



UNICAMP

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

**Equilíbrio de fases em sistemas compostos por
Triacilgliceróis / Ácidos graxos / Etanol hidratado**

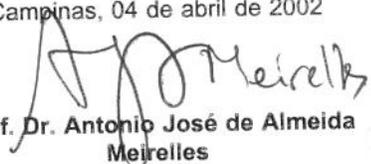
Alexandre Krip
Eng. Químico, 1998 (UFSCar)

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Alexandre Krip**, aprovado pela Comissão Julgadora em 04 de abril de 2002.

Campinas, 04 de abril de 2002


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

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

Campinas/Março de 2002

i

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 3e
Nº CHAMADA T/UNICAMP
K897e
V _____ EX _____
TOMBO BCI 49404
PROC 16-837/02
C _____ D x
PREÇO R\$11,00
DATA _____
Nº CPD _____



CM00168274-1

BIB ID 242746

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

K897e Krip, Alexandre
Equilíbrio de fases em sistemas compostos por triacilgliceróis / ácidos graxos / etanol hidratado / Alexandre Krip. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

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

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

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (orientador)



Prof. Dr. Martin Aznar (membro titular)



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral(membro titular)

Profa. Dra. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr (membro suplente)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, que sem o seu apoio esta etapa de minha vida não seria vencida.

Ao Prof. Dr. Antonio José, pela orientação, paciência, incentivo e ajuda nos momentos difíceis.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões que contribuíram para a redação final desta dissertação.

Ao Sr. Ariovaldo Astini pelas ajudas.

Aos colegas do LASEFI, pelos momentos que passamos juntos.

Em especial aos grandes amigos pesquisadores Eduardo, Christianne, Alessandra, Luciana, Renata, Cíntia, Lucy e Junko, pelos ótimos momentos de convivência, sugestões, auxílio e ouvidoria.

À grande amiga Jô, pela amizade, incentivo, companhia de viagens e guiagem de vias.

À amiga Aline, que mesmo distante, sempre me incentivou a prosseguir nos momentos de dificuldade.

À todos aqueles que de uma maneira geral contribuíram para a realização deste trabalho de pesquisa.

Índice

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Os óleos vegetais	4
3.2	Refino de óleos vegetais	8
3.2.1	Refino químico	8
3.2.2	Refino físico	9
3.2.3	Refino por extração com solvente	10
3.3	Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio líquido-líquido	13
3.4	Modelos Termodinâmicos	16
3.4.1	O Modelo UNIFAC	17
4	Materiais e Métodos	21
4.1	Materiais	21
4.1.1	reagentes	21
4.1.2	Equipamentos	21
4.1.3	Célula de equilíbrio	22
4.2	Métodos	23
4.2.1	Testes Preliminares	23
4.2.2	Dados de Equilíbrio	24
4.3	Procedimentos de Análises	26
4.3.1	Determinação da concentração de ácidos graxos	26
4.3.2	Determinação do álcool e água	27
4.3.3	Determinação do triacilglicerol	27
4.3.4	Caracterização da trioleína comercial e ácido oleico	28
5	Resultados	29
6	Ajuste dos parâmetros do modelo UNIFAC	56

7	Predição do equilíbrio líquido-líquido	69
8	Conclusões	84
9	Sugestões de continuidade	86
10	Referências bibliográficas	87

Autor: Alexandre Krip

Título: Equilíbrio de fases em sistemas compostos por triacilgliceróis / ácidos graxos / etanol hidratado

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Departamento de Engenharia de Alimentos-FEA-UNICAMP-01/2002

RESUMO

Nos óleos vegetais existem diversos componentes que devem ser eliminados durante o processo de refino. As principais impurezas que devem ser removidas são: ácidos graxos livres (AGL), fosfatídeos, pigmentos e traços de metais. A etapa onde ocorre a remoção dos ácidos graxos livres é denominada desacidificação, a qual é predominantemente realizada através de neutralização com solução aquosa de hidróxido de sódio (refino químico) ou por destilação por arraste de vapor (refino físico). A extração líquido – líquido vem sendo estudada como uma alternativa para a desacidificação. Para o desenvolvimento e planejamento de um sistema de refino por extração líquido – líquido é necessário o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse.

Este trabalho teve por objetivo determinar experimentalmente os dados do equilíbrio líquido–líquido para sistemas contendo triacilgliceróis/ ácidos graxos/ etanol hidratado, utilizando-se células de equilíbrio encamisadas para o controle de temperatura do sistema. A partir da análise das composições das duas fases foram obtidos os diagramas de equilíbrio. Com os dados obtidos, foram ajustados os parâmetros de interação do modelo termodinâmico de contribuição de grupo UNIFAC para predição do equilíbrio líquido–líquido em sistemas mais complexos

SUMMARY

Vegetable oils contain some components that must be removed during the refining process such as: free fatty acids, phosphatides and metal traces. Free fatty acids are removed by chemical refining or physical refining. The first process is very versatile and applicable for all raw materials, but for high acidic oils, great loss of neutral oil may occur. In such case, physical refining can be used but the finished product is subject to undesirable alterations in color and reduction of stability to oxidation.

Liquid-liquid extraction has been studied as an alternative route for the deacidification of vegetable oils. The advantages are: reduction of energy consumption and less loss of neutral oil.

For the study and development of an industrial equipment to make the deacidification by liquid-liquid extraction, the knowledge of phase equilibria is essential.

The aim of this present work is to determine experimental data for liquid-liquid equilibria in systems containing triacylglycerols, fatty acids, ethanol and water using glass cell maintained at constant temperature. UNIFAC group interaction parameters were adjusted to those experimental data and used to predict more complex systems.

1-Introdução

A etapa onde ocorre a remoção dos ácidos graxos livres é denominada neutralização e tem importância durante o processo de refino, devido ao rendimento de óleo neutro, que por consequência, tem forte influência sobre o custo do processo de refino Hamm (1983).

Predominantemente esta etapa é realizada por um processo denominado refino químico, através da neutralização dos ácidos graxos livres, utilizando-se um álcali. O produto desta reação são sabões insolúveis e que, quando removidos, arrastam uma porção de óleo neutro. Este processo possui elevada eficiência e pode ser aplicado para óleos de diversas origens. Existe outro processo denominado refino físico, que vem sendo utilizado para a neutralização. Neste processo é feita uma destilação dos ácidos graxos livres por arraste de vapor. As condições de operação são semelhantes àsquelas utilizadas na desodorização, e geralmente essas duas etapas são combinadas em uma operação somente. Este método é mais utilizado para gorduras animais e óleos degomados Norris (1964).

Já existe patenteado processo de extração líquido – líquido para a desacidificação de óleos vegetais utilizando-se solventes orgânicos adequados Antoniassi (1996). Estes processos são interessantes devido ao baixo consumo energético e de reagentes, baixa geração de resíduos, tratamento mais brando e menor perda de óleo neutro durante o refino. Este método pode ser usado combinado com neutralização com álcali no refino de óleos com elevado teor de ácidos graxos livres ou quando o óleo não possui um baixo teor de fosfatídeos, condição necessária para o refino físico.

Para o desenvolvimento e projeto de processo de neutralização por extração líquido – líquido, é necessário se conhecer o equilíbrio de fases para os sistemas de interesse Tochigi (1990).

Dados de equilíbrio para sistemas contendo óleos vegetais, ácidos graxos e solventes orgânicos ou triacilgliceróis, ácidos graxos, solventes orgânicos são limitados e pouco recentes, de uma forma geral não apresentaram a

caracterização química dos reagentes nem a composição da mistura inicial , impossibilitando a avaliação da qualidade dos mesmos Monnerat (1995).

A extração líquido – líquido possui grande interesse na tecnologia química , pois este processo opera com um custo energético mais baixo quando comparado com os demais processos de separação. Sendo assim os métodos para predição de concentração de equilíbrio se mostram como uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de novos processos Magnussen et al. (1981).

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso que está diretamente relacionada com coeficiente de atividade. Existem vários modelos termodinâmicos propostos que relacionam o excesso de energia livre de Gibbs com a composição de misturas. Estes modelos possuem parâmetros ajustáveis que são determinados a partir de dados experimentais. Dentre estes modelos podemos destacar o método UNIFAC Fredenslund et al. (1977), o qual permite predizer o equilíbrio líquido - líquido a partir da soma de contribuições de moléculas de grupos funcionais. Sendo assim, obtém-se uma correlação entre as propriedades de cada uma das fases, em termos de um número reduzido de parâmetros, que caracterizam as contribuições individuais de cada grupo.

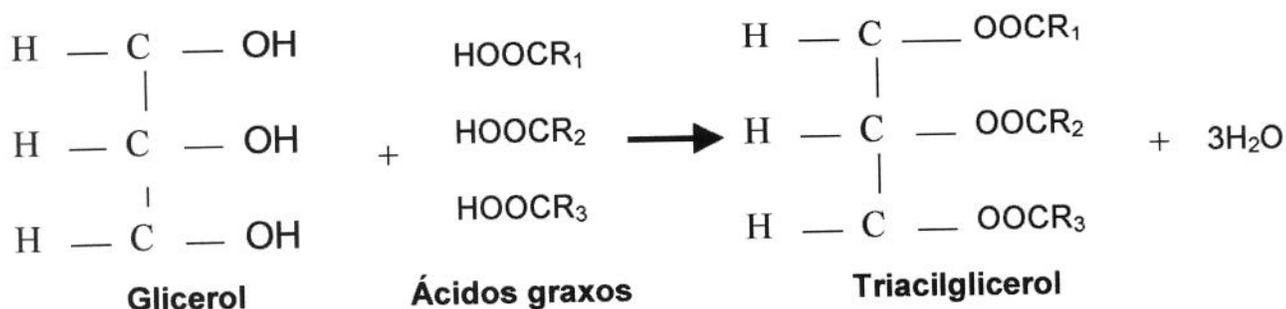
2-Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a determinação experimental dos dados do equilíbrio líquido – líquido para seis sistemas contendo triacilgliceróis / ácidos graxos / etanol hidratado em diferentes concentrações, utilizando-se reagentes com alto grau de pureza e mais um sétimo sistema constituído por trioleína comercial/ ácido oléico comercial / etanol hidratado. Foram selecionados os parâmetros de interação entre grupos de substâncias oleosas(triacilgliceróis e ácidos graxos) e água do modelo UNIFAC que foram ajustados aos dados experimentais e com estes parâmetros testou-se a predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema com trioleína e ácido oléico comercial e outros 4 sistemas contendo óleo de milho / ácido oléico comercial / etanol hidratado em diferentes níveis encontrados na literatura. Foi feita também uma comparação da predição obtida com os novos parâmetros, com parâmetros reajustados para esses sistemas disponíveis na literatura e os parâmetros originais do UNIFAC específicos para equilíbrio líquido-líquido.

3-Revisão bibliográfica

3.1-Os óleos vegetais

Os lipídios (óleos e gorduras) são substâncias insolúveis em água (hidrófobas), com alta solubilidade em solventes orgânicos e que contém hidrocarbonetos de cadeia longa presentes em sua estrutura. Podem ser de origem animal ou vegetal e são constituídos predominantemente por triacilgliceróis, que são ésteres glicerídicos derivados de ácidos graxos. O estado físico é o que diferencia óleos de gorduras, os óleos são substâncias líquidas a temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são sólidas ou semi-sólidas à mesma temperatura Swern (1964 a). A sua estrutura é proveniente da condensação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e uma de triacilglicerol.

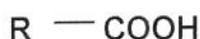


Quando os três ácidos graxos são iguais, o triacilglicerol é denominado simples; quando eles são diferentes o triacilglicerol é composto e estes contêm formas isoméricas, dependendo de qual ácido graxo está no meio da molécula (posição 2) e quais estão nas pontas (posição 1 ou 3).

Os mono e diglicerídeos possuem uma ou duas moléculas de ácido graxo e conseqüentemente um ou dois grupos de hidroxilas. A sua ocorrência natural é pouco apreciável, sendo mais elevada em óleos que sofreram hidrólise parcial.

Os ácidos graxos que ocorrem naturalmente nas gorduras possuem uma longa cadeia hidrocarbonada e um grupo carboxila terminal. A diferença entre eles

reside basicamente no comprimento da cadeia, e pela posição e número de duplas ligações, são representados pela fórmula:



Uma outra maneira de representação dos ácidos graxos é através de símbolos alfa numéricos $C_m:n(k)$, onde m é o número de átomos de carbono, n a quantidade de duplas ligações e k indica a posição das duplas ligações. A dupla ligação permite a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, determinando dois segmentos na cadeia hidrocarbonada, permitindo assim a configuração de isômeros *cis* e *trans* Hartman (1982).

A tabela abaixo apresenta diversos ácidos graxos encontrados em sistemas de óleos vegetais.

Tabela 3.1.1: Ácidos graxos

Ácido	$C_m:n(k)$
Cáprico	C10:0
Láurico	C12:0
Mirístico	C14:0
miristoleico	C14:1(9)
Palmitico	C16:0
Palmitoleico	C16:1(9)
Esteárico	C18:0
Oleico	C18:1(9)
Linoleico	C18:2(9,12)
Linolênico	C18:3(9,12,15)
Araquídico	C20:0

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres os óleos apresentam em sua composição uma pequena quantidade de componentes não glicéricos. Esses compostos representam menos de 5% em óleos brutos e menos de 2% após o refino. Sendo assim os óleos vegetais refinados podem ser representados

hipoteticamente como sendo uma mistura de triacilgliceróis para fins de cálculo Swern (1964 b).

Os óleos e gorduras desempenham importantes funções Rohr (1973) :

- Maior fonte de energia em animais e sementes;
- Ativadores de enzimas;
- Componentes de sistema de transporte de elétrons no interior da membrana mitocondrial;
- Armazenamento e transporte de energia metabólica;
- Película protetora sobre a superfície de muitos organismos
- Componentes da superfície celular capazes de reconhecer células e oferecer imunidade de tecidos;
- Fornecimento de energia e suprimento de átomos de carbono;
- Transporte de substâncias lipossolúveis (ácidos graxos essenciais, vitaminas, hormônios).

Na preparação dos alimentos os óleos e gorduras comestíveis contribuem para diversas funções Hartman (1982):

- Fonte de calorías (energia) para funções orgânicas;
- Conferem sabor e cor aos alimentos;
- Suprem requerimentos nutricionais específicos (ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis);
- Exercem função lubrificante;
- Contribuem para a melhoria da aparência e palatabilidade;
- Proporcionam sensação de saciedade devido a maior permanência das gorduras no trato intestinal;
- Conferem textura característica durante os processos de cozimento.

Os lipídios, assim como proteínas e carboidratos são constituintes essenciais de animais e vegetais, no entanto para estas serem usadas como matéria prima para a obtenção de óleos e gorduras é necessário que o teor seja superior à 12-15%. Existem quatro classes de matéria-prima para a indústria de óleos Hartman (1982):

- Vegetais: polpa de frutos , germens de cereais;

- Animais terrestres: suínos , bovinos e ovinos;
- Animais aquáticos: peixe;
- Microrganismos: fungos e leveduras.

A seguir é mostrada uma tabela com o teor de óleo em vegetais oleaginosos.

Tabela 3.1.2: Vegetais oleaginosos e seu teor de óleo

Matéria prima	Teor de óleo na matéria-prima (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Palma	45-50
Palmíste	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Semente de girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Hartman (1982) , p. 03

Os óleos vegetais brutos são constituídos predominantemente por: triacilgliceróis(~97%) 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.

Visando-se transformar os óleos brutos em comestíveis, estes devem passar por um processo de refino, onde através da remoção de determinadas impurezas, obtém-se uma melhoria da aparência , odor e sabor do produto final Hartman (1982).

3.2 Refino de óleos vegetais

Refino é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos, que tem como objetivo remover substâncias indesejáveis presentes. Os objetivos desejados são:

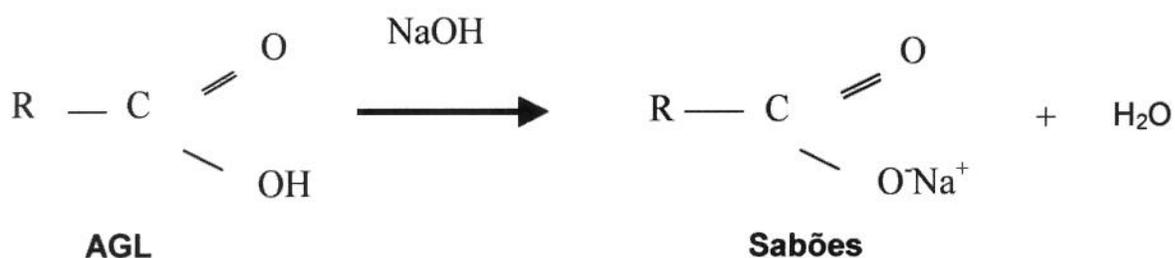
- Remoção de produtos indesejáveis presentes no óleo bruto (ácidos graxos livres, fosfolipídios, produtos de oxidação, metais, outros);
- Redução do nível de pigmentos;
- Preservação do valor vitamínico (vitamina E, um antioxidante natural);
- Redução da perda de triacilgliceróis.

Durante o processamento de óleos, a etapa de remoção dos ácidos graxos livres, denominada neutralização, é a mais importante, devido ao rendimento de óleo que possui efeito significativo sobre o custo total do processo de refino Hamm (1983).

A legislação brasileira através da Resolução nº 482 de 13 de outubro de 1999 determina que os óleos vegetais comestíveis refinados a serem colocados no mercado, devem apresentar um teor de ácidos graxos livres menor que 0.3% (0.5% em óleos semi- refinados), expressos como ácido oléico. Para atender a esta regulamentação, as indústrias nacionais utilizam para a desacidificação, a neutralização com álcali ou destilação com vapor dos ácidos graxos, processos comumente chamados de refino químico e refino físico.

3.2.1 Refino químico

O refino químico é um processo onde a remoção dos ácidos graxos livres (AGL) se dá pela neutralização com solução de hidróxido de sódio, levando à formação de sabões que são insolúveis e que são removidos posteriormente por centrifugação. A reação que representa esta etapa é a seguinte:



Este processo se aplica mais para óleos com moderado teor de ácidos graxos livres. Para óleos com elevado teor de acidez, este processo não é econômico, pois as perdas de óleo neutro por arraste mecânico e por saponificação dos triacilglicerois se tornam elevadas. Ocorre grande formação de sabões, encarecendo também os custos com o destino deste resíduo.

3.2.2 Refino físico

Este processo consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação à vácuo, com injeção direta de vapor de água. Os óleos, para passarem pelo refino físico, devem ser degomados e clarificados. A desodorização ocorre simultaneamente com a neutralização. O princípio deste método é a diferença de volatilidade entre os ácidos graxos livres e os triacilglicerois nas condições de operação. A grande vantagem do refino físico é a baixa perda de óleo neutro Hartman (1971).

As condições necessárias neste processo (alta temperatura e alto vácuo) tem grande influência sobre a qualidade do produto final. Os 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).

3.2.3 Refino por extração com solventes

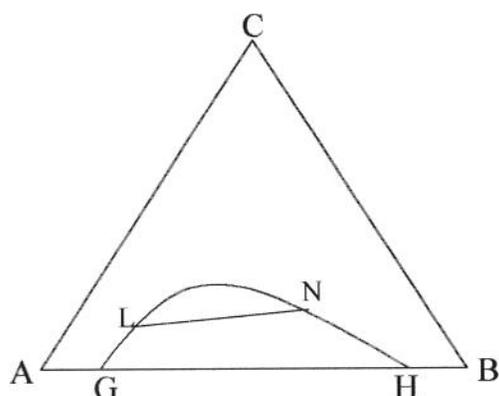
Para a neutralização por extração dos ácidos graxos livres utilizam-se solventes que tenham maior afinidade com os ácidos que com os triacilglicerois. A razão potencial deste processo é a baixa perda de óleo neutro no extrato, quando comparada com os processos de refino convencional por neutralização com álcali, e também como uma alternativa para óleos que não suportam as altas temperaturas requeridas para o refino físico. Um outro ponto bastante importante, quando comparado com o refino químico, é que se elimina o problema de descarte dos sabões produzidos Hamm (1983).

A escolha do solvente mais adequado para a extração de ácidos graxos livres se baseia na diferença de polaridade entre os ácidos (polares) e os triacilglicerois (apolares). Um solvente polar é capaz de produzir extratos contendo concentrações muito baixas de triacilglicerois. A adição de água ao solvente reduz a capacidade de extração para os triacilglicerois, mas em menor extensão para os ácidos Norris (1964).

A extração por solvente ou extração líquido – líquido é uma operação unitária onde a partir do contato entre dois líquidos insolúveis consegue-se separar componentes de uma solução, devido ao fato de que as substâncias se distribuem diferentemente entre as duas fases líquidas, obtendo-se assim um certo grau de separação.

A extração por solventes envolve sistemas compostos por pelo menos 3 componentes. No caso dos sistemas que serão estudados neste trabalho , triacilglicerois/ácidos graxos/etanol hidratado, tem-se um sistema de quatro componentes, sistema quaternário.

O conhecimento do equilíbrio é muito importante para o desenvolvimento e projeto de processos de extração líquido – líquido. Na literatura este tipo de equilíbrio é representado num gráfico triangular equilátero como na figura a seguir:



Neste tipo de diagrama, cada vértice do triângulo representa um componente puro (A, B, C). Para um ponto no interior do triângulo, a distância perpendicular deste à base AB determina a quantidade do componente C na mistura, e similarmente para os outros componentes. A curva representada dentro do triângulo é a região bifásica. Os pontos G e H representam a solubilidade mútua de B em A e de A em B, respectivamente. O soluto C se distribui entre as fases saturadas, formando soluções em equilíbrio, como L e N, unidas pela linha de amarração (“tie line”) Perry (1980).

Dos parâmetros que são avaliados na extração líquido-líquido dois são os mais utilizados, o coeficiente de distribuição e a seletividade.

O coeficiente de distribuição (K) relaciona a concentração de um soluto a nas duas fases em equilíbrio. A fase extrato é a fase composta pelo solvente e o refinado é composto pela fase diluente. O coeficiente de distribuição é obtido da seguinte relação:

$$K = \frac{me_a}{mr_a} \quad 3.1$$

onde me_a é a concentração do componente a no extrato e mr_a a concentração de a no refinado.

Neste trabalho serão calculados os coeficientes de distribuição para o triacilglicerol (K_1) e para o ácido graxo (K_2) dados pelas seguintes relações:

$$K_1 = \frac{w_1^I}{w_1^{II}} \quad \mathbf{3.2}$$

$$K_2 = \frac{w_2^I}{w_2^{II}} \quad \mathbf{3.3}$$

onde w_1^I , w_1^{II} e w_2^I , w_2^{II} são as porcentagens em massa do triacilglicerol e do ácido graxo nas fases alcoólica e oleosa respectivamente.

A seletividade ($S_{a/b}$) que avalia desempenho de um solvente utilizado no processo de extração é calculada da seguinte relação:

$$S_{a/b} = \frac{K_a}{K_b} \quad \mathbf{3.4}$$

onde $S_{a/b}$ é a seletividade do solvente em relação aos componentes **a** e **b**, sendo K_a e K_b os coeficientes de distribuição dos componentes **a** e **b**, respectivamente. O componente **a** é o soluto e o componente **b** a substância que deve permanecer no refinado. Para que seja possível a separação a seletividade ($S_{a/b}$) deve ser maior que 1,0. Quanto maior o seu valor, melhor o processo de separação obtido.

No caso deste trabalho será calculado o coeficiente de seletividade para o ácido graxo em relação ao triacilglicerol através da seguinte relação:

$$S = \frac{K_2}{K_1} \quad \mathbf{3.5}$$

3.3-Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio líquido-líquido

A condição de equilíbrio estabelece uma condição dinâmica, onde os componentes estão sendo transferidos entre as fases, as taxas de transferência são tais que não ha mudança no balanço macroscópico do sistema. O estado de equilíbrio é uma condição limite para a qual os sistemas tendem atingir, e nesta condição as propriedades do sistema não variam ao longo do tempo Tester & Modell (1997).

Existem alguns critérios para a determinação do equilíbrio em sistemas fechados que são baseados 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.

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad 3.3$$

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, temos as expressões que denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad 3.4$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad 3.5$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad 3.6$$

Onde i representa cada componente e os superíndices 1, 2, ..., π representam as fases em equilíbrio.

A equação 3.6 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 do potencial químico para substâncias no estado sólido, líquido ou gasoso é dada por:

$$d\mu_i = R.T.d\ln(f_i) \quad 3.7$$

A partir das igualdades dos potenciais químicos no estado de equilíbrio num processo isotérmico, obtém-se a relação entre as fugacidades.

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\pi)} \quad 3.8$$

O potencial químico (μ_i) é definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad 3.9$$

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad 3.10$$

No caso de solução ideal.

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i \hat{f}_i \quad 3.11$$

As funções de excesso são propriedades termodinâmicas que excedem as propriedades de soluções ideais nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Sendo assim, podemos escrever uma função de excesso para a energia livre de Gibbs.

A energia livre de Gibbs parcial molar de excesso é a diferença:

$$\bar{G}^{ex} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i} \quad 3.12$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad 3.13$$

A equação 3.12 torna-se:

$$\bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad 3.14$$

Para um sistema com duas fases em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} \quad i=1,2,\dots,n \quad 3.15$$

Da definição do coeficiente de atividade:

$$(\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o)^{(1)} = (\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o)^{(2)} \quad 3.16$$

Supondo-se o sistema numa temperatura onde todas as espécies envolvidas no sistema estejam no estado líquido, a equação 3.16 torna-se:

$$(\gamma_i \cdot x_i)^{(1)} = (\gamma_i \cdot x_i)^{(2)} \quad 3.17$$

As composições de cada uma das fases em equilíbrio são representadas pelas frações molares $\mathbf{x}_1^{(1)}$, $\mathbf{x}_2^{(1)}$, ..., $\mathbf{x}_n^{(1)}$, $\mathbf{x}_1^{(2)}$, $\mathbf{x}_2^{(2)}$, ..., $\mathbf{x}_n^{(2)}$ e satisfazem as seguintes restrições:

$$\sum x_i^{(1)} = 1 \quad 3.18$$

$$\sum x_i^{(2)} = 1 \quad 3.19$$

As equações 3.15, 3.16, 3.17 são utilizadas para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido. Para a correlação deste tipo de equilíbrio foram desenvolvidas expressões em termos da energia livre de Gibbs parcial molar de excesso. O coeficiente de atividade pode ser obtido através do cálculo da derivada da energia livre de Gibbs em excesso com relação ao número de moles de cada componente.

$$R.T.\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n.G^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad 3.20$$

3.4 Modelos Termodinâmicos

Um dos objetivos deste trabalho foi fazer a predição da composição das fases do equilíbrio líquido-líquido em sistemas complexos constituídos por óleos vegetais, um triacilglicerol e um ácido graxo de grau comercial. Esses compostos são constituídos por uma mistura de triacilglicerois e ácidos graxos respectivamente, o solvente utilizado foi o etanol com diferentes graus de hidratação. Para este fim foi utilizado um modelo para calcular os coeficientes de atividade, que são necessários para a descrição do sistema no equilíbrio termodinâmico.

Como foi mostrado anteriormente, o coeficiente de atividade está relacionado com o afastamento da solução quando comparada ao caso ideal, e este afastamento se deve à formação ou quebra de ligações 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 nos modelos parâmetros de interação

binária entre as moléculas ou grupos, e esses parâmetros podem ser estimados a partir de um ajuste feito aos dados experimentais. Esses modelos podem ser classificados em dois tipos:

- Modelos moleculares, onde as interações consideradas ocorrem entre as moléculas das espécies presentes na mistura. Exemplos deste modelo são Margules, Van Laan, Wilson, NRTL, UNIQUAC.

- Modelos de contribuição de grupos, onde os parâmetros ajustáveis se referem às interações entre os grupos funcionais que estão presentes nas moléculas da mistura. Exemplos: UNIFAC e ASOG.

Neste trabalho foi utilizado o método de contribuição de grupo UNIFAC para correlacionar os dados experimentais, com o intuito de se reajustar alguns parâmetros de interação característicos dos componentes envolvidos nos sistemas modelo constituídos por triacilgliceróis, ácidos graxos, etanol e água.

3.4.1 O modelo UNIFAC

O cálculo do coeficiente de atividade pelo método de contribuição de grupos se baseia no conceito de que as diferentes substâncias existentes são constituídas por grupos funcionais. Isto permite a predição do equilíbrio de fases em sistemas onde não se dispõe de dados experimentais, sendo portanto uma ferramenta bastante útil no desenvolvimento de processos de separação que necessitam de dados de equilíbrio, como por exemplo na extração líquido-líquido e destilação.

O modelo UNIFAC(UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido por Fredenslund *et al.* (1977). Neste método o coeficiente da atividade é calculado como sendo a adição de uma parcela combinatorial (modelo UNIQUAC) a uma residual (solução de grupos).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad 3.21$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma^{comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad 3.22$$

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad 3.23$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad 3.24$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad 3.25$$

Onde z é chamado número de coordenação e adotado com 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:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k \quad 3.26$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad 3.27$$

Os valores de R_k e Q_k são calculados a partir do volume e área superficial dos grupos de Van de Waals, apresentados por Bondi (1968)

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad 3.28$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad 3.29$$

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).

A parte residual é dada pelo conceito de solução de grupos:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad 3.30$$

contendo o coeficiente de atividade residual do grupo na mistura Γ_k e o coeficiente de atividade residual do grupo na molécula $\Gamma_k^{(i)}$, que são derivados de Wilson.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad 3.31$$

A fração de área do grupo m (Θ_m) na mistura é calculado como:

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad 3.32$$

Definindo-se X_m , a fração molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} \cdot x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} \cdot x_i} \quad 3.33$$

Os parâmetros de interação energética entre os grupos **m** e **n**, são dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{R.T}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{R.T}\right) \quad \mathbf{3.34}$$

onde Ψ_{mn} são medidas da energia de interação entre os grupos **m** e **n** e a_{mn} são os parâmetros ajustáveis de interação binária.

Em trabalho realizado por Batista et al. (1999 b) foram testados os métodos de contribuição de grupos (UNIFAC e ASOG) para a predição do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos e etanol. Foram ajustados somente parâmetros de interação entre grupos de sistemas graxos em soluções alcoólicas (CH₂COO, CH=CH, COOH, OH); os demais parâmetros envolvidos foram extraídos de Magnussen et al. (1981) e do modelo original Fredenslund et al. (1977). Os parâmetros que foram ajustados permitiram a predição do equilíbrio em sistemas contendo óleos vegetais, ácidos graxos e etanol.

Neste trabalho foram determinados diagramas de equilíbrio contendo triacilgliceróis, etanol e água, que foram utilizados para reajustar parâmetros de interação entre os grupos CH₂COO, CH=CH, COOH e OH com a água. Os demais parâmetros de interação entre os grupos presentes nos sistemas experimentais que foram utilizados, foram os propostos por Batista et al. (1999 b), que foram obtidos a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido de compostos graxos e etanol anidro (CH₂COO, CH=CH, COOH, OH) e parâmetros específicos para equilíbrio líquido-líquido Magnussen et al. (1981).

4-Materiais e métodos

4.1-Materias

4.1.1-Reagentes

- Tricaprilina (Sigma, min.99%);
- Trioleína (Nu Chek, min. 99%, Lot T235-51-I);
- Ácido oléico comercial (Merck);
- Ácido oléico (Nu Chek, min. 99%, Lot U46A-D4-G)
- Ácido cáprico (Sigma, 99-100%, Lot 13H2608);
- Ácido láurico (Siga, 99-100%, Lot 54H0251)
- Ácido linoléico (Nu Chek, min. 99%, Lot U59A-D4-G)
- Etanol absoluto(Merck, min. 99.8%);
- Etanol hidratado(Merck, 96%);
- Hidróxido de sódio p.a.(Merck, min. 99.5%);
- Biftalato de potássio p.a.(Merck);
- Água deionizada

4.1.2-Equipamentos e materiais

- Célula de equilíbrio (SUPRILAB);
- Banho termostático digital (PolyScience, modelo 9510);
- Agitador magnético sem aquecimento(PENEM, modelo AMA 18);
- Agitador magnético com aquecimento(FISATRON, modelo 752 A);
- Potenciômetro (Cole Parmer, mod. 5986-50);
- Eletrodo de AgCl (Analion, mod. V620)
- Balança analítica eletrônica (Sartorius, modelo A 200 S);
- Estufa à vácuo (EDG, modelo EIV 1);
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 715);
- Termômetro padrão (Cole Parmer , precisão $\pm 0.1^{\circ}$ C);
- Deionizador de água Milli-Q Academic(Millipore, mod. A10)
- Cromatógrafo Gasoso com integrador adaptado(Varian, mod CG3400);

- Frascos de penicilina de 25 ml;
- Tubo de centrífuga polipropileno de 15 ml (Corning Inc., 430791);
- Tubo de centrífuga polipropileno de 50 ml (Corning Inc., 430290);
- Tubo de ensaio de 10 ml de vidro;
- Centrífuga Jouan Mod. Br4i;
- Seringa polipropileno de 10 ml (Becton, Dickinson Inc.);
- Agulha 100x8mm (Becton, Dickinson Inc.).

4.1.3- Célula de equilíbrio

A célula para o equilíbrio líquido – líquido utilizada foi construída a partir do projeto de Stragevitch (1992) com a substituição da entrada superior para o termômetro por uma tampa removível, como proposto por SILVA (1994).

O material de construção da célula é o vidro Pirex[®], que permite uma melhor visualização das duas fases líquidas. O seu volume interno é de 60 ml, existem duas saídas para a retirada das amostras das duas fases e o encamisamento permite o controle de temperatura no interior da célula circulando-se água proveniente de banho termostaticado. A agitação que promove o contato das fases é feita usando-se uma barra magnética.

A seguir será mostrado um desenho esquemático da célula de equilíbrio.

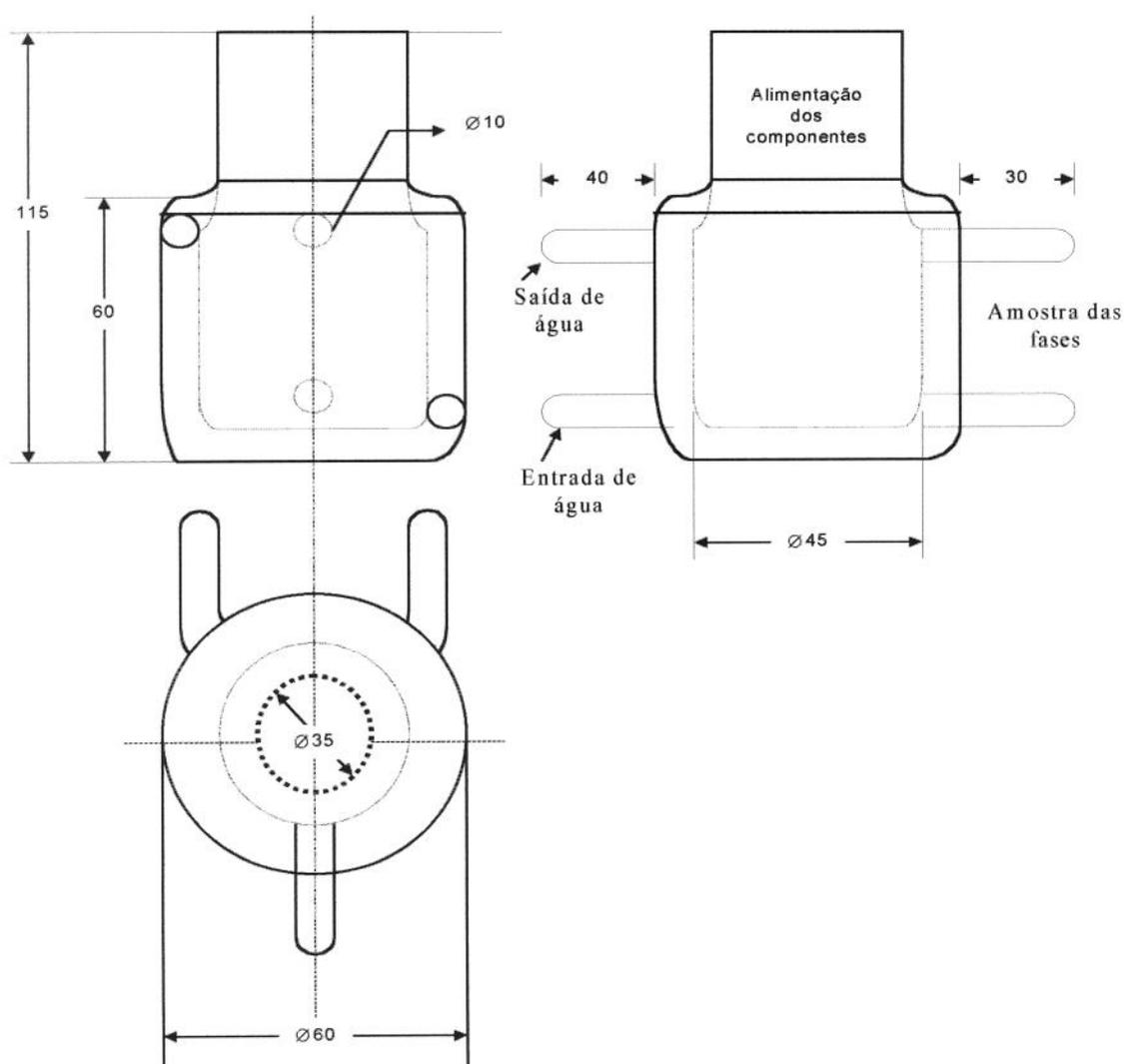


Figura 4.1: Desenho esquemático da célula de equilíbrio

4.2 Métodos

4.2.1- Testes preliminares

Para os experimentos de determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados neste trabalho, foram feitos teste preliminares para posteriormente utilizar as informações obtidas na preparação dos pontos de misturas.

No caso de sistemas com tricaprilina, devido ao fato deste componente ser totalmente miscível com etanol foi necessária a determinação do teor de água no solvente para que ocorresse a formação de duas fases. O teor de ácido graxo na mistura também necessitou ser estudado, pois à medida que sua porcentagem aumentava, a solubilidade mútua dos componentes se alteravam consideravelmente, acarretando em duas fases de tamanhos muito diferentes, o que poderia impossibilitar a retirada de amostras de uma das fases.

Para a realização destes testes eram preparadas misturas de 1g em tubos de ensaio de 10 ml contendo: tricaprilina, o ácido graxo (ácido cáprico, láurico, oléico ou linoléico), etanol e água. Fechava-se o tubo e era feita agitação para promover a mistura por 1 minuto. Os tubos permaneciam em repouso em banho termostático por 24 horas e se observava-se os seguintes parâmetros: tempo de separação e tamanho das fases.

Para os sistemas com trioleína, devido a uma limitação da quantidade de reagentes, os testes preliminares foram feitos com o intuito de se estudar principalmente o tamanho das fases; o tempo de separação também foi observado. Nestes sistemas havia a necessidade de se conseguir fases de tamanhos aproximadamente iguais. As massas das misturas necessitavam ser preparadas num valor mínimo para que fosse possível a retirada de amostras das fases em quantidade suficiente à necessária para as análises das composições.

Para a realização destes testes, novamente eram preparadas misturas de 1g em tubos de ensaio de 10 ml, contendo: trioleína, o ácido oléico, etanol e água. Fechava-se o tubo e era feita agitação para promover a mistura por 1 minuto. Os tubos permaneciam em repouso em banho termostático por 24 horas.

4.2.2-Dados de equilíbrio

Neste trabalho, os dados de equilíbrio foram determinados utilizando-se a célula de equilíbrio e tubos de centrifuga, para acelerar a separação das fases nos sistemas em que esta era muito lenta.

A partir das informações dos testes preliminares que foram feitos, os pontos de mistura eram calculados de maneira a se obter um sistema com duas fases e com volumes aproximadamente iguais.

No caso das células, antes de iniciar a montagem do sistema era feita a sua conexão ao banho termostático e a temperatura ajustada, permanecendo por uma hora para sua estabilização. Cada composto da mistura era então pesado em bequer e adicionado à célula contendo uma barra magnética; o bequer era então pesado novamente para a obtenção da massa residual e a massa adicionada ao sistema era obtida. Após a adição de todos os componentes, a célula era fechada. A mistura era então agitada por 15 minutos e o sistema permanecia em repouso por pelo menos 8 horas para a ocorrência da completa separação das fases e estabelecimento do equilíbrio. Após este período as fases formadas estavam límpidas e transparentes e a interface bem definida, caracterizando que o equilíbrio foi atingido. As amostras eram retiradas de ambas as fases e colocadas em frascos de penicilina de 25 ml, que eram mantidos congelados durante a armazenagem.

O tempo de repouso necessário para o estabelecimento do equilíbrio nos sistemas que foram estudados neste trabalho, foram os recomendados por trabalhos anteriores de pesquisa desenvolvidos no LASEFI, que visavam a determinação de dados de equilíbrio em sistemas graxos Monnerat (1994), Antoniassi (1996), Batista et al. (1999 a), Pina (2001), Gonçalves (2002).

Nestes trabalhos foram empregados sistemas graxos contendo óleo de canola, óleo de milho, óleo de palma, trioleína, diferentes ácidos graxos (ácido oléico, ácido oléico comercial, ácido esteárico), álcoois de cadeia curta (etanol, metanol, propanol, isopropanol) e água. Alguns destes dados foram utilizados para se testar o tempo para o equilíbrio de fases tomando amostras com diferentes tempos de contato e decantação Monnerat (1994) recomenda um tempo de repouso mínimo de 4 horas para o completo estabelecimento do equilíbrio de fases.

Um termômetro, conectado à tampa removível da célula e imerso na solução, permitia o monitoramento da temperatura do sistema.

No caso da determinação dos dados de equilíbrio em tubo de centrífuga, os componentes eram diretamente pesados no tubo de acordo com o ponto de mistura desejado. Após a pesagem o tubo era fechado e agitado vigorosamente por três minutos para o contato entre as fases. Era realizada então uma centrifugação por 10 minutos a 1200 rpm para a acelerar a separação das fases. Os tubos eram então transferidos para o banho termostático e permaneciam em repouso por pelo menos 4 horas para o estabelecimento do equilíbrio. As amostras eram retiradas de ambas as fases e colocadas em frascos de penicilina de 25 ml, que eram mantidos congelados durante a armazenagem.

3- Procedimentos de análise

Todas as análises foram realizadas em triplicata para maior precisão dos dados experimentais.

4.3.1-Determinação da concentração do ácido graxo

O ácido graxo foi determinado pelo método oficial Ca 5^a-40 da A.O.C.S. (1988).

Em um béquer de 250 ml pesava-se 1,0 a 1,5 g da amostra. Adicionava-se 100 ml de álcool etílico 96% previamente neutralizado e aquecia-se essa solução a 40° C. Adicionava-se 2ml de solução de fenolftaleína e titulava-se, utilizando-se uma bureta automática, com solução padronizada de hidróxido de sódio (0,1 N) sob agitação vigorosa até a viragem do indicador para a coloração rósea. A equação que representa esta reação de neutralização do ácido graxo é:



A concentração do ácido graxo é dada em porcentagem a partir da seguinte equação.

$$\% \text{ AGL} = \frac{\text{Vol. NaOH(ml)} \times \text{Conc. NaOH (N)} \times \text{MM}_{\text{ácido}}(\text{g/mol})}{10 \times \text{Massa da amostra(g)}}$$

O volume da solução de NaOH gasto na titulação era o volume adicionado na viragem do indicador.

4.3.2-Determinação do álcool e água

Inicialmente era obtida a concentração do solvente (álcool e água) por evaporação em estufa a vácuo a 40° C e 17 mmHg para prevenir a oxidação dos componentes, o que acarretaria numa alteração do peso da amostra decorrente desta reação.

Aproximadamente 1g de amostra de ambas as fases era pesada numa placa de petri de 5 cm de diâmetro e 1 cm de profundidade. As placas eram colocadas na estufa e permaneciam até que o peso constante após três pesagens consecutivas.

Para a determinação da porcentagem de água e etanol presente no solvente, foi feita cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Variam CG 3400. O detetor utilizado foi o de condutividade térmica (TCD), a coluna era de aço-inox (1m x 1/8") empacotada com Porapak-Q 80/100, operando nas seguintes condições: temperatura da coluna de 140° C, injetor a 200°C, detetor a 260° C e filamento a 280° C. O gás de arraste foi o hélio (He), com vazão de 30 ml/min. Foi utilizada também uma pré-coluna de aço-inox preenchida com lã de vidro antes da coluna empacotada para a deposição dos menos voláteis, objetivando evitar a contaminação ou entupimento da coluna principal.

4.3.3-Determinação do triacilglicerol

A porcentagem do triacilglicerol foi obtida por diferença de massa, pois os métodos descritos anteriormente permitiam obter a concentração dos outros componentes presentes na mistura.

4.3.4-Characterização da trioleína comercial e ácido oléico comercial

As análises da composição da trioleína comercial e do ácido oléico comercial foram realizadas no laboratório de óleos e gorduras do DTA-FEA/UNICAMP.

A trioleína comercial e o ácido oléico comercial foram analisadas por cromatografia de metil-ésteres derivados de ácidos graxos de acordo com o método oficial da A.O.C.S. Ce 1-62 A.O.C.S. (1988) para a determinação das composições em ácidos graxos. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer mod. Sigma 3B, com detector de ionização de chama e integrador. Os condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes:

- Coluna de aço-inox 1/8 " de diâmetro externo e 4m de comprimento, empacotada com 10% silar 10C e Chomosorb W;
- Detecto de ionização de chama (FID);
- Gás de arraste nitrogênio (N₂) com vazão de 25 ml/min;
- Temperatura do injeto: 225° C;
- Temperatura da coluna: 175° C;
- Temperatura do detector: 225° C.

As amostras que foram injetadas foram preparadas segundo a metodologia proposta por Hartman & Lago (1973) para a preparação de metil-ésteres.

A identificação dos ácidos graxos esterificados tanto da trioleína comercial quanto do ácido oléico comercial foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos componentes da amostra com os de padrões de ésteres de ácidos graxos e a quantificação foi efetuada por normalização interna, obtendo-se as porcentagens de cada um dos componentes pela razão da área individual e área total dos picos, calculadas pelo integrador do cromatógrafo.

A partir da composição em ácidos graxos da trioleína comercial a sua composição em triacilgliceróis foi estimada utilizando-se o algoritmo computacional segundo Antoniosi Filho et al. (1995).

5. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais para os diagramas de equilíbrio que foram determinados. Nos diagramas os pontos localizados à esquerda representam uma composição com pouca porcentagem de solvente, denominada fase oleosa (FO). Os pontos localizados à direita no diagrama possuem pouca porcentagem de triacilglicerol, denominada fase alcoólica. Os pontos de mistura estão representados na porção central. As linhas de amarração ("tie lines") foram traçadas fazendo-se uma correlação linear dos pontos de mistura e das composições das fases oleosa e alcoólica.

Para iniciar a discussão dos resultados foi selecionado o sistema composto por trioleína, ácido oléico e etanol com 5% de água. Na tabela 5.1 encontram-se os valores da composição das fases e do ponto de mistura. Na figura 5.1 está representado o diagrama de equilíbrio obtido para este sistema.

Deve-se observar que os dados deste sistema quaternário e dos outros que serão mostrados estão apresentados em coordenadas triangulares para facilitar a sua visualização no plano e sua discussão. Nestes diagramas as concentrações de água e etanol nas fases e no ponto de mistura foram somadas.

Tabela 5.1: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína /Ácido Oléico /Etanol (5% Água) T=25° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_4^I	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}	w_4^{II}
1	0.81±0.02	0.000±0.00	93.17±0.00	6.03±0.00	49.98	0.00	47.50	2.52	92.65±0.10	0.00±0.00	7.19±0.10	0.16±0.00
2	1.40±0.00	4.20±0.02	88.43±0.01	5.97±0.00	45.94	4.02	47.51	2.52	85.80±0.05	3.92±0.01	10.05±0.03	0.23±0.00
3	2.39±0.21	8.64±0.19	83.41±0.19	5.55±0.03	41.92	8.15	47.41	2.52	80.06±0.02	7.86±0.01	11.84±0.02	0.24±0.00
4	3.69±0.00	13.18±0.09	77.91±0.00	5.22±0.00	37.86	12.39	47.24	2.51	73.87±0.08	11.85±0.00	14.01±0.06	0.28±0.00
5	7.20±0.06	16.78±0.09	71.21±0.05	4.81±0.00	33.95	16.15	47.38	2.52	64.73±0.09	15.61±0.07	19.28±0.09	0.38±0.00
6	13.20±0.08	21.04±0.00	61.57±0.07	4.19±0.01	29.92	20.37	47.21	2.51	52.99±0.06	19.88±0.10	26.62±0.09	0.52±0.00

Componentes:

(1) Trioleína

(2) Ácido Oléico

(3) Etanol

(4) Água

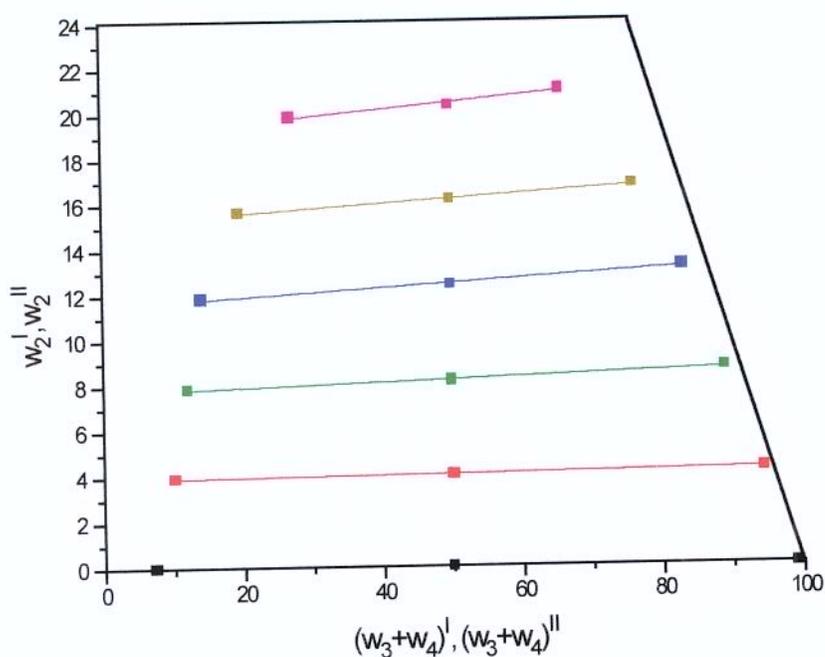


Figura 5.1: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/ Etanol (5% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Conforme observado na figura 5.1, os pontos de mistura e concentração das fases estão bem alinhados, indicando que o balanço de massa, considerando o sistema global (ponto de mistura, fase alcoólica e fase oleosa) fechou bem em todos os experimentos.

Deve-se ressaltar que o bom fechamento do balanço de massa, observado pelo bom alinhamento dos pontos, combinado com o fato de que as amostras eram retiradas com as fases totalmente límpidas, transparentes e com a interface bem definida, indicam que o sistema havia atingido o equilíbrio de fases.

Deve-se também observar uma variação consistente da linha binodal à medida que o teor de ácido graxo no sistema aumenta.

A boa qualidade dos dados experimentais se reflete nos baixos valores dos desvios padrões reportados na tabela 5.1. Todas as análises foram feitas em triplicata e esses valores em geral não excederam a segunda casa após a vírgula para concentrações fornecidas em porcentagem mássica. É necessário ainda

observar que para os compostos em menor concentração, por exemplo o teor da água na fase oleosa (w_4^{II}), os valores dos desvios padrões são bem pequenos.

Nas figuras 5.2 e 5.3 são apresentados os diagramas de distribuição e seletividade para o sistema contendo trioleína, ácido oléico e etanol (30% água).

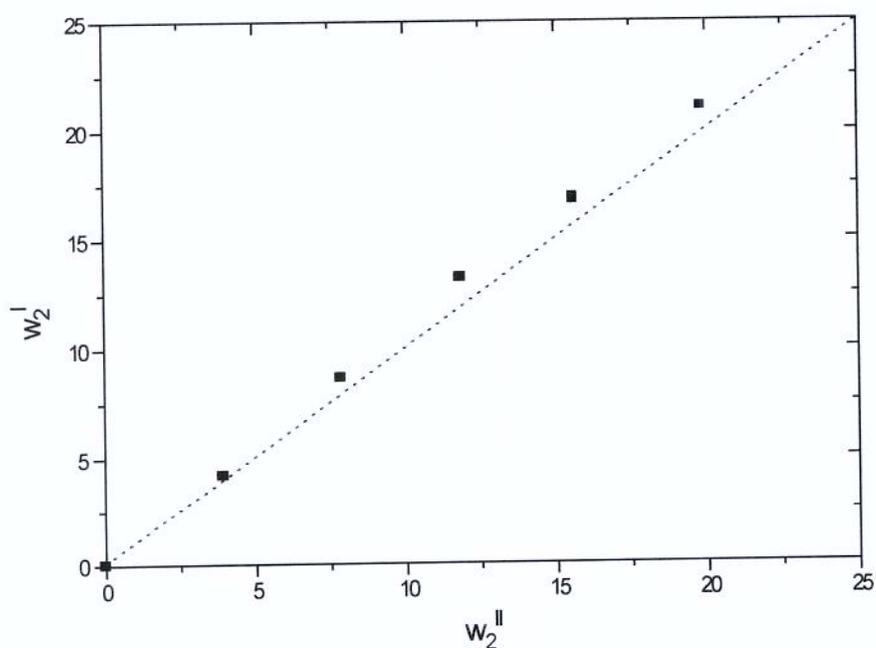


Figura 5.2: Diagrama de distribuição para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/ Etanol (5% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

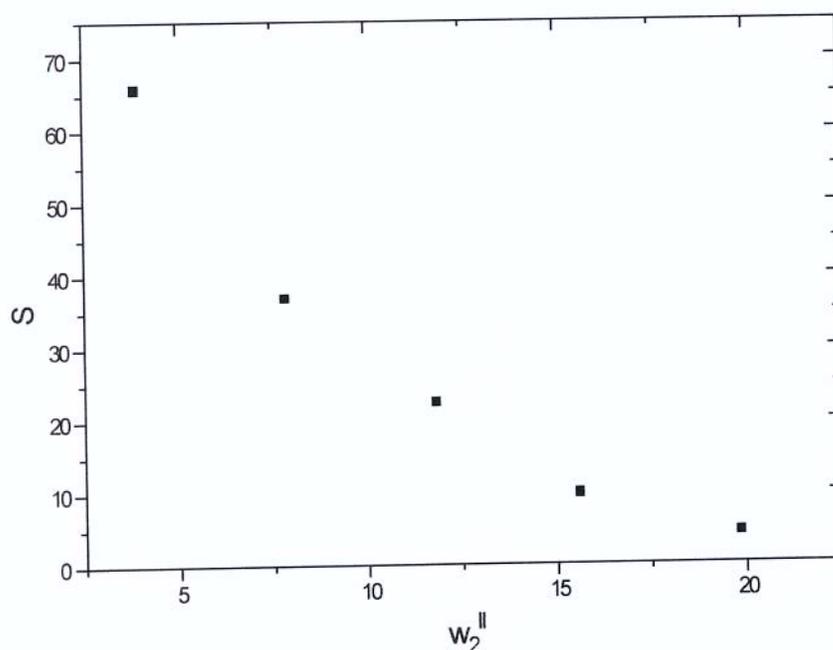


Figura 5.3: Diagrama de seletividade para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/Etanol (5% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Tabela 5.2: Valores dos coeficientes de distribuição para a Trioleína (1) e Ácido Oleico (2) e seletividade para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/Etanol (5% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.016	0.030	0.050	0.111	0.249
K_2	1.072	1.100	1.113	1.075	1.058
S	65.671	36.811	22.292	9.661	4.248

Os valores dos coeficientes de distribuição estão um pouco acima da unidade (figura 5.2 e tabela 5.2) indicando uma preferência do ácido oléico pela

fase alcoólica. O seu comportamento indicando uma baixa dispersão reforça mais uma vez a boa qualidade dos dados experimentais.

No caso da seletividade, observa-se uma queda acentuada com o aumento do teor de ácido graxo, partindo de valores bastante expressivos, da ordem de 66,0, até valores em torno de 4,0. Deve-se considerar que a seletividade superior a unidade é necessária para a viabilidade do processo de extração líquido-líquido, pois indica que o solvente é capaz de separar adequadamente o soluto (ácido graxo) do diluente (triacilglicerol).

Mais uma vez vale notar que os pontos apresentam um bom comportamento, sem dispersão, reforçando a qualidade dos dados experimentais. Neste caso isto é mais significativo, pois a seletividade é calculada pelo quociente dos coeficientes de distribuição, que por sua vez são obtidos pela divisão de duas concentrações, estas sim as variáveis que foram determinadas experimentalmente.

Nas tabelas 5.2 a 5.14 e figuras 5.5 a 5.21, são apresentados os resultados para os outros seis diagramas que foram determinados neste trabalho.

Tabela 5.3: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Tricaprilina/ Ácido Cáprico/ Etanol (30% Água) T=25° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_4^I	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}	w_4^{II}
1	1.21±0.04	0.00±0.00	59.11±0.03	39.68±0.01	49.93	0.00	35.05	15.02	93.07±0.09	0.00±0.00	6.60±0.09	0.34±0.01
2	1.20±0.32	1.54±0.11	57.67±0.19	39.60±0.00	47.98	1.99	35.02	15.01	87.93±0.03	3.06±0.02	8.46±0.03	0.56±0.00
3	1.56±0.16	2.33±0.03	56.87±0.10	39.24±0.00	46.13	3.99	34.91	14.96	82.77±0.01	5.18±0.02	11.08±0.01	0.97±0.00
4	1.84±0.43	3.41±0.02	57.74±0.25	40.36±0.00	43.77	6.09	35.10	15.04	78.32±0.04	8.08±0.05	12.29±0.03	1.32±0.00
5	2.16±0.01	4.92±0.00	53.79±0.00	39.13±0.00	41.50	8.41	35.06	15.03	72.46±0.05	10.84±0.09	14.79±0.04	1.91±0.01
6	2.66±0.09	5.68±0.04	52.93±0.05	38.73±0.01	39.73	9.69	35.40	15.17	69.53±0.05	12.30±0.02	15.94±0.05	2.24±0.01
7	3.04±0.04	9.12±0.00	56.35±0.03	31.48±0.00	34.69	15.44	34.91	14.96	55.53±0.02	19.07±0.02	21.55±0.02	3.85±0.01
8	4.12±0.03	14.22±0.00	53.23±0.02	28.42±0.01	25.23	19.69	38.56	16.53	40.02±0.05	23.51±0.01	29.08±0.03	7.40±0.01

Componentes:

(1) Tricaprilina

(2) Ácido Cáprico

(3) Etanol

(4) Água

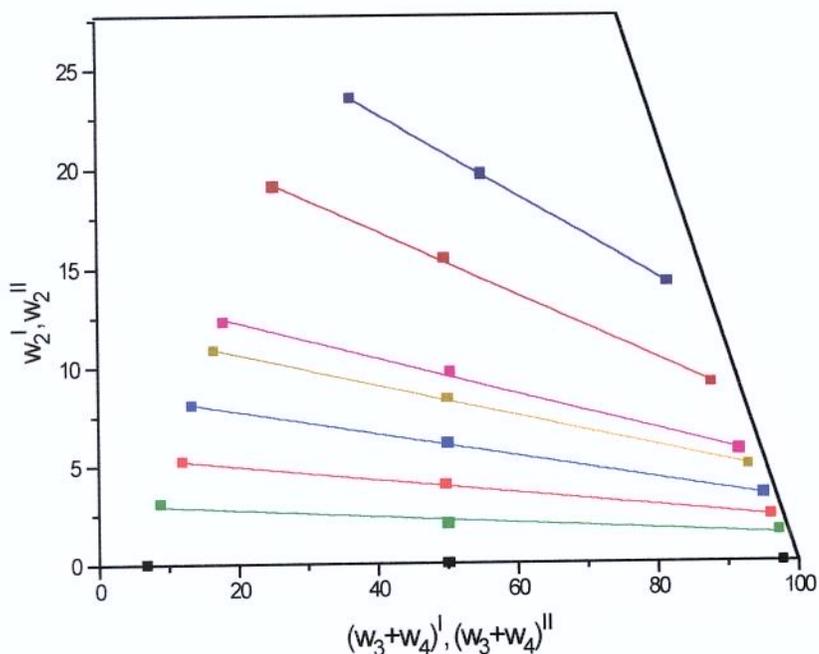


Figura 5.4: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Tricaprilina/Ácido Cáprico/ Etanol (30% Água) T=25° C ± 0.1° C

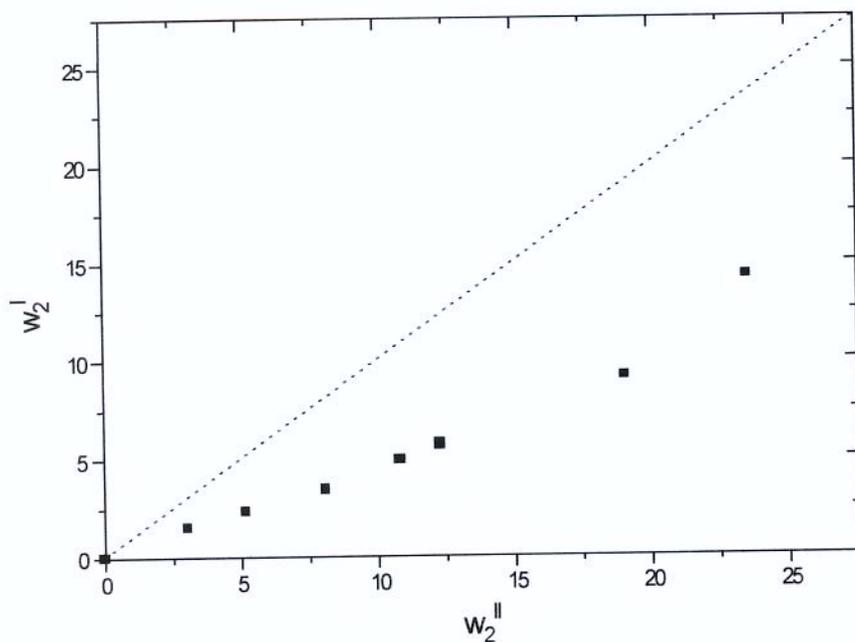


Figura 5.5: Diagrama de distribuição para o sistema Tricaprilina/Ácido Cáprico/ Etanol (30% Água) T=25° C ± 0.1° C

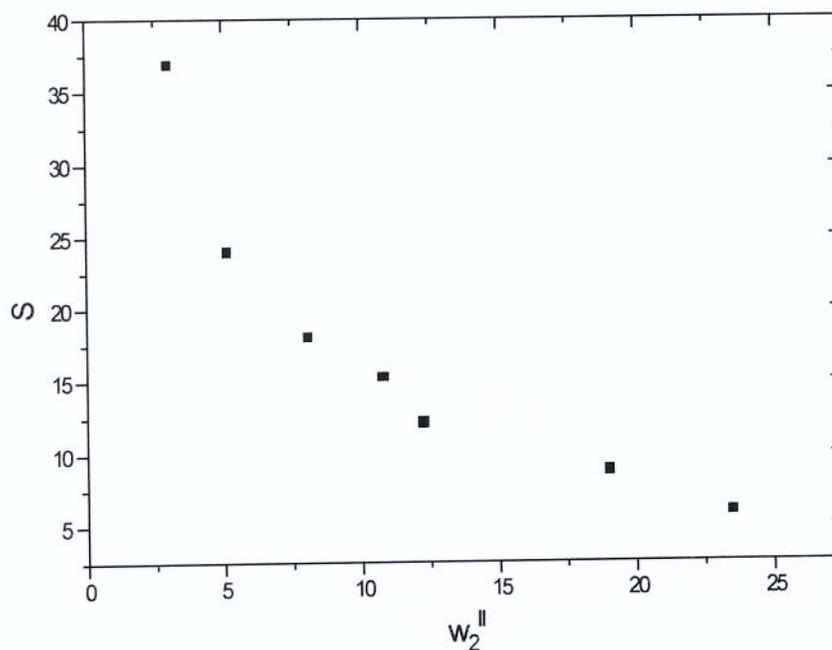


Figura 5.6: Diagrama de seletividade para o sistema Tricaprilina/Ácido Cáprico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Tabela 5.4: Valores dos coeficientes de distribuição para a Tricaprilina (1) e Ácido Cáprico (2) e seletividade para o sistema Tricaprilina/Ácido Cáprico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

	Linha de Amarração						
	2	3	4	5	6	7	8
K_1	0.014	0.019	0.023	0.030	0.038	0.055	0.103
K_2	0.503	0.450	0.422	0.454	0.462	0.478	0.605
S	36.858	23.930	17.948	15.203	12.074	8.728	5.879

Tabela 5.5: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Tricaprilina/ Ácido Láurico/ Etanol (30% Água) T=35° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w ₁ ^I	w ₂ ^I	w ₃ ^I	w ₄ ^I	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁ ^{II}	w ₂ ^{II}	w ₃ ^{II}	w ₄ ^{II}
1	1.11±0.03	0.00±0.00	64.57±0.02	34.32±0.01	49.87	0.00	35.09	15.04	90.36±0.18	0.00±0.00	9.00±0.16	0.64±0.01
2	1.42±0.01	0.58±0.00	64.22±0.01	33.78±0.00	48.07	2.02	34.93	14.97	85.22±0.02	2.89±0.03	11.19±0.02	0.71±0.00
3	1.69±0.03	1.40±0.02	63.64±0.01	33.27±0.01	45.76	4.01	35.16	15.07	80.39±0.00	5.69±0.06	12.67±0.00	1.25±0.00
4	1.67±0.03	2.04±0.00	62.36±0.02	33.93±0.01	44.25	5.72	35.03	15.01	76.03±0.11	8.24±0.04	14.14±0.10	1.59±0.01
5	1.95±0.02	3.31±0.02	60.73±0.00	34.01±0.00	40.98	8.97	35.03	15.01	68.15±0.03	12.70±0.01	18.74±0.03	0.41±0.00
6	3.33±0.03	6.64±0.02	58.86±0.02	31.17±0.01	27.20	13.03	41.84	17.93	51.89±0.08	19.33±0.01	24.06±0.07	4.72±0.01

Componentes:

(1) Tricaprilina

(2) Ácido Láurico

(3) Etanol

(4) Água

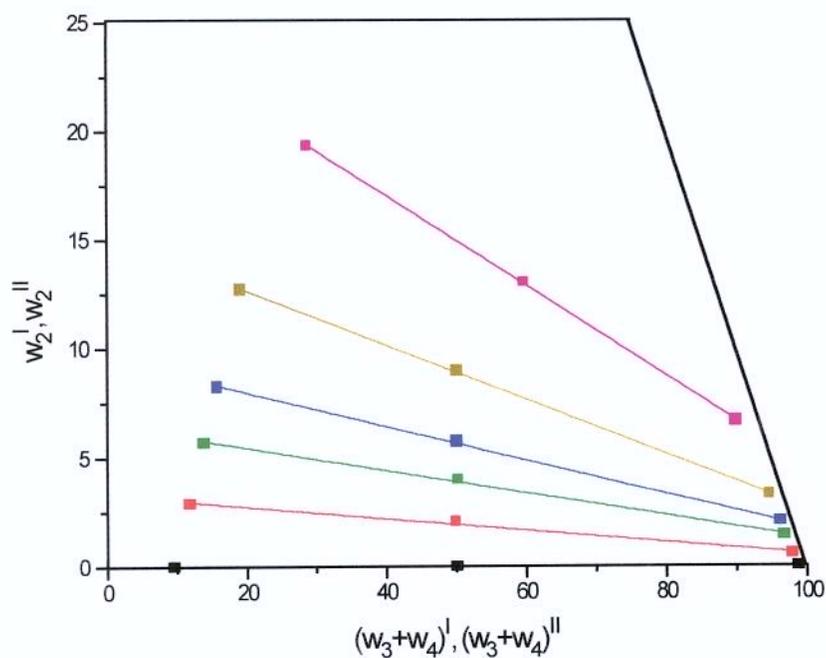


Figura 5.7: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Tricaprilina/Ácido Láurico/ Etanol (30% Água) $T=35^{\circ} \text{C} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$

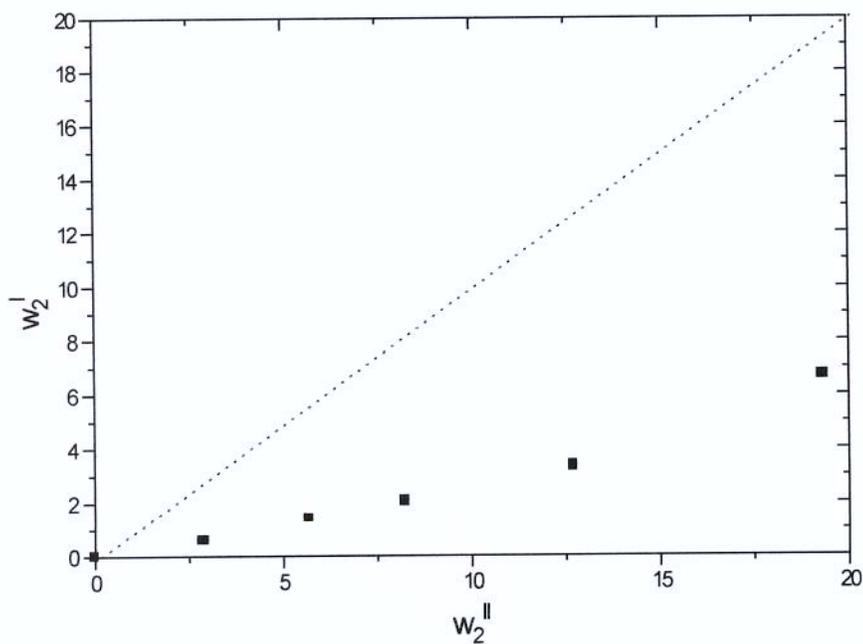


Figura 5.8: Diagrama de distribuição para o sistema Tricaprilina/Ácido Láurico/ Etanol (30% Água) $T=35^{\circ} \text{C} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$

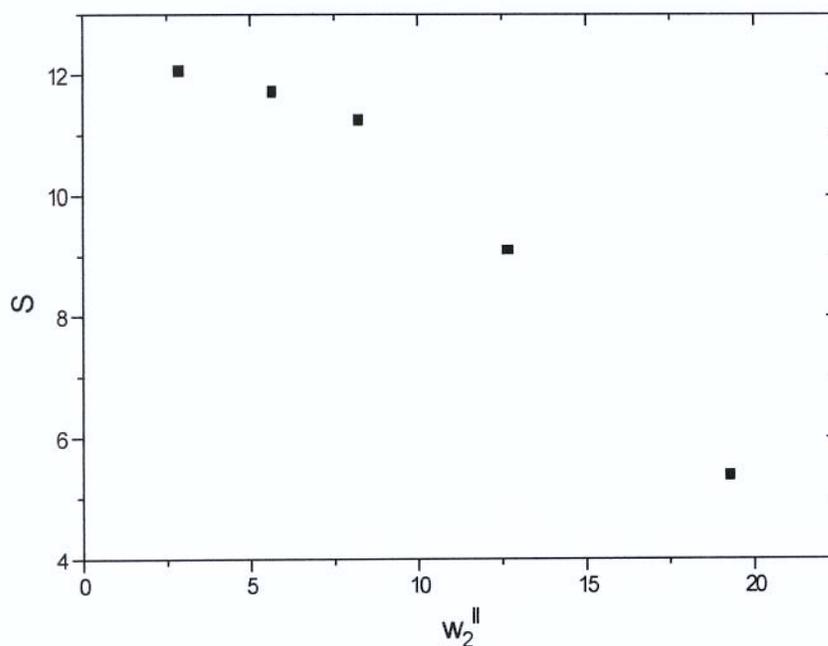


Figura 5.9: Diagrama de seletividade para o sistema Tricaprilina/ Ácido Láurico/ Etanol (30% Água) $T=35^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Tabela 5.6: Valores dos coeficientes de distribuição para a Tricaprilina (1) e Ácido Láurico (2) e seletividade para o sistema Tricaprilina/ Ácido Láurico/ Etanol (30% Água) $T=35^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.014	0.021	0.022	0.029	0.064
K_2	0.201	0.246	0.247	0.261	0.344
S	14.717	11.713	11.252	9.096	5.357

Tabela 5.7: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Tricaprilina/ Ácido Oléico/ Etanol (30% Água) T=25° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w ₁ ^I	w ₂ ^I	w ₃ ^I	w ₄ ^I	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁ ^{II}	w ₂ ^{II}	w ₃ ^{II}	w ₄ ^{II}
1	0.73±0.00	0.00±0.00	67.40±0.00	31.88±0.00	49.79	0.00	35.15	15.06	91.88±0.00	0.00±0.00	7.69±0.00	0.64±0.00
2	0.82±0.05	0.13±0.01	66.43±0.03	32.62±0.02	45.83	4.18	35.00	15.00	81.76±0.05	6.85±0.03	10.59±0.04	0.80±0.00
3	1.11±0.04	0.56±0.04	65.24±0.03	33.10±0.01	41.52	8.00	35.34	15.15	73.70±0.00	13.14±0.05	12.06±0.00	1.10±0.00
4	0.95±0.00	0.85±0.05	62.56±0.00	35.64±0.00	34.00	16.01	34.99	15.00	55.71±0.01	24.34±0.32	18.44±0.01	1.52±0.00
5	0.91±0.05	1.08±0.05	61.82±0.02	36.39±0.02	25.67	19.84	38.14	16.35	43.29±0.02	31.38±0.05	22.71±0.02	2.62±0.00
6	1.13±0.05	1.17±0.01	51.11±0.03	36.59±0.02	20.99	23.98	38.52	16.51	33.61±0.07	36.48±0.01	25.83±0.06	4.09±0.00

Componentes:

(1) Tricaprilina

(2) Ácido Oléico

(3) Etanol

(4) Água

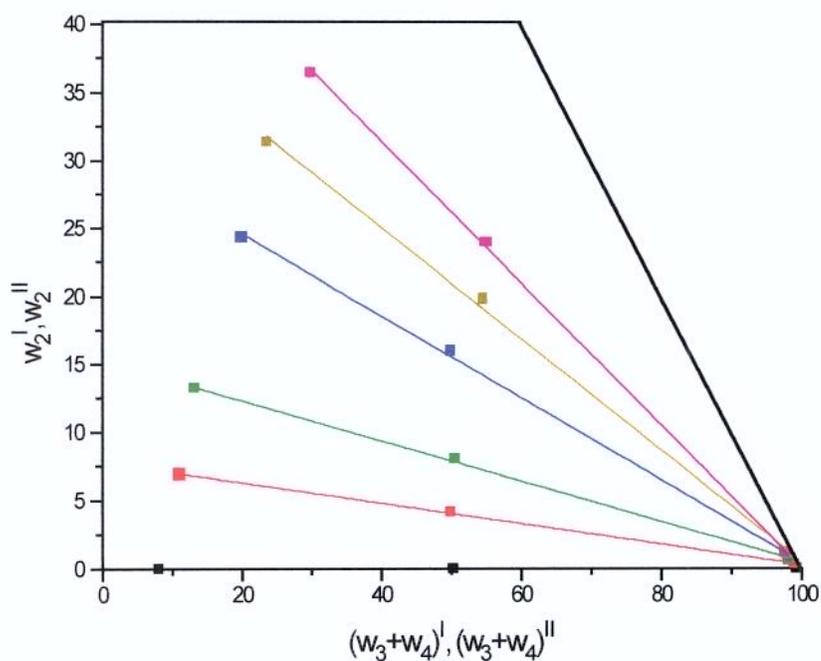


Figura 5.10: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Tricaprilina/Ácido Oléico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

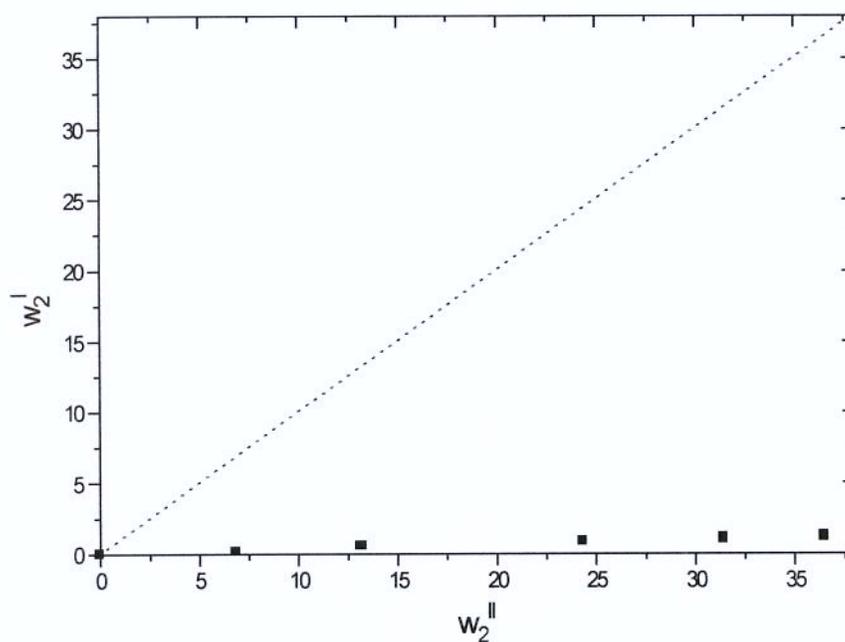


Figura 5.11: Diagrama de distribuição para o sistema Tricaprilina/Ácido Oléico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

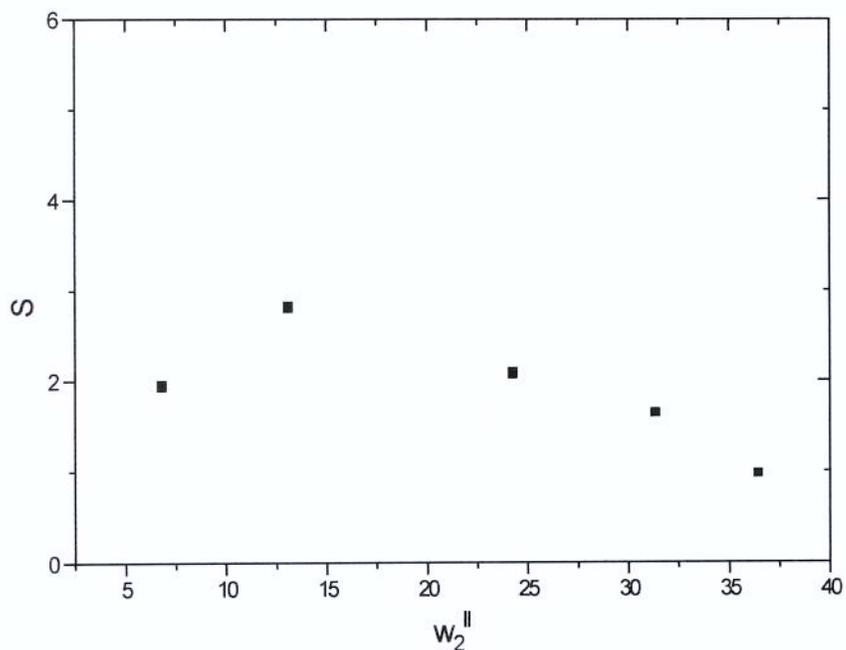


Figura 5.12: Diagrama de seletividade para o sistema Tricaprilina/ Ácido Oléico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Tabela 5.8: Valores dos coeficientes de distribuição para a Tricaprilina (1) e Ácido Oleico (2) e seletividade para o sistema Tricaprilina/ Ácido Oléico/ Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.0100	0.0151	0.0170	0.0211	0.0337
K_2	0.0193	0.0423	0.0351	0.0344	0.0321
S	1.9272	2.8039	2.0691	1.6267	0.9546

Tabela 5.9: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Tricaprilina/ Ácido Linoleico/ Etanol (20% Água) T=25° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_4^I	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}	w_4^{II}
1	4.56±0.04	0.00±0.00	74.54±0.01	20.89±0.00	40.00	0.00	54.00	6.00	86.52±0.09	0.00±0.00	12.67±0.09	0.82±0.01
2	5.25±0.00	1.05±0.03	72.87±0.00	20.84±0.00	36.98	3.06	47.94	12.02	78.54±0.05	4.87±0.03	15.52±0.08	1.07±0.01
3	5.51±0.03	2.53±0.03	71.24±0.02	20.72±0.00	33.99	6.04	47.95	12.03	69.44±0.01	9.63±0.03	18.95±0.06	1.98±0.00
4	6.35±0.04	4.08±0.01	69.27±0.01	20.30±0.00	31.00	9.03	47.94	12.02	60.43±0.04	14.02±0.04	22.68±0.03	2.87±0.00
5	7.54±0.07	6.08±0.04	66.53±0.00	19.85±0.02	28.05	11.98	47.95	12.03	50.82±0.07	17.53±0.10	27.32±0.06	4.33±0.00
6	9.78±0.03	8.89±0.01	62.52±0.02	18.83±0.01	25.08	15.01	47.89	12.01	40.42±0.00	20.15±0.07	33.20±0.00	6.23±0.00

Componentes:

(1) Tricaprilina

(2) Ácido Linoleico

(3) Etanol

(4) Água

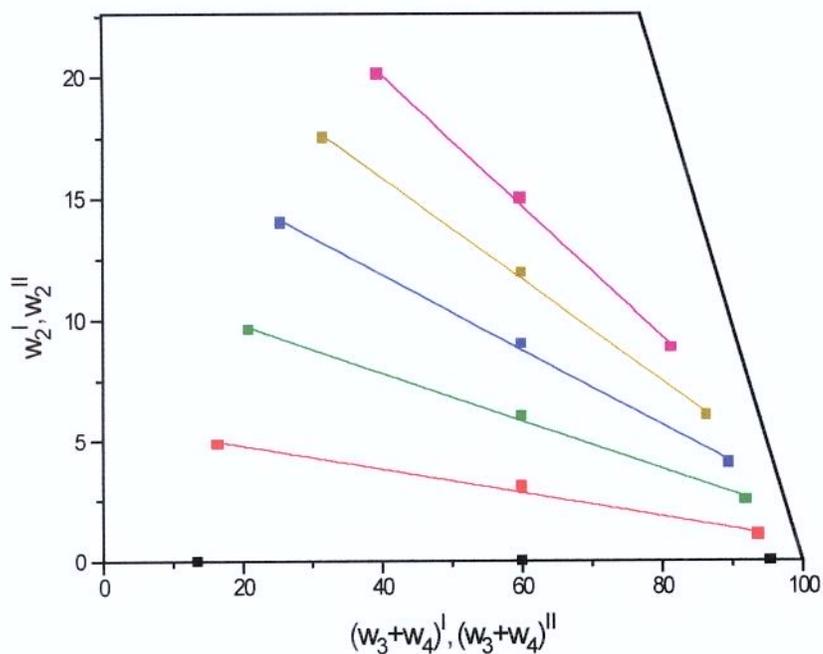


Figura 5.13: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Tricaprilina/Ácido Linoleico/ Etanol (20% Água) T=25° C ± 0.1° C

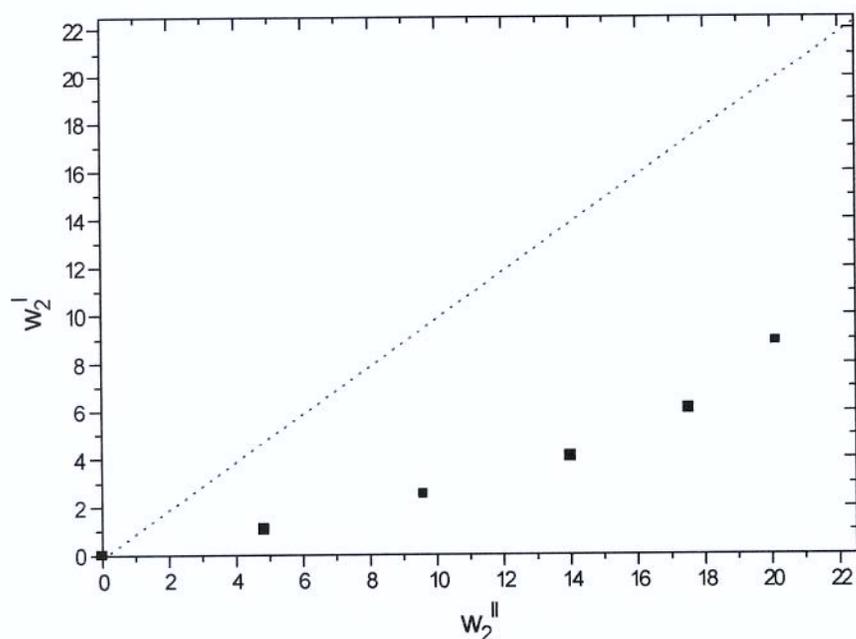


Figura 5.14: Diagrama de distribuição para o sistema Tricaprilina/Ácido Linoleico/ Etanol (20% Água) T=25° C ± 0.1° C

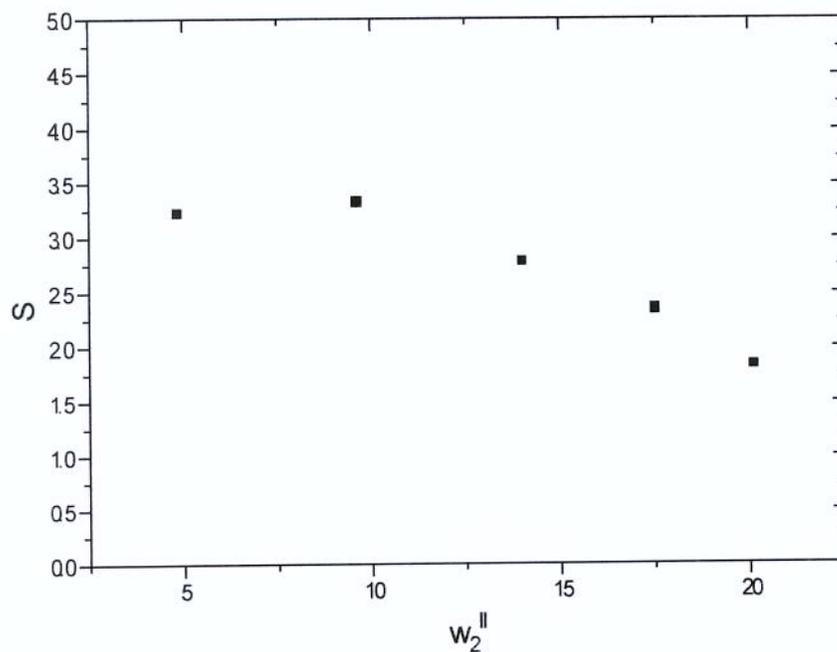


Figura 5.15: Diagrama de seletividade para o sistema Tricaprina/ Ácido Linoleico/ Etanol (20% Água) $T=25^{\circ} \text{C} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$

Tabela 5.10: Valores dos coeficientes de distribuição para a Tricaprina (1) Ácido Linoleico (2) e seletividade líquido para o sistema Tricaprina/ Ácido Linoleico/ Etanol (20% Água) $T=25^{\circ} \text{C} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.067	0.079	0.105	0.148	0.242
K_2	0.215	0.263	0.291	0.347	0.441
S	3.213	3.318	2.767	2.334	1.824

Tabela 5.11: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10% Água) T=25° C ± 0.1° C

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_4^I	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}	w_4^{II}
1	0.02±0.00	0.00±0.00	89.03±0.00	10.94±0.00	49.98	0.00	45.02	5.00	94.28±0.01	0.00±0.00	5.72±0.01	0.00±0.00
2	0.08±0.06	3.67±0.06	85.69±0.08	10.56±0.01	49.99	4.00	45.01	5.00	87.38±0.06	4.57±0.15	8.05±0.07	0.01±0.00
3	0.31±0.05	7.29±0.00	81.93±0.05	10.47±0.01	42.00	8.00	45.00	5.00	81.03±0.01	8.78±0.07	10.17±0.01	0.01±0.00
4	1.52±0.04	10.81±0.02	77.93±0.04	9.74±0.00	38.00	12.01	44.99	5.00	74.23±0.08	12.92±0.09	12.76±0.08	0.09±0.00
5	3.07±0.02	15.08±0.13	73.20±0.02	9.12±0.00	33.96	16.01	45.02	5.00	67.88±0.06	16.88±0.03	15.40±0.06	0.17±0.00
6	4.99±0.03	19.15±0.03	67.83±0.03	8.29±0.00	33.10	19.99	44.92	4.99	60.30±0.08	20.93±0.14	18.72±0.08	0.46±0.00

Componentes:

(1) Trioleína

(2) Ácido Oléico

(3) Etanol

(4) Água

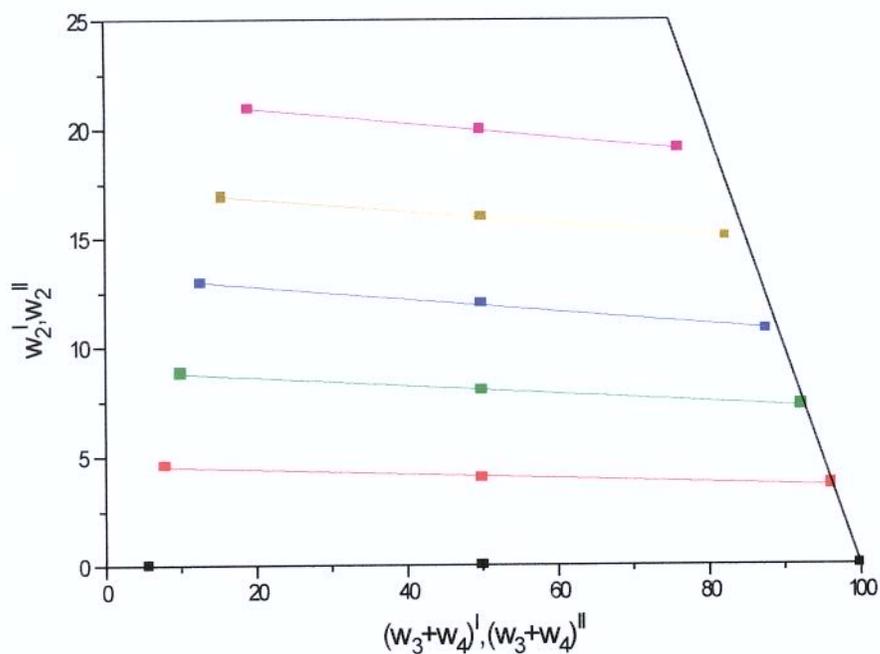


Figura 5.16: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/ Etanol (10% Água) $T=25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

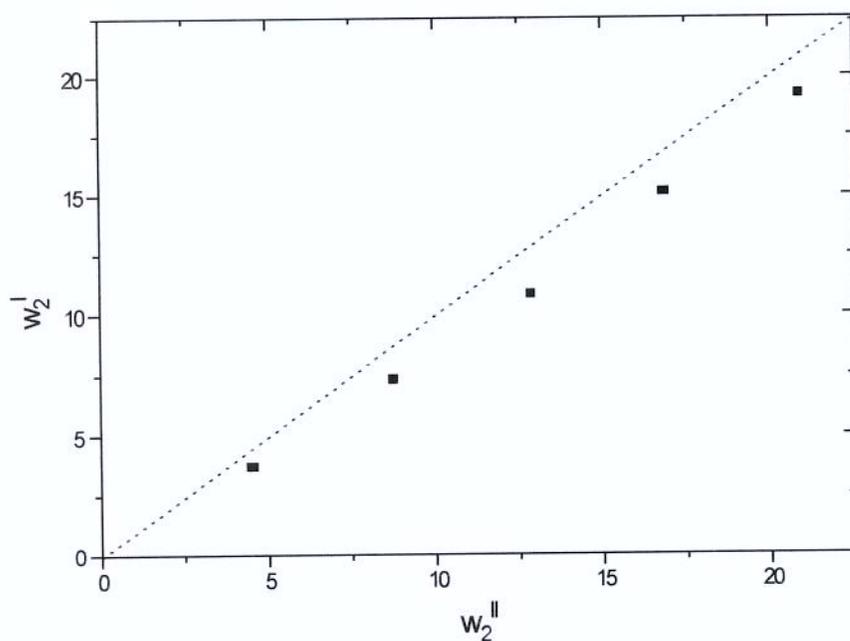


Figura 5.17: Diagrama de distribuição para o sistema Trioleína/Ácido Oléico/ Etanol (10% Água) $T=25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

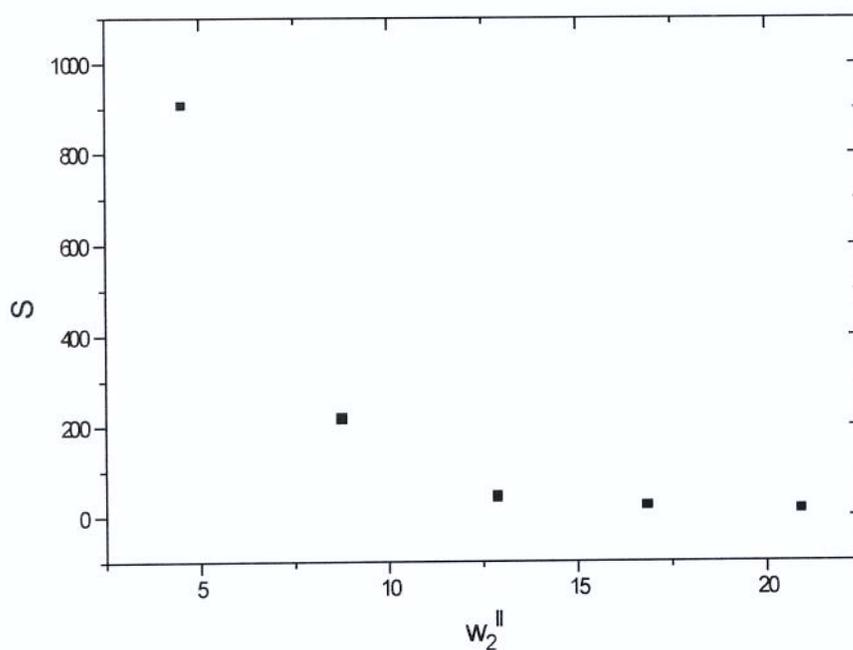


Figura 5.18: Diagrama de seletividade para o sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Tabela 5.12: Valores dos coeficientes de distribuição para o Ácido Oleico (1) e Trioleína (2) e seletividade para o sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.001	0.004	0.020	0.045	0.083
K_2	0.804	0.830	0.837	0.894	0.915
S	904.501	214.235	40.837	19.781	11.055

Tabela 5.13: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema Trioleína Comercial/ Ácido Oléico Comercial/ Etanol (10% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Linha	Fase Alcoólica				Ponto de Mistura				Fase Oleosa			
	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_4^I	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}	w_4^{II}
1	4.52±0.03	0.00±0.00	86.13±0.03	9.34±0.00	49.54	0.00	45.40	5.07	89.68±0.01	0.00±0.00	9.84±0.01	0.48±0.00
2	4.30±0.01	3.94±0.07	80.96±0.01	10.81±0.00	45.82	4.40	44.78	5.00	82.19±0.08	5.20±0.05	11.91±0.07	0.71±0.00
3	5.46±0.02	7.28±0.09	76.74±0.02	10.51±0.00	41.90	8.24	44.85	5.01	75.44±0.02	9.38±0.04	14.24±0.02	0.94±0.00
4	6.11±0.02	11.25±0.02	72.29±0.02	10.35±0.00	37.72	12.42	44.85	5.01	67.70±0.14	13.96±0.09	17.08±0.13	1.26±0.01
5	8.64±0.03	15.70±0.02	66.44±0.04	9.22±0.00	33.80	16.50	44.71	4.99	60.07±0.07	17.81±0.01	20.44±0.06	1.68±0.00
6	13.55±0.01	19.97±0.03	58.49±0.01	7.98±0.01	29.84	20.50	44.67	4.99	50.34±0.12	21.78±0.02	25.47±0.11	2.41±0.01

Componentes:

(1) Trioleína Comercial

(2) Ácido Oléico Comercial

(3) Etanol

(4) Água

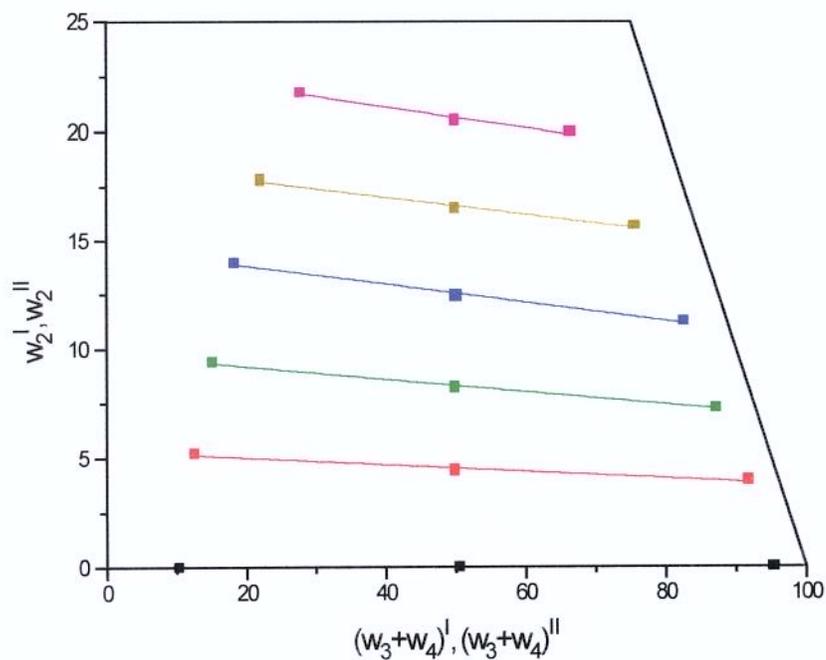


Figura 5.19: Diagrama de equilíbrio (fração mássica) para o sistema Trioleína Comercial/ Ácido Oléico Comercial/ Etanol (10% Água) $T=25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

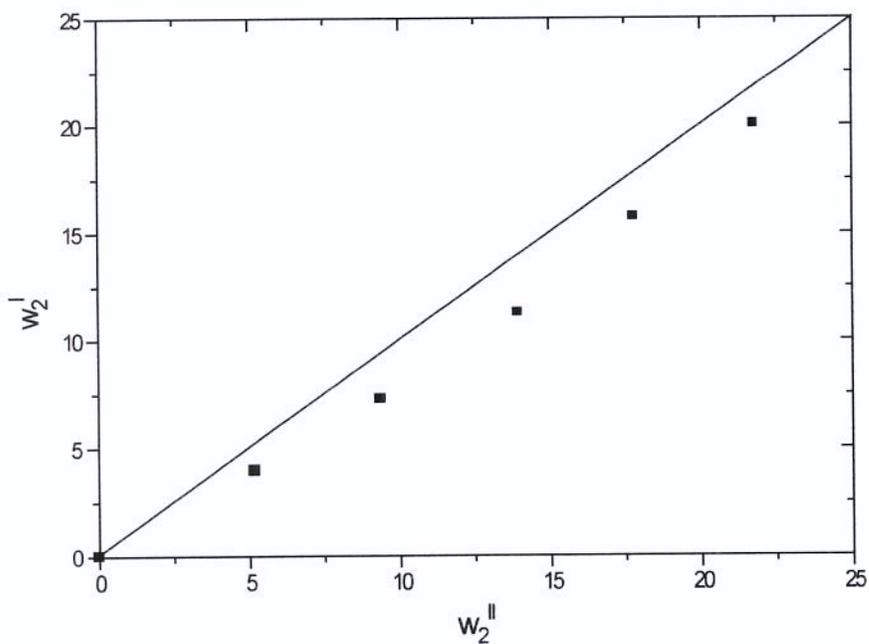


Figura 5.20: Diagrama de distribuição para o sistema Trioleína Comercial/ Ácido Oléico Comercial/ Etanol (10% Água) $T=25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

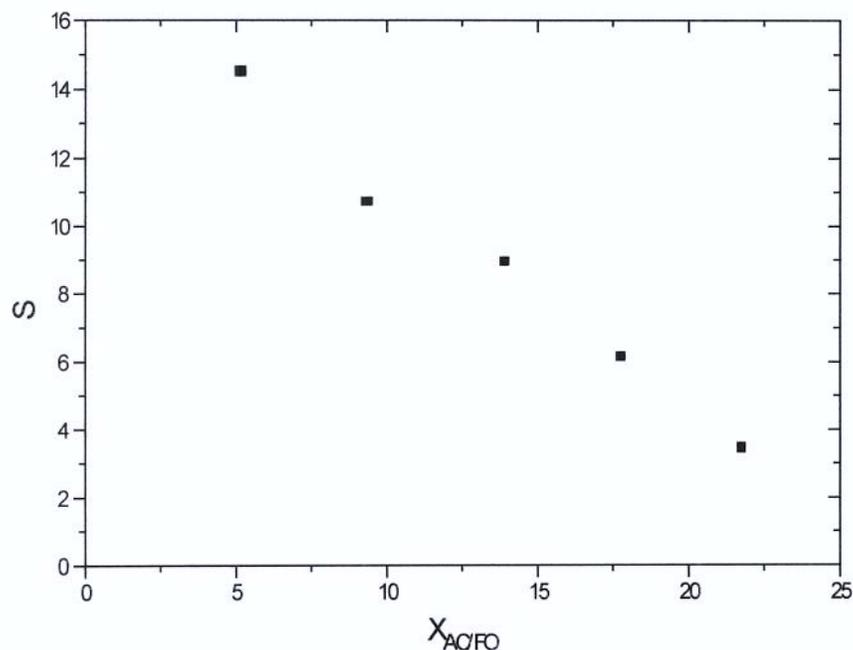


Figura 5.21: Diagrama de seletividade para o sistema Trioleína Comercial/ Ácido Oléico Comercial/ Etanol (10% Água) $T=25^{\circ} C \pm 0.1^{\circ} C$

Tabela 5.14: Valores dos coeficientes de distribuição para a Trioleína Comercial (1) Ácido Oléico Comercial (2) e seletividade para o sistema Trioleína Comercial/ Ácido Oléico Comercial/ Etanol (10% Água) $T=25^{\circ} C \pm 0.1^{\circ} C$

	Linha de Amarração				
	2	3	4	5	6
K_1	0.052	0.072	0.090	0.144	0.269
K_2	0.758	0.776	0.806	0.882	0.917
S	14.500	10.712	8.934	6.134	3.406

Do ponto de vista dos erros experimentais, deve-se considerar que os desvios padrões apresentados nas tabelas anteriores (5.1, 5.3, 5.5, 5.7, 5.9, 5.11 e 5.12) e o bom alinhamento dos pontos de mistura e concentrações das fases, indicam que a qualidade dos dados experimentais para estes sistemas é tão boa quanto o caso que foi descrito inicialmente. Em relação ao comportamento dos sistemas, existem algumas diferenças que merecem ser destacadas.

Para todos os sistemas o coeficiente de distribuição se apresenta menor do que a unidade e em alguns casos está muito abaixo, como pode se observar na tabela 5.8. Em outros o seu valor gira em torno de 0,2 até 0.9 como pode se observar nas tabelas 5.4, 5.6, 5.10, 5.12 e 5.14. Portanto, em todos os casos o ácido graxo tende a permanecer na fase oleosa. Esta preferência aumenta à medida que a cadeia do ácido graxo aumenta, à medida que o teor de água aumenta e o grau de e à medida que insaturação diminui.

A adição de água no solvente é desejável, quando o aumento do seu teor no solvente não prejudica em demasia o coeficiente de distribuição do ácido graxo e provoca um aumento significativo da seletividade. A seguir é mostrada uma figura comparando-se os coeficientes de seletividade para os sistemas com trioleína, ácido oléico e etanol com 5 e 10% de água. Nela pode se observar que a adição de água no solvente acarreta um aumento significativo da seletividade em sistemas contendo baixo teor de ácido graxo.

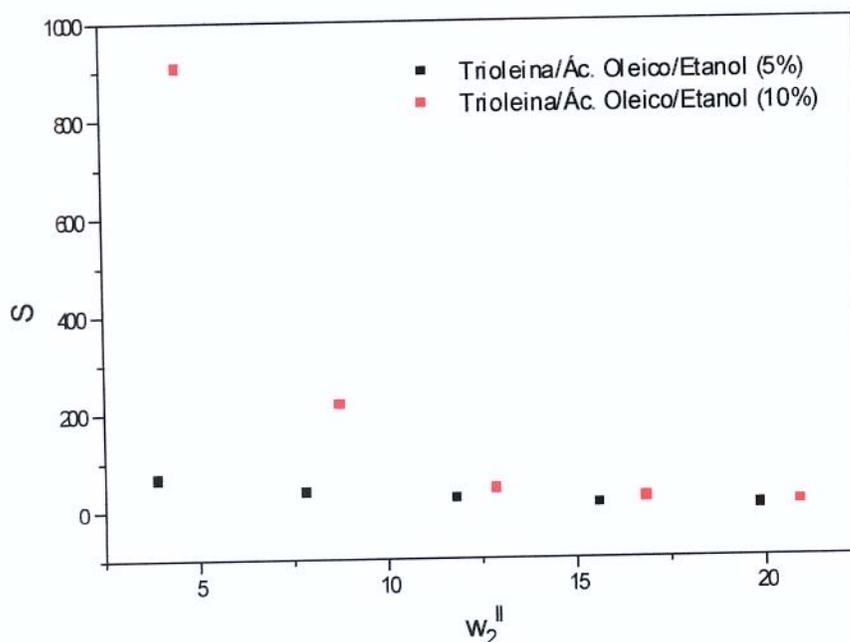


Figura 5.22: Diagramas de seletividade para os sistemas Trioleína / Ácido Oléico / Etanol (5% Água) e Trioleína / Ácido Oléico / Etanol (10% Água) T=25° C ± 0.1° C

Comparando-se os diagramas de distribuição para os sistemas com tricaprilina, ácido cáprico, etanol (30%) e tricaprilina, ácido oléico, etanol (30%) apresentados na figura 5.23 a seguir, nota-se que este elevado teor de água no solvente prejudica significativamente o coeficiente de distribuição do ácido graxo de cadeia longa de forma que a presença do ácido oléico no solvente é bastante baixa.

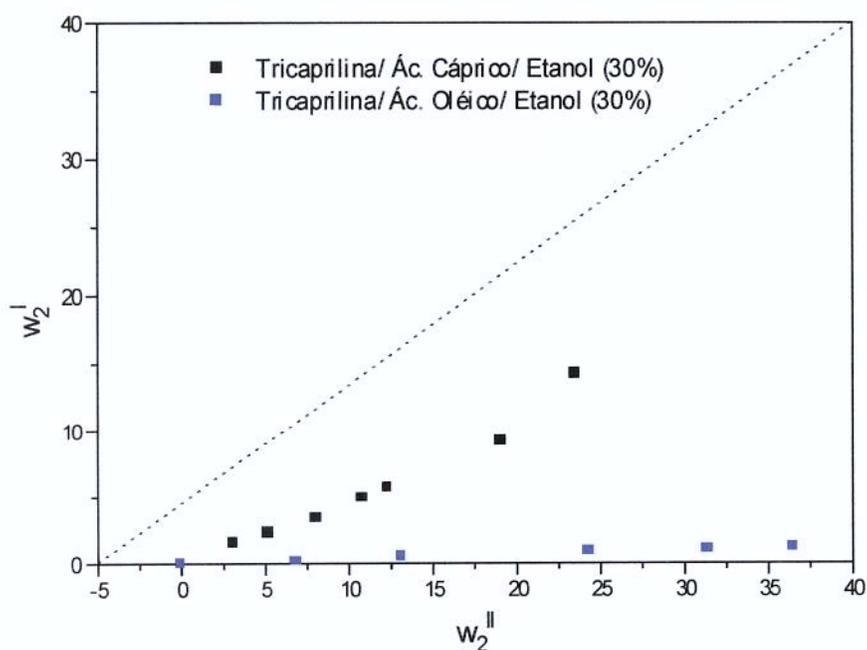


Figura 5.23: Diagramas de distribuição para os sistemas tricaprilina / Ácido Cáprico / Etanol (30% Água) e Tricaprilina / Ácido Oléico / Etanol (30% Água) $T=25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Deve-se considerar que o ácido oléico contém 18 átomos de carbono em sua cadeia, enquanto que o ácido cáprico possui somente 10 átomos. Neste caso a presença da insaturação na cadeia carbônica do ácido oléico, que normalmente tende a aumentar sua solubilidade no solvente e melhorar sua partição, não conseguiu compensar o efeito muito mais pronunciado de uma cadeia carbônica mais longa e mais hidrofóbica.

Estas tendências de comportamento mencionadas anteriormente estão de acordo com os resultados obtidos por trabalhos de pesquisa realizados por outros pesquisadores no LASEFI Monnerat (1994). No entanto, eles nem sempre são tão nítidos no caso deste trabalho, porque os diagramas que foram selecionados para serem obtidos não tinham o propósito de investigar esses efeitos.

Dois aspectos predominaram na seleção dos diagramas que foram determinados: o primeiro foi a variedade dos tipos de compostos graxos presentes, procurando-se trabalhar com triacilgliceróis saturados e insaturados, ácidos graxos saturados, insaturados e polinsaturados e diferentes teores de água no solvente. A intenção era cobrir uma variedade de grupos de interesse nos sistemas graxos, de forma a permitir a obtenção de parâmetros de interação entre grupos mais representativos. Um segundo aspecto a ser considerado foram as limitações experimentais. Muitos triacilgliceróis saturados (por exemplo triestearina, tripalmitina) tem ponto de fusão elevados (acima de 50°C) dificultando a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido com solvente alcoólico. A tricaprilina, um triacilglicerol saturado líquido à temperatura ambiente, parece mais adequado neste caso, mas como ela é totalmente miscível com etanol anidro, a obtenção de duas fases líquidas exige a adição de alto teores de água no solvente, valores que são superiores aos que são considerados adequados para serem adicionados ao solvente no processo de extração de ácidos graxos livres de óleos vegetais. Ácidos graxos de cadeia longa (ácido esteárico, palmítico) são sólidos à temperatura ambiente (superior a 50°C) e com solubilidade relativamente baixa no sistema em temperaturas moderadas. Neste último caso corre-se o risco de geração de diagramas com presença de fase sólida. Por isso optou-se por ácidos graxos de cadeia mais curta (ácido cáprico e láurico).

No próximo capítulo será discutido o uso da modelagem pelo modelo UNIFAC para a descrição dos sistemas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas graxos.

6- Ajuste dos parâmetros do Modelo UNIFAC

O ajuste dos parâmetros de interação foi feito através da minimização de uma função objetivo utilizando o Método Simplex Modificado, segundo procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997), programa TML-LLE versão 2.0.

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

$$S = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{C-1} \left[\left(\frac{W_{imn}^I - W_{imn}^{I,ex}}{\sigma_{w_{imn}^I}} \right)^2 + \left(\frac{W_{imn}^{II} - W_{imn}^{II,ex}}{\sigma_{w_{imn}^{II}}} \right)^2 \right] \quad 6.1$$

onde **D** é o número de grupos de dados, **N** e **C** são os números de linhas de amarração e o número de componentes no grupo de dados **m**. $\sigma_{w_{imn}^I}$ e $\sigma_{w_{imn}^{II}}$ são os desvios padrão observados nas composições de ambas as fases em equilíbrio. Os valores destes desvios que foram utilizados são aqueles propostos no próprio programa (0.02%) e pode-se observar que estes valores estão próximos dos desvios padrão experimentais apresentadas nas tabelas dos dados de equilíbrio líquido-líquido na seção de resultados apresentada anteriormente.

A partir das fórmulas estruturais dos compostos envolvidos nos sistemas, foi feita a decomposição nos grupos do modelo UNIFAC. Os parâmetros de interação selecionados que foram reajustados são aqueles específicos de substâncias oleosas (CH₂COO, CH=CH, COOH) com a água. Os demais parâmetros utilizados foram extraídos de trabalhos disponíveis na literatura específicos para equilíbrio líquido-líquido Magnussen et al. (1981) e trabalho de Batista et al. (1999 b) que contém parâmetros do UNIFAC para sistemas de óleos vegetais.

Deve-se ressaltar que os demais parâmetros de interação entre os grupos CH₃, CH₂ e CH e CH₂COO, COOH e C=C não foram selecionados para ajuste, porque imaginava-se que estes parâmetros não tinham um efeito muito

significativo na descrição do equilíbrio líquido-líquido de compostos graxos em sistemas com álcool e água. Também no trabalho realizado por Batista et al. (1999 b) somente reajustando os parâmetros específicos dos compostos graxos com o grupo OH do álcool conseguiu-se uma boa descrição dos sistemas experimentais e foi possível se fazer uma predição adequada do equilíbrio de fases para sistemas complexos constituídos por óleo de canola, ácido oléico comercial e etanol e azeite de oliva, ácido oléico comercial e etanol

Os parâmetros de volume (R_K) e área superficial (Q_K) utilizados estão na próxima tabela.

Tabela 6.1: Parâmetros de Volume e Área Superficial

Grupo	R_K	Q_K
CH ₃	0.9011	0.848
CH ₂	0.6744	0.540
CH	0.4469	0.228
CH=CH	1.1167	0.867
CH ₂ COO	1.3013	1.224
COOH	1.6764	1.420
OH	1.0000	1.200
H ₂ O	0.9200	1.400

Fonte: (Magnussen et al., 1981)

Os parâmetros de interação de grupos do UNIFAC utilizados como estimativa inicial e os demais parâmetros que foram obtidos da literatura estão mostrados na tabela a seguir.

Tabela 6.2: Matriz dos parâmetros de interação de grupos do UNIFAC

	CH ₂	CH=CH	COOH	CH ₂ COO	H ₂ O	OH
CH ₂	-	74.540 ²	139.400 ²	972.400 ²	1300.000 ²	644.600 ²
CH=CH	292.300 ²	-	-851.340 ¹	-149.180 ¹	896.000 ²	1172.400 ¹
COOH	1744.000 ¹	194.3120 ¹	-	-167.670 ¹	652.300 ²	-424.310 ¹
CH ₂ COO	-320.100 ²	-2692.220 ¹	17.081 ¹	-	385.900 ²	511.190 ¹
H ₂ O	342.400 ²	220.600 ²	-465.700 ²	-6.320 ²	-	-122.400 ²
OH	328.200 ²	2457.900 ¹	70.196 ¹	247.520 ¹	28.730 ²	-

Fonte: (1) (Batista et al., 1999(b))

(2) (Magnussen et al., 1981)

Os parâmetros que estão assinalados são aqueles característicos de interação entre a água e os grupos presentes em substâncias graxas e soluções alcoólicas que foram reajustados.

6.1-Estratégias de ajuste

Diversas estratégias de ajuste foram feitas buscando-se um conjunto de parâmetros de interação entre os grupos do modelo UNIFAC que foram selecionados, que melhor descrevesse os sistemas determinados experimentalmente neste trabalho.

Inicialmente montou-se um banco de dados com todos os seis sistemas modelo e foram liberados os oito parâmetros interação com a água mostrados anteriormente. O que se observou foi que alguns sistemas durante o ajuste estavam com uma melhor descrição que outros, mais especificamente os sistemas contendo somente compostos saturados estavam com os desvios menores e os sistemas contendo trioleína estavam com valores mais elevados.

Foi estabelecida então uma nova estratégia construindo-se um novo banco de dados contendo apenas os dois sistemas com trioleína. O ajuste foi novamente realizado e após a minimização do desvio global, é que foi adicionado ao banco os demais sistemas contendo os compostos saturados. O ajuste foi feito novamente

até se obter o menor desvio global. Novamente ocorreu o problema de diferença na descrição dos sistemas.

Outras estratégias de ajustes seguindo-se essa linha de se partir de um banco de dados inicial com menos sistemas e gradativamente adicionando-se os outros foram testadas, e todas continuaram apresentando o mesmo problema de descrever os sistemas com valores de desvios muito elevados para alguns diagramas.

Uma última estratégia foi realizada construindo-se um banco de dados contendo os sistemas publicados por Batista et al. (1999 b) e os sistemas quaternários obtidos neste trabalho. Todos os parâmetros de interação entre grupos característicos de compostos graxos (CH_2COO , $\text{CH}=\text{CH}$, COOH) com a água e OH foram liberados para ajuste. Neste caso além dos desvios se mostrarem elevados para alguns dos sistemas com água, a modelagem dos sistemas com etanol anidro pioraram significativamente.

O ajuste de parâmetros que resultou no menor desvio global foi o obtido empregando-se somente os dados experimentais determinados neste trabalho (seis sistemas quaternários), já que o sétimo sistema com trioleína comercial foi usado somente para a predição do equilíbrio de fases. Neste caso os parâmetros ajustados foram os característicos da interação de compostos graxos com água, mantendo-se os valores sugeridos por Batista et al. (1999 b) entre estes compostos com álcool. Os novos parâmetros propostos se encontram na tabela 6.3.

Os desvios médios percentuais entre as frações mássicas experimentais e calculadas com novos parâmetros propostos foram obtidos a partir da equação encontram-se na tabela 6.4, e com os parâmetros do UNIFAC original Magnussen et al., (1981) e com os parâmetros de Batista et al. (1999 b) podem ser observados nesta tabela.

O desvio médio percentual é calculado segundo a equação:

$$\Delta w = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C [(w_{i,n}^{I,exp} - w_{i,n}^{I,calc})^2 + (w_{i,n}^{II,exp} - w_{i,n}^{II,calc})^2]}{2 \cdot N \cdot C}} \quad 6.1$$

sendo: **N** é o número de "tie lines" e **C** o número de componentes na "tie line"

Tabela 6.3: Novos Parâmetros de interação de grupos do UNIFAC

m	n	a_{mn}	a_{nm}
CH=CH	H ₂ O	2665.4	-1991.6
COOH	H ₂ O	-386.90	-419.56
CH ₂ COO	H ₂ O	254.60	59.487
OH	H ₂ O	329.90	-220.78

Tabela 6.4: Desvios médios percentuais na composição das fases dos sistemas ajustados

Sistema	Magnussen et al., 1981	Batista et. al., 1999 b	Novos Parâmetros
Tricaprilina/Ácido Cáprico/Etanol 30% 25° C	3.17	3.20	1.27
Tricaprilina/Ácido Láurico/Etanol 30% 35° C	2.51	2.59	1.16
Tricaprilina/Ácido Oléico/Etanol 30% 25° C	4.94	3.67	1.00
Tricaprilina/Ácido Linoléico/Etanol 20% 25° C	7.46	6.46	2.88
Trioleína/Ácido Oléico/Etanol 5% 25° C	4.20	3.38	1.990
Trioleína/Ácido Oléico/Etanol 10% 25° C	2.51	3.48	1.60
Global	4.41	3.95	1.77

Para a discussão dos resultados obtidos nos ajustes serão mostrados os diagramas comparando-se os valores experimentais e calculados com os novos parâmetros de interação obtidos neste trabalho, os parâmetros do UNIFAC original Magnussen et al. (1981) e os propostos por Batista et al. (1999 b) para dois sistemas: trioleína, ácido oleico, etanol (10%) e tricaprilina, ácido linoleico e etanol (20%). Estes diagramas estão representados nas figuras 6.1 a 6.6 a seguir.

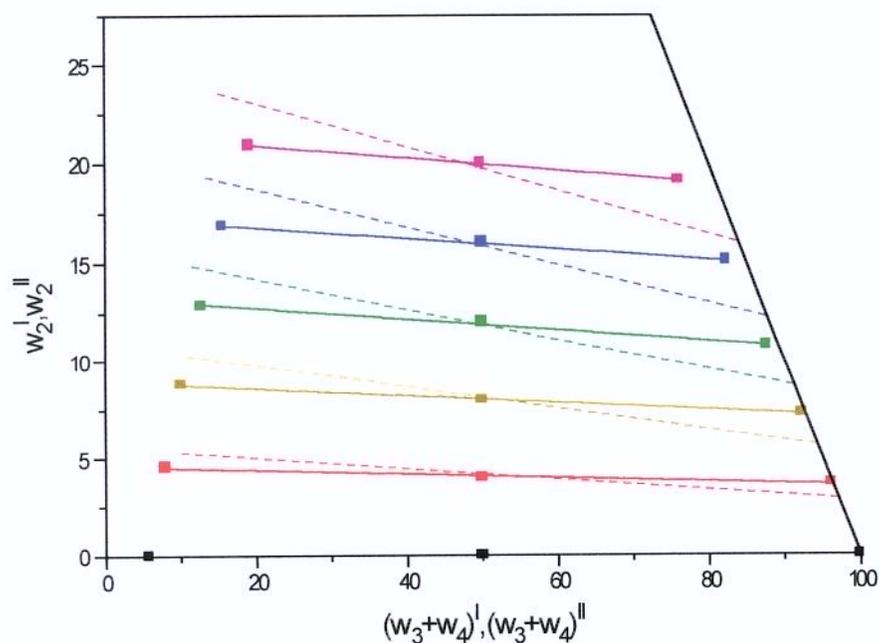


Figura 6.1: Sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC Magnussen et. al. (1981)

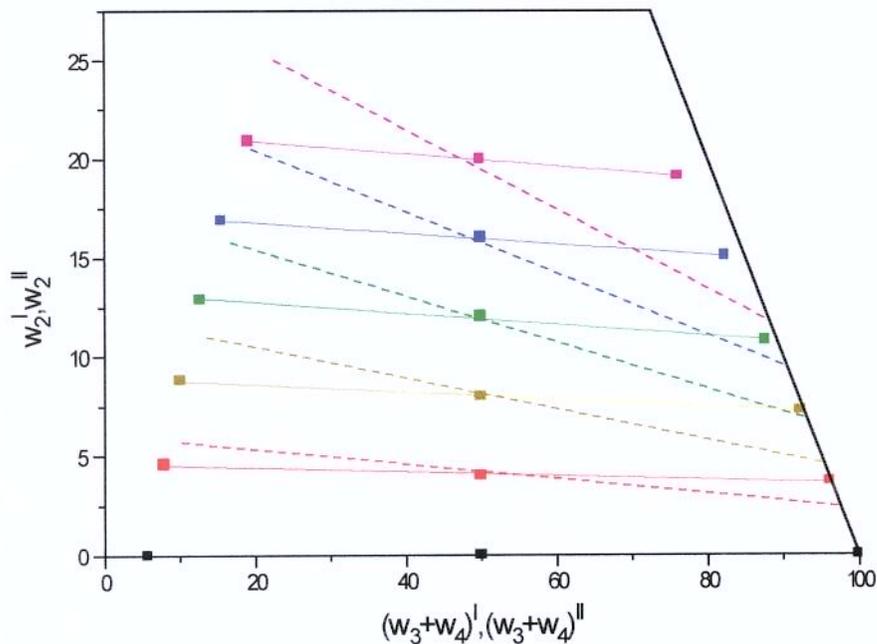


Figura 6.2: Sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC Batista et. al. (1999 b)

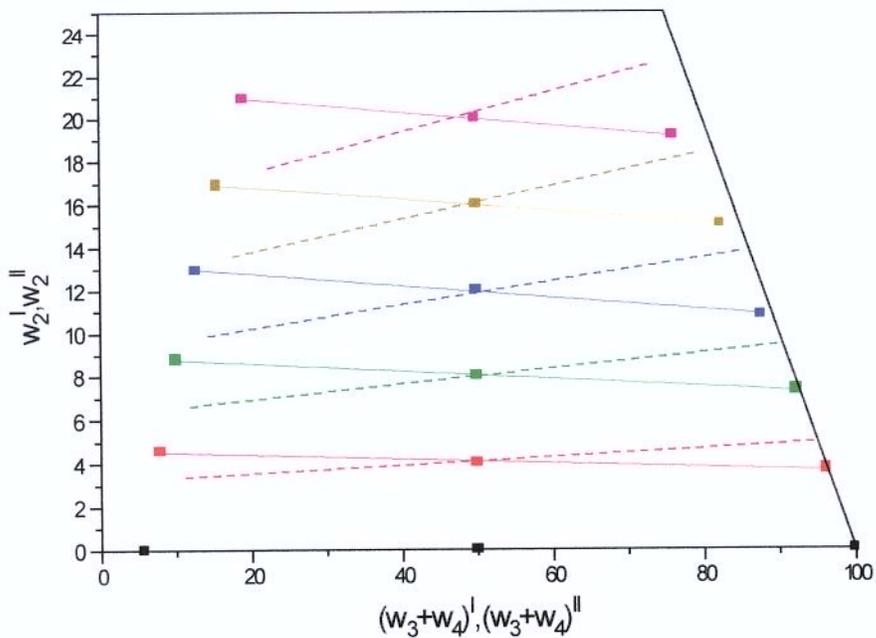


Figura 6.3: Sistema Trioleína/ Ácido Oléico/ Etanol (10%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC novos parâmetros

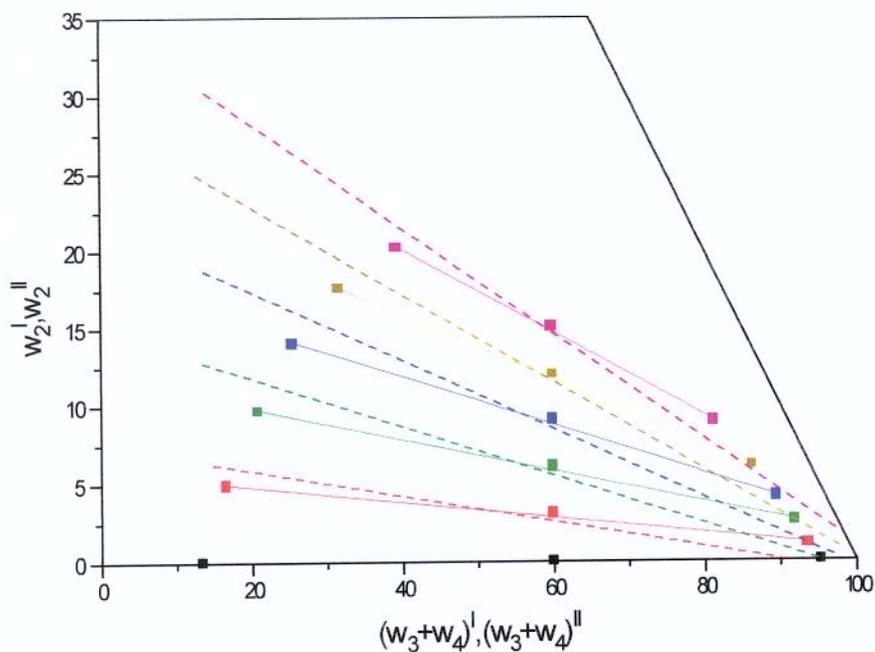


Figura 6.4: Sistema Tricaprilina/ Ácido Linoléico/ Etanol (20%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC Magnussen et. at. (1981)

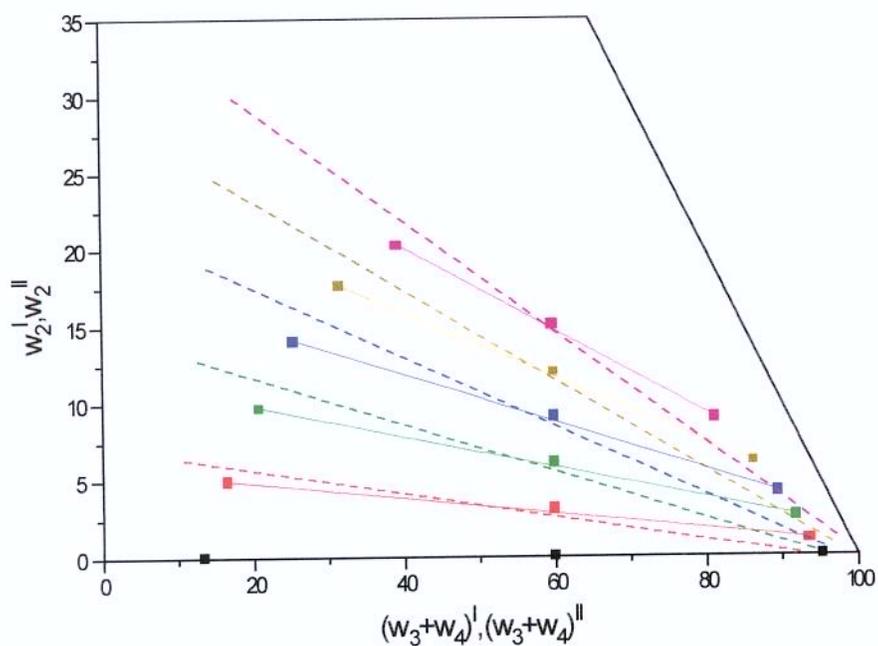


Figura 6.5: Sistema Tricaprilina/ Ácido Linoléico/ Etanol (20%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC Batista et. al. (1999 b)

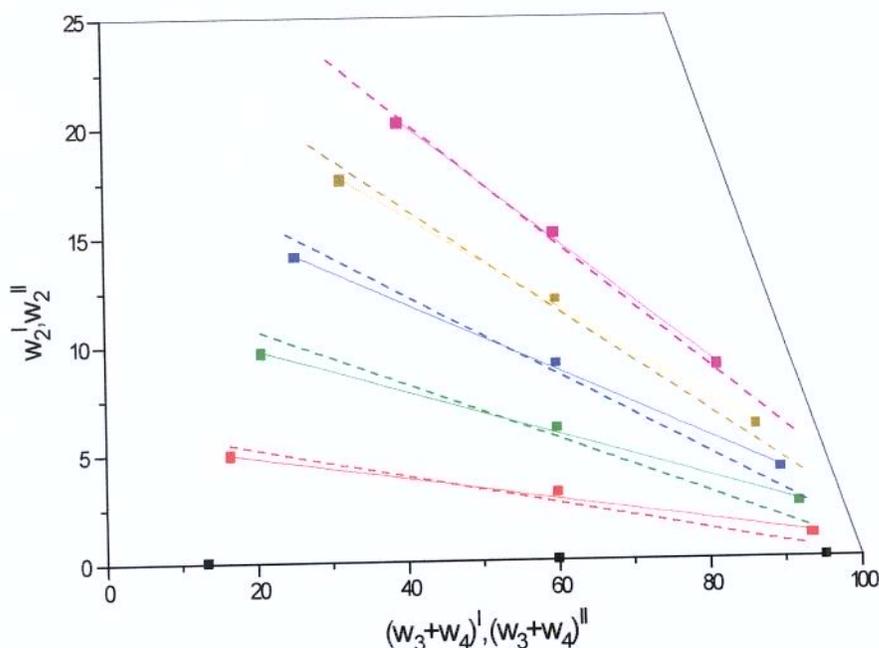


Figura 6.6: Sistema Tricaprilina/ Ácido Linoléico/ Etanol (20%) T=25° C (■) Experimental; (----)UNIFAC novos parâmetros

Comparando-se os desvios médios percentuais apresentados na tabela 6.4, observa-se que os valores para os diagramas que foram ajustados são significativamente menores que os desvios calculados para os diagramas com os parâmetros originais do UNIFAC Magnussen et al. (1981) e com os parâmetros de Batista et al. (1999 b).

Observando-se as figuras 6.1 e 6.4 onde estão apresentados os diagramas calculados com os parâmetros do UNIFAC original e 6.2 e 6.5 onde estão mostrados os diagramas calculados com os parâmetros de Batista et al. (1999 b) para os dois sistemas apresentados, pode-se ressaltar que as "tie lines" são maiores que as linhas experimentais e estão indicando uma região de separação significativamente maior.

No diagrama da figura 6.3 na qual estão comparados os valores experimentais das composições das fases com os valores calculados pelo ajuste, nota-se que as linhas de amarração estão invertidas, ou seja, os parâmetros estão predizendo uma maior concentração de ácido graxo na fase alcoólica que na fase

oleosa e os valores calculados se afastam mais dos experimentais à medida que o teor de ácido graxo na mistura aumenta.

Na figura 6.6, observa-se um comportamento mais coerente dos valores calculados com relação às composições das fases experimentais, principalmente para teores mais baixos de ácido graxo. Nesta figura fica bastante claro que os novos parâmetros do UNIFAC que foram determinados conseguem descrever melhor o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas graxos que foram obtidos neste trabalho, quando comparados com os parâmetros disponíveis na literatura.

A seguir são apresentados os outros diagramas de equilíbrio que foram obtidos com a comparação dos valores experimentais e calculados para as composições das fases a partir dos parâmetros que foram ajustados.

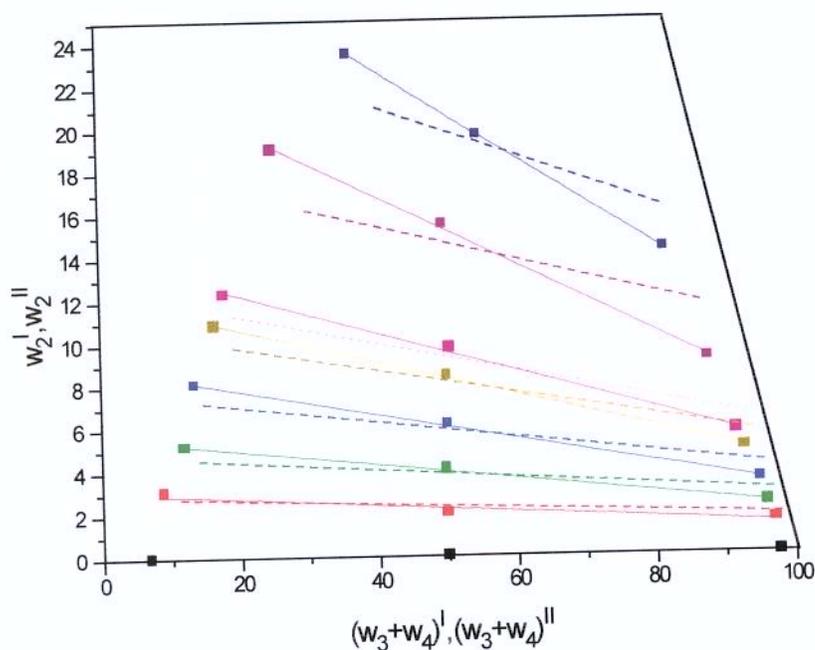


Figura 6.7: Sistema Tricaprilina/Ácido Cáprico/Etanol 30% 25° C: (■) Experimental; (----) UNIFAC novos parâmetros

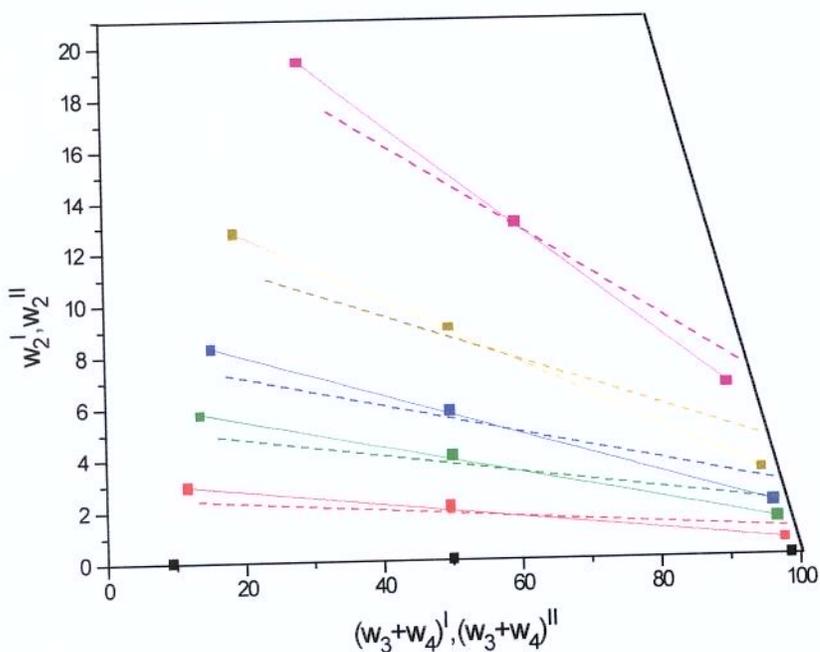


Figura 6.8: Sistema Tricaprilina/Ácido Láurico/Etanol 30% 35° C: (■) Experimental; (----) UNIFAC novos parâmetros

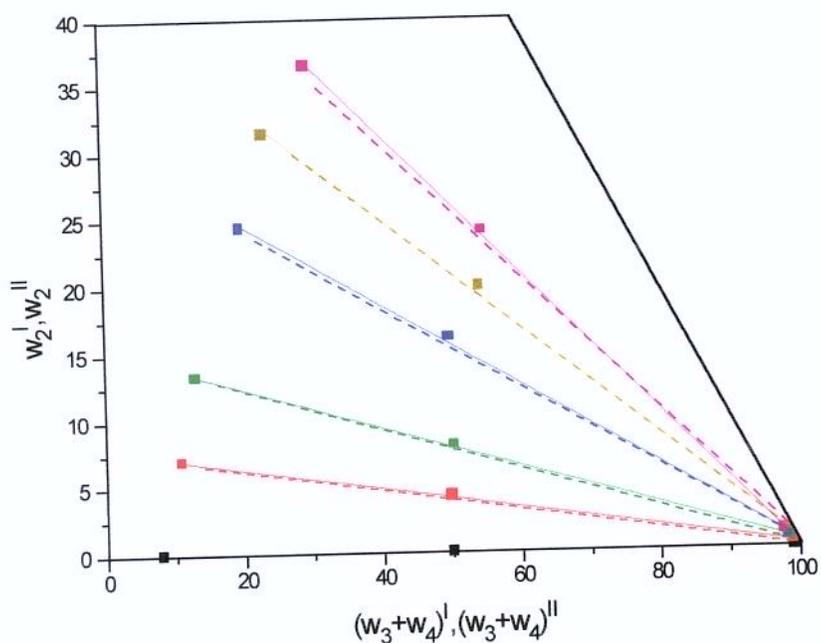


Figura 6.9: Sistema Tricaprilina/Ácido Oléico/Etanol 30% 25° C: (■) Experimental; (----) UNIFAC novos parâmetros

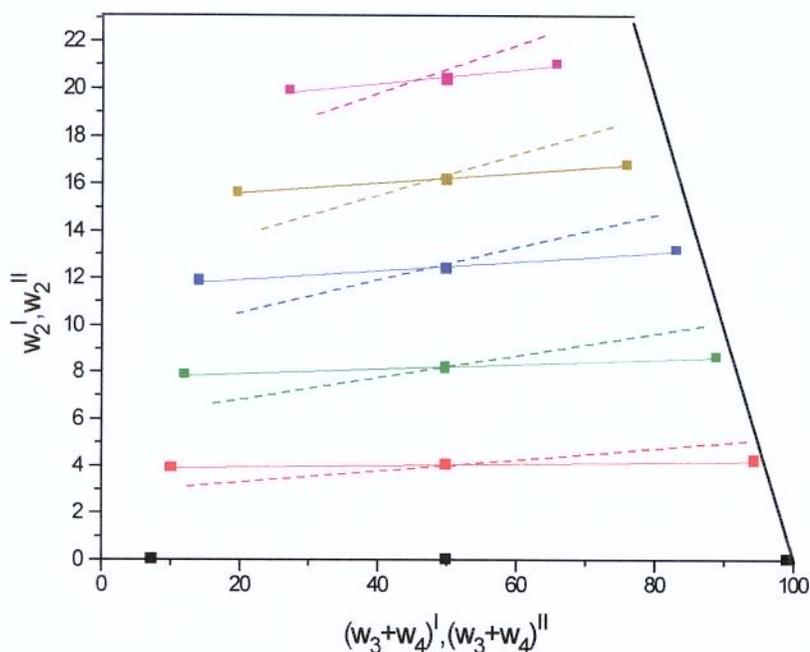


Figura 6.10: Sistema Trioleína/Ácido Oléico/Etanol 5% 25° C (■) Experimental; (----) UNIFAC novos parâmetros

Pode-se observar que os parâmetros que foram propostos de uma maneira geral não descrevem bem os sistemas experimentais. As composições calculadas para os sistemas se mostraram distantes dos valores experimentais com relação aos teores de ácidos graxos. Em alguns diagramas os valores ficaram muito acima ou abaixo dos pontos na fase oleosa e na fase alcoólica e esse distanciamento aumentou gradativamente à medida que a concentração de ácido graxo no ponto de mistura ficava mais elevada, como pode se observar praticamente em todos os sistemas.

A exceção é o diagrama da figura 6.9 que apresentou desvio nas composições calculadas de 1.00%, que foi o menor valor observado nos diagramas que foram ajustados e que apresentou resultados calculados mais próximos e coerentes com os dados experimentais.

Nos diagramas com trioleína das figuras 6.3 e 6.10 as linhas de amarração estão muito distantes das linhas experimentais também e no caso da figura 6.10 elas estão com a inclinação invertida. Esse sistema apresenta insaturação tanto na cadeia do triacilglicerol quanto do ácido graxo.

O banco de dados utilizados nesses ajustes continham sistemas com 2 tipos de triacilgliceróis, um saturado, a tricaprilina e outro insaturado, a trioleína. Isso de alguma maneira pode ter prejudicado o ajuste que não conseguiu descrever bem a maioria dos sistemas

Mas a presença de água em quantidade apreciável nos sistemas é o fator que principalmente causou a maior dificuldade de ajuste. Deve-se considerar que Batista et al. (1999 b) conseguiram um excelente ajuste e predição para sistemas com etanol anidro utilizando o modelo UNIFAC e reajustando somente alguns poucos parâmetros de interação de grupos. No entanto a presença de água no solvente não conseguiu ser representada através do reajuste de um conjunto relativamente restrito de parâmetros, como se procurou fazer neste trabalho.

É possível que o efeito da água sobre a solubilidade mútua do solvente e dos triacilgliceróis saturados e insaturados, por um lado, e por outro sobre a partição dos ácidos graxos saturados e insaturados, seja mais complexa do que é possível se captar com os poucos parâmetros que foram selecionados, o que tornaria necessário também reajustar parâmetros de interação dos sub-grupos CH_3 , CH_2 e CH com outros grupos.

7- Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido

Os parâmetros de interação dos grupos CH_2COO , COOH , e $\text{C}=\text{C}$ com a água reajustado neste trabalho, conjuntamente com os parâmetros reajustados por Batista et al. (1999 b) de interação entre os grupos CH_2COO , COOH , e $\text{C}=\text{C}$ com o grupo OH e dos demais parâmetros retirados de Magnussen et al. (1981), foram utilizados na predição do equilíbrio de fases em sistemas complexos.

A seguir é mostrada a matriz de parâmetros que foi utilizada nas predições.

Tabela 7.1: Matriz dos parâmetros de interação de grupos do UNIFAC para a predição dos sistemas complexos

	CH_2	$\text{CH}=\text{CH}$	COOH	CH_2COO	H_2O	OH
CH_2	-	74.540 ²	139.400 ²	972.400 ²	1300.000 ²	644.600 ²
$\text{CH}=\text{CH}$	292.300 ²	-	-851.340 ¹	-149.180 ¹	2665.4 ³	1172.400 ¹
COOH	1744.000 ¹	194.3120 ¹	-	-167.670 ¹	-386.90 ³	-424.310 ¹
CH_2COO	-320.100 ²	-2692.220 ¹	17.081 ¹	-	254.60 ³	511.190 ¹
H_2O	342.400 ²	-1991.6 ³	-419.56 ³	59.487 ²	-	-220.78 ³
OH	328.200 ²	2457.900 ¹	70.196 ¹	247.520 ¹	329.90 ³	-

Fonte: (1) (Batista et al., 1999(b))

(2) (Magnussen et al., 1981)

(3) Novos parâmetros do UNIFAC

O primeiro tipo de sistemas complexo utilizado era composto por óleo de milho, ácido oléico comercial e etanol hidratado, com teores de água de 5, 8, 12 e 18%. Os dados de equilíbrio, assim como a composição do óleo e do ácido oléico comercial encontram-se em Gonçalves et al. (2002).

O segundo tipo de sistema, foi determinado experimentalmente neste trabalho e é composto de trioleína comercial, ácido oléico comercial, etanol com 10% de água. Os dados de equilíbrio encontram-se na tabela 5.13 e figura 5.19 do capítulo anterior.

As predições foram feitas utilizando um flash líquido-líquido com os parâmetros do UNIFAC selecionados, que foram mostrados na tabela 7.1.

A partir da composição agregada dos pontos de mistura, em termos de triacilgliceróis totais, ácidos graxos totais, etanol e água, calculava-se o novo ponto de mistura considerando todos os triacilgliceróis do óleo de milho ou da trioleína comercial, e os ácidos graxos do ácido oléico comercial. Após realizado o flash, somava-se todas as composições de todos os triacilgliceróis em cada fase, originando um teor de óleo de milho ou trioleína comercial em cada fase. O mesmo foi feito com os ácidos graxos. Esses valores eram então comparados com os experimentais, permitindo o cálculo dos desvios percentuais médios e a confecção dos gráficos.

7.1- Caracterização do ácido oléico comercial e da trioleína comercial

A seguir são mostradas as tabelas com as composições do ácido oleico comercial (Meck) e da trioleína comercial (Sigma) que foram obtidas segundo a metodologia descrita no item 4.3.4, na seção de materiais e métodos.

Tabela 7.2: Composição em ácidos graxos do ácido oléico comercial (Merck)

Símbolo	Ácido graxo	%molar	%mássica
L	Láurico	1.5761	1.1318
M	Mirístico	1.0889	0.8914
P	Palmítico	5.8293	5.3586
Po	Palmitoléico	0.1318	0.1202
S	Esteárico	1.3946	1.4223
O	Oléico	77.0549	78.0248
Li	Linoléico	11.9053	11.9692
Le	Linolênico	0.4917	0.4908
A	Araquídico	0.5275	0.5909

Como pode se observar na tabela 7.2, o ácido oléico é o componente majoritário no ácido comercial da marca Merck. Nota-se também que este apresenta teores apreciáveis de ácido linoléico e palmítico e uma presença em menor quantidade de outros ácidos graxos saturados, tais como: láurico, mirístico e esteárico. A massa molecular média deste ácido oléico comercial foi calculada com base na sua composição em porcentagem molar, o valor obtido foi de 278.9589 g/mol.

A tabela 7.3 mostra a composição em ácidos graxos da trioleína comercial que foi obtida por cromatografia. Esta composição foi utilizada no procedimento proposto por Antoniosi Filho et al. (1995) para gerar uma provável composição em triacilgliceróis para a trioleína comercial representada na tabela 7.4.

Tabela 7.3: Composição em ácidos graxos da trioleína comercial (Sigma)

Símbolo	Ácido graxo	%molar	%mássica
M	Mirístico	2.41	1.96
P	Palmítico	4.96	4.53
Po	Palmitoleico	5.06	4.59
S	Esteárico	1.40	1.42
O	Oleico	75.28	75.83
Li	Linoleico	9.95	9.95
Ga	Gadoleico	0.92	1.03

Tabela 7.4: Provável composição em triacilgliceróis da trioleína comercial (Sigma)

Triacilglicerol	MM(g/mol)	%molar	%mássica
MOP	805.35	0.5894	0.5434
MP _o O	803.33	0.8480	0.7798
POP	883.37	0.7326	0.7409
MOO	831.38	5.3678	5.1089
MOLi	829.37	3.2260	3.0630
MoOLi	827.35	0.5214	0.4938
POO	859.40	8.8633	8.7202
PoOO	857.42	10.8732	10.6730
PoOLi	855.41	2.4139	2.3639
SOO	887.46	2.5889	2.6303
OOO	885.44	43.2922	43.8837
OOLi	883.43	16.8951	17.0871
OLiLi	881.41	2.2243	2.2444
OOGa	913.53	1.5945	1.6676

Pode-se observar na tabela 7.4 que a trioleína é o triacilglicerol presente em maior concentração na trioleína comercial, nota-se também a presença quantidades significativas de outros compostos, tais como linoildiroleína, palmitildiroleína, palmitoildiroleína e miristoildiroleína. Em todos os triacilgliceróis a presença de pelo menos uma cadeia de ácido graxo insaturado em cada molécula é observada. A massa molecular média que foi obtida para a trioleína comercial foi de 871.4512 g/mol.

A seguir, nas figuras 7.1 a 7.6, são apresentados os diagramas dos sistemas complexos constituídos por óleo de milho, ácido oleico comercial e etanol (5% de água) e trioleína comercial, ácido oleico comercial e etanol (10% de água).

Na tabela 7.2 estão mostrados os desvios médios percentuais calculados para as predições em todos os sistemas complexos, onde foi testada a predição do equilíbrio de fases utilizando-se os três conjuntos de parâmetros de interação entre grupos do modelo UNIFAC disponíveis novos parâmetros propostos, Magnussen et al. (1981) e Batista et al. (1999 b).

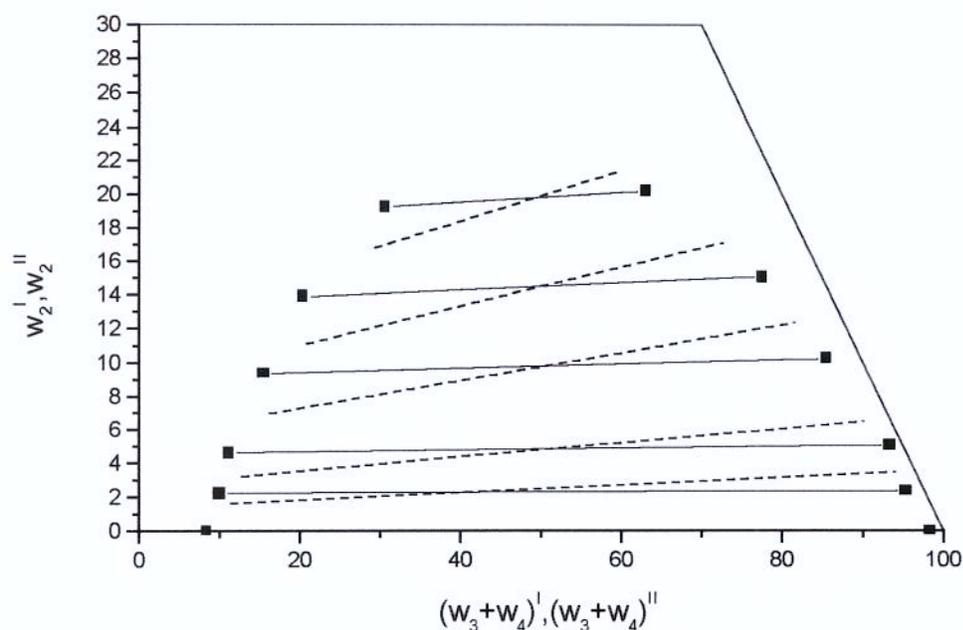


Figura 7.1: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 5%(4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC novos parâmetros

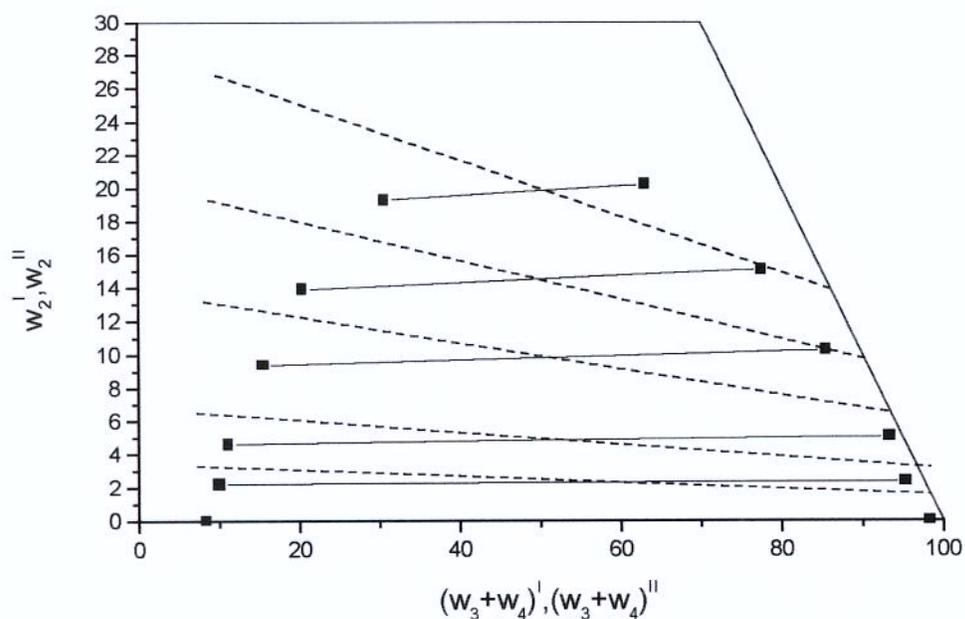


Figura 7.2: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 5%(4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Magnussen et al. (1981)

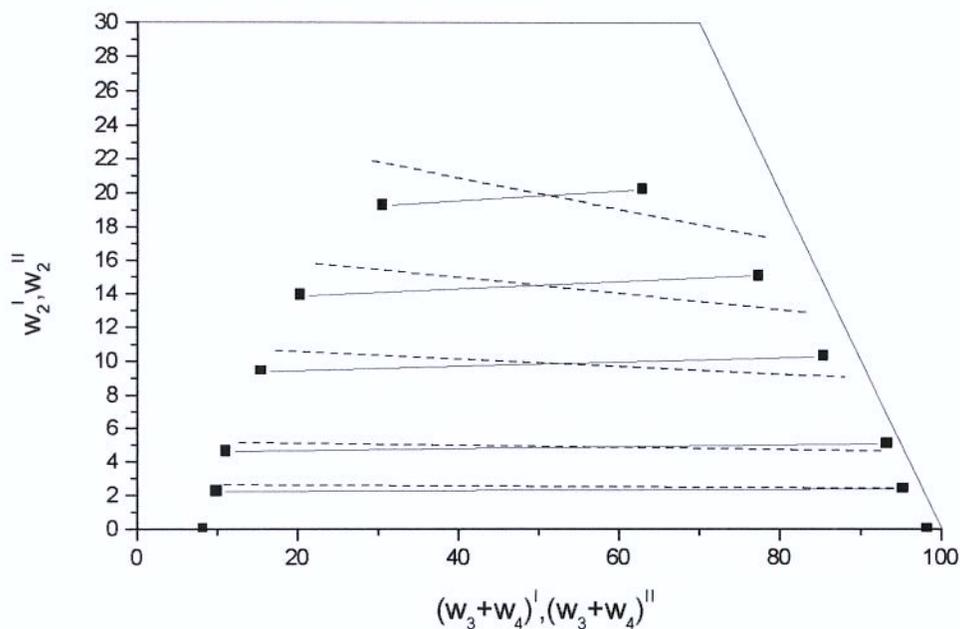


Figura 7.3: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 5%(4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Batista et al. (1999 b)

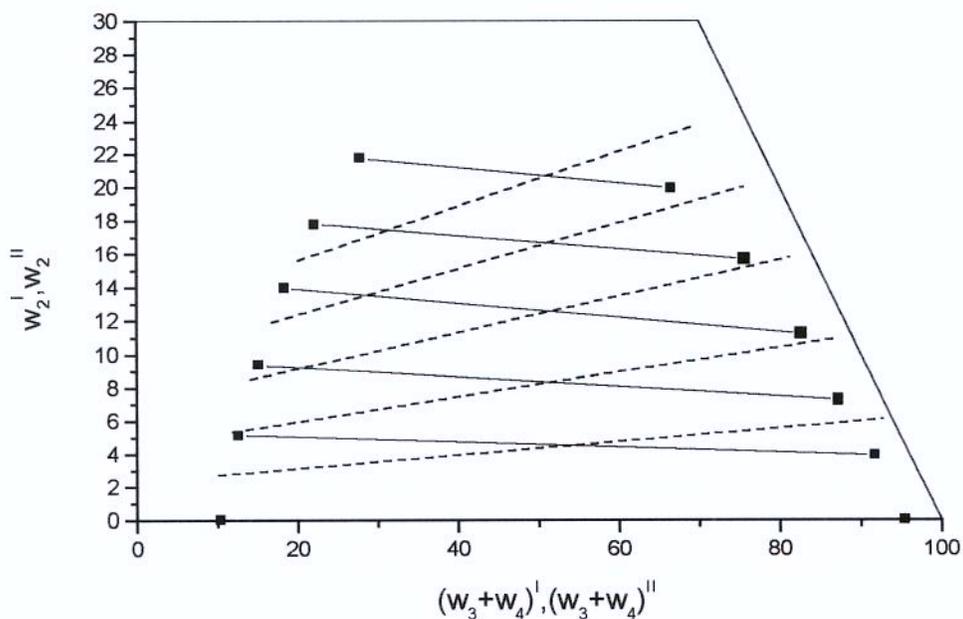


Figura 7.4: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema trioleína (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 10% (4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC novos parâmetros

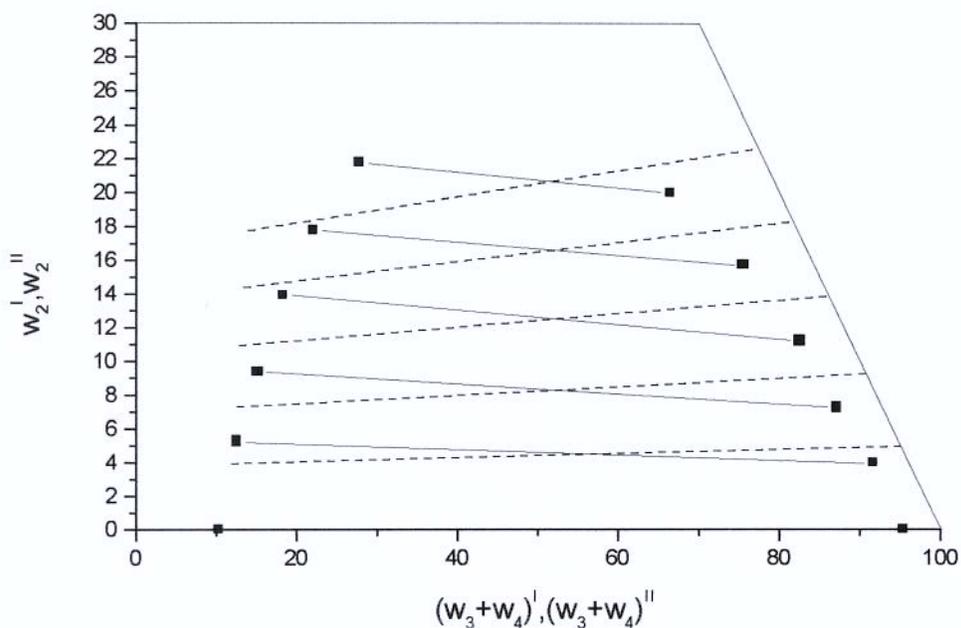


Figura 7.5: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema trioleina (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 10% (4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Magnussen et al. (1981)

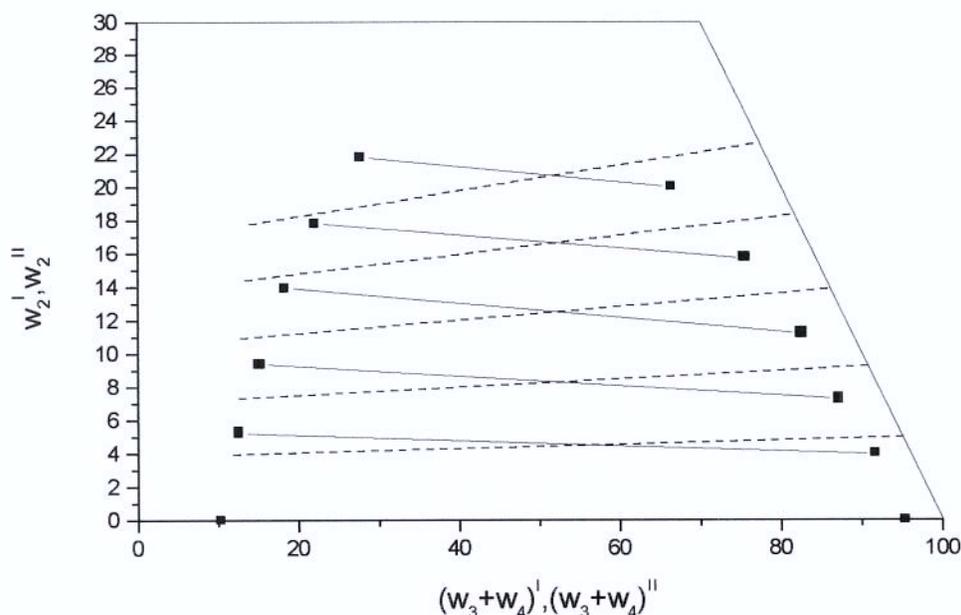


Figura 7.6: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema trioleina (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água 10% (4) à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Batista et al. (1999 b)

Tabela 7.1: Desvios percentuais das composições para as predições dos sistemas com diferentes parâmetros

Sistema	Parâmetros		
	Magnussen (1981)	Batista (1999)	Novos Parâmetros
Óleo deMilho-Ácido Oléico-etanol 5%	6.7179%	3.2435%	1.7243%
Óleo deMilho-Ácido Oléico-etanol 8%	4.6807%	3.3739%	2.6639%
Óleo deMilho-Ácido Oléico-etanol 12%	6.3462%	4.8103%	3.5241%
Óleo deMilho-Ácido Oléico-etanol 18%	5.3266%	4.4914%	4.7545%
Trioleína-Ácido Oléico- Etanol 10%	5.5505%	4.7407%	4.5269%
Global	5.8095%	4.2452%	3.6899%

Observa-se na tabela acima que os desvios percentuais para as predições com os novos parâmetros se reduziram significativamente em quase todos os sistemas quando comparados aos desvios observados quando foi feita a predição utilizando-se os outros parâmetros disponíveis na literatura. No entanto a descrição do equilíbrio de fases calculada com os novos parâmetros para dois sistemas mostrados (figuras 7.1 e 7.4) não está muito próxima dos valores experimentais.

Comparando os diagramas das figuras 7.1 e 7.2, onde estão mostrados os sistemas experimentais e os calculados pela predição do equilíbrio de fases para

óleo de milho, ácido oleico comercial e etanol (5% de água), utilizando-se os novos parâmetros de interação propostos neste trabalho e os parâmetros do UNIFAC original Magnussen, et al. (1981), podemos notar claramente que a região de separação no diagrama calculado com os parâmetros originais é significativamente maior que a região descrita pelos pontos experimentais. Apesar dos novos parâmetros não apresentarem uma boa descrição do diagrama de equilíbrio, eles são melhores que os parâmetros originais.

No caso da figura 7.2, onde a predição foi feita utilizando-se os parâmetros propostos por Batista et al. (1999 b), novamente nota-se uma região de separação maior que a região sugerida pelos pontos experimentais.

As mesmas observações podem ser feitas quando se comparam as predições do equilíbrio de fases com os diferentes parâmetros para o sistema com trioleína comercial, ácido oleico comercial e etanol (10% de água). Neste caso as diferenças nos desvios percentuais não são tão significativas, mas a descrição dos sistemas com os novos parâmetros se mostra mais coerente com os dados experimentais, quando comparada com os sistemas preditos pelos parâmetros de Magnussen et al. (1981) e Batista et al. (1999 b)

A seguir são apresentadas as predições para os outros sistemas complexos estudados. Nas figuras 7.7 a 7.15 são mostrados os diagramas de predição com os novos parâmetros propostos, os parâmetros de Magnussen et al. (1981) e de Batista et al. (1999 b).

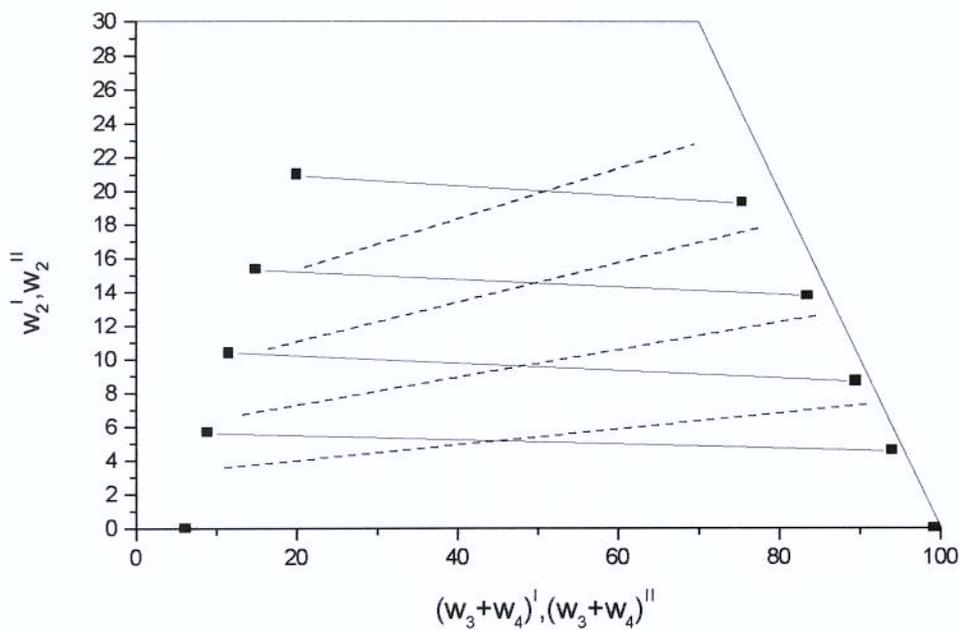


Figura 7.7: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 8% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC novos parâmetros

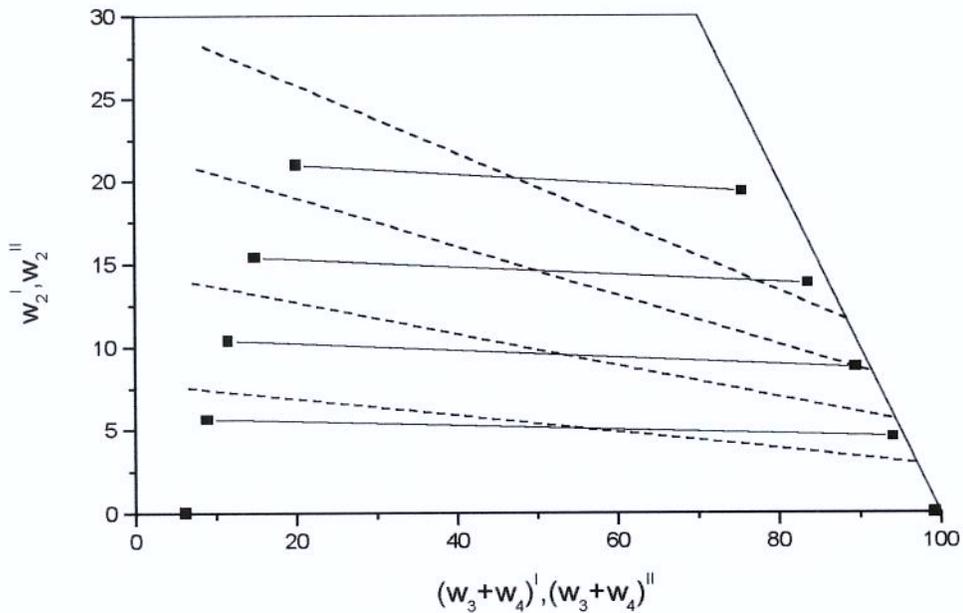


Figura 7.8: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 8% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Magnussen et al. (1981)

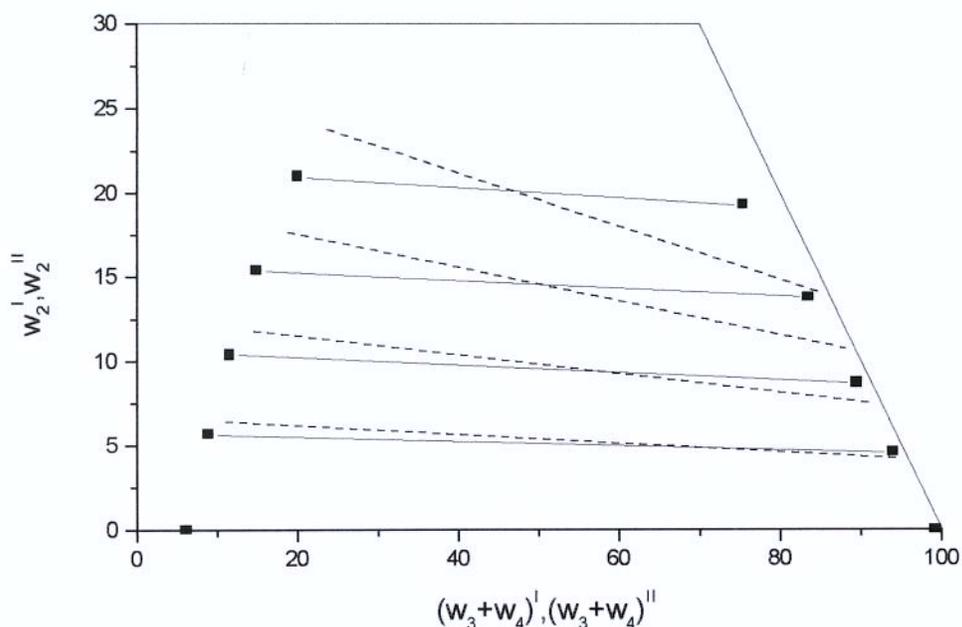


Figura 7.9: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 8% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Batista et al. (1999 b)

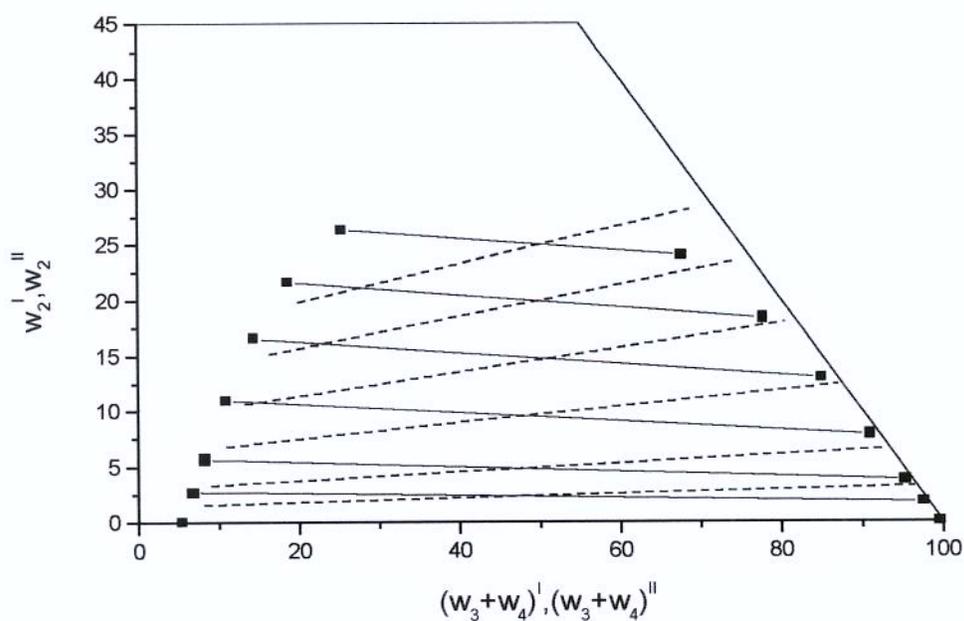


Figura 7.10: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 12% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC novos parâmetros

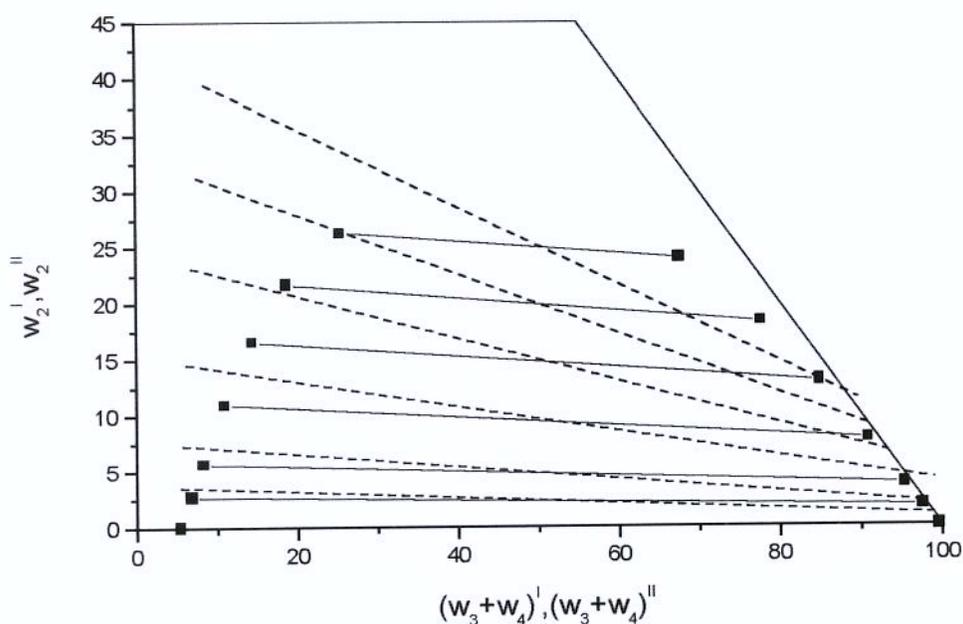


Figura 7.11: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 12% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Magnussen et al. (1981)

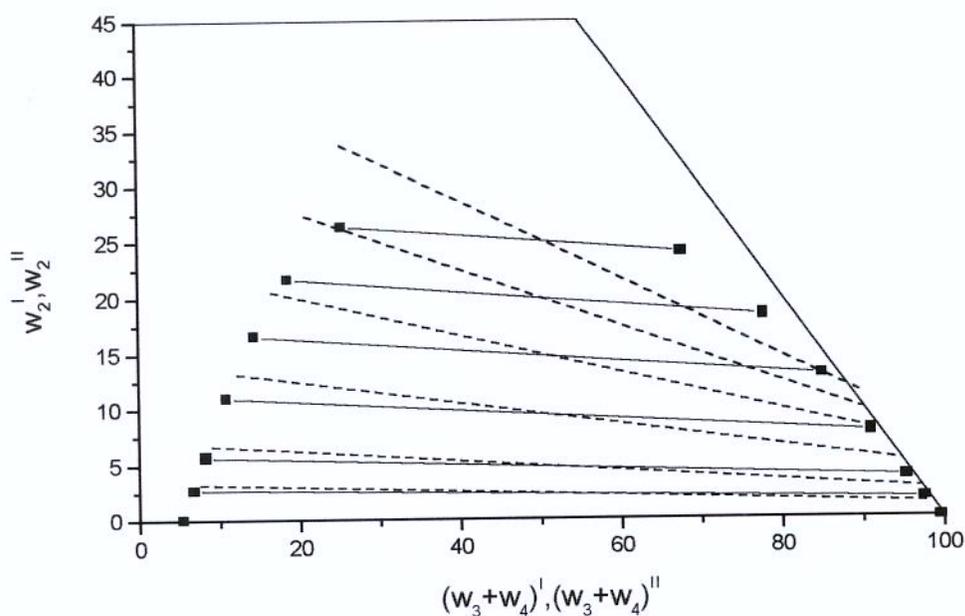


Figura 7.12: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 12% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Batista et al. (1999 b)

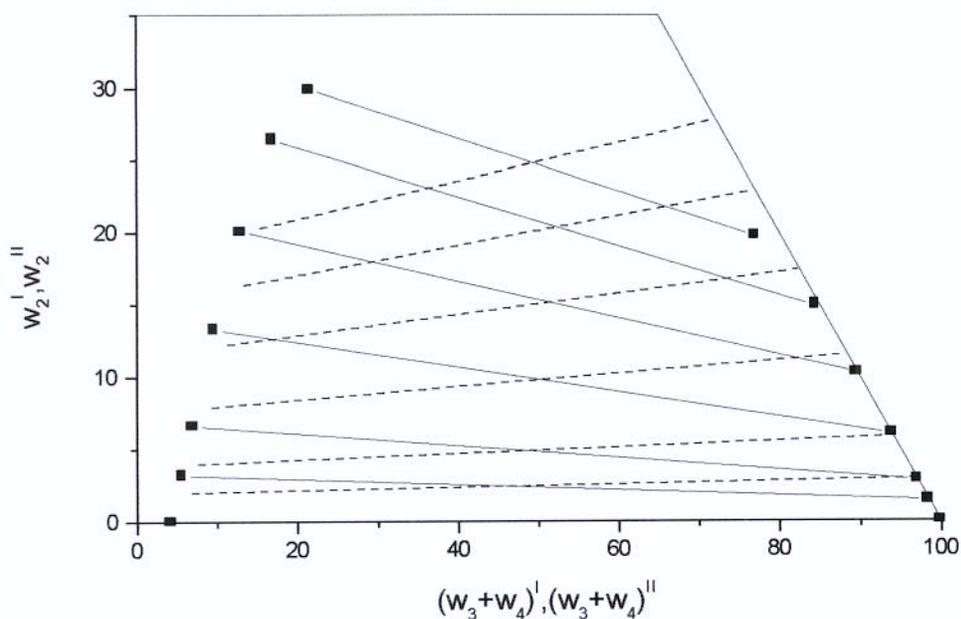


Figura 7.13: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 18% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC novos parâmetros

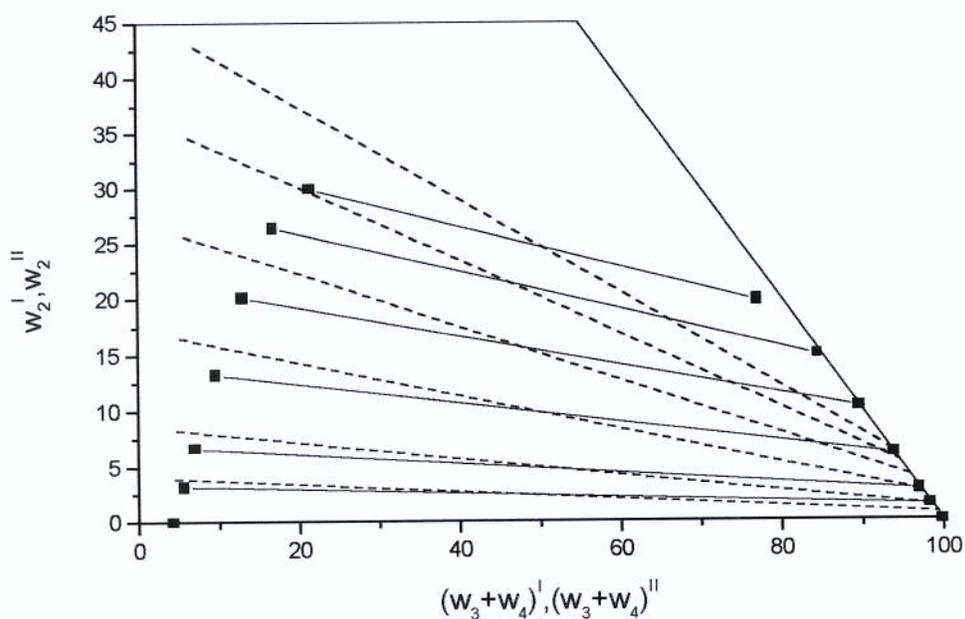


Figura 7.14: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 18% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Magnussen et al. (1981)

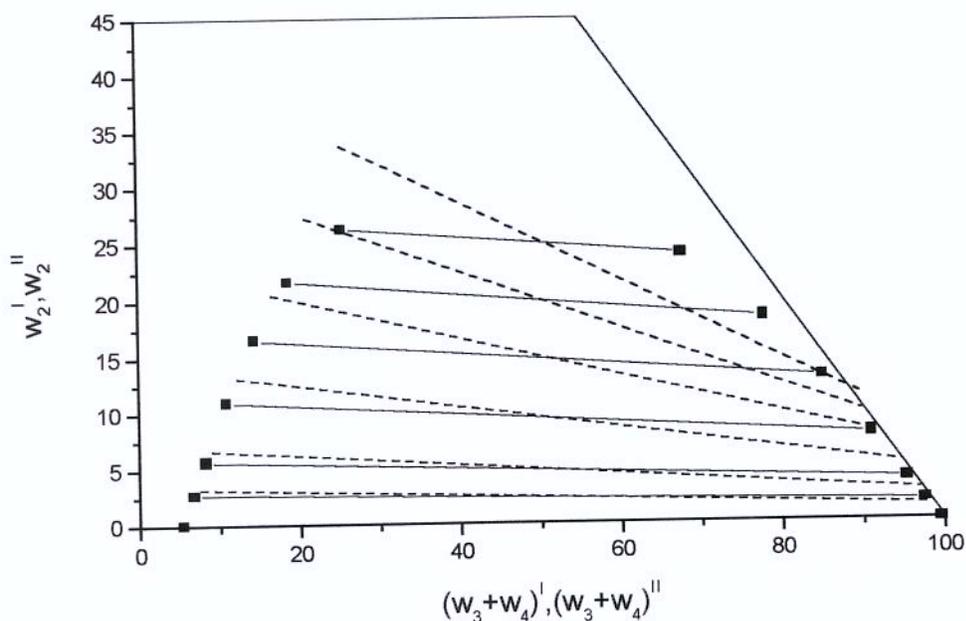


Figura 7.15: Predição do equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de milho (1), ácido oléico comercial (2), etanol (3) e água (4) 18% à 25° C: (■ experimental); (----) UNIFAC parâmetros Batista et al. (1999 b)

Comparando-se as figuras 7.7, 7.8 e 7.9 e 7.10, 7.11 e 7.12, nota-se que a tendência de predição de uma maior região de separação para os calculados com os parâmetros de interação entre grupos propostos por Magnussen et al. (1981) e Batista et al. (1999 b) se mantém, sendo que para os parâmetros originais essa tendência é mais pronunciada.

Em todos os diagramas preditos pelo modelo termodinâmico UNIFAC, com os novos parâmetros propostos (figuras 7.1, 7.4, 7.7, 7.10 e 7.13), observa-se uma diferença entre os valores experimentais e calculados bastante grande e que fica cada vez mais acentuada à medida que o teor de ácido graxo na mistura aumenta. Esta tendência foi evidenciada também nos diagramas que comparavam os valores experimentais das composições das fases nos sistemas para ajuste e os valores calculados pelo modelo, figuras 6.1 a 6.6.

À medida que o teor de água no solvente aumentou nos sistemas com óleo de milho, a predição com os novos parâmetros propostos também se afastou cada vez mais dos valores experimentais.

Para o sistema com trioleína comercial a predição não ficou próxima dos valores experimentais, apesar de haver nos sistemas modelo usados no reajuste dos parâmetros diagramas com este composto, o novo conjunto de parâmetros não conseguiu uma boa predição para esse sistema.

Em todos os diagramas de predição utilizando os novos parâmetros propostos neste trabalho (figuras 7.1, 7.4, 7.7, 7.10 e 7.13), a tendência observada nas figuras 6.1 a 6.6 de que a porcentagem de ácido graxo calculada é mais elevada na fase alcoólica e está abaixo do valor experimental na fase oleosa em relação aos valores experimentais se manteve.

Esses desvios no comportamento dos sistemas calculados durante a predição eram esperados uma vez que todos esses problemas haviam sido detectados quando se comparou os diagramas experimentais com os ajustados. De toda forma o reajuste permitiu alguma melhora na predição do equilíbrio de fases.

8-Conclusões

- A metodologia experimental utilizada neste trabalho para a determinação dos dados de equilíbrio de sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos e etanol hidratado se mostrou bastante adequada e relativamente simples. O uso de centrifugação para acelerar a separação das fases, nos sistemas em que esta era muito lenta reduz em muito o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio de fases em sistemas com tempo de separação elevado.
- A presença de água no solvente tem grande influência na seletividade, na partição do ácido graxo e na tamanho da região de separação das fases. Altos teores de água no solvente aumentam a seletividade, mas provocam por outro lado diminuição do coeficiente de distribuição do ácido graxo. O teor de ácido graxo também tem grande influência sobre o coeficiente de seletividade, à medida que seu teor na mistura aumenta, observa-se uma queda acentuada da seletividade.
- Os dados de equilíbrio que foram determinados neste trabalho apresentaram um baixo desvio experimental em todos os diagramas que foram medidos, em geral os valores não excederam a segunda casa após a vírgula na concentração fornecida em porcentagem mássica. Os pontos de mistura e das composições das fases se mostraram sempre bem alinhados indicando que o balanço de massa, considerando-se o sistema global, fechou bem em todos os experimentos. Os valores dos coeficientes de distribuição e seletividade, que são grandezas calculadas a partir de valores medidos experimentalmente, apresentaram uma baixa dispersão, o que reforça a boa qualidade dos mesmos.
- A presença de água em quantidade apreciável no solvente nos sistemas para modelagem que foram determinados neste trabalho, causou uma dificuldade de ajuste de parâmetros de interação entre grupos do modelo UNIFAC e não

conseguiu ser representada através do reajuste de um conjunto relativamente restrito de parâmetros, como procurou se fazer neste trabalho. Esta dificuldade se refletiu na predição do equilíbrio líquido-líquido para sistemas para sistemas multicomponentes contendo óleo de milho, trioleína comercial e ácido oleico comercial, utilizando o etanol hidratado como solvente, que não apresentou bons resultados.

- Os novos parâmetros do UNIFAC propostos neste trabalho não permitiram uma boa descrição do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas que foram estudados, no entanto eles são melhores que os parâmetros disponíveis na literatura para a predição de equilíbrio de fases em sistemas contendo compostos graxos.

9- Sugestões de Continuidade

- Testar o ajuste dos parâmetros de interação com os sub-grupos CH_3 , CH_2 e CH e posteriormente a predição para verificar se este grupo presente em alta concentração nos sistemas que foram estudados neste trabalho, está exercendo influência significativa na descrição do equilíbrio.

- Fazer modificações no programa de ajuste para tentar melhorar esse processo e conseguir parâmetros que aperfeiçoem a descrição dos sistemas, por exemplo incorporando-se na função objetivo o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos.

- Utilização de modelos moleculares (NRTL e UNIQUAC) para ajuste dos dados experimentais e assim conseguir parâmetros de modelos termodinâmicos que descrevam bem os sistemas. Neste caso, no entanto, perde-se o caráter preditivo, uma vez que os modelos moleculares ficam restritos ao grupo de substâncias presentes nos sistemas experimentais.

- Utilização de outro modelo de contribuição de grupos, como o ASOG, para ajustar os parâmetros e testar a predição.

10-Referências bibliográficas

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

Antoniassi,R. **Desacidificação de Oleo de Milho com Etanol em Coluna de Discos Rotativos(RDC).** Campinas, 1996, 188p. Tese(Doutorado) FEA/UNICAMP

Antoniosi Filho, N.R.; Mendes, O.L.; Lanças, F.M. **Computer prediction of triacilglycerol composition of vegetable oils by HRGC.** Chromatographia, 40 (9/10), 557-562, 1995

A.O.C.S. **Official methods and recommended practice of the American Oil Chemists Society.** 3rd Ed. , Champaign, 1988, v.1-2

Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.;Stragevitch,L.; Meirelles, A.J.A. **Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid and Short Chain Alcohols.** J. Chem. Eng. Data Fredeslund,A., 44, p. 1360-1364, 1999 (a)

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.** J. Chem. Eng. Data, 44, p. 1365-1369, 1999 (b)

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

Ciola, R. **Fundamentos de Cromatografia à Gás.** 2^aEdição, São Paulo, Editora Edgard Blüchner Ltda., 1985, 297p.

- Fredenslund,A.; Jones, R.L. ; Prausnitz, J.M. **Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures.** AIChE Journal, vol 21, n. 6, p. 1096-1099, 1975
- Fredenslund,A. ; Gmehling, J. ; Ramussen,P. **Vapor – liquid equilibria using UNIFAC.** Amsterdam , Elsevier , 1977 , 380 p.
- Gonçalves, C.B; Batista, E.; Meirelles,A.J.A **Liquid-Liquid equilibrium data for the sistem con oil+oleic acid+ethanol+water at 298K.** Journal Chem. Eng Data, 2002, in press
- Hamm, W. **Liquid – Liquid in Food industry.** In:Lo,T.C.; Baird, M.H.; Hanson,C **Hanbook of solvent extraction.** New York , John Wiley, 1983, p. 593-597
- Hartman, L. **Tecnologia moderna da indústria de óleos vegetais.** Campinas, Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1971, 330 p.
- Hartman, L.; Lago, R.C. **A rapid preparation of fatty acids methyl esthers from lipids.** Laboratory Practices, 22, 475-476, 1973
- Hartman, L. ; Esteves, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** São Paulo , Secretaria de Indústria , Comércio , Ciência e Tecnologia, 1982, 169p. (Série Tecnologia Agroindustrial).
- Magnussen, T. ; Rasmussen, P. ; Fredeslund, A. **UNIFAC Parameter of Liquid-Liquid Equilibria.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, p. 331-339, 1981

- Monnerat, S.M. **Desacidificação de óleos vegetais por meio de extração líquido – líquido: Determinação dos dados de equilíbrio.** Campinas, 1995, 89 p. Dissertação (mestrado) FEA/UNICAMP.
- Novák, J.P.; Matouš, J.; Pick, J. **Liquid-Liquid Equilibria,** Prague, Elsevier, 1987, 320 p.
- Norris, F.A. Refining and Bleaching. In: Mattil, K.F., Norris, F.A., Stirton, A.J.; Swern, D. **Bailey's industrial oil and fat products.** 3.Ed., New York, John Wiley, 1964, p. 719-768.
- Perry, R.H.; Chilton, C.H. **Manual de Engenharia Química.** 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980
- Pina, C. G. **Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho.** Campinas, 2001, 115p., Tese (Doutorado) FEA/UNICAMP
- Prausnitz, J.M.; Anderson, T.F.; Grens, E.A. **Computer calculations for multicomponent vapor – liquid and liquid – liquid equilibria.** Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1980, 353 p.
- Rohr, R. **Óleos e gorduras – Seu significado na nossa alimentação.** Campinas, 1973, 48 p.
- Sandler, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics.** 2nd. Edition, Singapore, John Wiley & Sons, Inc., 1989, 622p.
- Silva, L.H.M. **Equilíbrio de fases em sistemas aquosos PEG/fosfato de potássio,** Campinas, 1994, 87p. Dissertação (mestrado)-FEA/UNICAMP

- Smith, J.M.; Van Ness.H.C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1980, 593p.
- Stragevitch, L. **Equilíbrio líquido – líquido em extração de aromáticos**. Campinas, 1992, 60p. Dissertação (mestrado) FEQ/UNICAMP.
- Stragevitch,L.; d'Ávila,S.G. **Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.14, p. 41-52, 1997
- Swern, D. Structure and composition of fats and oils In: Mattil, K.F., Norris, F.A., Stirton,A.J.; Swern, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 3.Ed. , New York , John Wiley , 1964 , p. 1-53 (a)
- Swern, D. Composition and characteristics of individual fats and oils In: Mattil, K.F., Norris, F.A., Stirton,A.J.; Swern, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 3.Ed. , New York , John Wiley , 1964 , p. 165-247 (b)
- Tester, J.W. ; Modell,M. **Thermodynamics and its Applications**. 3rd. Edition, Upper Sadle River, Prentice Hall, Inc., 1997, 936p.
- Tochigi, K. ; Tiegas, D. ; Gmehling, J. ; Kojima, K. Determination of new ASOG parameters. **Journal of Chemical Engineering of Japan** 23 (4) , p.453-463, 1990
- Treybal, R.E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd. Edition, Singapore, Mc Graw Hill Book Co., 1981, 784 p.
- Walas, S.M. **Phase equilibria in chemical engineering** Stonehan, Butterworth Publishers, 1985, 671 p.

Zhang, Z. ; Hill, G.A. **Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol and Oleic Acid.** J. Chem. Eng. Data, 36, p. 453-456, 1991