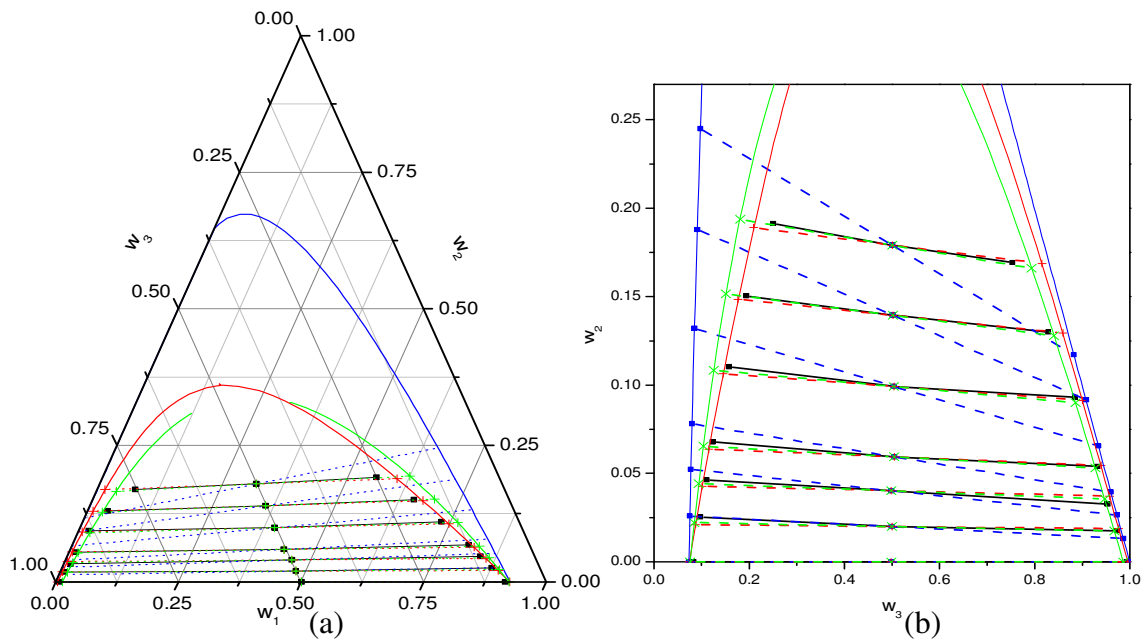


Figura B. 71 -Óleo de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 318,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

18 - Sistemas com Óleo de Soja

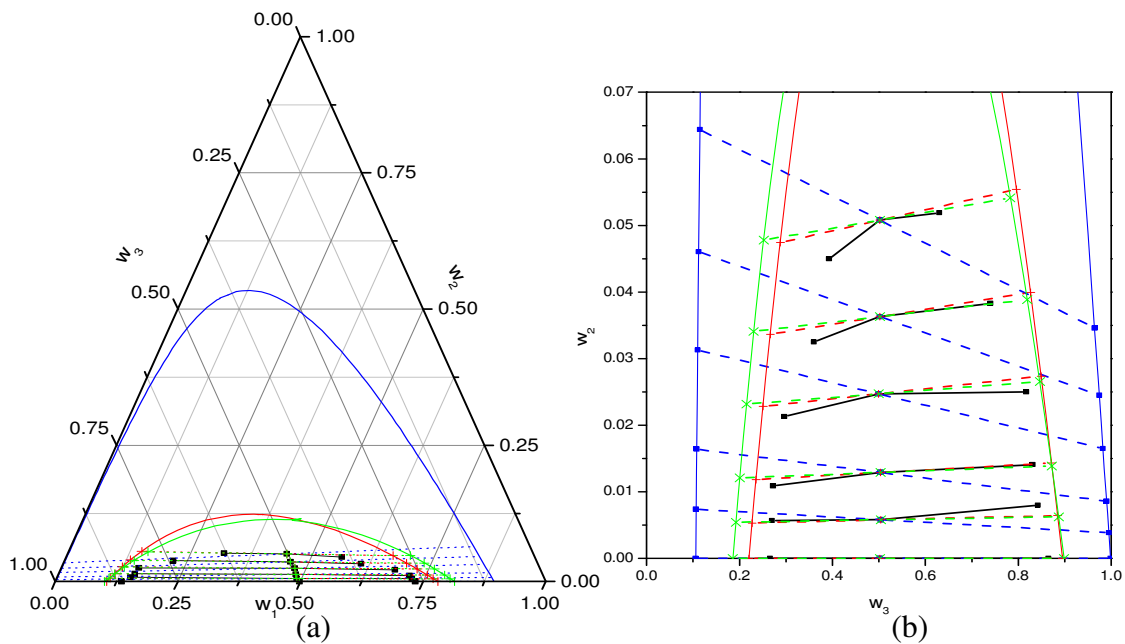


Figura B. 72 -Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 323,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

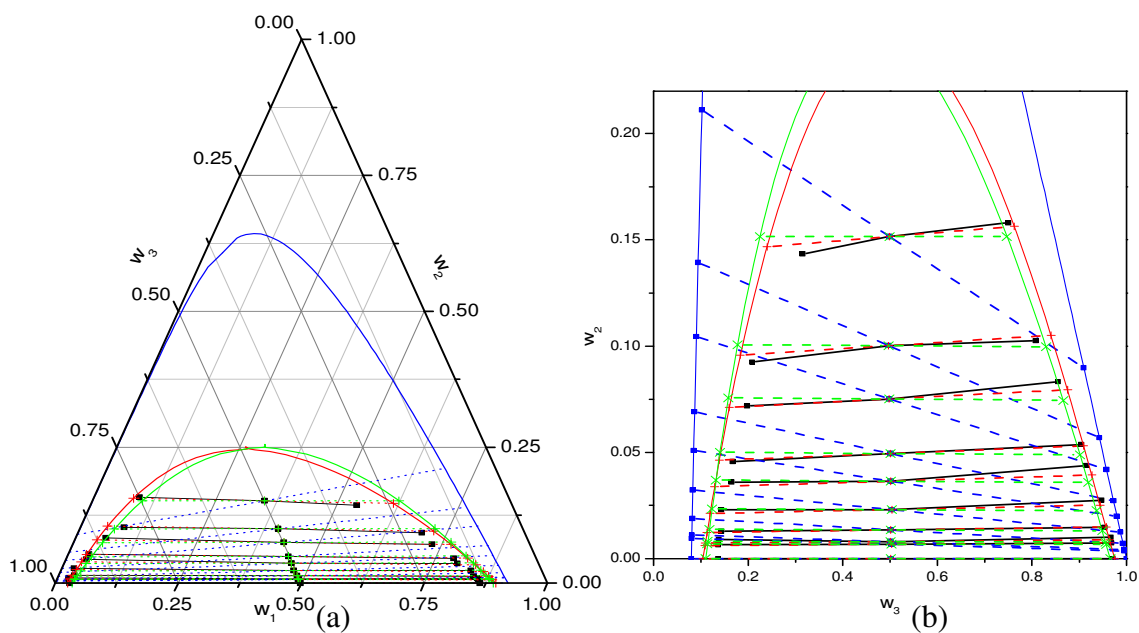


Figura B. 73 -Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [95%etanol+5%Água] (3) a 323,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

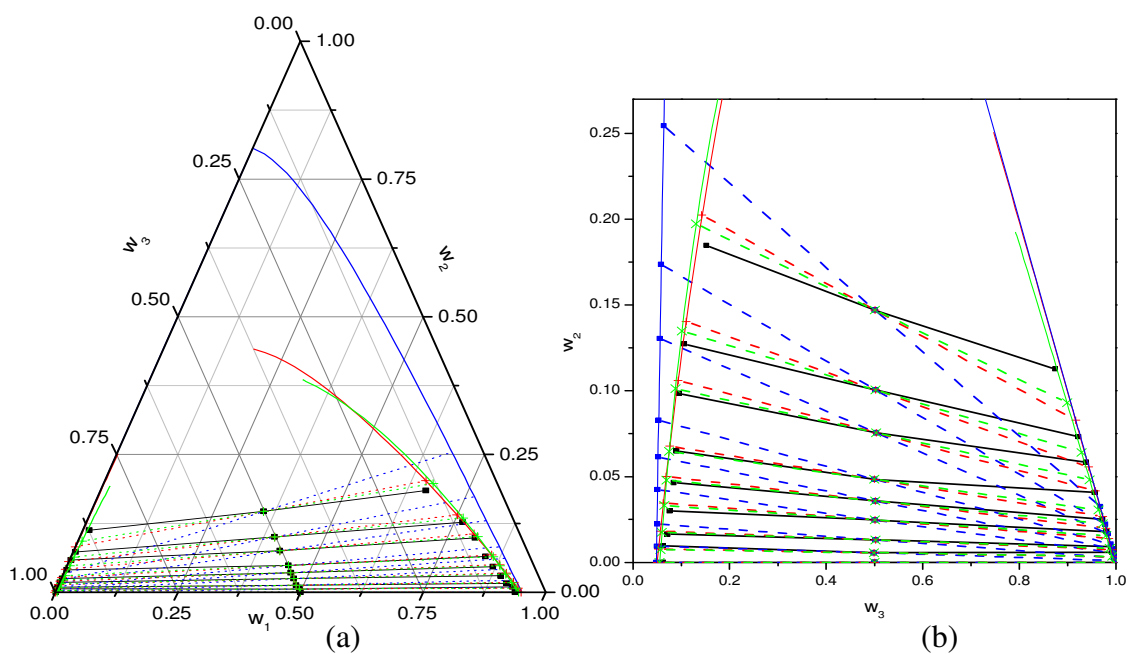


Figura B. 74 -Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [80%etanol+20%Água] (3) a 323,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

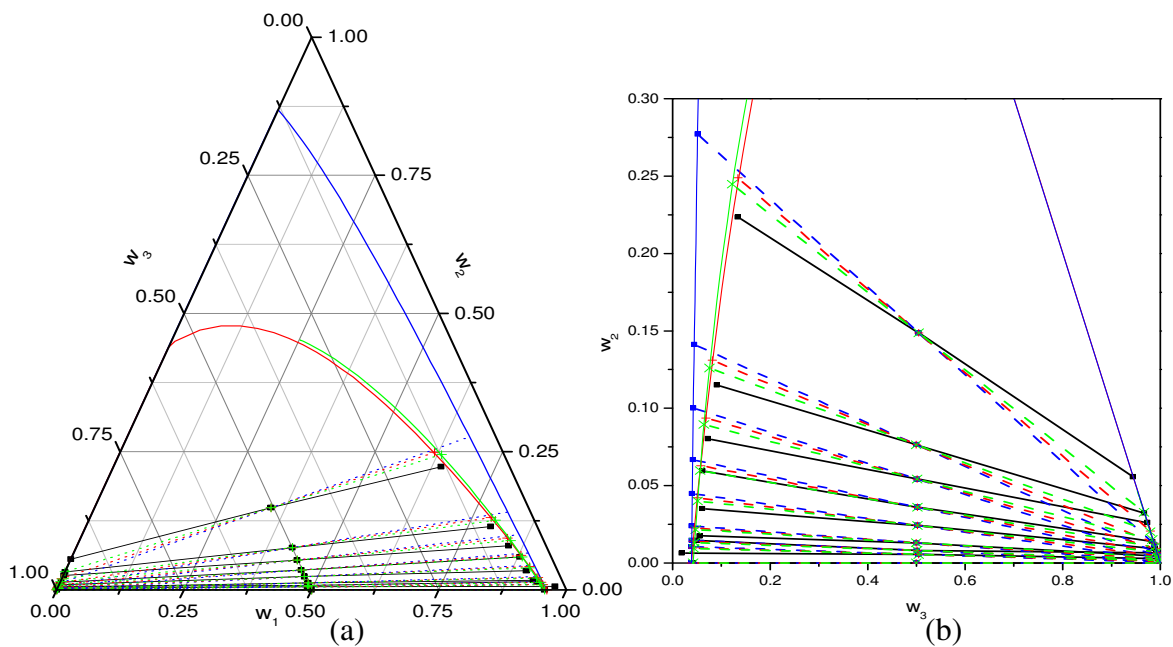


Figura B.75 -Óleo de Soja (1) + Ácido Linoléico (2) + [70%etanol+30%Água] (3) a 323,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

19 - Sistemas com Óleo de Soja 2

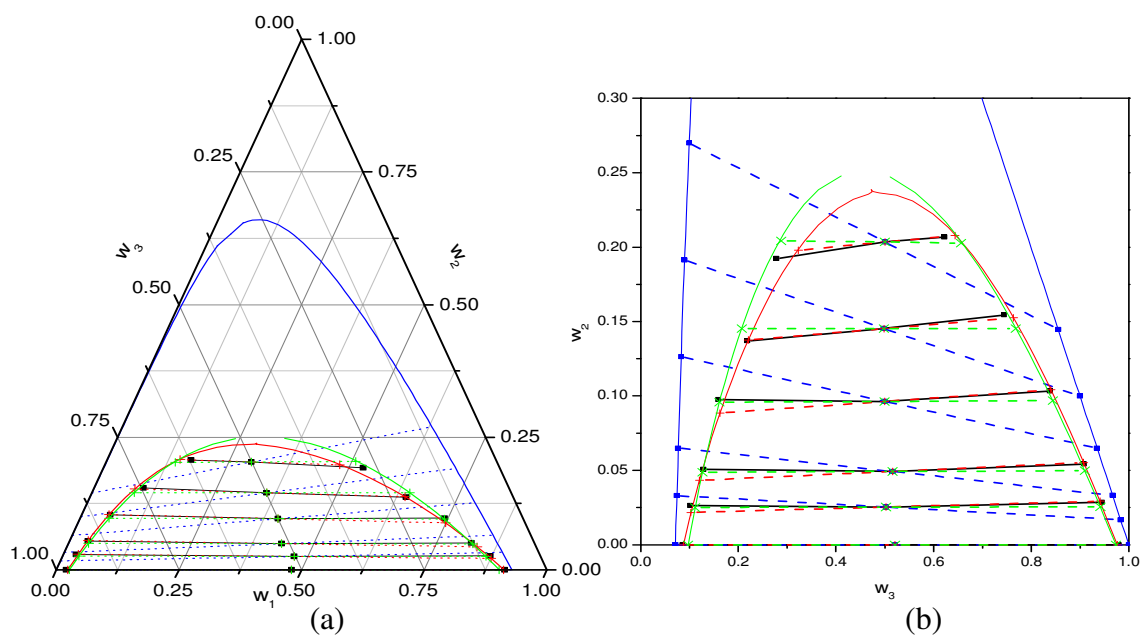


Figura B.76 -Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol+5%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

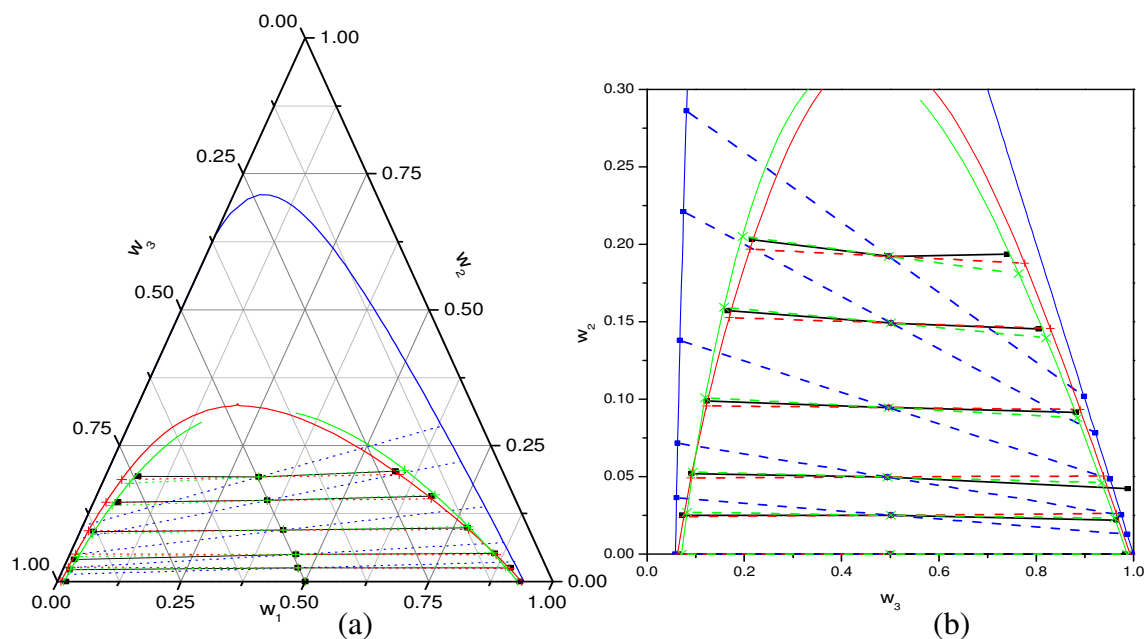


Figura B.77 -Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [90%etanol+10%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

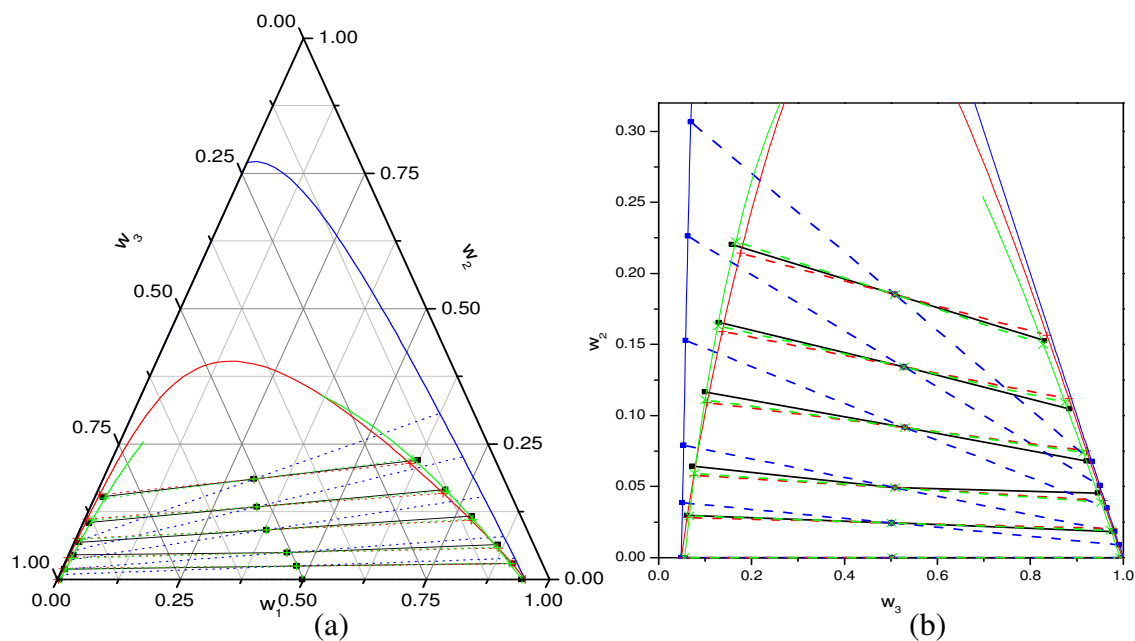


Figura B.78 -Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [85%etanol+15%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

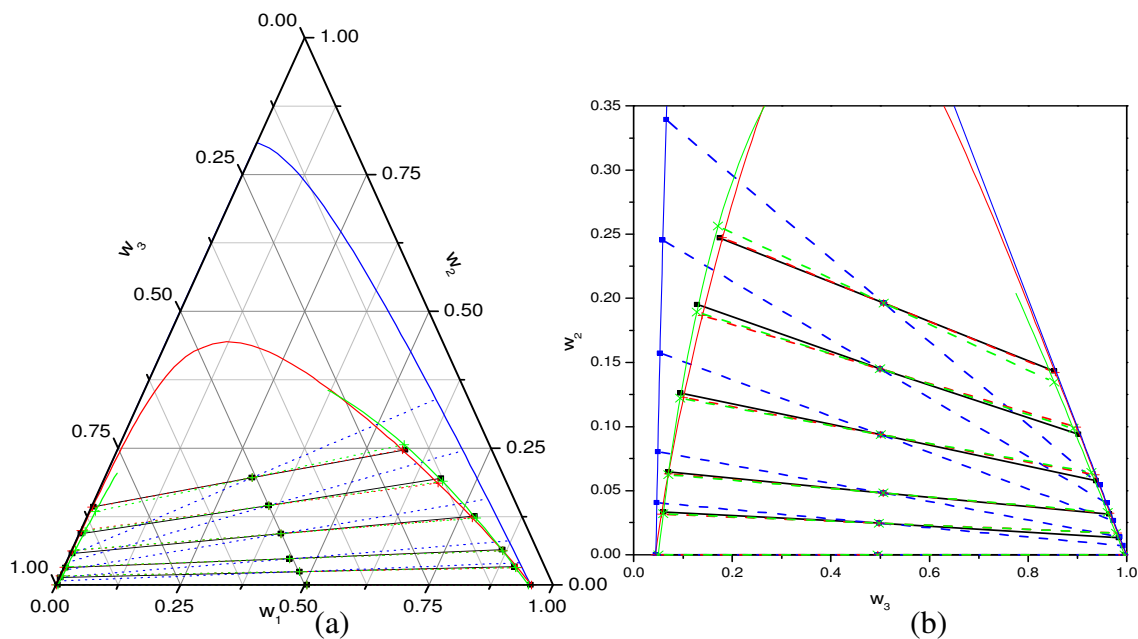


Figura B.79 - Óleo de Soja 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [82%etanol+18%Água] (3) a 303,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

20 - Sistemas com Tricaprilina

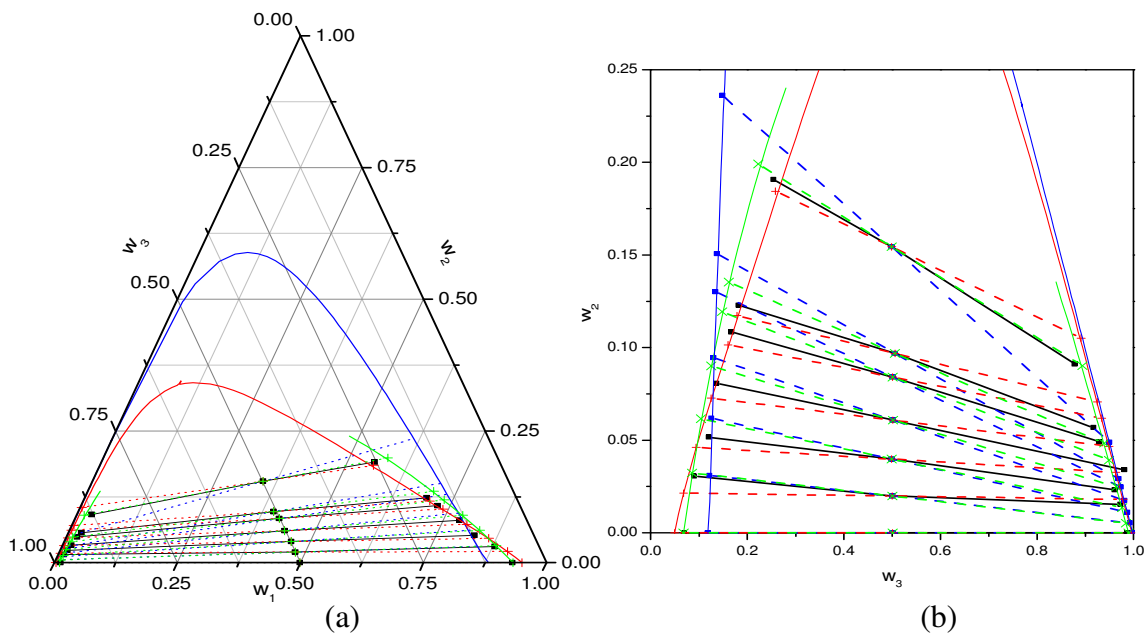


Figura B. 80 - Tricaprilina (1) + Ácido Cáprico (2) + [70%etanol + 30%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

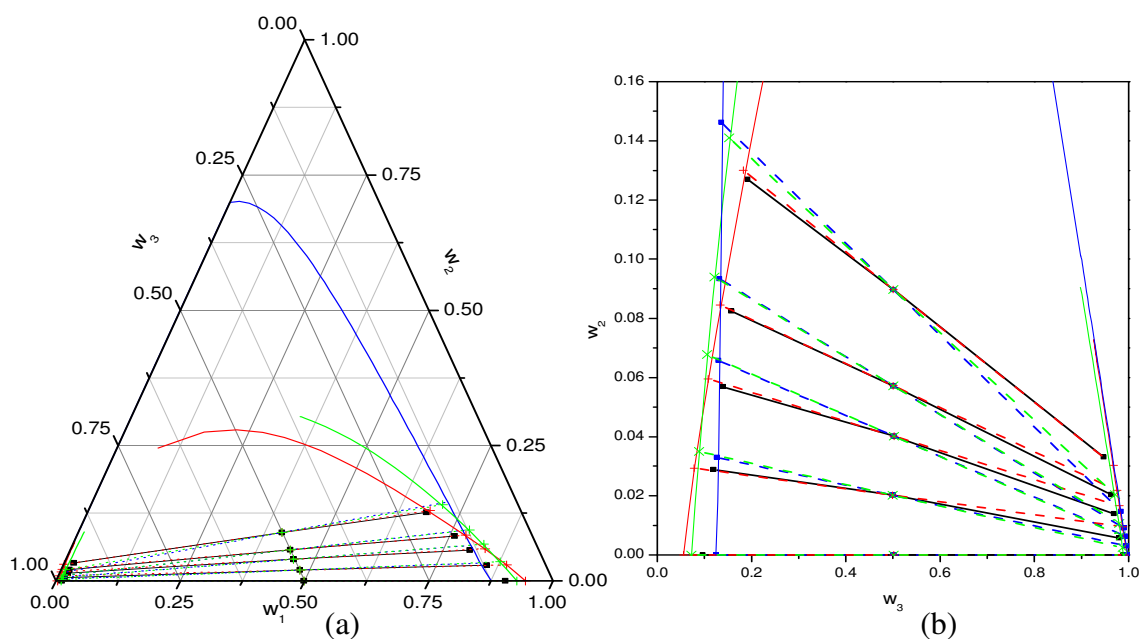


Figura B. 81 - Tricaprilina (1) + Ácido Láurico (2) + [70%etanol + 30%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

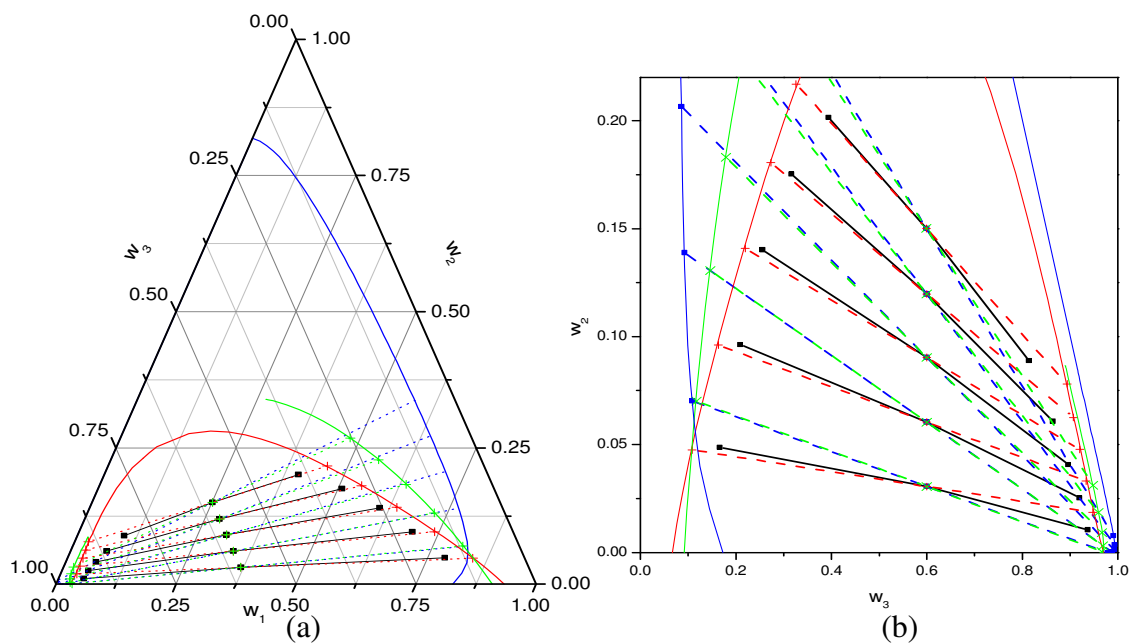


Figura B.82 - Tricaprilina (1) + Ácido Linoléico (2) + [80%etanol + 20%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

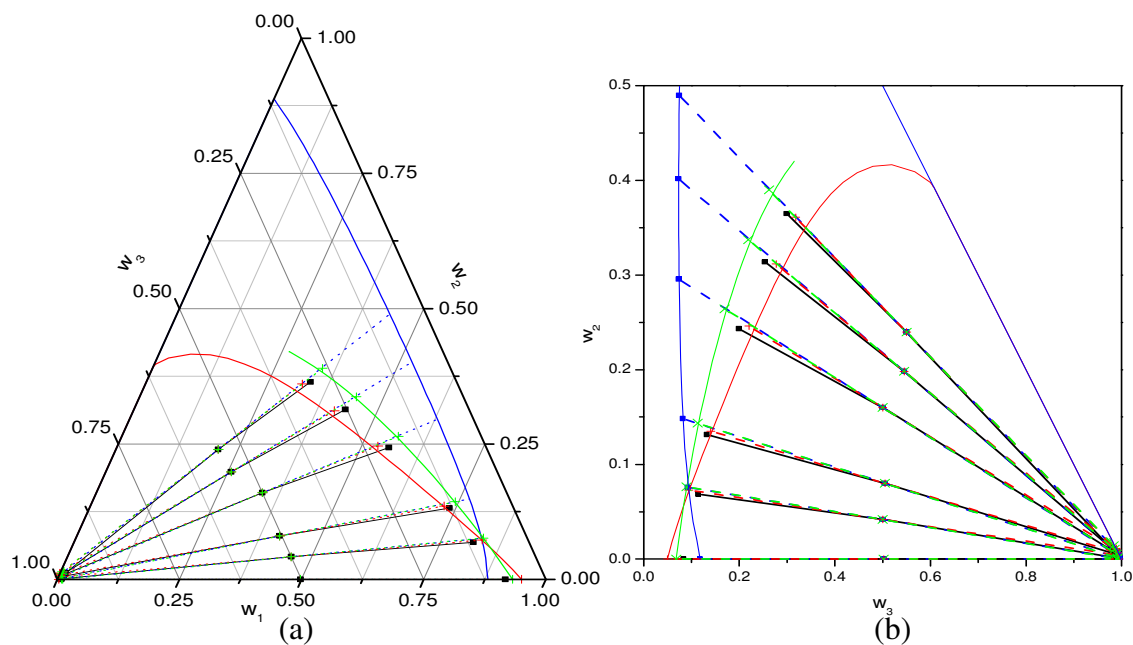


Figura B.83 - Tricaprilina (1) + Ácido Oléico (2) + [70%etanol + 30%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

21 - Sistemas com Trioleína (Krip, 2002)

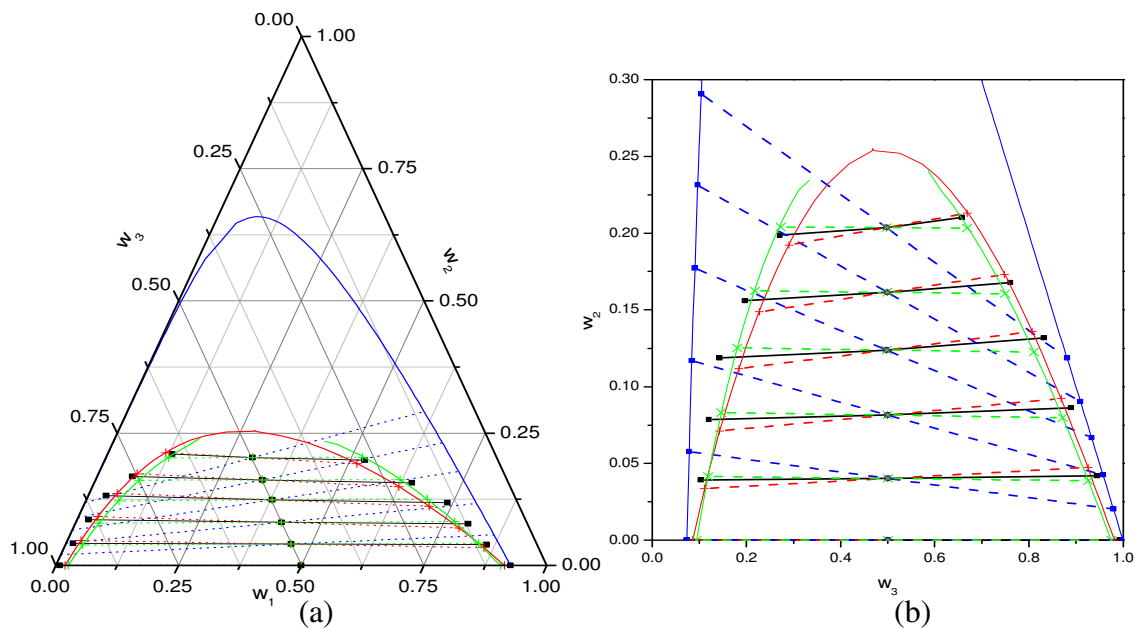


Figura B. 84 – Trioleína 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol + 5%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

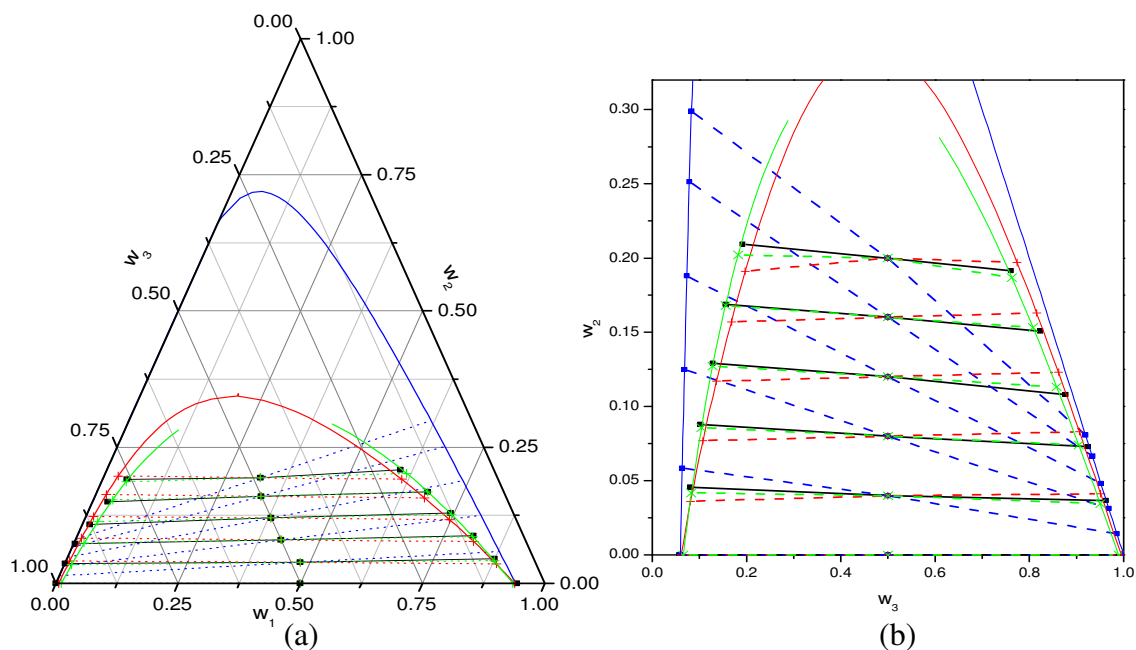


Figura B. 85 – Trioleina 2 (1) + Ácido Oléico (2) + [90%etanol + 10%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

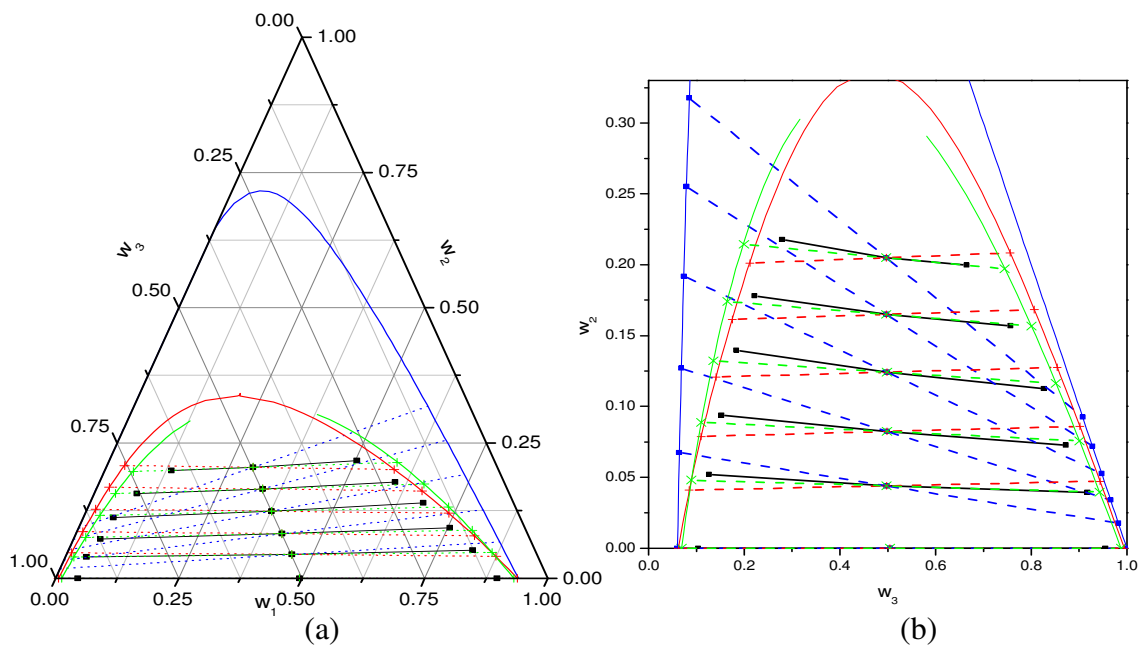


Figura B. 86 – Trioleina comercial (1) + Ácido Oléico (2) + [90%etanol + 10%Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

22 - Sistemas com Trioleína (Batista, 1999)

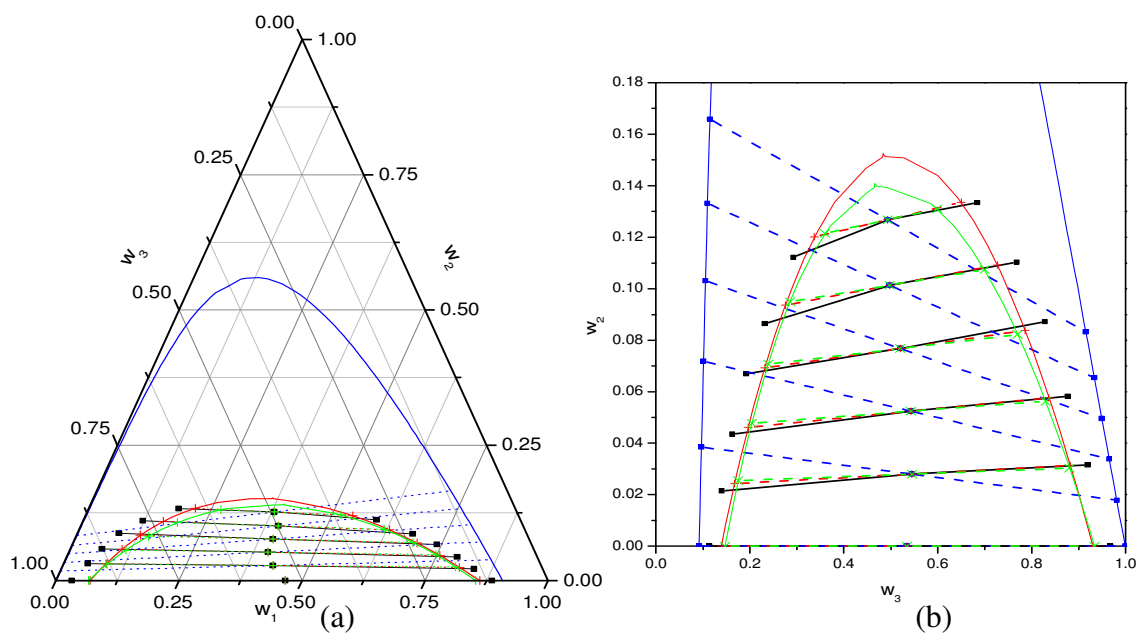


Figura B.87 – Trioleína 1 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 293,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

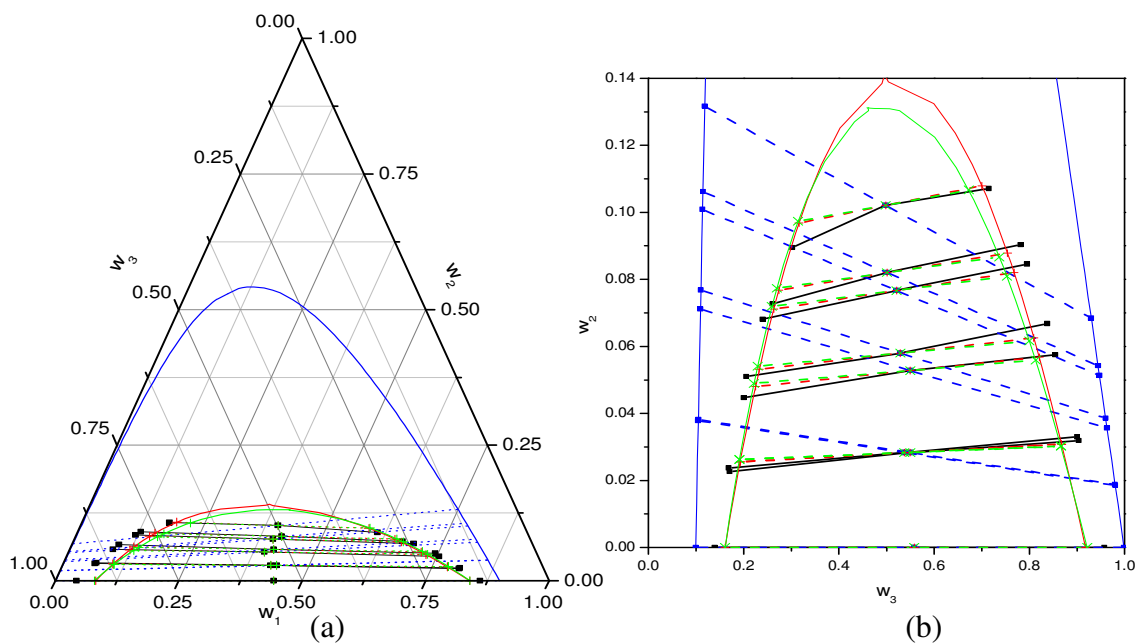


Figura B.88 – Trioleína 1 (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 303,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

22 - Sistemas com Óleo de Semente de Uva

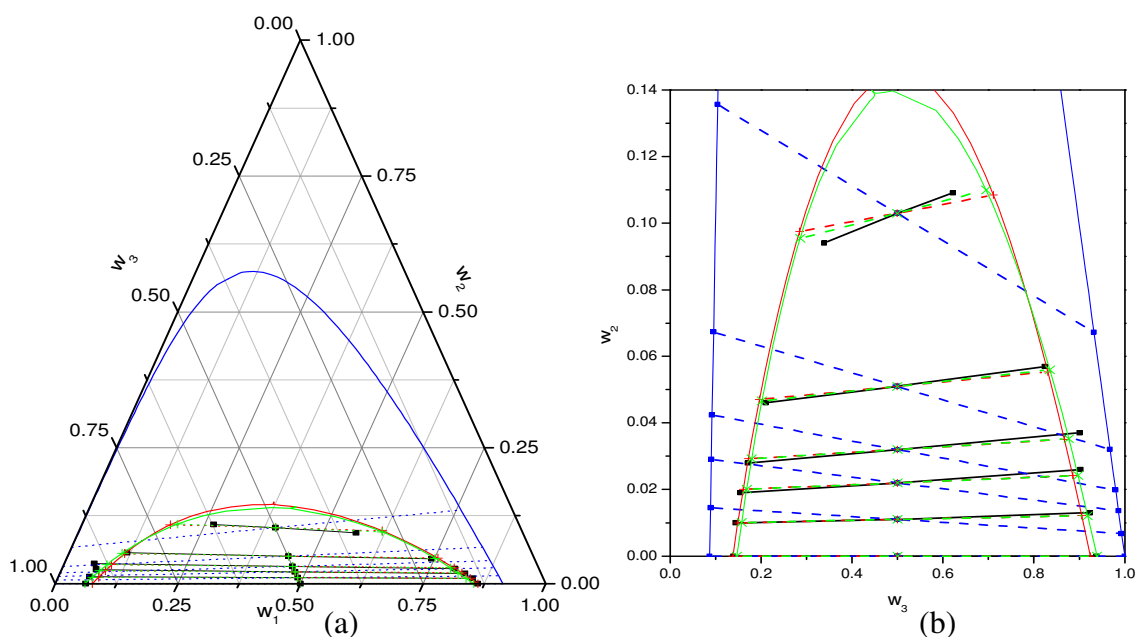


Figura B. 89 –Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + etanol (3) a 298,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

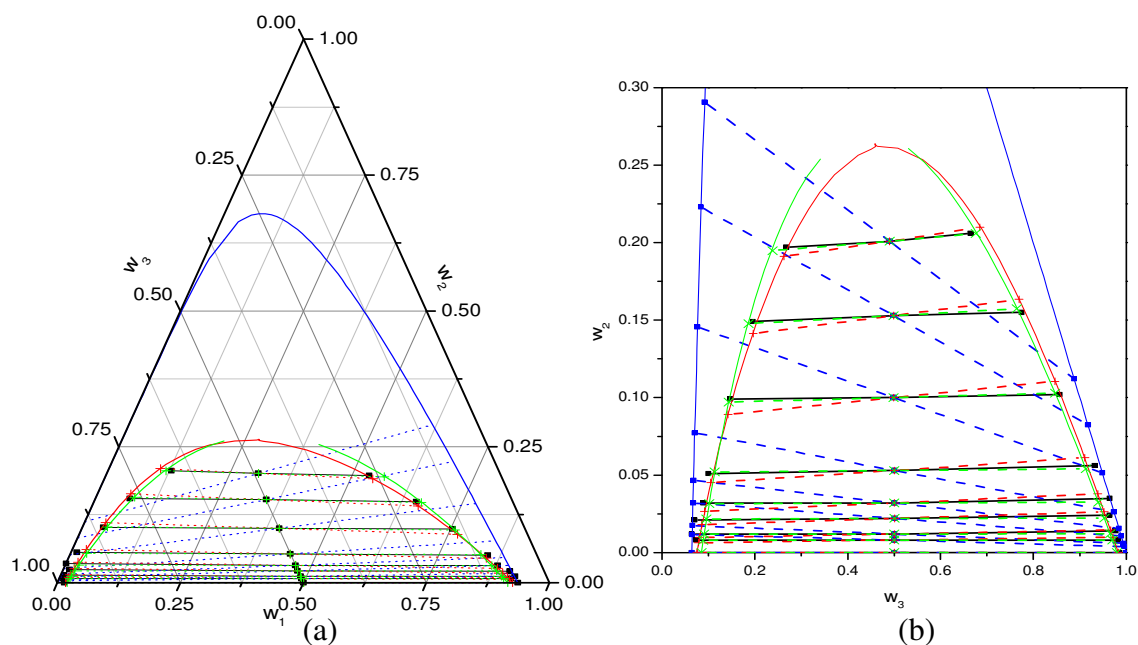


Figura B. 90 –Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [94%etanol+6%Água] (3) a 298,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

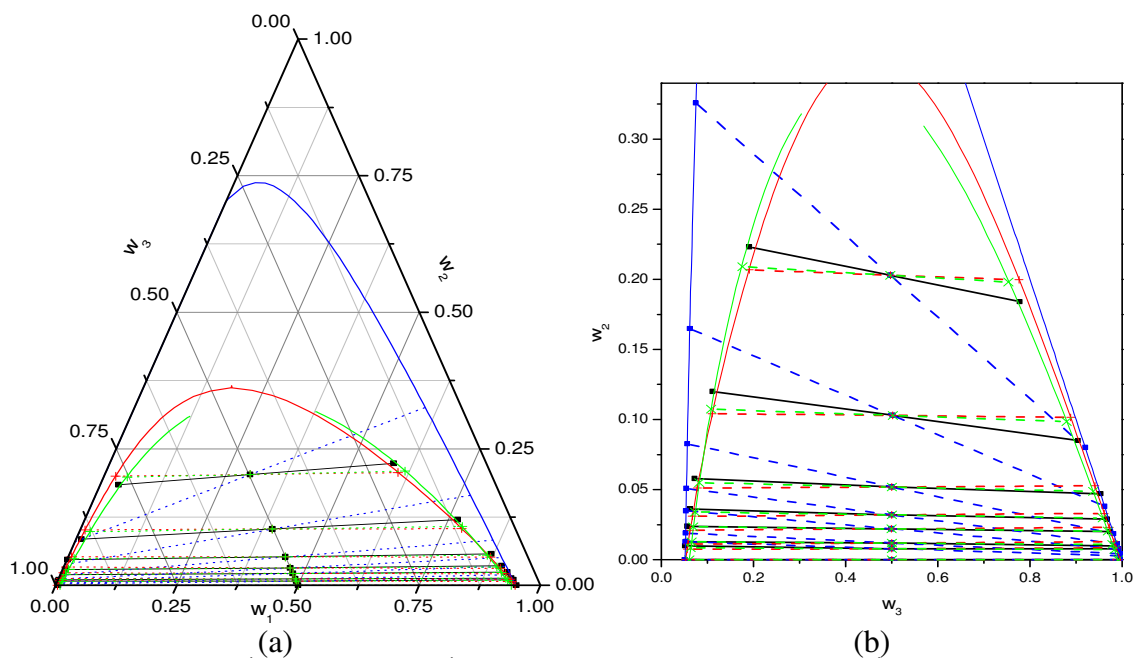


Figura B.91 –Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [88%etanol+12%Água] (3) a 298,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

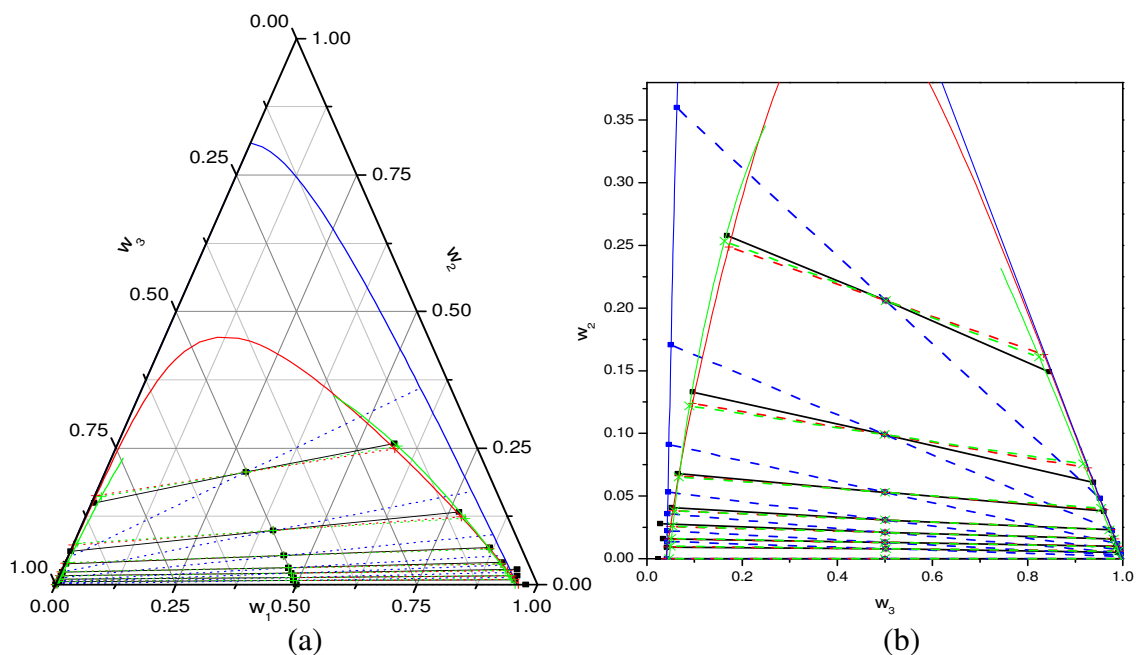


Figura B.92 –Óleo de Uva (1) + Ácido Linoléico (2) + [82%etanol+18%Água] (3) a 298,15K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

22 - Sistemas com Óleo Bruto de Semente de Uva

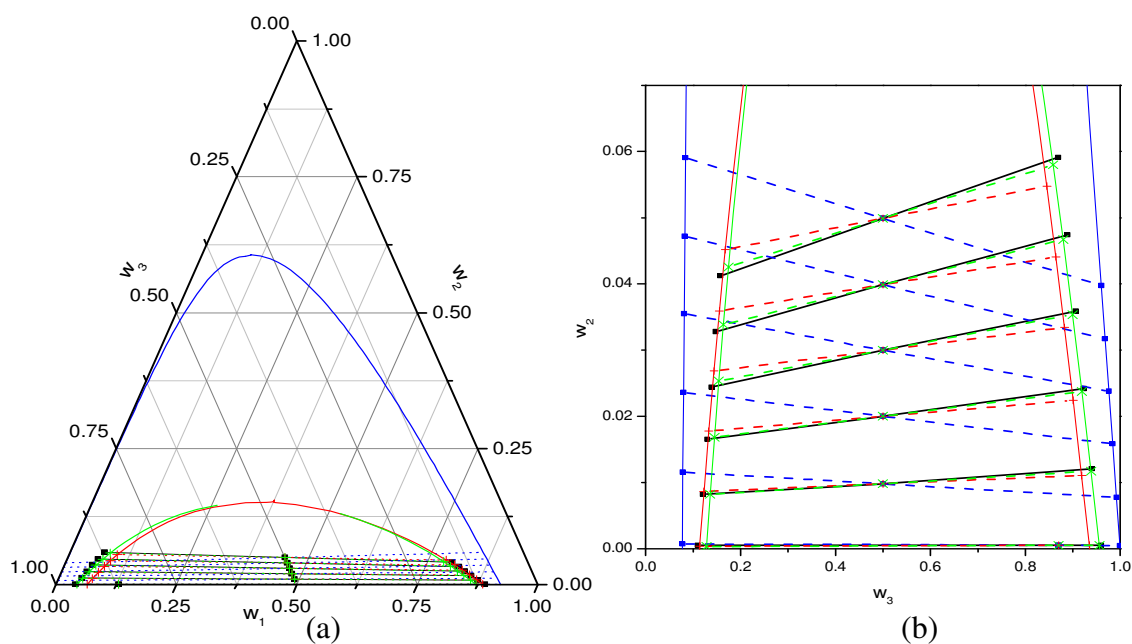


Figura B.93 –Óleo Bruto de semente de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 283,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

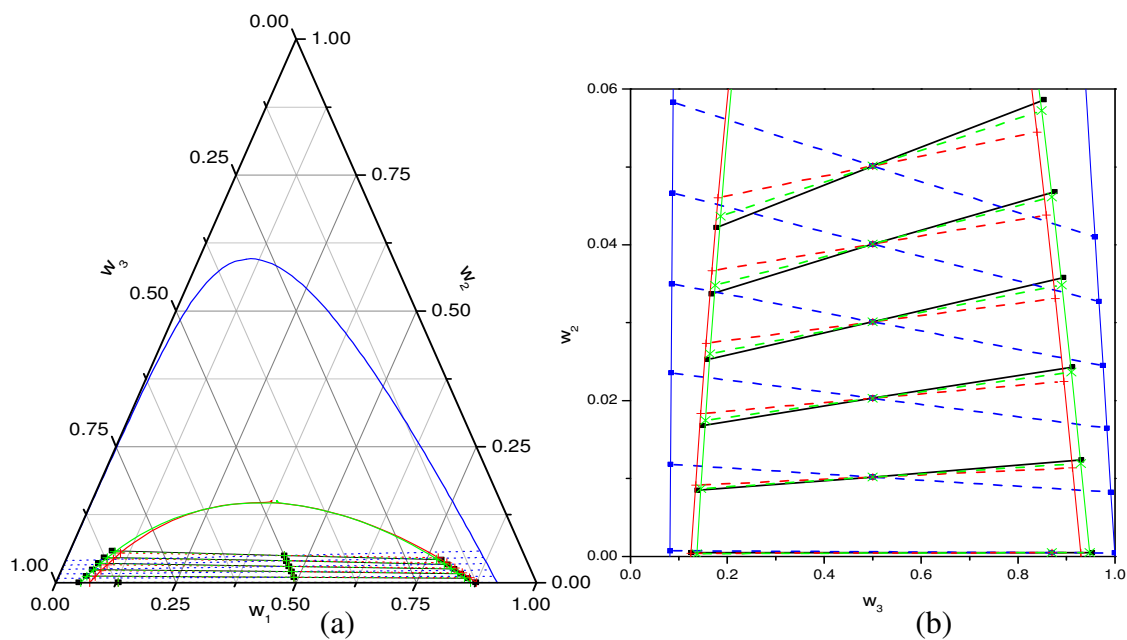


Figura B.94 –Óleo Bruto de semente de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 290,7K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

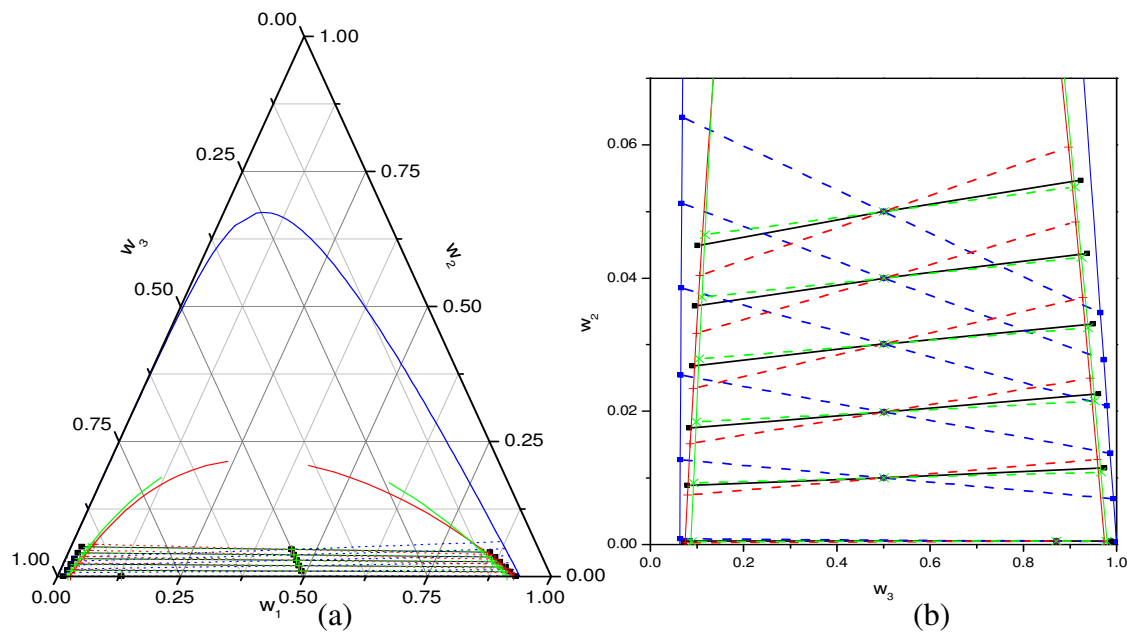


Figura B.95 –Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96%etanol 4% Água] (3) a 283,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

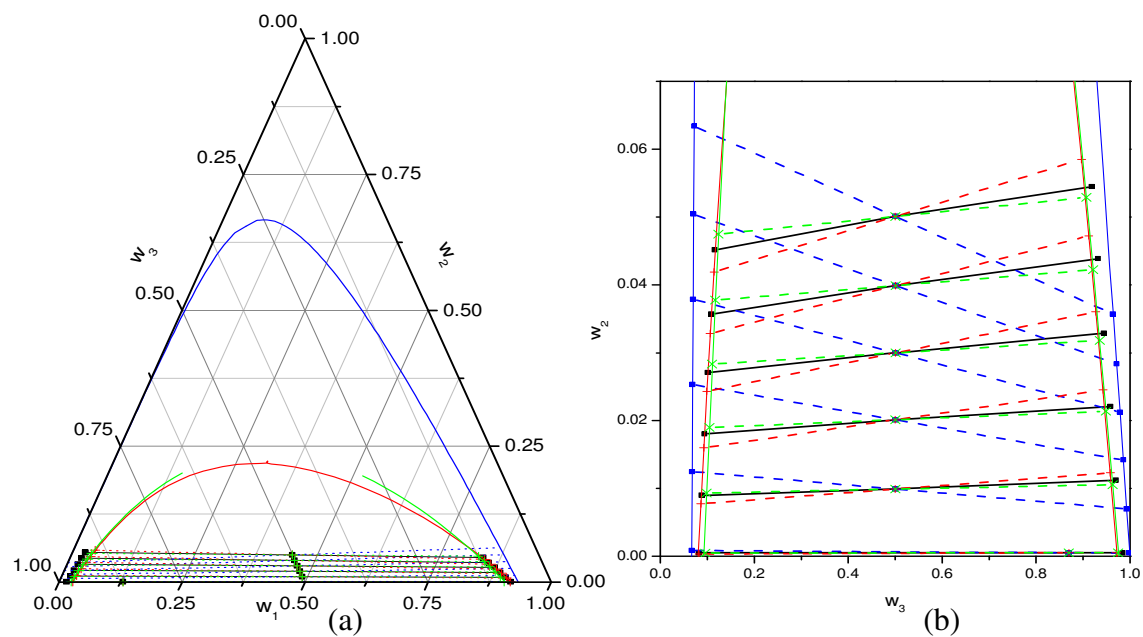


Figura B.96 –Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96%etanol 4% Água] (3) a 290,7K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

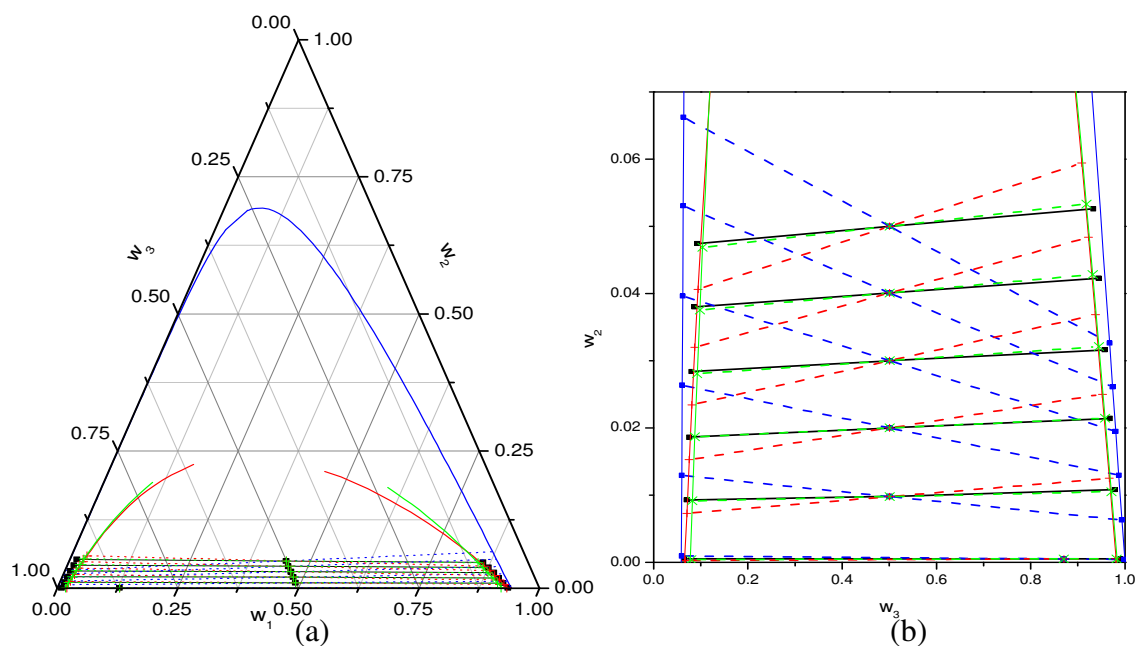


Figura B.97 –Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol 5% Água] (3) a 283,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

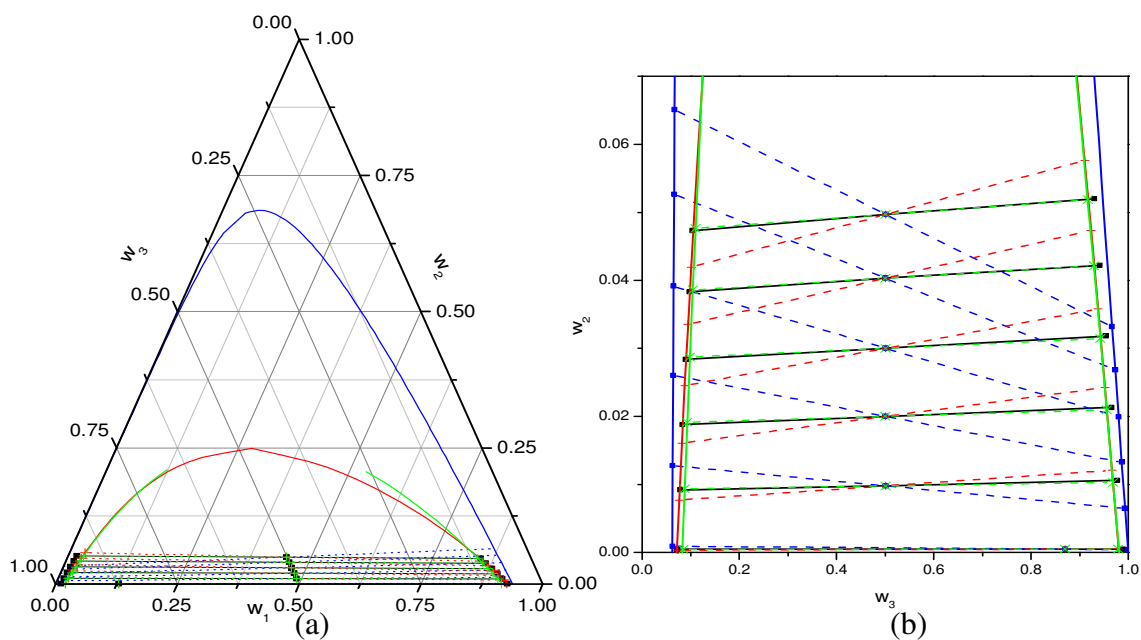


Figura B.98 –Óleo Bruto de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol 5% Água] (3) a 290,7K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

23 - Sistemas com Óleo Refinado de Semente de Uva

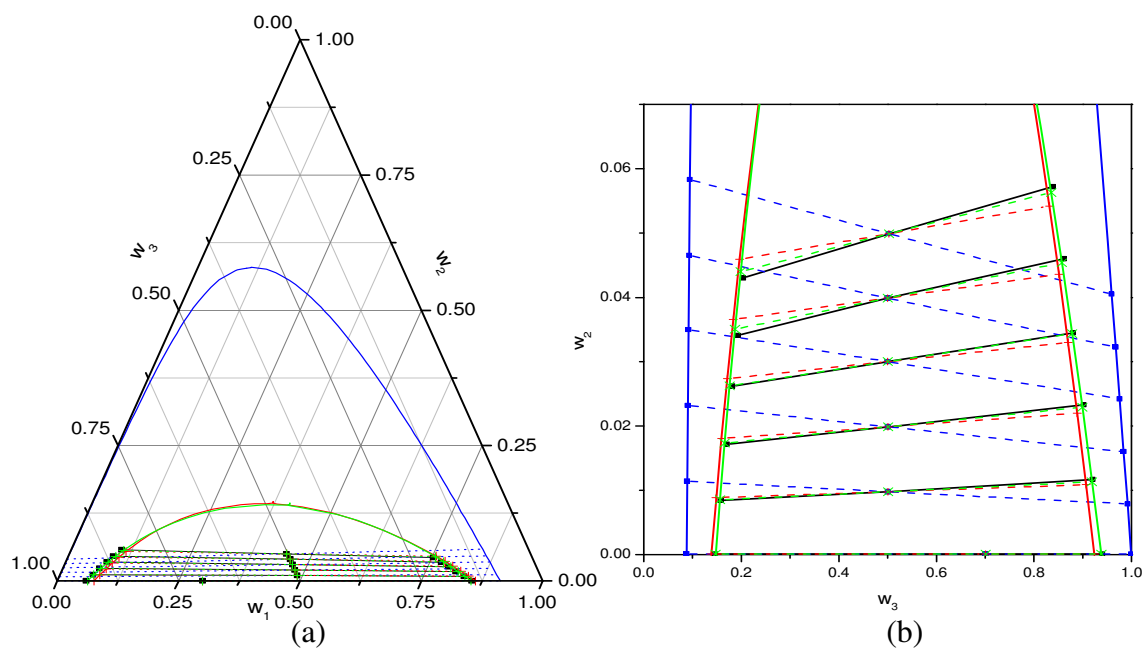


Figura B. 99 –Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + etanol (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

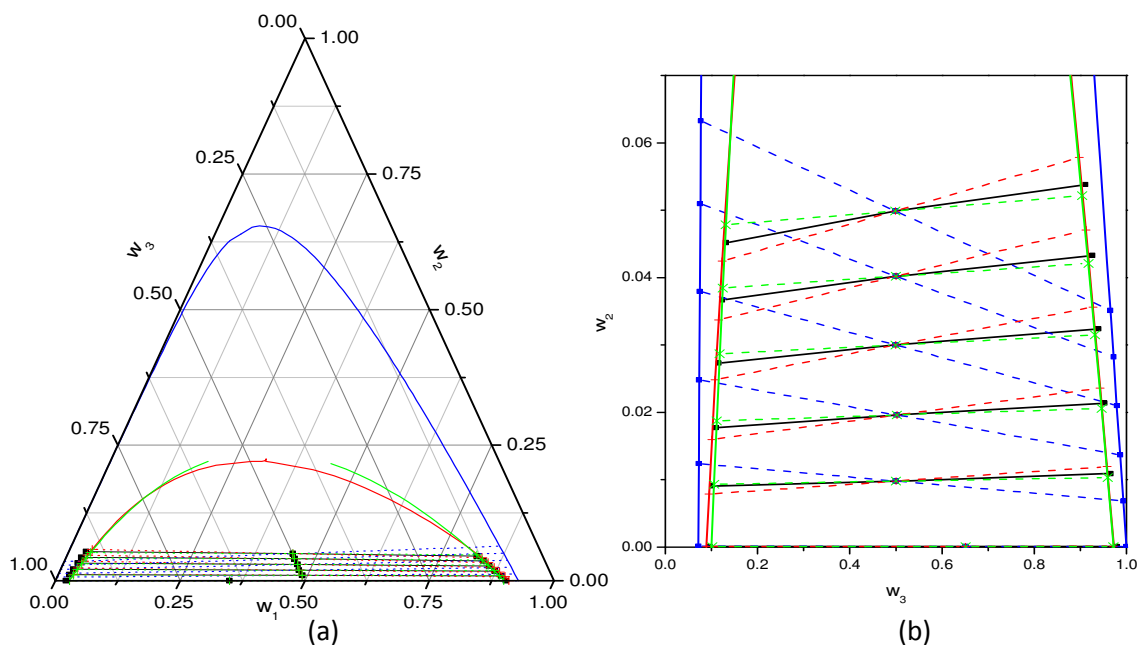


Figura B. 100 –Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [96%etanol 4% Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

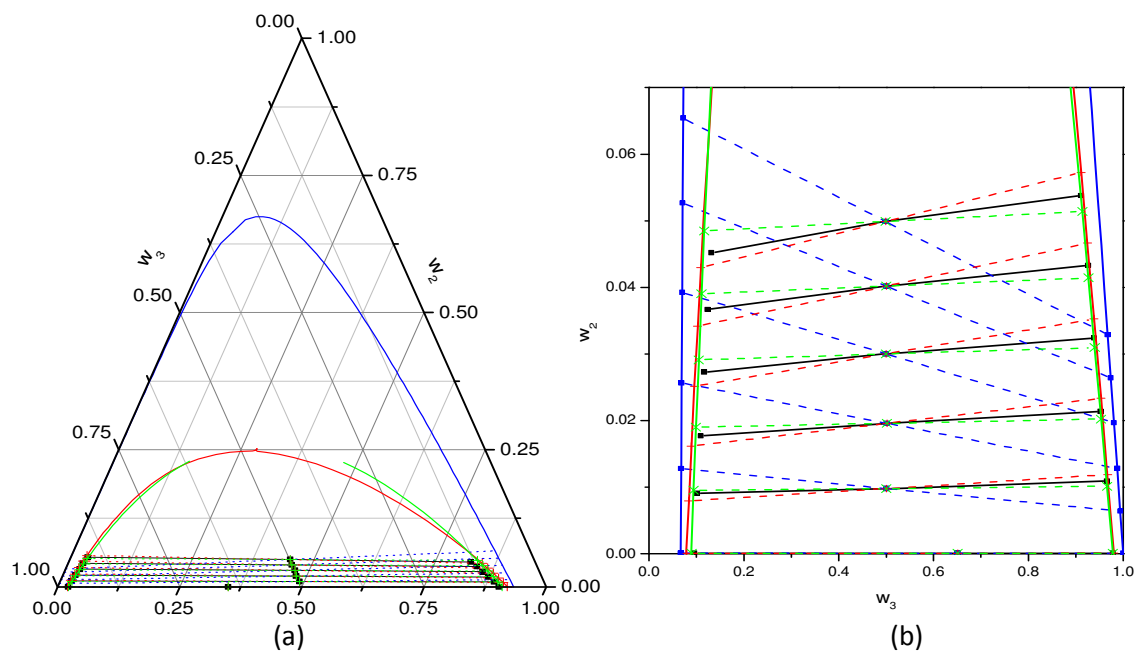


Figura B.101 –Óleo Refinado de Uva (1) + Ácido Oléico (2) + [95%etanol 5% Água] (3) a 298,2K,
 (■) experimental; (■) parâmetros originais; (+) com os parâmetros reestimados;
 (x) nova divisão de grupos; (a) diagrama triangular; (b) ampliado em coordenadas cartesianas.

APÊNDICE C

Tabela C.1: Desvios para todos os sistemas utilizados.

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	5,642	1,294	1,076
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	5,649	1,211	1,668
Óleo de abacate + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	3,684	1,019	1,229
Óleo de algodão pré-tratado + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	11,443	2,080	1,925
Óleo de algodão pré-tr. + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	8	5,996	0,807	0,990
Óleo de algodão refinado + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	10,065	1,716	1,536
Óleo de algodão ref. + Ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	6,033	1,643	2,017
Óleo de algodão ref. + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	9	4,265	0,727	0,872
Óleo de algodão ref. + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	6	4,981	1,061	0,832
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,15	6	10,623	2,395	2,019
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,15	9	5,858	0,759	0,757
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	8	3,836	0,782	0,882
Óleo de alho + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	8	3,311	0,637	0,568
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	10,549	1,744	1,796
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	5,362	1,503	1,802
Óleo de amendoim + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	3,608	0,599	0,666
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	5	11,233	1,399	1,349

Tabela C1: Desvios para todos os sistemas utilizados (continuação),

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (98% etanol + 2% água)	298,2	5	5,453	0,443	0,373
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	6	dados descartados		
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	298,2	5	6,324	1,211	0,925
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	5	4,671	0,850	0,679
Óleo de Babaçu + ácido laurico + solvente (99,8%etanol + 0,2%água)	303,15	5	13,848	2,902	4,812
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (94% etanol + 6% água)	303,15	7	2,221	3,929	4,072
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (90% etanol + 10% água)	303,15	7	2,016	2,139	3,063
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (80% etanol + 20% água)	303,15	7	2,616	0,978	0,975
Óleo de babaçu + ácido láurico + solvente (70% etanol + 30% água)	303,15	6	2,387	1,479	0,644
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% etanol)	293,15	6	10,490	1,341	1,223
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	9	10,275	1,762	1,723
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	303,15	6	5,903	1,122	1,212
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% metanol)	293,15	5	5,376	1,157	1,483
Óleo de canola + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	3,495	0,646	1,296
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico + solvente (100%etanol)	298,2	7	9,286	2,484	2,240
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico + solv. (94%etanol + 6%água)	298,2	8	5,777	0,703	0,897
Óleo de castanha do Brasil + ácido oléico + solv. (88%etanol + 12%água)	298,2	8	3,523	0,687	0,801

Tabela C1: Desvios para todos os sistemas utilizados (continuação),

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	10,693	2,508	2,141
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	5,743	0,893	1,107
Óleo de gergelim + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	3,523	0,687	0,801
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	5,487	1,827	2,099
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	7	5,368	1,261	1,541
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	7	3,930	1,450	1,405
Óleo girassol + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	5	4,479	1,137	1,004
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	8,061	2,063	1,875
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	7	4,781	1,482	1,434
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	7	3,624	1,488	1,575
Óleo girassol + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,2	5	4,002	0,959	1,023
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	5	5,507	9,013	9,315
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	313,15	5	7,693	11,025	10,862
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	3,689	1,990	2,990
Óleo de girassol 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	313,15	5	3,760	1,239	2,063
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	4,298	2,701	2,766
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,2	9	5,096	1,873	2,435
Óleo de macadâmia + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,2	8	3,767	0,730	0,807

Tabela C1: Desvios para todos os sistemas utilizados (continuação),

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,15	5	10,906	1,605	1,531
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (90% etanol + 5% água)	298,15	6	7,871	1,010	1,427
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (92% etanol + 8% água)	298,15	5	4,971	1,529	1,533
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	7	6,352	1,199	0,820
Óleo de milho + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	7	5,474	0,783	0,873
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	303,15	5	6,657	2,979	2,656
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% etanol)	313,15	5	7,391	3,629	3,067
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	303,15	5	3,968	0,946	1,373
Óleo de milho 2 + ácido oléico + solvente (100% metanol)	313,15	5	4,200	0,949	1,256
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solv. (97% etanol + 3% água)	318,2	3	14,582	1,944	2,526
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solv. (94% etanol + 6% água)	318,2	4	3,060	0,798	1,099
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solv. (90% etanol + 10% água)	318,2	3	2,008	0,955	0,873
Óleo de palma branqueado + FFA no BPO + solv. (88% etanol + 12% água)	318,2	3	1,563	0,812	0,854
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (100% etanol)	318,2	3	14,582	1,816	3,883
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (94% etanol + 6% água)	318,2	4	4,797	0,993	1,201
Óleo de palma + ácido oléico + solvente (88% etanol + 12% água)	318,2	6	5,997	1,352	1,698
Óleo de palma + ácido palmítico + solvente (100% etanol)	318,2	3	14,772	1,645	4,666
Óleo de palma + ácido palmítico + solvente (94% etanol + 6% água)	318,2	6	4,943	1,083	1,700

Tabela C1: Desvios para todos os sistemas utilizados (continuação),

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de palma + ácido palmítico + solvente (88% etanol + 12% água)	318,2	7	4,868	1,883	2,204
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	323,2	6	16,517	6,140	7,302
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	323,2	10	6,447	2,261	2,251
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (80% etanol + 20% água)	323,2	9	3,003	1,152	0,843
Óleo de soja + ácido linoléico + solvente (70% etanol + 30% água)	323,2	9	2,088	1,144	0,908
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	303,15	6	8,075	1,378	1,119
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	303,15	6	5,662	1,371	1,205
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (85% etanol + 15% água)	303,15	6	4,022	0,644	0,458
Óleo de soja 2 + ácido oléico + solvente (82% etanol + 18% água)	303,15	6	4,012	0,372	0,481
Tricaprilina + ácido cáprico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	8	3,207	1,467	1,179
Tricaprilina + ácido láurico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	6	1,341	1,875	1,561
Tricaprilina + ácido linoléico + solvente (80% etanol + 20% água)	298,2	5	8,167	2,796	4,469
Tricaprilina + ácido oléico + solvente (70% etanol + 30% água)	298,2	6	6,615	1,330	1,453
Trioleína 1 + ácido oléico + solvente (100%etanol) a 20°C	293,2	6	8,661	3,188	4,506
Trioleína 1 + ácido oléico + solvente (100%etanol)	303,2	8	8,780	2,277	2,628
Trioleína 2 + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	298,2	6	7,497	1,610	1,841
Trioleína 2 + ácido oléico + solvente (90% etanol + 10% água)	298,2	4	4,801	0,918	0,902
Trioleína 2 + ácido oléico com, + solv. (90% etanol + 10% água)	298,2	6	9,192	4,496	4,005

Tabela C1: Desvios para todos os sistemas utilizados (continuação),

Descrição do Sistema			Δw com Modelo UNIFAC (%)		
Sistema	Temp. (K)	Pontos de mistura	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Óleo de semente de uva + ácido linoléico + solvente (100% etanol)	298,15	6	10,390	2,696	2,315
Óleo de uva + ácido linoléico + solvente (94% etanol + 6% água)	298,15	9	5,696	1,043	1,410
Óleo de uva + ácido linoléico + solvente (88% etanol + 12% água)	298,15	8	3,707	0,670	1,040
Óleo de uva + ácido linoléico + solvente (82% etanol + 18% água)	298,15	8	3,308	0,696	0,956
Óleo bruto de semente de uva + ácido oléico + solv.(100% etanol)	283,2	6	4,677	1,488	1,034
Óleo bruto de uva + ácido oléico + solvente (96% etanol + 4% água)	283,2	6	1,870	1,126	1,082
Óleo bruto de uva + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	283,2	6	1,514	0,983	0,937
Óleo bruto de uva + ácido oléico + solvente (100% etanol)	290,7	6	5,709	1,125	0,531
Óleo bruto de uva + ácido oléico + solvente (96% etanol + 4% água)	290,7	6	2,271	0,945	0,853
Óleo bruto de uva + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	290,7	6	1,791	0,833	0,805
Óleo refinado de uva + ácido oléico + solvente (100% etanol)	298,2	6	6,907	0,886	0,291
Óleo refinado de uva + ácido oléico + solvente (96% etanol + 4% água)	298,2	6	2,897	0,771	0,496
Óleo refinado de uva + ácido oléico + solvente (95% etanol + 5% água)	298,2	6	3,126	1,207	0,602

Tabela C.2: Desvios para conjuntos de sistemas

Óleo de	Δw com Modelo UNIFAC (%)		
	Parâmetros originais	Parâmetros reestimados	Nova divisão
Abacate	4,96	1,16	1,40
Algodão pré-tratado	8,76	1,49	1,47
Algodão refinado	6,45	1,34	1,44
Alho	6,20	1,24	1,11
Amendoim	6,69	1,34	1,51
Arroz	7,12	1,02	0,88
Babaçu	5,96	2,52	3,10
Canola (etanol)	9,31	1,49	1,46
Canola (metanol)	4,43	0,91	1,38
Castanha	6,49	1,49	1,43
Gergelim	6,86	1,46	1,38
Girassol (Ác.Linoléico)	3,72	1,66	2,57
Girassol (Ác. Oléico)	5,37	1,56	1,53
Girassol 2 (etanol)	6,69	10,07	10,12
Girassol 2 (metanol)	3,72	1,66	2,57
Macadâmia	4,46	1,90	2,16
Milho	7,26	1,23	1,10
Milho 2 (etanol)	7,03	3,32	2,87
Milho 2 (metanol)	4,09	0,95	1,32
Palma Branqueado	7,31	1,20	1,48
Palma (Ác. Oléico)	8,53	1,38	2,30
Palma (Ác. Palmítico)	7,84	1,61	2,72
Soja	7,99	2,98	3,36
Soja 2	5,70	1,04	0,89
Tricaprilina (Ác. Cáprico)	3,21	1,47	1,18
Tricaprilina (Ác. Láurico)	1,34	1,88	1,56
Tricaprilina (Ác. Linoléico)	8,17	2,80	4,47
Tricaprilina (Ác. Oléico)	6,62	1,33	1,45
Trioleina	6,55	1,38	1,54
Trioleina comercial	9,19	4,50	4,01
Trioleina 2	8,73	2,71	3,56
Uva	6,06	1,40	1,46
Uva Bruta	3,38	1,10	0,89
Uva Refinada	4,69	0,97	0,48
Global	6,4	1,7	1,9