



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

MARINA ANSOLIN

**DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO
DE SISTEMAS GRAXOS COM ÊNFASE NA DISTRIBUIÇÃO DE TOCOFERÓIS E
TOCOTRIENÓIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA A
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
UNICAMP, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROF. DR. EDUARDO AUGUSTO CALDAS BATISTA

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação
de Mestrado defendida por Marina Ansolin, aprovada
pela comissão julgadora em 13/03/2012 e orientada
pelo Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista.

Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista

Campinas, 2012

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

An82d Ansolin, Marina, 1987-
Determinação de dados experimentais de equilíbrio
líquido-líquido de sistemas graxos com ênfase na
distribuição de tocoferóis e tocotrienóis / Marina Ansolin. -
- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Eduardo Augusto Caldas Batista.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo de farelo de arroz. 2. Óleo de soja
degomado. 3. Tocoferóis. 4. Tocotrienóis. 5.
Equilíbrio líquido-líquido. I. Batista, Eduardo Augusto
Caldas. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Determination of experimental data of liquid-liquid equilibrium
of fatty systems with emphasis on distribution of tocopherols and tocotrienols

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Rice bran oil

Degummed soybean oil

Tocopherols

Tocotrienols

Liquid-liquid equilibrium.

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Eduardo Augusto Caldas Batista [Orientador]

Martin Aznar

Cintia Bernardo Gonçalves

Data da defesa: 13/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

Comissão Examinadora

Prof. Dr Eduardo Augusto Caldas Batista
Orientador

Prof.^a Dr.^a Cintia Bernardo Gonçalves
Titular

Prof. Dr. Martín Aznar
Titular

Prof.^a Dr.^a Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Suplente

Dr.^a Renata Maria dos Santos Celeghini
Suplente

Dedicatória

*“Ao meu Pai Natalino, a minha Mãe Maristela
e ao meu irmão Leonardo”*

*Pelo apoio incondicional, pela força em todos os momentos de
fraqueza, por serem exemplo de força e coragem, enfim, por tudo.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois sem ele nada seria possível.

A Mãe, Pai e Leu, muito obrigada pelo incentivo, sem o apoio de vocês eu não conseguiria nada.

Ao Dr. Eduardo A. C. Batista pela orientação, por dividir comigo seus conhecimentos, pela paciência e incentivo em todos os momentos. Muito Obrigada!

A Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade de realizar esse projeto.

Aos Professores pelos ensinamentos e por transmitirem seus conhecimentos e experiências.

Ao Renato Smaniotto, pela companhia, incentivo, paciência, apoio, carinho. Muito obrigado por ter me acompanhado, mesmo de longe, em todos os momentos.

Aos Colegas do Extrae, Taiana, Losi, Iredé, Paulo, Klicia, Rodrigo, Natalia, Maitê, Camila, Patrícia, Rafael, Larissa, Marcela, Guilherme, Telma,

Luciana e Fábio pela companhia, ajuda, pelos bons momentos, que jamais serão esquecidos.

A Tai por ter se tornado uma amiga muito especial, uma companhia maravilhosa em todos os momentos desde os incansáveis dias no laboratório até os momentos de lazer. Muito obrigada pela sua amizade.

*Aos **Membros da Banca** Prof. Dr. Martin Aznar, Prof.^a Dr.^a Cintia B. Gonçalves, Prof.^a Dr.^a Christianne E. C. Rodrigues e Dr.^a Renata M. S. Celeghini, pelas correções e sugestões que foram de fundamental importância para a finalização dessa dissertação.*

*A **Capes** pelo apoio financeiro.*

*A **Irgovel e Cargil** por fornecer o óleo de farelo de arroz degomado e o óleo de soja degomado, matéria prima para realização desse trabalho.*

Índice Geral

1. Introdução e Objetivos	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Óleos vegetais	4
2.2 Óleo de Gergelim	5
2.3 Óleo de Soja	7
2.4 Óleo de Farelo de Arroz	11
2.5 Tocoferóis e Tocotrienóis	15
2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	18
2.7 Refino de óleos Vegetais	19
2.8 Equilíbrio de Fases	23
2.9 Modelagem Termodinâmica	25
3. Materiais e Métodos	29
3.1 Materiais	29
3.2 Metodologia	30
3.2.1 Caracterização dos óleos vegetais em ácidos graxos	30
3.2.2 Desacidificação dos óleos vegetais	31
3.2.3 Determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	31
3.3 Caracterização das Fases	33
3.3.1 Diluição das fases	33
3.3.2 Determinação do teor de ácidos graxos livres	33
3.3.3 Determinação do teor de água	34
3.3.4 Determinação do teor de etanol	34
3.3.5 Determinação do teor de triacilgliceróis	35

3.3.6 <i>Determinação do teor de tocoferóis e tocotrienóis</i>	35
3.4 Modelagem termodinâmica	35
3.5 Cálculo do desvio do balanço de massa	36
4. Resultados	39
4.1 Escolha dos óleos vegetais	39
4.2 Caracterização da Matéria-Prima	41
4.3 Validação da metodologia de análise	46
4.3.1 Impacto da diluição das amostras em THF na quantificação de tocoferóis e tocotrienóis por Cromatografia Líquida	52
4.4 Dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	57
4.4.1 Óleo de Soja Degomado	57
4.4.2 Óleo de Farelo de Arroz Refinado	73
4.5 Modelagem Termodinâmica	90
4.5.1 Óleo de Soja Degomado	91
4.5.2 Óleo de Farelo de Arroz Refinado	95
5. Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	101
6. Referências Bibliográficas	103
7. Apêndice	113

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de gergelim (% m/m)	6
Tabela 2 - Concentração de sesamol, sesamin e sesamolin no óleo de gergelim.	7
Tabela 3 - Composição química média da soja em grão.	9
Tabela 4 - Composição do óleo de soja bruto (% m/m)	10
Tabela 5 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado (% m/m)	11
Tabela 6 - Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz (% m/m)	13
Tabela 7 - Composição do óleo de bruto de farelo de arroz	14
Tabela 8 - Teor de tocoferóis (mg/kg) em diferentes variedades de óleos vegetais refinados.	17
Tabela 9 Perda em porcentagem dos tocoferóis individuais e total nas etapas de refino do óleo de girassol.	21
Tabela 10 Teor de tocoferóis do óleo de farelo de arroz estudado nesse trabalho.	40
Tabela 11 Caracterização em ácidos graxos do óleo de soja degomado e do óleo de farelo de arroz refinado.	42
Tabela 12 Caracterização em ácidos graxos do ácido oléico comercial e ácido linoléico comercial	43
Tabela 13 Provável composição em triacilgliceróis dos óleos vegetais.	44
Tabela 14 Massa molar média dos óleos vegetais.	45
Tabela 15 Caracterização do óleo de farelo de arroz e soja quanto ao teor de tocoferóis e tocotrienóis, teor de água e teor de ácidos graxos livres.	45
Tabela 16 Desvio nos balanços de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K.	49

Tabela 17 Desvio nos balanços de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K.	51
Tabela 18 Solubilidade mútua da mistura hexano/água.	56
Tabela 19 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.	58
Tabela 20 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.	60
Tabela 21 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K	61
Tabela 22 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K.	63
Tabela 23 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.	64
Tabela 24 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.	66

Tabela 25 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,15 K	68
Tabela 26 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 313,15 K.	69
Tabela 27 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 323,15 K	70
Tabela 28 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de farelo de arroz refinado+ ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15K	74
Tabela 29 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.	76
Tabela 30 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K.	77
Tabela 31 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3),+ água (4) na temperatura de 313,15 K.	79
Tabela 32 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K e por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.	80

Tabela 33 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K	82
Tabela 34 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 219,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) a 219,15 K.	85
Tabela 35 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 313,15 K.	86
Tabela 36 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 323,15 K	87
Tabela 37 Parâmetros ajustados do modelo NRTL para os sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água, nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K.	92
Tabela 38 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados.	92
Tabela 39 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas compostos por óleo de soja refinado reportados pela literatura.	95
Tabela 40 Parâmetros ajustados do modelo NRTL para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K	96
Tabela 41 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados	96

Tabela 42 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado reportados pela literatura.

100

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis	16
Figura 2: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido ternário.	24
Figura 3 - Célula de equilíbrio líquido-Líquido contendo óleo vegetal + ácido graxo + solvente (etanol + água), após o processo de separação de fases.	32
Figura 4 Cromatograma dos tocoferóis do óleo de gergelim.	41
Figura 5 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (---) <i>tie-line</i> - sem diluição; (—) <i>tie-line</i> -com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.	47
Figura 6 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (---) <i>tie-line</i> - sem diluição; (—) <i>tie-line</i> - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.	48
Figura 7 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (---) <i>tie-line</i> - sem diluição; (—) <i>tie-line</i> - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.	50
Figura 8 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K: (---) <i>tie-line</i> - sem diluição; (—) <i>tie-line</i> - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.	50
Figura 9 Comparação entre os cromatogramas dos padrões de tocoferóis. (a) corresponde aos padrões de tocoferóis puros; (b) corresponde aos tocoferóis diluídos em THF	53
Figura 10 Cromatograma dos tocoferóis presentes na fase alcoólica do sistema composto por óleo de soja degomado + ácido oléico comercial + etanol + água quando não diluídas em THF(a) e quando diluídas em THF (b).	54

Figura 11 Cromatograma dos tocoferóis presentes na fase oleosa do sistema composto por óleo de soja degomado + ácido oléico comercial + etanol + água quando não diluídas em THF(a) e quando diluídas em THF (b). 55

Figura 12 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde a composição das fases. 59

Figura 13 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais e (▲) corresponde aos pontos de misturas. 59

Figura 14 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 62

Figura 15 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 62

Figura 16 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 65

Figura 17 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 65

Figura 18 Coeficiente de distribuição do óleo degomado de soja (1) em função do teor de ácidos graxos livres (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$. 67

Figura 19 Coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis totais (■) corresponde aos sistemas sem água; (●) corresponde aos sistemas com água. 71

Figura 20 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 298,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,43\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,43\%$ 72

Figura 21 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 313,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,43\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,43\%$ 72

Figura 22 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 323,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,43\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,43\%$ 73

Figura 23 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 75

Figura 24 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 75

Figura 25 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 78

Figura 26 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 78

Figura 27 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases. 81

Figura 28 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases. 81

Figura 29 Coeficiente de distribuição do óleo de farelo de arroz refinado (1) em função do teor de ácidos graxos livres (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$. 83

Figura 30 Coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis e tocotrienóis totais (■) corresponde aos sistemas sem água; (l) corresponde aos sistemas com água. 88

Figura 31 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 298,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,10\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,10\%$ 89

Figura 32 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 313,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,10\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,10\%$ 89

Figura 33 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 323,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,10\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,10\%$ 90

Figura 34 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases 93

Figura 35 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases 94

Figura 36 Coeficiente de distribuição do óleo de soja degomado (1) em função do teor de acidez (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$, (---) Modelo NRTL. 94

Figura 37 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases. 97

Figura 38 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases 98

Figura 39 Coeficiente de distribuição do óleo de farelo de arroz (1) em função do teor de acidez (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$, (---) Modelo NRTL. 99

Resumo

Os óleos vegetais, em sua grande maioria, quando destinados ao consumo humano necessitam passar pelas etapas de refino, visando à retirada de substâncias indesejáveis. Das etapas do refino, a desacidificação ou retirada de ácidos graxos livres é a mais importante e normalmente é realizada pelo método químico ou físico. Uma alternativa para a desacidificação é a extração líquido-líquido ou refino com solvente. Nesse processo ocorrem reduções significativas de perda de óleo neutro, além de ser conduzida à temperatura ambiente e pressão atmosférica, reduzindo custos energéticos. O óleo vegetal resultante apresenta teores aceitáveis de ácidos graxos livres, sabor e odor brando e redução das perdas de compostos minoritários desejáveis como os tocoferóis e tocotrienóis (tocóis), que são antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais. Com base no exposto, o objetivo desse trabalho é a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos, com ênfase na distribuição de tocoferóis e tocotrienóis. Os sistemas graxos estudados foram óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro, óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol + água, óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol anidro e óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol + água. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a solubilidade mútua do óleo vegetal + solvente (etanol anidro ou etanol + água) e o coeficiente de distribuição dos tocóis foram afetados pela temperatura, concentração de ácidos graxos livres e presença de água. Quanto maior a temperatura e teor de ácidos graxos livres, maior o coeficiente de distribuição dos tocóis devido ao aumento da solubilidade entre os componentes do sistema. Em contrapartida, quando adicionado água ao etanol, o coeficiente de distribuição dos tocóis diminui, fazendo com que eles fiquem mais retidos na fase oleosa.

Palavras Chaves: óleo de farelo de arroz refinado, óleo de soja degomado, tocoferóis, tocotrienóis, equilíbrio líquido-líquido

Abstract

Vegetable oils, mostly, when for human consumption, need to be refined, with the objective of removal of undesirable substances. Deacidification or free fatty acid removal is the most important step and it is usually performed by physical or chemical method. An alternative to deacidification is the liquid-liquid extraction or solvent refining. In this process, significant reductions of loss of neutral oil occur, and it is conducted at room temperature and atmospheric pressure, reducing energy cost. The resulting vegetable oil has acceptable levels of free fatty acids, mild taste and odor and reduction in the losses of desirable minor compounds, such as tocopherols and tocotrienols (tocols), which are natural antioxidants present in vegetable oils. Based on the exposed, the objective of this study is the determination of experimental data for liquid-liquid equilibrium of fatty systems, with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. The fatty systems studied were composed by degummed soybean oil + commercial linoleic acid + anhydrous ethanol, degummed soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, refined rice bran oil + commercial oleic acid + anhydrous ethanol and refined rice bran oil + commercial oleic acid + ethanol + water. The experiments were performed at temperatures of 298.15 K, 313.15 K and 323.15 K. From the results obtained, it was found that the mutual solubility between vegetable oil and solvent (ethanol or ethanol + water) and the distribution coefficients of the tocols were affected by temperature, concentration of free fatty acids and the water presence. The higher the temperature and free fatty acid content, higher the distribution coefficients of tocols, due to the increase of solubility among the components of the systems. In contrast, the distribution coefficients of tocols decrease when water is added to ethanol, which represents the increase in retention of tocols in the oil phase.

Keywords: refined rice bran oil, degummed soybean oil, tocopherols, tocotrienols, liquid-liquid equilibrium.

1. Introdução e Objetivos

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triacilgliceróis e, em uma quantidade inferior a 5 %, por compostos minoritários, como ácidos graxos livres, tocoferóis, tocotrienóis, carotenóides, fosfatídeos, peróxidos, entre outros. Os óleos vegetais podem ser destinados para diversos fins, indústria de alimentos, farmacêutica, química, para consumo humano e, mais recentemente, para produção de biocombustíveis.

Os óleos vegetais comestíveis são fonte de energia e são responsáveis pelo transporte de vitaminas e antioxidantes lipossolúveis ao organismo humano, além de ser fonte de ácidos graxos, alguns considerados essenciais para o funcionamento do organismo humano, como o ácido linoléico. Óleos como soja, canola, farelo de arroz, apresentam elevada concentração deste ácido (NAVARRO, 2007).

A produção de soja na safra 2010/2011 corresponde a 263,7 milhões de toneladas, sendo que o Brasil é o segundo maior produtor mundial, com uma produção correspondente a 90 milhões de toneladas. O óleo de soja é o óleo mais consumido mundialmente devido à sua alta qualidade e baixo custo. O óleo de farelo de arroz é composto principalmente por ácido oléico, seguido do ácido linoléico. O Brasil é o 9º produtor mundial de arroz com casca, os maiores produtores são Índia e China (FAO, 2011). O óleo de gergelim é um óleo de excelente qualidade e sabor agradável, sendo utilizado em alguns países, como substituto do azeite de oliva. É composto principalmente pelo ácido oléico ou linoléico (HUI, 1996). O maior produtor mundial é o Mianmar, seguido da Índia e China (FAO, 2011). Tanto o óleo de soja quanto o óleo de farelo de arroz e gergelim apresentam compostos minoritários como tocoferóis e tocotrienóis (tocóis) que possuem atividade antioxidante, conferindo maior estabilidade aos óleos. O óleo de farelo de arroz e gergelim apresentam também, compostos específicos a eles que conferem maior estabilidade aos óleos por possuir capacidade antioxidante. No óleo de farelo de arroz está presente o γ -orizanol e no óleo de gergelim, a sesamina, a sesamolina e o sesamol.

Os óleos vegetais são fonte de Vitamina E que, além de apresentar atividade antioxidante, proporciona benefícios à saúde (EITENMILLER, 1997). Os tocoferóis e tocotrienóis estão associados à ação preventiva contra radicais livres em sistemas biológicos, inibem a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e previnem o

câncer; os tocotrienóis protegem o sistema nervoso (SEN et al., 2005). O teor de vitamina E nos óleos vegetais sofre interferência de muitas variáveis, como cultivo, tipo de solo, clima, processamento, estocagem, refino, entre outras.

Quando destinados ao consumo humano, quase em sua totalidade, os óleos necessitam passar pelas etapas de refino, com o objetivo de retirar impurezas, sendo a desacidificação (retirada de ácidos graxos livres) a principal etapa, normalmente realizada pelo método químico ou físico. O método químico não é recomendado para óleos com elevado teor de acidez, pois proporciona elevadas perdas de óleo neutro; já no método físico são utilizadas pressões reduzidas e temperaturas elevadas, que degradam compostos desejáveis termossensíveis. Além disso, o refino químico remove cerca de 20 % dos tocoferóis presentes no óleo, enquanto o refino físico é responsável por perdas de 30 % a 60 % de tocoferóis (O' BRIEN, 1998).

Uma alternativa para a desacidificação é a extração líquido-líquido ou refino com solvente. Nesse processo, ocorrem reduções significativas de perda de óleo neutro, comparado com o refino químico, além da utilização de temperatura ambiente e pressão atmosférica, reduzindo custos energéticos. O óleo resultante apresenta teores aceitáveis de ácidos graxos livres, sabor e odor brando (TRUJILLO-QUIJANO, 1994) e redução das perdas de compostos minoritários como tocoferóis e tocotrienóis que conferem características desejáveis ao óleo (GONÇALVES et al., 2007 e RODRIGUES et al. 2005))

O objetivo desse trabalho foi a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos usando etanol anidro e etanol hidratado como solventes nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K, com ênfase na retenção de tocoferóis e tocotrienóis. Os objetivos específicos dessa dissertação são:

- Avaliar o efeito do solvente e da temperatura no equilíbrio líquido-líquido dos sistemas graxos estudados;
- Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido determinados nesse trabalho;
- Avaliar a distribuição de tocoferóis e tocotrienóis entre a fase oleosa e alcoólica em equilíbrio líquido-líquido.

Esse trabalho está dividido em cinco Capítulos:

- No **Capítulo 2**, é apresentada uma revisão bibliográfica, contendo os temas tratados nessa dissertação; contém uma breve revisão bibliográfica sobre os óleos de soja, farelo de arroz e gergelim, tocoferóis e tocotrienóis. Na sequência, informações a respeito da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), técnica utilizada nesse trabalho para quantificação dos tocoferóis e tocotrienóis, equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica.
- No **Capítulo 3**, estão apresentados os materiais, equipamentos e a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados dessa dissertação.
- No **Capítulo 4**, são apresentados e discutidos os resultados de testes preliminares com os óleos de farelo de arroz degomado e refinado e óleo de gergelim prensado a frio para a escolha dos óleos a serem estudados. Nessa etapa, os óleos de farelo de arroz degomado e de gergelim prensado a frio foram descartados por apresentarem problemas experimentais. Na sequência, são apresentados os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas compostos por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro e óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K e para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro e óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol + água nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K, a quantificação dos tocois totais e específicos das fases dos sistemas estudados. Ainda é apresentada a modelagem termodinâmica, com o ajuste dos parâmetros do modelo NRTL aos dados experimentais dos sistemas medidos.
- Finalizando, no **Capítulo 5**, apresentam-se as conclusões obtidas, embasadas na discussão dos resultados apresentados no Capítulo 4.

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção será apresentada a revisão bibliográfica de tópicos necessários para o embasamento teórico dessa dissertação.

2.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são substâncias líquidas à temperatura ambiente e insolúveis em água. São formados, principalmente, por triacilgliceróis, resultantes da esterificação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Estão associados aos óleos vegetais, em uma quantidade não superior a 5 %, ácidos graxos livres, carotenóides, tocoferóis, fosfatídeos, peróxidos, entre outros. De acordo com Moretto e Fett (1998), nos óleos vegetais brutos, esses componentes minoritários representam menos que 5 % da sua composição, já nos óleos vegetais refinados não ultrapassam 2 %; portanto, os óleos vegetais refinados podem ser representados como uma mistura de triacilgliceróis.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturados ou insaturados.

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais. Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e, como as atrações de van der Waals são relativamente fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento da massa molar. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono, que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas. Consequentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS, 2002).

Os óleos vegetais podem ser destinados para diversos fins, consumo humano, produção de biocombustíveis, indústria farmacêutica, indústria química, entre outros. A produção de biocombustíveis vem ganhando enorme interesse por motivos científicos, políticos, sociais e econômicos. No contexto nacional, destaca-se o incentivo à produção de biodiesel pelo governo federal, pois essa ação diminui a dependência do Brasil pelos

derivados de petróleo, além de apresentar vantagens ambientais, já que seu uso implica em menor emissão de partículas poluentes, como enxofre, CO, HC e CO₂.

Os óleos vegetais comestíveis são fonte de energia e transportam vitaminas e antioxidantes lipossolúveis pelo organismo humano, além de serem fonte de ácidos graxos, alguns considerados essenciais para o organismo humano, como o ácido linoléico. A quantidade ingerida de ácidos graxos diariamente está relacionada com a proteção do organismo contra doenças crônicas, como cardiovasculares.

Muitos óleos, como girassol, soja, canola, farelo de arroz, por apresentarem em sua composição elevadas quantidades de ácido linoléico, desempenham um papel importante para o bom funcionamento do organismo e prevenção de doenças (NAVARRO, 2007). O ácido linoléico, pertencente à família dos ácidos graxos ω 6, é transformado pelo organismo humano em ácido araquidônico (C 20:4), ácido esse, com 4 insaturações e 20 átomos de carbono, é o verdadeiro ácido graxo essencial para o organismo humano. (MORETTO E FETT, 1998). Já o ácido α -linolênico, pertencente à família dos ácidos graxos ω 3, encontrado em maior quantidade em peixes de água fria e em pequenas quantidades em óleos vegetais, é transformado pelo organismo em ácido eicosanóico (C 20:5).

Os ácidos graxos ω 6, derivados do ácido linoléico, exercem importante papel fisiológico; eles participam da estrutura de membranas celulares, influenciando na viscosidade sangüínea, na permeabilidade dos vasos, nas ações anti-agregadoras, na pressão arterial, nas reações inflamatórias e nas funções plaquetárias. Os ácidos graxos ω 3, derivados do ácido linolênico, estão associados à prevenção de diversas doenças do coração, mal de Alzheimer, depressão, câncer, artrite, entre outras; porém, eles devem ser consumidos em proporção equilibrada com os ω 6; recomenda-se a proporção de 5:1 de ω 6 para ω 3. (MORAES E COLLA, 2006)

2.2 Óleo de Gergelim

O Gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma das oleaginosas mais antigas conhecidas pelo homem. É da família das *Pedaliaceae*, a sua origem é desconhecida, porém há indícios de ser originário da África e Índia, por existirem relatos nessas regiões de dezessete espécies selvagens de gergelim (BUDOWSKI E MARKLEY, 1950). A título de curiosidade, de acordo com Lewkowitsch (1938), citado em Budowski e Markley

(1950), De Candolle (Alphonse Pyrame de Candolle, foi um botânico franco-suíço, ele estudou a origem das plantas e a importância dos fatores ambientais no desenvolvimento dos organismos vivos, sendo pioneiro dos estudos ecológicos e na fitogeografia) afirma que as semente de gergelim foram levadas das Ilhas Sunda para a Índia há milhares de anos atrás, e dali migrou através do Rio Eufrates para o Egito. O óleo era usado pelas mulheres da Babilônia como cosmético e alimento, conforme Hedebrand (1898), citado em Budowski e Markley (1950), diferentes variedades e uso de gergelim são mencionados em Hebreu e em escrituras egípcias em papiro. As palavras mágicas "Abre-te Sésamo!" que ocorrem em um dos contos das Mil e Uma Noites, foram provavelmente inspirados pela deiscência característica das sementes de gergelim.

O gergelim foi introduzido no Brasil pelos portugueses no século XVI, é mais cultivado na Região Nordeste do Brasil para consumo local, e vem sendo explorado comercialmente no Centro-Oeste e Sudeste (EMBRAPA, 2010). O maior produtor mundial de gergelim é o Mianmar seguido pela Índia e China (FAO).

O teor de óleo e de proteína varia de 45 % a 63 % e 17 % a 23 %, respectivamente. O óleo é principalmente composto de ácidos graxos insaturados, cerca de 80 %. A Tabela 1 (HUI, 1996) apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de gergelim.

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo de gergelim (% m/m)

Ácido graxo		Óleo de gergelim
C14:0	Ácido Mirístico	< 0,5
C16:0	Ácido Palmítico	7,0 - 12,0
C16:1	Ácido Palmitoléico	< 0,5
C18:0	Ácido Esteárico	3,5 - 6,0
C18:1	Ácido Oléico	35,0 - 50,0
C18:2	Ácido Linoléico	35,0 - 50,0
C18:3	Ácido Linolênico	< 1,0
C20:0	Ácido Araquídico	< 1,0
C20:1	Ácido Gadoléico	< 0,5
C22:0	Ácido Behênico	< 0,5

Fonte: Hui, (1996)

Os ácidos graxos majoritários são o ácido oléico e linoléico. Além de ácidos graxos o óleo contém diversos compostos bioativos como tocoferóis, fitoesterol, resveratrol, flavonóides (LEE et al., 2009) e também três compostos específicos a *sesamolina*, *sesamina* e *sesamol*, sua concentração no óleo pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração de sesamol, sesamina e sesamolina no óleo de gergelim.

	Concentração (mg/100g de óleo)
Sesamina	293 – 885
Sesamolina	123 – 459
Sesamol	Traços – 5,6

Fonte: Hui, (1996).

O óleo de gergelim apresenta elevada atividade antioxidante, essa propriedade se dá pela presença da sesamina, sesamolina e sesamol (MARUNO, 2009). Além disso, elas apresentam benefícios à saúde, o sesamol mantém as lipoproteínas de baixa densidade (LDL) em um estado inutilizado que impede a arteriosclerose, já a sesamolina é um antioxidante poderoso, além de manter as gorduras normais do sangue, inibe a síntese de colesterol pelo fígado, diminui os níveis de triacilgliceróis no sangue e mantém normal a pressão sanguínea (ALIBADA, 2010).

A excelente qualidade e o agradável sabor do óleo fazem com que os europeus o usem em substituição ao azeite de oliva. Além dos fins alimentícios, o óleo de gergelim encontra diversas aplicações na indústria química, fitoterápica e fitocosmética, para confecção de cremes hidratantes, sabonetes, loções e filtros solares.

A torta de gergelim, subproduto da extração do óleo pode ser destinada à alimentação humana e animal, sem quaisquer restrições. Devido ao seu alto teor de proteína (39,77 %) e baixo teor de fibras (4,7 %), quando obtida por prensagem dos grãos (método Expeller), a torta possui 8,2 % de umidade, 12,8 % de óleo, 22,8 % de carboidratos e 11,8 % de cinzas (BARROS et al., 2007).

2.3 Óleo de soja

A soja cultivada nos dias de hoje é bastante diferente da soja cultivada antigamente, que era uma planta rasteira que se desenvolveu na costa leste da Ásia. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas de cruzamento natural entre espécies selvagens domesticadas e melhoradas por cientistas chineses. O teor de óleo e proteína só começou a despertar o interesse de indústrias na metade do século XX. (EMBRAPA, 2011)

Na safra de 2010 / 2011, a produção de soja no mundo correspondeu a 263,7 milhões de toneladas, em uma área plantada de 103,5 milhões de hectares. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, que possui uma produção de 90,6 milhões de toneladas em uma área plantada de 31 milhões de hectares. Na América do Sul, a produção foi de 135,7 milhões de toneladas em uma área plantada de 47,5 milhões de hectares. O Brasil possui uma produtividade de 3,106 kg/ha em uma área plantada de 24,2 milhões de hectares, com uma produção de 75,0 milhões de toneladas, sendo que o Estado do Mato Grosso é o maior produtor, seguido pelo Estado do Paraná (EMBRAPA, 2011).

A soja, no ano de 2011 no Brasil, representou um total de U\$ 17 bilhões. Quando exportada em grão representou U\$ 11 bilhões (29,1 bilhões de toneladas), em farelo U\$ 4,7 bilhões (13,7 bilhões de toneladas) e em óleo U\$ 1,4 bilhões (1,6 bilhões de toneladas) (EMBRAPA, 2011). A soja corresponde a 21 % de tudo que é exportado no agronegócio brasileiro, demonstrando assim a importância que ela tem para a economia nacional (PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2010).

A soja é uma dicotiledônea, da família *Papilionoideae*, gênero *Glycine*, varia de 60 cm a 1,5 m de altura. Os frutos, do tipo vagem, são achatados, curtos, de cor cinzenta, amarelo-palha ou preta, e produzem de duas a cinco sementes. Estas são, geralmente, elípticas e achatadas, de cor amarela, verde ou preta (CRIAR E PLANTAR, 2010). A Tabela 3 apresenta a composição química do grão de soja.

Tabela 3 - Composição química média da soja em grão.

Componentes	%
Umidade	11,0
Proteínas	38,0
Lipídeos	19,0
Carboidratos	23,0
Açúcares/ fibras	4,0
Cinzas	5,0

Fonte: Embrapa (2010)

Os seus subprodutos são muito versáteis e podem ser utilizados de diversas maneiras, tanto na agroindústria como na indústria de alimentos e química. O seu uso mais conhecido é como óleo refinado proveniente do óleo bruto, é o óleo vegetal mais consumido para uso doméstico no mundo (HUI,1996). Do óleo, também é obtida a lecitina (emulsificante utilizado na indústria de alimentos). Mais recentemente, o óleo de soja vem sendo utilizado também para produção de biocombustíveis (EMBRAPA, 2010). É um dos óleos mais importantes produzidos no mundo, devido ao seu baixo preço e alta qualidade (HUI, 1996).

O óleo de soja pode ser extraído por três procedimentos, prensagem hidráulica, prensagem com expeller e extração com solvente. O método mais utilizado é a extração com solvente, sendo que o solvente normalmente empregado é o n-hexano (hidrocarboneto do petróleo, C_6H_{14}). Antes da extração, a soja é limpa, seca até um teor de umidade de aproximadamente 10 % e acondicionada por um período de cerca de 10 dias, o que facilita o descascamento (HUI,1996). A Tabela 4 apresenta a composição do óleo de soja bruto.

Tabela 4 - Composição do óleo de soja bruto (% m/m)

Componentes	%
Triacilgliceróis	94,4 ± 1,4
Fosfatídeos	3,7 ± 1,3
Matéria insaponificável	1,3 – 1,6
Esterol	0,236 ± 0,053
Tocoferol	0,123 ± 0,040
Hidrocarbonetos	0,38
Ácidos graxos livres	0,3 – 0,7
Traços de metais	ppm
Ferro (ppm)	1 - 3
Cobre (ppm)	0,03 - 0,05

Fonte: Hui (2005)

O refino do óleo de soja apresenta as seguintes etapas: degomagem, neutralização com soda cáustica, branqueamento, hidrogenação ou winterização e desodorização. O óleo de soja bruto contém de 500 a 700 ppm de fósforo, (1,5 % a 2,1 %, fosfolipídios), e a degomagem do óleo remove de 79 % a 98 % do fósforo presente no óleo.

De acordo com Kim et al. (2009), a composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado está representada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado (% m/m)

Ácidos Graxos		Óleo de soja
C14:0	Ácido Mirístico	0,1
C16:0	Ácido Palmítico	14,6
C16:1	Ácido Palmitoléico	0,1
C18:0	Ácido Esteárico	4,9
C18:1	Ácido Oléico	20,6
C18:2	Ácido Linoléico	50,5
C18:3	Ácido Linolênico	7,8
C20:0	Ácido Araquídico	0,5
C20:1	Ácido Gadoléico	0,3
C22:0	Ácido Behênico	0,6
C24:0	Ácido Lignocérico	-
Saturados		20,7
Insaturados		79,3

Pode-se observar que o óleo de soja é altamente poliinsaturado, e o ácido graxo predominante é o linoléico; sua composição pode variar de acordo com o clima em que foi produzido o grão e com a variedade.

2.4 Óleo de farelo de arroz

De acordo com dados históricos, o arroz tem sua origem no sudoeste de Ásia; porém, bem antes de qualquer registro histórico, ele foi o primeiro alimento e a primeira planta cultivada na África. As mais antigas referências do arroz são encontradas na literatura chinesa, há cerca de 5000 anos. O uso do arroz é também muito antigo na Índia, ele é citado em todas as escrituras Hindus (EMBRAPA, 2010).

O Brasil é apontado como o primeiro país a cultivar este cereal no continente americano, ele era chamado de “milho d’água” pelo povo Tupi. Em 1587, lavouras arrozeiras já ocupavam terras na Bahia e por volta de 1745 no Maranhão.

Em 1766, a coroa portuguesa autorizou a instalação da primeira descascadora de arroz no Brasil, a qual foi implantada no Rio de Janeiro. A prática de orizicultura no Brasil

aconteceu no século XVIII e daquela época até o século XIX, o Brasil foi um grande exportador de arroz (EMBRAPA, 2010).

O arroz é o alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas. É uma cultura que apresenta grande capacidade de adaptação a diferentes condições de solo e clima. Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz se destaca pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico, tanto econômico quanto social, para povos das nações mais populosas da África, Ásia e América Latina (EMBRAPA, 2010). Os maiores produtores de arroz com casca são China e Índia; o Brasil se encontra na 9ª posição na safra de 2009, quando produziu cerca de 13 milhões de toneladas. (FAO, 2011)

O arroz cultivado pertence à família *Oriza sativa*, pertencente à família das gramíneas. O grão de arroz é composto principalmente por 20 % de casca, 70 % de endosperma e 10 % de farelo e gérmen, onde está concentrada maior parte dos lipídios do grão de arroz (ORTHOEFER, 1996). No farelo estão presentes de 12 % a 18 % de óleo, (DORSA, 2004) por este motivo é realizada a extração a partir do farelo.

Várias partes do grão são removidas durante o beneficiamento, havendo concentração dos principais elementos nutritivos no farelo, o que o torna ótima matéria-prima para alimentação e processos industriais; porém, sua utilização está limitada pela presença de enzimas que se desenvolvem a partir do beneficiamento (LUH et al., 1991). Na etapa de polimento, há ativação das enzimas lipolíticas que hidrolisam os triacilgliceróis do farelo, aumentando a quantidade de ácidos graxos livres, reduzindo assim o rendimento de óleo vegetal e dificultando o seu refino (GUPTA, 1989).

Segundo Rodrigues (2004), as seguintes etapas estão envolvidas no processo de extração do óleo de farelo de arroz: primeiramente é realizada a limpeza dos grãos, onde são removidos materiais como casca e arroz quebrado, após é realizado o tratamento térmico, que tem a função de inativar as enzimas do óleo e por fim é realizada a extração do óleo, normalmente por solvente, sendo o n-hexano o solvente mais utilizado. O tratamento térmico é realizado tradicionalmente pelo método chamado extrusão termoplástica, esse método consiste na aplicação de calor (125 °C a 135 °C) durante 1 a 3 segundos. Para realizar esse processo, o farelo deve apresentar teor de umidade entre 11 % e 15 %, esse processo pode provocar alterações indesejáveis na cor e sabor do produto, além de ocasionar desnaturação de proteínas e perda de vitaminas (CARVALHO e VIEIRA, 1999).

O farelo de arroz desengordurado tem aproximadamente 15 % de proteínas 15 % de fibras, tendo como principais minerais cromo e cobre, também apresenta zinco e magnésio, além da vitamina A12.

O óleo bruto de farelo de arroz é composto por triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, entre outros. A composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz (% m/m)

Ácidos Graxos		Óleo de farelo de arroz
C14:0	Ácido Mirístico	0,3
C16:0	Ácido Palmítico	15
C18:0	Ácido Esteárico	1,7
C18:1	Ácido Oléico	43
C18:2	Ácido Linoléico	37,4
C18:3	Ácido Linolênico	1,5
C20:0	Ácido Araquídico	0,6
C22:0	Ácido Behênico	—

Fonte: Hui (1996)

O ácido graxo presente em maior quantidade é o ácido oléico; o óleo apresenta elevado conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, sendo considerado um óleo saudável. A Tabela 7 apresenta a composição do óleo bruto.

Tabela 7 - Composição do óleo de bruto de farelo de arroz

Lipídios	% (m/m)
Saponificáveis	90-96
Lipídios neutros	88-89
Triacilgliceróis	83-86
Diacilgliceróis	3-4
Monoacilgliceróis	6-7
Ácidos Graxos Livres	2-4
Ceras	6-7
Glicolipídios	6-7
Fosfolipídios	4-5
Insaponificáveis	4-2
Fitoesteróis	43
Ésteres de Esterol	10
Álcool triterpênico	28
Hidrocarbonetos	18
Tocoferol	1

Fonte: Hui (2005)

Dentro da fração de matéria saponificável estão os ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, ceras, diacilgliceróis e triacilgliceróis. Na fração de insaponificáveis, estão presentes os esteróis, tocoferóis, tocotrienóis e alcoóis triterpênico; a esta fração estão ligados componentes importantes para prevenção de doenças ligadas ao metabolismo de gorduras. O teor de matéria insaponificável pode variar de acordo com o grau e o método de processamento, mas ainda assim apresenta um teor aproximado de 4 % (MCCASKILL E ZHANG, 1999).

Altos níveis de tocoferóis, tocotrienóis e fitoesteróis conferem resistência à oxidação e deterioração. O óleo de farelo de arroz tem sua estabilidade aumentada pela presença de um componente específico, o γ -orizanol, ao qual é atribuído efeito hipocolesterolêmico (HEGSTED e KOUSIK, 1994).

O óleo bruto de farelo de arroz apresenta acidez inicial que pode chegar a valores de até 40 % (MORETTO E FETT, 1998). Teores de ácidos graxos livres superiores a 15

% tornam, o refino do óleo economicamente inviável (ROHR, 1973). Valores altos de acidez inicial podem diminuir a estabilidade do óleo durante a estocagem e comercialização além de aumentar a probabilidade de rancidez oxidativa (PAUCAR-MENACHO et al., 2007)

O refino do óleo de farelo de arroz apresenta as seguintes etapas, remoção da cera, degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. A cor do óleo de farelo de arroz varia de esverdeada escura a amarelada, dependendo do método de extração e composição do arroz. O óleo de farelo de arroz parboilizado é geralmente mais escuro que o óleo de farelo de arroz cru. O teor de ceras varia de acordo com a variedade do arroz, técnica de moagem, método de extração e temperatura de extração. A temperatura de extração afeta o tipo de cera presente e a quantidade. Por exemplo, a extração realizada na temperatura de 50 °C apresenta teores de 2 a 3 vezes maiores que o óleo extraído na temperatura de 20 °C (HUI, 1996).

2.5 Tocoferóis e Tocotrienóis

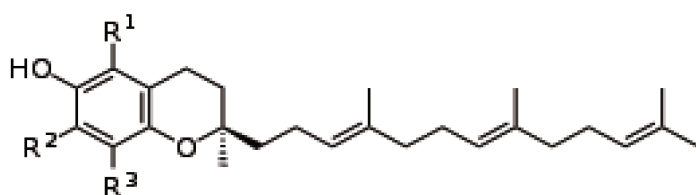
A vitamina E foi descoberta e caracterizada como vitamina lipossolúvel com características nutricionais durante estudos realizados em ratos por Evans e Bishop, publicados em 1922. O primeiro nome, dado por Bishop, à vitamina E, foi Fator X e mais tarde, chamado de vitamina (EITENMILLER E LEE, 2004).

O termo vitamina E é utilizado para nomear oito diferentes tipos de compostos α , β , γ e δ (alfa, beta, gama e delta) tocoferol e tocotrienol, derivados da estrutura cromanol (ABIDI, 2003). O α - tocoferol foi isolado, pela primeira vez, do óleo de gérmen de trigo em 1936 (EITENMILLER E LEE, 2004). Na Figura 1 está representada a estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis. Eles são importantes compostos minoritários bioativos presente naturalmente nos óleos vegetais (GUINAZ et al., 2009), são solúveis em gordura e diferem entre si pelo número e composição do grupo metil (CH_3) (SCHWARTZ et al., 2008), são antioxidantes naturais e sua composição é específica em cada tipo de óleo, sendo em alguns casos, parâmetro para identificação (DE GREYT E KELLENS, 2005) e também de adulteração.

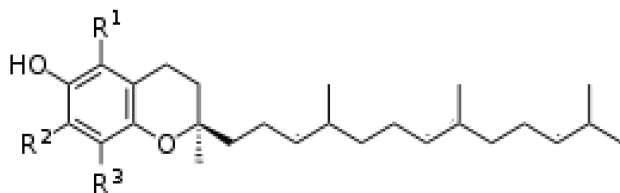
Tocoferóis não esterificados possuem forte fluorescência natural, o que permite a aplicação de técnicas sensíveis de análise para detecção da concentração destes (DUGGAN et al., 1957). Os tocoferóis e tocotrienóis são encontrados em proporções

variáveis em plantas, sendo que as principais fontes são óleos vegetais, gérmen de trigo, sementes oleaginosas, fígado e ovo.

A solubilidade dos tocoferóis em água é muito baixa: de acordo com Dubbs e Gupta (1998), é de 20,9 mg/L na temperatura de 306,15 K; isso devido à forte repulsão entre as moléculas de α tocoferol e as moléculas de água. Com a adição de 10 % em massa de etanol anidro na água, a solubilidade do α -tocoferol aumenta para 30,8 mg/L; já com a adição de 71 % de etanol anidro na água, a solubilidade aumenta para 9460 mg/L; isso se dá pela forte atração entre as moléculas do α - tocoferol com as moléculas de etanol anidro.



R1	R2	
CH3	CH3	α -tocotrienol
CH3	H	β -tocotrienol
H	CH3	γ -tocotrienol
H	H	δ -tocotrienol



R1	R2	
CH3	CH3	α -tocopherol
CH3	H	β -tocopherol
H	CH3	γ -tocopherol
H	H	δ -tocopherol

Figura 1 Estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis

Os óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis, como é caso do óleo de farelo de arroz e óleo de palma, apresentam grande consumo em nível mundial, sendo os alimentos de maior contribuição para a ingestão de vitamina E. O teor de tocoferóis de alguns óleos vegetais refinados está representado na Tabela 8.

Tabela 8 Teor de tocoferóis (mg/kg) em diferentes variedades de óleos vegetais refinados.

Óleo	Tocoferol (mg/kg)				Tocotrienol (mg/kg)		
	α	β	γ	δ	α	γ	δ
Soja*	9 - 352	ND - 36	89 - 2307	154 - 932	ND - 69	ND - 103	ND
Arroz*	49 - 352	ND - 47	ND - 212	ND - 31	ND - 627	142 - 790	ND - 59
Gergelim*	ND - 3,3	ND	512 - 983	4 - 21	ND	ND - 20	ND
Milho*	23 - 573	ND - 356	268 - 2468	23 - 75	ND - 239	ND - 450	ND - 20
Palma*	4 - 193	ND - 234	ND - 526	ND - 123	4 - 336	14 - 710	ND - 377
Girassol*	403 - 935	ND - 45	ND - 34	ND - 7	ND	ND	ND

Fonte: * CODEX STAN 210, (2011); ND: corresponde a Não Detectado.

Devido aos tocoferóis apresentarem atividade antioxidante e trazerem benefícios à saúde humana, são constituintes desejáveis dos óleos vegetais. Entretanto, o refino pode eliminar uma grande porção deles (O'BRIEN, 1998).

Os tocoferóis, junto com os tocotrienóis, estão associados à ação preventiva contra radicais livres em sistemas biológicos, tais como plasma, membranas e tecidos; são responsáveis também pela inibição da oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL), que são consideradas as maiores causadoras das doenças cardiovasculares. Além de prevenirem o câncer, os tocotrienóis também protegem o sistema nervoso (SEN et al., 2005). Os tocois podem atuar como antioxidante por dois mecanismos: doação de elétrons de hidrogênio do grupo hidroxila aos radicais lipídicos livres, ou por captura do oxigênio (KRICHENE et al., 2007).

Deficiência de vitamina E é encontrada em pessoas com má absorção de gordura e em crianças recém-nascidas, principalmente prematuros. Não há registro de deficiência de vitamina E em adultos saudáveis (BAYER, 2011). Estudos mostram mudanças bioquímicas, como tempo de sobrevivência dos glóbulos brancos, perdas musculares e produção acrescida do pigmento ceroso, pigmento do envelhecimento, em determinados tecidos do corpo. A deficiência de vitamina E pode ocasionar um tipo raro de doença neuromuscular progressiva, tanto em crianças quanto em adultos, que provoca desde perda de equilíbrio e de coordenação, até, quando mais avançado, da capacidade de andar (EITENMILLER E LEE, 2004).

2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é um importante membro de uma série de técnicas de separação que tem a capacidade de separar um grande número de compostos similares. Existem sete mecanismos diferentes para separação em cromatografia líquida de alta eficiência: cromatografia líquido-líquido ou por partição, cromatografia líquida com fase ligada, cromatografia líquida quiral, cromatografia por troca iônica, cromatografia por bioafinidade, cromatografia por exclusão e cromatografia líquido-sólido ou por absorção. (COLLINS, et al., 2006).

Quando tratamos da separação de compostos como ácidos graxos, vitaminas, alcoóis, esteróis, etc., ou seja, compostos diferenciados por grupo químico ou por número de grupos funcionais, o mecanismo utilizado é a cromatografia líquido-sólido ou por absorção, esta se baseia na competição entre as moléculas da amostra e as moléculas da fase móvel para ocupar os sítios ativos na superfície da fase estacionária (COLLINS, et al., 2006).

Os desafios da cromatografia líquida de alta eficiência na análise de vitamina E envolvem a separação de tocoferóis e tocotrienóis homólogos, ésteres de tocoferóis, produtos de oxidação, demais gorduras solúveis, carotenóides, retinol e demais componentes, como colesterol e triacilgliceróis. Para escolha das condições de cada análise, deve ser considerada a complexidade da amostra, o tamanho da coluna de separação, a quantidade de diferentes vitaminas e compostos ativos, a eficiência de extração da coluna e de eliminação de componentes e, finalmente, a capacidade do equipamento. (LEENHER et al., 1992).

Na cromatografia de fase normal (fase móvel apolar, fase estacionária polar), os homólogos do tocoferol são eluídos em ordem crescente de polaridade; a separação é baseada no número e ordem do grupo metil (CH_3) no anel cromanol. Quando em fase reversa, (fase móvel polar, fase estacionária apolar), não há boa separação dos isômeros β e γ tocoferol. (EITENMILLER e LEE, 2004). A eluição de cada composto dentro da coluna vai depender da polaridade. Quando se trata de fase móvel apolar e fase estacionária polar, o grau de retenção vai depender da polarização de cada molécula ou grupo funcional; dessa maneira, pode-se dizer que compostos mais polares são eluídos depois dos compostos menos polares (COLLINS, et al.; 2009), o inverso ocorre quando trata-se de fase móvel polar e fase estacionária apolar.

A detecção dos tocoferóis pode ser feita por detectores de fluorescência, eletroquímico e espalhamento de luz. O detector de fluorescência é o mais utilizado para análise de tocoferóis e tocotrienóis devido a ser mais seletivo e ter maior sensibilidade (EITENMILLER E LEE, 2004). O princípio de funcionamento desses detectores é que a luz de comprimento de onda adequada passa através da cela da amostra, que é excitada por ela. No retorno ao estado fundamental, a molécula excitada emite luz de comprimento de onda maior, que é detectada a um ângulo reto da emissão incidente (COLLINS et al., 2006). O comprimento da onda de luz deve ser menor que o comprimento da onda da radiação fornecida pela excitação; para análise de tocoferóis, o comprimento de onda utilizado é de 290 nm e a excitação é de 330 nm; se essa condição não for alcançada, haverá interferência da luz na câmara de detecção (CIOLA, 1998).

A espectroscopia de fluorescência é um método bastante seletivo, sendo a técnica de maior detectabilidade de compostos que fluorescem. Quando em boas condições, é possível detectar quantidades na ordem de picograma (10^{-12} g), o que é comparável aos detectores de captura de elétrons em Cromatografia Gasosa (GC). (COLLINS, et al., 2006)

2.7 Refino de óleos vegetais

Os óleos vegetais brutos extraídos de oleaginosas são uma mistura de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos, tocoferóis e tocotrienóis (vitamina E), esteróis, traços de metais, flavonóides, entre outros compostos. Para tornar o óleo comestível, ele passa por uma série de etapas chamadas de refino, que tem como objetivo a retirada de impurezas presentes no óleo com o menor impacto possível nos compostos desejáveis como triacilgliceróis e tocoferóis (MONNERAT, 1995). Entre as principais impurezas temos ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, que podem ocasionar desde a formação de espuma até a precipitação de materiais sólidos durante operações de aquecimento (NORRIS, 1964).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), óleos e gorduras vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie vegetal, que podem conter pequenas quantidades de outros lipídios como, fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e AGL naturalmente presentes nos óleos ou gorduras. O regulamento diz que, para serem comercializados, devem

apresentar teor de acidez expresso em ácido oléico. Para óleos e gorduras refinados, azeite de oliva refinado, óleo de babaçu e de caroço de oliva refinado, o teor de AGL máximo deve ser de 0,3 g/100g; para azeite de oliva extra-virgem, o teor de AGL deve ser no máximo 0,8 g/100g; para óleo de oliva virgem, o teor de AGL deve ser no máximo 3,3 g/100g; óleo e gordura de palma bruto, o teor de AGL deve ser no máximo 5,5 g/100g; e para o óleo de gergelim bruto, deve ser no máximo 2 g/100g. Dentre os requisitos gerais, temos que os produtos devem ser submetidos, obrigatoriamente, a processos de refino, com exceção do azeite de oliva virgem, azeite de oliva extra-virgem, do óleo de palma bruto (azeite de dendê), do óleo de gergelim e do óleo de pequi. (ANVISA, 2005)

A extração dos óleos vegetais é feita usualmente por extração sólido - líquido ou prensagem, e o solvente mais utilizado para extração do óleo é o hexano, por ele ser mais barato, mais eficiente em termos de rendimento de óleo e de fácil recuperação. (SERRATO, 1981). Para os óleos serem destinados ao consumo humano, em quase sua totalidade, eles necessitam passar por etapas de refino; nessas etapas estão: degomagem, remoção de ceras, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a etapa mais importante do refino, pois ela impacta na economia do processo devido ao rendimento de óleo neutro (ANTONIASSI, et al., 1998). Os ácidos graxos livres podem ser formados por ação de enzimas (lipases) após a colheita das oleaginosas ou do abate animal, sendo que não há ácidos graxos livres em tecidos vivos; por hidrólise de ésteres de lipídios, que também resulta na liberação de AGL; e podem ser também formados por ação de enzimas, calor e umidade (BHOSLE E SUBRAMANIAN, 2004). A liberação de ácidos graxos de cadeia curta por hidrólise resulta em sabor e odor ranço; portanto, é muito importante que seja evitado qualquer aumento de acidez em óleos. Industrialmente, a desacidificação é realizada por método químico ou físico.

O método químico é o mais utilizado industrialmente, pois reduz o teor de ácidos graxos a níveis aceitáveis pela legislação (inferiores a 0,3%). Este método consiste na aplicação de soda cáustica para a neutralização dos ácidos graxos livres. Ele é aplicável apenas para óleos com teores de ácidos graxos livres moderados; para óleos com teores de ácidos graxos livres elevados, o refino químico não é recomendável, pois ocorrem perdas significativas de óleo neutro devido à saponificação e arraste mecânico de óleo neutro nas emulsões (HARTMAN, 1971). Além disso, o refino químico remove cerca de 20 % dos tocoferóis presentes no óleo; isto se dá, provavelmente, pela formação de sabão (saponificação) (O' BRIEN, 1998).

O método físico consiste na remoção dos ácidos graxos por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor d'água; o método é baseado na diferença de ponto de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão e temperatura de operação. O processo é realizado a temperatura e pressão extremas, 463,15 a 543,15 K e 400 Pa a 1333,2 Pa, respectivamente. Sob tais condições, os ácidos graxos livres, componentes voláteis e componentes do flavor podem ser eliminados do óleo. Eles podem ser eliminados tanto por evaporação, como é o caso dos ácidos graxos de cadeia curta, triacilgliceróis, acilgliceróis parciais e compostos nutracêuticos como os tocóis (tocoferóis + tocotrienóis, perdas de 30 % a 60 % de tocoferóis (O' BRIEN, 1998)), quanto por degradação térmica, como ocorre com os carotenóides (MEIRELLES et al., 2011).

A Tabela 9 apresenta a perda de tocoferóis durante as diferentes etapas do refino do óleo de girassol.

Tabela 9 Perda em porcentagem dos tocoferóis individuais e total nas etapas de refino do óleo de girassol.

Método de Refino	Total		Alfa		Beta		Gama		Delta	
Físico	%									
Degomagem	6*	-	5,7*	-	7,1*	-	17,7*	-	ND*	ND**
Branqueamento	7,6*	3,5**	5,8*	3,9**	31,2*	8,65**	42,9*	3,7**	ND*	ND**
Winterização	1,6*	0,8**	1,2*	0,8**	4,3*	10,6**	22,8*	16,1**	ND*	ND**
Destilação a vapor	24,6*	21,2**	23,5*	20,6**	41,0*	20,3**	85,9*	65,9**	ND*	ND**
Total	35,6*	24,6**	32,8*	24,3**	63,9*	22,5**	94,9*	70,4**		
Químico	%									
Neutralização	14,7*	2,6**	13,6*	3,2**	28,3*	25,8**	37,8*	24,6**	ND*	16,2**
Branqueamento	7,2*	7,9**	6,1*	6,8**	25,2*	14,9**	35,2*	21,0**	ND*	60,2**
Winterização	1,0*	4,6**	0,6*	2,9**	8,2*	20,9**	19,8*	56,0**	ND*	ND
Desodorização	11,0*	11,9**	10,0*	10,5**	33,7*	54,5**	63,1*	66,7**	ND*	ND
Total	30,2*	26,3**	27,5*	21,7**	67,3*	77,3**	88,1*	91,3**		100

Fonte: * Tasan e Demirci, (2005); **Alpaslan, Tepe e Simsek, (2001).

Pode-se observar que, no refino químico, as perdas maiores são durante a degomagem – neutralização. Isso pode ser atribuído pelo contato do óleo com o álcali e o ar durante um longo tempo; como os tocoferóis são instáveis ao oxigênio, ocorre

degradação (TASAN E DEMIRCI, 2005); e também pelo arraste do óleo neutro na formação do sabão. No refino físico, as maiores perdas são durante a destilação de vapor; isso devido às altas temperaturas e pressão extrema, confirmando o que foi dito anteriormente. Verleyen et al. (2002) estudaram a perda de tocoferóis durante as etapas do refino químico e físico dos óleos de soja, palma e milho.

Uma alternativa para desacidificação de óleos vegetais é a utilização do refino com solvente ou extração líquido-líquido. O método consiste na diferença de solubilidade entre os ácidos graxos e os triacilgliceróis neutros em um solvente apropriado. (THOMOPOULOS, 1971), ou seja, baseia-se na extração seletiva dos ácidos graxos livres presentes nos óleos com alcoóis ou outros solventes que apresentam uma maior afinidade com os ácidos graxos livres do que com os triacilgliceróis (HUI, 1996). Esse método apresenta inúmeras vantagens como: as perdas de óleo neutro são consideravelmente menores, comparando com o refino químico (HAMM, 1983), o processo é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica, submetendo o óleo a tratamentos mais brandos e reduzindo custos energéticos além de evitar a formação de resíduos, pois o solvente pode ser facilmente recuperado pela diferença do ponto de ebulição dos ácidos graxos, triacilgliceróis e solvente. Essa operação pode ser realizada por evaporação ou destilação em temperaturas normalmente inferiores a 80 °C. (PINA E MEIRELLES, 2000). A extração líquido-líquido foi estudada por outros membros do nosso grupo de pesquisa, sempre apresentando resultados satisfatórios. (RODRIGUES et al., 2004 e 2003; GONÇALVES E MEIRELLES, 2004; GONÇALVES et al., 2002; SILVA et al., 2010(a) e 2010(b); DALMOLIN et al., 2009; PRIAMO, 2008)

A escolha do solvente para a extração dos ácidos graxos livres deve ser realizada observando a diferença de polaridade entre os ácidos graxos (extremidade polar) e os triacilgliceróis (extremidade apolar). De acordo com Norris (1964), a adição de água no solvente reduz a capacidade de extração dos ácidos graxos livres, mas pode aperfeiçoar a seletividade. A presença da água no sistema de extração aumenta a região de heterogeneidade, ou seja, a região de separação, reduzindo assim as perdas de óleo neutro carregado pelo solvente (RIGAMONTI E DUZI, 1951).

A extração de ácidos graxos livres usando solvente já foi estudada por diversos autores do nosso grupo de trabalho, que mostraram que esse processo só é viável com alcoóis de cadeia curta, em especial o etanol anidro. De acordo com estudos realizados por Batista et al. (1999), o metanol é bastante seletivo, porém o seu coeficiente de distribuição é menor que 1; já o etanol e o 2-propanol apresentam coeficientes de

distribuição maior que 1; no entanto, o etanol é mais seletivo que o 2-propanol para sistemas contendo óleo de canola refinado + ácido oléico + álcool nas temperaturas de 10 °C, 20 °C e 30 °C. De acordo com Gonçalves et al. (2002), para sistemas contendo óleo de milho refinado + ácido oléico + etanol + água a 25 °C, a adição de água no solvente diminuiu o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos; isso indica que o etanol aquoso tem uma menor capacidade de extração dos ácidos graxos livres; porém, a adição de água aumentou a seletividade e conseqüentemente reduziu as perdas de óleo neutro. Gonçalves et al. (2007) estudaram a desacidificação de sistemas contendo óleo de palma refinado + ácido palmítico + ácido oléico + etanol + água, na temperatura de 45 °C, variando a concentração de água adicionada ao solvente e também a relação óleo:solvente, como resultado houve a retenção de compostos nutracêuticos na fase oleosa, observou-se um decréscimo do coeficiente de distribuição dos compostos minoritários: quanto maior a concentração de água no solvente, menor a capacidade dele de extrair compostos como tocoferóis e carotenóides do óleo.

2.8 Equilíbrio de fases

O estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) tem fundamental importância para o planejamento, projeto e análise de várias operações e processos na indústria química e de alimentos.

A determinação experimental de dados de ELL é relativamente simples, sendo que as maiores dificuldades são encontradas na garantia do estabelecimento do equilíbrio e na análise das fases em equilíbrio, principalmente a medida que aumenta o número de componentes (STRAGEVITCH, 1997).

Segundo Anders (1959) e Macedo (1984), a obtenção dos dados experimentais de ELL pode ser feita por dois métodos distintos: pelo método de titulação e pelo método de análise. No método de titulação, a transição de fases é indicada pelo desaparecimento ou aparecimento da turvação; essa técnica dá origem à curva binodal, trata-se de um método visual, também chamado de “*cloud point method*” (LETCHER E NAICKER, 1998), que apresenta resultados relativamente seguros, mas que podem apresentar erro experimental quando um dos componentes apresentar baixa composição no ponto de equilíbrio. O método de análise, que forma linhas de amarração ou *tie lines*, se baseia na análise quantitativa das fases formadas a partir do equilíbrio estabelecido após o período de equilíbrio/separação dos componentes que formam a mistura.

O equilíbrio líquido-líquido ocorre somente dentro de uma faixa de temperatura e para cada condição isotérmica existe uma faixa de composição onde é possível a separação. Os dados são normalmente apresentados na forma de *tie lines*; cada linha é identificada pelas frações molares dos componentes nas duas fases em equilíbrio $x_1^I, x_2^I, \dots, x_{C-1}^I, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_{C-1}^{II}$ onde C é o número de componentes. De acordo com a regra das fases de Gibbs, há um total de $2C - 1$ variável em cada ponto experimental.

A pressão é desconsiderada nesses casos de equilíbrio líquido-líquido, pois ela normalmente é constante e exerce pouca influência sobre o equilíbrio devido aos líquidos serem incompressíveis; já a temperatura exerce forte influência no equilíbrio: a solubilidade entre os componentes aumenta a medida que a temperatura é aumentada, de forma tal que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, até que se atinja um ponto de miscibilidade total entre os componentes do sistema. A Figura 2 apresenta um diagrama de fases ternário com dois componentes parcialmente miscíveis.

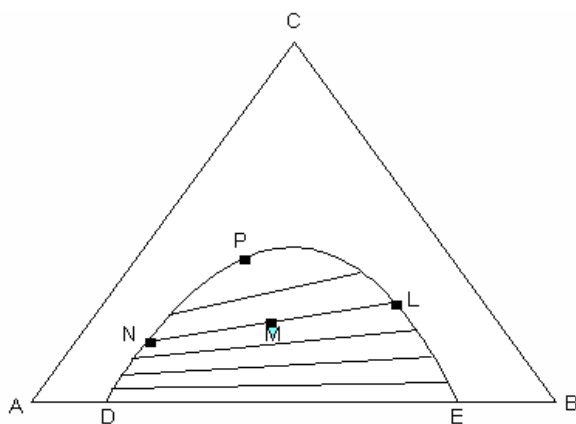


Figura 2: Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido ternário.

A curva DNPLE é a curva binodal; todas as misturas com proporções fora da área delimitada pela curva são homogêneas, já as localizadas dentro da área delimitada pela curva são heterogêneas, ou seja, formam duas fases líquidas insolúveis em equilíbrio. Uma mistura de composição dada pelo ponto M formará duas soluções líquidas imiscíveis, de composições dadas pelos pontos N e L; esses pontos são unidos pela linha de amarração, ou *tie-line*; o ponto M deve estar localizado sobre a linha L N, sendo chamado de ponto de mistura. O ponto P corresponde ao ponto crítico, ou *plait point*; nesse ponto, os dois segmentos da curva binodal se encontram geralmente em um ponto diferente do máximo de componente C. As linhas de amarração diminuem de

comprimento com o aumento da concentração do composto C até o ponto crítico, onde são formadas duas fases de composição e densidade iguais (TREYBAL, 1981).

O coeficiente de distribuição dos componentes no sistema é determinado pela Equação 1,

$$K_i = \frac{w_i^{II}}{w_i^I} \quad (1)$$

Sendo que o sobrescrito corresponde à fase, no caso, a fase *II* rica no componente B e a fase *I* rica no componente A, neste caso, o coeficiente de distribuição do componente C nas fases é maior que 1.

2.9 Modelagem termodinâmica

O objetivo da modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases é descrever o comportamento dos sistemas em equilíbrio. Um tratamento termodinâmico de equilíbrio de fases é necessário para correlacionar e prever dados experimentais de misturas binárias, ternárias ou multicomponentes, viabilizando com isso projetos mais adequados e flexíveis de equipamentos empregados em processos e na definição das suas variáveis operacionais

Sistemas heterogêneos fechados são compostos por duas ou mais fases, sendo que cada fase é considerada como um sistema homogêneo. Para considerar que um sistema heterogêneo fechado está em equilíbrio termodinâmico ele deve atender às expressões que seguem, estas denotam o equilíbrio térmico, mecânico e químico.

$$T^I = T^{II} = T^n \quad (2)$$

$$P^I = P^{II} = P^n \quad (3)$$

$$\mu^I = \mu^{II} = \mu^n \quad (4)$$

onde o sobrescrito corresponde à fase e o subscrito ao componente.

A Equação 4 é geral para o equilíbrio de fases, mostrando que, em uma mesma condição de pressão e temperatura, o potencial químico (μ_i) de cada uma das espécies no sistema é o mesmo em cada uma das fases, podendo ser substituído pela igualdade de fugacidades do componente i em todas as fases do sistema, como mostra a Expressão 5.

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \hat{f}_i^n \quad (5)$$

onde $\hat{f}$ corresponde à fugacidade.

Para um sistema contendo duas fases em equilíbrio, temos a Equação 6

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (6)$$

As fugacidades podem ser expressas pela Equação 7,

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} \quad (7)$$

onde γ_i corresponde ao coeficiente de atividade do componente i , x_i à fração molar do componente i e f_i^0 corresponde à fugacidade do componente i no estado de referência; esse acaba sendo anulado devido à fugacidade de componente i no estado de referência da fase I ser igual ao da fase II .

A definição dos coeficientes de atividade (γ_i) através da energia livre de Gibbs requer modelos baseados em teorias bastante variadas. Existem modelos que se utilizam da correlação com dados experimentais, como NRTL, que está baseado no conceito de composição local; esse conceito estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição geral, devido às interações intermoleculares. O modelo UNIQUAC consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. Encontram-se também modelos preditivos, como UNIFAC e ASOG, fundamentados na teoria de contribuição de grupos; este conceito admite que uma mistura não consiste de moléculas, mas sim de grupos funcionais.

Os principais modelos sugeridos para descrição do equilíbrio líquido-líquido são os modelos NRTL e UNIQUAC; a grande vantagem deles é de permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do

equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes. Ressaltando que, quando a diferença de massas moleculares entre os componentes dos sistemas estudados é grande, como no caso de sistemas graxos e alcoóis de cadeia curta, é aconselhável empregar como unidade de composição a fração mássica.

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade apresenta a forma da Equação 8

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^C \frac{G_{ji} w_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{w_j G_{ij}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}}{\sum_{k=1}^C \frac{G_{kj} w_k}{\bar{M}_k}} \right) \right] \quad (8)$$

onde γ_i corresponde ao coeficiente de atividade do composto i, w_i corresponde à fração mássica do componente i, $\bar{M}_i$ corresponde à massa molecular do componente i e τ_{ij} são parâmetros de interação entre os componentes i e j.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (9)$$

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (10)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (11)$$

Sendo que A_{ij} , A_{ji} são parâmetros de interações energéticas ajustáveis aos dados experimentais, α_{ij} corresponde ao parâmetro de não-randomicidade, C é o número de componentes e T é a temperatura absoluta do equilíbrio

A interação entre os parâmetros pode ser ajustada pela função de temperatura absoluta e característica dos parâmetros de energia de ativação (com subscrito 0 e 1) definido na Equação 12.

$$A_{ij} = A_{0ij} + A_{1ij} T \quad (12)$$

Os parâmetros de não-randômicidade do modelo são definidos por:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij}T \quad (13)$$

Diversos autores utilizaram os modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG para descrever o ELL de sistemas graxos compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e alcoóis de cadeia curta (BATISTA et al., 1999; RODRIGUES et al., 2004 e 2003; GONÇALVES E MEIRELLES, 2004; GONÇALVES et al., 2002;; RODRIGUES et al., 2004; RODRIGUES et al., 2005(a); RODRIGUES et al., 2005(b))

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Equipamentos

- Célula de equilíbrio de vidro borossilicato, de 50 mL;
- Balança analítica eletrônica, precisão de 0,001 g (Precisa, modelo XT 220 A, Suécia);
- Banho termostático (Cole Parmer, model 12101-55, Chicago, USA)
- Estufa de circulação e renovação de ar (Marconi, modelo MA 035, Brasil);
- Estufa a vácuo (Marconi, modelo MA 030/12, Brasil);
- Titulador automático (Metrohm, modelo 808 KF Titrando, Suíça);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 701 KF Titrino, Suíça);
- Termômetros digitais, precisão de 0,1 °C (ALLA, modelo – 50 C a 200 C, França);
- Seringas hipodérmicas, estéril (BD Plastipak, 5 mL, 10 mL e 20 mL, Brasil);
- Filtros para seringas não estéril (Millipore, 0,22 µm de diâmetro de poro – 13 mm de diâmetro, USA);
- Filtros de membrana de mistura de ésteres (Millipore, 0,45 µm, diâmetro de 47 mm, USA);
- Cromatógrafo líquido Shimadzu (modelo LC-20AT, Kyoto, Japão) equipado com uma bomba quaternária e um amostrador automático (modelo SIL-20A), degaseificador (modelo DGU-20A5), detector de fluorescência (modelo RF-10AXL) e coluna de fase normal CLC – SIL (Merck, 250x 4,6 mm, partículas de 5 µm) e pré - coluna LiChroCART® 25 – 4 LiChrosper® Si 60 (Merck, partículas de 5 µm).

Reagentes

- Óleo de soja degomado, fornecido pela empresa Cargill, Unidade de Óleos Industriais e Lubrificantes, Mairinqui, SP;
- Óleo de gergelim prensado a frio, Aboissa Óleos Vegetais, São Paulo, SP;
- Óleo de farelo de arroz degomado fornecido pela empresa de óleos Irgovel, Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda, Pelotas, RS;

- Óleo de farelo de arroz refinado, disposto em embalagens de 900 mL. (Irgovel marca Carreteiro). O óleo foi adquirido em supermercado, homogeneizado e armazenado em ambiente com temperatura controlada;
- Ácido linoléico comercial, Fluka;
- Ácido oléico comercial, Merck (Alemanha);
- Etanol anidro pureza mínima de 99 %, Merck (Alemanha);
- Etanol hidratado pureza mínima 96 %, Ecibra (Brasil);
- Éter etílico, Ecibra (Brasil);
- Álcool metílico pureza mínima 99 %, Merck (Alemanha);
- Solução combi titrant 5, Merck (Alemanha);
- Padrões de tocoferol, Calbiochem (Estados Unidos da América);
- Hexano e Isopropanol, grau HPLC, Tedia (Brasil).

3.2 Metodologia

Caracterização do óleo

Os óleos vegetais foram previamente caracterizados quanto a sua composição em ácidos graxos, teor de ácidos graxos livres e teor de água.

3.2.1 Caracterização dos óleos vegetais em ácidos graxos.

A caracterização dos óleos vegetais e dos ácidos graxos comerciais quanto à composição em ácidos graxos foi realizada pelo Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp. A análise foi realizada de acordo com o método oficial 1-62 da AOCS (2004). As análises foram realizadas em 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. As análises foram realizadas nas seguintes condições: fluxo de 1 mL/min, velocidade linear de 24 cm/s, temperatura de operação de 280 °C, temperatura do injetor de 250 °C e temperatura do forno de 110 °C – 5 min, 110 °C – 215 °C (5 °C/min), 215 °C – 25 min. O gás de arraste utilizado foi gás hélio e o volume de injeção foi igual a 1 µL. Os ésteres

foram identificados por comparação com os tempos retenção do padrão injetado e a quantificação foi realizada por normalização interna.

A partir dessa composição pode-se calcular a provável composição em triacilgliceróis (TAG), para posterior cálculo da massa molar dos óleos estudados.

3.2.2 Desacidificação dos óleos vegetais

Devido aos óleos de farelo de arroz degomado e de gergelim prensado a frio apresentarem teores de ácidos graxos elevados, 8,5 % e 11 %, respectivamente, foi necessário desacidificá-los para posterior determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

A desacidificação foi realizada com NaOH (solução aquosa de 30 %), a reação ocorreu na temperatura de 60 °C por 1 minuto. Após, o óleo foi centrifugado para separar o sabão formado do óleo neutro e lavado com água na temperatura de aproximadamente 80 °C até a remoção completa do sabão ainda presente. O óleo desacidificado foi seco sob vácuo na temperatura de 60 °C, até a remoção completa da água presente no óleo.

3.2.3 Determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Após a escolha dos óleos vegetais, que será apresentado no item 4.1, os seguintes sistemas para a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, foram estudados:

- Óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro ou etanol hidratado;
- Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro ou etanol hidratado;

Os sistemas foram estudados nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K. Etanol anidro e com 4 % de água (aproximadamente) foram usados como solventes. Foi escolhido teor de água de 4 %, por ser próximo ao ponto de azeotropia entre etanol e água.

O método de análise para a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido consiste na separação de uma mistura bifásica, com composição global conhecida, em duas fases líquidas.

Os experimentos de ELL foram realizados em células de equilíbrio líquido-líquido de vidro pirex com 50 mL, vedadas, dispostas em série e conectadas ao banho termostático.

Primeiramente, cada componente da mistura foi pesado em seringas e adicionado à célula de equilíbrio líquido-líquido. Por diferença das massas das seringas + componentes antes e depois da adição à célula, é possível saber com precisão qual a massa de cada componente. Após a pesagem de todos os componentes, as células foram vedadas para não ocorrer perda de etanol por volatilização, e então foram conectadas ao banho termostático com a temperatura previamente definida e estabilizada. A mistura foi agitada por um período de aproximadamente 40 minutos, em agitador magnético. Transcorrido este tempo, foi cessada a agitação e iniciou-se o processo de decantação com duração aproximada de 24 horas, verificando-se após este período a formação de duas fases límpidas com interface bem definida, como pode ser visto na Figura 3.



Figura 3 Célula de equilíbrio líquido-líquido contendo óleo vegetal + ácido graxo + solvente (etanol + água), após o processo de separação de fases.

Alíquotas de ambas as fases em equilíbrio líquido-líquido foram coletadas através dos septos da célula, com o auxílio de seringas e levadas para a análise.

3.3 Caracterização das Fases

As fases foram caracterizadas quanto ao teor de ácidos graxos livres, teor de água, teor de etanol e teor de tocoferóis e tocotrienóis em ambas as fases, oleosa e alcoólica em equilíbrio líquido-líquido.

3.3.1 Diluição das Fases

As amostras coletadas de cada fase em equilíbrio líquido-líquido com o auxílio de seringas foram diluídas na proporção de aproximadamente 1:1 em tetrahidrofurano (THF) ou hexano e então analisadas. A diluição foi realizada apenas para as amostras dos sistemas nas temperaturas de 313,15 K e 323,15 K. Para os sistemas na temperatura de 298,15 K, as amostras não foram diluídas.

O cálculo da composição de cada componente em cada fase foi feito em base livre de solvente, quando a amostra estava diluída, ou seja, nas massas utilizadas para o cálculo foi descontada a quantidade de solvente.

3.3.2 Determinação do teor de ácidos graxos livres

A determinação do teor de ácidos graxos livres foi realizada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH) segundo método oficial IUPAC 2201 (1979). A análise consiste na pesagem de aproximadamente 2,0 g de amostra diluídas em 40 mL de solução 1:1 de éter:etanol. A amostra diluída foi titulada com solução padronizada de NaOH, sob agitação magnética constante; a titulação é automaticamente finalizada pelo titulador automático, que analisa o ponto de viragem através do princípio potenciométrico. As análises foram realizadas em triplicata.

O teor de ácidos graxos livres foi determinado pela Equação 14,

$$Acidez(\%) = \frac{(V_{Gasto} - V_{Branco}) * N_{NaOH} * MM_{Ácido}}{10 * m_{amostra}} \quad (14)$$

Onde V_{Gasto} é o volume de NaOH gasto na titulação, V_{Branco} é o volume gasto na titulação da solução éter:etanol pura, chamada de branco, N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH, $MM_{ácido}$ é a massa molar do ácido utilizado, e $m_{amostra}$ é a massa de amostra pesada. O resultado é expresso em porcentagem de ácidos graxos livres.

3.3.3 Determinação do teor de água

O teor de água nas amostras foi determinado em triplicata através de titulação pelo método Karl Fischer. Esse método está baseado na oxidação de SO_2 pelo I_2 em presença de água.

A fração mássica de água presente em cada amostra foi determinada através da Equação 15

$$Fração\ de\ água\ (\%) = \frac{(V_{KF} * Título\ KF)}{m_{amostra}} * 100 \quad (15)$$

Sendo que *Título KF* é determinado antes do início das análises, V_{KF} é o volume de solução Karl Fisher gasto e $m_{amostra}$ é a massa de amostra utilizada.

3.3.4 Determinação do teor de etanol

O teor de etanol foi determinado em estufa de convecção forçada de ar à temperatura de 80 °C por aproximadamente 24 horas, até atingir peso constante.

A fração mássica de solvente foi determinada pelas seguintes equações:

$$Fração\ de\ Etanol + Água\ (\%) = \frac{(m_{inicial} - m_{final})}{(m_{inicial})} * 100 \quad (16)$$

$$Fração\ de\ Etanol\ (\%) = Fração\ de\ Etanol\ e\ água - Fração\ de\ água \quad (17)$$

A fração de água foi determinada pela metodologia descrita anteriormente.

3.3.5 Determinação do teor de triacilgliceróis

O teor de triacilgliceróis foi determinado por diferença, uma vez que sabe-se a concentração dos demais componentes do sistema.

3.3.6 Determinação do teor de tocoferóis e tocotrienóis.

As análises de tocoferóis e tocotrienóis foram realizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), através do método adaptado por Silva et al. (2009). O método prevê a utilização de detector de fluorescência e fase móvel isocrática composta por hexano e isopropanol (99,5 : 0,5)

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu (LC-20AT) equipado com bomba quaternária, injetor automático SIL – 20A, degaseificador e detector de fluorescência RF-1-AXL, com emissão de 290 nm e excitação de 330 nm. Os compostos foram separados a 20 °C, com fluxo de fase móvel de 1 mL/min. Foi utilizado coluna de fase normal LiChrospher® Si 60 (Merck, 250x 4,6 mm, partículas de 5 µm) e pré-coluna LiChroCART® 25 – 4 LiChrospher® Si 60 (Merck, partículas de 5 µm).

Foram pesadas aproximadamente 0,2 g de amostra (em base livre de solvente utilizado na coleta da amostra na célula de equilíbrio), e diluída em 10 mL de hexano. As amostras foram filtradas em filtros para seringa, para evitar que impurezas presentes nas amostras causassem possíveis danos ao detector e à coluna de separação.

Para análise dos resultados foram construídas curvas de calibração, através do método do padrão externo, utilizando os padrões de tocoferóis (α , β , γ e δ), os tocotrienóis foram quantificados homologamente aos tocoferóis.

3.4 Modelagem termodinâmica

Os parâmetros do modelo NRTL foram ajustados aos dados experimentais para cálculo do coeficiente de atividade, por esse modelo apresentar três parâmetros ajustáveis para cada binário, o que confere maior flexibilidade de ajuste para os sistemas medidos nesse trabalho, os quais envolvem diferentes temperaturas e solventes. Os óleos vegetais foram tratados como um triacilglicerol equivalente de massa molar igual à média das massas molares dos triacilgliceróis do óleo.

O ajuste dos parâmetros foi baseado na minimização da função objetivo das composições apresentada na Equação (18), desenvolvida por Stragevitch e d'Ávila (1997).

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FS,exp} - w_{i,n,m}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{FS}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{FO}} \right)^2 \right] \quad (18)$$

onde D é o número total de grupos de dados; N é o número total de *tie lines* no grupo de dados; K é o número total de pseudocomponentes no grupo de dados; w é a fração mássica; os subscritos i , n e m são o componente, *tie line* e número do grupo de dados, respectivamente; e os sobrescritos FO e FS para a fase oleosa e solvente, respectivamente; *exp* e *calc* referenciam composições experimentais e calculadas, $\sigma_{w_{i,n,m}}^{FS}$

e $\sigma_{w_{i,n,m}}^{FO}$ são os desvios padrões observados nas composições das duas fases líquidas. O procedimento de estimativa de parâmetros envolve cálculos *flash* para a composição das fases a partir do ponto médio das *tie lines* experimentais e a minimização da função objetivo dada pela equação (18). Os desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases foram calculados de acordo com a equação (19).

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[\left(w_{i,n}^{FS,exp} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (19)$$

3.5 Cálculos dos desvios no balanço de massa

O procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) e adaptado para sistemas graxos por Rodrigues et al. (2005), foi utilizado para testar a qualidade e precisão dos resultados obtidos dos experimentos de equilíbrio. O mesmo consiste no cálculo da massa das duas fases líquidas e a comparação da sua soma com o valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global. De acordo com esse cálculo, n balanços de componentes podem ser escritos, como i sendo cada componente do sistema.

$$M_{OC} - W_{iOC} = M_{FO} W_{iFO} + M_{FS} W_{iFS} \quad (20)$$

onde M_{OC} corresponde à massa de mistura global; M_{FO} e M_{FS} correspondem às massas das fases oleosa e alcoólica respectivamente; W_{iOC} correspondem às frações mássica do componente i na mistura global; W_{iFO} e W_{iFS} correspondem às frações mássicas de i nas fases oleosa e alcoólica, respectivamente.

Com estas n equações foi possível calcular os valores de M_{FO} e M_{FS} por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases (W_{iFO} e W_{iFS}) e das massas adicionadas às células. Se M é a matriz formada pelos valores de W_{iOC} , B é a matriz transformada (formada pelos valores W_{iFO} e W_{iFS}) e P é a matriz formada pela quantidade de cada fase (M_{FO} e M_{FS}), os sistemas prévios podem ser escritos por:

$$M = B \cdot P \quad (21)$$

A equação 21 pode ser reescrita como:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T \cdot M \quad (22)$$

onde B^T corresponde à matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $B^T B$.

Assim os valores de M_{FO} e M_{FS} , (matriz P), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, puderam ser calculados. Os desvios entre as somas ($M_{FO} + M_{FS}$) podem então ser comparados os M_{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta(\%) = \frac{M_{OC} - (M_{FO} + M_{FS})}{M_{OC}} \cdot 100 \quad (23)$$

Além disso, pode ser calculado o desvio relativo no balanço de massa de cada componente (δ_i). O desvio relativo para cada componente i em cada tie-line N é calculado de acordo com a Equação 24.

$$\delta_{iN} (\%) = \left| \frac{M_{OC} W_{iOC} - (M_{FO} W_{iFO} + M_{FS} W_{iFS})}{M_{OC} W_{OC}} \right| \cdot 100 \quad (24)$$

4. Resultados Experimentais

Nesse capítulo serão apresentados os resultados encontrados nesse trabalho. Estes estão divididos em escolha dos óleos vegetais, caracterização da matéria-prima, validação da metodologia experimental, dados do equilíbrio líquido-líquido, determinação do teor de tocoferóis e tocotrienóis das fases dos sistemas em equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica dos dados experimentais.

4.1 Escolha dos óleos vegetais

Previamente, os óleos vegetais escolhidos para esse trabalho foram óleo de soja degomado, óleo de farelo de arroz degomado e de gergelim prensado a frio por serem ricos em tocoferóis e tocotrienóis. Para o estudo da retenção desses compostos minoritários era necessário que os óleos vegetais fossem manipulados minimamente para que eles ainda estivessem presentes nas matérias-primas.

Para isso, o óleo de soja escolhido foi o degomado fornecido pela empresa Cargil (Mairinque, SP), o óleo de farelo de arroz degomado, fornecido pela empresa Irgovel (Pelotas, RS) e óleo de gergelim prensado a frio comprado da empresa Aboissa Óleos Vegetais (São Paulo, SP).

Primeiramente foi determinado o teor de ácidos graxos livres (AGL) dos três óleos. Como os óleos de farelo de arroz degomado e de gergelim prensado a frio encontravam-se com teores de AGL maiores que 8,0 %, foi necessária a sua desacidificação, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1, para posterior uso nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido. Após a desacidificação desses dois óleos vegetais a teores de AGL inferiores a 0,1 %, alguns testes foram efetuados. Ambos os óleos foram utilizados em experimentos de equilíbrio líquido-líquido para se verificar o comportamento durante a agitação e separação de fases.

O óleo de farelo de arroz degomado e desacidificado no laboratório apresentou problemas na separação de fases, com a formação de uma fase emulsificada e estável na interface. Isso se deve provavelmente à presença de ceras. Infelizmente, não foi possível a confirmação devido à metodologia de identificação de ceras ainda não ser muito bem definida. Algumas tentativas foram feitas para purificar o óleo de farelo de arroz com sucessivas centrifugações à baixa temperatura em presença de etanol. Foi possível a

observação de um óleo de farelo de arroz que não emulsificava nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, mas com baixo rendimento. Como para a sua purificação já estava sendo usado etanol, alguns fracionamentos de tocoferóis e tocotrienóis já estavam ocorrendo. Portanto, foi comparado o teor de tocoferóis e tocotrienóis do óleo de farelo de arroz processado no laboratório com o óleo de farelo de arroz refinado. A Tabela 10 apresenta esses resultados.

Tabela 10 Teor de tocoferóis do óleo de farelo de arroz estudado nesse trabalho.

	Tocoferóis Totais (mg/kg)
Óleo refinado	1089,2
Óleo desacidificado nesse trabalho	1077,1
Óleo degomado	1851,1

Como pode ser verificado, os teores de ambos os óleos de farelo de arroz são muito próximos. Para viabilizar o avanço das pesquisas e como o interesse é no estudo do comportamento dos diferentes tocoferóis e tocotrienóis nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, optou-se por usar o óleo de farelo de arroz refinado.

No caso do óleo de gergelim prensado a frio, não foi verificado nenhum problema nos testes de experimentos de equilíbrio líquido-líquido. Na determinação dos teores de tocoferóis, esse óleo apresentou problemas, como pode ser verificado na Figura 4.

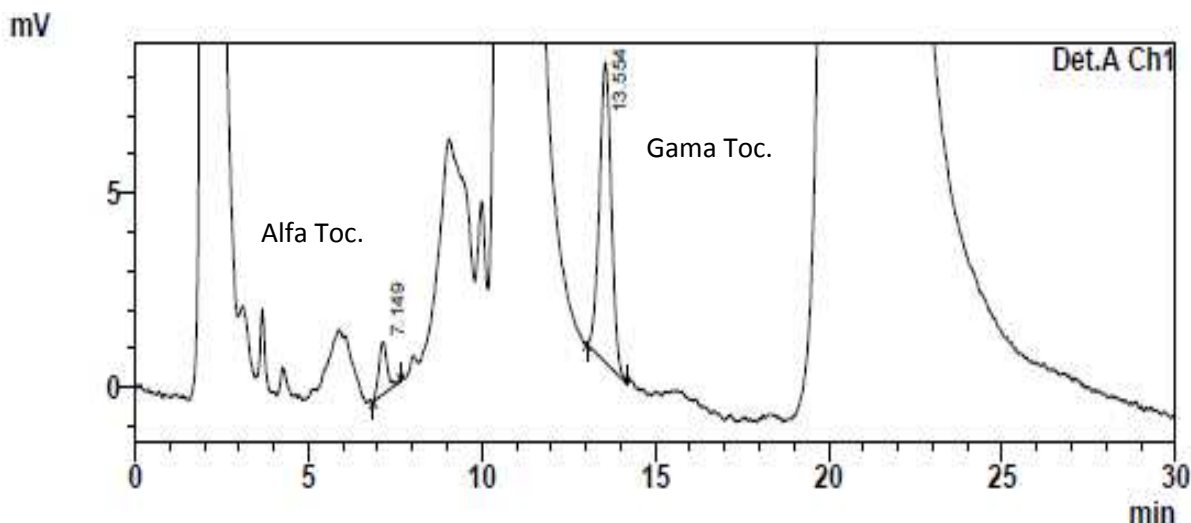


Figura 4 Cromatograma dos tocoferóis do óleo de gergelim.

Como pode-se observar, não é possível quantificar os tocoferóis e tocotrienóis do óleo de gergelim com a metodologia utilizada nesse trabalho. Para quantificação, seria necessário mudar parâmetros de análise, para que eles fossem separados dos demais componentes não identificados. Aued-Pimentel et al. (2006), para quantificação dos tocoferóis e tocotrienóis do óleo de gergelim, utilizaram a mesma fase móvel desse trabalho, composta por hexano:isopropanol (99,5:0,5), porém utilizaram fluxo de fase móvel de 1,2 mL/min para que os tocoferóis e tocotrienóis separassem dos compostos não identificados. Portanto, para quantificar os tocoferóis e tocotrienóis desse óleo e posteriormente das fases em equilíbrio, seria necessário avaliar novas metodologias. Como essa etapa demandaria bastante tempo e por esse trabalho se tratar de uma dissertação de mestrado, a princípio o óleo de gergelim prensado a frio foi descartado desse trabalho.

4.2 Caracterização da matéria – prima

Os óleos vegetais estudados nessa dissertação foram caracterizados quanto à composição em ácidos graxos, ao teor de água, teor de ácidos graxos livres e teor de tocoferóis e tocotrienóis. O ácido linoléico e oléico comercial utilizado foram caracterizados quanto à composição em ácidos graxos.

A Tabela 11 apresenta a caracterização em ácidos graxos dos óleos de soja degomado e de farelo de arroz refinado.

Tabela 11 Caracterização em ácidos graxos do óleo de soja degomado e do óleo de farelo de arroz refinado.

Ácidos graxos	Cy:z ^a	Óleo de farelo de arroz refinado	Óleo de soja degomado
		100 w ^b	100 w ^b
Láurico	C12:0	0,04	0,05
Mirístico	C14:0	0,26	0,10
Pentadecanóico	C15:0	0,04	0,03
Palmitico	C16:0	19,65	11,03
Palmitoléico	C16:1	0,16	0,09
Margárico	C17:0	0,06	0,10
Heptadecanóico	C17:1	0,03	0,06
Esteárico	C18:0	1,87	4,04
Oléico	C18:1	39,36	28,83
Linoléico	C18:2	34,42	48,55
Linolênico	C18:3	1,9	5,71
Araquídico	C20:0	0,83	0,42
Gadoléico	C20:1	0,62	0,27
Behênico	C22:0	0,29	0,53
Lignocérico	C24:0	0,47	0,19

^a Cy:z, y = número de carbono e z = número de duplas ligações. w^b = fração mássica

A Tabela 12 apresenta a caracterização em ácidos graxos do ácido oléico comercial e ácido linoléico comercial utilizados nesse trabalho.

Tabela 12 Caracterização em ácidos graxos do ácido oléico comercial e ácido linoléico comercial

Ácidos graxos	Cy:z ^a	Ácido Linoléico comercial	Ácido Oléico comercial
		100 w ^b	100 w ^b
Láurico	C12:0	0,18	0,35
Mirístico	C14:0	0,15	0,38
Palmítico	C16:0	4,69	6,50
Palmitoléico	C16:1	0,10	–
Esteárico	C18:0	1,79	1,72
Oléico	C18:1	23,49	77,05
T - Oléico	C18:1 Trans	–	0,87
Linoléico	C18:2	68,43	11,84
T- Linoléico	C18:2 Trans	0,55	0,60
Linolênico	C18:3	0,11	–
Araquídico	C20:0	0,14	0,21
Gadoléico	C20:1	0,15	0,48
Behênico	C22:0	0,22	–

^a Cy:z, y = número de carbono e z = número de duplas ligações. w^b = fração mássica

A partir da composição do ácido linoléico e oléico foi possível calcular a massa molar média, que é igual a 280,06 g/mol e 280,73 g/mol, respectivamente, valores esses utilizados para a determinação da fração mássica dos ácidos graxos livres por titulação e para modelagem dos dados experimentais.

A partir da composição em ácidos graxos dos óleos de soja e de farelo de arroz, pode-se calcular a provável composição em triacilgliceróis a partir do programa computacional proposto por Ceriani (2007). Este programa computacional baseia-se na teoria da distribuição casual, a qual estabelece que os ácidos graxos distribuem-se ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula de glicerol. Cabe ressaltar que a composição em ácidos graxos dos óleos utilizados foi normalizada, considerando todos os ácidos graxos com composição superior a 0,1 %. A provável composição em triacilgliceróis dos óleos é apresentada na Tabela 13

Tabela 13 Provável composição em triacilgliceróis dos óleos vegetais.

Triacilglicerol	Grupo	Massa Molar	Óleo de soja degomado		Óleo de farelo de arroz refinado	
			100x _i	100w _i	100x _i	100w _i
POP	50:1	833,37	1,21	1,26	6,01	6,24
POS	52:1	861,42	0,80	0,81	1,03	1,04
PLiP	50:2	831,35	2,05	2,15	5,25	5,47
OOP	52:2	859,41	4,78	4,85	13,06	13,15
OOS	54:2	887,46	1,13	1,11	1,05	1,02
PLiO	52:3	857,39	11,62	11,82	21,24	21,45
OOO	54:3	885,44	6,27	6,17	7,98	7,80
LiLiP	52:4	855,38	11,23	11,45	9,28	9,39
OLiO	54:4	883,43	15,62	15,42	16,92	16,58
PLnLi	52:5	853,36	2,33	2,38	-	-
LiOLi	54:5	881,41	21,94	21,71	14,08	13,83
LiLiLi	54:6	879,40	16,82	16,68	4,10	4,04
LiLnLi	54:7	877,38	4,21	4,19	-	-

A partir da provável composição em triacilgliceróis pode-se calcular a massa molar média dos óleos vegetais estudados. A Tabela 14 apresenta a massa molar média estimada dos óleos estudados nesse trabalho, comparando com valores reportados pela literatura, valores esses determinados pelo programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho et al. (1995).

Tabela 14 Massa molar média dos óleos vegetais.

Óleo	Massa Molar média (mol/g)
Soja Degomado*	872,29
Soja Refinado*	872,52
Soja Degomado****	872,35
Farelo de Arroz Refinado**	866,92
Farelo de Arroz Refinado***	867,78
Farelo de Arroz Refinado****	865,94

Fonte: * Lanza, (2007); ** Priamo, (2008);*** Rodrigues et al. (2003); **** Este trabalho

Os óleos vegetais foram caracterizados também quanto ao teor de tocoferóis, teor de (AGL) e teor de água, esses valores estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 Caracterização do óleo de farelo de arroz e soja quanto ao teor de tocoferóis e tocotrienóis, teor de água e teor de ácidos graxos livres.

	Óleo soja degomado		Óleo de farelo de arroz refinado.	
Teor de Tocoferóis Totais (mg/kg)	1991,56		345,86	
α	230,98	9 – 352*	216,63	49 – 352*
β	27,86	ND – 36*	NQ	ND – 47*
γ	1463,25	89 – 2307*	117,87	ND – 212*
δ	269,47	154 – 932*	11,36	ND – 31*
Teor de Tocotrienóis Totais (mg/kg)	743,32		743,32	
α	ND	ND – 69*	82,09	ND – 627*
β	ND	ND*	ND	ND*
γ	ND	ND – 103*	646,74	142 – 790*
δ	ND	ND*	14,48	ND – 59*
Teor de AGL (%)	2,37		0,05	
Teor de Água (%)	0,06		0,07	

NQ: corresponde a não quantificado, ND: corresponde a não detectado; * CODES STAN S10, (2011), citado na Tabela 8.

Comparando os valores do teor de tocoferóis encontrados nesse trabalho com os reportados pela literatura, pode-se observar que os valores encontrados nesse trabalho não diferem muito dos reportados pela literatura, sendo que variações são aceitáveis devido a se tratar de óleos vegetais de origens diferentes.

4.3 Validação da metodologia de análise

Com o objetivo de validar as técnicas de análise das fases em equilíbrio, foi realizada uma etapa prévia; para esta foram realizados experimentos nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K, onde os sistemas foram compostos por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol e óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol com 4 % de água adicionada ao etanol. Nesta primeira etapa, foi analisado teor de ácidos graxos livres, teor de solvente, teor de água e teor de óleo das fases em equilíbrio. Foram coletadas 2 amostras de cada fase, uma delas foi diluída em tetrahidrofurano e a outra não, com o intuito de escolher a melhor condição de análise.

Sabe-se que quando se opera em sistemas com temperaturas diferentes da temperatura ambiente encontram-se dificuldades para garantir a homogeneidade das amostras coletadas, ou seja, sem a separação de fases na seringa (turbacão da amostra). Uma alternativa para contornar essa dificuldade é a diluição da amostra em um solvente inerte, com concentração conhecida, proporcionando com essa diluição a formação de uma só fase, evitando o turbacimento, sendo possível a realização das análises em temperatura ambiente.

Com a diluição consegue-se diminuir os desvios das análises, principalmente para temperaturas diferentes da temperatura ambiente. Quando diluímos essas amostras estamos minimizando os erros devido à manipulação excessiva pela dificuldade em manter a homogeneidade da amostra.

Para escolha do solvente foi levado em consideração a polaridade do solvente, devido a alguns sistemas apresentarem água é necessário o uso de um solvente polar. O tetrahidrofurano (THF) foi previamente escolhido como solvente por ele ser totalmente solúvel em água e inerte.

A Figura 5 apresenta o diagrama do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K, com e sem diluição das amostras das fases em equilíbrio.

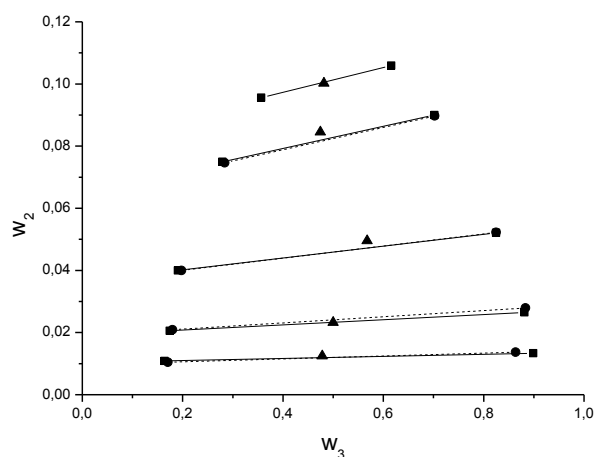


Figura 5 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (---) *tie-line* - sem diluição; (—) *tie-line* - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.

Pode-se observar que, para a temperatura de 298,15 K, as *tie-lines* medidas com diluição das amostras não diferem muito das que foram medidas sem diluição. Neste caso, as amostras não precisariam ser diluídas por não haver turvamento na seringa. Esses experimentos foram conduzidos para verificar que, na temperatura de 298,15 K, as diluições causariam maiores erros devido à manipulação desnecessária das amostras. A Figura 6 apresenta o diagrama para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K, com e sem diluição das amostras das fases em equilíbrio.

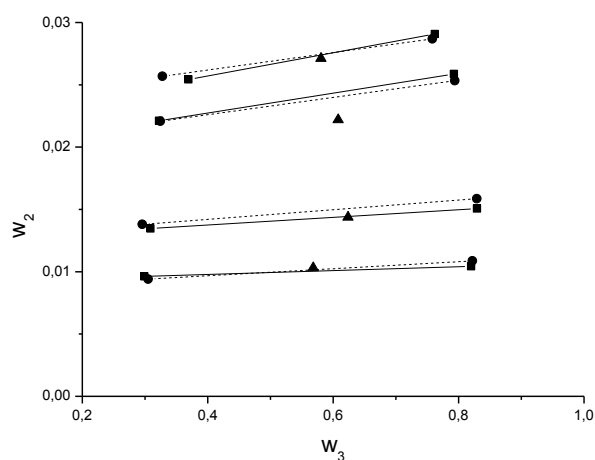


Figura 6 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (---) *tie-line* - sem diluição; (—) *tie-line* - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.

Pode-se verificar que, na temperatura de 323,15 K, a diluição das fases diminuiu o desvio do balanço de massa global, como pode ser observado na Tabela 16, que apresenta os valores dos desvios do balanço de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K. Isso porque a diluição garante a homogeneidade das amostras facilitando as análises, diferentemente do sistema na temperatura de 298,15 K, onde a diluição aumentou o desvio de balanço de massa global do sistema, comprovando que, para essa temperatura, a diluição não se faz necessária.

Tabela 16 Desvio nos balanços de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K.

T (K)	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	TL ^(c)	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	
298,15 K	TL 1	0,0099	0,2125	0,0046	0,0120
	TL 1 ^(d)	0,0067	3,5709	0,0001	0,0908
	TL 2	0,0307	5,2022	0,0181	0,2358
	TL 2 ^(d)	0,0293	4,9466	0,0171	0,2225
	TL 3	0,0458	3,2385	0,0655	0,2225
	TL 3 ^(d)	0,0518	3,7368	0,0750	0,2521
	TL 4	0,0010	0,3039	0,0179	0,0215
	TL 4 ^(d)	0,0014	0,3324	0,0188	0,0237
	TL 5	0,0051	4,0740	0,0006	0,0536
	TL 5 ^(d)	0,0050	4,3492	0,0004	0,0570
Média =				0,1307	
Média^(d) =				0,1292	
323,15 K	TL 1	0,0064	2,8921	0,0074	0,0234
	TL 1 ^(d)	0,0067	1,4235	0,0072	0,0134
	TL 2	0,0126	0,6747	0,0024	0,0066
	TL 2 ^(d)	0,0148	5,0664	0,0007	0,0678
	TL 3	0,0193	9,1074	0,0042	0,1964
	TL 3 ^(d)	0,0183	8,4094	0,0035	0,1798
	TL 4	0,0105	0,9957	0,0093	0,0175
	TL 4 ^(d)	0,0112	1,3395	0,0098	0,0263
Média =				0,0609	
Média^(d) =				0,0718	

^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23; ^(c) tie-line; ^(d) amostras sem diluição.

As Figuras 7 e 8 apresentam os diagramas dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), com e sem diluição das amostras nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K, respectivamente.

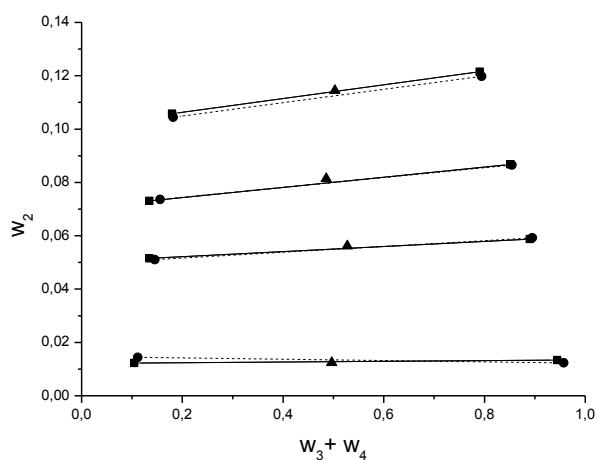


Figura 7 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (---) *tie-line* - sem diluição; (—) *tie-line* - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.

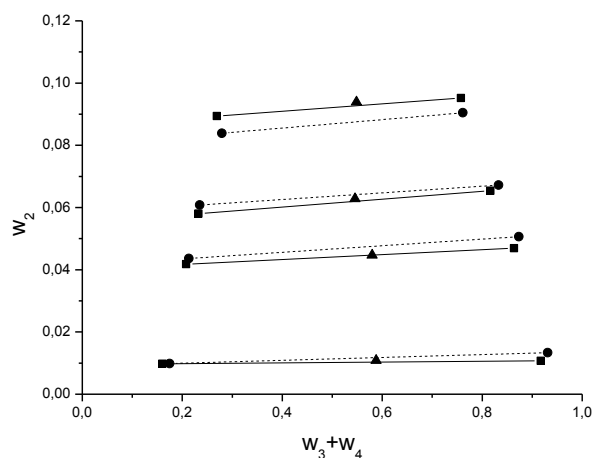


Figura 8 Sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K: (---) *tie-line* sem diluição; (—) *tie-line* - com diluição; (▲) pontos de mistura, (■) composição das fases - com diluição, (●) composição das fases - sem diluição.

O mesmo comportamento dos sistemas sem água foi observado nos sistemas com água; como pode ser facilmente visualizado nas Figuras 7 e 8, as *tie-lines* medidas com diluição das amostras mostram um alinhamento melhor dos pontos que representam as

fases com o ponto de mistura. A Tabela 17 apresenta os valores do desvio nos balanços de massa por componente e global dos sistemas apresentados nas Figuras 7 e 8.

Tabela 17 Desvio nos balanços de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K.

T (K)	Desvio por Componente (%) ^(a)					Desvio Global (%) ^(b)
	TL ^(c)	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	
298,15 K	TL 1	0,0087	3,2778	0,0065	3,4195	0,1002
	TL 1 ^(d)	0,0107	8,7887	0,0085	3,3687	0,1557
	TL 2	0,0052	1,7098	0,0020	1,7339	0,0519
	TL 2 ^(d)	0,0059	1,8433	0,0040	1,2116	0,0692
	TL 3	0,0342	2,1868	0,0584	6,0836	0,2568
	TL 3 ^(d)	0,0357	2,2626	0,0538	2,4045	0,1942
	TL 4	0,0212	0,3104	0,0139	0,9521	0,0447
	TL 4 ^(d)	0,0700	1,7713	0,0573	2,7492	0,0990
Média =						0,1134
Média ^(d) =						0,1295
323,15 K	TL 1	0,0062	5,2094	0,8370	0,0032	0,0367
	TL 1 ^(d)	0,0028	8,3332	0,8683	0,0066	0,1024
	TL 2	0,0401	1,2433	6,7140	0,0078	0,0409
	TL 2 ^(d)	0,1683	7,0205	9,2355	0,1122	0,3471
	TL 3	0,0111	1,3147	1,2694	0,0135	0,0441
	TL 3 ^(d)	0,0240	1,8217	15,6519	0,0117	0,2170
	TL 4	0,0061	0,0844	2,8226	0,0128	0,0584
	TL 4 ^(d)	0,0273	6,9471	11,6226	0,0615	0,5285
Média =						0,0450
Média ^(d) =						0,2988

^(a): calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23; ^(c) tie-line; ^(d) amostras sem diluição

Nas Tabelas 16 e 17, pode-se observar que os desvios nos balanços de massa global de todos os sistemas estudados nessa etapa de validação da metodologia

experimental são inferiores a 0,5 %, o que garante boa qualidade dos dados experimentais de acordo com Marcilla et al. (1995). Porém, nos sistemas em que as amostras foram diluídas em THF os valores foram menores, comparando com os sem diluição. Com base nisso, pode-se justificar a diluição das amostras para posterior análise, com o intuito de melhorar os resultados. O uso de solvente na diluição das amostras já foi estudado por Dalmolin et al. (2009) com o mesmo objetivo do utilizado nesse trabalho.

4.3.1 Impacto da diluição das amostras em THF na quantificação de tocoferóis e tocotrienóis por cromatografia líquida.

Quando as amostras foram diluídas em THF e analisadas em cromatógrafo líquido para a quantificação dos tocoferóis e tocotrienóis, pode-se observar divergências que podem ser analisadas na Figura 9. A Figura 9 (a) apresenta o cromatograma dos padrões de tocoferóis na concentração de 10 µg/mL e a Figura 9 (b) apresenta os padrões de tocoferóis na concentração de 10 µg/mL e concentração de THF de 10 µg/mL.

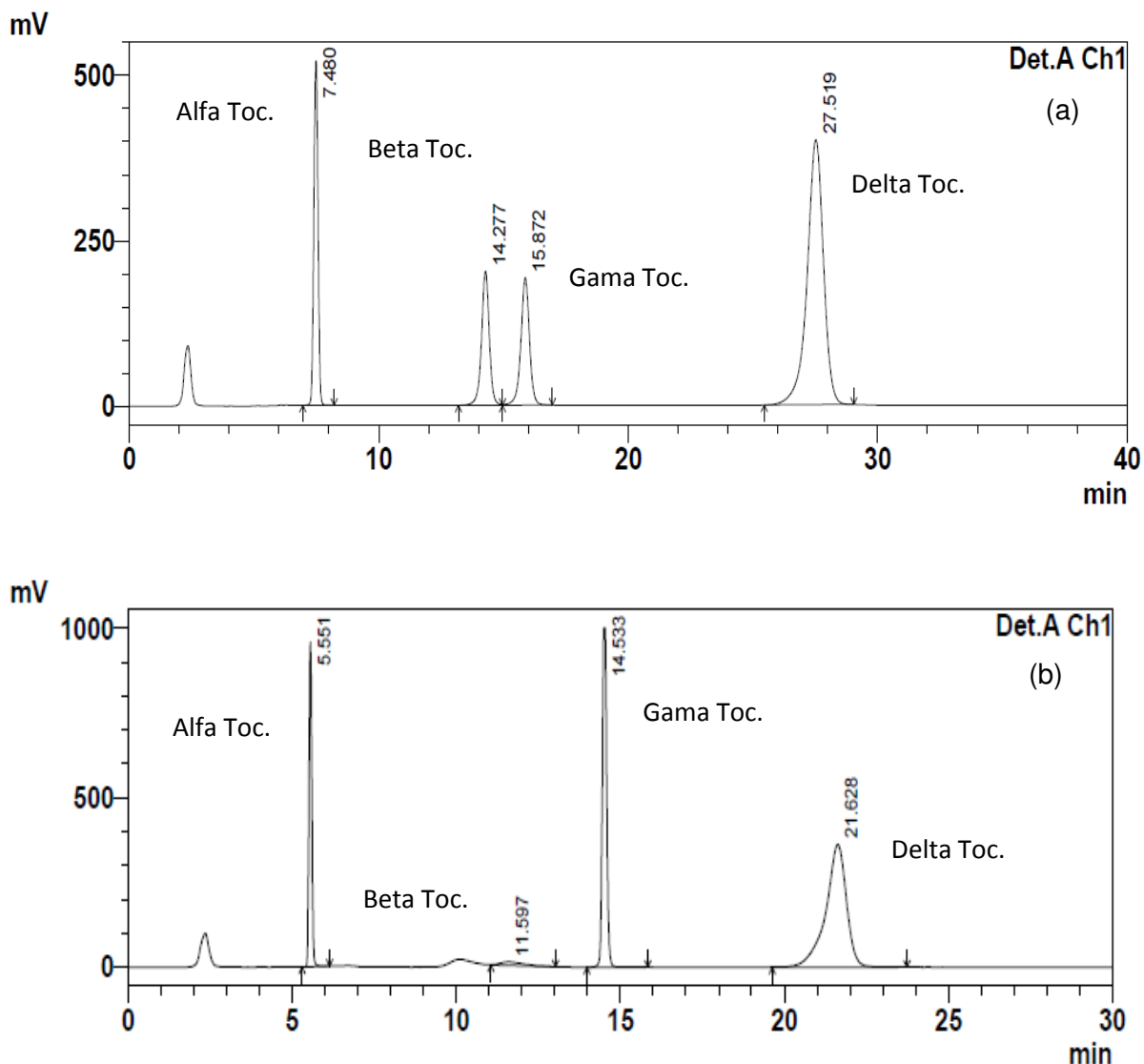


Figura 9 Comparação entre os cromatogramas dos padrões de tocoferóis. (a) corresponde aos padrões de tocoferóis puros; (b) corresponde aos tocoferóis diluídos em THF.

Como pode ser observado, quando dilui-se os padrões de tocoferóis em THF pode-se observar diferenças nos tempos de retenção e quase o completo desaparecimento do β tocoferol.

Foram comparadas também as concentrações dos tocoferóis das amostras da fase oleosa e alcoólica do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) quando diluídas em THF e não diluídas; estes cromatogramas estão apresentados nas Figuras 10 e 11.

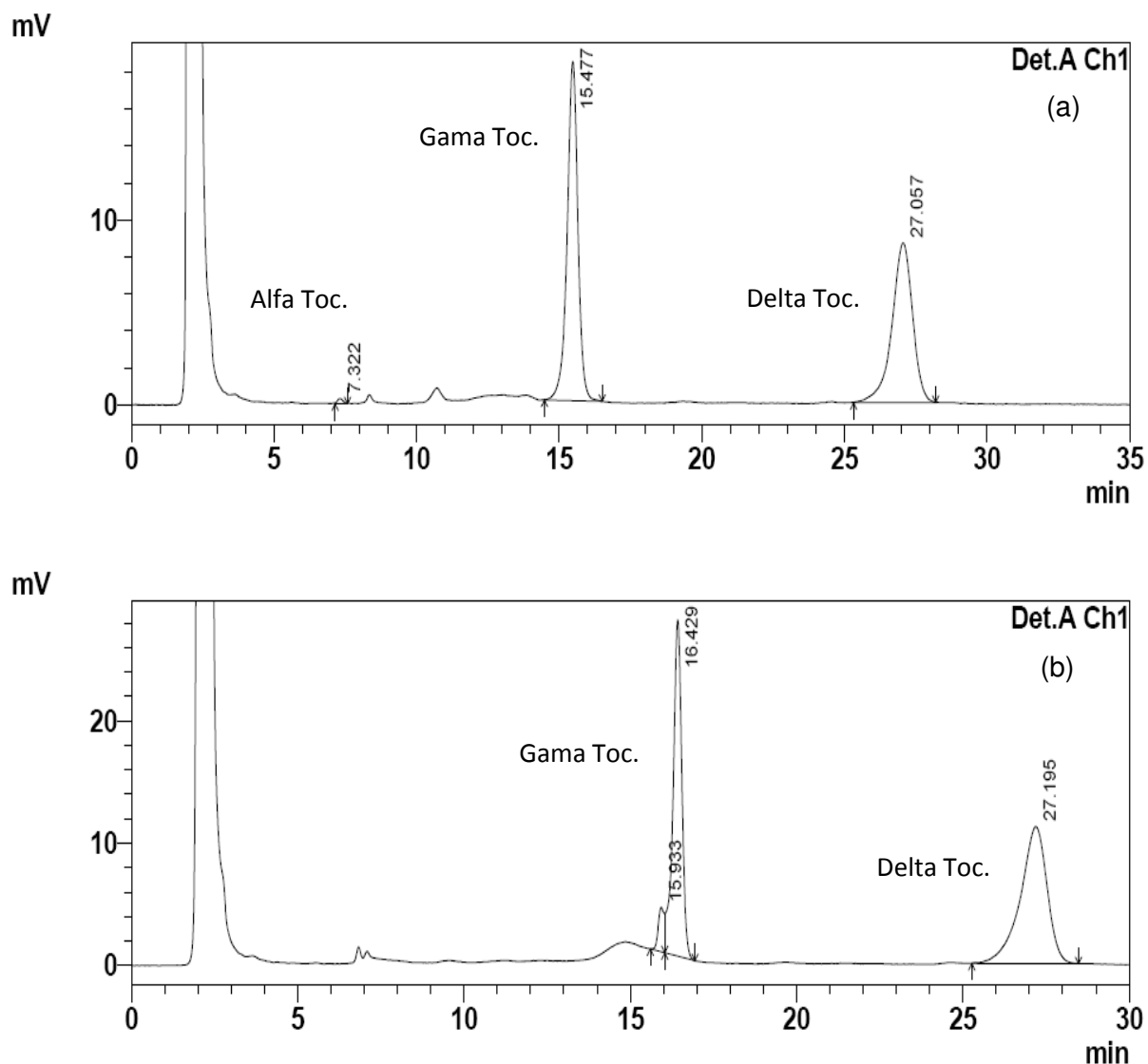


Figura 10 Cromatograma dos tocoferóis presentes na fase alcoólica do sistema composto por óleo de soja degomado + ácido oléico comercial + etanol + água quando não diluídas em THF (a) e quando diluídas em THF (b).

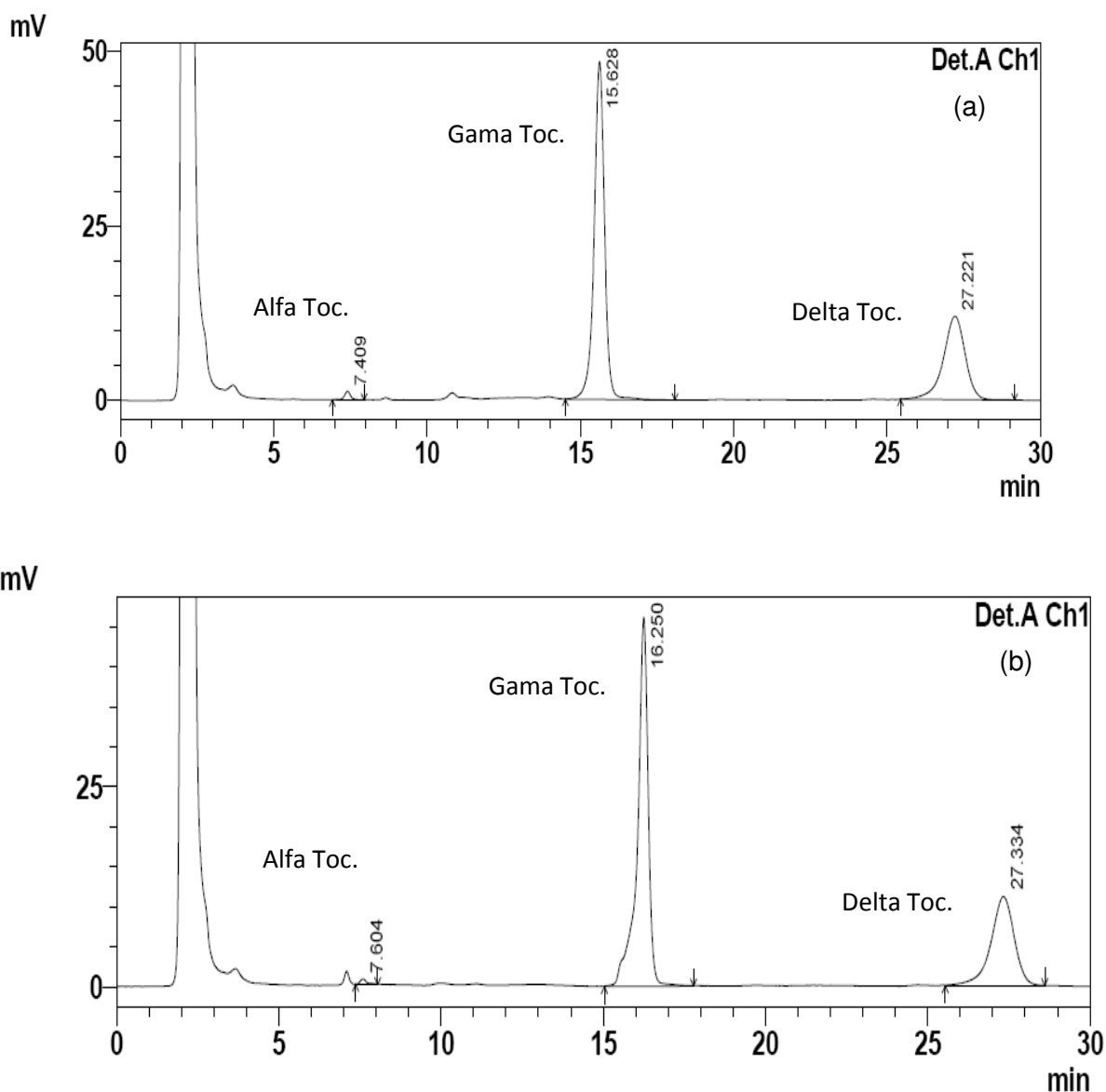


Figura 11 Cromatograma dos tocoferóis presentes na fase oleosa do sistema composto por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol + água quando não diluídas em THF (a) e diluídas em THF (b).

Pode-se verificar a diferença entre os cromatogramas das fases, tanto oleosa quanto alcoólica, quando diluídas e não diluídas. Além da dificuldade de identificação dos picos, nota-se que os tempos de retenção são diferentes principalmente para o α , β e γ tocoferol.

Uma justificativa cabível para este caso é que a metodologia utilizada nesse trabalho é cromatografia em fase normal, onde a fase móvel é apolar e a fase estacionária é polar; como o THF é altamente polar, ele não pode, mesmo que em quantidade muito

pequenas, ser injetado na coluna; quando injetado, provoca o que observamos nas Figuras 9, 10 e 11. Estudos realizados por Chen et al. (2011) utilizaram THF na composição da fase móvel (THF:acetonitrila, na proporção de 40:60) para a determinação dos tocoferóis do azeite de oliva extra-virgem, utilizando a metodologia de cromatografia em fase reversa e encontraram resultados aceitáveis, apesar dos tocoferóis β e γ não separarem, característica essa da cromatografia em fase reversa. Leenher et al. (1992) constataram que a fase móvel composta por hexano e tetrahydrofurano para a metodologia de cromatografia em fase normal resultou na separação inconsistente dos picos dos tocoferóis.

Embasado nesses resultados, o solvente THF foi substituído por hexano, mesmo havendo a limitação do uso desse solvente em sistemas contendo água. A solubilidade mútua da mistura binária hexano/água pode ser vista na Tabela 18.

Tabela 18 Solubilidade mútua da mistura do hexano/água.

Temperatura (°C)	Solubilidade da água em hexano*	Solubilidade do hexano em água*
25	6,1 E-4	2,4 E-6
40	1,2 E-3	2,4 E-6
55	-	2,6 E-6

Fonte: Maczynsky et. al. (2004). * fração molar.

Como pode ser visto na Tabela 18, a solubilidade da água em hexano é bastante baixa. Porém, de acordo com dados da literatura, foi possível solubilizar aproximadamente 7 % de água da fase alcoólica, do sistema composto por óleo de macaúba + etanol + água (SILVA et al., 2010(a)); isso se explica pela presença dos demais componentes no sistema, como etanol, que é solúvel em hexano e aumenta a solubilidade entre os compostos. Bueno (1990) estudou diagramas de equilíbrio de fases compostos por água + etanol + hexano na temperatura de 25 °C e constatou que à medida que aumenta a concentração de etanol nos sistemas aumenta a solubilidade entre os componentes. Como os sistemas estudados nesse trabalho são similares aos estudados por Silva et al. (2010(a)), optou-se por usar hexano como solvente, garantido a solubilidade para teores de água de aproximadamente 6 % e como hexano é integrante

da fase móvel para quantificação do tocoferóis e tocotrienóis, ele não interfere nas análises cromatográficas.

4.4 Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Nesta seção serão apresentados os dados experimentais de ELL para os sistemas óleo vegetal + ácido graxo comercial + solvente. Os óleos vegetais são, óleo de soja degomado e óleo de farelo de arroz refinado; o primeiro rico em ácido linoléico e o segundo rico em ácido oléico (Tabela 11). Portanto, para os sistemas contendo óleo de soja degomado, o ácido graxo adicionado é o ácido linoléico comercial, e para os sistemas contendo óleo de farelo de arroz refinado, o ácido graxo adicionado é o ácido oléico comercial (Tabela 12).

Para o solvente, foram escolhidos etanol anidro e etanol adicionado de água, com o intuito de observar o efeito da adição de água ao sistema. Para os sistemas com óleo de soja degomado foi adicionado 4,43 % de água no etanol, e para os sistemas com óleo de farelo de arroz refinado foi adicionado 4,10 % de água ao etanol. Todos os sistemas ternários e quaternários foram medidos a três diferentes temperaturas, 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K.

4.4.1 Óleo de soja degomado

Os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados para o óleo de soja degomado, permitiram avaliar o efeito da adição de água no solvente, do teor de acidez e da temperatura nos sistemas estudados.

A Tabela 19 apresenta os dados do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.

Tabela 19 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.

100w _{4s} ^a	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w ₁	w ₂ ^b	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄
0	0,5051	0,0123	0,4826	0,0000	0,8120	0,0111	0,1770	0,0000	0,0845	0,0148	0,9007	0,0000
	0,4683	0,0309	0,5007	0,0000	0,7741	0,0270	0,1989	0,0000	0,1001	0,0355	0,8644	0,0000
	0,4653	0,0422	0,4924	0,0000	0,7502	0,0375	0,2123	0,0000	0,1181	0,0489	0,8330	0,0000
	0,4294	0,0555	0,5151	0,0000	0,7131	0,0494	0,2375	0,0000	0,1428	0,0651	0,7921	0,0000
	0,4554	0,0702	0,4744	0,0000	0,6379	0,0654	0,2968	0,0000	0,1733	0,0797	0,7470	0,0000
4,43	0,4399	0,0105	0,5249	0,0246	0,8797	0,0100	0,1081	0,0023	0,0330	0,0114	0,9131	0,0424
	0,4245	0,0325	0,5187	0,0243	0,8443	0,0293	0,1233	0,0031	0,0393	0,0347	0,8840	0,0420
	0,4039	0,0690	0,5035	0,0236	0,7829	0,0613	0,1512	0,0046	0,0566	0,0729	0,8313	0,0392
	0,3623	0,0871	0,5259	0,0246	0,7385	0,0774	0,1768	0,0073	0,0665	0,0915	0,8051	0,0370
	0,3643	0,1161	0,5018	0,0178	0,6645	0,1023	0,2272	0,0060	0,0863	0,1196	0,7686	0,0255

100w_{4s}^a: porcentagem de água no solvente; w₂^b: corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

Para melhor visualização, as Figuras 12 e 13 apresentam os sistemas apresentados na Tabela 19, em coordenadas retangulares.

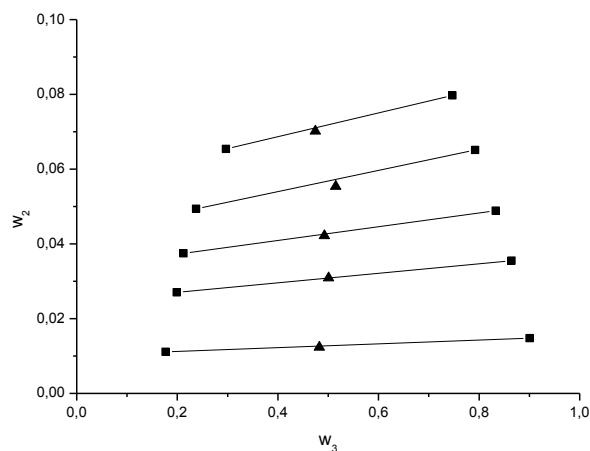


Figura 12 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

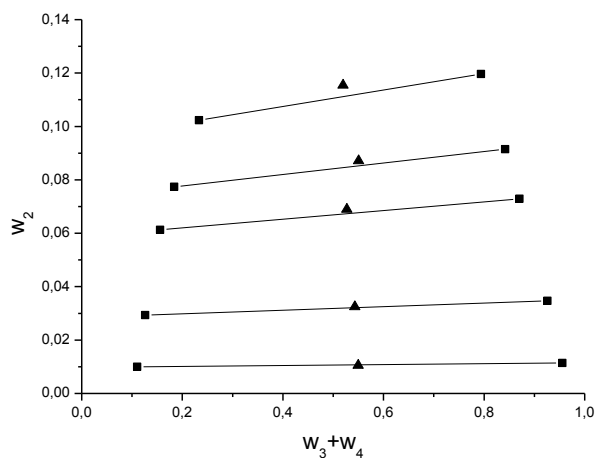


Figura 13 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais e (▲) corresponde aos pontos de misturas e (■) corresponde à composição das fases.

Pode-se observar o aumento da região heterogênea com a adição de água no sistema. Pode-se observar também o bom alinhamento dos pontos que representam as

composições das fases com o ponto de mistura. Os valores dos desvios obtidos pelos balanços de massa por componente e global, para os sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	
0	0,0001	2,6900	0,0049		0,0298
	0,0055	0,2630	0,0077		0,0146
	0,0122	0,9712	0,0079		0,0314
	0,0146	3,3267	0,0342		0,1607
	0,0175	1,3123	0,0205		0,0683
Média =					0,0610
4,43	0,0008	1,5614	0,0039	6,2765	0,1353
	0,0013	1,2767	0,0127	4,0647	0,1331
	0,0288	2,6603	0,0383	4,4787	0,2583
	0,0408	2,3947	0,0418	3,2325	0,2571
	0,1389	4,0670	0,1469	4,6160	0,4221
Média =					0,2412

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23.

A Tabela 21 apresenta os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K.

Tabela 21 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K

$100w_{4s}^a$	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w_1	w_2^b	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4
0	0,4926	0,0120	0,4955	0,0000	0,7487	0,0114	0,2400	0,0000	0,1326	0,0142	0,8533	0,0000
	0,4642	0,0204	0,5154	0,0000	0,7259	0,0190	0,2550	0,0000	0,1459	0,0233	0,8308	0,0000
	0,4812	0,0286	0,4903	0,0000	0,7075	0,0264	0,2661	0,0000	0,1450	0,0316	0,8235	0,0000
	0,4639	0,0323	0,5038	0,0000	0,6896	0,0298	0,2805	0,0000	0,1643	0,0365	0,7992	0,0000
	0,4701	0,0409	0,4890	0,0000	0,6491	0,0386	0,3124	0,0000	0,2090	0,0458	0,7452	0,0000
4,43	0,4606	0,0113	0,5100	0,0181	0,8623	0,0101	0,1241	0,0035	0,0608	0,0136	0,8906	0,0350
	0,4189	0,0341	0,5230	0,0240	0,8100	0,0310	0,1550	0,0040	0,0659	0,0363	0,8601	0,0377
	0,4108	0,0504	0,5151	0,0236	0,7847	0,0463	0,1646	0,0045	0,0767	0,0540	0,8327	0,0366
	0,3644	0,0668	0,5438	0,0249	0,7483	0,0602	0,1851	0,0065	0,0834	0,0698	0,8121	0,0346
	0,3646	0,0889	0,5225	0,0240	0,7042	0,0818	0,2060	0,0080	0,1133	0,0946	0,7534	0,0388
	0,3615	0,1147	0,5008	0,0230	0,5576	0,1100	0,3032	0,0093	0,1581	0,1210	0,6842	0,0368

$100w_{4s}^a$: porcentagem de água no etanol; w_2^b : corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

As Figuras 14 e 15 apresentam os sistemas da Tabela 21 em coordenadas retangulares.

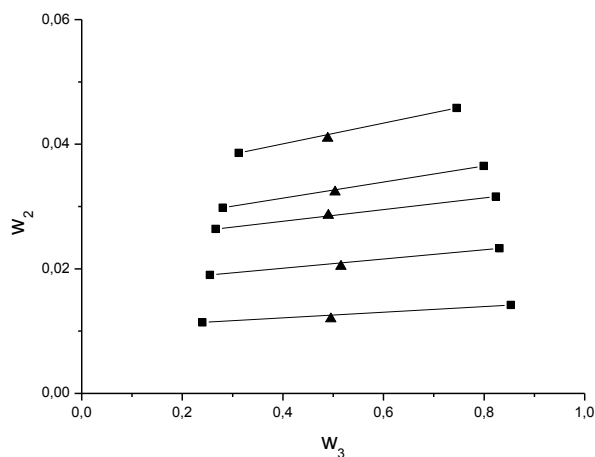


Figura 14 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

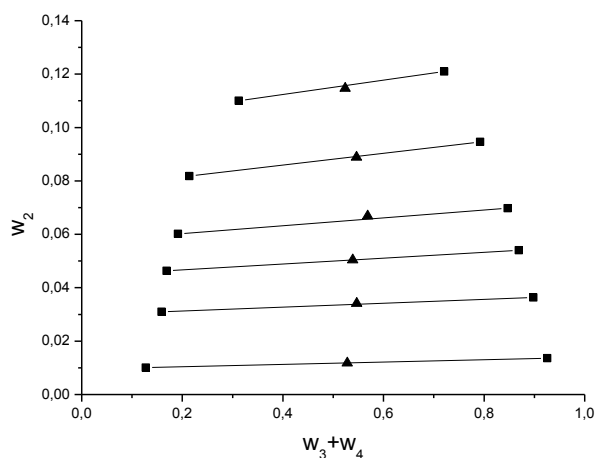


Figura 15 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

A Tabela 22 apresenta os desvios dos balanços de massa por componente e global dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial

(2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K

Tabela 22 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K.

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	
0	0,0075	4,3584	0,0005		0,0560
	0,0022	1,9477	0,0035		0,0435
	0,0108	1,0704	0,0119		0,0236
	0,0012	0,7277	0,0020		0,0231
	0,0024	0,8838	0,0047		0,0355
	Média =				0,0363
4,43	0,0081	0,5923	0,0168	6,7985	0,1179
	0,0036	1,3070	0,0153	10,5374	0,2895
	0,0027	0,3374	0,0198	9,8068	0,2458
	0,0118	2,0279	0,0453	9,8513	0,3520
	0,0041	0,4872	0,0305	7,0698	0,1904
	0,0330	0,9760	0,0414	1,8848	0,1128
	Média =				0,2391

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23.

. A Tabela 23 apresenta as composições dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15K.

Tabela 23 Sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.

100w _{4s} ^a	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w ₁	w ₂ ^b	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄
0	0,4693	0,0114	0,5193	0,0000	0,6772	0,0109	0,3119	0,0000	0,1690	0,0130	0,8179	0,0000
	0,4430	0,0156	0,5415	0,0000	0,6636	0,0149	0,3214	0,0000	0,1724	0,0174	0,8103	0,0000
	0,4316	0,0209	0,5476	0,0000	0,6520	0,0195	0,3285	0,0000	0,1869	0,0225	0,7906	0,0000
	0,4126	0,0248	0,5626	0,0000	0,6404	0,0232	0,3363	0,0000	0,1932	0,0270	0,7798	0,0000
	0,4107	0,0301	0,5592	0,0000	0,5957	0,0287	0,3755	0,0000	0,2256	0,0320	0,7424	0,0000
4,43	0,4396	0,0106	0,5257	0,0241	0,8167	0,0101	0,1686	0,0045	0,0547	0,0124	0,8928	0,0402
	0,4182	0,0324	0,5252	0,0241	0,7730	0,0309	0,1894	0,0067	0,0768	0,0354	0,8514	0,0364
	0,4084	0,0512	0,5167	0,0237	0,7314	0,0490	0,2103	0,0093	0,0869	0,0551	0,8230	0,0350
	0,3699	0,0658	0,5395	0,0247	0,6947	0,0613	0,2354	0,0086	0,1062	0,0698	0,7896	0,0345
	0,3498	0,0821	0,5427	0,0254	0,6480	0,0756	0,2648	0,0116	0,1284	0,0838	0,7554	0,0324

100w_{4s}^a: porcentagem de água no solvente; w₂^b: corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

As Figuras 16 e 17 correspondem graficamente aos sistemas apresentados na Tabela 23.

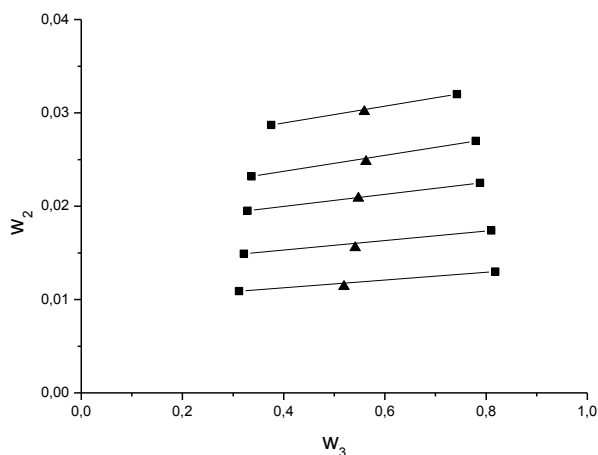


Figura 16 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

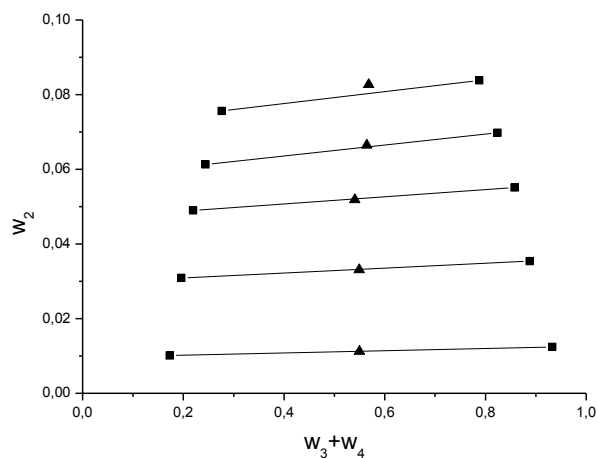


Figura 17 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

A Tabela 24 apresenta os desvios dos balanços de massa e global dos sistemas compostos óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) +

água (4) na temperatura de 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.

Tabela 24 Balanço de massa por componente e global para o sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	
0	0,0030	3,3200	0,0070		0,0397
	0,0091	3,0465	0,0008		0,0529
	0,0068	0,2998	0,0058		0,0124
	0,0055	1,4264	0,0084		0,0378
	0,0065	0,7188	0,0001		0,0294
	Média =				0,0322
4,43	0,0049	0,3969	0,0134	8,4139	0,1984
	0,0105	0,0275	0,0107	9,6979	0,2317
	0,0100	0,2707	0,0138	6,5933	0,1311
	0,0020	0,9301	0,0257	7,7061	0,2447
	0,0507	3,3209	0,0681	7,8237	0,4185
	Média =				0,2015

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23.

Pode-se observar que os desvios para o balanço de massa global apresentaram valores inferiores a 0,5 % em todos os sistemas estudados. Segundo Marcilla et al. (1995) valores de desvio no balanço de massa global abaixo de 0,5 % indicam boa qualidade dos dados experimentais

Comparando os sistemas nas três temperaturas estudadas e com os dois solventes, observa-se que, com o aumento da temperatura, houve a redução da região heterogênea, pois aumenta a solubilidade entre os componentes do sistema. O mesmo é observado à medida que aumenta a porcentagem de ácidos graxos livres. A adição de água no sistema aumenta a região de separação de fases nas três temperaturas

estudadas, devido ao aumento da polaridade do solvente. Chiyoda et al. (2010) e Rodrigues et al. (2007) estudaram sistemas compostos por óleo de soja refinado + ácido linoléico comercial + etanol + água nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K, respectivamente, e encontraram o mesmo comportamento desse trabalho. Vale ressaltar que o óleo de soja reportado pela literatura é refinado e o utilizado nesse trabalho é degomado, e ainda foram utilizados diferentes teores de água adicionados ao solvente

A Figura 18 mostra que, com a adição de água no sistema, o coeficiente de distribuição do óleo diminui; com isso tem-se redução das perdas de óleo neutro, ou seja, os triacilgliceróis tendem a migrar menos para a fase alcoólica. O mesmo comportamento foi constatado por Gonçalves et al. (2002), Gonçalves et al. (2007) e Rodrigues et al. (2007).

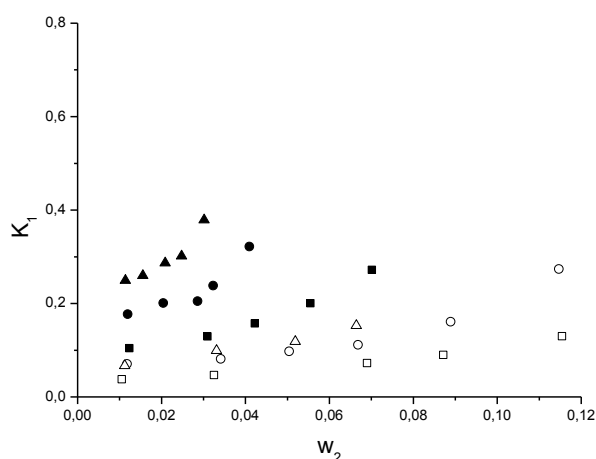


Figura 18 Coeficiente de distribuição do óleo degomado de soja (1) em função do teor de ácidos graxos livres (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$

Ainda foram determinados os teores de tocoferóis das fases em equilíbrio para observar a extração ou retenção desses componentes quando uso da extração líquido-líquido para a desacidificação de óleos vegetais. Esses dados e os coeficientes de distribuição de cada tocoferol se encontram nas Tabelas 25, 26 e 27 para os sistemas nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K.

Tabela 25 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,15 K

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
100w _{4s} ^a = 0		mg/kg				
Óleo Vegetal		230,98	27,86	1463,25	269,47	1991,56
TL^b 1	FA	59,27	14,66	656,09	121,83	851,86
	FO	114,51	24,86	1083,30	152,29	1201,93
	K	0,52	0,59	0,61	0,80	0,71
TL^b 2	FA	58,49	17,03	640,22	121,12	836,85
	FO	107,47	26,39	967,13	144,75	1245,74
	K	0,54	0,65	0,66	0,84	0,67
TL^b 3	FA	51,33	14,99	619,36	117,22	802,90
	FO	94,87	24,31	926,77	135,49	1181,43
	K	0,54	0,62	0,67	0,87	0,68
TL^b 4	FA	64,19	13,20	633,92	107,92	819,23
	FO	84,47	21,59	830,55	120,87	1057,48
	K	0,76	0,61	0,76	0,89	0,77
TL^b 5	FA	70,34	17,22	696,04	122,25	905,85
	FO	65,97	22,66	837,06	129,23	1054,93
	K	1,07	0,76	0,83	0,95	0,86
100w _{4s} ^a = 4,43 %		mg/kg				
TL^b 1	FA	41,66	13,54	441,22	93,69	590,12
	FO	151,59	27,35	1282,01	180,00	1291,80
	K	0,27	0,49	0,34	0,52	0,46
TL^b 2	FA	41,28	14,55	463,17	93,86	612,86
	FO	139,01	25,12	1199,30	168,70	1532,12
	K	0,30	0,58	0,39	0,56	0,40
TL^b 3	FA	42,32	12,92	479,59	94,18	629,01
	FO	113,63	23,18	1061,83	152,30	1350,95
	K	0,37	0,56	0,45	0,62	0,47
TL^b 4	FA	40,89	14,05	466,42	36,78	558,14
	FO	95,68	22,19	909,04	78,31	1105,22
	K	0,43	0,63	0,51	0,47	0,51
TL^b 5	FA	41,32	11,53	465,15	85,37	603,37
	FO	76,95	27,94	1185,43	117,10	1407,42
	K	0,54	0,41	0,39	0,73	0,43

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 26 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 313,15 K.

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
100w _{4s} ^a = 0 %		mg/kg				
Óleo Vegetal		230,98	27,86	1463,25	269,47	1991,56
TL^b 1	FA	69,55	24,82	719,98	129,10	943,45
	FO	113,73	42,06	1070,59	155,74	1234,82
	K	0,61	0,59	0,67	0,83	0,76
TL^b 2	FA	66,45	24,49	689,55	120,84	901,33
	FO	109,79	39,48	1022,18	148,66	1320,12
	K	0,61	0,62	0,67	0,81	0,68
TL^b 3	FA	70,00	24,16	732,70	126,90	953,77
	FO	101,98	29,66	983,43	146,01	1261,07
	K	0,69	0,81	0,75	0,87	0,76
TL^b 4	FA	60,96	22,30	674,96	120,94	879,16
	FO	96,87	29,78	941,93	141,16	1209,75
	K	0,63	0,75	0,72	0,86	0,73
TL^b 5	FA	55,66	23,45	664,20	123,44	866,75
	FO	76,48	27,04	876,45	138,12	1118,10
	K	0,73	0,87	0,76	0,89	0,78
100w _{4s} ^a = 4,43 %		mg/kg				
TL^b 1	FA	78,64	19,37	443,27	84,06	625,34
	FO	102,92	26,66	917,55	138,01	1000,16
	K	0,76	0,73	0,48	0,61	0,63
TL^b 2	FA	52,26	18,69	530,61	93,87	695,43
	FO	118,01	29,91	1090,80	151,31	1390,04
	K	0,44	0,62	0,49	0,62	0,50
TL^b 3	FA	51,02	18,18	532,31	93,59	695,09
	FO	118,89	37,83	1091,90	148,72	1397,34
	K	0,43	0,48	0,49	0,63	0,50
TL^b 4	FA	45,17	15,05	490,57	85,94	636,73
	FO	101,74	23,36	924,11	130,44	1179,65
	K	0,44	0,64	0,53	0,66	0,54
TL^b 5	FA	51,04	18,06	542,11	93,15	704,36
	FO	93,85	21,22	887,51	127,48	1130,06
	K	0,54	0,85	0,61	0,73	0,62
TL^b 6	FA	38,51	22,36	494,30	92,39	647,55
	FO	76,22	21,55	749,02	110,48	957,26
	K	0,51	1,04	0,66	0,84	0,68

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 27 Teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 323,15 K

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
100w _{4s} ^a = 0 %		mg/kg				
Óleo Vegetal		230,98	27,86	1463,25	269,47	1991,56
TL^b 1	FA	80,19	23,67	786,88	141,70	1032,44
	FO	128,56	42,58	1142,09	172,08	1333,49
	K	0,62	0,56	0,69	0,82	0,77
TL^b 2	FA	77,84	25,39	768,89	135,49	1007,61
	FO	110,19	30,88	1011,12	156,18	1308,37
	K	0,71	0,82	0,76	0,87	0,77
TL^b 3	FA	73,51	21,19	732,14	128,64	955,48
	FO	107,83	33,13	989,67	150,59	1281,23
	K	0,68	0,64	0,74	0,85	0,75
TL^b 4	FA	67,31	21,46	708,11	123,24	920,12
	FO	75,67	27,95	820,56	134,33	1058,52
	K	0,89	0,77	0,86	0,92	0,87
TL^b 5	FA	57,96	21,62	654,71	116,38	850,67
	FO	83,29	31,25	838,91	130,50	1083,94
	K	0,70	0,69	0,78	0,89	0,78
100w _{4s} ^a = 4,43 %		mg/kg				
TL^b 1	FA	58,11	24,26	607,98	101,82	792,17
	FO	121,35	34,26	1.171,28	165,74	1.257,78
	K	0,48	0,71	0,52	0,61	0,63
TL^b 2	FA	50,65	18,84	544,92	95,44	709,86
	FO	106,32	30,03	1.040,00	147,68	1.324,03
	K	0,48	0,63	0,52	0,65	0,54
TL^b 3	FA	55,61	20,74	578,30	98,95	753,60
	FO	118,00	41,42	1.084,87	143,43	1.387,71
	K	0,47	0,50	0,53	0,69	0,54
TL^b 4	FA	51,65	20,09	551,17	90,56	713,47
	FO	95,32	28,39	914,24	128,77	1.166,72
	K	0,54	0,71	0,60	0,70	0,61
TL^b 5	FA	45,89	12,08	519,79	94,99	672,75
	FO	86,99	19,20	844,01	128,70	1.078,91
	K	0,53	0,63	0,62	0,74	0,62

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Todas as amostras foram analisadas em triplicata, e os valores dos desvios padrões estão apresentados no Apêndice 2; eles variaram de 0,34 %, para valores de tocoferóis com concentrações menores, a aproximadamente 9,0 % para tocoferóis em concentrações maiores. Pode-se observar, analisando os tocoferóis em maior concentração, gama e delta, e o teor de tocoferóis totais que, com o aumento da concentração de ácidos graxos livres nos sistemas, o coeficiente de distribuição dos tocoferóis aumenta; isso porque, aumenta a solubilidade das fases, aumentando o coeficiente de distribuição do óleo, e com isso aumenta o coeficiente de distribuição dos tocoferóis. O mesmo comportamento nos coeficientes de distribuição é observado para o aumento da temperatura nos sistemas. Maiores variações no coeficiente de distribuição são encontradas para os tocoferóis em menor concentração; isso por serem valores muito pequenos e qualquer flutuação em seu valor impacta no coeficiente de distribuição. Observa-se também que, com a adição de água no sistema, o coeficiente de distribuição dos tocoferóis diminui em relação aos sistemas sem água, ou seja, os tocoferóis ficam mais retidos na fase oleosa. Isso ocorre para as três temperaturas estudadas, como pode ser observado na Figura 19, que apresenta o coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis totais em função da temperatura. O mesmo comportamento foi observado por Rodrigues et al. (2004) para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz degomado + ácido graxo + etanol anidro + água + orizanol + tocóis a 298,15 K.

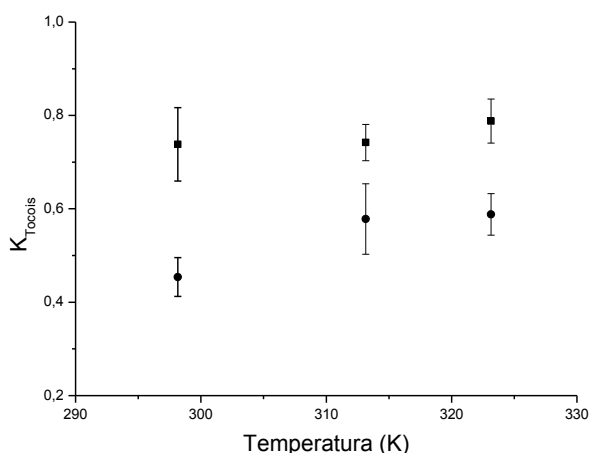


Figura 19 Coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis totais (■) corresponde aos sistemas sem água; (●) corresponde aos sistemas com água.

As Figuras 20, 21, e 22 apresentam a concentração dos tocoferóis de cada fase em função do teor de ácidos graxos livres no ponto de mistura. Pode-se observar que nos sistemas que apresentam água, a concentração do gama tocoferol é maior na fase oleosa, em comparação com os sistemas sem água. O mesmo comportamento ocorre para os demais tocoferóis.

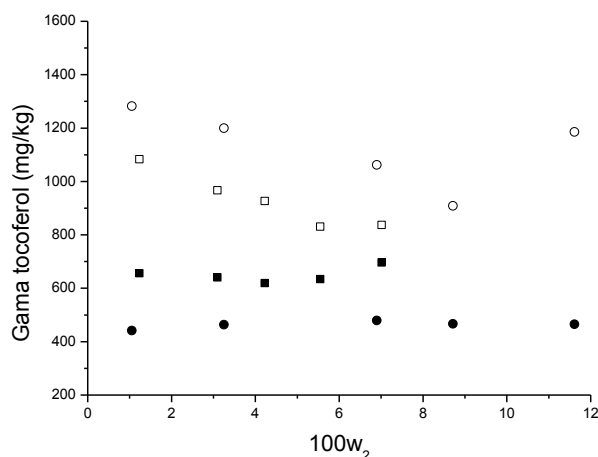


Figura 20 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 298,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 0%; (□) Fase oleosa, 100w_{4s} = 0%; (●) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 4,43 %; (○) Fase oleosa, 100w_{4s} = 4,43 %

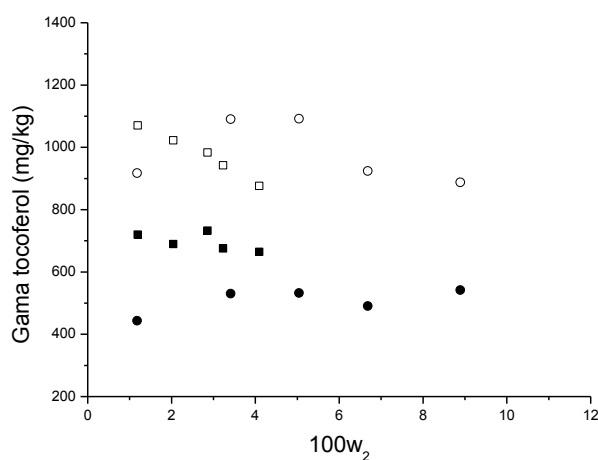


Figura 21 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 313,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 0%; (□) Fase oleosa, 100w_{4s} = 0%; (●) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 4,43 %; (○) Fase oleosa, 100w_{4s} = 4,43 %

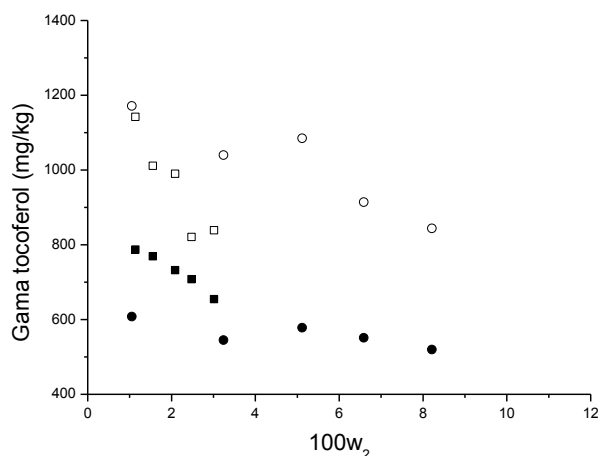


Figura 22 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 323,15 K em função do teor de AGL (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,43\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,43\%$.

Comparando os resultados encontrados nesse trabalho com os resultados encontrados por Rodrigues et al. (2004), que estudaram sistemas compostos por óleo de farelo de arroz degomado + ácido oléico comercial + etanol anidro + água + orizanol + tocóis a 298,15 K, e Gonçalves et al. (2007), que estudaram sistemas compostos por óleo de palma refinado + ácido palmítico + ácido oléico + etanol anidro + água a 318,15 K, verifica-se que os valores do coeficiente de distribuição dos tocoferóis totais não diferiram muito dos valores encontrados nesse trabalho, sendo que variações são aceitáveis, uma vez que são técnicas de análise diferentes e sistemas compostos por óleos vegetais diferentes.

4.4.2 Óleo de farelo de arroz refinado

Nesse item, serão apresentados os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado. Como já discutido, optou-se pelo óleo refinado, devido ao teor de tocóis, após o tratamento prévio do óleo degomado, ser similar ao óleo refinado.

A Tabela 28 apresenta a composição em fração mássica do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K

Tabela 28 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de farelo de arroz refinado+ ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K

$100w_{4S}^a$	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w_1	w_2^b	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4
0	0,4405	0,0000	0,5595	0,0000	0,8565	0,0000	0,1435	0,0000	0,0606	0,0000	0,9394	0,0000
	0,4239	0,0239	0,5522	0,0000	0,8289	0,0197	0,1513	0,0000	0,0766	0,0267	0,8967	0,0000
	0,4201	0,0349	0,5450	0,0000	0,8063	0,0289	0,1647	0,0000	0,0821	0,0386	0,8793	0,0000
	0,4058	0,0512	0,5430	0,0000	0,7702	0,0429	0,1869	0,0000	0,1016	0,0559	0,8424	0,0000
	0,3839	0,0710	0,5451	0,0000	0,7234	0,0604	0,2162	0,0000	0,1279	0,0767	0,7954	0,0000
4,10	0,4326	0,0000	0,5438	0,0236	0,9223	0,0000	0,0753	0,0024	0,0393	0,0000	0,9201	0,0406
	0,4022	0,0218	0,5522	0,0239	0,9164	0,0201	0,0605	0,0031	0,0423	0,0234	0,8950	0,0394
	0,4000	0,0439	0,5330	0,0231	0,8737	0,0409	0,0819	0,0036	0,0497	0,0470	0,8648	0,0385
	0,3897	0,0672	0,5206	0,0225	0,8241	0,0619	0,1096	0,0043	0,0640	0,0710	0,8278	0,0373
	0,3620	0,0911	0,5243	0,0227	0,7879	0,0830	0,1238	0,0052	0,0811	0,0950	0,7875	0,0365

$100w_{4S}^a$: porcentagem de água no solvente; w_2^b : corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

As Figuras 23 e 24 correspondem aos sistemas apresentados na Tabela 28 em coordenadas retangulares.

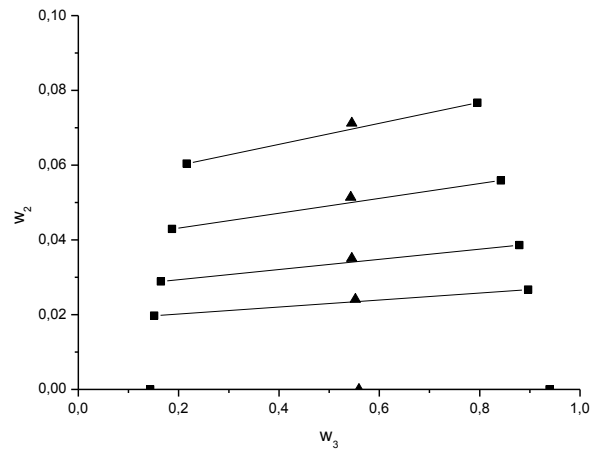


Figura 23 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

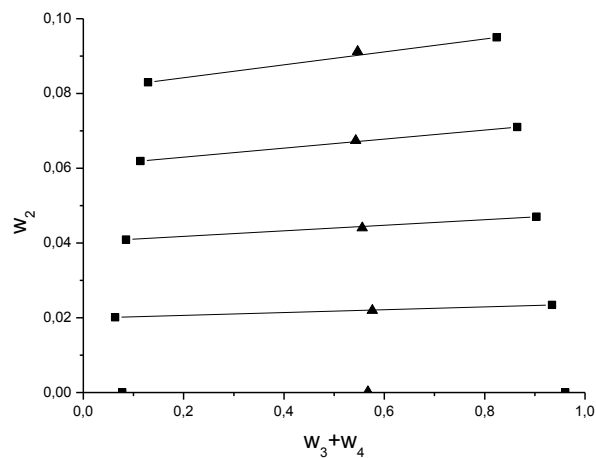


Figura 24 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

Os desvios dos balanços de massa global e por componente e global dos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro

(3) na temperatura de 298,15 K, e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K, estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 298,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 298,15 K.

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol anidro (3)	Água (4)	
0	0,0003	0,0000	0,0002		0,0000
	0,0050	2,8964	0,0018		0,0614
	0,0036	3,1184	0,0069		0,1041
	0,0173	3,0575	0,0135		0,1373
	0,0322	2,5273	0,0288		0,1463
Média =					0,0898
4,10	0,0035	0,0000	0,0030	0,5844	0,0169
	0,0038	0,1398	0,0030	2,4751	0,0613
	0,0052	0,6309	0,0168	2,7499	0,0760
	0,0144	0,7580	0,0121	1,5603	0,0003
	0,0272	1,2376	0,0139	6,2584	0,0460
Média =					0,0401

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23.

A Tabela 30 apresenta a composição do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3),+ água (4) na temperatura de 313,15 K.

Tabela 30 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K.

100w _{4s} ^a	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w ₁	w ₂ ^b	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄
0	0,4379	0,0000	0,5621	0,0000	0,8090	0,0000	0,1910	0,0000	0,1065	0,0000	0,8935	0,0000
	0,4311	0,0061	0,5628	0,0000	0,7989	0,0049	0,1961	0,0000	0,1086	0,0076	0,8837	0,0000
	0,4444	0,0124	0,5432	0,0000	0,7846	0,0110	0,2043	0,0000	0,1154	0,0151	0,8696	0,0000
	0,4380	0,0252	0,5368	0,0000	0,7685	0,0229	0,2086	0,0000	0,1313	0,0293	0,8394	0,0000
	0,3869	0,0397	0,5734	0,0000	0,7227	0,0349	0,2424	0,0000	0,1543	0,0430	0,8027	0,0000
4,10	0,4343	0,0000	0,5422	0,0235	0,8933	0,0000	0,1035	0,0032	0,0554	0,0000	0,9042	0,0404
	0,4204	0,0238	0,5327	0,0231	0,8599	0,0230	0,1125	0,0045	0,0608	0,0240	0,8753	0,0399
	0,4046	0,0456	0,5270	0,0228	0,8235	0,0432	0,1289	0,0044	0,0671	0,0502	0,8442	0,0385
	0,3704	0,0666	0,5397	0,0233	0,7770	0,0622	0,1557	0,0050	0,0829	0,0712	0,8035	0,0424
	0,3510	0,0866	0,5391	0,0233	0,7264	0,0806	0,1869	0,0060	0,0943	0,0925	0,7758	0,0374
	0,3413	0,1018	0,5339	0,0231	0,6884	0,0958	0,2087	0,0071	0,0953	0,1088	0,7593	0,0367

100w_{4s}^a: porcentagem de água no solvente; w₂^b: corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

As Figuras 25 e 26 representam graficamente os sistemas apresentados na Tabela 30.

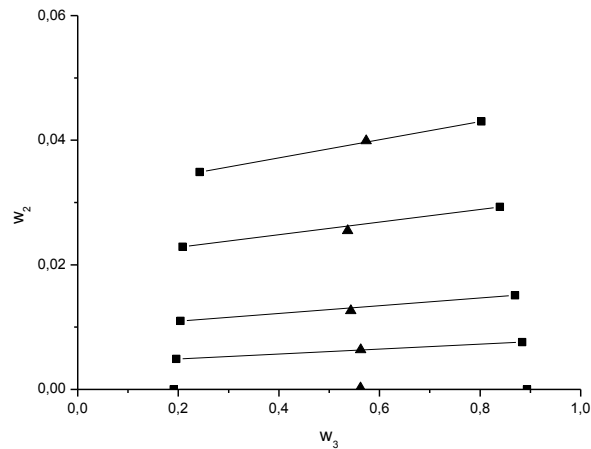


Figura 25 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

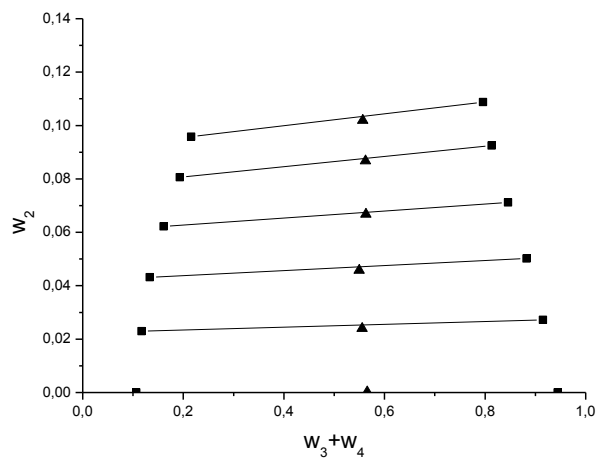


Figura 26 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

A Tabela 31 apresenta os valores dos desvios dos balanços de massa por componente e o desvio do balanço de massa global para os sistemas compostos por óleo

de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K.

Tabela 31 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3),+ água (4) na temperatura de 313,15 K.

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%) ^(a)				Desvio Global (%) ^(b)
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	
0	0,0103	0,0000	0,0080		0,0000
	0,0058	0,3766	0,0019		0,0060
	0,0031	3,3004	0,0000		0,0430
	0,0041	2,3984	0,0051		0,0656
	0,0084	0,8137	0,0005		0,0195
	Média =				0,0268
4,10	0,0016	0,0000	0,3977	0,0008	0,0082
	0,0070	1,8939	4,0108	0,0110	0,0441
	0,0045	2,7858	2,4202	0,0236	0,1685
	0,0115	0,6149	0,4921	0,0094	0,0418
	0,0230	1,0680	6,2819	0,0376	0,2147
	Média =				0,0955

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23

A Tabela 32 apresenta a composição do sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K.

Tabela 32 Sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K e por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K.

100w _{4s} ^a	Composição Global				Fase Oleosa				Fase Alcoólica			
	w ₁	w ₂ ^b	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄
0	0,4460	0,0000	0,5540	0,0000	0,7582	0,0002	0,2416	0,0000	0,1171	0,0004	0,8825	0,0000
	0,4225	0,0041	0,5734	0,0000	0,7564	0,0040	0,2396	0,0000	0,1378	0,0048	0,8573	0,0000
	0,4370	0,0113	0,5516	0,0000	0,7280	0,0101	0,2619	0,0000	0,1324	0,0122	0,8554	0,0000
	0,4329	0,0169	0,5501	0,0000	0,7131	0,0157	0,2712	0,0000	0,1541	0,0191	0,8269	0,0000
	0,4198	0,0231	0,5571	0,0000	0,6881	0,0217	0,2902	0,0000	0,1953	0,0255	0,7792	0,0000
4,10	0,4443	0,0000	0,0231	0,5326	0,8638	0,0000	0,1323	0,0039	0,0606	0,0000	0,8975	0,0419
	0,4111	0,0220	0,0235	0,5434	0,8294	0,0208	0,1450	0,0047	0,0608	0,0238	0,8730	0,0424
	0,4053	0,0447	0,0228	0,5271	0,7828	0,0419	0,1693	0,0060	0,0768	0,0477	0,8353	0,0402
	0,3779	0,0677	0,0230	0,5314	0,7306	0,0637	0,1984	0,0073	0,0837	0,0728	0,8063	0,0372
	0,3510	0,0866	0,0233	0,5391	0,6830	0,0818	0,2265	0,0087	0,1202	0,0902	0,7540	0,0356

100w_{4s}^a: porcentagem de água no solvente; w₂^b: corresponde aos ácidos graxos livres do óleo + ácidos graxos livres adicionados.

As Figuras 27 e 28 apresentam os sistemas por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K apresentados na Tabela 34 em coordenadas retangulares.

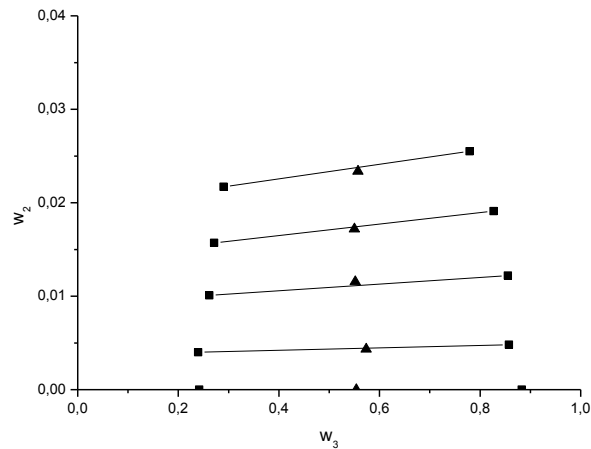


Figura 27 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura, (■) corresponde à composição das fases.

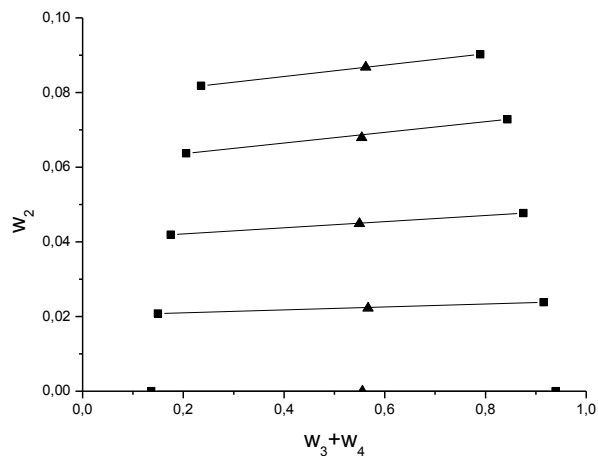


Figura 28 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

Os desvios dos balanços de massa global e por componente dos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 323,15 K estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 Balanço de massa por componente e global para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K

100w _{4s} ^a	Desvio por Componente (%)				Desvio por TL
	Óleo (1)	Ácido (2)	Etanol (3)	Água (4)	(%)
0	0,0057	0,0000	0,0046		0,0000
	0,0006	2,3509	0,0048		0,0186
	0,0005	3,7746	0,0063		0,0469
	0,0079	0,6733	0,0082		0,0155
	0,0105	1,3084	0,0009		0,0322
Média =					0,0226
4,10	0,0153	100,000	3,0192	0,0184	0,0651
	0,0094	0,8343	7,6478	0,0127	0,1999
	0,0116	0,1776	6,7556	0,0215	0,1461
	0,0047	1,0329	2,9724	0,0230	0,1300
	0,0038	0,1582	5,7465	0,0085	0,1169
Média =					0,1316

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^(a) calculado pela Equação 24; ^(b) calculado pela Equação 23

Como pode-se observar, os valores dos desvios dos balanços de massa global ficaram abaixo de 0,5 %, para todos os sistemas estudados. Segundo Marcilla et al. (1995), valores de desvios nos balanços de massa global abaixo de 0,5 % indicam boa qualidade dos dados experimentais.

Analisando os sistemas apresentados, pode-se observar a redução da região heterogênea com o aumento da temperatura; isso pode ser explicado pelo aumento da

solubilidade entre os componentes do sistema. A adição de água no sistema aumenta a região de heterogeneidade. Rodrigues et al. (2003) estudaram o sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado + ácidos graxos + etanol + água na temperatura de 298,15 K, variando o teor de água adicionado ao solvente, nas quantidades de 2,4 %, 6,38 %, 10,59 % e 12,41 %, e encontraram o mesmo comportamento desse trabalho, que utilizou teor de água adicionado ao solvente de 4,1 %. A Figura 29 apresenta o coeficiente de distribuição do óleo em função da fração de ácidos graxos livres.

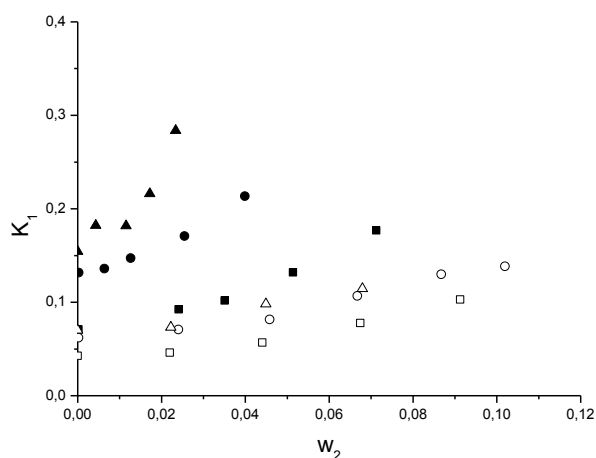


Figura 29 Coeficiente de distribuição do óleo de farelo de arroz refinado (1) em função do teor de ácidos graxos livres (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$.

Pode-se observar que a adição de água no sistema reduz o coeficiente de distribuição do óleo, com isso tem-se redução das perdas de óleo neutro. O mesmo comportamento foi observado por Gonçalves et al. (2002), Gonçalves et al. (2007), Rodrigues et al. (2007) e anteriormente nesse trabalho para os sistemas compostos por óleo de soja degomado.

Os teores de tocoferóis e tocotrienóis foram determinados para as fases dos sistemas em equilíbrio líquido-líquido, com o objetivo de avaliar a retenção ou extração desses componentes na desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido.

As Tabelas 34, 35 e 36 apresentam os valores do teor e o coeficiente de distribuição de cada tocoferol para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz

refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) ambos os sistemas realizados nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K.

Tabela 34 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 219,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) a 219,15 K.

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
w _{4s} = 0 %		mg/kg						
Óleo Vegetal		216,63	82,09	117,87	646,74	11,36	14,48	1089,17
TL^b 1	FA	63,68	0,00	46,61	255,34	NQ	5,42	371,05
	FO	223,20	45,56	100,36	430,67	NQ	6,64	805,41
	K	0,29	0,00	0,46	0,59		0,82	0,46
TL^b 2	FA	64,31	0,00	45,99	254,01	NQ	5,24	370,34
	FO	137,31	59,56	76,76	368,21	NQ	6,64	648,49
	K	0,47	0,00	0,60	0,69		0,79	0,57
TL^b 3	FA	64,31	0,00	45,99	254,01	NQ	5,04	369,35
	FO	132,91	56,16	68,68	351,23	NQ	6,28	615,26
	K	0,48	0,00	0,67	0,72		0,80	0,60
TL^b 4	FA	66,96	0,00	46,93	251,65	NQ	4,83	370,36
	FO	118,17	52,51	64,27	330,26	NQ	5,84	571,05
	K	0,57	0,00	0,73	0,76		0,83	0,65
TL^b 5	FA	51,21	0,00	39,25	231,68	NQ	4,77	326,90
	FO	107,65	48,54	56,12	291,95	NQ	5,26	509,52
	K	0,48	0,00	0,70	0,79		0,91	0,64
w _{4s} = 4,1 %		mg/kg						
TL^b 1	FA	48,69	0,00	42,76	253,16	NQ	5,41	350,02
	FO	356,99	50,26	124,43	518,53	NQ	6,56	1056,17
	K	0,14	0,00	0,34	0,49		0,82	0,33
TL^b 2	FA	41,99	0,00	28,07	208,54	NQ	5,57	358,96
	FO	231,70	57,01	107,91	440,61	NQ	6,56	843,79
	K	0,18	0,00	0,26	0,47		0,85	0,43
TL^b 3	FA	51,15	0,00	40,22	254,47	NQ	5,27	351,11
	FO	184,27	62,64	98,10	456,03	NQ	7,18	808,21
	K	0,28	0,00	0,41	0,56		0,73	0,43
TL^b 4	FA	59,06	0,00	43,09	300,01	NQ	6,82	408,98
	FO	165,74	55,96	93,53	425,05	NQ	6,50	746,78
	K	0,36	0,00	0,46	0,71		1,05	0,55
TL^b 5	FA	51,41	0,00	40,70	275,99	NQ	5,46	373,56
	FO	163,16	46,85	84,46	381,28	NQ	5,45	681,20
	K	0,32	0,00	0,48	0,72		1,00	0,55

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 35 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 313,15 K.

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
w _{4s} = 0 %		mg/kg						
Óleo Vegetal		216,63	82,09	117,87	646,74	11,36	14,48	1089,17
TL^b 1	FA	78,13	0,00	60,72	316,44	NQ	6,26	461,55
	FO	194,96	49,17	97,25	432,41	NQ	6,71	780,61
	K	0,40	0,00	0,62	0,73		0,93	0,59
TL^b 2	FA	75,95	0,00	71,66	351,53	NQ	6,07	484,94
	FO	140,28	51,65	92,02	426,34	NQ	6,71	716,99
	K	0,54	0,00	0,78	0,82		0,90	0,68
TL^b 3	FA	75,95	0,00	71,66	351,53	NQ	5,86	505,01
	FO	148,52	55,13	101,58	479,30	NQ	7,80	792,33
	K	0,51	0,00	0,71	0,73		0,75	0,64
TL^b 4	FA	74,72	0,00	67,96	359,66	NQ	6,79	509,13
	FO	143,97	48,39	92,17	435,21	NQ	6,25	726,00
	K	0,52	0,00	0,74	0,83		1,09	0,70
TL^b 5	FA	68,74	0,00	52,04	275,51	NQ	5,52	401,80
	FO	133,78	46,02	74,11	332,53	NQ	5,38	591,82
	K	0,51	0,00	0,70	0,83		1,03	0,68
w _{4s} = 4,1 %		mg/kg						
TL^b 1	FA	55,63	0,00	46,87	279,40	NQ	5,47	387,38
	FO	289,01	53,61	120,77	510,00	NQ	5,58	979,89
	K	0,19	0,00	0,39	0,55		0,98	0,40
TL^b 2	FA	53,82	0,00	45,65	279,40	NQ	5,36	378,75
	FO	259,46	45,59	111,96	466,57	NQ	5,58	889,15
	K	0,21	0,00	0,41	0,60		0,96	0,43
TL^b 3	FA	53,82	0,00	45,65	279,40	NQ	5,05	383,92
	FO	141,63	54,57	100,44	412,78	NQ	6,62	716,05
	K	0,38	0,00	0,45	0,68		0,76	0,54
TL^b 4	FA	51,41	0,00	45,19	276,63	NQ	5,21	378,44
	FO	131,33	49,33	87,01	396,10	NQ	6,14	669,91
	K	0,39	0,00	0,52	0,70		0,85	0,56
TL^b 5	FA	57,80	0,00	45,01	321,64	NQ	6,99	431,43
	FO	128,09	44,90	86,91	379,40	NQ	5,60	644,91
	K	0,45	0,00	0,52	0,85		1,25	0,67
TL^b 6	FA	61,34	0,00	46,53	337,81	NQ	7,96	453,65
	FO	88,02	41,71	74,97	349,05	NQ	5,16	558,91
	K	0,70	0,00	0,62	0,97		1,54	0,81

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 36 Teor de tocoferóis e tocotrienóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 323,15 K

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
w _{4s} ^a = 0 %		mg/kg						
Óleo Vegetal		216,63	82,09	117,87	646,74	11,36	14,48	1089,17
TL^b 1	FA	72,81	0,00	57,13	301,83	NQ	5,16	436,93
	FO	188,13	41,68	92,24	410,04	NQ	6,20	737,54
	K	0,39	0,00	0,62	0,74		0,83	0,59
TL^b 2	FA	43,23	0,00	45,42	247,02	NQ	5,17	440,04
	FO	148,53	53,71	88,72	413,46	NQ	6,20	710,61
	K	0,29	0,00	0,51	0,60		0,83	0,62
TL^b 3	FA	43,23	0,00	45,42	247,02	NQ	3,97	339,63
	FO	61,21	46,54	70,95	345,33	NQ	5,78	529,81
	K	0,71	0,00	0,64	0,72		0,69	0,64
TL^b 4	FA	46,93	0,00	52,00	288,58	NQ	5,08	392,59
	FO	77,53	56,13	77,28	393,91	NQ	6,83	611,68
	K	0,61	0,00	0,67	0,73		0,74	0,64
TL^b 5	FA	51,57	0,00	39,53	233,35	NQ	4,81	329,27
	FO	109,27	49,27	56,96	296,35	NQ	5,34	517,19
	K	0,47	0,00	0,69	0,79		0,90	0,64
w _{4s} ^a = 4,1 %		mg/kg						
TL^b 1	FA	52,70	0,00	44,47	296,85	NQ	6,76	400,79
	FO	264,81	52,05	115,14	483,81	NQ	5,21	922,18
	K	0,20	0,00	0,39	0,61		1,30	0,43
TL^b 2	FA	40,15	0,00	39,92	261,17	NQ	4,98	334,63
	FO	138,58	45,70	100,78	405,84	NQ	5,21	696,11
	K	0,29	0,00	0,40	0,64		0,95	0,48
TL 3	FA	40,15	0,00	39,92	261,17	NQ	5,26	346,50
	FO	74,68	50,14	85,73	373,21	NQ	5,47	589,24
	K	0,54	0,00	0,47	0,70		0,96	0,59
TL^b 4	FA	44,89	0,00	43,54	285,82	NQ	5,89	380,13
	FO	80,11	51,67	83,27	387,88	NQ	6,33	609,26
	K	0,56	0,00	0,52	0,74		0,93	0,62
TL^b 5	FA	39,30	0,00	41,16	262,55	NQ	5,10	348,11
	FO	67,25	43,78	73,58	347,90	NQ	5,57	538,10
	K	0,58	0,00	0,56	0,75		0,92	0,65

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

As amostras foram analisadas em triplicata, os valores dos desvios variaram de aproximadamente 9 % para os tocoferóis e tocotrienóis com concentrações maiores a 0,09 % para concentrações menores. O desvio padrão de todas as amostras está apresentado no Apêndice 3. Analisando o teor de tocóis totais, pode-se perceber que, à medida que a temperatura aumenta o coeficiente de distribuição dos tocóis também aumenta. Isso porque, com o aumento da temperatura, aumenta o coeficiente de distribuição do óleo, solubilizando mais óleo na fase alcoólica, aumentando com isso o coeficiente de distribuição dos tocóis.

Pode-se observar que a distribuição do gama tocoferol é sempre menor em relação ao gama tocotrienol, ou seja, o gama tocoferol fica mais retido no óleo que o gama tocotrienol. Variações maiores nos coeficientes de distribuição são observadas nos tocóis em concentrações menores; isso por serem valores muito pequenos e qualquer flutuação em seu valor impacta no coeficiente de distribuição.

Quando água é adicionada no sistema, o coeficiente de distribuição dos tocóis diminui, retendo-os na fase oleosa, como pode ser observado na Figura 30, que apresenta o coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis e tocotrienóis totais em função da temperatura.

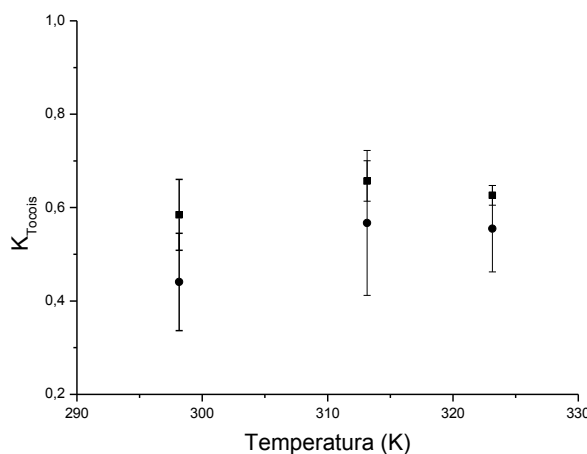


Figura 30 Coeficiente de distribuição médio dos tocoferóis e tocotrienóis totais (■) corresponde aos sistemas sem água; (●) corresponde aos sistemas com água.

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam os coeficientes de distribuição do gama tocotrienol em função do teor de ácidos graxos livres no ponto de mistura para os sistemas nas três temperaturas estudadas.

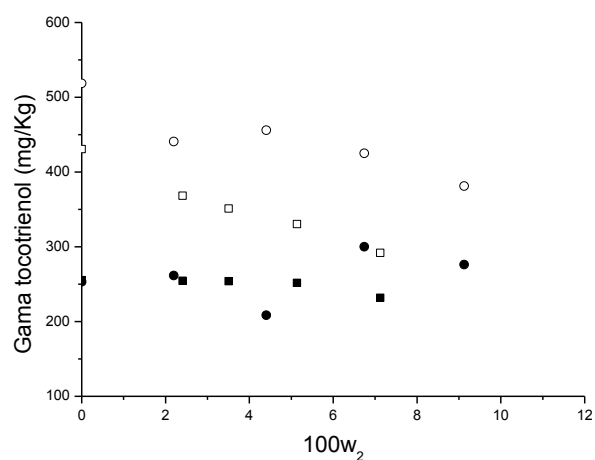


Figura 31 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 298,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 0%; (□) Fase oleosa, 100w_{4s} = 0%; (●) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 4,10 %; (○) Fase oleosa, 100w_{4s} = 4,10 %

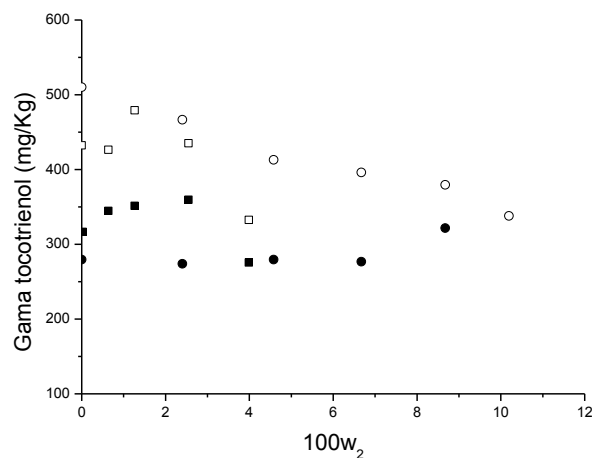


Figura 32 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 313,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 0%; (□) Fase oleosa, 100w_{4s} = 0%; (●) Fase alcoólica, 100w_{4s} = 4,10 %; (○) Fase oleosa, 100w_{4s} = 4,10 %

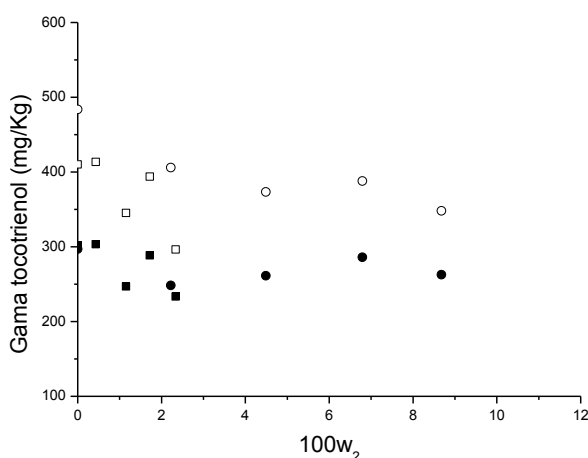


Figura 33 Teor de gama tocoferol para os sistemas a 323,15 K em função do teor de AGL, (■) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 0\%$; (□) Fase oleosa, $100w_{4s} = 0\%$; (●) Fase alcoólica, $100w_{4s} = 4,10\%$; (○) Fase oleosa, $100w_{4s} = 4,10\%$

Observa-se que, quando água é adicionada no sistema, os tocóis ficam mais retidos na fase oleosa, comprovando graficamente o que foi dito anteriormente.

Comparando os resultados encontrados nesse trabalho com resultados encontrados por Rodrigues et al. (2004), que estudaram sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido graxo + etanol anidro + água + orizanol + tocóis, na temperatura de 298,15 K, esses autores encontraram coeficiente de distribuição dos tocóis totais igual a 0,56 e, neste trabalho, o valor é de 0,58 em média. Para os sistemas compostos por aproximadamente 4 % de água, a literatura reporta o valor de 0,30 para o coeficiente de distribuição dos tocóis totais, enquanto este trabalho encontrou o valor de 0,44. Diferenças são aceitáveis, pois são sistemas compostos por teores de água diferente e técnicas de análise diferentes, além de tratar-se de óleos vegetais de diferentes procedências.

4.5 Modelagem termodinâmica

Nessa seção, serão apresentados os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais desse trabalho. Os ajustes foram realizados para sistemas compostos por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K, óleo de soja degomado + ácido linoléico

comercial + etanol + água nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K, óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol + água nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K.

Tanto para os sistemas compostos por óleo de soja degomado quanto para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado, para a estimativa inicial dos parâmetros, foram ajustados primeiramente os parâmetros para cada temperatura estudada (298,15 K, 313,15 K e 323,15 K), com o cuidado que esses seguissem uma tendência linear (Equações 12 e 13). Posteriormente, o ajuste dos parâmetros com dependência da temperatura foi realizado utilizando os parâmetros ajustados inicialmente, considerando as Equações 12 e 13.

4.5.1 Óleo de soja

A Tabela 37 apresenta os valores dos parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K. Os valores dos desvios médios entre as frações mássicas calculadas e as frações mássicas experimentais são apresentados na Tabela 38.

Tabela 37 Parâmetros ajustados do modelo NRTL para os sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água, nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K.

Par ij	A_{0ij} (K)	A_{0ji} (K)	A_{1ij}	A_{1ji}	α_{0ij}	α_{1ij} (K ⁻¹)
1 2	741,25	900,00	15,392	- 4,7544	0,11820	0,00001
1 3	1317,2	1623,4	- 5,3923	0,1442	- 0,07384	0,00154
1 4	2111,2	2754,2	0,8318	0,5440	0,29110	0,00001
2 3	20,844	- 16370	- 2,4800	18,585	0,21892	0,00001
2 4	31212	237,85	- 177,48	- 0,1800	0,10011	0,00001
3 4	5060,2	- 871,27	- 35,031	0,9940	0,56999	0,00001

Tabela 38 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados.

Sistema	Δw (%)
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 298,15 K	0,69
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 313,15 K	1,12
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 323,15 K.	1,08
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 298,15 K	1,14
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 313,15 K	1,03
Óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 323,15 K	0,35
Global	0,95

Todos os parâmetros apresentaram dependência da temperatura. Pode-se observar que alguns desvios apresentaram valores superiores a 1 %; isso pode ser explicado pela dificuldade em ajustar os parâmetros para sistemas medidos a diferentes temperaturas e solventes.

As Figuras 34 e 35 apresentam os diagramas contendo os dados experimentais e calculados pelo modelo NRTL dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 323,15 K, respectivamente.

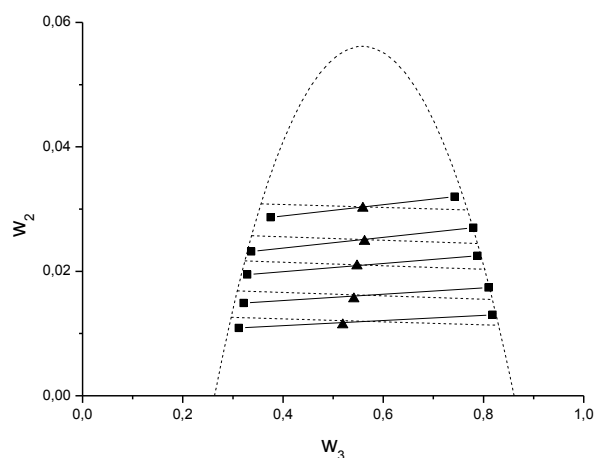


Figura 34 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, ($\blacktriangle$) corresponde aos pontos de mistura e ($\blacksquare$) corresponde à composição das fases

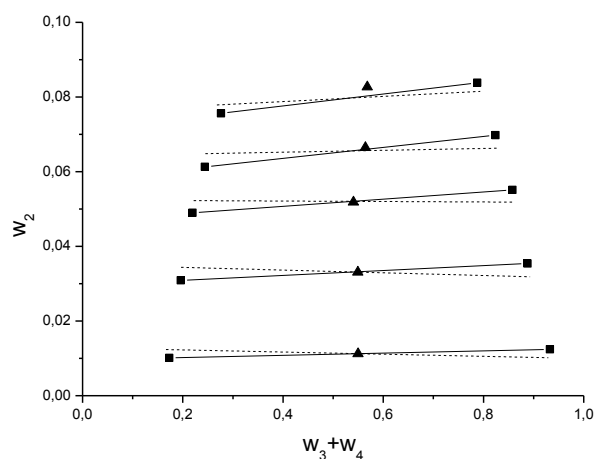


Figura 35 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) na temperatura de 323,15 K: (—) corresponde aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, ($\blacktriangle$) corresponde aos pontos de mistura e ($\blacksquare$) corresponde à composição das fases

Pode-se observar que, apesar dos desvios apresentarem valores superiores a 1 %, houve um bom ajuste dos parâmetros. Os demais diagramas contendo os dados

calculados pelo modelo NRTL, juntamente com os dados experimentais, para o óleo de soja degomado, estão apresentados no Apêndice 4. A Figura 36, apresenta os coeficientes de distribuição experimentais e calculados do óleo dos sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K.

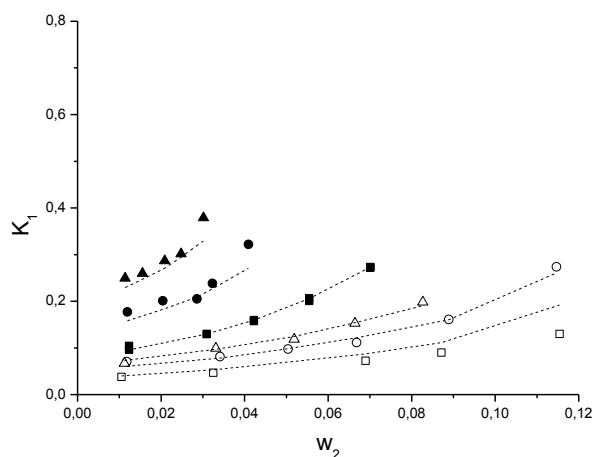


Figura 36 Coeficiente de distribuição do óleo de soja degomado (1) em função do teor de acidez (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0\%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43\%$, (---) Modelo NRTL.

Os parâmetros ajustados para os dados experimentais obtidos nesse trabalho, foram utilizados para prever dados de equilíbrio líquido-líquido reportados por Chiyoda et al. (2010) e Rodrigues et al. (2007), que estudaram sistemas compostos por óleo de soja refinado + ácido linoléico comercial + etanol + água nas temperaturas de 298,15 K e 323,15 K, respectivamente. As massas molares médias do óleo de soja refinado e ácido oléico comercial utilizadas nessa etapa foram as obtidas por Chiyoda et al. (2010) e Rodrigues et al. (2007). A Tabela 39 apresenta os valores dos desvios médios entre as frações mássicas calculadas e as frações mássicas experimentais reportadas pela literatura.

Tabela 39 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas compostos por óleo de soja refinado reportados pela literatura.

Sistemas	Δw (%)
Óleo de soja + etanol anidro T = 298,15 K ^{a, b}	0,97
Óleo de soja + ácido oléico comercial + etanol anidro T = 298,15 K ^b	2,07
Óleo de soja + etanol + água (5,45 %) T = 298,15 K ^{a, b}	1,55
Óleo de soja + ácido oléico comercial + etanol + água (5,45 %) T = 298,15 K ^b	5,48
Óleo de soja + etanol anidro T = 323,15 K ^{a, c}	0,32
Óleo de soja + ácido oléico comercial + etanol anidro T = 323,15 K ^c	4,62
Óleo de soja + etanol + água (5,45 %) T = 323,15 K ^{a, c}	0,91
Óleo de soja + ácido oléico comercial + etanol + água (5,45 %) T = 323,15 K ^c	5,37
Global	4,71

^a corresponde a linha de base, ^b Chiyoda et al. (2010), ^c Rodrigues et al. (2007)

Pode-se analisar que, o modelo não conseguiu predizer adequadamente os sistemas reportados pela literatura, isso pode ser explicado pelo fato do teor de água dos sistemas ser diferente; 5,45 % reportado pela literatura e 4,43 % estudado nesse trabalho. Para os sistemas na temperatura de 323,15 K, foi detectada miscibilidade total para as *tie-lines* com concentração de AGL superior às estudadas nesse trabalho. Para teores de água muito acima do estudado nesse trabalho, 18,35 % e 30,15 %, o modelo não conseguiu predizer os dados.

4.5.2 Óleo de farelo de arroz

Os valores dos parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais dos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K estão apresentados na Tabela 40. Os desvios dos valores calculados em relação aos valores experimentais estão apresentados na Tabela

Tabela 40 Parâmetros ajustados do modelo NRTL para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3), nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K, 313,15 K, 323,15 K

Par ij	A_{0ij} (K)	A_{0ji} (K)	A_{1ij}	A_{1ji}	α_{0ij}	α_{1ij} (K ⁻¹)
1 2	- 10,590	225,01	0,74327	-0,9962	0,41800	0,0001
1 3	200,60	2309,9	1,1001	-3,1999	-0,85479	0,0046
1 4	- 43627	- 210,24	154,32	8,4000	0,20000	0,0001
2 3	101,91	1530,0	0,0800	-2,8799	0,27442	0,0001
2 4	335,60	11020	0,0800	40,000	0,39000	0,0001
3 4	482,63	3,0529	0,0800	0,0080	0,41000	0,0001

Tabela 41 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas estudados.

Sistema	Δw (%)
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro a 298,15 K ^a	1,07
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 298,15 K	1,01
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro a 313,15 K ^a	0,25
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 313,15 K	0,56
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro a 323,15 K ^a	1,07
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro a 323,15 K.	1,06
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro + água a 298,15 K ^a	1,01
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 298,15 K	1,19
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro + água a 313,15 K ^a	1,53
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 313,15 K	1,10
Óleo de farelo arroz refinado + etanol anidro + água a 323,15 K ^a .	1,04
Óleo de farelo arroz refinado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água a 323,15 K	1,03
Desvio Global	1,04

^a corresponde a linha de base

Os desvios, em sua maioria, foram de aproximadamente 1 %; alguns sistemas apresentaram valores superiores a 1 %; isso pode ser explicado pela dificuldade em ajustar os parâmetros para sistemas medidos a diferentes temperaturas e solventes, como é o caso dos sistemas estudados nesse trabalho. Observa-se dependência da temperatura para todos os parâmetros.

As Figuras 37 e 38 apresentam os dados experimentais e calculados dos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) na temperatura de 313,15 K e óleo de farelo de arroz (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) na temperatura de 313,15 K, respectivamente. Os demais sistemas estudados para o óleo de farelo de arroz refinado, juntamente com os dados calculados pelo modelo NRTL, estão apresentados no Apêndice 5. Pode-se observar o bom ajuste dos parâmetros; pois verifica-se que os dados calculados se ajustaram bem aos dados experimentais.

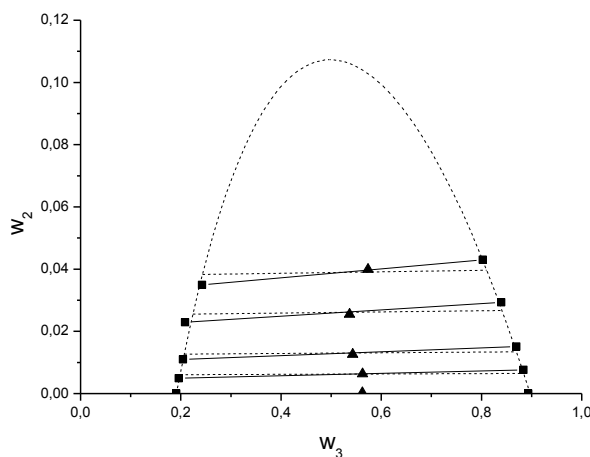


Figura 37 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

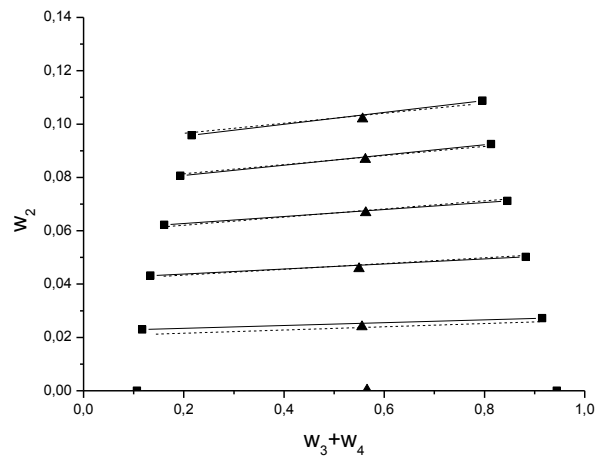


Figura 38 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

A Figura 39 apresenta os coeficientes de distribuição experimentais e calculados do óleo dos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K

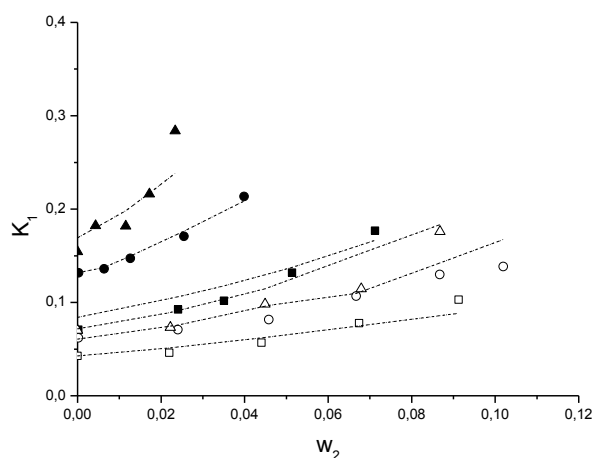


Figura 39 Coeficiente de distribuição do óleo de farelo de arroz (1) em função do teor de acidez (2): (■) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 0 \%$; (□) sistema a 298,15 K, $100w_{4s} = 4,43 \%$; (●) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 0 \%$; (○) sistema a 313,15 K, $100w_{4s} = 4,43 \%$; (▲) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 0\%$ e (△) sistema a 323,15 K, $100w_{4s} = 4,43 \%$, (---) Modelo NRTL.

Os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais desse trabalho foram utilizados para prever dados de equilíbrio líquido-líquido reportados por Rodrigues et al. (2003). Esses autores estudaram sistemas similares aos estudados nesse trabalho, porém com teores de água superiores. As massas molares médias do óleo de farelo de arroz refinado e ácido oléico comercial utilizadas nessa etapa foram as obtidas por Rodrigues et al. (2003). A Tabela 42 apresenta os valores dos desvios médios entre as frações mássicas calculadas e as frações mássicas experimentais reportadas pela literatura.

Tabela 42 Desvios médios nas composições das fases para os sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado reportados pela literatura (Rodrigues et al., 2003)

Sistemas	Δw (%)
Óleo de Farelo de Arroz + etanol anidro ^a	1,04
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol anidro	3,97
Óleo de farelo de arroz + etanol + água ^a (2,40 %)	0,64
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol + água (2,40 %)	1,40
Óleo de farelo de arroz + etanol + água ^a (6,38 %)	0,58
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol + água (6,38 %)	3,01
Óleo de farelo de arroz + etanol + água ^a (10,59 %)	0,96
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol + água (10,59 %)	3,62
Óleo de farelo de arroz + etanol + água ^a (12,41 %)	1,72
Óleo de farelo de arroz + ácido oléico comercial + etanol + água* (12,41 %)	3,49
Global	2,96

^a: corresponde a linda de base

Pode-se observar que o modelo não conseguiu prever bem os dados reportados pela literatura. Desvios altos para os sistemas anidro podem ser explicados, pois o autor utilizou teores de AGL adicionados superiores aos utilizados nesse trabalho, concentrando os maiores erros nas *tie lines* com maiores concentrações de AGL. Já para os sistemas com teor de água adicionado ao solvente de 2,40 % o modelo conseguiu prever bem os dados, porém quando se extrapola o teor de água para valores superiores aos utilizados nesse trabalho, o modelo não prevê corretamente os dados experimentais, apresentando valores de desvios médio maiores.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.

Com base no que foi apresentado ao longo desse trabalho, pode-se concluir que:

- Os sistemas compostos por óleo de soja degomado + ácido linoléico comercial + etanol anidro + água nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K apresentaram comportamento semelhante aos sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado + ácido oléico comercial + etanol anidro + água, nas temperaturas de 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K. O coeficiente de distribuição do óleo aumenta à medida que aumenta-se a temperatura. Quando os sistemas são adicionados de água, aumenta a região heterogênea, o coeficiente de distribuição do óleo diminui, ou seja, há menos perda de óleo neutro. À medida que se aumenta a temperatura, diminui a região de separação de fases devido ao aumento da solubilidade entre os componentes do sistema, o mesmo ocorre quando se aumenta o teor de AGL do sistema. Os desvios dos balanços de massa global encontrados foram inferiores a 0,5 %, comprovando a boa qualidade dos dados experimentais
- O coeficiente de distribuição dos tocoferóis e tocotrienóis entre as fases dos sistemas em equilíbrio diminuem quando se adiciona água no sistema, ou seja, os tocoferóis ficam mais retidos na fase oleosa, apesar deles serem altamente solúveis em etanol anidro. O coeficiente de distribuição dos tocoferóis aumenta à medida que aumenta o teor de AGL do sistema e à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento é observado tanto para os tocoferóis totais quanto para os parciais majoritários. Variações maiores no coeficiente de distribuição para os tocoferóis minoritários ocorrem devido a flutuações em valores pequenos que causam grandes desvios no coeficiente de distribuição. O mesmo comportamento é observado para os sistemas compostos por óleo de soja degomado e por óleo de farelo de arroz refinado.

- O modelo NRTL, com parâmetros dependentes da temperatura ajustados aos dados experimentais, conseguiu descrever o ELL dos sistemas estudados. Essa observação pode ser comprovada pelos desvios entre os valores experimentais e calculados.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar metodologias de análise de tocoferóis e tocotrienóis para o óleo de gergelim prensado a frio;
- Determinar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o óleo de gergelim prensado a frio;
- Utilizar o modelo molecular UNIQUAC para a descrição no equilíbrio líquido-líquido dos sistemas graxos estudados.

6. Referências Bibliográficas

ABIDI, S.L. Tocol-Derived Minor Constituents in Selected Plant Seed Oils. Food and Industrial Oil Research. **JAOCS**, v. 80, p. 323 – 333, 2003.

ALIBADA - Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/product-tp/pure-sesame-oil-105810956.html>> Acesso em: Agosto de 2010.

ALPALSAN, 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 Techonology**, v. 36, p.737-739, 2001.

ANDERS, L. **Liquid – Liquid extraction**. Elsevier, Houston. 1959.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **JAOCS**; 75: p 1411-15, 1998.

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

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 Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 set, 2005

AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Press, 3ª ed., Champaign, v. 1-2, 1988.

AUED-PIMENTEL, S., TAKEMOTO, E., ANTONIASSI, R., BADOLATO, E. S. G. Composition of tocopherols in sesame seed oil: an indicative of adulteration. **Grasas y Aceites**, v. 57, p. 205-210, 2006.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short- Chain Alcohols. **J. Chem. Eng. Data** , v. 44, p. 1360–1364, 1999.

BAYER. Referência bibliográfica de documento eletrônico, disponível em < http://www.vitaminas.bayer.pt/scripts/pages/pt/vitaminas/vitamina_e/index.php > acesso em 11/11/2011.

BARROS, A. J. M.; DANTAS, M. B.; MORAIS, R. S.; FIRMINO, P. T.; SILVA, A. C., SOUZA, A. G.; STRAGEVITCH, L. Estudo Térmico, Espectroscópico e Caracterização Físico-Química de Óleo e Biodiesel Etílico de Gergelim In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2007.

BUENO, S. M. A. Equilíbrio Líquido-Líquido de misturas ternárias Água – Etanol – Solvente. Tese de doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 1990.

BHOSLE, B. M., SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils – a review. **Journal of Food Engineering**, p. 481 – 494, 2005.

BUDOWSKI P.; MARKLEY K. S. The chemical and physiological properties of sesame oil. Southern regional research Laboratory. New Orleans, 1950.

CARVALHO, J.L.V. de; VIEIRA, N.R. de A. **A cultura do arroz no Brasil: usos alternativos**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, p.605-621, 1999.

CERIANI, R. Estimativa da composição de óleos/gorduras (software), UNICAMP, 2007.

CHEN, Huilum et al. Tocopherol speciation as first screening for the assessment of extra virgin olive oil quality by reversed - phase high - performance liquid chromatography/fluorescence detector. **Food Chemistry**, n. , p.1423-1429, 2011.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D., MEIRELLES, A J. A., RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, n. , p.141-147, 2010

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a liquido de alto desempenho HPLC**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1998. 179 p.

CODEX Alimentarius (FAO/WHO). Codex Standard for name vegetable oils. CODEX STAN 210 (Adapted 1999, Revision 2001, 2003, 2009, Amedment 2005, 20011), p. 1 - 16, 2011.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, Sp: Unicamp, 2006. 453 p.

CNPA - Embrapa Algodão. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/gergelim/index.html>>. Acesso em: Agosto de 2010.

CRIAR E PLANTAR. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em <<http://www.criareplantar.br>>. Acesso em Agosto de 2010.

DALMOLIN, I., LANZA, M., MEIRELLES, A. J. A., BATISTA, A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Anhydrous Ethanol, Water, and Hexane. **J. Chem. Eng**, p.2182-2188, 2009.

DE GREYT, W. D.; KELLENS, M. Deodorization In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6ª ed, v.5, p.341-383, 2005.

DORSA, R. **Tecnologia de Óleos Vegetais**. 1ª edição. Westafilia Separator do Brasil Ltda, 2004.

DUBBS, M. D.; GUPTA, R. B. Solubility of Vitamin E (r-Tocopherol) and Vitamin K3 (Menadione) in Ethanol-Water Mixture. **J. Chem. Eng**, p.590-591, 1998.

DUGGAN, D. E.; BOWMAN, R. L.; BRODIE, B.B.; UNDERFRIEND, S. A spectrophotofluorometric study of compounds of biological interest. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 68, p. 1 – 14, 1957.

EITENMILLER, R.R. Vitamin E content of fats and oils – nutritional implications. **Food Technology**. v. 5, n. 5, p. 78 – 81, 1997.

EITENMILLER, R. R.; LEE, J. **Vitamin E: Food Chemistry, Composition, and Analysis**. New York: Marcel Dekker, Inc, 530 p. 2004.

EMBRAPA Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária. Referência Bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em <<http://www.embrapa.br/>>, acesso em 01/10/2011.

FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations. Referência bibliográfica de documento eletrônico, disponível em < <http://faostat.fao.org> > acesso em 03/11/2011.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47, 416-420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid–Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, 221, 139–150, 2004.

GONÇALVES, C. B.; FILHO, P. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. **Journal of Food Engineering**, Campinas, p.21-26, 12 dez. 2007.

GUINAZ, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT, H. M.; **Chaves, J. B. P.** Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, n., p., 2009.

GUPTA, H. P. Rice bran offers India an oil source. **JAOCs**, v. 66, n. 5, p. 620-623, 1989.

HAMM, W. Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry. In: LO, T.C.; BAIRD, M.vH. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. New York: John Wiley & Sons, p. 593-603, 1983.

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

HEGSTED, M.; KOUSIK, C.S. Rice bran and rice bran oil may lower heart disease risk by decreasing cholesterol synthesis in the body. **Louisiana Agriculture**, v. 37, n. 2, p. 16-17, 1994.

HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 3.ed, v. 2: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.

HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5.ed, v 2: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 2005.

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

KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry**, v. 118, p. 398 – 402, 2010.

KRICHENE, D.; TAAMALI, W.; DAOUD, D.; SALVADOR, MD.; FREGGAPANE, G.; ZARROUK, M. Phenolic compounds, tocopherols and other minor components in virgin olive oils of some Tunisian. Varieties **Journal of Food Biochemistry** v. 31, p. 179 – 184, 2007.

LEENHEER, A. P; LAMBERT, W. E.; NELIS, H. J. **Modern Chromatographic Analysis of Vitamins**. 2. ed. New York: M. Dekker, Cap. 3, p. 153-195, 1992.

LANZA, M.; BORGES NETO, W.; BATISTA, E.; POPPI, R.; MEIRELLES, A. J., Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 53, p. 5-15, 2008

LEE, S. W.; JEUNG, M. K.; PARK, M. H.; LEE, S. Y.; & LEE, J. H.. Effects of roasting conditions of sesame seeds on the oxidative stability of pressed oil during thermal oxidation. **Food Chemistry**, 118, 681–685, 2009.

LETCHER, T. M.; NAICKER, P. K. Ternary liquid-liquid equilibrium for mixtures of an n-alkane + an aromatic hydrocarbon + N-methyl-2-pyrrolidone at 298,2 k and 1 atm. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 43, p. 1034 – 1038. 1998.

LUH, B.; BARBERS, S.; BARBER, C. B. Rice bran: chemistry and technology. In: **LUH, B.S. Rice**. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, cap. 14, p. 313-363, 1991

MACEDO, M. E. R. A. **Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto. 1984.

MACZYNSKI, A.; WISNIEWSKA, B.; GÓRAL, M. Recommended Liquid- Liquid Equilibrium Data. **J. Phys. Chemical**, n. , p.549-577, 2004.

MARCILLA, A., RUIZ, F., GARCIA, A.N.; Liquid-liquid-solid of the ternary system waterethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Fase Equilibria**, v. 112, p. 273-289,1995.

MARUNO, M. **Desenvolvimento de nanoemulsões a base de gergelim aditivada de óleo de framboesa para queimaduras de pele**. 158 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

MCCASKILL, D.R.; ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology**, v. 53, n. 2, p. 50-52, 1999.

MEIRELLES, A. J., BATISTA, E. A. C., COSTA, M. C., LANZA, M.. **Liquid-Liquid Extraction and Adsorption Applied to the Processing of Nutraceuticals and Functional Foods**. In: Yashwant Pathak. (Org.). Handbook of Nutraceutical. v. 2, Estados Unidos, CRC Press, p. 54-105, 2011.

MONNERAT, S. M. **Desacidificação de óleos vegetais por meio de extração líquido-líquido: determinação de dados de equilíbrio**. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MORAES, F. P., COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**. Brasil, Vol 3(2), p. 109-122, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, Livraria Varela, São Paulo:, 1998

NAVARRO, F. M. S.. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz através do processo de extração líquido-líquido: estudo do emprego de solventes**. 2001. 64 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

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

ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil: Healthy lipid source. **Food Technology**, v. 50, n.12, p. 62-64, 1996.

PAUCAR-MENACHO, L. M., SILVA, L. H., SANT'ANA, A. S., GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** V 27, 45 – 53, 2007

PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. **JAACS**, v. 77: p. 553-59, 2000.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em <www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23362>. Acesso em Agosto de 2010.

PRIAMO, W.L. **Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Óleo de Farelo de Arroz / Ácido Graxo/ Etanol anidro / Hexano.** 2008. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A., Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **J. Chem. Eng**, , v. 48, p. 367–373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido.** Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A., Phase Equilibria for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + Oryzanol + Tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C., SILVA, F. A., MARSAIOLI JR, A., MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298,2 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 50, p. 517-523, 2005(a)

RODRIGUES, C. E. C., REIPERT, E. C. D., SOUZA, A. F., PESSÔA FILHO, P. A., MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium data for systems composed by cottoseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherol at 298,5 K. **Fluid Phase Equilibria**. v. 238, p. 193 – 203, 2005(b).

RODRIGUES, E. C. E., PEIXOTO, E. D. D., MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323,15 K. **Fluid Phase Equilibria**. p. 122 – 128, 2007.

ROHD, R. Óleos e gorduras vegetais e seus subprodutos. Campinas. UNICAMP, 1973.

SEN, C.K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols. **Life Sciences**. 78, p.2088–2098, 2005.

SERRATO, A. G. Extraction of Oil from Soybeans. **JAOCS**, Sonora, México, n. , p.157-159, 1981.

SCHWARTZ, H.; OLLILAINEN, V.; PIIRONEN, V.; LAMPI, A. M. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. **Journal of Food Composition and Analysis**, Vienna, v. 21, p.152-161, 2008.

SILVA, C. A. S., SANAIOTTI, G., LANZA, M., FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., MEIRELLES, A. J. A., BATISTA, A. C. Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures. **J. Chem. Eng**, p. 440-447, 2010 (a)

SILVA, C. A. S., SANAIOTTI, G., LANZA, M., FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., MEIRELLES, A. J. A., BATISTA, A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Jatropha curcas Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K. **J. Chem. Eng**, v. 55, p. 2416-2423, 2010(b).

SILVA, S. M., SAMPAIO, K. A., TAHAM, T., ROCCO, S. A., CERIANI, R., MEIRELLES, A. J. A.. Characterization of Oil Extrated from Buriti Oil (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. **JAOCs**, v. 86, p. 611-616, 2009.

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido –Líquido de misturas de Não Eletrólitos**. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. 1997.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G.; Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 14, 41–52, 1997

TASAN, M.; DEMIRCI, M. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. **Eur Food Res Technol**, v. 220, p. 251-254, 2005.

THOMOPOULOS, C. **Méthode de desacidification des huiles par solvant sélectif**. Rev Fran Corps Gras; v. 18, p. 143-50. 1971.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3rd ed. Auckland: McGraw-Hill, 1981.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. **Aproveitamento integral do óleo de palma**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

VERLEYEN, T.; SOSINSKA, U.; IOANNIDOU, S.. Influence of the Vegetable Oil Refining Process on Free and Esterified Sterols. **Jaocs**, v. 79 , p.947-953, 2002

7. Apêndice

Apêndice 1

Com o objetivo de garantir a confiabilidade dos resultados obtidos nessa dissertação, foi realizada uma etapa prévia denominada treinamento. Para esta, foram reproduzidos sistemas reportados na literatura, compostos por óleo de soja + ácido linoléico + etanol + água, na temperatura de 298,15 K (CHIYODA et. al, 2010) e óleo de soja + ácido linoléico + etanol + água, na temperatura de 323,15 K (RODRIGUES. et al., 2007). Foram analisados o teor de ácidos graxos livres, teor de solvente, teor de água e teor de óleo das fases em equilíbrio.

As Figuras 1.1 e 1.2 apresentam os dados reproduzidos nesse trabalho e os dados reportados pela literatura para os dois sistemas analisados nessa primeira etapa.

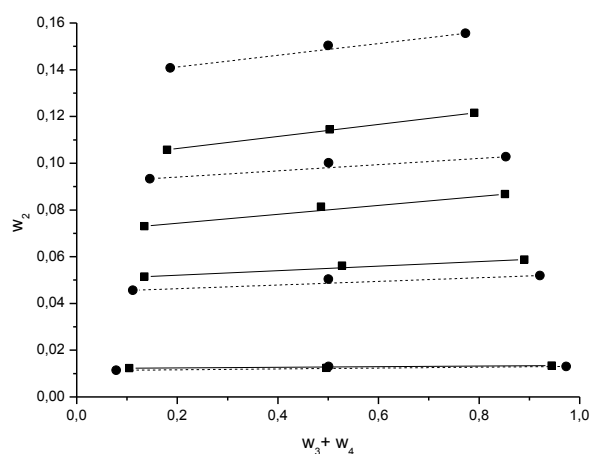


Figura 1.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4) a 298,15 K; (—) linhas de amarração dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, (■) valores obtidos nesse trabalho, (---) linhas de amarração reportadas por Chiyoda et al. (2010), (●) valores reportados por Chiyoda et al (2010)

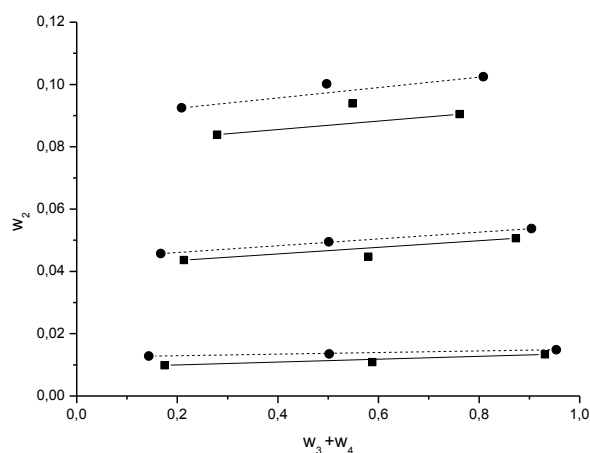


Figura 1.2 Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4) a 323,15 K; (—) linhas de amarração dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, (■) valores obtidos nesse trabalho, (---) linhas de amarração dos dados reportados por Rodrigues et al. (2007), (●) valores reportados por Rodrigues et al (2007)

Pode-se observar uma diferença entre os dados reportados pela literatura e os dados encontrados nesse trabalho, explicado pelo fato dos autores terem utilizado óleo de soja refinado e teor de água de 5,45 %, e nesse trabalho ter sido utilizado óleo de soja degomado e teor de água de 3,82 %. Os desvios médios de balanço de massa global encontrados foram de 0,1350 % e 0,3267 % para as temperatura de 298,15 K e 323,15 K, respectivamente. Esses desvios médios de balanço de massa global foram inferiores a 0,5 %, o que comprova a boa qualidade dos resultados. Isso também pode ser visualizado facilmente nas Figuras 1.1 e 1.2, tendo em vista que os pontos de mistura se alinham às composições das fases.

Apêndice 2

Tabela 2.1 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 298,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 298,15 K.

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
	100w _{4s} ^a = 0 %			%		
	Óleo Vegetal	3,26	1,04	8,43	3,05	6,99
TL^b 1	FA	1,05	0,05	4,80	0,35	6,00
	FO	0,34	0,19	8,18	0,24	7,99
	K	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
TL^b 2	FA	0,75	0,15	5,09	0,65	6,32
	FO	2,21	0,42	7,88	2,04	8,52
	K	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
TL^b 3	FA	0,22	0,17	2,14	0,44	2,61
	FO	1,02	0,25	3,21	0,44	2,53
	K	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
TL^b 4	FA	0,27	0,11	0,42	0,88	1,27
	FO	0,80	0,12	3,72	0,50	3,96
	K	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
TL^b 5	FA	0,60	0,09	1,40	0,43	1,33
	FO	2,67	0,32	8,79	0,82	5,90
	K	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01
TL^b 6	FA	0,44	0,13	1,42	0,71	2,61
	FO	0,97	0,32	1,26	0,93	1,65
	K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
	100w _{4s} ^a = 4,43 %			%		
TL^b 1	FA	2,89	0,34	0,22	0,56	2,91
	FO	3,53	0,08	1,70	0,48	3,98
	K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
TL^b 2	FA	0,39	0,40	0,27	0,51	0,95
	FO	4,56	0,10	2,89	0,88	1,82
	K	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
TL^b 3	FA	0,59	0,15	0,94	0,64	1,42
	FO	1,58	0,41	4,02	0,50	4,99
	K	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
TL^b 4	FA	0,90	0,12	1,66	0,16	2,12
	FO	0,82	0,15	1,73	1,43	1,12
	K	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
TL^b 5	FA	0,18	0,26	1,28	0,17	1,13
	FO	1,57	2,68	6,00	2,71	8,36
	K	0,01	0,04	0,00	0,02	0,00

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 2.2 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 313,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 313,15 K.

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
100w _{4s} ^a = 0 %		%				
	Óleo Vegetal	3,26	1,04	8,43	3,05	6,99
TL^b 1	FA	1,12	0,31	2,38	0,95	2,48
	FO	1,39	0,68	1,07	2,02	1,55
	K	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00
TL^b 2	FA	0,68	0,53	3,21	1,83	3,82
	FO	1,27	1,26	2,98	1,91	3,72
	K	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00
TL^b 3	FA	1,87	0,52	3,43	1,46	3,96
	FO	2,66	0,46	4,76	0,36	7,90
	K	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
TL^b 4	FA	0,96	0,26	0,88	0,03	1,64
	FO	0,98	0,92	5,25	0,47	3,38
	K	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
TL^b 5	FA	0,67	0,20	1,65	0,55	1,38
	FO	1,31	0,11	5,80	0,83	7,33
	K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
100w _{4s} ^a = 4,43 %		%				
TL^b 1	FA	0,67	0,21	1,43	0,39	0,49
	FO	2,88	1,63	4,28	1,19	7,89
	K	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00
TL^b 2	FA	1,52	0,01	1,76	0,92	2,95
	FO	5,01	0,08	3,80	0,50	8,84
	K	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01
TL^b 3	FA	0,82	0,05	1,49	0,41	1,00
	FO	4,36	0,29	0,00	0,69	4,32
	K	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
TL^b 4	FA	0,24	0,08	0,63	0,56	1,34
	FO	4,14	0,13	0,47	1,91	2,06
	K	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
TL^b 5	FA	0,53	0,08	0,08	0,35	0,59
	FO	0,63	0,08	2,01	0,32	1,80
	K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
TL^b 6	FA	0,83	0,07	3,61	0,48	3,52
	FO	1,30	0,11	2,04	1,05	3,36
	K	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 2.3 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) a 323,15 K e óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 323,15 K.

		Alfa ^c	Beta ^c	Gama ^c	Delta ^c	Total
	$w_{4s}^a = 0$			%		
	Óleo Vegetal	3,26	1,04	8,43	3,05	6,99
TL^b 1	FA	0,42	0,47	2,00	0,42	2,43
	FO	0,88	0,12	2,06	0,05	2,23
	K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
TL^b 2	FA	1,09	0,34	0,42	0,40	1,66
	FO	0,84	0,23	1,10	0,89	2,11
	K	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00
TL^b 3	FA	1,24	0,13	2,75	0,91	4,57
	FO	0,23	0,52	1,98	0,88	1,93
	K	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
TL^b 4	FA	0,41	0,47	4,04	0,73	4,81
	FO	1,10	0,18	3,05	0,44	2,44
	K	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00
TL^b 5	FA	0,87	0,20	2,49	0,59	3,31
	FO	1,16	0,38	1,56	1,22	1,83
	K	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
	$w_{4s}^a = 4,43$			%		
TL^b 1	FA	2,23	0,39	0,57	1,18	2,55
	FO	3,71	0,34	1,91	0,33	2,02
	K	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
TL^b 2	FA	0,41	0,15	0,64	0,23	1,23
	FO	0,98	0,19	1,29	0,91	1,76
	K	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
TL^b 3	FA	3,03	0,04	2,04	0,19	3,65
	FO	1,02	0,19	1,33	0,74	0,48
	K	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
TL^b 4	FA	1,70	0,13	0,72	0,68	0,30
	FO	3,24	0,25	0,82	2,01	2,40
	K	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00
TL^b 5	FA	0,27	0,09	0,48	0,89	1,50
	FO	2,43	0,03	0,90	2,52	4,32
	K	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00

100 w_{4s}^a : porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Apêndice 3

Tabela 3.1 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 298,15 K e por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 298,15 K.

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
$w_{4s}^a = 0 \%$		%						
Óleo Vegetal		3,03	0,76	1,32	3,26	0,37	0,46	4,44
TL^b 1	FA	0,72	0,00	1,18	1,48	NQ	0,09	0,72
	FO	6,73	0,18	0,34	4,13	NQ	0,07	10,25
	K	0,01	0,00	0,01	0,01		0,02	0,46
TL^b 2	FA	0,94	0,00	1,36	3,90	NQ	0,22	6,35
	FO	2,63	3,44	4,04	1,52	NQ	0,02	8,51
	K	0,01	0,00	0,04	0,01		0,03	0,57
TL^b 3	FA	0,29	0,00	0,55	0,56	NQ	0,10	1,45
	FO	1,55	1,22	0,73	0,36	NQ	0,05	2,75
	K	0,00	0,00	0,01	0,00		0,01	0,60
TL^b 4	FA	0,14	0,00	0,49	0,51	NQ	0,09	0,97
	FO	1,01	1,08	0,52	2,80	NQ	0,25	3,95
	K	0,00	0,00	0,01	0,01		0,64	0,65
TL^b 5	FA	1,28	0,00	0,45	2,60	NQ	0,03	4,27
	FO	1,02	0,56	2,08	8,90	NQ	0,19	11,10
	K	0,02	0,00	0,02	0,01		0,04	0,64
$w_{4s}^a = 4,1 \%$		%						
TL^b 1	FA	1,10	0,00	2,00	2,62	NQ	0,04	3,59
	FO	6,66	1,62	1,27	0,79	NQ	0,08	9,74
	K	0,00	0,00	0,02	0,01		0,02	0,33
TL^b 2	FA	0,36	0,00	2,53	1,51	NQ	0,03	2,47
	FO	0,54	0,65	1,48	41,00	NQ	0,01	41,34
	K	0,00	0,00	0,03	0,06		0,00	0,43
TL^b 3	FA	0,22	0,00	0,31	4,57	NQ	0,03	4,51
	FO	1,66	1,42	1,63	4,77	NQ	0,14	6,40
	K	0,00	0,00	0,01	0,01		0,02	0,43
TL^b 4	FA	1,82	0,00	0,87	0,35	NQ	0,06	2,46
	FO	3,16	0,66	1,58	2,84	NQ	0,24	6,38
	K	0,00	0,00	0,00	0,01		0,56	0,55
TL^b 5	FA	0,82	0,00	0,65	1,84	NQ	0,05	2,58
	FO	1,42	0,74	0,48	0,90	NQ	0,11	2,28
	K	0,01	0,00	0,01	0,01		0,02	0,55

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: tie-line; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 3.2 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 313,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 313,15 K.

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
$w_{4s}^a = 0 \%$		%						
Óleo Vegetal		3,03	0,76	1,32	3,26	0,37	0,46	4,44
TL^b 1	FA	0,20	0,00	0,53	1,29	NQ	0,09	1,14
	FO	1,17	1,58	3,09	4,29	NQ	0,20	9,33
	K	0,00	0,00	0,02	0,01		0,04	0,59
TL^b 2	FA	0,75	0,00	4,79	3,52	NQ	0,15	7,82
	FO	1,04	0,58	2,27	0,77	NQ	0,06	2,61
	K	0,01	0,00	0,07	0,01		0,03	0,68
TL^b 3	FA	0,49	0,00	0,44	2,48	NQ	0,08	2,82
	FO	10,80	0,93	2,79	5,97	NQ	0,15	5,77
	K	0,03	0,00	0,02	0,01		0,01	0,64
TL^b 4	FA	0,46	0,00	0,79	2,29	NQ	0,17	2,74
	FO	1,31	0,66	0,64	1,75	NQ	0,05	0,73
	K	0,01	0,00	0,01	0,01		0,66	0,70
TL^b 5	FA	1,16	0,00	0,72	4,19	NQ	0,12	5,50
	FO	22,06	1,65	8,78	28,25	NQ	0,13	60,70
	K	0,10	0,00	0,08	0,07		0,02	0,68
$w_{4s}^a = 4,1 \%$		%						
TL^b 1	FA	0,95	0,00	1,30	3,29	NQ	0,11	3,45
	FO	4,55	0,40	1,23	4,11	NQ	0,06	9,67
	K	0,00	0,00	0,01	0,01		0,02	0,40
TL^b 2	FA	1,35	0,00	1,47	0,54	NQ	0,15	1,99
	FO	1,17	0,19	2,41	3,93	NQ	0,08	7,22
	K	0,00	0,00	0,01	0,01		0,03	0,43
TL^b 3	FA	0,93	0,00	0,56	1,52	NQ	0,05	1,37
	FO	3,22	1,48	5,04	10,26	NQ	0,23	12,34
	K	0,00	0,00	0,02	0,02		0,03	0,54
TL^b 4	FA	0,56	0,00	0,79	2,13	NQ	0,05	1,58
	FO	1,86	0,55	3,88	3,07	NQ	0,06	4,78
	K	0,01	0,00	0,02	0,01		0,67	0,56
TL^b 5	FA	1,09	0,00	0,33	4,00	NQ	0,05	5,13
	FO	1,07	1,08	0,55	2,32	NQ	0,05	4,16
	K	0,01	0,00	0,01	0,02		0,02	0,67
TL^b 6	FA	0,82	0,00	0,93	0,43	NQ	0,04	0,24
	FO	1,35	1,03	3,28	2,47	NQ	0,18	8,12
	K	0,00	0,00	0,04	0,01		0,06	0,81

$100w_{4s}^a$: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Tabela 3.3 Desvio padrão do teor de tocoferóis para sistemas compostos por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 323,15 K e óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol (3) + água (4), a 323,15 K.

		Alfa ^c	Alfa T3 ^d	Gama ^c	Gama T3 ^d	Delta ^c	Delta T3 ^d	Total
$w_{4s}^a = 0 \%$		%						
Óleo Vegetal		3,03	0,76	1,32	3,26	0,37	0,46	4,44
TL^b 1	FA	1,96	0,00	4,18	8,20	NQ	0,02	14,03
	FO	2,08	0,14	0,36	1,86	NQ	0,04	3,63
	K	0,01	0,00	0,04	0,02		0,00	0,59
TL^b 2	FA	0,73	0,00	1,10	2,03	NQ	0,36	1,88
	FO	1,23	0,21	1,83	5,23	NQ	0,20	7,42
	K	0,00	0,00	0,00	0,01		0,09	0,62
TL^b 3	FA	0,35	0,00	1,25	5,29	NQ	0,09	6,03
	FO	1,29	0,14	1,24	0,54	NQ	0,36	1,00
	K	0,01	0,00	0,02	0,02		0,04	0,64
TL^b 4	FA	0,55	0,00	3,55	2,93	NQ	0,01	5,23
	FO	1,16	0,33	2,20	3,14	NQ	0,04	3,95
	K	0,01	0,00	0,05	0,01		0,63	0,64
TL^b 5	FA	1,28	0,00	0,45	2,62	NQ	0,03	4,30
	FO	1,03	0,57	2,11	9,04	NQ	0,19	11,27
	K	0,02	0,00	0,02	0,01		0,04	0,64
$w_{4s}^a = 4,1 \%$		%						
TL^b 1	FA	0,40	0,00	0,55	1,11	NQ	0,01	1,76
	FO	5,47	0,95	1,38	1,59	NQ	0,09	4,41
	K	0,00	0,00	0,00	0,00		0,01	0,43
TL^b 2	FA	0,71	0,00	0,43	0,98	NQ	0,02	1,39
	FO	1,01	0,18	0,96	13,23	NQ	0,08	11,11
	K	0,01	0,00	0,00	0,02		0,01	0,48
TL^b 3	FA	0,72	0,00	0,50	1,85	NQ	0,08	1,93
	FO	0,99	0,93	2,08	1,32	NQ	0,05	1,92
	K	0,00	0,00	0,01	0,01		0,01	0,59
TL^b 4	FA	0,45	0,00	1,47	0,41	NQ	0,16	1,23
	FO	0,64	0,70	1,83	0,88	NQ	0,19	3,63
	K	0,00	0,00	0,01	0,00		0,63	0,62
TL^b 5	FA	0,35	0,00	0,16	5,46	NQ	0,06	5,56
	FO	0,70	1,17	1,12	1,66	NQ	0,15	3,34
	K	0,00	0,00	0,01	0,02		0,04	0,65

100w_{4s}^a: porcentagem de água no etanol; ^b: *tie-line*; ^c: tocoferol; ^d: tocotrienol; FO: fase oleosa; FA: fase alcoólica; K: coeficiente de distribuição.

Apêndice 4

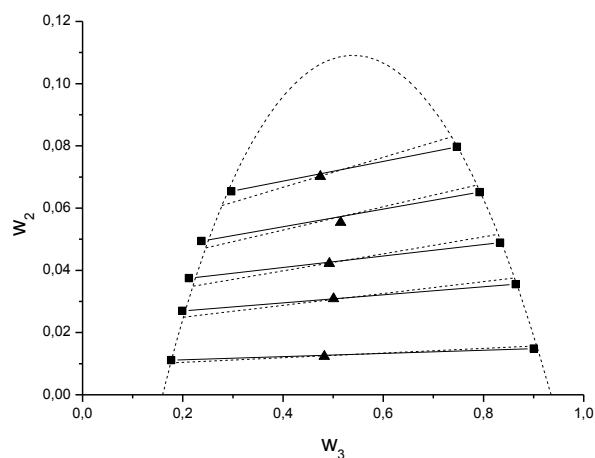


Figura 4.1 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, ($\blacktriangle$) corresponde aos pontos de mistura e ($\blacksquare$) corresponde à composição das fases.

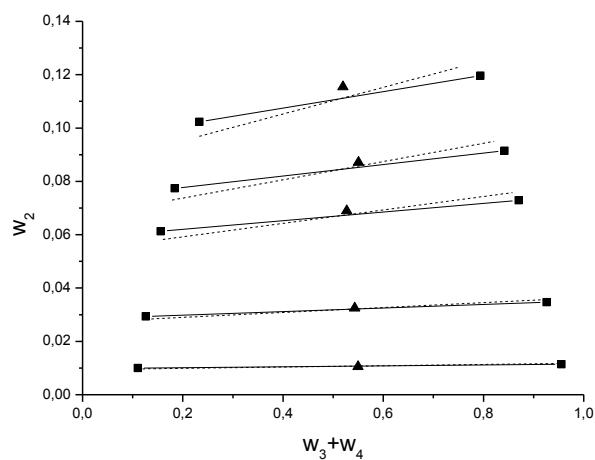


Figura 4.2 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, ($\blacktriangle$) corresponde aos pontos de mistura e ($\blacksquare$) corresponde à composição das fases.

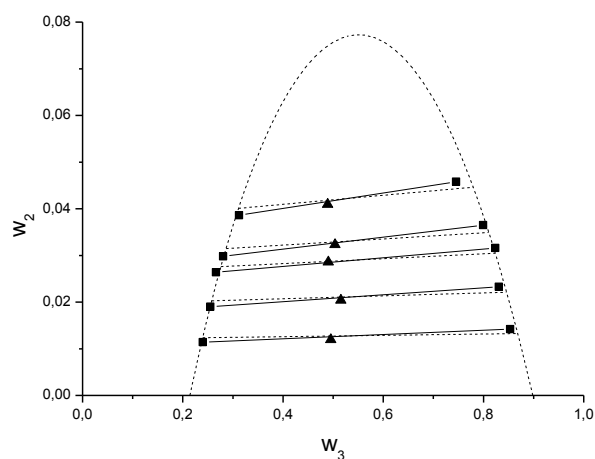


Figura 4.3 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

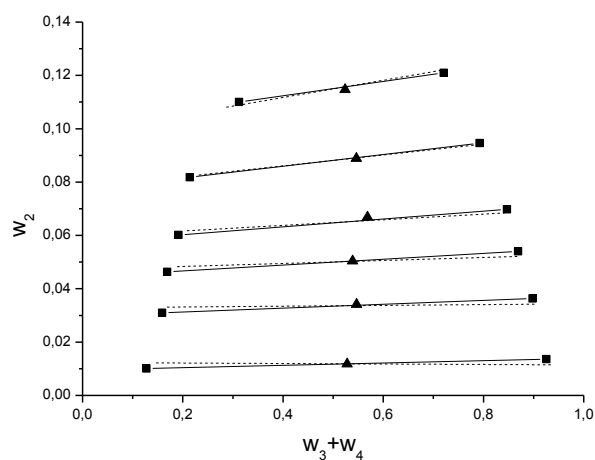


Figura 4.4 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de soja degomado (1) + ácido linoléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 313,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

Apêndice 5

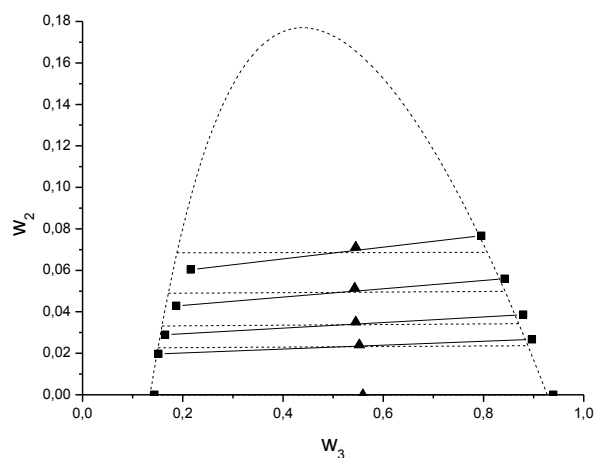


Figura 5.1 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 298,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

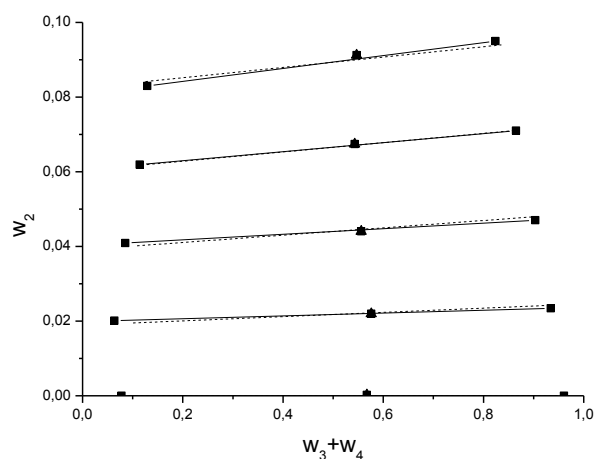


Figura 5.2 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3) + água (4), na temperatura de 298,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

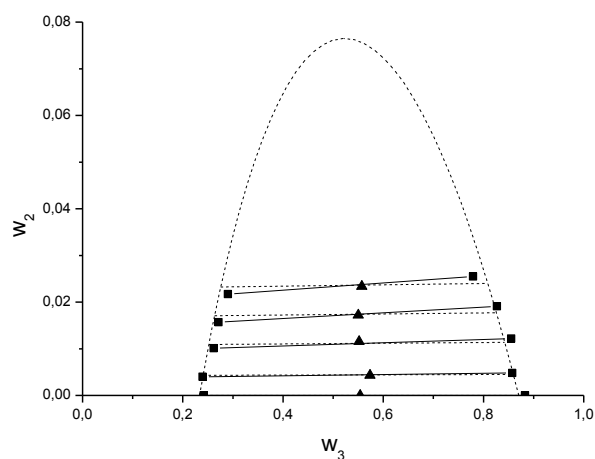


Figura 5.3 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.

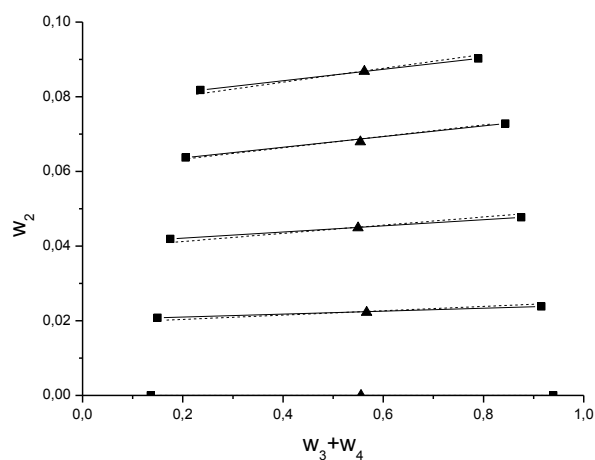


Figura 5.4 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema composto por óleo de farelo de arroz refinado (1) + ácido oléico comercial (2) + etanol anidro (3), na temperatura de 323,15 K: (—) correspondem aos dados experimentais, (---) corresponde aos dados calculados pelo modelo NRTL, (▲) corresponde aos pontos de mistura e (■) corresponde à composição das fases.