



UNICAMP

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

TAIANA MARIA DEBONI

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR RESINA DE TROCA IÔNICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES
Orientador

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Taiana Maria Deboni, aprovada pela comissão julgadora em 16/03/2012 e orientada pelo Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

D352d Deboni, Taiana Maria
Desacidificação de óleo de soja por resina de troca
iônica / Taiana Maria Deboni. -- Campinas, SP: [s.n.],
2012.

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

1. Troca iônica. 2. Desacidificação. 3. Óleo de soja.
4. Adsorção. 5. Óleos vegetais. I. Meirelles, Antonio
José de Almeida. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Deacidification of soybean oil by ion exchange resin

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Ion exchange

Deacidification

Soybean oil

Adsorption

Vegetable oils

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Antonio José de Almeida Meirelles [Orientador]

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Julian Martinez

Data da defesa: 16/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

Prof. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Membro Titular – FZEA/USP

Prof. Dr. Julian Martinez
Membro Titular – FEA/UNICAMP

Prof. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro
Membro Suplente – FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano
Membro Suplente – FEA/UNICAMP

Dedico este trabalho a minha família, Candido, Miguelina, Tarita e Tamires por toda paciência, carinho e compreensão.

Ao Felipe Hertzing Farias, por seu amor ser meu grande incentivo nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, por ter me dado forças para vencer os obstáculos. Sem Ele nada seria possível.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles pela orientação, confiança e grande oportunidade de crescimento pessoal e profissional proporcionada.

Aos membros da banca examinadora pela participação e sugestões.

Aos professores e funcionários da FEA pelo convívio e ensinamentos.

Aos colegas e amigos do Laboratório EXTRAE por todo apoio, pelo carinho e momentos de descontração.

Aos amigos e grupo de pesquisa Maitê, Fabiola e Rafael pelos conhecimentos e experiências compartilhadas.

A querida amiga Marina pela presença e companheirismo nos momentos bons e ruins desta caminhada.

Ao amigo Paulo, auxiliar técnico do laboratório, por todo apoio em meus experimentos.

As amigas Luciana, Leticia e Mayra que dividiram comigo o mesmo teto, muito obrigada por todo carinho e amizade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro.

A Empresa Cargill Agrícola S.A., Mairinque – SP, pela doação do óleo de soja.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xx
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Óleos vegetais	4
3.2 Óleo de soja	5
3.3 Refino de óleos vegetais	6
3.4 Desacidificação de óleos por troca iônica.....	8
3.5 Resina de troca iônica.....	10
3.6 Propriedades das resinas de troca iônica.....	12
3.7 Comportamento de troca iônica em meio não aquoso.....	15
3.8 Troca iônica em leito fixo: curvas de ruptura	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Materiais	20
4.1.1 Matéria-prima e Reagentes.....	20
4.1.2 Equipamentos	21
4.1.3 Vidrarias e utensílios.....	21
4.2 Métodos	22
4.2.1 Caracterização das matérias-primas.....	22
4.2.1.1 Caracterização dos óleos e ácidos graxos.....	22
4.2.1.2 Resina aniônica forte	24
4.2.1.3 Isopropanol.....	25
4.2.2 Métodos analíticos	25
4.2.2.1 Teor de ácidos graxos livres	25
4.2.2.2 Teor de água	26
4.2.2.3 Teor de voláteis	27
4.2.2.4 Teor de óleo	27

4.2.2.5	Densidade	27
4.2.2.6	Capacidade de troca iônica	28
4.2.3	Pré-tratamento para resina de troca iônica.....	30
4.2.4	Ensaio de ruptura	30
4.2.4.1	Planejamento experimental	30
4.2.4.2	Obtenção das curvas de ruptura.....	32
4.2.4.3	Cálculo para teor de água formada na troca iônica.....	34
4.2.4.4	Cálculo das eficiências de recuperação do soluto e utilização do leito	35
4.2.4.5	Erro propagado.....	36
4.2.5	Evaporação do solvente.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização da matéria-prima	39
5.1.1	Caracterização dos óleos e ácido graxo.....	39
5.1.2	Resina aniônica forte	41
5.1.3	Isopropanol	42
5.2	Ensaio preliminar	43
5.3	Pré-tratamento	44
5.4	Ensaio de ruptura	46
5.4.1	Planejamento experimental.....	46
5.4.2	Validação do planejamento experimental.....	57
5.4.3	Curvas de teor de óleo, água e altura de leito	59
5.5	Evaporação do solvente.....	64
5.6	Caracterização das amostras.....	65
6	CONCLUSÕES	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	ANEXOS.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura molecular do tocoferol.....	5
Figura 3.2 – Estrutura química do ácido linoléico.....	6
Figura 3.3 – Estrutura da matriz de uma resina de estireno – divinilbenzeno.....	12
Figura 3.4 – Comportamento do movimento da zona de transferência de massa pelo leito, sendo C_o a concentração da alimentação e C a concentração do efluente.	17
Figura 3.5 – Curva de ruptura com as áreas para cálculos das eficiências.	19
Figura 4.1 – Esquema para obtenção das curvas de ruptura.	32
Figura 5.1 – Curvas de ruptura obtidas dos ensaios do planejamento experimental.	47
Figura 5.2 – Curvas de ruptura para o ponto central.....	48
Figura 5.3 – Diagrama de Pareto para resposta eficiência de utilização do leito (E_f).	52
Figura 5.4 – Valores preditos pelo modelo e observados experimentalmente.....	54
Figura 5.5 – Superfície de resposta para o efeito da acidez e vazão da alimentação sobre a eficiência de utilização do leito.....	55
Figura 5.6 – Curva de nível para eficiência de utilização do leito.	56
Figura 5.7 – Gráfico da eficiência de utilização do leito versus vazão de alimentação.	56
Figura 5.8 – Curvas de ruptura para ensaios de validação.	58
Figura 5.9 – Curva de ruptura para o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min.....	59
Figura 5.10 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min.	60
Figura 5.11 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min.	62
Figura 5.12 – Comportamento da variação da altura de leito durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.	63
Figura A1 – Curva de ruptura para o ensaio 1, com 2,98 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min.....	80
Figura A2 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 1, com 2,98 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min.	80
Figura A3 – Curva de ruptura para o ensaio 2, com 7,04 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min.....	82

Figura A4 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 2, com 7,04 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min.	82
Figura A5 – Curva de ruptura para o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min.....	84
Figura A6 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min.	84
Figura A7 – Curva de ruptura para o ensaio 4, com 7,00 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min.....	86
Figura A8 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 4, com 7,00 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min.....	86
Figura A9 – Curva de ruptura para o ensaio 5, com 2,16 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	88
Figura A10 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 5, com 2,16 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	88
Figura A11 – Curva de ruptura para o ensaio 6, com 7,80 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	90
Figura A12 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 6, com 7,80 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.	90
Figura A13 – Curva de ruptura para o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min.....	92
Figura A14 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min.....	92
Figura A15 – Curva de ruptura para o ensaio 8, com 5,06 % de acidez e vazão de 10,0 mL/min.....	94
Figura A16 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 8, com 5,06 % de acidez e vazão de 10,0 mL/min.	94
Figura A17 – Curva de ruptura para o ensaio 9, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	96
Figura A18 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 9, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	96
Figura A19 – Curva de ruptura para o ensaio 10, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	98

Figura A20 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 10, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.	98
Figura A21 – Curva de ruptura para o ensaio 11, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.....	100
Figura A22 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 11, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.	100
Figura A23 – Curva de ruptura para o ensaio 1 de validação.....	104
Figura A24 – Curva de ruptura para o ensaio 2 de validação.....	104
Figura A25 – Curva de ruptura para o ensaio 3 de validação.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Propriedades da resina Amberlyst A26 OH (Rohm and Haas).	24
Tabela 4.2 – Valores utilizados no DCCR para condições de operação.....	31
Tabela 5.1 – Composição do óleo de soja degomado.....	39
Tabela 5.2 – Composição do óleo de soja desacidificado por refino químico.....	40
Tabela 5.3 – Composição do ácido linoléico comercial utilizado.	41
Tabela 5.4 – Dados para cálculo da capacidade de troca iônica na forma Cl^-	42
Tabela 5.5 – Teor de água dos lotes de isopropanol utilizados nos experimentos.	42
Tabela 5.6 – Capacidade de troca iônica e teor de água da resina submetida a diferentes pré-tratamentos.	44
Tabela 5.7 – Valores obtidos experimentalmente para os níveis das variáveis estudadas e seus valores recodificados.....	46
Tabela 5.8 – Respostas obtidas para cada condição das variáveis estudadas.	50
Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão do modelo codificado obtido para eficiência de utilização do leito (E_f).....	51
Tabela 5.10 – Coeficientes de regressão para o modelo codificado da resposta eficiência de utilização de leito (E_f) excluindo os parâmetros estatisticamente não significativos. ..	52
Tabela 5.11 - Tabela ANOVA do modelo codificado para eficiência de utilização do leito.	53
Tabela 5.12 - Cálculo dos erros de ajuste e relativos do modelo para eficiência de utilização do leito.	54
Tabela 5.13 – Respostas obtidas para a condição estudada na validação.	58
Tabela 5.14 - Cálculo dos erros de ajuste e relativos do modelo para eficiência de utilização do leito nos ensaios de validação.....	59
Tabela 5.15– Teor de solvente da miscela antes e após tratamentos aplicados.	64
Tabela 5.16 – Caracterização em ácidos graxos do óleo de soja degomado, neutro por troca iônica e neutro por refino químico.	66
Tabela 5.17 – Caracterização do óleo de soja degomado, neutro por troca iônica e neutro por refino químico.	67
Tabela A1 – Dados de ruptura para o ensaio 1, com 2,98% de acidez no óleo e vazão de 3,6 mL/min.	79

Tabela A2 – Dados de ruptura para o ensaio 2, com 7,04% de acidez no óleo e vazão de 3,6 mL/min.	81
Tabela A3 – Dados de ruptura para o ensaio 3, com 2,98% de acidez no óleo e vazão de 8,9 mL/min.	83
Tabela A4 – Dados de ruptura para o ensaio 4, com 7,00% de acidez no óleo e vazão de 8,9 mL/min.	85
Tabela A5 – Dados de ruptura para o ensaio 5, com 2,16% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min.	87
Tabela A6 – Dados de ruptura para o ensaio 6, com 7,80% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min.	89
Tabela A7 – Dados de ruptura para o ensaio 7, com 5,08% de acidez no óleo e vazão de 2,5 mL/min.	91
Tabela A8 – Dados de ruptura para o ensaio 8, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 10,0 mL/min.	93
Tabela A9 – Dados de ruptura para o ensaio 9, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min.	95
Tabela A10 – Dados de ruptura para o ensaio 10, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min.	97
Tabela A11 – Dados de ruptura para o ensaio 11, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min.	99
Tabela A12 – Dados de ruptura para o ensaio 1 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min.	101
Tabela A13 – Dados de ruptura para o ensaio 2 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min.	102
Tabela A14 – Dados de ruptura para o ensaio 3 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min.	103
Tabela A15 – Densidade das misturas de cada ensaio de ruptura	105
Tabela A16 – Dados utilizados no cálculo das áreas das curvas de ruptura.	106

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

w	Fração mássica em base total (g/g de solução)
w_0	Fração mássica inicial em base total (g/g de solução)
W	Fração mássica em base livre de ácido (g/g de não ácido)
W_0	Fração mássica inicial em base livre de ácido (g/g de não ácido)
E_r	Eficiência de recuperação do soluto
E_f	Eficiência de utilização do leite
A_1	Capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (g de ácido) (área acima da curva até o ponto de ruptura)
A_2	Quantidade de soluto que sai no efluente (g de ácido) (área abaixo da curva até o ponto de ruptura)
A_3	Capacidade da coluna não utilizada (g de ácido) (área acima da curva após a ruptura)
VL	Volume de leite de resina
C_e	Grupo ionizável ligado covalentemente a matriz polimérica da resina
C_1 e C_2	Íon difusível (contra-íon)
X	Íon de carga oposta ao contra-íon
V_{NaOH}	Volume de NaOH gasto na titulação (mL)
N_{NaOH}	Normalidade de NaOH (N)
$m_{amostra}$	Massa de amostra utilizada (g)
Ct	Capacidade de troca iônica $\left(\frac{meq}{g_{resina\ seca\ na\ forma\ Cl^-}} \right)$
V_{AgNO_3}	Volume consumido de nitrato de prata (mL)
N_{AgNO_3}	Normalidade do nitrato de prata (N)
so	Conteúdo de sólidos da resina condicionada (%)
x_1	Variável codificada do teor de ácidos graxos livres
x_2	Variável codificada da vazão de alimentação
MM	Massa molar (g /mol)
V_z	Vazão mássica de solução excluindo ácido (g não ácido/min)
t_b	Tempo em que ocorre a ruptura (min)

t_f	Tempo em que ocorre a saturação (min)
v_z	Vazão de solução (mL/min)
ρ	Densidade da solução (g/ml)
Δ	Erro propagado da função ou incerteza da concentração
H	Altura de leito
ND	Não detectável, definido como $\leq 0,05 \%$

Subscritos

<i>gl</i>	Ácido graxo livre
<i>ol</i>	Óleo
<i>v</i>	Voláteis totais
<i>a</i>	Água
<i>af</i>	Água formada
<i>glt</i>	Ácido graxo livre envolvido na troca iônica

RESUMO

Um método alternativo para a remoção de ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais brutos se baseia no uso de resinas de troca iônica. Este método mostra-se adequado e vantajoso, devido às condições brandas de processamento, provável minimização das perdas de óleo neutro e a não geração de sabões. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de desacidificação de óleo de soja utilizando resina de troca iônica em meio orgânico. Para isto, realizou-se um pré-tratamento da resina em coluna de leito fixo utilizando isopropanol. Avaliou-se a influência deste pré-tratamento sobre a capacidade de troca iônica e sobre o teor de água no interior da resina. Curvas de ruptura foram obtidas de acordo com um delineamento composto central rotacional 2^2 , sendo que os parâmetros avaliados foram vazão e acidez da alimentação. As respostas obtidas foram a eficiência de recuperação de soluto e eficiência de utilização de leito, ambas calculadas a partir das curvas de ruptura. No estudo, foi utilizado leito fixo com 150 mL de resina aniônica forte (Amberlyst A26 OH), sendo que a miscela de alimentação do leito foi composta por uma mistura de óleo de soja degomado com acidez original igual 2,16 % e ácido linoléico, utilizando como solvente isopropanol na proporção de 50 %. A temperatura empregada durante o processo foi de 50 °C. Também foi analisado o comportamento do teor de óleo, água e altura de leito durante a operação. Condições de temperatura e pressão foram investigadas para a evaporação do solvente. O óleo obtido foi caracterizado quanto às suas propriedades físico-químicas e então comparado ao óleo de soja degomado antes da etapa de desacidificação e ao óleo industrial desacidificado com hidróxido de sódio. Nos resultados observou-se que utilizando o pré-tratamento em coluna de leito fixo com isopropanol consegue-se diminuir o teor de água na resina, mantendo a capacidade de troca iônica que a mesma teria em meio aquoso. A eficiência de recuperação de soluto apresentou valores altos para todas as condições estudadas de vazão e acidez na alimentação. A eficiência de utilização do leito diminuiu com o aumento da vazão utilizada, mas não mostrou ser afetada pela acidez da corrente de alimentação. Também foi observado que o óleo é eliminado totalmente na corrente de saída, ocorrendo somente uma pequena adsorção no início da operação. O teor de água na corrente de saída do processo foi próximo ao teor de água gerada pela troca iônica, com a diferença de valores

ocorrendo em função da quantidade de água acumulada inicialmente na estrutura da resina. Para evaporação do solvente, condições como 120 °C e 170 mmHg foram suficiente para removê-lo até a quantidade residual de (1 %) no óleo. O processo de desacidificação por troca iônica mostrou-se viável no caso do óleo de soja, diminuindo consideravelmente a acidez e ainda removendo compostos indesejáveis como fosfolipídios e peróxidos. Contudo, uma diminuição de componentes desejáveis, como os tocoferóis, também foi observada.

Palavras chave: troca iônica, óleo de soja, desacidificação

ABSTRACT

An alternative method for the removal of free fatty acids present in crude vegetable oils is based on the use of ion exchange resins. This method has shown to be adequate and advantageous due to its mild processing conditions, minimal loss of neutral oil and non-generation of soaps. Thus, the objective of this work was to study the process of soybean oil deacidification using ion exchange resin in organic media. Pre-treatment of the resin was first performed in a fixed-bed column using isopropanol. The influence of pretreatment on ion exchange capacity and water content in the resin was evaluated. Breakthrough curves were obtained according to a central composite rotational design 2^2 , where the parameters evaluated were flow and acidity of the feed stream. The responses obtained were the solute recovery efficiency and bed utilization efficiency, both calculated from the breakthrough curves. In this study, a fixed bed with 150 mL of a strong anionic resin was used (Amberlyst A26 OH), where the miscella fed to the bed was composed of a mixture of crude soybean oil with original acidity equal to 2.16% and linoleic acid, using isopropanol as a solvent at the proportion of 50%. The temperature employed during the process was 50 °C. Also analyzed was the behavior of the oil content, water and bed height during operation. Conditions of temperature and pressure were investigated for evaporation of the solvent. The oil obtained was characterized according to its physicochemical properties and then compared to the crude soybean oil before the deacidification step and industrial oil deacidified with sodium hydroxide. Results showed that when using the pre-treatment in a fixed-bed column with isopropanol it is possible to reduce the water content in the resin, maintaining the ion exchange capacity that it would have in aqueous medium. The solute recovery efficiency was high for all studied conditions of flow and acidity of the feed. Bed utilization efficiency decreased with increasing flow rate, but was not affected by the acidity of the supply stream. It was also observed that the oil is completely eliminated in the outlet stream, in which only a small amount is adsorbed at the beginning of the operation. The water content of the outlet stream was similar to the water content generated by ion exchange, with the difference in values resultant of the water initially accumulated in the resin structure. For evaporation of the solvent, conditions of 120 °C and 170 mmHg were sufficient to remove until a residual concentration (1%) in the oil. The deacidification process by ion exchange showed to be a

feasible option in the case of soy oil, significantly reducing acidity and even removing undesirable compounds such as phospholipids and peroxides. However, a decrease in desirable components, such as tocopherols, was also observed.

Keywords: ion exchange, soybean oil, deacidification

1 INTRODUÇÃO

Quantidades variáveis de componentes indesejáveis estão presentes nos óleos vegetais brutos e afetam a sua estabilidade e qualidade, restringindo sua aplicação (FARHOOSH, EINAFSHAR e SHARAYEI, 2009). Estes componentes são removidos durante um conjunto de etapas de purificação denominado refino. Dentre as etapas do refino, a desacidificação é considerada uma das mais importantes devido ao seu desempenho ser capaz de definir o sucesso econômico do processo e determinar a qualidade do produto final (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005).

Os refinamentos físico e químico são os mais utilizados industrialmente e se diferenciam na maneira com que os ácidos graxos livres são removidos. No entanto, no refino químico ocorre uma elevada perda de óleo neutro (DUMONT e NARINE, 2007; BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005; HAMMOND et al., 2005). Além disso, este método implica em um elevado investimento em equipamentos, perda de componentes desejáveis, como γ -orizanol e tocoferóis e alta geração de resíduos industriais (KRISHNA et al., 2001, ELMALLAH et al., 2011; ALPASLAN, TEPE e SIMSEK, 2001; PIOCH et al., 1998).

O processo de refino físico, apesar de possuir algumas vantagens em relação ao refino químico, não é aplicável a todos os óleos, requer um pré-tratamento rigoroso para retirada de fosfolípidios e pode provocar alterações como hidrólise, oxidação, polimerização de compostos e isomerização de ligações duplas no óleo, particularmente devido à utilização de altas temperaturas (O'BRIEN, 2004; HAFIDI, PIOCH e AJANA, 2005).

A fim de aprimorar a qualidade de óleos processados, reduzir o consumo de energia e respeitar as restrições sócio-econômicas impostas por órgãos governamentais e ambientais, outros processos têm sido pesquisados como alternativas aos processos tradicionais (HAFIDI, PIOCH e AJANA, 2005; PENEDO e COELHO, 1997). Uma nova alternativa de refino de óleos vegetais utiliza resina de troca iônica para a remoção de ácidos graxos livres, com condições brandas de processamento, baixa geração de resíduos e com uma provável minimização da perda de óleo neutro.

O uso de adsorventes e resinas de troca iônica na indústria de alimentos tem sido amplamente estudado, com alguns trabalhos anteriores relacionados a processamento de sistemas graxos (SILVA et al., 2007; AGUDO et al., 2002; JOHNSON e CHANDLER,

2006; LEE e PFALZGRAF, 2009; BINDER e LEE, 2011; OLANSKY et al., 2006; HYEONG e BONG, 2001). Dentre eles um estudo realizado em tese de doutorado utilizou resina de troca iônica para refino direto de óleos vegetais (CREN, 2009). O método mostrou-se satisfatório e recentemente foi transformado em solicitação de patente (CREN E MEIRELLES, 2010).

No entanto, ainda não há o conhecimento da dinâmica do processo em coluna de leito fixo empregando diferentes solventes e óleos vegetais, a fim de avaliar as particularidades envolvidas e a viabilidade do processo para um nível industrial.

Neste trabalho objetivou-se avaliar o comportamento em coluna de sistemas com óleo de soja degomado, considerando tanto a grande importância econômica deste óleo, como condições reais de operação em uma eventual transferência para a escala industrial. Também se pretendeu empregar isopropanol como solvente, que vêm sendo amplamente estudado como alternativa ao hexano para extração de óleos vegetais (GANDHI et al., 2003; LUSAS, WATKINS e KOSEOGLU, 1991; BAKER e SULLIVAN, 1983; SETH et al., 2007; JOHNSON e LUSAS, 1983; RAO e ARNOLD, 1957). Neste caso, a miscela de saída do extrator de óleo poderia ser utilizada para alimentação direta na coluna de troca iônica. Também foi empregada temperatura superior à ambiente durante o processo. A compreensão do comportamento destes sistemas pode permitir o desenvolvimento de um novo processo de refino de óleos, seja para consumo humano ou para a produção de biodiesel.

Pode-se ainda destacar que poucos estudos são encontrados na literatura sobre o comportamento do processo de troca iônica em meio orgânico. Deste modo, o conhecimento e estudo de sistemas como o deste trabalho pode auxiliar no entendimento do mecanismo de troca iônica e assim colaborar na viabilização de diversas aplicações industriais desta técnica de separação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral estudar o processo de desacidificação de óleo de soja utilizando resina de troca iônica em meio orgânico.

2.2 Objetivos específicos

- Estudo do pré-tratamento da resina, realizado em coluna de leito fixo com o solvente utilizado no processo (isopropanol).
- Estudo do comportamento do sistema isopropanol + óleo de soja degomado + ácido linoléico em coluna de leito fixo com resina de troca iônica, obtendo curvas de ruptura. Para este estudo foi realizado um planejamento experimental, a fim de investigar condições de operação da coluna, como vazão e concentração de ácido.
- Determinação de condições para evaporação do solvente em evaporador rotativo.
- Caracterização do óleo antes e após o processo de desacidificação por troca iônica e do óleo de soja desacidificado industrialmente, a fim de verificar a influência sobre a qualidade do produto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos vegetais

O mercado de óleos vegetais exerce um papel muito importante na economia mundial, possuindo grande potencial de crescimento. Segundo a USDA (2011) a produção e o consumo mundial de óleos vegetais em 2010 foram de 146,65 e 144,32 milhões de toneladas respectivamente, representando um aumento de aproximadamente 83 % em relação ao ano de 1998. A capacidade de processamento de óleo no Brasil também aumentou, sendo que em 2002 era de 110.560 toneladas/dia passando para 176.834 toneladas/dia em 2010 (ABIOVE, 2011).

De acordo com a FAO estima-se que o consumo de óleos vegetais no mundo aumentará em torno de 30 % de 2009 para 2019. A demanda por óleos vegetais poderá se elevar ainda mais nos próximos anos em virtude da diversificação da matriz energética, que prevê o consumo de combustível na forma de biodiesel.

Os óleos vegetais são insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos e a temperatura ambiente possuem consistência líquida. Mais de 95 % do óleo é formado de triésteres de ácidos graxos (AG) e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis (TAG). Além de triacilgliceróis, os óleos contêm componentes menores, como: mono e diacilgliceróis; ácidos graxos livres; tocoferóis; esteróis e vitaminas lipossolúveis (O'BRIEN, 2004; FARIA et al., 2002).

Óleos e gorduras estão presentes em praticamente todos os alimentos. Eles fornecem propriedades sensoriais importantes, contribuindo para o sabor, aparência e textura dos alimentos, auxiliam na sua preservação e atuam como fonte de energia (BUCK, 1991).

Os óleos também possuem funções nutricionais importantes, fornecendo ácidos graxos essenciais e as vitaminas lipossolúveis A, D, E e K. Um balanço adequado na ingestão dos ácidos graxos essenciais mostra uma diminuição no risco de doenças crônicas, como as cardiovasculares (HORNSTRA et al., 1995; SIMOPOULOS, 2002; MOYAD, 2005; WHELAN, 2008). Além disso, a presença de componentes minoritários, como o γ -orizanol, fitoesteróis, tocoferóis e tocotrienóis, garante aos óleos vegetais atividades antioxidantes e vitamínicas, apresentando efeito hipocolesterolêmico e

protegendo o organismo contra o câncer e doenças coronárias (WILSON et al., 2007; PRYOR, 2000).

Os óleos vegetais também são utilizados para a produção de biodiesel, uma alternativa ao diesel convencional que, por ser renovável, por apresentar melhor qualidade de emissões de gases e por sua biodegradabilidade, está sendo muito estudado e utilizado em todo o mundo (WANG et al., 2009).

3.2 Óleo de soja

Segundo a USDA (2011) a produção e o consumo mundial de óleo de soja em 2010 foram de 41,29 e 41,00 milhões de toneladas respectivamente. Atualmente o Brasil é o 4º maior produtor e 3º maior consumidor de óleo de soja do mundo, sendo este óleo o mais consumido no Brasil (USDA, 2011). De acordo com a ABIOVE (2011), em 2003 a produção de óleo de soja no Brasil era de 5,35 milhões de toneladas, passando para 6,97 milhões de toneladas e o consumo do óleo em 2003 era de 2,96 milhões de toneladas, passando para 5,39 milhões de toneladas em 2010.

O conteúdo total de lipídios na soja varia de 18 a 23 %, sendo que este óleo possui alto teor de fosfatídeos, baixa acidez inicial e alta concentração de antioxidantes naturais, como os tocoferóis (Figura 3.1) (HAMMOND et al., 2005; GUINAZI et al., 2009). Estas características são influenciadas por fatores genéticos e ambientais (SALUNKHE et al., 1992).

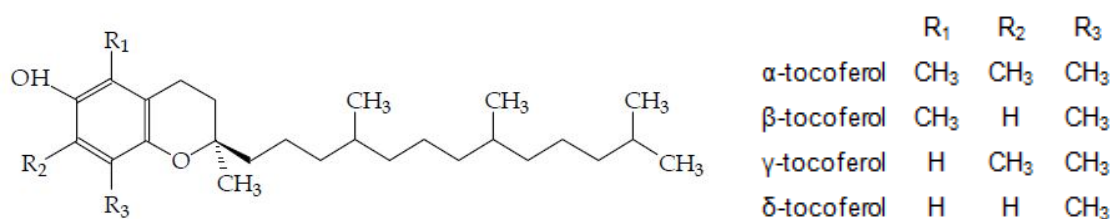


Figura 3.1 – Estrutura molecular do tocoferol

A composição média dos seus ácidos graxos é bem abrangente, especialmente em insaturados, sendo que o ácido linoléico representa mais de 50% dos ácidos graxos constituintes das moléculas de triacilgliceróis (ERICKSON et al., 1987). A estrutura

química do ácido linoléico pode ser visualizada na Figura 3.2. Como citado anteriormente, a disponibilidade dos ácidos graxos essenciais acarreta efeitos extremamente benéficos à saúde, ressaltando a qualidade do óleo de soja.

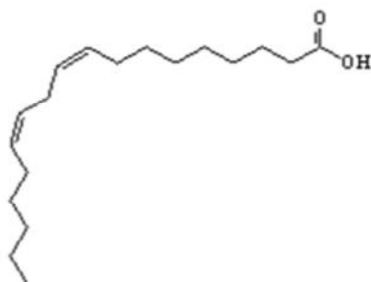


Figura 3.2 – Estrutura química do ácido linoléico.

3.3 Refino de óleos vegetais

Quantidades variáveis de componentes de natureza não triacilglicerólica estão inevitavelmente presentes em óleos brutos obtidos através da etapa de extração. Estes componentes contribuem para mudança de cor e sabor, restringindo a aplicação do óleo e reduzindo seu tempo de vida de prateleira. Entre estas substâncias estão ácidos graxos livres, fosfolípidios, pigmentos e produtos de degradação e oxidação de ácidos graxos (NAWAR, 1996; O'BRIEN, 2004).

Para promover uma maior aceitação sensorial e estabilidade dos óleos vegetais é necessário remover estas substâncias indesejáveis, sendo que o processo de purificação é denominado de refino dos óleos vegetais (FARHOOSH, EINAFSHAR E SHARAYEI, 2009). Remover estes componentes com o mínimo de dano à substâncias desejáveis como os nutracêuticos, e com a menor perda de óleo neutro, é o objetivo do processo de refino de óleos (O'BRIEN, 2004).

A desacidificação é considerada uma das mais importantes etapas do refino, devido ao seu desempenho ser capaz de definir o sucesso econômico do processo e determinar a qualidade do produto final. Qualquer ineficiência nesta etapa tem uma grande influência sobre as operações subsequentes do processo de refino (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005).

Os óleos brutos contêm ácidos graxos livres provenientes da hidrólise natural dos triacilgliceróis, que pode ser causada pela ação de enzimas, pelo calor e pela umidade. A importância da remoção dos ácidos graxos livres deve-se ao fato desses compostos serem mais suscetíveis a oxidação e, quando em elevada concentração, podem provocar transtornos intestinais (NAWAR, 1996; BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005). A legislação brasileira permite um máximo de 0,3% (expresso em ácido oléico) no óleo comestível (ANVISA, 2005).

Para a produção de biodiesel com catalisador alcalino é necessário também um baixo conteúdo de ácidos graxos livres no óleo vegetal. Durante o processo de esterificação, os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador alcalino formando sabão, de modo a reduzir o rendimento do processo (GAN et al., 2009).

Há diferentes processos de refino, sendo que os mais utilizados industrialmente são o refino físico e químico, os quais se diferenciam na maneira pela qual os ácidos graxos livres são removidos.

No refino químico, que é o processo mais empregado no Brasil, os ácidos graxos livres são neutralizados por intermédio da adição de hidróxido de sódio e removidos em uma fase denominada borra. Esta fase é eliminada com centrifugação e posterior lavagem com água e o óleo resultante é então branqueado e desodorizado (STAUFFER, 1996; AUED-PIMENTEL, 2009). No entanto, neste processo ocorre uma elevada perda de óleo neutro, sendo que a borra pode conter até 50% do seu peso em óleo neutro (DUMONT e NARINE, 2007; BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005; HAMMOND et al., 2005). Da mesma forma outros componentes desejáveis para a qualidade do óleo, como os nutracêuticos, podem ser arrastados na retirada do sabão. Krishna et al. (2001) relataram uma elevada redução no teor de γ -orizanol no refino químico devido à transferência deste composto para a borra. A perda de tocoferóis também foi observada por Gutfinger e Letan (1974), El-Mallah et al. (2011) e Alpaslan, Tepe e Simsek (2001). Outro fator a ser considerado é a alta geração de resíduos industriais, que necessitam ser tratados antes do rejeito (PIOCH et al., 1998). Além disso, este método implica em um elevado investimento em equipamentos, pois as centrífugas utilizadas são muito caras.

Entretanto, nos últimos anos, por razões econômicas, tem sido muito utilizado o processo de refino físico para óleos vegetais. Este processo é recomendado para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e baixo teor de fósforo, menor que 10 mg/Kg (O'BRIEN, 2004; CLEENERWECK E DIJKSTRA, 1992). Neste processo os ácidos graxos

livres são removidos na etapa de desodorização, juntamente com outros materiais insaponificáveis (O'BRIEN, 2004). Todavia, é necessário o emprego de temperaturas mais altas, isto é, de 200 a 275 °C, uma vez que os ácidos graxos livres não são removidos previamente (CARLSON, 1996). Este processo também possui algumas desvantagens devido a não ser aplicável a todos os óleos e requerer um pré-tratamento mais rigoroso (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005). Além disso, a utilização de altas temperaturas pode provocar alterações como hidrólise, oxidação e polimerização de compostos no óleo, assim como isomerização de duplas ligações (HAFIDI, PIOCH e AJANA, 2005).

Devido aos processos tradicionais já estarem bem estabelecidos, de um modo geral a indústria não procura por outras tecnologias. Apesar disto, a diversificação dos alimentos que utilizam óleos vegetais e a implicação dos métodos atualmente utilizados pedem inovações técnicas (PIOCH et al., 1998). A fim de aprimorar a qualidade de óleos processados, reduzir o consumo de energia e respeitar as restrições sócio-econômicas impostas por órgãos governamentais e ambientais, outros processos têm sido pesquisados como alternativa aos processos tradicionais (HAFIDI, PIOCH e AJANA, 2005; PENEDO e COELHO, 1997). Um estudo de novos processos, demonstrando a sua viabilidade, pode incentivar e permitir a sua utilização em nível industrial.

3.4 Desacidificação de óleos por troca iônica

Uma nova alternativa de refino de óleos vegetais visando a substituição da etapa de desacidificação dos processos convencionais utiliza resina de troca iônica para a remoção de ácidos graxos livres.

O uso de adsorventes e resinas de troca iônica já vem sendo amplamente utilizado na indústria de alimentos (SILVA et al., 2007; AGUDO et al., 2002; JOHNSON e CHANDLER, 2006; EDWIN et al., 2003; YE et al., 2000; BENITEZ et al., 2002). Alguns trabalhos anteriores também relatam o uso de adsorventes ou resinas de troca iônica para processamento de sistemas graxos. Por exemplo, pode-se mencionar a utilização de resinas de troca iônica para separação de pigmentos de óleo vegetal (LEE e PFALZGRAF, 2009), separação de tocoferóis e tocotrienóis de óleo vegetais ou subprodutos do refino do óleo (KIJIMA et al., 1964; TOP et al., 1993), separação de compostos de oxidação de óleos (BINDER e LEE, 2011) e remoção de contaminantes de

óleo essencial (OLANSKY et al., 2006). Processos de adsorção também são utilizados para remoção de acidez de óleo de fritura (HYEONG e BONG, 2001), descoloração de óleo (OK e HWAN, 2004), remoção de componentes minoritários de óleo de palma (MAY e HAN, 2004) e método de purificação de óleo (YUKITAKA e KATSURO, 2002).

Cren (2005), Cren e Meirelles (2005) e Cren et al. (2009 e 2010) estudaram a recuperação de solventes utilizados no refino de óleos por extração líquido-líquido e observaram a capacidade da resina de troca iônica de remover ácidos graxos livres da corrente de extrato deste processo. Este trabalho levou a um estudo posterior em tese de doutorado, no qual a resina de troca iônica pode ser utilizada para refino direto de óleos vegetais (CREN, 2009). O método mostrou-se satisfatório, com alta afinidade entre a resina e ácidos graxos livres, e recentemente foi transformado em solicitação de patente (CREN e MEIRELLES, 2010). Neste método, uma mistura do óleo vegetal com um solvente orgânico, denominada miscela, escoa através de um leito fixo com resina aniônica forte, sendo os ácidos graxos livres do óleo retidos na resina.

O método também pode ser utilizado para a produção de biodiesel, pois utilizando um solvente alcoólico, a mistura desacidificada pode ser encaminhada para produção de biodiesel sem prévia evaporação do solvente.

O trabalho realizado por Cren (2009) avaliou em geral o comportamento de sistemas modelo com óleo de farelo de arroz e ácido oléico, utilizando como solvente butanol ou uma mistura de butanol e hexano. Um breve estudo com óleo de soja degomado foi realizado, caracterizando o óleo antes e após a passagem pela resina, somente para verificar a eficácia do processo. No entanto, ainda não há o conhecimento da dinâmica do processo em coluna de leito fixo para o óleo de soja, inclusive empregando outros solventes.

O óleo de soja difere do anteriormente estudado, o óleo de farelo de arroz, principalmente pela predominância de ácido linoléico. A utilização de solventes como o isopropanol mostra-se muito interessante por este solvente ser amplamente estudado como alternativa ao hexano para extração de óleos vegetais. Além do isopropanol ser mais seguro e menos tóxico que n-hexano, a extração com este solvente produz óleo bruto de alta qualidade, contendo maior teor de óleo neutro (GANDHI et al., 2003; LUSAS, WATKINS e KOSEOGLU, 1991; BAKER e SULLIVAN, 1983; SETH et al., 2007; JOHNSON e LUSAS, 1983; RAO e ARNOLD, 1957). Deste modo, a miscela de saída do

extrator de óleo poderia ser utilizada para alimentação direta na coluna de troca iônica para desacidificação.

A compreensão do comportamento destes sistemas pode permitir a aplicação de um novo processo de refino, seja para consumo humano ou para a produção de biodiesel.

3.5 Resina de troca iônica

As resinas de troca iônica sintéticas, ou também chamadas de trocadores iônicos orgânicos sintéticos surgiram em 1935, com a elaboração por Adams e Holmes de polímeros de elevado peso molecular com características de eletrólitos (DORFNER, 1991).

Estas resinas são sólidos insolúveis constituídos de uma matriz polimérica que está ligada covalentemente a um grupo ionizável, que juntos formam um tipo de macro íon não difusível (co-íon), que pode ser um cátion ou um ânion. A carga do co-íon se encontra neutralizada pelas cargas opostas de íons relativamente pequenos e difusíveis (contra-íons), que estão ligados ao macro íon por forças eletrostáticas. Quando um trocador iônico com contra-íons A é colocado em contato com uma solução contendo outro contra-íon B de mesma carga, o contra-íon A originalmente ligado à resina irá migrar para a solução, e o contra-íon B da solução irá migrar para a resina, até que o equilíbrio seja atingido. A troca iônica ocorre em quantidades estequiométricas (HELFFERICH, 1962).

Uma das principais vantagens da troca iônica é ser uma reação reversível, por meio da qual a resina pode ser regenerada com uma solução contendo o íon inicialmente presente no sólido, que irá reverter a reação de equilíbrio para a condição inicial, e assim permitir a reutilização da resina (SAMUELSON, 1963).

A facilidade com que um íon é substituído por outro depende de vários fatores, como (HELFFERICH, 1962):

- A natureza da força que liga o contra-íon à estrutura da resina;
- A concentração do contra-íon em ambas as fases;
- A carga do íon em ambas as fases;
- O tamanho dos contra-íons em ambas as fases;

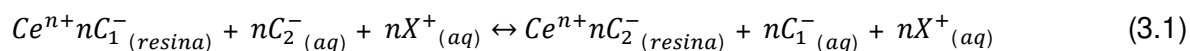
- Acesso aos poros, que depende do *swelling*, mudança de volume que ocorre quando a resina é colocada em contato com um solvente e *crosslinking* da resina, sua interligação espacial;
- Efeito da solubilidade, que está ligado ao *swelling* da resina e ao solvente utilizado.

Os primeiros trocadores iônicos foram os inorgânicos, como as zeólitas, bertonitas, aminosilicato de sódio, dentre outros, mas estes possuem algumas desvantagens, como a baixa capacidade e maior tempo para regeneração. Atualmente os mais utilizados são os trocadores iônicos orgânicos sintéticos, os quais, como comentado acima, são formados com a polimerização de materiais orgânicos com excelentes propriedades físicas e químicas (DORFNER, 1991).

Existem três tipos básicos de resinas quanto aos grupos iônicos funcionais fixados à matriz, sendo que a terminação forte e fraca é uma referência à força que o grupo iônico afixado tem de se dissociar completamente. São estas (HELFFERICH, 1962):

- Resinas aniônicas, que podem ser fortes ou fracas. Como nestas resinas espera-se a troca de ânions, os grupos da resina devem ser cátions, ou cátions de bases (fortes ou fracas). As resinas aniônicas fortes são as que possuem grupos amônio-quartenários ligados à matriz e as fracas são as que contêm outros amino-grupos acoplados à matriz da resina;
- Resinas catiônicas, que podem ser fortes ou fracas. Como nestas resinas espera-se a troca de cátions, os grupos da resina devem ser ânions. Resinas catiônicas fortes geralmente são as que contêm grupos de ácido sulfônico ligado à matriz como grupo ativo e as fracas são as que contêm grupos carboxílicos, ou fosfórico, ligados à matriz;
- Resinas de adsorção poliméricas. Estas não se classificam como resina de troca iônica, pois não possuem grupos iônicos funcionais ativos, afixados nela, sendo classificadas apenas como resina de adsorção.

A Equação 3.1 mostra a reação de troca iônica para uma resina aniônica. Neste trabalho, a resina que será utilizada é do tipo aniônica forte, sendo o contra-íon presente na resina o OH^- e o contra-íon presente na solução correspondente ao ácido graxo livre, de modo que para cada íon ácido trocado, uma molécula de água é gerada.



Onde:

Ce = grupo ionizável ligado covalentemente a matriz polimérica da resina

C_1 e C_2 = íon difusível (contra-íon)

X = íon de carga oposta ao contra-íon

As resinas podem ser constituídas por diferentes materiais. As mais utilizadas possuem matrizes formadas de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno, pois são mais duráveis e de alta capacidade, além de estáveis química e termicamente (DORFNER, 1991). A Figura 3.3, a seguir, ilustra a estrutura de uma resina aniônica forte com matriz de estireno-divinilbenzeno.

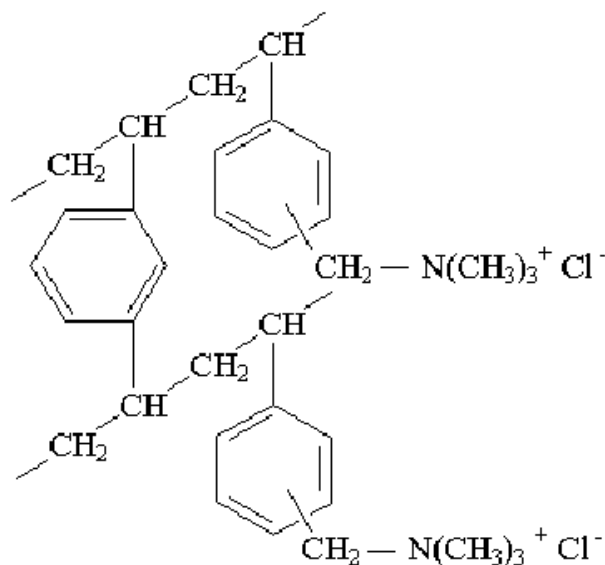


Figura 3.3 – Estrutura da matriz de uma resina de estireno – divinilbenzeno.

3.6 Propriedades das resinas de troca iônica

Vários fatores têm influência nas propriedades das resinas de troca iônica, e afetam o seu desempenho durante o processo. O entendimento das propriedades da resina pode auxiliar na avaliação de requisitos importantes para o processo. Dentre estas

propriedades encontram-se a capacidade, tamanho de partícula, *crosslinking*, o teor de umidade, porosidade, efeito *swelling* e seletividade.

Segundo Dorfner (1973) o tamanho de partícula é uma variável importante do processo de troca iônica e possui influência cinética e hidráulica sobre o mesmo. A vazão em processos de leito fixo diminui com partículas de tamanho menor devido à maior resistência ao escoamento proporcionado pelo atrito. No entanto, a taxa de troca de íons aumenta quando o tamanho de partícula diminui, pois a distância percorrida pelos contra-íons para os sítios ativos é menor, de modo que a difusão e consequente troca iônica será mais rápida.

O grau de *crosslinking* refere-se à quantidade de ligações formadas por um agente como divinilbenzeno com o monômero durante processo de produção da resina, que proporciona uma interligação espacial nos trocadores iônicos. De acordo com Dorfner (1991) e Helfferich (1962) os trocadores iônicos com um baixo grau de *crosslinking* são flexíveis e mecanicamente instáveis (no estado inchado), enquanto que com alto grau de *crosslinking* são duros e quebradiços com uma maior sensibilidade a influências osmóticas. O teor de umidade e o efeito *swelling* diminuem com um alto grau de *crosslinking*, enquanto a seletividade aumenta. Este fato deve-se à alta restrição de acesso dos contra-íons aos poros da resina e, portanto aos sítios ativos internos.

A porosidade de resinas de troca iônica está relacionada ao grau de *crosslinking* e deste modo à rede obtida como resultado, sendo que o tamanho destes canais capilares não é uniforme na mesma partícula trocadora de íons e entre partículas com o mesmo grau de *crosslinking*. A porosidade afeta principalmente a seletividade e a capacidade. Uma alta capacidade de troca iônica é obtida se os grupos funcionais ativos localizados no interior dos poros também contribuírem para troca iônica. No entanto, o fator limitante é a relação do tamanho do poro com o tamanho dos contra-íons, ocorrendo uma seleção com base no tamanho. Íons orgânicos maiores frequentemente possuem uma capacidade efetiva muito inferior ao obtido com os íons pequenos (DORFNER, 1973; KUNIN e MYERS, 1952).

A mudança de volume que ocorre na resina, quando esta é colocada em contato com um solvente é conhecida por *swelling*. Este efeito é produzido por uma diferença de pressão osmótica do interior do trocador iônico contra a solução mais diluída do meio externo, de modo que a concentração de íon interna diminui por um inchamento, que representa uma absorção de solvente (DORFNER, 1973).

O volume de um trocador de íons depende de vários fatores: meio circundante (ar, água, solventes orgânicos), natureza do esqueleto da resina (tipo de matriz e *crosslinking*), densidade de carga (natureza e concentração de grupos iônicos) e tipo de contra-íons. Os processos de *swelling* tornam-se mais difíceis de interpretar quando se muda o meio aquoso para outros solventes. A água interage com o seu forte caráter de dipolo com os grupos funcionais altamente hidrofílicos. Quando a característica de dipolo de um solvente se torna mais fraca, o efeito *swelling* dos trocadores será menos pronunciado, visto que a sua tendência de solvatação eletrostática diminui. No entanto, muitas exceções a esta regra vêm sendo encontradas, como por exemplo, para resinas catiônicas fortes, na forma H^+ e trocadores aniônicos (DORFNER, 1991; HELFFERICH, 1962). Nestes casos solventes não polares como o benzeno, promovem o efeito *swelling* da resina, devido às forças de interação do tipo Van der Waals com constituintes orgânicos da matriz da resina ou com contra-íons orgânicos.

Resinas de troca iônica comerciais possuem certo teor de umidade causada pelas suas propriedades higroscópicas. Em geral, a água pode ser encontrada na resina de duas formas diferentes, ligada por pontes de hidrogênio, sendo responsável pela hidratação dos sítios ativos, e na forma livre, adsorvida sem alteração do sistema. Este teor de umidade depende da natureza, quantidade e forma dos grupos funcionais, e do grau de *crosslinking* entre as moléculas da matriz, o qual permite a absorção de umidade somente até as forças osmóticas serem compensadas. Conhecer a quantidade de água, mesmo que muito baixa, é necessário para troca iônica em meio não aquoso (DORFNER, 1973).

Segundo Dorfner (1991) a capacidade é a propriedade mais importante de um trocador iônico, visto que ela permite a determinação quantitativa de quantos contra-íons podem ser incorporados por um trocador iônico. A capacidade total corresponde à quantidade total de contra-íons que a resina é capaz de trocar. Enquanto capacidade de operação, ou também denominada efetiva, é aquela que pode ser utilizada em um trocador em coluna nas condições específicas selecionadas. Além da troca de íons, uma adsorção de íons pode ocorrer em trocadores iônicos. Esta adsorção aumenta a quantidade de contra-íons na resina, sendo difícil distinguir entre capacidade de troca e adsorção (HELFFERICH, 1962).

A seletividade é definida como a propriedade de certos trocadores iônicos para apresentar atividade preferencial por diferentes íons. A seletividade é influenciada por

uma série de fatores: íons trocáveis, propriedades do trocador, concentração total, relação de concentração de íons capazes e incapazes de serem trocáveis, tipo e quantidade de outras substâncias em solução e período de reação (DORFNER, 1973). Como regra geral, os trocadores iônicos preferem contra-íons de alta valência, com o menor volume equivalente solvatado, que formam a interação mais forte de par de íons ou ponte covalente com o grupo iônico fixo, além de alguns casos, a seletividade pode provir de forças de Van der Waals entre o contra-íon e a matriz da resina (HELFFERICH, 1962).

3.7 Comportamento de troca iônica em meio não aquoso

Em determinadas situações é necessária a utilização de solventes orgânicos para alcançar efeitos que não podem ser obtidos em meio aquoso. Além disso, certas substâncias como, por exemplo, muitos dos ácidos orgânicos, apresentam maior dissociação na presença destes solventes do que em água. A natureza do solvente afeta a solubilidade, dissociação, solvatação do soluto e o comportamento do trocador iônico, sendo que certas peculiaridades e efeitos secundários são mais pronunciados com solventes orgânicos do que com água (SAMUELSON, 1963).

Atualmente processos de separação que utilizam troca iônica em meio não aquoso vêm sendo estudados para viabilizar seu uso em nível industrial (WANG, CHANG e FAN, 2010; BACHMANN et al., 2010; BARRETO JÚNIOR et al., 2005; SON, KIMURA e KUSAKABE, 2011; ANASTHAS e GAIKAR, 2001; GAIKAR e MAITI, 1996; ANTONIO DE LUCAS et al., 1997; BERRIOS et al., 2011; CREN e MEIRELLES, 2005; CREN et al. 2009 e 2010).

O comportamento de solventes não aquosos em resina de troca iônica depende da natureza da cadeia carbônica, porosidade e grau de *crosslinking*. O efeito *swelling*, a capacidade e a seletividade, podem ser modificados em meios não aquosos (DORFNER, 1973; SAMUELSON, 1963).

De acordo com Samuelson (1963) a mudança do efeito *swelling* pode ocasionar problemas de caminhos preferenciais em leito fixo. Por isso, a resina de troca iônica deve passar por um pré-tratamento com o solvente que será utilizado durante a operação, de modo a eliminar a água da resina.

A água presente na resina por hidratação, ou formada ao longo do processo de troca iônica, geralmente é acumulada na mesma, sendo que um ambiente mais hidrofílico

se forma nos poros. Deste modo, espécies polares tendem a ser mais atraídas para a resina, sendo a força de atração maior em solventes mais apolares. Para espécies parcialmente solúveis em água, com caráter polar e apolar, a presença de água nos poros pode ser benéfica até um limite, quando a espécie ainda é solúvel e tem afinidade e preferência pelo meio que se forma no interior dos poros (HELFFERICH, 1962). A possibilidade de reverter ou aumentar a seletividade das resinas por adição ou uso exclusivo de solvente orgânico tem recebido grande atenção.

Foi observado por Cren (2005), em estudo com sistemas contendo ácido oléico + óleo vegetal + solvente orgânico, que a água gerada durante a troca iônica, ou aquela inclusa na resina em função de pré-tratamento inadequado, pode provocar separação de fases no interior da coluna, prejudicando a transferência de massa. Desta forma, a utilização de solventes apolares, hexano, por exemplo, como meio único de dissolução dos compostos graxos pode ser prejudicial ao processo. Solventes apolares podem, no entanto, ser usados em misturas com alcoóis de forma a evitar o risco de separação de fases.

Em sistemas de solvente orgânico a mobilidade dos contra-íons na resina é geralmente menor que em sistemas aquosos. A troca iônica ocorre mais rapidamente em solventes polares similares a água do que em solventes de baixa polaridade (DORFNER, 1991).

Deste modo, o conhecimento e estudo do comportamento do processo em meios não aquosos, utilizando diferentes solventes, é necessário para a compreensão do mecanismo de troca iônica e para assim viabilizar diversas aplicações industriais desta técnica de separação.

3.8 Troca iônica em leito fixo: curvas de ruptura

A troca iônica é uma operação unitária que, mesmo tendo suas particularidades, em geral compartilha a mesma teoria da adsorção, sendo que leitos fixos com trocadores iônicos seguem uma teoria comum a leito fixos com adsorventes (HAMDAOUI, 2009).

Os processos de adsorção realizados na indústria geralmente utilizam uma coluna empacotada com o adsorvente por meio do qual um fluido com o soluto que se deseja remover escoar continuamente. Desta forma é necessário o conhecimento da dinâmica do processo em colunas de adsorção em leito fixo. Neste caso a adsorção do soluto no

adsorvente pode ser descrita pelas curvas de ruptura, obtidas experimentalmente (CRUZ, 1997; ARAÚJO, 1996).

O acompanhamento da forma da zona de transferência de massa é realizado através da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito.

No início da operação de adsorção em leito fixo todo o soluto é adsorvido, com sua concentração na saída sendo praticamente nula. A saturação da resina inicia-se no topo do leito, exatamente por onde a corrente líquida é alimentada; a frente de saturação migra com o tempo em direção ao fundo da coluna, por onde o líquido é retirado. A partir de um dado tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente (início da ruptura), sendo que a adsorção na coluna a partir deste ponto vai tornando-se menos eficiente. Quando o ponto de ruptura é atingido, o fundo do leito ainda não chegou à saturação completa, sendo algum soluto adsorvido pela resina. Assim que a resina atinge sua capacidade máxima (saturação), o soluto passa diretamente através do leito e a concentração de soluto na saída torna-se igual à da entrada. A Figura 3.4 representa o comportamento descrito.

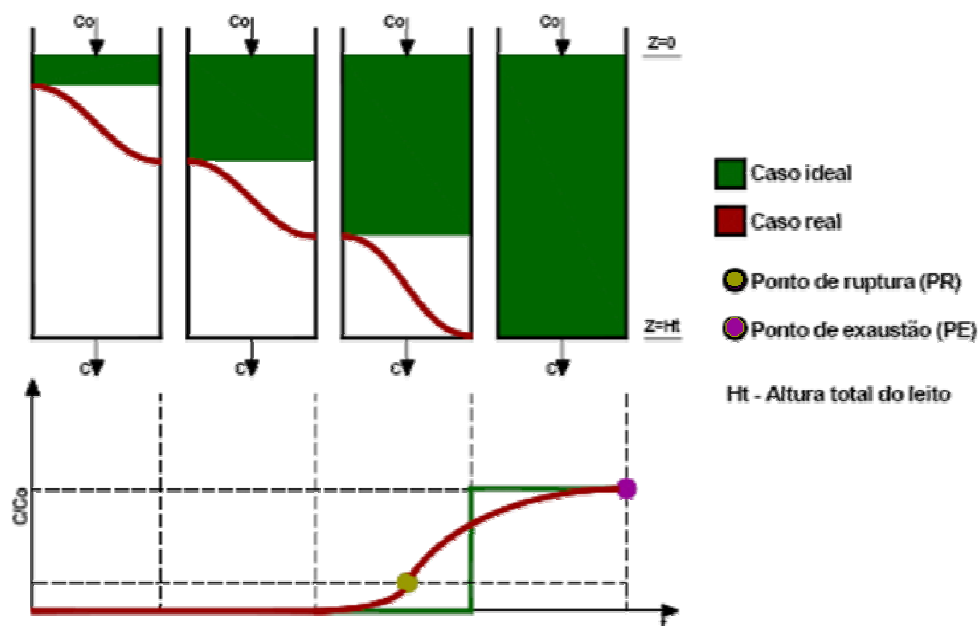


Figura 3.4 – Comportamento do movimento da zona de transferência de massa pelo leito, sendo C_0 a concentração da alimentação e C a concentração do efluente.

A capacidade utilizada máxima é obtida quando a curva na região de ruptura é vertical, no entanto em situações reais este fato não ocorre, pois o processo possui influência de vários fatores como equilíbrio, velocidade de troca iônica e das condições de operação (HELFFERICH, 1962).

De acordo com Helfferich (1962) a composição do efluente e sua mudança com o tempo dependem das propriedades do trocador iônico (forma iônica, capacidade, grau de *crosslinking*, etc.), da concentração da solução de alimentação e das condições de operação da coluna (vazão de alimentação, temperatura, etc.), assim como do comportamento cinético e de equilíbrio.

A dinâmica dos processos de adsorção e troca iônica em coluna através da obtenção de curvas de ruptura também foi estudada por diversos autores. O efeito de parâmetros como vazão, concentração na alimentação e altura de leito foram amplamente estudados. Nestes trabalhos observaram-se tempos de ruptura e saturação menores para vazões e concentrações na alimentação maiores e altura de leito menor (HAMDAOUI, 2009; LEE, KUAN e CHERN, 2008; AKSU e GÖNEN, 2004; PAN et al., 2005; JUANG, LIN e TSAO, 2004; LEE, KWON e MOON, 2004; SINGH e PANT, 2006; VÁZQUEZ et al., 2006).

Para caracterizar a curva de ruptura geralmente escolhem-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de exaustão. Estas duas concentrações são arbitrárias e normalmente considera-se que a concentração de ruptura seja 10 % da concentração de alimentação e a concentração de exaustão 90 ou 100 % da concentração de alimentação (BELTER et al., 1988).

Assim, da análise de uma curva de ruptura típica, como a apresentada na Figura 3.5, podem ser obtidas informações quanto ao desempenho de operação da coluna, como, a capacidade efetiva utilizada da coluna, que para uma dada concentração de entrada é igual à área acima da curva de ruptura ($A_1 + A_3$), a quantidade de soluto remanescente no efluente, que é igual a área abaixo da curva e a capacidade de ruptura da coluna que é representada pela área A_1 . A partir da curva de ruptura, Sridhar *et al.* (1994) também definem 2 eficiências, com propósito de comparação:

- Eficiência de recuperação do soluto (Equação 3.2)

$$E_r = \frac{A_1}{(A_1 + A_2)} \dots\dots\dots (3.2)$$

- Eficiência de utilização do leito (Equação 3.3)

$$E_f = \frac{A_1}{(A_1 + A_3)} \dots\dots\dots (3.3)$$

Onde:

A_1 = capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura)

A_2 = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura)

A_3 = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura)

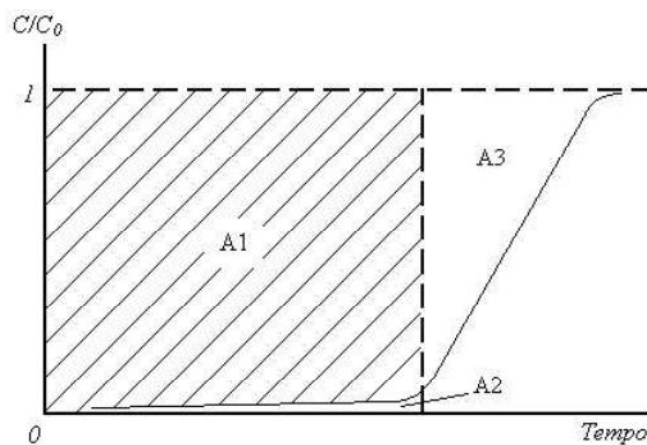


Figura 3.5 – Curva de ruptura com as áreas para cálculos das eficiências.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, estão apresentados os materiais e métodos utilizados nos experimentos de desacidificação do óleo de soja com resina aniônica forte em leito fixo através do pré-tratamento da resina e das curvas de ruptura do processo estudadas por meio de um planejamento experimental. Também são apresentados os métodos para separação do solvente do óleo desacidificado e para caracterização do óleo degomado, desacidificado por troca iônica e desacidificado por refino químico.

4.1 Materiais

4.1.1 Matéria-prima e Reagentes

- Óleo de soja degomado (Empresa Cargill Agrícola S.A., Mairinque – SP)
- Óleo de soja desacidificado por refino químico (Empresa Cargill Agrícola S.A., Mairinque – SP)
- Ácido linoléico comercial (Fluka)
- Isopropanol (Synth)
- Resina aniônica forte, Amberlyst A26 OH (Rohm and Haas)
- Éter etílico (Ecibra)
- Álcool etílico 95% (Ecibra) e álcool etílico absoluto – 99,5% (Synth)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- Biftalato de potássio (Nuclear)
- Hydranal – Coulomat AG e Hydranal – Coulomat CG (Fluka)
- Reagente Karl Fischer – Combititrant 5 (Merck)
- Clorofórmio (Ecibra)
- Metanol (J.T. Baker)
- Nitrogênio (White Martins)
- Ácido clorídrico (Ecibra)
- Solução de amônia (Merck)
- Nitrato de sódio (Merck)
- Cromato de potássio (Êxodo Científica)

- Nitrato de prata (Plat-Lab)
- Ácido nítrico (Ecibra)
- Alaranjado de metila (Synth)

4.1.2 Equipamentos

- Banho termostático digital (Tecnal – modelo TE-184)
- Banho termostático digital (Marconi – modelo MA-184)
- Bombas peristálticas digitais (Cole Parmer Masterflex – modelo 7518-00)
- Termômetro padrão com precisão 0,1 °C (Incoterm)
- Balança analítica eletrônica (Precisa Instruments – modelo XT 220A)
- Balança semi-analítica (Marte – modelo AS5500C)
- Titulador automático com software Tiamo (Metrohm – modelo 808 Titrand)
- Karl Fisher volumétrico (Metrohm – modelo 701 KF Titrino)
- Forno para Karl Fischer (Metrohm – modelo 832 KF Thermoprep)
- Karl Fischer coulométrico (Metrohm – modelo 831 KF Coulometer)
- Estufa a vácuo (Marconi – modelo MA 030/12)
- Estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI – modelo MA 035)
- Bomba de vácuo (Precision Scientific – modelo D25 e Marconi – modelo 057/3)
- Evaporador rotativo (Marconi – modelo MA-120)
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência - HPLC (Shimadzu – modelo LC20AT)
- Cromatógrafo gasoso capilar (Agilent - modelo 68650 Series GC System)
- Densímetro digital (Anton Paar – modelo DMA 4500)

4.1.3 Vidrarias e utensílios

- Coluna de vidro encamisada (dimensões 63,0 cm x diâmetro externo 5,4 cm/ diâmetro interno 2,6 cm) (FGG)
- Trocador de calor em serpentina (dimensões 45, 0 cm x diâmetro externo 5,3 cm) (FGG)
- Mangueiras
- Erlenmeyers de 1, 3 e 5 L

- Frascos de penicilina de 30 e 50 mL
- Placas de petri
- Provetas Graduadas de 10, 25, 50 e 250 mL
- Béqueres de diferentes volumes
- Seringas de 10 mL

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

4.2.1.1 Caracterização dos óleos e ácidos graxos

O óleo de soja utilizado neste trabalho, para os experimentos de desacidificação com resina de troca iônica, foi submetido apenas aos processos de extração, dessolventização e degomagem, para assim apresentar as condições reais de operação. Este óleo foi fornecido gentilmente pela empresa Cargill Agrícola S.A., unidade de Mairinque – SP.

O óleo de soja desacidificado por refino químico foi obtido juntamente com o anterior, também cedido pela empresa Cargill Agrícola S.A., unidade de Mairinque – SP. Este óleo foi extraído, dessolventizado, degomado e desacidificado com hidróxido de sódio, não tendo passado por todas as etapas do refino. A obtenção deste óleo teve a finalidade de comparar o óleo desacidificado por resina de troca iônica com aquele desacidificado pelo processo industrial.

O ácido linoléico utilizado neste trabalho foi o ácido linoléico comercial da marca Fluka. Este ácido graxo foi adicionado na corrente de entrada do processo a fim de aumentar a acidez, e foi escolhido por ser o ácido graxo presente em maior quantidade no óleo de soja.

Para caracterizar os óleos recebidos e o ácido graxo, foi realizada a determinação da composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com procedimento oficial da AOCS (2009), método oficial Ce 1-62, em triplicata. Nesta análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso capilar - CGC Agilent 68650 Series GC System com coluna capilar DB – 23 Agilent (50 % cyanopropil –

metilpolisiloxano), de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm, 0,25 μm de filme. O gás de arraste utilizado foi hélio, com volume de injeção igual a 1 μL e vazão de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura de injeção foi de 250 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura do detector de 280 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura da coluna foi 110 $^{\circ}\text{C}$ nos primeiros 5 minutos. Após isso, houve um aumento até 215 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), permanecendo por 24 minutos nesta temperatura. Os ésteres foram identificados por comparação com os tempos retenção do padrão injetado e a quantificação foi realizada por normalização interna. A análise foi realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP.

A massa molar média do ácido linoléico comercial foi calculada a partir da composição, sendo este valor utilizado nos cálculos de acidez.

- **Estudo comparativo**

Amostras de óleo de soja degomado, desacidificado com troca iônica e desacidificado por refino químico foram submetidas a análises complementares de caracterização. Este estudo foi realizado para verificar a influência do processo sobre a qualidade e identidade do produto e compará-lo ao óleo de soja industrial desacidificado por refino químico.

Foram analisados:

- Composição em ácidos graxos – método oficial Ce 1-62 (AOCS, 2009)
- Teor de fosfolipídios – método oficial Ca 12-55 (AOCS, 2009)
- Teor de tocoferóis – de acordo com o método descrito em Silva et al. (2011)
- Índice de peróxido – método oficial Cd 8b-90 (AOCS, 2009)
- Cor Lovibond – método oficial Cc 13b-45 (AOCS, 2009)
- Índice de iodo calculado – método oficial Cd 1c-85 (AOCS, 2009)
- Índice de saponificação calculado – método oficial Cd 3-25 (AOCS, 2009)

As análises foram realizadas em triplicata, no Laboratório EXTRAE ou no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. Os resultados foram avaliados estatisticamente segundo o método de Duncan, ao nível de 5 % de significância, no programa Statistica 8.0[®]. Para o óleo desacidificado por troca iônica o resultado foi expresso em base livre do solvente residual no óleo.

4.2.1.2 Resina aniônica forte

A resina utilizada neste trabalho foi do tipo aniônica forte, denominada de Amberlyst A26 OH (Rohm and Haas). Esta resina foi escolhida por já ter apresentado um bom desempenho quando aplicada por Cren (2009) em processos como os estudados neste trabalho. As características fornecidas pelo fabricante são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades da resina Amberlyst A26 OH (Rohm and Haas).

Grupo funcional	Amônio quaternário $[RCH_2N(CH_3)_3^+OH^-]$
Matriz	Macroreticular de estireno-divinilbenzeno
Forma física	Esferas opacas
Forma iônica	Hidróxido (OH)
Concentração de sítios ativos	$\geq 0,80$ (eq/L)
Densidade aparente	675 g/L (42,1 lbs/ft ³)
Tamanho de partícula (mm)	0,56-0,70
Coeficiente de uniformidade	$\leq 1,45$
Área de superfície	30 m ² /g
Diâmetro médio do poro	290 Å
Temperatura máxima de operação	60°C (140°F)
Mínima altura de leito	60 cm
Taxa de escoamento durante operação	1 a 4 VL*/h
Concentração de regenerante	1 N NaOH
Requerimento de água de lavagem	4 a 10 VL*

* 1 VL (volume de leito de resina) = 1 m³ de solução por 1 m³ de resina.

Além das características fornecidas pelo fabricante, foi determinado o teor de água dentro da resina de acordo com o método descrito em 4.2.2.2 e a capacidade de troca iônica, segundo método descrito em 4.2.2.6.

4.2.1.3 Isopropanol

Álcool isopropílico foi utilizado para o pré-tratamento da resina e na elaboração da miscela. A utilização de um solvente é necessária para diminuir a viscosidade da solução a ser passada pela resina e assim facilitar a transferência de massa do soluto. Além disso, deve-se utilizar um solvente no qual as espécies envolvidas na troca iônica (ácido graxo e água) e o óleo neutro sejam solúveis. O solvente escolhido (isopropanol) além de conferir estas características, forma uma miscela que pode simular a saída da extração do óleo com isopropanol, como citado no item 3.4.

Foi determinado o teor de água dos lotes utilizados nos experimentos, segundo metodologia apresentada em 4.2.2.2 e sua acidez de acordo com método descrito em 4.2.2.1.

4.2.2 Métodos analíticos

4.2.2.1 Teor de ácidos graxos livres

O teor de ácidos graxos livres nas amostras foi determinado por titulação a frio com hidróxido de sódio (NaOH) a partir de metodologia 2.201 da IUPAC (1987) adaptada.

A titulação foi realizada em um titulador automático (Metrohm – modelo 808 Titrand) acoplado a um software (TIAMO). Para acidez alta foram utilizados cerca de 2,0 g de amostra e para acidez baixa utilizou-se aproximadamente 6 g. A amostra pesada foi dissolvida em 40 mL de uma solução com proporção 1:1 de éter etílico e álcool etílico 95%. A titulação foi realizada com solução alcoólica e padronizada de NaOH 0,03 N sob agitação constante, até a obtenção do ponto de viragem potenciométrico, ponto de inflexão da curva de titulação. As análises foram realizadas no mínimo em triplicata para cada amostra.

Para a preparação da solução de NaOH, a amostra foi dissolvida com 5% de água e o restante foi adicionado de álcool etílico absoluto. A solução foi padronizada sempre antes de cada determinação com biftalato de potássio.

A concentração mássica de ácido graxo livre ($100.w_{gl}$), expressa em ácido linoléico, foi calculada segundo a Equação 4.1:

$$100.w_{gl} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot MM_{gl}}{10.m_{amostra}} \quad (4.1)$$

Onde:

w_{gl} = fração de ácido graxo livre (g ácido graxo livre/g solução)

V_{NaOH} = volume de NaOH gasto na titulação (mL)

N_{NaOH} = normalidade de NaOH (N)

MM_{gl} = massa molar do ácido linoléico comercial (g ácido graxo/mol)

$m_{amostra}$ = massa de amostra utilizada (g)

4.2.2.2 Teor de água

Amostras líquidas

A determinação do teor de água no solvente, miscela e amostras coletadas durante os experimentos com resina de troca iônica foram realizadas por Karl Fischer coulométrico (Metrohm – modelo 831 KF Coulometer), acoplado ao software (TIAMO). As análises foram realizadas no mínimo em triplicata para cada amostra.

Resina

Para a medida do teor de água na resina original e com diferentes pré-tratamentos foi utilizada a metodologia oficial da AOCS (Método oficial Ca 2e-84, 2009), com o Karl Fisher volumétrico (Metrohm – modelo 701 KF Titrino) acoplado ao forno (Metrohm – modelo 832 KF Thermoprep).

Aproximadamente 0,15 g de resina foram submetidas a aquecimento a 150 °C no forno, por onde N₂ a uma vazão de 70 mL/min atuou como gás de arraste da umidade liberada da amostra, conduzindo-a para o vaso de reação do Karl Fischer. O tempo de análise foi de aproximadamente 90 min. Este tempo foi estabelecido, comparando o valor da umidade da resina original em estufa e por este método. A mangueira que faz a conexão entre o forno e o Karl Fischer possui uma camisa de aquecimento elétrico para evitar a condensação do vapor. As análises foram realizadas no mínimo em triplicata para cada amostra.

4.2.2.3 Teor de voláteis

A determinação do teor total de voláteis, que inclui água e isopropanol, foi realizada por gravimetria, na qual cerca de 1 g de cada amostra foram colocadas em estufa de circulação e renovação de ar (MARCONI – modelo MA 035) a 80 °C até peso constante. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra. O teor de voláteis total foi calculado pela Equação 4.2.

$$100 \cdot w_v = \frac{(m_{amostra\ i} - m_{amostra\ f})}{m_{amostra\ i}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde:

w_v = fração mássica de voláteis total (g voláteis total/ g solução)

$m_{amostra\ i}$ = massa de amostra inicial (g)

$m_{amostra\ f}$ = massa de amostra após evaporação (g)

4.2.2.4 Teor de óleo

O teor de óleo (w_{ol}) em cada amostra foi determinado por diferença (Equação 4.3) a partir de análise prévia do teor total de voláteis (w_v) e teor de ácidos graxos livres (w_{gl}).

$$100 \cdot w_{ol} = 100 - (100 \cdot w_v + 100 \cdot w_{gl}) \quad (4.3)$$

Onde:

w_{ol} = fração mássica de óleo (g óleo/ g solução)

w_v = fração mássica de voláteis total (g voláteis total/ g solução)

w_{gl} = fração de ácido graxo livre (g ácido graxo livre/g solução)

4.2.2.5 Densidade

Foram realizadas análises de densidade da miscela de cada ensaio utilizado no planejamento experimental. A análise foi determinada experimentalmente à temperatura de 50,0 °C, em triplicata, empregando um densímetro digital (Anton Paar – modelo DMA 4500), previamente calibrado com ar e água deionizada na temperatura da análise.

4.2.2.6 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica total de resinas aniônicas fortes é determinada pelo cálculo de dois componentes de capacidade: capacidade de base fraca em consequência da reação com hidróxido de amônio e a capacidade de base forte em consequência da subsequente reação com nitrato de sódio. A fim de obter uma padronização do resultado, as determinações de capacidade são realizadas em formas iônicas específicas para cada tipo de trocador, sendo a forma Cl^- para resinas aniônicas (DORFNER, 1973).

O método de determinação da capacidade de troca iônica da ASTM nº D2187-77 (1977) consiste em inicialmente condicionar a resina para obter a forma iônica desejada. Para isto, a resina foi empacotada na coluna por onde foi escoado aproximadamente 1 L de uma solução 4 % HCl. Posteriormente, a resina foi lavada com 1 L de álcool etílico. A vazão utilizada foi de 25 mL/min. A amostra foi retirada da coluna e drenada sobre um funil de Buchner por 25 min. Foram pesados 5 g para determinação da capacidade e 3 g para determinação de sólidos.

A amostra de capacidade foi novamente transferida para coluna por onde foi passado 1 L de uma solução 0,15 M de amônia aquosa, coletando o efluente em um recipiente. Após, foram passados 1 L de solução 1 N de NaNO_3 através da coluna, coletando o efluente em outro recipiente. A vazão utilizada também foi de 25 mL/min.

A uma alíquota de 100 mL de cada efluente foi adicionado o indicador alaranjado de metila e então o suficiente de solução 0,1 N de NaOH para modificar a cor do vermelho para amarelo (pH necessário para reação). Posteriormente, foi adicionado 1 mL de solução 5 % de K_2CrO_4 e titulado com solução 0,05 N de AgNO_3 até a cor mudar de amarelo pálido para amarelo-laranja.

A capacidade de base fraca para a fração com NH_4OH e a capacidade de base forte para fração com NaNO_3 foram calculadas utilizando a Equação 4.4. A soma de ambas as capacidades resulta na capacidade de troca aniônica total da amostra.

Paralelamente realizou-se a determinação do conteúdo de sólidos (ou umidade) das resinas condicionadas. A amostra de 3 g, separada após o condicionamento, foi seca em estufa a 110 °C por um período de aproximadamente 8 horas.

$$Ct = \frac{V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} \cdot 10}{m_{amostra} \cdot \frac{so}{100}} \quad (4.4)$$

Onde:

Ct = capacidade de troca iônica $\left(\frac{meq}{g_{resina\ seca\ na\ forma\ Cl^-}} \right)$

V_{AgNO_3} = volume consumido de nitrato de prata (mL)

N_{AgNO_3} = normalidade do nitrato de prata (N)

$m_{amostra}$ = massa de amostra (g)

so = conteúdo de sólidos da resina condicionada (%)

Comparação entre diferentes pré-tratamentos da resina

Com a finalidade de comparar a capacidade de troca iônica da resina após os pré-tratamentos, realizados com água e com o solvente a ser utilizado no processo (neste caso isopropanol) foi necessário utilizar uma metodologia diferente da descrita acima. O íon a ser trocado deve estar no solvente utilizado no pré-tratamento, e como muitas substâncias utilizadas no método anterior não são miscíveis em álcool, utilizou-se o método descrito por Cren (2009), para avaliar a capacidade de troca da resina. O método se baseia na substituição dos íons originalmente presentes nos sítios ativos da resina, por outros íons semelhantes, a fim de obter o íon original da resina em solução passível de ser analisada.

Uma amostra de aproximadamente 20 mL de resina proveniente de cada pré-tratamento estudado foi empacotada na coluna. Por esta amostra foi passado um excesso de solução de ácido clorídrico 0,1 N em água ou isopropanol, dependendo do pré-tratamento empregado. A vazão foi ajustada para 16 mL/min. O pH foi monitorado em tempos pré-determinados para avaliar o término da troca iônica. Analisou-se a concentração da solução inicial e final por titulação com hidróxido de sódio 0,1 N padronizado, no titulador automático (Metrohm – modelo 808 Titrand) acoplado ao software (TIAMO).

Coletou-se toda a solução de saída e por diferença com o volume alimentado, determinou-se o volume de solvente presente inicialmente no empacotamento da amostra. Assim, pôde-se determinar a real concentração da solução de saída.

Por balanço de massa das quantidades do íon Cl^- na solução inicial e final, obteve-se a capacidade de troca iônica.

4.2.3 Pré-tratamento para resina de troca iônica

O pré-tratamento da resina é necessário para eliminar a água interna da mesma, evitando assim problemas na operação em coluna devido ao meio ser orgânico e incluir compostos de baixa polaridade.

Este pré-tratamento deve ser realizado com o solvente a ser utilizado no processo, que neste caso é o isopropanol. O fornecedor da resina recomenda a passagem de 4–5 volumes leito de solvente pela resina a uma vazão de 2 volumes leito/h. O procedimento adotado para o pré-tratamento da resina utilizada nos ensaios de ruptura é descrito a seguir.

Uma amostra de 150 mL de resina foi empacotada na coluna com auxílio de um funil. Foram realizadas retrolavagens com isopropanol para acomodação adequada do leito. Bombas peristálticas digitais (Cole Parmer Masterflex – modelo 7518-00) foram utilizadas, sendo uma na entrada e outra na saída. As mesmas foram calibradas no início da operação para a vazão de 5 mL/min. Aproximadamente 750 mL de isopropanol foram passados pela resina. Ao final, foi realizada a transferência da resina, ainda imersa em isopropanol, para um recipiente, onde ficava armazenada até o momento do ensaio de ruptura.

A fim de comparar a resina após diferentes métodos de pré-tratamento, também foi realizado o pré-tratamento da resina com água (embebida em água destilada por 24 horas). Para cada método foram analisados a capacidade de troca iônica e teor de água na resina de acordo com procedimentos descritos em 4.2.2.6 e 4.4.2.2, respectivamente.

4.2.4 Ensaios de ruptura

4.2.4.1 Planejamento experimental

Para um melhor aproveitamento do estudo dos efeitos das condições de operação sobre o comportamento de troca iônica em coluna, os experimentos foram realizados com

base em um delineamento composto central rotacional (2^2 incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios).

Os fatores estudados foram a vazão de alimentação e teor de ácidos graxos livres na solução de alimentação. Os níveis utilizados para cada parâmetro avaliado no planejamento são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores utilizados no DCCR para condições de operação.

Variáveis	Código	Níveis				
		$-\alpha = -1,41$	-1	0	+1	$+\alpha = 1,41$
Teor de ácidos graxos livres na alimentação (%)	x_1	2,16	3,01	5,08	7,15	8,00
Vazão de alimentação (mL/min)	x_2	2,50	3,59	6,25	8,91	10,00

O nível inferior estudado da acidez na solução de alimentação é referente à acidez real do óleo de soja degomado e o nível superior é referente à máxima acidez encontrada em óleo de soja de qualidade inferior (HAMMOND et al., 2005). Os níveis de vazão de alimentação foram escolhidos de acordo com recomendações da Rohm and Haas (fornecedora das resinas), que sugere a taxa de escoamento durante a operação de 1 a 4 volumes leito/h.

A variação da acidez da solução de alimentação foi realizada pela adição de ácido linoléico. O preparo da amostra foi realizado de acordo com a quantidade necessária para saturar todos os sítios ativos, dada pela capacidade de troca iônica da resina.

As respostas analisadas no planejamento experimental foram a eficiência de recuperação de soluto e a eficiência de utilização de leito. Estas variáveis foram obtidas a partir das curvas de ruptura referentes ao teor de ácidos graxos livres.

Os resultados foram analisados estatisticamente, através da metodologia de superfície de respostas descrita por Rodrigues e lemma (2009).

Foi realizada a validação do resultado do planejamento experimental, escolhendo uma condição de acidez e vazão da alimentação dentro da faixa estudada. Este experimento foi realizado em triplicata.

4.2.4.2 Obtenção das curvas de ruptura

As curvas de ruptura para cada ensaio do planejamento experimental foram obtidas durante a realização dos experimentos em coluna com resina de troca iônica. O esquema utilizado nos ensaios em coluna é mostrado na Figura 4.1. A miscela, composta de óleo de soja, ácido e isopropanol, foi aquecida em um banho termostático digital (Marconi – modelo MA-184). A mesma foi bombeada para um trocador de calor por onde circula água proveniente do mesmo banho. O trocador de calor foi necessário para manter a solução aquecida até a entrada na coluna.

A coluna empacotada com a resina de troca iônica é envolvida por uma camisa por onde circula água aquecida proveniente de outro banho termostático digital (Tecnal – modelo TE-184). A vazão de entrada e saída na coluna foi controlada por bombas peristálticas digitais (Cole Parmer Masterflex – modelo 7518-00). Verificou-se a temperatura da solução através de dois termômetros digitais (Incoterm) acoplados na entrada e saída da coluna, e a temperatura da água de aquecimento por outros dois termômetros digitais (Incoterm) acoplados na saída do trocador de calor e na entrada da coluna. A temperatura da miscela também foi medida durante o experimento por termômetro digital.

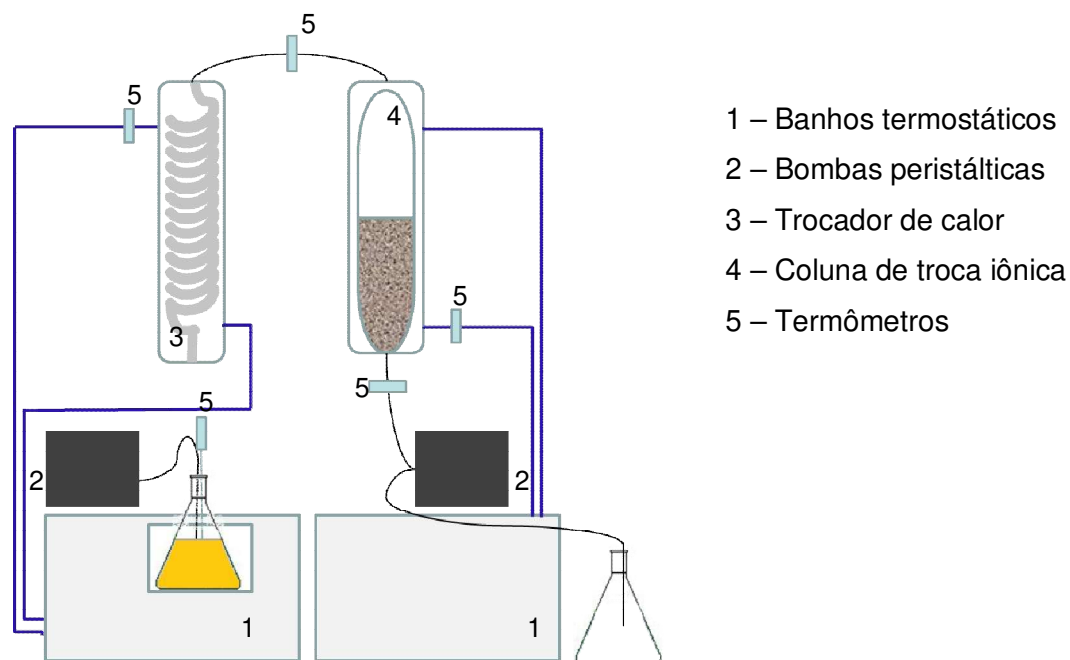


Figura 4.1 – Esquema para obtenção das curvas de ruptura.

No início do experimento a coluna foi empacotada com resina previamente condicionada de acordo com o pré-tratamento descrito no item 4.2.3, com auxílio de um funil. Uma quantidade prévia de solvente deve estar na coluna para evitar a formação de espaços vazios. Após o preenchimento com resina, foram realizadas retrolavagens com isopropanol para acomodação adequada do leito. Em seguida, a calibração das bombas peristálticas foi realizada, para ajustar as vazões desejadas no ensaio.

A miscela foi bombeada para o trocador de calor e então para coluna, onde entrou em contato com a resina de troca iônica e saiu desacidificada. Para construção das curvas, amostras de aproximadamente 25 g foram coletadas na saída em intervalos de 5 ou 10 min e foram analisadas quanto ao teor de ácidos graxos livres, água e óleo, assim como também a amostra inicial. A altura de leito durante o processo também foi medida.

O volume de resina utilizado na coluna em todos os experimentos foi de 150 mL. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de 50 °C, valor inferior ao máximo recomendado (60 °C) pelo fornecedor e que não promoveu a formação de bolhas (ver item 5.2). No entanto, com a utilização de temperatura superior a ambiente, é possível aumentar a taxa de troca iônica (SAMUELSON, 1963). Além disso, também se pode evitar a separação de fases do sistema óleo + solvente + água durante a passagem pela resina, pois esta separação pode dificultar o processo de transferência de massa, além de obstruir os poros da resina, provocando um mau desempenho da operação de adsorção, como descrito por Cren (2005).

O teor de óleo na solução foi fixado em 50 %. Esta quantidade pode ser escolhida, pois na temperatura utilizada no processo (50 °C), óleo de soja e isopropanol são miscíveis em todas as proporções (RAO E ARNOLD, 1957; GANDHI et al., 2003). No entanto, uma quantidade de óleo maior do que 50 % poderia ser prejudicial. A água gerada na troca iônica pela adsorção do ácido graxo representa, em termos de fração mássica, uma quantidade muito pequena. No entanto, ela é gerada junto aos sítios ativos. O solvente deve evitar qualquer risco de separação de fases nesta região, em particular, mas também ao longo de todo leito. Além disso, poderia ocorrer um aumento substancial da viscosidade da solução, dificultando a transferência de massa.

As concentrações de ácido e óleo obtidas para elaboração das curvas de ruptura foram calculadas em base livre de ácido graxo em função dos motivos expostos a seguir. Na maioria dos processos de adsorção em coluna investigados na literatura trabalha-se com soluções diluídas, permitindo considerar iguais as vazões de entrada e saída do

equipamento. Contudo, neste trabalho foram estudadas concentrações de ácido relativamente altas, de 2,16 a 7,80 % no óleo ou 1,08 a 3,90 % na alimentação, visto que a solução é composta por 50 % de solvente. Por outro lado, o soluto a ser trocado tem alto peso molecular (279,34 g/mol), bem maior do que aquele correspondente à água gerada na troca iônica. Por exemplo, para o experimento com maior acidez (3,90 % na miscela) a água gerada na troca iônica atinge um máximo de 0,26 % na corrente de saída. Desta forma, para reduzir o impacto da própria adsorção sobre o valor das vazões das correntes de entrada e saída, decidiu-se trabalhar em unidades expressas em base livre do soluto ácido, incluindo as concentrações referentes às curvas de ruptura. Logo temos:

$$W_{gl} = \frac{w_{gl}}{1-w_{gl}} \quad \text{e} \quad W_{ol} = \frac{w_{ol}}{1-w_{gl}} \quad (4.5)$$

Onde:

W_{gl} =fração de ácido em base livre de ácido (g de ácido/g de não ácido)

w_{gl} =fração de ácido em base total (g de ácido/ g de solução)

W_{ol} =fração de óleo em base livre de ácido (g de óleo/ g de não ácido)

w_{ol} =fração de óleo em base total (g de óleo/g de solução)

4.2.4.3 Cálculo para teor de água formada na troca iônica

A porcentagem de água formada pela troca iônica pôde ser calculada em cada amostra coletada, a fim de comparar com o teor de água total medido experimentalmente na amostra. Para este cálculo utilizaram-se os balanços de massa do processo estudado, considerando a aproximação de base livre de soluto descrita acima, e a estequiometria da reação de troca iônica, segundo a qual, para cada íon ácido trocado, uma molécula de água é gerada. A equação resultante é:

$$W_{glt} = (W_{ogl} - W_{gl}) \quad (4.6)$$

$$w_{af} = W_{glt} \cdot (1 - W_{gl}) \cdot \left(\frac{MM_a}{MM_{gl}} \right) \quad (4.7)$$

Onde:

W_{glt} = fração mássica de ácido trocado em base livre de ácido (g ácido/ g não ácido)

$W_{o_{gl}}$ = fração mássica de ácido inicial em base livre de ácido (g ácido/ g não ácido)

W_{gl} = fração mássica de ácido em base livre de ácido (g ácido/ g não ácido)

w_{af} = fração mássica de água formada (g água / g solução)

w_{gl} = fração mássica de ácido (g ácido/ g solução)

MM_a = massa molar da água (g água/mol)

MM_{gl} = massa molar do ácido linoléico comercial (g ácido/mol)

4.2.4.4 Cálculo das eficiências de recuperação do soluto e utilização do leiteo

A eficiência de recuperação do soluto (E_r) e a eficiência de utilização do leiteo (E_f) foram calculadas para cada ensaio do planeamento experimental, a partir das curvas de ruptura referentes ao teor de ácidos graxos livres, fazendo-se os cálculos das concentrações em base livre de ácido graxo.

Deste modo, a partir da integração da curva de ruptura, podemos calcular as eficiências conforme equacionamento abaixo. Para cálculo das integrais, foi utilizado o programa Origin 8 com método de integração baseado na regra do trapézio composto.

$$E_r = \frac{V_z \cdot W_{o_{gl}} \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}} dt \right)}{V_z \cdot W_{o_{gl}} \cdot t_b} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (4.8)$$

$$E_f = \frac{V_z \cdot W_{o_{gl}} \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}} dt \right)}{V_z \cdot W_{o_{gl}} \cdot \left(t_f - \int_0^{t_f} \frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}} dt \right)} = \frac{A_1}{A_1 + A_3} \quad (4.9)$$

Onde:

$W_{o_{gl}}$ = fração mássica de ácido inicial em base livre de ácido (g ácido/ g não ácido)

W_{gl} = fração mássica de ácido em base livre de ácido (g ácido/ g não ácido)

V_z = vazão mássica de solução excluindo ácido (g não ácido/min)

t_b = tempo em que ocorre a ruptura (min)

t_f = tempo em que ocorre a saturação (min)

No caso do presente trabalho, V_z foi obtida para cada ensaio a partir das vazões volumétricas totais e considerando as densidades das soluções conforme cálculo apresentado na equação 4.10, abaixo.

$$V_z = v_z \cdot \rho \cdot (1 - w_{gl}) \quad (4.10)$$

Onde:

V_z = vazão mássica de solução excluindo ácido (g não ácido/min)

v_z = a vazão de solução (mL/min)

ρ = densidade da solução (g/ml)

w_{gl} = fração mássica de ácido (g ácido/ g solução)

4.2.4.5 Erro propagado

A incerteza da razão da concentração das amostras pela concentração inicial $\left(\frac{W(t)}{W_o}\right)$ calculadas para construção das curvas de ruptura foi obtida através de propagação de erro (Equação 4.11).

$$\Delta \left(\frac{W(t)}{W_o} \right) = \sqrt{\left(\frac{1}{W_o} \right)^2 \cdot \Delta W(t)^2 + \left(\frac{W(t)}{W_o^2} \right)^2 \cdot \Delta W_o^2} \quad (4.11)$$

Onde:

$W(t)$ = concentração do soluto no efluente no tempo t

W_o = concentração do soluto na alimentação

$\Delta \left(\frac{W(t)}{W_o} \right)$ = erro propagado ou incerteza da função

$\Delta W(t)$ = incerteza da concentração do soluto no efluente no tempo t

ΔW_o = incerteza da concentração do soluto na alimentação

No caso do teor de óleo precisou-se calcular a incerteza das concentrações também através de erro propagado (Equação 4.12), visto que a mesma é obtida através da equação 4.5 apresentada anteriormente.

$$\Delta w_{ol} = \sqrt{\Delta w_v^2 + \Delta w_{gl}^2} \quad (4.12)$$

Onde:

Δw_{ol} = erro propagado ou incerteza da fração mássica de óleo

Δw_v = incerteza da fração mássica de voláteis total

Δw_{gl} = incerteza da fração de ácido graxo livre

4.2.5 Evaporação do solvente

Após a etapa de troca iônica, a miscela de óleo desacidificado deve passar por um processo de separação do solvente. Foram avaliadas duas condições de operação em evaporador rotativo (Marconi – modelo MA-120), acoplado a uma bomba de vácuo (Marconi – modelo 057/3) e banho termostático (Tecnal – modelo TE-184).

A amostra utilizada foi proveniente da corrente de saída do processo de desacidificação por troca iônica, antes do ponto de ruptura, sendo que os parâmetros de operação foram a acidez natural do óleo de soja degomado (2,18%) e vazão de 7,0 mL/min.

As condições utilizadas para separação do solvente envolveram uma temperatura relativamente baixa, menor ou igual à temperatura utilizada na evaporação industrial de hexano, a partir das misturas obtidas na extração do óleo, que segundo Paraíso et al. (2003) está em torno de 120 °C e a pressão um pouco menor que a aplicada industrialmente (300 mmHg) para garantir uma boa evaporação do solvente.

Primeiramente cerca de 560 g de miscela foram submetidos à evaporação nas condições de 80 °C/ 500 mmHg durante 45 min, 85 °C/ 350 mmHg por mais 40 min e 90 °C/ 200 mmHg por mais 20 min, totalizando 105 min. Neste caso, escolheu-se aumentar gradualmente a evaporação, para evitar uma volatilização brusca do solvente e consequente arraste do óleo, sendo a condição mínima estabelecida de acordo com o ponto de ebulição do solvente (isopropanol) puro. A temperatura de ebulição do isopropanol é 82,3 °C à 760 mmHg.

Na segunda condição estudada, como não se observou uma volatilização brusca do solvente, cerca de 200 g foram submetidos à evaporação diretamente a 120 °C/ 170 mmHg por 29 min.

O teor residual de solvente no óleo foi analisado por gravimetria, sendo pesado aproximadamente 1 g de amostra que foi submetida à evaporação em estufa a vácuo (Marconi – modelo MA 030/12) com bomba de vácuo (Precision Scientific – modelo D25) a 120 °C até peso constante. O teor de solvente residual foi calculado de acordo com a Equação 4.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da matéria-prima

5.1.1 Caracterização dos óleos e ácido graxo

As composições dos óleos recebidos e do ácido linoléico comercial em termos dos principais ácidos graxos que compõem as cadeias dos triacilgliceróis são mostradas nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 a seguir.

Tabela 5.1 – Composição do óleo de soja degomado.

Ácido graxo		MM* (g.mol ⁻¹)	% mássica	% molar
Mirístico	C14:0**	228,38	0,10	0,12
Pentadecanóico	C15:0	242,40	0,05	0,06
Palmítico	C16:0	256,43	10,90	11,85
Palmitoléico	C16:1	254,42	0,10	0,11
Margárico	C17:0	270,46	0,11	0,11
Margaroléico	C17:1	268,44	0,07	0,07
Estearíco	C18:0	284,49	4,00	3,92
Oléico	C18:1	282,47	28,77	28,38
Linoléico	C18:2	280,45	48,78	48,48
Linolênico	C18:3	278,44	5,71	5,72
Araquídico	C20:0	312,54	0,41	0,37
Eicosenóico	C20:1	310,53	0,26	0,23
Behênico	C22:0	340,60	0,53	0,43
Lignocérico	C24:0	368,65	0,22	0,16

*MM = massa molar;

**Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

Tabela 5.2 – Composição do óleo de soja desacidificado por refino químico.

Ácido graxo		MM* (g.mol ⁻¹)	% mássica	% molar
Mirístico	C14:0**	228,38	0,09	0,11
Pentadecanóico	C15:0	242,40	0,04	0,04
Palmítico	C16:0	256,43	10,85	11,79
Palmitoléico	C16:1	254,42	0,09	0,10
Margárico	C17:0	270,46	0,09	0,09
Margaroléico	C17:1	268,44	0,06	0,06
Estearico	C18:0	284,49	3,89	3,81
Oléico	C18:1	282,47	27,93	27,56
Linoléico	C18:2	280,45	49,62	49,31
Linolênico	C18:3	278,44	5,92	5,93
Araquídico	C20:0	312,54	0,41	0,36
Eicosenóico	C20:1	310,53	0,26	0,23
Behênico	C22:0	340,60	0,52	0,43
Lignocérico	C24:0	368,65	0,22	0,17

*MM = massa molar;

**Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

Como pode ser observado na Tabela 5.1 e 5.2, o ácido graxo em maior quantidade nos óleos de soja degomado e desacidificado recebidos foi o ácido linoléico. Ambos os óleos apresentaram composição muito semelhante.

A massa molar média calculada a partir da composição do ácido linoléico comercial foi de 279,34 g/mol, sendo este valor utilizado para os cálculos de acidez. A pureza encontrada para este ácido graxo comercial foi de 68,82 %.

Tabela 5.3 – Composição do ácido linoléico comercial utilizado.

Ácido graxo		MM* (g.mol ⁻¹)	% mássica	% molar
Capróico	C6:0**	116,16	0,05	0,12
Caprílico	C8:0	144,22	0,06	0,11
Cáprico	C10:0	172,27	0,04	0,07
Láurico	C12:0	200,32	0,16	0,23
Mirístico	C14:0	228,38	0,14	0,17
Pentadecanóico	C15:0	242,40	0,04	0,04
Palmítico	C16:0	256,43	4,46	4,86
Palmitoléico	C16:1	254,42	0,09	0,09
Margárico	C17:0	270,46	0,04	0,04
Margaroléico	C17:1	268,44	0,04	0,04
Esteárico	C18:0	284,49	1,67	1,64
Oléico	C18:1	282,47	23,14	22,88
Linoelaídico	C18:2 trans	280,45	0,55	0,55
Linoléico	C18:2	280,45	68,82	68,53
Linolênico	C18:3	278,44	0,08	0,08
Araquídico	C20:0	312,54	0,13	0,12
Eicosenóico	C20:1	310,53	0,15	0,14
Behênico	C22:0	340,60	0,23	0,19
Erúcico	C22:1	338,58	0,05	0,05
Lignocérico	C24:0	368,65	0,08	0,06

*MM = massa molar;

**Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações.

5.1.2 Resina aniônica forte

Para fins de caracterização, a capacidade de troca iônica foi determinada segundo método da ASTM nº D2187-77 (1977) para resinas aniônicas fortes, sendo apresentada em termos de resina seca na forma Cl⁻. A resina foi previamente embebida em água. O

valor de capacidade, assim como a densidade da resina e a umidade na forma Cl^- , são mostrados na Tabela 5.4. A capacidade de troca iônica encontrada está dentro do especificado pelo fabricante ($\geq 0,8 \text{ eq/L}$).

Tabela 5.4 – Dados para cálculo da capacidade de troca iônica na forma Cl^- .

Umidade (%)	Densidade (g/mL)	Capacidade (meq/g resina seca forma Cl^-)	Capacidade (eq/L)
$63,6 \pm 0,4$	$0,67 \pm 0,02$	3,77	0,92

O teor de água na resina na forma OH^- , sua forma original, apresentou uma variação, possivelmente por uma falta de uniformidade da amostra. Os valores encontrados para o início dos experimentos foram de $68,8 \pm 0,1 \%$ e ao final $64,7 \pm 0,1 \%$ em base úmida.

5.1.3 Isopropanol

Os teores de água dos lotes de isopropanol utilizados nos experimentos são mostrados na Tabela 5.5. Como pode ser observado, apesar de existir uma diferença entre os lotes utilizados, ambos os teores de água são relativamente baixos.

Tabela 5.5 – Teor de água dos lotes de isopropanol utilizados nos experimentos.

Lote	Experimentos	Teor de água (%)
1	Pré-tratamento e elaboração das mistelas dos ensaios 1,2,3,5,6. Pré-tratamento dos ensaios 9,10 e 11.	$0,16 \pm 0,01$
2	Pré-tratamento e elaboração das mistelas dos ensaios 4, 7, 8 e validação. Elaboração das mistelas dos ensaios 9,10 e 11.	$0,075 \pm 0,003$

A acidez encontrada para o solvente foi de $(8 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ meq/g}$, valor este considerado muito baixo. Este dado é importante, pois a acidez do solvente, se elevada, pode concorrer com o ácido graxo livre do óleo pela resina de troca iônica.

5.2 Ensaios preliminares

Inicialmente foram realizados ensaios do processo em coluna, semelhantes aos ensaios realizados no planejamento experimental e descritos no item 4.2.4, aplicando a resina com o pré-tratamento realizado na coluna e a resina seca em estufa posteriormente embebida com isopropanol. Este procedimento foi empregado para avaliar o comportamento na coluna durante o processo, utilizando a resina pré-tratada.

A resina, após o pré-tratamento na coluna, demonstrou comportamento adequado. No entanto, a resina seca e, posteriormente, embebida no solvente, apresentou a formação de bolhas no meio do leito. Provavelmente pode ter ocorrido da matriz e poros da resina não serem totalmente re-umedecidos, sendo o ar presente no interior da mesma liberado durante a entrada do ácido graxo na resina. O uso de temperatura superior a ambiente pode ter facilitado ainda mais este processo. Uma dificuldade na re-hidratação da resina após a secagem também foi observada por Cren (2009). Deste modo optou-se por não estudar este pré-tratamento, visto que o realizado na coluna não apresentou problemas.

Outros experimentos em coluna foram realizados, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.2.4, mas utilizando etanol como solvente ao invés de isopropanol. Neste caso, foi necessário o uso de temperatura acima de 70 °C, pois devido a maior polaridade do etanol, o uso de temperaturas altas é necessária para não haver separação de fases dentro da coluna. Neste experimento também foi observada a formação de bolhas, desde o início do processo. Acredita-se que devido ao baixo ponto de ebulição do solvente e a uma possível diminuição da pressão pela vazão da corrente de saída, pode ter ocorrido evaporação do solvente. O mesmo também foi observado para o processo realizado com isopropanol em temperaturas acima de 50 °C.

Além disso, inicialmente também foi necessário realizar um estudo sobre o funcionamento do titulador automático (Metrohm – modelo 808 Titrand) utilizado nas determinações de acidez. Verificou-se que para baixa acidez foi necessário pesar uma massa de aproximadamente 6 g, no mínimo, para obter uma precisão nos valores de acidez menores que 0,05%. Contudo, este fato também depende dos parâmetros envolvidos no programa estabelecido para a titulação. Este dado foi obtido através de determinações de acidez em solução de isopropanol com ácido graxo de alta pureza, nas concentrações desejadas. Cuidados com o eletrodo destinado a medições em meio não

aquoso são essenciais para a precisão do valor medido. Neste sentido, inclui-se a re-hidratação do vidro do eletrodo e limpeza do mesmo.

5.3 Pré-tratamento

Os valores de capacidade de troca iônica e teor de água na resina para os dois pré-tratamentos estudados são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Capacidade de troca iônica e teor de água da resina submetida a diferentes pré-tratamentos.

Pré-tratamento	Capacidade de troca iônica (eq/L)	Teor de água (%)
Embebida em água por 24 horas	0,875	85,5 ± 0,7
Condicionada na coluna com 5 VL de isopropanol à uma vazão de 2VL/h	0,873	2,5 ± 0,7 – 4,1 ± 0,3

Este experimento teve a finalidade de estudar o efeito sobre a capacidade de troca iônica e teor de água na resina do pré-tratamento realizado com água e com meio não aquoso em coluna.

Como pode ser observado, a capacidade de troca iônica da resina submetida ao pré-tratamento com água e com isopropanol na coluna é muito próxima e dentro do especificado pelo fabricante ($\geq 0,8$ eq/L), mostrando que esta variável não é influenciada pelo pré-tratamento aplicado nos ensaios de ruptura realizados, mesmo em meio orgânico.

Comparando os valores de capacidade de troca iônica mostrados acima, obtidos pelo método descrito por Cren (2009) ao valor mostrado na Tabela 5.4, obtido pelo método da ASTM, observou-se valores muito próximos, sendo o último um pouco maior. Contudo o método da ASTM fornece o valor na forma Cl^- da resina.

O pré-tratamento com isopropanol na coluna reduziu consideravelmente o teor de água dentro da resina. Enquanto que o pré-tratamento com água aumentou ainda mais o teor de água dentro da mesma.

Foi encontrada uma variação no teor de água da resina que passou pelo pré-tratamento com isopropanol de $4,1 \pm 0,3$ para $2,5 \pm 0,7$ % de água em base úmida. Este fato podendo estar relacionado à umidade inicial da resina que apresentou uma variação de $68,8 \pm 0,1$ para $64,7 \pm 0,1$ % de água em base úmida. Deste modo, com a umidade inicial da resina menor, poderia ser obtido após o pré-tratamento, teor de água ainda menor dentro da resina. Outro fator que pode ser o responsável é o teor de água do solvente, pois os lotes apresentavam, ainda que pequena, uma diferença de $0,16 \pm 0,01$ % e $0,075 \pm 0,003$ % de água.

Cren (2009) estudou a aplicação de diferentes pré-tratamentos nesta mesma resina. Foram avaliados pré-tratamentos em batelada utilizando etanol e/ou butanol, água e resina seca. Todos os pré-tratamentos também proporcionaram valores para capacidade próximos e dentro do especificado pelo fabricante ($\geq 0,8$ eq/L). O pré-tratamento realizado com etanol/butanol em batelada proporcionou um teor de umidade de $8,0 \pm 0,2$ %, atingindo um valor maior que o encontrado neste trabalho com isopropanol e o processo contínuo na coluna. Isto pode estar relacionado a um maior teor de umidade da resina original, assim como à utilização de água antes de etanol e butanol. Além disso, o processo contínuo pode permitir uma transferência de massa maior, visto que o solvente escoar, a uma vazão baixa, pela resina, arrastando a água de seu interior. Neste processo em coluna é necessário um volume menor de solvente quando comparado ao processo em batelada.

Desta forma, utilizando o pré-tratamento em coluna consegue-se diminuir o teor de água na resina, evitando problemas de separação de fases durante o processo com óleo vegetal e mesmo assim mantendo a capacidade de troca iônica que a mesma teria em meio aquoso.

5.4 Ensaios de ruptura

5.4.1 Planejamento experimental

As curvas de ruptura foram estudadas para avaliar a influência da acidez na alimentação e da vazão de alimentação, parâmetros importantes do processo, sobre o comportamento da desacidificação pela resina de troca iônica em leito fixo.

Os ensaios de ruptura foram realizados com base em um planejamento experimental (DCCR - 2²), sendo avaliados 5 níveis para cada parâmetro, como mostrado na Tabela 4.2. No entanto, experimentalmente obtiveram-se valores discretamente diferentes dos níveis propostos, resultado da adição de ácido linoléico ao óleo de soja degomado ou da precisão da bomba peristáltica. A Tabela 5.7 mostra os valores reais utilizados nos ensaios e seus valores recodificados.

Tabela 5.7 – Valores obtidos experimentalmente para os níveis das variáveis estudadas e seus valores recodificados.

Ensaio	Teor de ácidos graxos livres na alimentação (%)	Vazão de alimentação (mL/min)	x_1	x_2
1	2,98	3,60	-1,01	-1,00
2	7,04	3,60	0,95	-1,00
3	2,98	8,90	-1,01	1,00
4	7,00	8,90	0,93	1,00
5	2,16	6,20	-1,41	-0,02
6	7,80	6,20	1,31	-0,02
7	5,08	2,50	0,00	-1,41
8	5,06	10,00	-0,01	1,41
9	5,06	6,20	-0,01	-0,02
10	5,06	6,20	-0,01	-0,02
11	5,06	6,20	-0,01	-0,02

A faixa de acidez estudada pode ser considerada alta para o óleo de soja. A mesma foi escolhida pois o óleo degomado utilizado já possuía alta acidez (nível $-\alpha$ do

planejamento). Além disso, foi necessário preparar uma quantidade de miscela considerando a capacidade da resina, para garantir que a saturação ocorresse, levando a experimentos muito longos, de até 15 horas. Este tempo seria ainda maior caso a acidez utilizada fosse mais baixa. No entanto, como a faixa estudada foi ampla, podemos esperar um comportamento similar para acidez mais baixa, uma vez que a dificuldade maior seria para remoção de uma quantidade maior de ácidos graxos livres.

As curvas de ruptura obtidas para cada condição estudada de vazão de alimentação e de acidez na alimentação são mostradas na Figura 5.1. As curvas obtidas nos 3 pontos centrais do planejamento são mostradas na Figura 5.2, demonstrando uma boa repetibilidade para o processo.

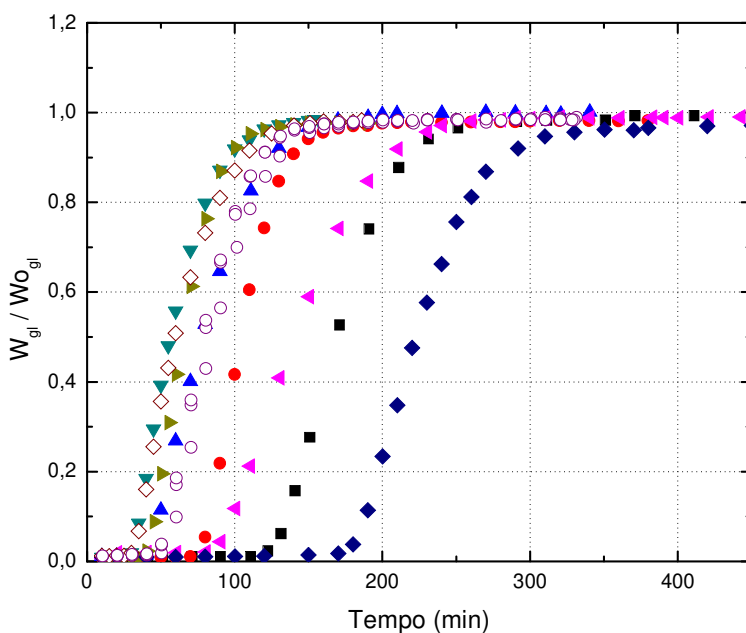


Figura 5.1 – Curvas de ruptura obtidas dos ensaios do planejamento experimental.

(■) ensaio 1, (●) ensaio 2, (▲) ensaio 3, (▼) ensaio 4, (◀) ensaio 5, (▶) ensaio 6,
(♦) ensaio 7, (◊) ensaio 8, (○) ensaios 9, 10 e 11

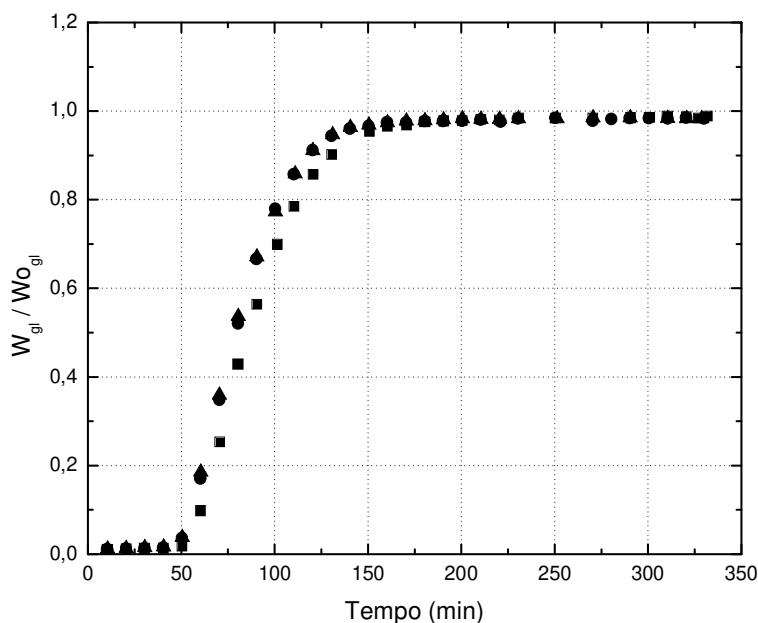


Figura 5.2 – Curvas de ruptura para o ponto central.

(■) ensaio 9, (●) ensaio 10, (▲) ensaio 11

Como podemos observar, os ensaios apresentaram diferentes comportamentos dependendo da condição utilizada. Foi observado que tanto a acidez da alimentação como a vazão podem influenciar no tempo de ruptura e saturação. Para vazões e concentrações maiores, o tempo de ruptura e saturação é menor.

Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da carga de acidez que é colocada em contato com o leito de resina, proporcionada pela vazão e concentrações maiores, levando à ruptura e à saturação mais rapidamente. Além disso, vazões maiores aumentam o coeficiente de transferência em torno das partículas de resina, mas também reduzem o tempo de contato entre as fases, de forma que o resultado final sobre o processo de transferência depende de qual destes dois efeitos é o mais importante.

Comportamentos semelhantes foram verificados por Cren (2005 e 2009), Hamdaoui (2009) Lee, Kuan e Chern (2007); Aksu e Gönen (2004); Pan et al. (2005); Juang, Lin e Tsao (2004); Lee, Kwon e Moon (2004); Singh e Pant (2006); Vázquez et al. (2006), que observaram que para vazões e concentrações maiores, menor é o tempo de ruptura.

Também se pode observar que as curvas apresentaram uma inclinação não muito distante da vertical. Conforme citado anteriormente, quanto mais vertical for a curva no ponto de ruptura, mais favorável será o processo, ou seja, maior será a preferência do soluto pela resina, a troca iônica será rápida e haverá um menor efeito combinado de resistência externa à transferência de massa e dispersão axial. Além disso, a utilização de temperatura superior a ambiente pode deixar as curvas mais verticais (HELFFERICH, 1962; FOUST et al, 1982; RUTHVEN, 1984). No entanto, pode-se observar que teores de acidez menores na alimentação, resultaram em uma curva com inclinação menor, ou seja, menos vertical, o que pode ser visualizado em uma comparação entre os ensaios 2 e 5. A vazão pareceu ter menor influência sobre a inclinação, sendo observada curva levemente mais vertical para vazão maior, o que pode ser observado comparando os ensaios 7 e 8.

Conforme Foust et al. (1982), o coeficiente angular da curva é uma função da velocidade de adsorção, sendo que um soluto que é adsorvido muito rapidamente resulta em uma curva quase vertical. Como comentado anteriormente uma vazão e concentração alta proporcionam uma troca iônica mais rápida, saturando o leito mais rapidamente devido à alta disponibilidade de soluto e ao alto gradiente de concentração. Curvas de ruptura mais verticais para vazões e concentrações maiores também foram observadas por Cren (2009).

A Tabela 5.8 mostra as respostas do planejamento experimental, a eficiência de recuperação do soluto (E_r) e a eficiência de utilização do leito (E_f), assim como o valor das áreas das curvas necessárias para seu cálculo. Foi utilizado para estes cálculos o tempo de saturação no qual $W_{gt}/W_{ogt} = 0,97$, pois em geral, o teor de ácidos graxos livres na corrente de saída já se tornava constante, sendo que, praticamente não houve variação nos valores da eficiência quando calculadas com tempo de saturação maior.

A eficiência de recuperação do soluto apresentou valores entre 0,98 e 0,99 nos ensaios estudados. Isto significa que a resina tem alta afinidade pelo ácido, removendo-o de forma satisfatória até o momento da ruptura. A eficiência de utilização do leito variou de 0,55 a 0,81, conforme a condição empregada. A melhor eficiência de utilização foi encontrada para a menor vazão estudada, 2,5 mL/min (1 VL/h) e diminuiu conforme o aumento da vazão empregada no ensaio, obtendo o menor resultado (0,55) para a maior vazão estudada de 10 mL/min (4 VL/h). Note que isto indica que o efeito da alta vazão foi prejudicial à transferência de massa como um todo.

Tabela 5.8 – Respostas obtidas para cada condição das variáveis estudadas.

Ensaio	A_1^* (g ácido)	A_2^* (g ácido)	A_3^* (g ácido)	E_r	E_f
1	5,92	0,08	1,73	0,99	0,77
2	8,52	0,13	2,77	0,98	0,75
3	5,24	0,10	3,81	0,98	0,58
4	9,03	0,15	6,80	0,98	0,57
5	5,31	0,12	2,73	0,98	0,66
6	9,05	0,13	4,59	0,99	0,66
7	9,72	0,15	2,33	0,99	0,81
8	7,53	0,14	6,24	0,98	0,55
9	7,69	0,15	4,01	0,98	0,66
10	7,01	0,15	3,78	0,98	0,65
11	6,94	0,15	3,79	0,98	0,65

* A_1 = capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura); A_2 = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura) e A_3 = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura)

A variação da acidez praticamente não proporcionou diferença no valor da eficiência de utilização, como pode ser observado comparando ensaios 5 e 6, nos quais utilizou-se maior diferença de acidez e mesma vazão. Isto está relacionado a inclinação da curva, pois essa foi mais dependente da acidez. Logo, com baixa acidez aumenta-se o tempo de ruptura, mas proporcionalmente aumenta-se o tempo de saturação.

Cren (2009) também estudou o comportamento das curvas de ruptura durante a desacidificação com a resina AMBERLYST 26 OH, com base em um planejamento experimental, de sistemas modelo contendo óleo de farelo de arroz, ácido oléico e butanol como solvente. Também foram observados valores altos de eficiência de recuperação para todos os ensaios, sendo que a eficiência de utilização do leito também variou de acordo com a condição utilizada. Foi observado que quanto menor a vazão, maior a eficiência de utilização do leito, mas neste caso a acidez também apresentou influência, ainda que muito pequena, quando comparada à vazão.

Através da análise estatística pode-se confirmar o observado anteriormente para as respostas encontradas neste trabalho. A Tabela 5.9 mostra os coeficientes de regressão obtidos para Eficiência de utilização do leite. Para a eficiência de recuperação (E_r), como foi observado, nenhum dos fatores na faixa investigada teve influência significativa, pois em todos os casos um valor de 98 – 99 % foi obtido.

Tabela 5.9 – Coeficientes de regressão do modelo codificado obtido para eficiência de utilização do leite (E_f).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(7)	p-valor	Estimativa por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	0,65	0,00	179,08	<0,001	0,64	0,66
x_1 (L)	0,00	0,00	-1,11	0,316	-0,01	0,00
x_1 (Q)	0,01	0,00	2,10	0,090	0,00	0,01
x_2 (L)	-0,09	0,00	-41,95	<0,001	-0,10	-0,09
x_2 (Q)	0,01	0,00	5,23	0,003	0,01	0,02
x_1x_2	0,00	0,00	0,81	0,456	-0,01	0,01

Pode-se observar que somente a vazão de alimentação (x_2) foi significativa, a 95% de confiança, sobre a resposta eficiência de utilização do leite, sendo o termo linear desta variável aquele com maior significância. Isto pode ser melhor visualizado através do diagrama de Pareto mostrado na Figura 5.3.

A Tabela 5.10 mostra os coeficientes de regressão para as respostas, excluindo os parâmetros estatisticamente não significativos.

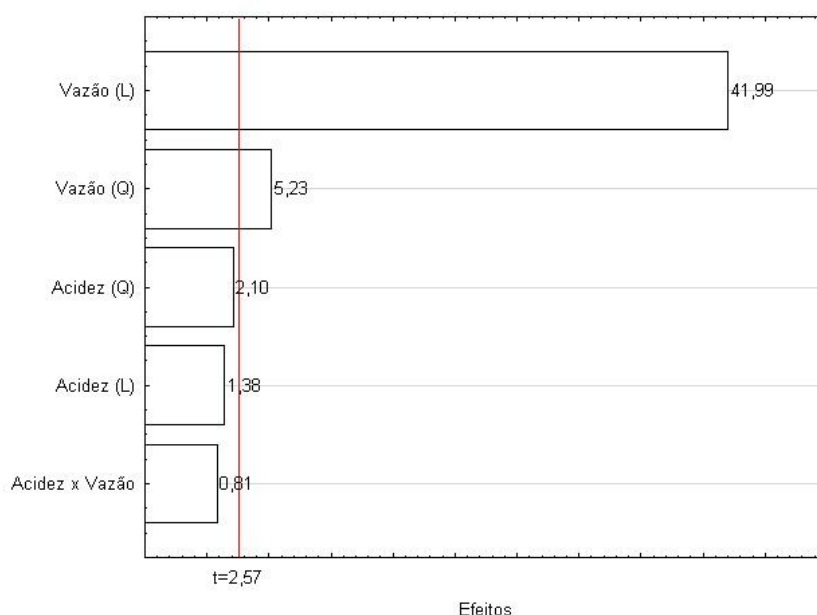


Figura 5.3 – Diagrama de Pareto para resposta eficiência de utilização do leite (E_f).

Tabela 5.10 – Coeficientes de regressão para o modelo codificado da resposta eficiência de utilização de leite (E_f) excluindo os parâmetros estatisticamente não significativos.

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(7)	p-valor	Estimativa por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	0,6548	0,00	202,45	<0,001	0,65	0,66
$x_2(L)$	-0,0934	0,00	-34,32	<0,001	-0,10	-0,09
$x_2(Q)$	0,0122	0,00	3,94	0,004	0,01	0,02

A análise de variância (ANOVA) para o modelo reparametrizado é mostrada na Tabela 5.11. A regressão foi altamente significativa ($p < 0,001$), sendo o valor do F calculado maior do que 100 vezes o F tabelado. A falta de ajuste do modelo, por sua vez, não foi significativa ($p > 0,05$). Além disso, foi encontrado um valor alto de coeficiente de determinação ($R^2=0,9933$). Logo, o modelo é válido e pode ser utilizado para avaliar o comportamento da resposta frente à variação da vazão de alimentação.

Tabela 5.11 - Tabela ANOVA do modelo codificado para eficiência de utilização do leite.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{Calc}	F_{Tab}	p-valor	R^2
Regressão	0,0704	2	0,0352	595,35	4,46	<0,001	0,9933
Resíduos	0,0005	8	0,0001				
Falta de ajuste	0,0004	6	0,0001	2,42	19,33	0,321	
Erro Puro	0,0001	2	0,0000				
Total	0,0709	10					

O modelo reparametrizado a partir das variáveis codificadas resultante do planejamento experimental é mostrado na Equação 5.1.

$$E_f = 0,6548 - 0,0934x_2 + 0,0122x_2^2 \quad (5.1)$$

Onde:

E_f = eficiência de utilização do leite

x_2 = vazão de alimentação codificada

A Tabela 5.12 apresenta os valores experimentais, os previstos pelo modelo para eficiência de utilização do leite, os erros de ajuste e os erros relativos para cada ensaio do DCCR. Os valores preditos e observados podem ser visualizados na Figura 5.4. Observou-se que o modelo forneceu dados muito próximos aos obtidos experimentalmente, sendo os erros relativos baixos.

Tabela 5.12 - Cálculo dos erros de ajuste e relativos do modelo para eficiência de utilização do leito.

Ensaio	x_1 (%)	x_2 (mL/min)	E_f experimental	E_f modelo	Erro de ajuste	Erro relativo (%)
1	-1,01	-1,00	0,774	0,760	0,013	1,70
2	0,95	-1,00	0,755	0,760	-0,006	-0,75
3	-1,01	1,00	0,579	0,574	0,005	0,93
4	0,93	1,00	0,570	0,574	-0,003	-0,59
5	-1,41	-0,02	0,661	0,657	0,004	0,66
6	1,31	-0,02	0,664	0,657	0,007	1,04
7	0,00	-1,41	0,807	0,811	-0,004	-0,51
8	-0,01	1,41	0,547	0,547	-0,001	-0,09
9	-0,01	-0,02	0,657	0,657	0,001	0,08
10	-0,01	-0,02	0,650	0,657	-0,007	-1,04
11	-0,01	-0,02	0,647	0,657	-0,010	-1,53

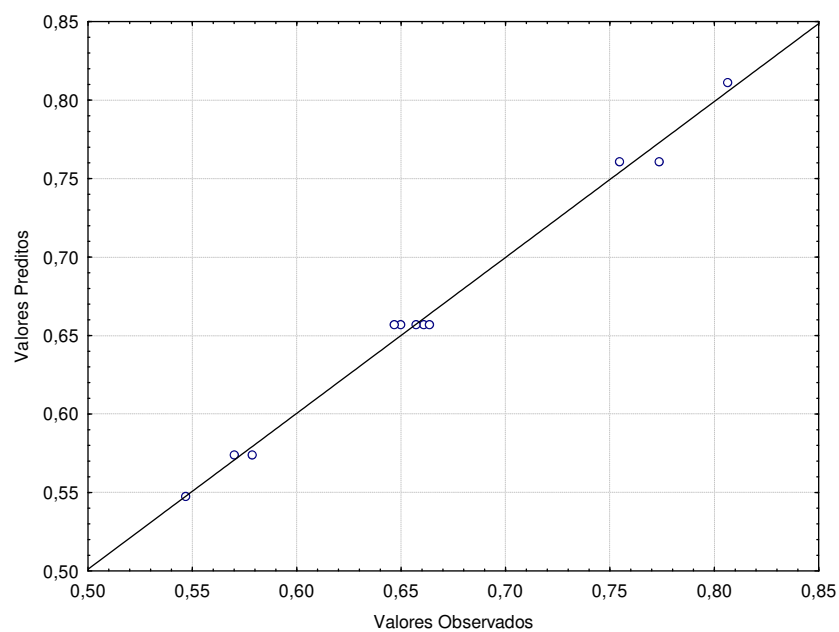


Figura 5.4 – Valores preditos pelo modelo e observados experimentalmente.

A superfície de resposta e a curva de nível obtidas através do modelo codificado reparametrizado são mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6. Pode-se observar o efeito das variáveis vazão de alimentação e teor de ácidos graxos livres na alimentação sobre a eficiência de utilização do leite na faixa estudada no planejamento. Observou-se que somente a vazão de alimentação possui efeito sobre a eficiência de utilização de leite. Este efeito é negativo, ou seja, quanto maior a vazão, menor a eficiência de utilização do leite. Desta forma, os dados ficam melhor expostos em um gráfico da eficiência de utilização do leite em função da vazão (Figura 5.7).

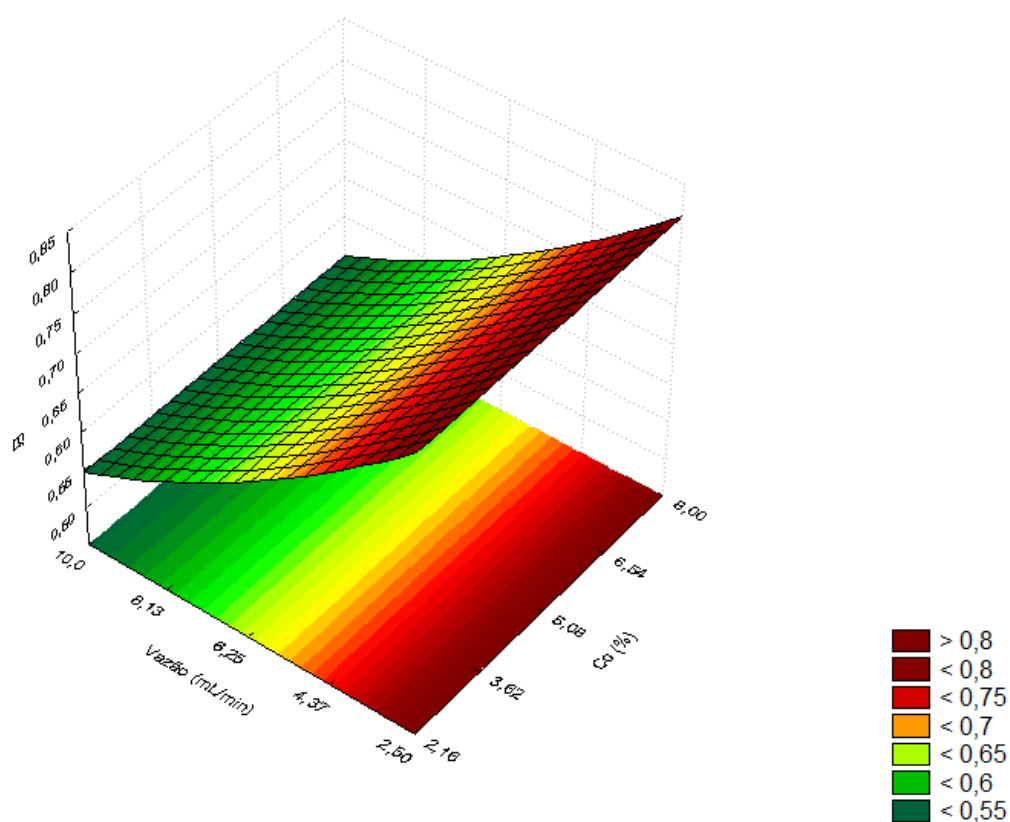


Figura 5.5 – Superfície de resposta para o efeito da acidez e vazão da alimentação sobre a eficiência de utilização do leite.

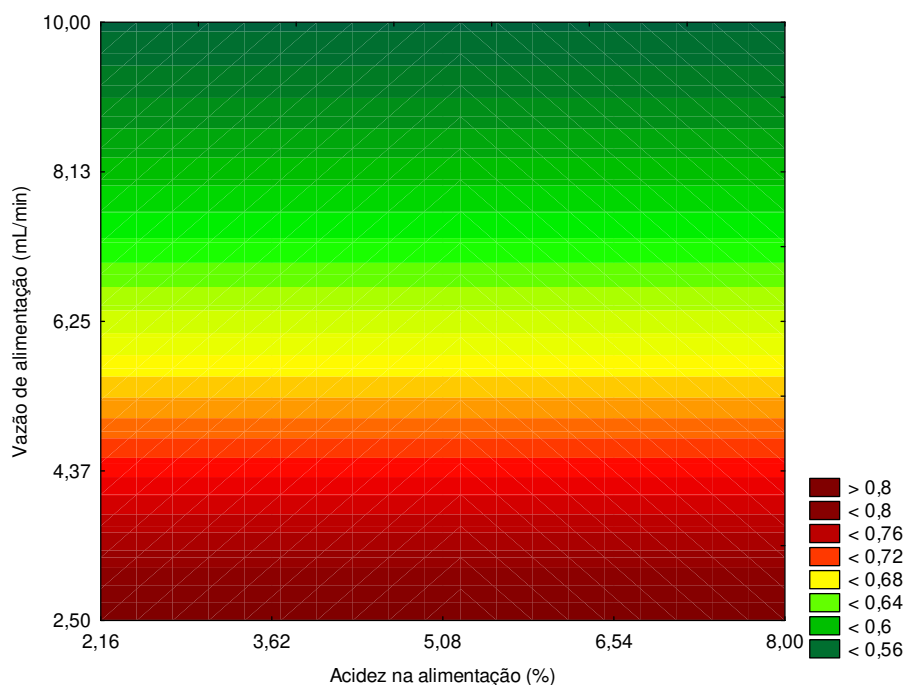


Figura 5.6 – Curva de nível para eficiência de utilização do leite.

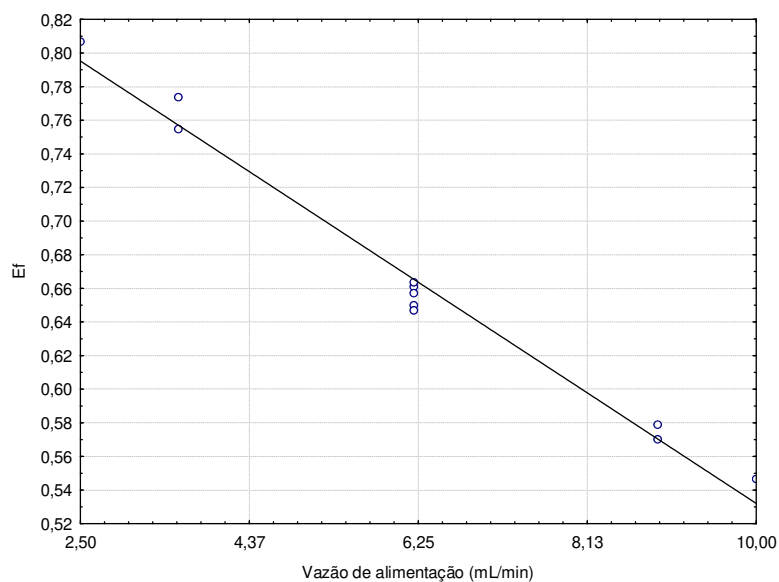


Figura 5.7 – Gráfico da eficiência de utilização do leite versus vazão de alimentação.

Este resultado pode ser considerado favorável para o processamento industrial, pois a acidez do óleo, que depende de vários fatores como processo de extração, fonte de óleo, estação do ano e localização geográfica (NAWAR, 1996; O'BRIEN, 2004) não

afeta a eficiência da utilização do leito, na faixa estudada de acidez inicial. Acredita-se que resultados similares podem ser esperados para acidez mais baixa, visto que a faixa estudada foi ampla. Por outro lado, a utilização de uma baixa vazão durante o processo pode significar em uma perda de produtividade com consequente perda de lucro pela indústria. Os resultados aqui apresentados indicam a robustez do processo, permitindo a escolha das condições mais adequadas de acordo com o efeito de cada parâmetro. Além disso, caso uma vazão maior seja utilizada, para ganhar em volume de produção, mesmo perdendo um pouco em eficiência, pode-se também utilizar colunas em série, nas quais a corrente de saída da primeira alimenta a próxima e assim por diante, de forma a utilizá-las até a saturação de cada, ao invés de usá-las somente até o ponto de ruptura.

5.4.2 Validação do planejamento experimental

Os resultados obtidos pela análise de superfície de resposta foram submetidos a validação experimental, a fim de confirmar a relação de dependência da eficiência de utilização do leito com a vazão de alimentação. Para isto, foi escolhida uma condição de acidez na alimentação e de vazão de alimentação, dentro da faixa estudada, para ser realizada experimentalmente.

As condições foram: acidez na alimentação: acidez natural do óleo de soja degomado, que estava com 2,18%; vazão de alimentação: 7,0 mL/min (2,8 VL/h), que é uma vazão intermediária, não tão baixa pela perda de produção, mas nem tão alta pela perda de eficiência.

Este ensaio foi realizado em triplicata e o valor da eficiência de utilização de leito obtido experimentalmente foi comparado ao valor predito pelo modelo nestas condições. As curvas de ruptura da triplicata são mostradas na Figura 5.8. Apesar de um dos experimentos ter apresentado uma curva levemente mais inclinada, esta alteração, provavelmente provocada por alguma variação experimental, não proporcionou diferença dos outros experimentos no valor de eficiência obtido (Tabela 5.13). O resultado mostrou uma boa concordância com o valor predito pelo modelo, apresentando um erro relativo de no máximo 2 %, como pode ser observado na Tabela 5.14.

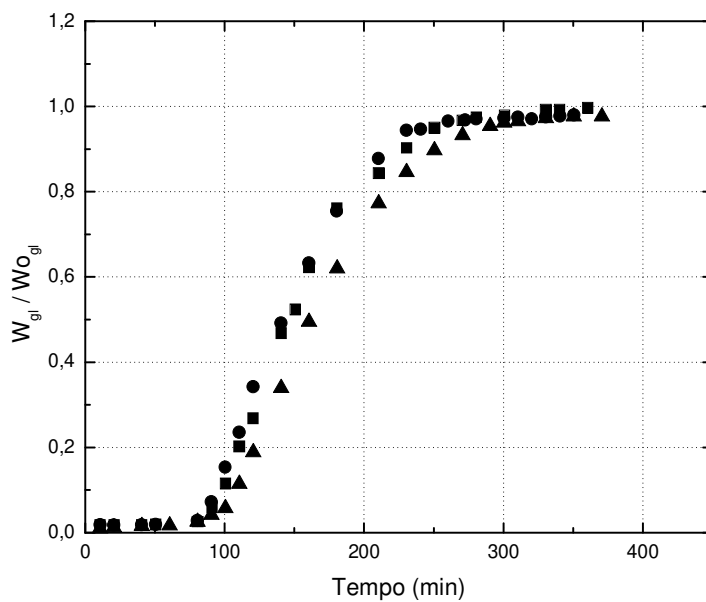


Figura 5.8 – Curvas de ruptura para ensaios de validação.
(■) ensaio 1, (●) ensaio 2, (▲) ensaio 3

Tabela 5.13 – Respostas obtidas para a condição estudada na validação.

Ensaio	A_1^* (g ácido)	A_2^* (g ácido)	A_3^* (g ácido)	E_r	E_f
1	6,01	0,15	3,61	0,98	0,62
2	5,76	0,15	3,54	0,98	0,62
3	6,61	0,16	4,10	0,98	0,62

* A_1 = capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura); A_2 = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura) e A_3 = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura)

Tabela 5.14 - Cálculo dos erros de ajuste e relativos do modelo para eficiência de utilização do leito nos ensaios de validação.

Ensaio	x_1 (%)	x_2 (mL/min)	$E_{f \text{ experimental}}$	$E_{f \text{ modelo}}$	Erro de ajuste	Erro relativo (%)
1	1,40	0,28	0,625	0,630	-0,005	-0,74
2	1,40	0,28	0,619	0,630	-0,010	-1,67
3	1,40	0,28	0,617	0,630	-0,012	-1,99

5.4.3 Curvas de teor de óleo, água e altura de leito

As curvas de teor de óleo e teor de água para ensaios do planejamento experimental são mostradas no ANEXO. Para fins de discussão são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10 as curvas obtidas para o ensaio 7 (5,08 % de acidez no óleo e vazão de 2,5 mL). Em geral, as demais curvas apresentaram comportamento semelhante.

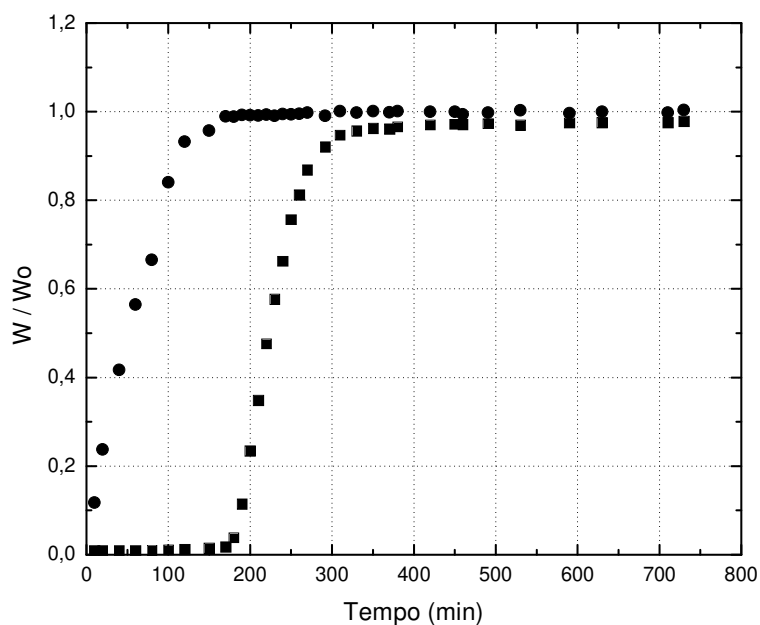


Figura 5.9 – Curva de ruptura para o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

Como pode ser observado na Figura 5.9, o teor de óleo na corrente de saída aumenta, chegando à saturação no início do processo. Uma pequena adsorção física de óleo pode ter ocorrido no início da operação, quando se tem valores menores de concentração nas soluções de saída. Outro fato a ser considerado é a diluição da solução no início do processo. Antes da entrada da miscela na coluna, o leito está submerso no solvente, neste caso, isopropanol. O tempo de processo começa a ser contabilizado somente quando a saída da miscela atinge o fundo do leito, após o deslocamento do solvente. No entanto, é possível que ocorra uma pequena diluição da miscela com o solvente acima do leito no início da operação.

Cren (2009) observou um comportamento muito semelhante, com o teor de óleo chegando à saturação no início do processo. Cárdenas et al. (1994) mencionaram a retenção de ácidos graxos livres e a não retenção de triacilgliceróis em resina de troca iônica cromatográfica em meio metanol e hexano.

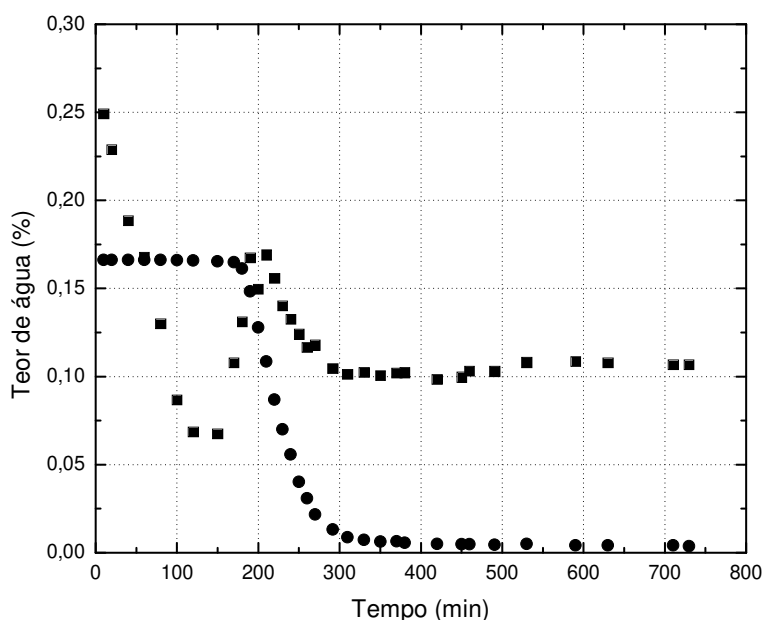


Figura 5.10 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Quanto ao comportamento da água durante o processo (Figura 5.10), nota-se que até 150 minutos, o teor de água na solução de saída vai diminuindo. A água adsorvida na

resina inicialmente pode ter sido eliminada da coluna pela solução que a percola. No entanto, este é o tempo no qual se completa a retenção de óleo no leite, podendo este efeito também contribuir para a maior liberação de água. Quando todo o óleo é adsorvido na resina (após 150 minutos), e devido à própria troca iônica do ácido que resulta em uma grande cadeia apolar no interior dos poros da resina, um ambiente mais hidrofóbico é formado no interior da mesma, com o teor de água na solução voltando a aumentar. Deve-se considerar que a água é formada durante a troca iônica, mas também que moléculas adicionais de água tendem a solvatar os sítios ativos da resina antes que as mesmas se envolvam na reação de troca iônica. Com cerca de 200 minutos (ruptura) quando a troca iônica tem sua eficiência bem reduzida, o teor de água formada diminui, fazendo com que a solução que percola a coluna, tenha na saída a partir deste tempo o teor de água decaindo, uma vez que o sistema já atingiu o máximo de geração de água. Próximo a 300 minutos, quando ocorre a saturação, o teor de água na solução torna-se constante e igual ao teor de água da solução de entrada.

Um comportamento similar foi observado por Cren (2009). No entanto, o teor de água na corrente de saída do processo foi em sua maioria significativamente superior que o teor de água gerada pela troca iônica, diferindo do encontrado neste trabalho.

Este fato pode estar relacionado a um menor teor de água dentro da resina, pois a mesma, resultante do pré-tratamento aplicado neste trabalho, apresentou teor de água inferior. Segundo Helfferich (1962), a água presente na resina por hidratação, ou formada ao longo do processo de troca iônica, geralmente é acumulada na mesma, devido à necessidade de hidratação dos sítios. Deste modo, parte de água gerada na troca iônica pode permanecer por certo tempo dentro da resina na forma de água ligada. Outro fator a ser considerado é o maior teor de óleo utilizado na miscela, que neste caso foi de 50%, comparado ao utilizado por Cren (2009) que foi de 34%. No caso de um solvente mais apolar, a água se concentra ainda mais na fase resina (CREN, 2009).

Um comportamento um pouco diferente da água foi obtido para os ensaios 1, 3 e 5, mostrados no ANEXO. Como exemplo, é mostrado na Figura 5.11, o comportamento da água durante o ensaio 3. O teor de água somente decresceu, provavelmente devido a menor concentração de ácido na miscela, o que torna o processo de troca iônica mais lento e a transição para um ambiente dentro da resina hidrofóbico mais lenta, reduzindo o ritmo de expulsão da água de hidratação.

Outra diferença observada em alguns ensaios foi que os teores de água nas amostras de saída da coluna foram, na sua totalidade, maiores que o teor de água gerado na troca iônica. Isto pode estar relacionado a uma diferença no teor de água da resina, que apresentou valor maior para alguns ensaios ($4,1 \pm 0,3$). Com a menor umidade nos outros ensaios ($2,5 \pm 0,7$) a resina tenderia a liberar uma quantidade menor de água de forma a manter um valor mínimo hidratando os sítios que ainda não tivessem participado da troca iônica. Como comentado anteriormente, esta diferença no teor de água da resina pode ser proveniente de uma variação da umidade da resina original ou da utilização de diferentes lotes de isopropanol no pré-tratamento. No entanto, o motivo da diferença de comportamento do teor de água ainda não pode ser definido claramente, pois nem sempre foi observada esta mesma diferença em outros ensaios no quais foram utilizados lotes diferentes de solvente. De toda forma, o comportamento de remoção do ácido não foi afetado pelas diferenças observadas no teor de água, apresentando boas curvas de ruptura, sem vazamento de acidez, em todos os casos.

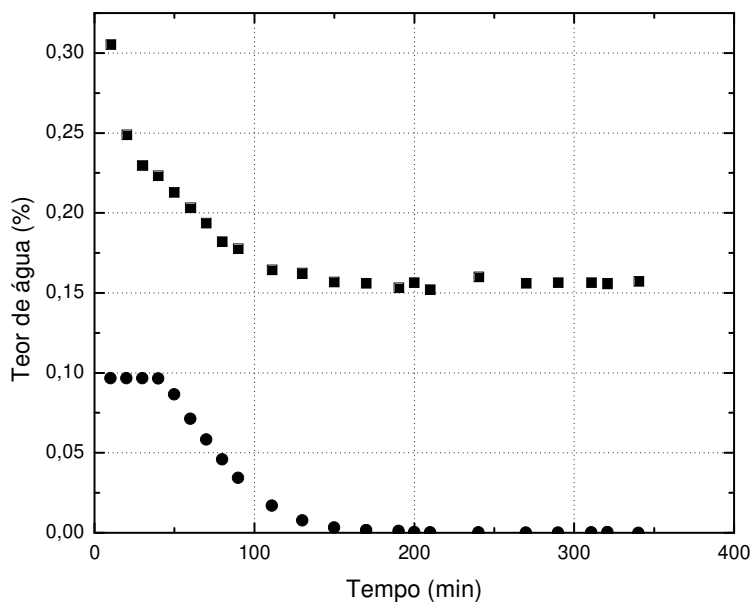


Figura 5.11 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Na Figura 5.12 é mostrado o comportamento da altura de leito frente a variação do tempo durante o processo realizado no ensaio 7 (5,08% de acidez no óleo e vazão de 2,5 mL).

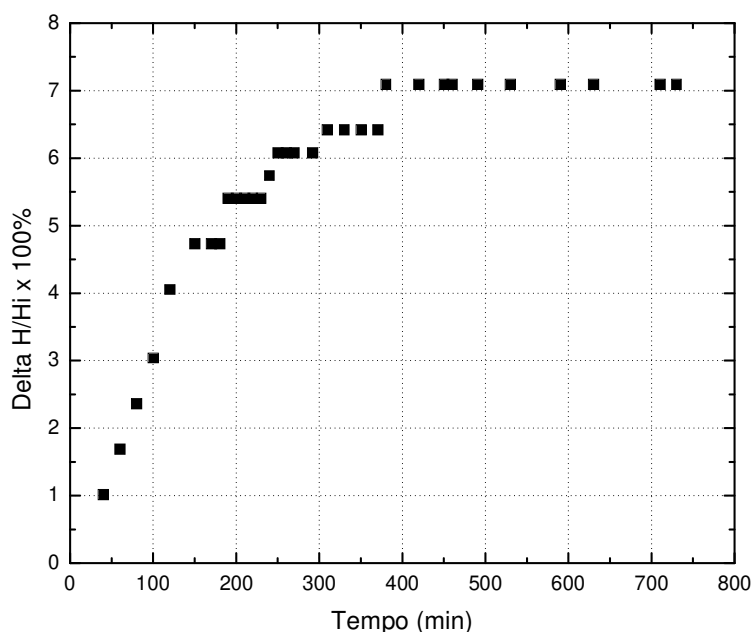


Figura 5.12 – Comportamento da variação da altura de leito durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min.

Por fim, com o gráfico da Figura 5.12 observou-se que a altura vai aumentando até quando, em aproximadamente 150/200 minutos (tempo de ruptura), a mesma começa a ficar constante. A partir deste tempo, com uma menor inclinação da curva, a altura de leito vai aumentando até em torno de 350 minutos, quando ocorre a saturação.

Este aumento da altura de leito pode ser explicado pela grande cadeia do soluto adsorvido. Além do ácido graxo apresentar uma cadeia carbônica grande, o ácido linoléico, devido as suas insaturações, também possui maior área por molécula do que ácidos graxos saturados (KANICKY e SHAH, 2002).

Outro fator que poderia influenciar a altura de leito seria o efeito *swelling* da resina, mudança de volume que ocorre quando a resina é colocada em contato com um solvente. No entanto, as amostras de resina usadas na determinação da curva de ruptura já tinham

passado pelo pré-tratamento com o solvente. Uma expansão do leito pode ser observada durante o pré-tratamento da resina original com isopropanol.

5.5 Evaporação do solvente

O teor de solvente da miscela antes da evaporação e o resultante dos tratamentos aplicados é mostrado na Tabela 5.15.

Tabela 5.15– Teor de solvente da miscela antes e após tratamentos aplicados.

Tratamento	Teor de solvente (%)
Miscela antes da evaporação	57,49 ± 0,06
Condições: 80 °C/ 500 mmHg - 85 °C/ 350 mmHg - 90 °C/ 200 mmHg 560g – 105 min	4,02 ± 0,09
Condições: 120 °C/ 170 mmHg 200g – 29 min	1,0 ± 0,1

Os resultados mostram que os tratamentos aplicados conseguiram reduzir significativamente o teor de solvente. No entanto, a utilização de temperaturas acima de 100 °C, mesmo menor tempo, possibilitou maior eliminação do solvente.

Paraíso et al. (2003) descreveu as condições utilizadas na evaporação de solvente da indústria de óleo da COAMO, a partir da miscela obtida na extração do óleo. A evaporação ocorre com dois evaporadores em série, atuando com pressão de 300 mmHg. No primeiro a miscela entra com aproximadamente 26 % de óleo e sai com 50 °C e 65 % de óleo. No segundo evaporador a miscela atinge 119,8 °C e uma concentração mássica em óleo em torno de 98 %. Após isso, a miscela passa por um *stripping* do hexano, em contato direto com o vapor d'água a uma pressão e a uma temperatura de aproximadamente 4,0 kgf/cm² e de 180 °C, respectivamente.

Deste modo, utilizando temperatura de 120 °C e pressão de 170 mmHg, condições próximas da indústria no segundo evaporador, conseguiu-se obter teor de solvente menor que o encontrado para o hexano, neste caso de 2 %. No entanto, este valor ainda pode

ser considerado alto e poderia ser reduzido pela utilização de *stripping* ou ainda na etapa de desodorização, que é realizada durante a sequência de etapas do refino de óleos.

5.6 Caracterização das amostras

As composições em ácidos graxos do óleo de soja degomado, do mesmo após o processo de desacidificação com troca iônica e do desacidificado por refino químico recebido da indústria são mostradas na Tabela 5.16. Outras propriedades destes mesmos óleos são mostradas na Tabela 5.17.

Este estudo foi realizado para verificar a influência do processo sobre a qualidade do produto e compará-lo ao óleo de soja industrial desacidificado por refino químico.

Como podemos observar, a composição em ácidos graxos permaneceu muito semelhante independentemente do processo de desacidificação empregado. Além disso, todos os óleos apresentaram composição dentro das especificações do CODEX ALIMENTARIUS (2011).

Quanto às outras análises, podemos observar que todas também apresentaram valores dentro das especificações do CODEX ALIMENTARIUS (2011). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA - RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005) segue aos requisitos de composição estabelecidos na norma do CODEX ALIMENTARIUS e determina valores máximos de acidez (0,3 g de ácido oléico/100g) e peróxido (10 meq O₂/Kg). Deste modo, as amostras também estão de acordo com as especificações da legislação brasileira, mesmo sem os óleos terem passado por todas as etapas do refino.

A desacidificação por troca iônica reduziu consideravelmente a porcentagem de ácidos graxos livres, demonstrando a eficiência do processo. No entanto, outros compostos mostraram também ser removidos pela resina de troca iônica estudada. Entre estes se encontram fosfolipídios e peróxidos. Estes compostos apresentam moléculas, com pelo menos parte da estrutura polar, que possuem afinidade pela resina. Segundo Dorfner (1991), moléculas mais polares possuem uma forte tendência de solvatação dos íons. Além disso, a água acumulada na resina torna um ambiente mais hidrofílico nos poros, de modo que, espécies polares tendem a ser mais atraídas para a resina. A força de atração é maior em solventes mais apolares (HELFFERICH, 1962). A redução no teor de fosfolipídios e peróxidos torna-se uma vantagem do processo, pois estes compostos não são desejados para a comercialização do óleo.

Tabela 5.16 – Caracterização em ácidos graxos do óleo de soja degomado, neutro por troca iônica e neutro por refino químico.

Ácido graxo	MM (g/mol)	Óleo degomado	Óleo neutro por troca iônica	Óleo neutro por refino químico	CODEX ALIMENTARIUS (2011)	
		% molar	% molar	% molar	% molar	
Mirístico	C14:0	228,38	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	ND-0,2
Pentadecanóico	C15:0	242,40	0,06 ±0,02	0,06 ± 0,01	0,042 ± 0,007	
Palmitico	C16:0	256,43	11,85 ± 0,02	11,68 ± 0,01	11,79 ± 0,02	8,0-13,5
Palmitoléico	C16:1	254,42	0,11 ±0,02	0,095 ± 0,001	0,099 ± 0,001	ND-0,2
Margárico	C17:0	270,46	0,11 ± 0,02	0,093 ± 0,003	0,095 ± 0,002	ND-0,1
Margaroléico	C17:1	268,44	0,069 ± 0,007	0,06 ± 0,01	0,062 ± 0,005	ND-0,1
Esteárico	C18:0	284,49	3,92 ± 0,02	3,923 ± 0,007	3,815 ± 0,008	2,0-5,4
Oléico	C18:1	282,47	28,38 ± 0,02	28,41 ± 0,02	27,6 ± 0,1	17-30
Linoléico	C18:2	280,45	48,477 ± 0,009	48,65 ± 0,02	49,3 ± 0,1	48,0 -59,0
Linolênico	C18:3	278,44	5,719 ± 0,005	5,73 ± 0,02	5,93 ± 0,04	4,5-11,0
Araquídico	C20:0	312,54	0,368 ± 0,001	0,372 ± 0,003	0,362 ± 0,003	0,1-0,6
Eicosenóico	C20:1	310,53	0,23 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,03	ND-0,5
Behênico	C22:0	340,60	0,433 ± 0,002	0,432 ± 0,005	0,428 ± 0,003	ND-0,7
Lignocérico	C24:0	368,65	0,16 ± 0,02	0,151 ± 0,002	0,17 ± 0,04	ND-0,5

MM = massa molar;

Cx:y, x é o número de carbonos e y é o número de duplas ligações;

ND = não detectável, definido como $\leq 0,05$ %

Tabela 5.17 – Caracterização do óleo de soja degomado, neutro por troca iônica e neutro por refino químico.

Análise		Óleo degomado	Óleo neutro por troca iônica	Óleo neutro por refino químico	CODEX ALIMENTARIUS (2011)
Teor de ácidos graxos livres (g de ácido oléico/100g)		2,19 ± 0,02 ^a	0,039 ± 0,001 ^b	0,20 ± 0,01 ^c	Máximo 0,3
Teor de fósforo (mg/Kg)		47 ± 4 ^a	21,6 ± 0,9 ^b	15,7 ± 0,2 ^c	-
Índice de peróxido (meq O ₂ /Kg)		5,3 ± 0,2 ^a	3,9 ± 0,3 ^b	8,8 ± 0,2 ^c	Máximo 10
Índice de iodo calculado		124,48 ± 0,04 ^a	124,80 ± 0,05 ^b	125,8 ± 0,2 ^c	124-139
Índice de saponificação calculado (mg KOH/g)		192,67 ± 0,07 ^a	192,60 ± 0,06 ^b	192, 61 ± 0,01 ^c	189-195
Teor de tocoferóis (mg/Kg)	Alfa	291 ± 13 ^a	134 ± 2 ^b	55 ± 1 ^c	9-352
	Beta	33 ± 1 ^a	29,5 ± 0,6 ^b	33 ± 2 ^a	ND-36
	Gama	1880 ± 48 ^a	769 ± 15 ^b	1368 ± 57 ^c	89-2307
	Delta	280 ± 3 ^a	83 ± 2 ^b	263 ± 11 ^c	154-932
	Total	2484 ± 62 ^a	1015 ± 16 ^b	1718r ± 62 ^c	600-3370
Cor Lovibond	Vermelho	9,8 ± 0,2 ^a	10,5 ± 0,4 ^a	6,7 ± 0,6 ^b	-
	Amarelo	72 ± 4 ^a	70,00 ± 0,00 ^a	30,00 ± 0,00 ^c	-

ND = não detectável, definido como ≤ 0,05 %

* Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Também se observou a redução no teor de tocoferóis. Em relação ao óleo degomado, foi observada uma diminuição maior no teor de δ -tocoferol (70,24 %) seguido de γ -tocoferol (59,15 %) e α -tocoferol (53,94 %) e uma pequena diminuição de β -tocoferol (11,09 %). Os tocoferóis apresentam certa acidez, embora muito fraca. Desta forma, eles podem formar sais com diferentes resinas básicas aniônicas fortes, e, portanto, ligar-se às resinas (QUEK, CHU e BAHARIN, 2007). A separação de tocoferóis utilizando resina de troca iônica foi estudada por Kijima et al. (1964), Kijima e Nakamura (1968), Bartok et al. (2005) e Top et al. (1993). A remoção de tocoferóis representa uma perda nutricional. Um estudo maior pode ser realizado sobre a remoção de tocoferóis pela resina estudada neste trabalho, sendo que desta forma os mesmos podem também ser recuperados.

O índice de iodo, que representa a medida de insaturação de um óleo, apresentou um aumento estatisticamente significativo após a desacidificação por troca iônica. No entanto, a diferença foi muito pequena. O índice de saponificação e a cor não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de óleo antes e após o processo por troca iônica. A resina de troca iônica é capaz de remover compostos coloridos (RODRIGUES et al., 2000), mas com a presença do ácido graxo livre ocorreu a remoção preferencial deste soluto.

O teor de fósforo, representando o conteúdo de fosfolipídios no óleo, também foi menor para o óleo desacidificado com hidróxido de sódio, sendo encontrado um valor um pouco inferior ao encontrado para o óleo desacidificado por troca iônica. A cor também se apresentou com intensidade menor para o óleo desacidificado por refino químico, demonstrando ter este processo maior capacidade clarificante que a desacidificação por troca iônica.

O teor de tocoferóis diminuiu para este óleo em comparação ao degomado, sendo a diminuição maior em α -tocoferol (81,25 %) e menor em β -tocoferol (0,39 %). No entanto, manteve um teor de tocoferóis maior que o óleo desacidificado por troca iônica.

Sabe-se que os sabões formados durante a desacidificação por refino químico têm os efeitos combinados de purificação, degomagem e parcial descoloração dos óleos (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005). Também pode ocorrer a perda de compostos nutricionais, como tocoferóis (EL-MALLAH et al., 2011; ALPASLAN, TEPE e SIMSEK, 2001).

O teor de peróxido e índice de iodo se apresentaram maiores para o óleo desacidificado por refino químico.

6 CONCLUSÕES

A resina, após o pré-tratamento realizado na coluna de leito fixo com isopropanol, apresentou capacidade de troca iônica praticamente igual à que a mesma teria em meio aquoso, sendo que o teor de água na resina foi diminuído consideravelmente.

Com os ensaios de ruptura, realizados por meio do planejamento experimental, obteve-se menores tempos de ruptura para maiores valores de vazão e acidez na corrente de alimentação, sendo também observada nestes casos uma curva de ruptura mais próxima da vertical. Para todas as condições estudadas de vazão e acidez na alimentação obtiveram-se valores altos de eficiência de recuperação do soluto, demonstrando que a resina tem alta afinidade pelo ácido, removendo-o de forma satisfatória até o momento da ruptura. A eficiência de utilização do leito diminuiu com o aumento da vazão utilizada, mas não mostrou ser afetada pela acidez da alimentação. A análise estatística mostrou que o modelo encontrado de eficiência de utilização do leito em função da vazão de alimentação é válido, apresentando um valor alto de coeficiente de determinação. O resultado dos experimentos de validação do planejamento experimental mostrou boa concordância com o valor predito pelo modelo, apresentando um erro relativo de no máximo 2%.

Com as curvas de ruptura para o óleo, observou-se que uma pequena adsorção física pode ocorrer no início da operação, porém, rapidamente o teor de óleo aumenta, indicando que este é eliminado na corrente de saída. Quanto ao comportamento da água durante o processo, em geral obtiveram-se teores na corrente de saída próximos aos teores gerados pela troca iônica, sugerindo que uma pequena quantidade água inicialmente acumulada na resina é também liberada durante o processo.

Para a evaporação do solvente, observou-se que uma temperatura relativamente baixa (120 °C) e vácuo de 170 mmHg foram suficientes para removê-lo até a quantidade residual de (1 %) no óleo.

O óleo de soja degomado, o mesmo após o processo de desacidificação por troca iônica e o óleo após a desacidificação por refino químico tiveram suas características físico-químicas avaliadas. Todos os óleos apresentaram composição dentro das especificações do CODEX ALIMENTARIUS (2011) e ANVISA (2005). O teor de ácidos graxos livres foi consideravelmente diminuído pela troca iônica. As principais diferenças

foram observadas quanto ao teor de fósforo, peróxidos e tocoferóis, sendo estes diminuídos pelo contato com a resina de troca iônica. O óleo desacidificado pelo refino químico apresentou maior teor de tocoferóis e peróxidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modelagem do processo em leito fixo, com os dados obtidos das curvas de ruptura;
- Estudo do emprego de outros solventes e mistura de solventes, como por exemplo, um álcool com hexano, no processo de desacidificação do óleo de soja por resina de troca iônica;
- Estudo do aumento da pressão no processo em leito fixo, visando a utilização de temperatura mais alta, mas sem risco de perda de solvente por evaporação;
- Estudo do comportamento da remoção de tocoferóis pela resina Amberlyst A26 OH;
- Estudo da regeneração da resina de troca iônica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, 2011. Disponível em: < www.abiove.com.br >. Acesso em: 26/11/2011.

AGUDO, J. A. G.; CUBERO, M.T.G.; BENITO, G.G.; MIRANDA, M.P. Removal of coloured compounds from sugar solutions by adsorption onto anionic resins: equilibrium and kinetic study. *Separation and Purification Technology*, v. 29, p. 199–205, 2002.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 599–613, 2004.

ALPASLAN, M.; TEPE, S.; SIMSEK, O. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 36, p. 737-739, 2001.

ANASTHAS, H. M.; GAIKAR, V. G. Adsorption of acid on ion exchange resin in nonaqueous conditions. *Reactive and Functional Polymers*, v. 47, p.23-35, 2001.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; CANIZARES, P.; RODRIGUEZ, J.F.; GRACIA, I. Potassium removal from water – methanol – polyol mixtures by ion exchange on amberlite 252. *Chemical Engineering Journal*, v. 66, p. 137-147, 1997.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005 – Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. *Diário Oficial da União*, Brasília, 23 de Setembro de 2005.

AOCS – American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 6th edition. AOCS Press: Champaign, 2009.

ARAÚJO, M.O.D. Adsorção de albumina de soro bovino em resinas trocadoras de íons. 1998. 85 f. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion Exchange Resins, D2187-77. Philadelphia, 1977.

AUED-PIMENTEL, S.; KUMAGAI, E. E.; KUS, M. M. M.; CARUSO, M. S. F.; TAVARES, M.; ZENEBON, O. Ácidos graxos trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo, Brasil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n.3, p. 646-651, 2009.

BACHMANNA, R. T.; WIEMKENA, D.; TENGKIAT, A. B.; WILICHOWSKIC, M. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. *Separation and Purification Technology*, v. 75, p. 303–309, 2010.

BAKER, E. C.; SULLIVAN, D. A. Development of a pilot plant for extraction of soyflakes with aqueous iso-propyl alcohol. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 60, p. 1271–1277, 1983.

- BARRETO JÚNIOR, A. G.; BISCAIA JUNIOR, E. C.; VEIGA JUNIOR, V. F.; PINTO, A. C.; CARVALHAES, S. F.; MACIEL, M. A. M. Cromatografia de troca-iônica aplicada ao isolamento da fração ácida do óleo de copaíba (*copaifera multijuga*) e da sacaca (*croton cajucara*). Química Nova, v. 28, n. 4, p. 719-722, 2005.
- BARTOK, L.; HILALY, A.; SCHUETTE, C. M.; SHUKLA, R. Process for separation of tocopherols. United States Patent 6867308B2, 15/03/2005.
- BELTER, P. A. ; CUSSLER, E.L.; HU, W. Bioseparations: downs tream processing for biotechnology. New York: John Wiley & sons, 1988, 368 p.
- BENITEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C.G. Removal of iron, copper and magnese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. Analytica Chimica Acta, v.458, p. 197-202, 2002.
- BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Purification of biodiesel from used cooking oils. Applied Energy, v. 88, p. 3625–3631, 2011.
- BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN R. New approaches in deacidification of edible oils - a review. Journal of Food Engineering, v. 69, p. 481–494, 2005.
- BINDER, T. P.; LEE, I. Processes of improving the quality of oil and products produced therefrom. United States Patent 7867538 B2, 11/01/2011.
- BUCK, D. F. Food Additive User's Handbook. London: Blackie, 1991. 286 p.
- CÁRDENAS, M.S.; BALLESTEROS, E.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Sequential determination of triglycerides and free fatty acids in biological fluids by use of a continuous pretreatment module coupled to a gas chromatograph. Analytical Biochemistry, v. 222, p. 332-341, 1994.
- CARLSON, K.F. Deodorization. In: HUI, Y.H. Bailey's Industrial Oil and Fat Products.5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p.339-391, 1996.
- CLEENEWERCK, B.; DIJKSTRA, A. J. The total degumming process - theory and industrial application in refining and hydrogenation. Fat Science Technology, v. 94, p. 317-322, 1992.
- CODEX ALIMENTARIUS. CODEX STAN 210-1999 (Alterado 2005, 2011) – Codex standard for named vegetable oils. Disponível em: <www.codexalimentarius.net>. Acesso em: 01/12/2011.
- CREN, E. C. Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica. 2009. 402 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- CREN, E. C. Recuperação de Ácidos Graxos Livres em Resina de Troca Iônica. 2005. 159 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CREN, E. C.; CARDOZO FILHO, L.; SILVA, E. A.; MEIRELLES, A. J. A. Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin. Separation and Purification Technology, v. 69, p. 1-6, 2009.
- CREN, E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption Isotherms for oleic acid removal from ethanol + water solutions using the strong anion exchange resin Amberlyst A26 OH. J. Chem. & Eng. Data, v. 50, p. 277, 2005.

- CREN, E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Processo de desacidificação de óleos vegetais por resina de troca iônica para fins alimentícios e método para a produção de biodiesel. n. PI 018100009310, 2010.
- CREN, E. C.; MORELLI, A. C.; SANCHES, T.; RODRIGUES, C. E.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption Isotherms for Removal of Linoleic Acid from Ethanolic Solutions Using the Strong Anion Exchange Resin Amberlyst A26 OH. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 2563-2566, 2010.
- CRUZ, M.J. Adsorção de insulina em resina trocadora de íon utilizando leitos fixos e fluidizados. 1997. 118 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- DORFNER, K. Ion Exchangers. Berlin: Walter de Gruyter, 1991. 1495 p.
- DORFNER, K. Ion Exchangers: Properties and Applications. Michigan : Ann Arbor Science, 1973. 317 p.
- DUMONT, M.; NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Research International*, v. 40, p. 957–974, 2007.
- EDWIN, V.C.; DORNIER, M.; RUALES, J.; VAILLANT, F.; REYNES, M. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. *Journal of Food Engineering*, v. 57, p. 199 – 207, 2003.
- EL-MALLAH, M. H.; EL-SHAMI, S. M.; HASSANIEN, M. M. M.; ABDEL-RAZEK, A. G. Effect of chemical refining steps on the minor and major components of cottonseed oil. *Agriculture And Biology Journal Of North America*, v. 2, n. 2, p. 341-349, 2011.
- ERICKSON, D. R.; PRYDE, E. H; BREKKE, O. L.; MOUNTS, T. L.; FALB, R. A. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization. St. Louis ; Champaign: Soyoil: AOCS, 1987. p. 598.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2011. OECD – FAO Agricultural Outlook 2010-2019. Disponível em: < www.fao.org >. Acesso em: 26/11/2011.
- FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*, v. 115, p. 933-938, 2009.
- FARIA, E. A.; LELES, I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, v. 27, p. 00-00, 2002.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. Princípios das operações unitárias. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670 p.
- GAIKAR, V.G.; MAITI, O. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ionexchange resins. *Reactive and Functional Polymers*. n. 31, p. 155-164, 1996.
- GAN, M.; PAN, D.; MA, L.; YUE, E.; HONG, J. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 1, p. 83-87, 2009.
- GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; J.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative

solvents for the extraction of oil-I soybean. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 38, p. 369–375, 2003.

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. P.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

GUTFINGER, T.; LETAN, A. Quantitative Changes in Some Unsaponifiable Components of Soya Bean Oil due to Refining. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 25, p. 1143–1147, 1974.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, p. 203-212, 2005.

HAMDAOUI, O. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 737–746, 2009.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. F. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*. 6.ed. v. 2, New Jersey: Wiley Interscience, p. 577-655, 2005.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. F. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*. 6.ed. v. 2, New Jersey: Wiley Interscience, p. 577-655, 2005.

HELFFERICH, F. *Ion Exchange*. New York: McGraw – Hill Book Company inc., 1962. 624p.

HORNSTRA, G. Al.; v HOUWELINGEN, M. D. M.; FOREMAN-VAN A. C.; DRONGELEN, M.M.H.P. Essential fatty acids in pregnancy and early human development. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, v. 61, n. 1, p. 57-62, 1995.

HYEONG, L.Y.; BONG, M.G. Removing method of free fatty acid in oils and fats. *Kr n. PI* 20010002402, 15/01/2001.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternate solvents for oil extraction. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 60, p. 181A–191A, 1983.

JOHNSON, R. L.; CHANDLER, B. V. Ion exchange and adsorbent resins for removal of acids and bitter principles from citrus juices, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 36, p. 480–484, 2006.

JUANG, R.S.; LIN, S.H.; TSAO, K.H. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 269, p. 46-52, 2004.

KANICKY, J. R.; SHAH, D. O. Effect of degree, type and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 256, p. 201–207, 2002.

KIJIMA, S.; NAITO, K.; MORI, T. Purification process of tocopherol containing materials. *United States Patent* 3122565, 25/02/1964.

KIJIMA, S.; NAKAMURA, T. Method of isolating and refining tocopherol homologues. *United States Patent* 3402182, 17/09/1968.

- KRISHNA, A. G. G; KHATOON, S.; SHIELA, P. M.; SARMANDAL, C. V.; INDIRA, T. N.; MISHRA, A. Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 78, n. 2, p. 127-131, 2001.
- KUNIN, R.; MYERS, R.J. *Ion Exchange Resins*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1952, 212p.
- LEE, I.; KUAN, Y.; CHERN, J. Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 241–249, 2008.
- LEE, I.; PFALZGRAF, L. M. Light-color plant oils and related methods. United States Patent 7 638 644 B2, 29/12/2009.
- LEE, J.W.; KWON, T.O.; MOON, I.S. Adsorption of monosaccharides, disaccharides and maltooligosaccharides on activated carbon for separation of maltopentaose. *Carbon*, v. 42, p. 371-380, 2004.
- LUSAS, E. W.; WATKINS, L. R.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol to be tested as solvent. *Inform*, v. 2, p. 970–973, 1991.
- MAY, C.Y.; HAN, N.M. Method for extracting and isolating minor component from vegetable oil. Jp n. PI 200411175805, 24/06/2004.
- MOYAD, M. A. An introduction to dietary/supplemental omega-3 fatty acids for general health and prevention: part I. *Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations*, v. 23, n. 1, p. 28-35, 2005.
- NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, p. 295–299, 1996.
- O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 2 ed. Lancaster: Technomic, 2004. 592 p.
- OK, C. E.; HWAN, K. I. Production of decolorized sesame oil using active acid clay. Kr n. PI 20040070383, 09/08/2004.
- OLANSKY, A. S.; RADFORD, T.; CARLSON, S. G.; BERTERA, E. A. Method for removing contaminants from essential oils. United States Patent 0286134 A1, 21/12/2006.
- PAN, B. C.; MENG, F. W.; CHEN, X. Q.; PAN, B. J.; LI, X. T.; ZHANG, W. M.; ZHANG, X.; CHEN, J. L.; ZHANG, Q. X.; SUN, Y. Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. B124, p. 74–80, 2005.
- PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; ZEMP, R. J. Destilação da Micela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, n. 3, p. 459-467, 2003.
- PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. Purificação de óleos vegetais por extração com CO₂ supercrítico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17, n.4, p. 380-383, 1997.
- PIOCH, D., LARGUE`ZE, C., GRAILLE, J., AJANA, H., ROUVIERE, J. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. *Industrial Crops and Products*, v. 7, p. 83-89, 1998.

- PRYOR, W. A. Vitamin E and heart disease: basic science to clinical intervention trials. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 28, n. 1, p. 141–164, 2000.
- QUEK, S. Y.; CHU, B. S.; BAHARIN, B. S. Commercial extraction of vitamin E from food sources. In: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R. *The encyclopedia of vitamin E*. Cambridge: CAB International, p. 140-152, 2007.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. Part-IV: solubilities of vegetable oils in aqueous 2 propanol. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 34, p. 401–404, 1957.
- RODRIGUES, M. V. N.; RODRIGUES, R. A. F.; SERRA, G. E.; ANDRIETTA, S. R.; FRANCO, T. T. Produção de xarope de açúcar invertido obtido por hidrólise heterogênea, através de planejamento experimental. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 20, n. 1, p. 103-109, 2000.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos*. 2ª ed. Campinas: Cárita, 2009. 358p.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: J. Wiley & Sons, 1984.
- SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; ADSULE, R. N.; KADAM, S. S. *World Oilseeds: Chemistry, technology, and utilization*. New York: AVI Book, 1992. 554 p.
- SAMUELSON, O. *Ion exchange separations in analytical chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1963. 474p.
- SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SINGH, B. P. N. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. *Biosystems engineering*, v. 97, p. 209-217, 2007.
- SILVA, E. M.; POMPEU, D. R.; LARONDELLE, Y.; ROGEZ, H.; Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an experimental design methodology, *Separation and Purification Technology*, v. 53, p. 274–280, 2007.
- SILVA, S. M.; ROCCO, S. A.; SAMPAIO, K. A.; TAHAM, T.; SILVA, L. H. M.; CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Validation of a method for simultaneous quantification of total carotenes and tocopherols in vegetable oils by HPLC. *Food Chemistry*, v. 129, p. 1874–1881, 2011.
- SIMOPOULOS, A. P. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, v. 56, n. 8, p. 365-379, 2002.
- SINGH, T.S.; PANT, K.K. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. v. 48, p. 288-296, 2006.
- SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2130–2132, 2011.
- SRIDHAR, P.; SATRI, N.V.S.; MODAK, J.M.; MUKHERJEE, A.K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. *Chemical Engineering & Technology*, v.17, n. 6, p. 422 – 429, 1994.

STAUFFER, C. E. Fats and Oils. St. Paul : Eagan, 1996. 149p.

TOP, A. G. M.; LEONG, L. W.; ONG, A. S.H.; KAWADA, T.; WATANABE, H.; TSUCHIYA, N. Production of high concentration tocopherols and tocotrienols from palm-oil by-products. United States Patent 5190618, 02/03/1993.

USDA, United States Department of Agriculture, 2011. Disponível em: <www.fas.usda.gov>. Acesso em: 26/11/2011.

VÁZQUEZ, G.; ALONSO, R.; FREIRE, S.; GONZALEZ-ALVAREZ, J.; ANTORRENA, G. Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a *Pinus pinaster* bark packed bed. Journal of Hazardous Materials, V. B133, p. 61-67, 2006.

WANG, J.; CHANG, J.; FAN, J. Catalytic esterification of bio-oil by ion exchange resins. Journal of fuel chemistry and technology, v. 38, n. 5, p. 560-564, 2010.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. Fuel Processing Technology, v. 90, p. 422–427, 2009.

WHELAN, J. The health implications of changing linoleic acid intakes. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids, v. 79, n. 3-5, p. 165-167, 2008.

WILSON, T. A.; NICOLOSI, R. J.; WOOLFREY, B.; KRITCHEVSKY, D. Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol ester accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. The Journal of Nutritional Biochemistry, v.18, n. 2, p. 105-112, 2007.

YE, X.; YOSHIDA, S.; NG, T.B. Isolation of lactoperoxidase / lactoferrin / α -lactalbumin / β -lactoglobulin B and β -lactoglobulin A from bovine rennet whey using ion exchange chromatography. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, v. 32, p. 1143-1150, 2000.

YUKITAKA, H.; KATSURO, N. Method for purifying oil and oil purifier therefore. Jp n. PI 2002332491, 22/11/2002.

ANEXOS

Tabela A1 – Dados de ruptura para o ensaio 1, com 2,98% de acidez no óleo e vazão de 3,6 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0152$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4953$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,161 \pm 0,001$	0,000
10,50	0,007	0,351	$0,715 \pm 0,007$	0,097
20,50	0,007	0,581	$0,71 \pm 0,02$	0,097
40,50	0,008	0,813	$0,50 \pm 0,02$	0,097
51,01	0,006	0,877	$0,322 \pm 0,005$	0,097
71,00	0,010	0,943	$0,253 \pm 0,003$	0,097
90,02	0,011	0,967	$0,231 \pm 0,002$	0,097
110,41	0,011	0,979	$0,220 \pm 0,002$	0,097
122,42	0,023	0,982	$0,224 \pm 0,002$	0,095
131,13	0,062	0,992	$0,210 \pm 0,002$	0,092
141,00	0,157	0,990	$0,213 \pm 0,004$	0,082
151,00	0,277	0,991		
171,00	0,527	0,992		
191,00	0,741	0,993		
211,00	0,877	0,999	$0,189 \pm 0,001$	0,012
231,00	0,941	1,003		
251,00	0,966	0,997		
291,08	0,980	1,007	$0,188 \pm 0,002$	0,002
311,00	0,984	1,002		
351,08	0,984		$0,163 \pm 0,003$	0,002
371,00	0,993	1,004	$0,171 \pm 0,002$	0,001
411,06	0,993	1,005		
462,35	0,997	1,001	$0,168 \pm 0,001$	0,000
481,70	0,999	1,004		
521,23	0,998	1,005	$0,175 \pm 0,003$	0,000
571,03	0,997		$0,164 \pm 0,003$	0,000
610,78	0,998		$0,167 \pm 0,001$	0,000

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0001 a 0,0047; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,001 a 0,011

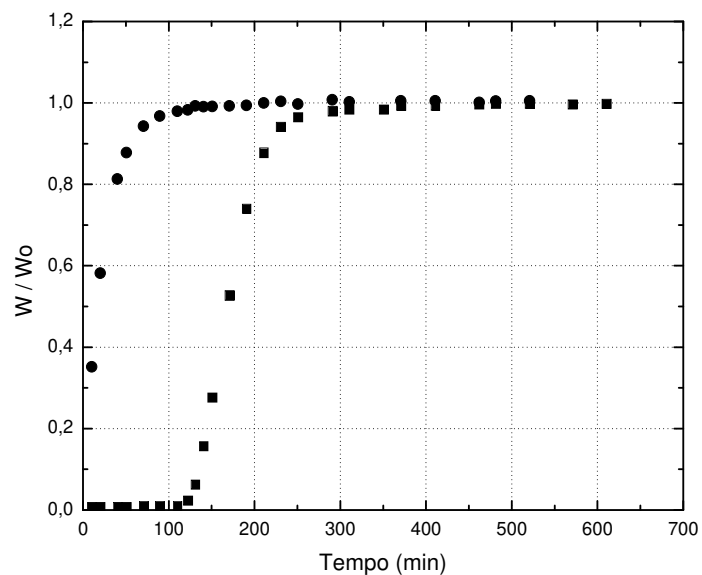


Figura A1 – Curva de ruptura para o ensaio 1, com 2,98 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para óleo.

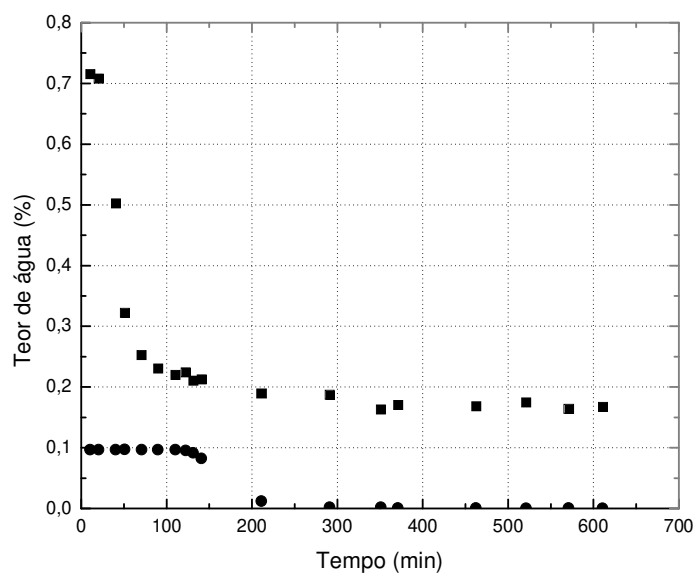


Figura A2 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 1, com 2,98 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A2 – Dados de ruptura para o ensaio 2, com 7,04% de acidez no óleo e vazão de 3,6 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0365$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{oil}=0,4842$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{oil}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,13 \pm 0,02$	0,000
10,12	0,008	0,297	$0,40 \pm 0,02$	0,233
20,00	0,008	0,518	$0,31 \pm 0,02$	0,233
40,00	0,009	0,805	$0,257 \pm 0,006$	0,233
50,10	0,009	0,882	$0,221 \pm 0,005$	0,233
60,00	0,009	0,908	$0,22 \pm 0,01$	0,233
70,00	0,011			
80,00	0,054	0,962	$0,223 \pm 0,005$	0,222
90,00	0,218			
100,00	0,416	0,980	$0,271 \pm 0,005$	0,135
110,03	0,605			
120,00	0,743	0,991	$0,237 \pm 0,007$	0,059
130,00	0,846			
140,00	0,908	0,994	$0,183 \pm 0,009$	0,021
150,00	0,941			
160,00	0,955	1,000	$0,160 \pm 0,007$	0,010
170,28	0,965	1,000	$0,143 \pm 0,003$	0,008
180,32	0,970	1,000	$0,130 \pm 0,003$	0,007
190,03	0,970			
200,00	0,976		$0,128 \pm 0,007$	0,005
210,06	0,977			
220,00	0,979	1,000	$0,126 \pm 0,008$	0,005
240,00	0,978	0,999	$0,125 \pm 0,004$	0,005
260,00	0,978			
280,00	0,979			
290,00	0,979			
300,00	0,980			
320,00	0,982			
340,02	0,982			
360,00	0,981			
380,00	0,982			

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0002 a 0,0072; ($\Delta(W_{ol}/W_{oil})$) = 0,0005 a 0,023

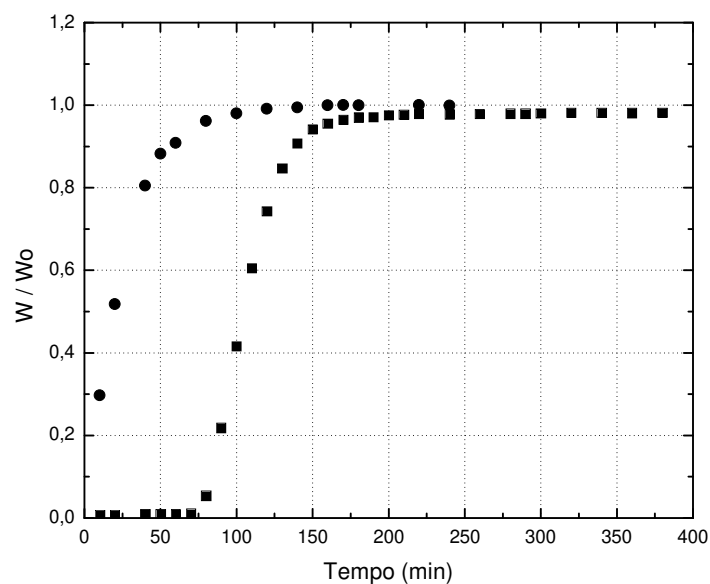


Figura A3 – Curva de ruptura para o ensaio 2, com 7,04 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para óleo.

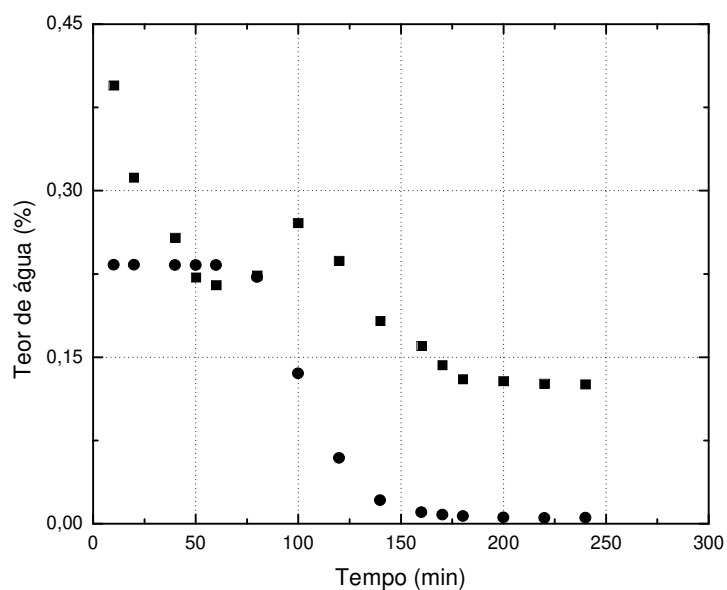


Figura A4 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 2, com 7,04 % de acidez e vazão de 3,6 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A3 – Dados de ruptura para o ensaio 3, com 2,98% de acidez no óleo e vazão de 8,9 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0152$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,5048$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,160 \pm 0,000$	0,000
10,06	0,011	0,685	$0,3052 \pm 0,0003$	0,097
20,00	0,012	0,853	$0,249 \pm 0,001$	0,097
30,00	0,012	0,905	$0,230 \pm 0,001$	0,097
40,00	0,014	0,935	$0,223 \pm 0,001$	0,096
50,00	0,115	0,947	$0,213 \pm 0,004$	0,086
60,00	0,269	0,956	$0,203 \pm 0,003$	0,071
70,00	0,401	0,962	$0,194 \pm 0,001$	0,058
80,00	0,528	0,966	$0,182 \pm 0,002$	0,046
90,00	0,646	0,966	$0,178 \pm 0,004$	0,034
111,00	0,826	0,969	$0,165 \pm 0,003$	0,017
130,00	0,921	0,974	$0,162 \pm 0,001$	0,008
150,00	0,967	0,975	$0,157 \pm 0,002$	0,003
170,00	0,984	0,985	$0,156 \pm 0,003$	0,002
190,33	0,989	0,976	$0,153 \pm 0,001$	0,001
200,00	0,996	0,976	$0,156 \pm 0,002$	0,000
210,00	0,998	0,976	$0,152 \pm 0,001$	0,000
240,22	0,999		$0,160 \pm 0,002$	0,000
270,00	1,001	0,975	$0,156 \pm 0,001$	0,000
290,00	0,999	0,973	$0,156 \pm 0,002$	0,000
310,85	0,998	0,978	$0,157 \pm 0,002$	0,000
320,95	0,997		$0,156 \pm 0,001$	0,000
340,37	1,002		$0,157 \pm 0,002$	0,000

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0002 a 0,0087; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,002 a 0,007

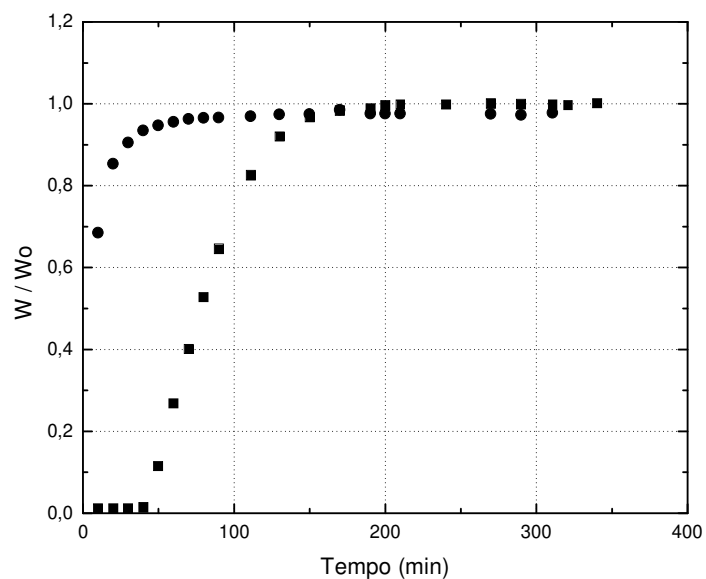


Figura A5 – Curva de ruptura para o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

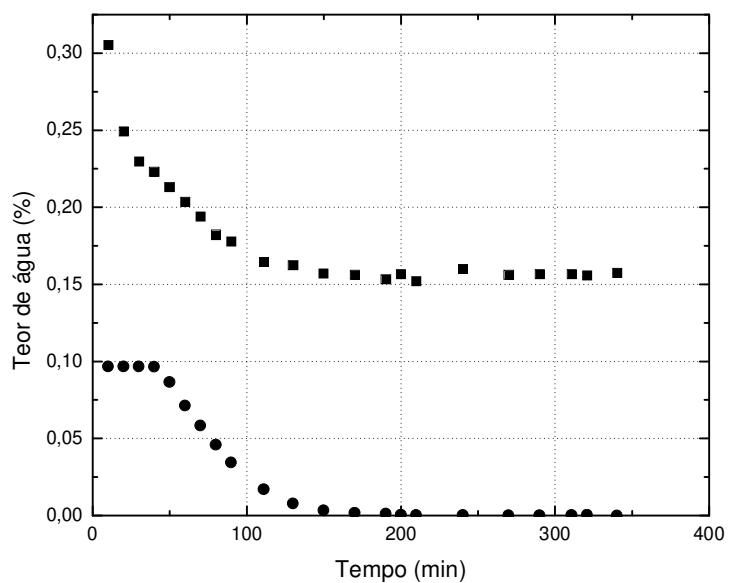


Figura A6 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 3, com 2,98 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A4 – Dados de ruptura para o ensaio 4, com 7,00% de acidez no óleo e vazão de 8,9 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0362$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4861$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,103 \pm 0,004$	0,000
10,00	0,009	0,722	$0,182 \pm 0,001$	0,231
15,00	0,010		$0,163 \pm 0,006$	0,231
20,00	0,010	0,883	$0,146 \pm 0,001$	0,231
25,00	0,011	0,907	$0,131 \pm 0,005$	0,231
30,00	0,019		$0,139 \pm 0,001$	0,229
35,00	0,085	0,933	$0,143 \pm 0,004$	0,213
40,00	0,185		$0,154 \pm 0,004$	0,189
45,00	0,295	0,952	$0,156 \pm 0,001$	0,163
50,00	0,392		$0,165 \pm 0,002$	0,140
55,00	0,480	0,968	$0,150 \pm 0,004$	0,119
60,03	0,558		$0,144 \pm 0,002$	0,101
70,00	0,693	0,982	$0,134 \pm 0,007$	0,070
80,00	0,798		$0,122 \pm 0,003$	0,046
90,00	0,872	0,991	$0,109 \pm 0,006$	0,029
100,00	0,919		$0,107 \pm 0,009$	0,018
110,00	0,939	0,998	$0,107 \pm 0,004$	0,014
120,00	0,963		$0,104 \pm 0,002$	0,008
130,00	0,972	1,001	$0,100 \pm 0,005$	0,006
140,00	0,978		$0,103 \pm 0,002$	0,005
150,00	0,982	1,005	$0,099 \pm 0,005$	0,004
154,00	0,984		$0,103 \pm 0,001$	0,004
156,83	0,984	1,022	$0,105 \pm 0,006$	0,004

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0007 a 0,0053; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,003 a 0,015

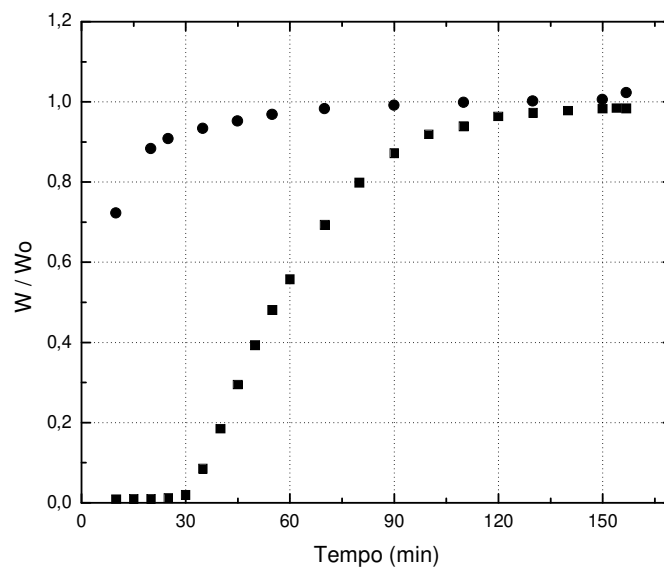


Figura A7 – Curva de ruptura para o ensaio 4, com 7,00 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

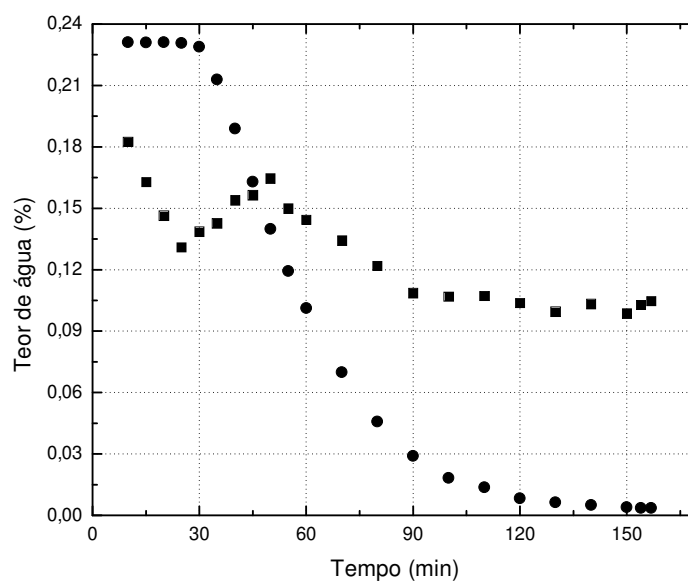


Figura A8 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 4, com 7,00 % de acidez e vazão de 8,9 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A5 – Dados de ruptura para o ensaio 5, com 2,16% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0110$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{oil}=0,4974$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{oil}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,163 \pm 0,002$	0,000
10,52	0,007	0,598	$0,305 \pm 0,001$	0,070
20,52	0,019	0,815	$0,423 \pm 0,002$	0,069
40,52	0,020	0,927	$0,237 \pm 0,004$	0,069
60,53	0,020	0,967	$0,241 \pm 0,002$	0,069
80,58	0,021	0,985		
90,56	0,044	0,988		
100,50	0,118	0,987	$0,199 \pm 0,004$	0,062
110,54	0,212			
130,54	0,409	0,997	$0,232 \pm 0,002$	0,042
150,62	0,590	0,995	$0,196 \pm 0,003$	0,029
170,51	0,742	0,998	$0,204 \pm 0,002$	0,018
190,50	0,847	0,996	$0,184 \pm 0,004$	0,011
210,53	0,919		$0,1682 \pm 0,0004$	0,006
230,51	0,957	0,997		
240,57	0,971		$0,182 \pm 0,001$	0,002
260,53	0,981	0,996	$0,242 \pm 0,004$	0,001
270,53	0,984		$0,168 \pm 0,001$	0,001
280,50	0,984	1,002		
290,50	0,988	1,000		
300,50	0,986		$0,184 \pm 0,002$	0,001
310,50	0,988	0,998		
320,53	0,990		$0,161 \pm 0,002$	0,001
340,52	0,988			
360,83	0,988	0,996	$0,177 \pm 0,001$	0,001
382,95	0,989		$0,173 \pm 0,002$	0,001
390,70	0,989	1,000		
400,53	0,989			
421,24	0,990			
442,89	0,990	0,998		
469,38	0,991	0,998		

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0002 a 0,0033; ($\Delta(W_{ol}/W_{oil})$) = 0,001 a 0,005

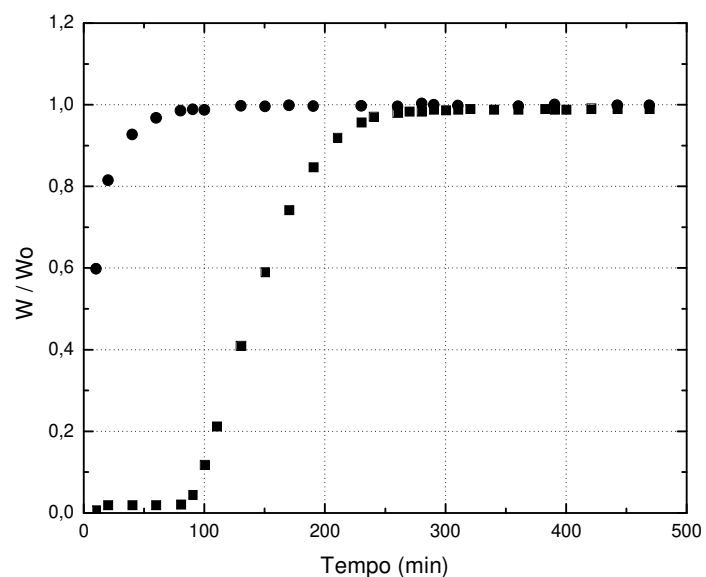


Figura A9 – Curva de ruptura para o ensaio 5, com 2,16 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

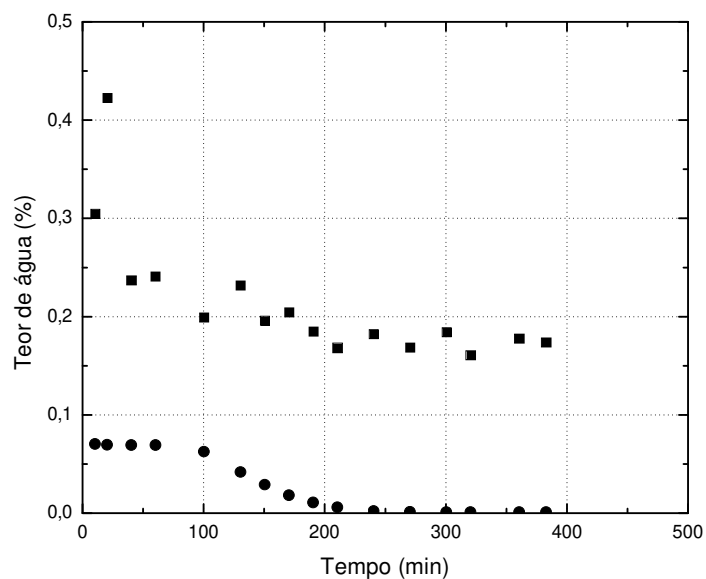


Figura A10 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 5, com 2,16 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A6 – Dados de ruptura para o ensaio 6, com 7,80% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0406$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{oil}=0,4832$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{oil}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,142 \pm 0,002$	0,000
10,50	0,007	0,584	$0,285 \pm 0,006$	0,259
15,50	0,007	0,714	$0,259 \pm 0,001$	0,259
20,50	0,007			
25,50	0,009	0,838	$0,241 \pm 0,003$	0,259
30,50	0,009			
35,50	0,009	0,884	$0,211 \pm 0,003$	0,259
40,50	0,023			
45,50	0,088	0,930	$0,247 \pm 0,003$	0,237
50,50	0,195			
55,50	0,309	0,942	$0,273 \pm 0,001$	0,178
60,50	0,417		$0,281 \pm 0,002$	0,150
70,55	0,613	0,980	$0,268 \pm 0,004$	0,099
80,53	0,764		$0,210 \pm 0,003$	0,060
90,54	0,869	1,002	$0,196 \pm 0,004$	0,033
100,56	0,922		$0,162 \pm 0,001$	0,020
110,57	0,953	0,999	$0,154 \pm 0,003$	0,012
120,50	0,962		$0,141 \pm 0,001$	0,009
130,50	0,969	0,994	$0,137 \pm 0,001$	0,008
140,78	0,972			
150,51	0,977	1,003	$0,134 \pm 0,003$	0,006
160,70	0,976			
170,53	0,976		$0,138 \pm 0,001$	0,006
180,75	0,976			
190,58	0,977		$0,140 \pm 0,004$	0,006

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0001 a 0,0042; ($\Delta(W_{ol}/W_{oil})$) = 0,002 a 0,014

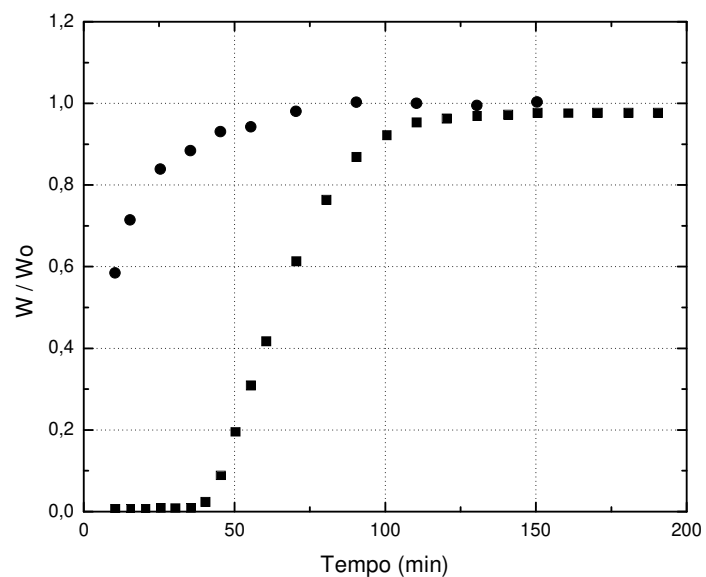


Figura A11 – Curva de ruptura para o ensaio 6, com 7,80 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

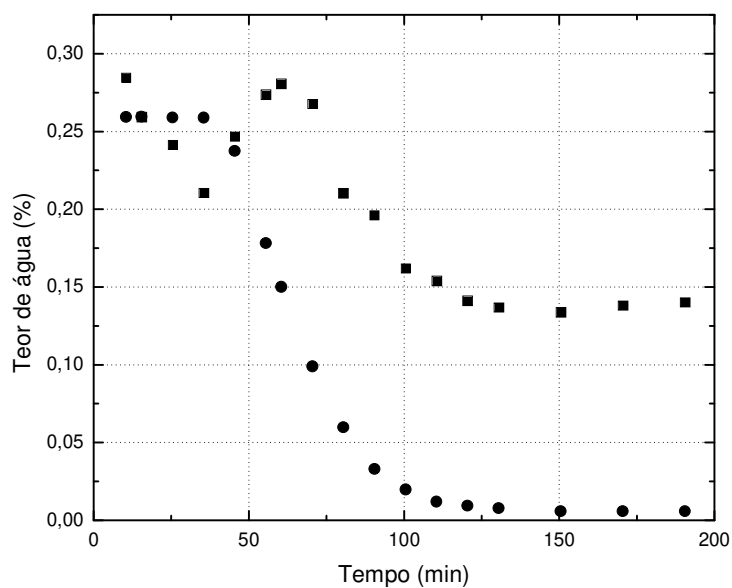


Figura A12 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 6, com 7,80 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A7 – Dados de ruptura para o ensaio 7, com 5,08% de acidez no óleo e vazão de 2,5 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0260$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4953$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,097 \pm 0,001$	0,000
10,00	0,010	0,117	$0,249 \pm 0,001$	0,166
20,06	0,010	0,237	$0,229 \pm 0,001$	0,166
40,10	0,010	0,417	$0,189 \pm 0,001$	0,166
59,94	0,010	0,564	$0,168 \pm 0,001$	0,166
80,05	0,010	0,666	$0,130 \pm 0,001$	0,166
100,17	0,011	0,840	$0,087 \pm 0,001$	0,166
120,01	0,012	0,932	$0,069 \pm 0,001$	0,166
150,00	0,015	0,957	$0,068 \pm 0,001$	0,165
170,07	0,018	0,989	$0,108 \pm 0,001$	0,165
180,18	0,038	0,989	$0,131 \pm 0,003$	0,161
190,15	0,114	0,992	$0,168 \pm 0,001$	0,148
200,08	0,234	0,992	$0,150 \pm 0,001$	0,128
210,08	0,348	0,991	$0,169 \pm 0,001$	0,109
220,05	0,476	0,993	$0,156 \pm 0,001$	0,087
230,01	0,577	0,990	$0,140 \pm 0,001$	0,070
240,00	0,663	0,994	$0,133 \pm 0,001$	0,056
250,11	0,756	0,994	$0,124 \pm 0,001$	0,040
260,23	0,812	0,995	$0,116 \pm 0,001$	0,031
270,13	0,868	0,998	$0,118 \pm 0,001$	0,022
291,80	0,920	0,990	$0,105 \pm 0,001$	0,013
310,02	0,947	1,001	$0,101 \pm 0,001$	0,009
330,05	0,956	0,998	$0,102 \pm 0,004$	0,007
350,48	0,962	1,000	$0,100 \pm 0,002$	0,006
370,22	0,961	0,998	$0,102 \pm 0,002$	0,006
380,13	0,966	1,001	$0,102 \pm 0,002$	0,006
420,03	0,970	0,999	$0,098 \pm 0,001$	0,005
450,18	0,971	1,000	$0,100 \pm 0,001$	0,005
460,00	0,971	0,994	$0,103 \pm 0,002$	0,005
490,73	0,973	0,997	$0,103 \pm 0,001$	0,004
530,30	0,970	1,003	$0,108 \pm 0,001$	0,005
590,39	0,975	0,996	$0,109 \pm 0,001$	0,004
630,09	0,975	0,999	$0,108 \pm 0,001$	0,004
710,38	0,975	0,997	$0,107 \pm 0,001$	0,004
730,03	0,978	1,003	$0,107 \pm 0,001$	0,004

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0001 a 0,0039; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,002 a 0,039

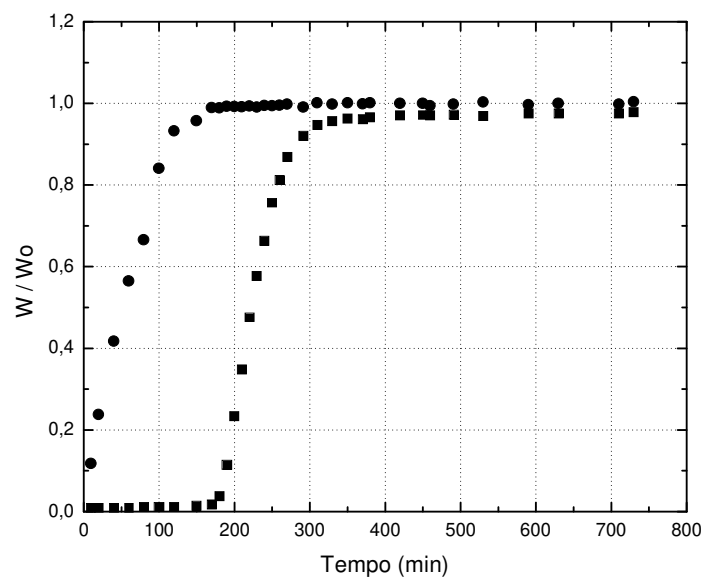


Figura A13 – Curva de ruptura para o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

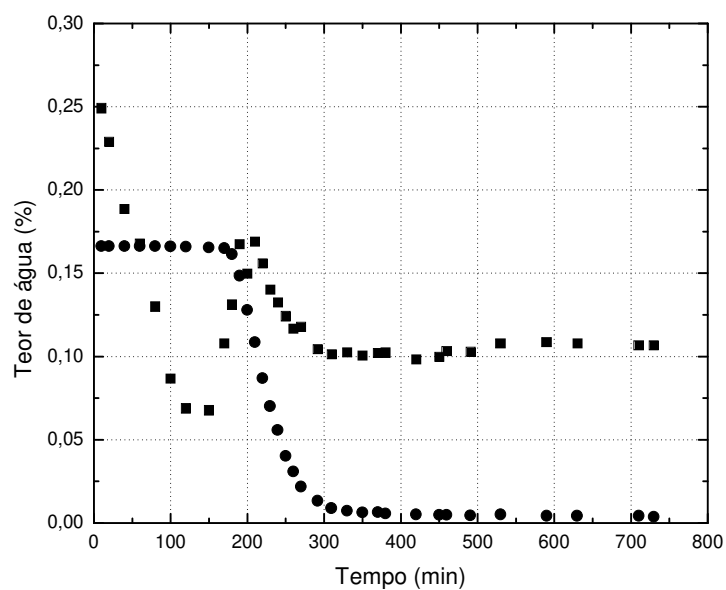


Figura A14 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 7, com 5,08 % de acidez e vazão de 2,5 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A8 – Dados de ruptura para o ensaio 8, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 10,0 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0259$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4855$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,104 \pm 0,003$	0,000
10,00	0,012	0,630	$0,198 \pm 0,001$	0,165
15,00	0,012	0,733	$0,184 \pm 0,001$	0,165
20,01	0,013	0,790	$0,159 \pm 0,002$	0,165
25,01	0,012	0,846	$0,158 \pm 0,002$	0,165
30,01	0,019	0,879	$0,161 \pm 0,001$	0,164
35,04	0,067	0,909	$0,164 \pm 0,001$	0,156
40,03	0,160	0,935	$0,166 \pm 0,001$	0,140
45,01	0,256	0,945	$0,164 \pm 0,002$	0,123
50,03	0,357	0,959	$0,154 \pm 0,004$	0,106
55,00	0,431	0,965	$0,149 \pm 0,003$	0,094
60,00	0,508	0,972	$0,144 \pm 0,003$	0,081
70,01	0,633	0,980	$0,132 \pm 0,002$	0,060
80,04	0,732	0,980	$0,124 \pm 0,004$	0,044
90,00	0,810	0,985	$0,121 \pm 0,003$	0,031
100,02	0,871	0,989	$0,110 \pm 0,001$	0,021
110,02	0,915	0,992	$0,1028 \pm 0,0004$	0,014
125,00	0,954	0,992	$0,109 \pm 0,001$	0,008
140,06	0,971	0,996	$0,104 \pm 0,005$	0,005
150,92	0,976	0,994	$0,103 \pm 0,003$	0,004
160,16	0,980	0,990	$0,103 \pm 0,003$	0,003
171,03	0,979	0,987	$0,102 \pm 0,005$	0,003
180,06	0,979	0,990	$0,102 \pm 0,002$	0,003
185,94	0,983	0,986	$0,103 \pm 0,006$	0,003

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0004 a 0,0060; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,004 a 0,010

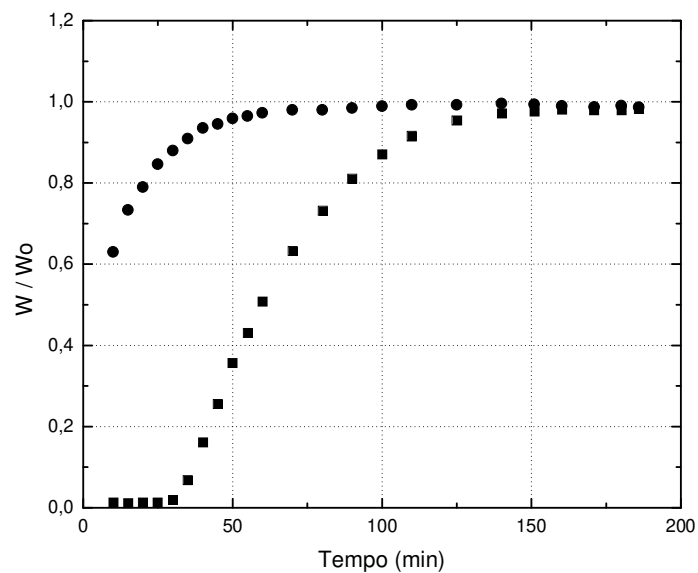


Figura A15 – Curva de ruptura para o ensaio 8, com 5,06 % de acidez e vazão de 10,0 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

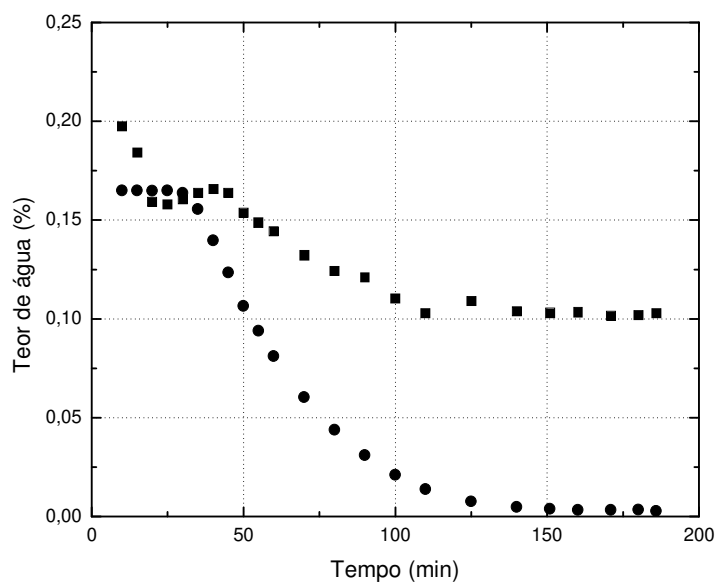


Figura A16 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 8, com 5,06 % de acidez e vazão de 10,0 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A9 – Dados de ruptura para o ensaio 9, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0259$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4884$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,098 \pm 0,007$	0,000
10,50	0,011	0,626	$0,269 \pm 0,009$	0,165
20,50	0,012	0,805	$0,226 \pm 0,009$	0,165
30,50	0,013	0,902	$0,196 \pm 0,005$	0,165
40,50	0,013	0,922	$0,179 \pm 0,009$	0,165
50,50	0,018	0,939	$0,17 \pm 0,01$	0,164
60,50	0,098	0,962	$0,190 \pm 0,008$	0,150
70,63	0,254			
80,50	0,430	0,978	$0,165 \pm 0,005$	0,094
90,57	0,564	0,991		
101,54	0,699	0,996	$0,14 \pm 0,02$	0,049
110,50	0,785	0,988		
120,88	0,857	0,992	$0,116 \pm 0,005$	0,023
130,64	0,903	0,992	$0,113 \pm 0,005$	0,016
150,93	0,955	0,995	$0,101 \pm 0,008$	0,007
160,50	0,965	0,996	$0,10 \pm 0,01$	0,006
170,50	0,969			
180,50	0,976	0,998	$0,103 \pm 0,006$	0,004
190,50	0,978			
200,50	0,979	0,998	$0,096 \pm 0,004$	0,003
210,50	0,982			
220,51	0,981	0,999	$0,099 \pm 0,004$	0,003
230,78	0,984			
250,50	0,984	0,999	$0,098 \pm 0,004$	0,003
270,50	0,983			
290,80	0,985	0,999		
300,92	0,986			
310,50	0,989			
320,50	0,987	0,999		
327,00	0,985			
331,58	0,989			

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0001 a 0,0116; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,001 a 0,023

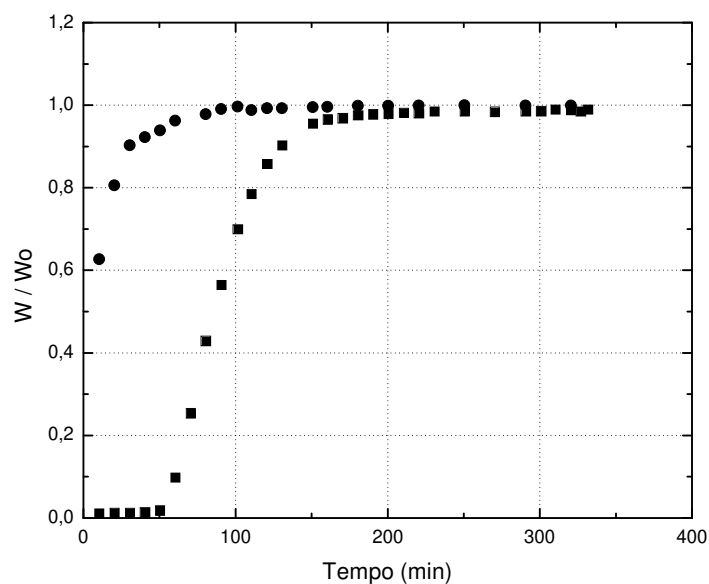


Figura A17 – Curva de ruptura para o ensaio 9, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

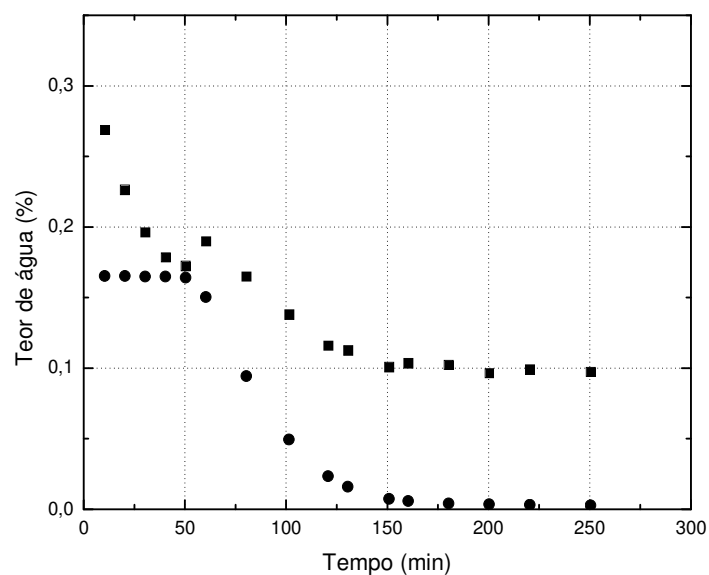


Figura A18 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 9, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A10 – Dados de ruptura para o ensaio 10, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0259$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4855$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,075 \pm 0,006$	0,000
10,50	0,011	0,540	$0,35 \pm 0,03$	0,165
20,51	0,012	0,739	$0,31 \pm 0,05$	0,165
30,50	0,013	0,836	$0,286 \pm 0,006$	0,165
40,50	0,015	0,902	$0,28 \pm 0,03$	0,165
50,51	0,036	0,947	$0,274 \pm 0,009$	0,161
60,50	0,171	0,972	$0,28 \pm 0,01$	0,138
70,56	0,348	0,984		
80,50	0,520	0,988	$0,22 \pm 0,02$	0,079
90,50	0,666	0,984		
100,50	0,779	0,988	$0,158 \pm 0,004$	0,036
110,50	0,857	0,984		
120,50	0,912	0,987	$0,145 \pm 0,009$	0,014
130,53	0,944	0,988		
140,50	0,960	0,982	$0,123 \pm 0,007$	0,007
150,50	0,966	0,988	$0,107 \pm 0,005$	0,006
160,50	0,974	0,989	$0,107 \pm 0,009$	0,004
170,50	0,974	0,995		
180,50	0,977	0,991	$0,11 \pm 0,01$	0,004
190,50	0,977	0,991		
200,50	0,978	0,995	$0,106 \pm 0,002$	0,004
210,50	0,981	0,988		
221,25	0,976	0,991		
230,50	0,983	0,990	$0,103 \pm 0,006$	0,003
250,50	0,984	0,969	$0,107 \pm 0,002$	0,003
270,50	0,978			
280,50	0,982			
290,50	0,984	0,987		
300,50	0,983			
310,61	0,983			
320,64	0,985	1,003		
330,05	0,983			

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0005 a 0,0065; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,006 a 0,017

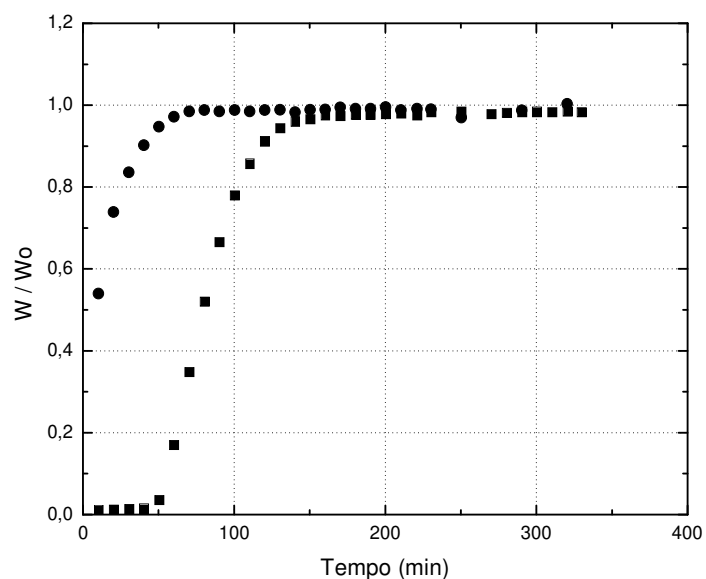


Figura A19 – Curva de ruptura para o ensaio 10, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

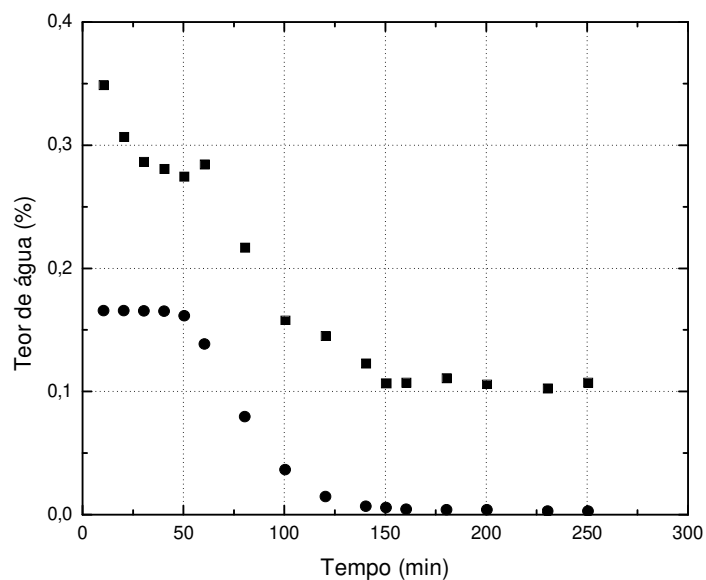


Figura A20 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 10, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A11 – Dados de ruptura para o ensaio 11, com 5,06% de acidez no óleo e vazão de 6,2 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{ogl}=0,0260$ (g de ácido/g de não ácido) e o teor de óleo foi de $W_{ool}=0,4833$ (g de óleo/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{ogl}}$	$\frac{W_{ol}(t)}{W_{ool}}$	Teor de água (g/100 g de solução)	Teor de água formada (g/100 g de solução)
0,00	0,000	0,000	$0,100 \pm 0,005$	0,000
10,50	0,012	0,504	$0,355 \pm 0,004$	0,165
20,53	0,013	0,719	$0,28 \pm 0,02$	0,165
30,50	0,015	0,814	$0,25 \pm 0,03$	0,165
40,51	0,016	0,879	$0,230 \pm 0,005$	0,165
50,50	0,038	0,926	$0,242 \pm 0,001$	0,161
60,51	0,185			
70,50	0,359	0,966	$0,24 \pm 0,01$	0,106
80,61	0,537	0,972	$0,189 \pm 0,005$	0,077
90,51	0,671	0,978		
100,50	0,772	0,986	$0,16 \pm 0,01$	0,037
111,01	0,859	0,986		
120,50	0,911	0,979	$0,127 \pm 0,002$	0,015
131,08	0,947	0,980	$0,109 \pm 0,005$	0,009
140,51	0,963	0,964	$0,100 \pm 0,004$	0,006
150,58	0,969	0,983		
160,50	0,974	0,982	$0,100 \pm 0,004$	0,004
170,50	0,978	0,980		
180,50	0,979	0,984	$0,099 \pm 0,004$	0,003
190,50	0,980	0,976		
200,53	0,983	0,973	$0,101 \pm 0,003$	0,003
210,53	0,982	0,971		
220,51	0,982	0,983	$0,098 \pm 0,007$	0,003
230,63	0,983	0,976		
251,22	0,983	0,957	$0,098 \pm 0,008$	0,003
270,56	0,985			
290,50	0,985	0,972		
310,56	0,983			
320,57	0,983	0,973		
328,73	0,983			

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{ogl})$) = 0,0003 a 0,0062; ($\Delta(W_{ol}/W_{ool})$) = 0,007 a 0,022

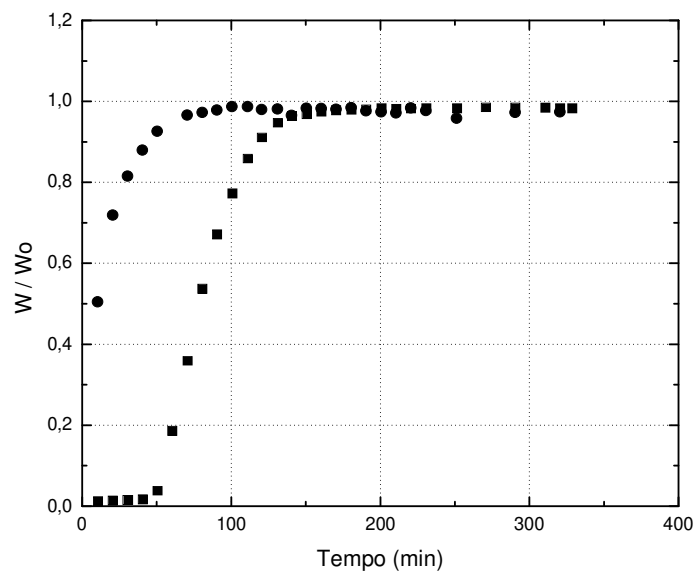


Figura A21 – Curva de ruptura para o ensaio 11, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) dados adimensionais de concentração para o ácido, (●) dados adimensionais de concentração para o óleo.

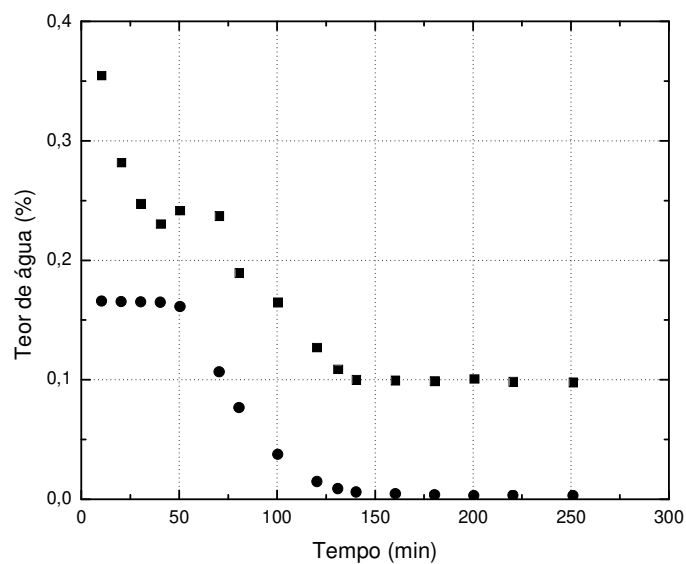


Figura A22 – Comportamento do teor de água durante o ensaio 11, com 5,06 % de acidez e vazão de 6,2 mL/min. (■) teor de água na solução, (●) teor de água formada.

Tabela A12 – Dados de ruptura para o ensaio 1 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{o_{gl}}=0,0110$ (g de ácido/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}}$
0,00	0,000
10,50	0,018
20,50	0,018
40,50	0,019
50,55	0,019
80,52	0,026
91,00	0,060
100,52	0,115
110,63	0,202
120,50	0,269
140,50	0,468
150,50	0,523
160,50	0,623
180,50	0,761
210,50	0,844
230,50	0,903
250,53	0,950
270,53	0,968
280,50	0,975
300,67	0,979
330,50	0,993
340,50	0,992
360,50	0,997
400,50	1,001
561,35	0,998

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{o_{gl}})$) = 0,0003 a 0,0387

Tabela A13 – Dados de ruptura para o ensaio 2 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{o_{gl}} = 0,0110$ (g de ácido/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}}$
0,00	0,000
10,82	0,018
20,50	0,018
40,50	0,018
50,66	0,019
80,53	0,028
90,50	0,072
100,52	0,153
110,51	0,235
120,50	0,342
140,50	0,492
160,50	0,632
180,56	0,755
210,50	0,877
230,50	0,944
240,62	0,946
260,50	0,965
272,74	0,968
280,55	0,971
300,53	0,973
310,51	0,975
320,50	0,970
330,50	0,975
340,69	0,977
350,63	0,980

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{o_{gl}})$) = 0,0006 a 0,0278

Tabela A14 – Dados de ruptura para o ensaio 3 de validação, com 2,18% de acidez no óleo e vazão de 7,0 mL/min. A acidez na corrente de entrada foi de $W_{o_{gl}}=0,0110$ (g de ácido/g de não ácido).

Tempo (min)	$\frac{W_{gl}(t)}{W_{o_{gl}}}$
0,00	0,000
10,50	0,010
20,57	0,012
40,50	0,016
60,55	0,017
80,50	0,026
90,50	0,042
100,50	0,058
110,50	0,115
120,63	0,189
140,50	0,340
160,49	0,495
180,70	0,620
210,50	0,773
230,54	0,846
250,53	0,897
270,73	0,933
290,50	0,954
300,51	0,962
310,53	0,966
330,50	0,973
350,50	0,976
370,54	0,976
420,62	0,978

Erro propagado ($\Delta(W_{gl}/W_{o_{gl}})$) = 0,0007 a 0,0201

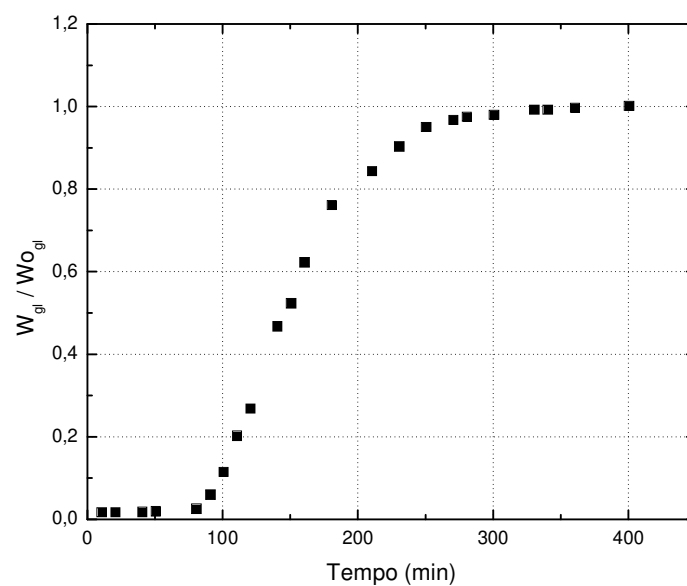


Figura A23 – Curva de ruptura para o ensaio 1 de validação.

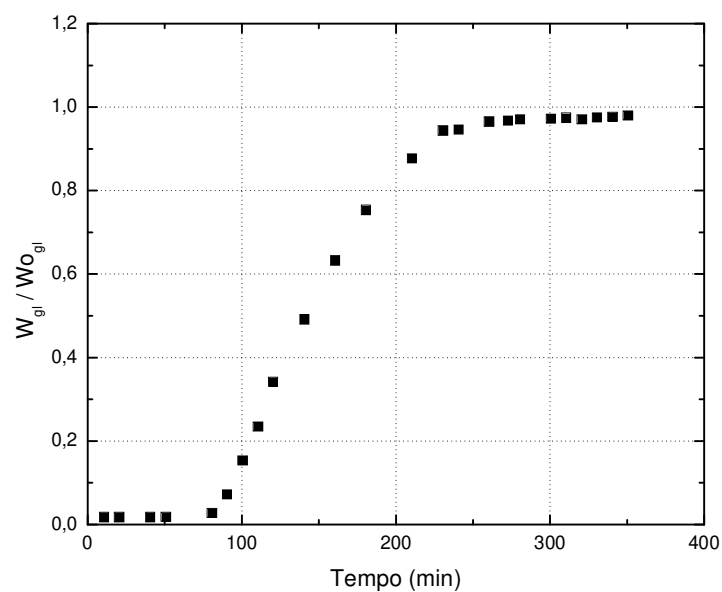


Figura A24 – Curva de ruptura para o ensaio 2 de validação.

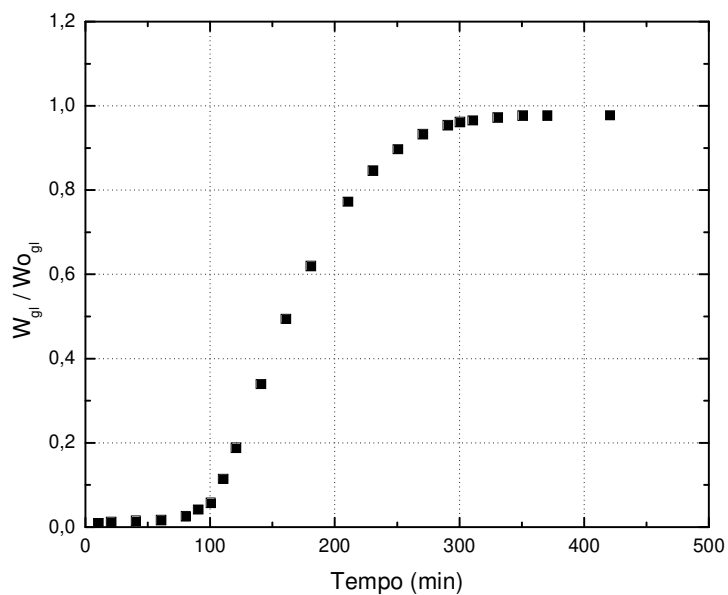


Figura A25 – Curva de ruptura para o ensaio 3 de validação.

Tabela A15 – Densidade das misturas de cada ensaio de ruptura

Ensaio	Densidade (g/mL)
1	0,827 ± 0,000
2	0,824 ± 0,000
3	0,827 ± 0,000
4	0,825 ± 0,000
5	0,825 ± 0,000
6	0,825 ± 0,000
7	0,825 ± 0,000
8	0,825 ± 0,000
9, 10 e 11	0,825 ± 0,000
12, 13 e 14	0,825 ± 0,000

*Ensaio de validação

Tabela A16 – Dados utilizados no cálculo das áreas das curvas de ruptura.

Ensaio	tb (min)	tf (min)	$\int_0^{t_b} \frac{W_{gl}}{W_{o_{gl}}}$	$\int_0^{t_b} \frac{W_{gl}}{W_{o_{gl}}}$
1	135,05	251,00	1,91	78,88
2	82,80	180,32	1,25	72,27
3	48,55	150,00	0,91	67,72
4	35,74	130,00	0,58	68,35
5	98,08	240,57	2,25	95,61
6	46,04	130,50	0,64	62,08
7	188,33	380,13	2,77	150,08
8	36,80	140,06	0,68	74,01
9	60,61	160,50	1,13	70,00
10	55,27	150,50	1,12	67,19
11	54,72	150,58	1,16	67,78
12*	97,86	270,53	2,45	117,85
13*	93,91	260,50	2,31	112,58
14*	107,88	310,53	2,63	140,03

*Ensaio de validação